

Technische Universität München
Institut für Technische Chemie
Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe

**Adsorption von Polykationen unterschiedlicher Struktur und deren Einfluß auf
das Flockungsverhalten von Silikasuspensionen**

Ute Maria Spiegler

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität
München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ. Prof. Dr. Giulio Morteani

Prüfer der Dissertation: 1. Univ. Prof. Dr. Erwin Killmann, im Ruhestand
2. Univ. Prof. Dr. Wolfgang Hiller

Die Dissertation wurde am 20.10.1999 bei der Technischen Universität München
eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 17.11.1999 angenommen.

Für Michael

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von November 1996 bis Oktober 1999 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. E. Killmann am Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe am Institut für Technische Chemie an der Technischen Universität München.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater

Herrn Prof. Dr. Erwin Killmann

für die vertrauensvolle Aufnahme in seinen Arbeitskreis, für das uneingeschränkte Vertrauen, das er mir von Anfang an entgegenbrachte und für sein fachliches und persönliches Interesse am Gelingen dieser Arbeit.

Frau Kuni Schindler danke ich für die Durchführung der Messungen an der analytischen Ultrazentrifuge. Besonders möchte ich mich für die vielen Tips und Hilfestellungen, sowohl in fachlicher als auch in persönlicher Hinsicht, bedanken.

Dank schulde ich auch Herrn Prof. Dr. Lunkwitz, Frau Dr. Buchhammer und Frau Dr. Schwarz vom Institut für Polymerforschung Dresden e.V. für die Messungen der Ladungsdichten, für die nette Zusammenarbeit und den Spaß auf gemeinsamen Kongressen und Posterpräsentationen.

Bei Herrn Dr. Jaeger vom Fraunhofer Institut für Angewandte Polymerforschung, Teltow bedanke ich mich für die Synthese und die Charakterisierung der Polymeren.

Ferner bin ich Herrn Dr. Froh für die Hilfestellungen bei den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zum Dank verpflichtet.

Den Mitarbeitern des Arbeitskreises Herrn Dr. Alexander Fuchs, Frau Dr. Otilie Portenlänger, Herrn Dr. Roland Rehmet, Herrn Dr. Oliver Rustemeier, Herrn Dr. Michael Stumbeck, Frau Elisabeth Wasserle, Frau Dr. Beate Wind und besonders Frau Dr. Doris Bauer danke ich für die gute Zusammenarbeit, ihre Freundschaft und die vielen anregenden Diskussionen.

Für ihren Einsatz beim Korrekturlesen bin ich Frau Christiane Lautner und meinem Mann Michael zu großem Dank verpflichtet.

Besonderer Dank gilt meinen Eltern, meinem Bruder, meinen Schwiegereltern, Petra und Rudi für die mentale Unterstützung während dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	5
2.1 Die elektrische Doppelschicht	5
2.2 Die DLVO Theorie	8
2.3 Adsorption von Polymeren	12
2.3.1 Einführung in gängige Adsorptionstheorien	12
2.3.2 Adsorption von Polyelektrolyten	15
2.3.3 Adsorption von Polyelektrolyten an entgegengesetzt geladener Oberfläche	17
2.3.3.1 Reine Elektrosorption	17
2.3.3.2 Elektrosorption verstärkt durch Oberflächenaffinität	19
2.3.3.2.1 Starke Polyelektrolyte	19
2.3.3.2.2 Schwache Polyelektrolyte	21
3 Experimentelle Methoden	23
3.1 Photonenkorrelationsspektroskopie	23
3.2 Mikroelektrophorese	30
4 Experimenteller Teil	35
4.1 Verwendete Substanzen	35
4.1.1 Silika	35
4.1.2 Polyelektrolyte	36
4.1.3 Weitere Substanzen	39

4.2	Versuchsdurchführungen	40
4.2.1	Adsorptionsisothermen	40
4.2.2	Bestimmung des Diffusionskoeffizienten mit der PCS	41
4.2.3	Bestimmung der hydrodynamischen Schichtdicken mit der PCS	42
4.2.4	Bestimmung des zeitlichen Flockungsverhaltens der polyelektrolyt-belegten Silikapartikeln in Abhängigkeit von der Zugabereihenfolge der Komponenten Silika, Salz und Polyelektrolyt	43
4.2.5	Bestimmung des Zetapotentials der Partikeln mit der Elektrophorese	43
4.2.6	Anfertigung rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen von polymerbelegten und unbelegten Silikapartikeln	44
4.2.7	Änderungen der Versuchsdurchführungen bei Verwendung von BaTiO ₃	44
5	Ergebnisse und Diskussion	45
5.1	Charakterisierung des gefällten Silikas	45
5.2	Adsorption der Polymere an Silika	52
5.2.1	Ausgewählte Adsorptionsisothermen	52
5.2.2	Adsorption der Hydrolyseprodukte H5 und H6	54
5.2.3	Adsorption der MADAM und MADAMBQ-Polymere	56
5.2.4	Vergleich der adsorbierten Ladungsmengen der verschiedenen Polyelektrolyten	61
5.3	Zetapotential der polymerbelegten Silikapartikeln	62
5.3.1	Zetapotential der mit den Hydrolyseprodukten H5 und H6 belegten Silikapartikeln	62
5.3.1.1	Zetapotentiale der mit H5 belegten Silikapartikeln	62
5.3.1.2	Zetapotentiale der mit H6 belegten Silikapartikeln	64
5.3.2	Zetapotentiale der mit PMADAM belegten Silikapartikeln	66
5.3.3	Zetapotentiale der mit PMADAMBQ belegten Silikapartikeln	68
5.3.4	Zetapotentiale der mit P(MADAM-co-MADAMBQ) belegten Silikapartikeln	70
5.3.5	Vergleich der adsorbierten Ladungsmengen der verschiedenen Polyelektrolyten am isoelektrischen Punkt	72
5.3.6	Vergleich der Plateauwerte der Zetapotentiale von Silikapartikeln belegt mit PMADAM, PMADAMBQ und deren Copolymeren	73

5.4	Flockungszustand der polymerbelegten Silikapartikeln	75
5.4.1	Flockungszustand der polymerbelegten Silikapartikeln in Abhängigkeit von der Ionenstärke	75
5.4.1.1	Flockungszustand der mit den Hydrolyseprodukten H5 und H6 belegten Silikapartikeln	75
5.4.1.1.1	Flockungszustand der mit H5 belegten Silikapartikeln	75
5.4.1.1.2	Flockungszustand der mit H6 belegten Silikapartikeln	78
5.4.1.2	Flockungszustand der mit PMADAM und PMADAMBQ belegten Silikapartikeln	80
5.4.1.2.1	Flockungszustand der mit PMADAM belegten Silikapartikeln	80
5.4.1.2.2	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen in den verschiedenen Aggregationszuständen	82
5.4.1.2.3	Flockungszustand der mit PMADAMBQ belegten Silikapartikeln	85
5.4.1.2.4	Flockungszustand der mit P(MADAM-co-MADAMBQ) belegten Silikapartikeln	88
5.4.2	Zeitliches Flockungsverhalten der polyelektrolytbelegten Silikapartikeln in Abhängigkeit vom Polyelektrolyten	91
5.4.3	Zeitliches Flockungsverhalten der Silikapartikeln in Abhängigkeit von der Zugabereihenfolge der Komponenten Silika, Salz und Polyelektrolyt	94
5.5	Hydrodynamische Schichtdicken der adsorbierten Polymere an Silika	98
5.6	Anwendungen der gefundenen Zusammenhänge auf das industrielle Produkt Bariumtitanat	102
5.6.1	Charakterisierung Bariumtitanat	102
5.6.2	Zetapotentiale und Flockungsverhalten von Bariumtitanat	105
6	Zusammenfassung	109
	Abkürzungsverzeichnis	113
	Symbolverzeichnis	114
	Literaturverzeichnis	117

1 Einleitung

Der kolloiddisperse Zustand ist physikalisch chemisch ein „Zwischenbereich“, der auf der einen Seite angrenzt an makroskopisch unterscheidbare Heterogenitäten und auf der anderen Seite durch molekulare Dimensionen (z. B. echte Lösungen) festgelegt ist. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der kolloidalen Teilchen hängen im Gegensatz zu denen der klassischen Materialien auch von deren Gestalt und Größe ab.

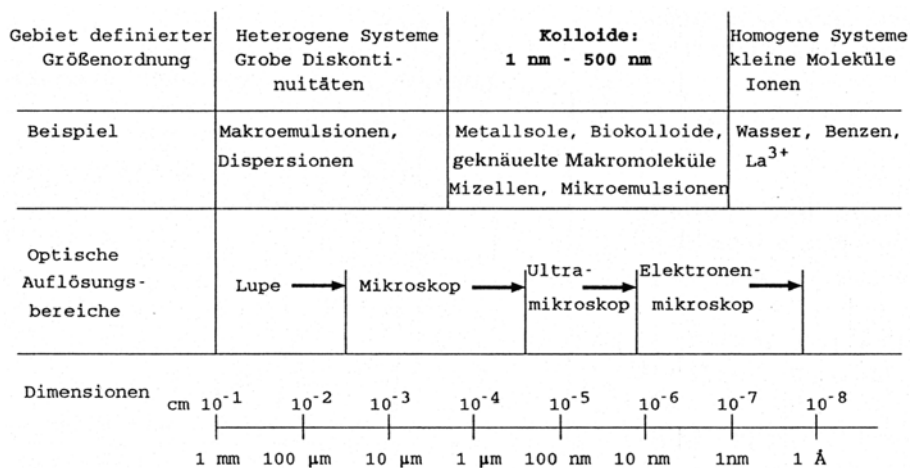


Abbildung 1: Abgrenzung der Dimension des kolloiddispersen Zustandes (aus¹)

Beispiele für kolloide Systeme finden sich zahllos in unserem täglichen Leben. Sowohl das Dispergiermittel als auch der dispergierte Stoff können in verschiedenen Aggregatzuständen vorkommen. Wird ein fester Stoff in einem Gas dispergiert spricht man auch von Aerosolen, wie bei Dunst und Rauch. Emulsionen sind Mischungen aus zwei Flüssigkeiten, unter anderem Milch. Beispiele für kolloidale Suspensionen, bei denen ein Feststoff in einer Flüssigkeit dispergiert ist, sind viele Farben, Schlämme und Aufschlammungen. Eine Dispersion von Feststoffteilchen in einer festen Matrix findet man in manchen Gläsern wie bei Rubin- und Opalglas.

Bereits viele alte Technologien nutzten Kolloide und deren Eigenschaften², zum Beispiel bei der Herstellung von Tinten und Pigmenten. Die Extraktion von Leim (κολλα, griechisch für Leim) aus Knochen war namensgebend für den Zustand.

Auch heute noch spielen Kolloide und kolloidchemische Vorgänge im modernen Leben und in der industriellen Technologie eine wichtige Rolle. In der pharmazeutischen Industrie sind stabile Dispersionen und Emulsionen von großer Bedeutung. Hier werden Methoden entwickelt, um die aktiven Bestandteile von Pasten und Salben zu dispergieren und das Absondern des Lösungsmittels bei langer Lagerung zu unterbinden³. Auch in der Farbentechnologie spielen eine Reihe von kolloidalen Phänomenen eine wichtige Rolle. Die Dispersion muß während der Lagerung stabil bleiben, beim Farbauftrag dagegen müssen die Teilchen koaleszieren, um der Farbe eine glatte Oberfläche zu verleihen⁴. Bei der Herstellung fotografischer Emulsionen hängen Empfindlichkeit und die Körnung eines Films entscheidend von der Teilchengröße der Silberhalogenidkristalle ab. In der Fotoindustrie wird das Phänomen der Ostwald-Reifung⁵ seit langem genutzt, um die gewünschten Eigenschaften (Empfindlichkeit) der Produkte zu erreichen.

Neben der Stabilisierung wird oft auch eine gezielte Flockung von Dispersionen eingesetzt, wie bei der abtrennenden Behandlung von Abwässern⁶. In der Papierindustrie müssen Papierfasern so geflockt werden, daß ein möglichst einheitliches Gewebe mit niedrigem Wassergehalt entsteht⁷.

Oft hat sich die Technik der Verarbeitung über Jahrhunderte im wesentlichen auf empirischen Methoden basierend entwickelt. Eine Verbesserung der Herstellungsprozesse und auch der Qualität der Produkte konnte in den letzten Jahren durch wachsendes Grundlagenverständnis erreicht werden. In vielen Verfahren ist dabei die gezielte Steuerung der Stabilität der Dispersionen von großer technischer Bedeutung.

Bei industriellen Anwendungen werden als Schutzkolloide seit vielen Jahren bevorzugt Polyelektrolyte, aufgrund ihres hohen Wirkungsgrades als Flockungsmittel, eingesetzt. Dabei handelt es sich um Polymersysteme, die aus einem Polymer mit ionisierbaren Gruppen und niedermolekularen Gegenionen bestehen. Starke Polyelektrolyte liegen in wäßriger Lösung dissoziiert vor, während schwache Polyelektrolyte aus Monomereinheiten mit schwach sauren oder schwach basischen Gruppen bestehen und damit nur in einem bestimmten pH-Bereich dissoziieren. Natürlich vorkommende Polyelektrolyte sind zum Beispiel Nukleinsäuren, Proteine und Polysaccharide.

Bei der Adsorption von Polyelektrolyten an Oberflächen kommt zur spezifischen Wechselwirkung, die für die Adsorption von ungeladenen Polymeren verantwortlich ist, ein elektrostatischer Bindungsanteil hinzu. Abhängig von der Ionenstärke der Lösung, der Molmasse des Polyelektrolyten, der Ladungsdichte der Oberfläche und der chemischen Affinität zwischen Oberfläche und Polyelektrolyten werden unterschiedliche Adsorptionsstrukturen ausgebildet, die das Stabilitätsverhalten der Dispersion beeinflussen. In wäßriger Lösung liegen Polyelektrolyte aufgrund der Abstoßung der geladenen Segmente eines Makroions je nach Ladungsdichte mehr oder weniger gestreckt vor. Salzzusatz bewirkt eine Abschirmung der Ladungen, weshalb die Makroionen in diesen Lösungen, analog zu ungeladenen Polymeren, eine geknäulte Struktur annehmen.

Ziel dieser Arbeit war es, den Einfluß von Polyelektrolytadsorption auf die Stabilität von hydrophilen Silika-Suspensionen in Abhängigkeit von der Ionenstärke zu untersuchen. Als schwache Polyelektrolyte wurden das Hydrolyseprodukt des N-Methyl-N-vinyl-acetamids (NMVA), das wegen seiner sekundären Aminogruppe eine vom pH-Wert abhängige Ladung trägt, sowie dessen 1:1-Copolymerisat mit Diallyldimethyl-ammoniumchlorid (mit einer permanenten Ladung an der quartären Ammoniumgruppe) verwendet.

Als starke Polyelektrolyte mit permanenter, vom pH unabhängiger Ladung am quartären Stickstoff wurden Poly-Methacryloyloxy-ethyltrimethylammoniumchlorid (PMADAM) und Poly-Methacryloyloxy-ethyl-dimethylbenzylammoniumchlorid (PMADAMBQ) eingesetzt. Sie standen mit unterschiedlicher Molmasse und Copolymerzusammensetzung zur Verfügung.

Die adsorbierten Mengen wurden durch Konzentrationsbestimmung des nicht adsorbierten Polymers in der überstehenden Lösung ermittelt (Differenzmethode). Das Stabilitätsverhalten der Suspensionen wurde mit der Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) untersucht. Diese Methode ermöglicht es, den Diffusionskoeffizienten kolloidaler Partikeln zerstörungsfrei zu bestimmen. Im Falle einer Flockung kann über den zeitlichen Verlauf des Diffusionskoeffizienten der aggregierten Partikeln die Flockungskinetik verfolgt und mit theoretischen Ergebnissen verglichen werden. Untersuchungen des Zetapotentials geben Aufschluß über die Ladung und den

Potentialverlauf an der Oberfläche. Durch Kombination der Ergebnisse kann ein Einblick in die Mechanismen der Stabilisierung bzw. Flockung von kolloidalen Suspensionen gewonnen werden.

Die Elektronikindustrie spielt in unserem Zeitalter der Informatik und Datenverarbeitung eine wichtige Rolle. Ein wesentlicher Schritt im Wettbewerb ist die Verkleinerung von Bauelementen. Beispiel dafür sind die keramischen Vielschichtkondensatoren auf der Basis von BaTiO_3 . Da Fehlstellen in der Bariumtitanatschicht zu einer verschlechterten Isolationswirkung führen würden, müssen die Schichten einheitlich aufgebaut sein. Daher ist es wichtig, daß die zur Herstellung verwendeten Suspensionen homogen sind. Beim Herstellungsprozeß wird die Stabilität und damit die Homogenität der Suspensionen durch Zusatz von Schutzkolloiden erzielt.

Die BaTiO_3 -Partikel wurden ausgewählt, um die an den Modelldispersionen des Silikas gefunden Gesetzmäßigkeiten zur Flockung und Stabilisierung an einem Industrieprodukt anzuwenden. Die Bariumtitanatprobe ist eine weitgehend monodisperse Substanz, deren Größe, Gestalt und oxidische Oberfläche mit den verwendeten Silikapartikeln vergleichbar ist. Das verwendete Bariumtitanat wurde freundlicherweise von der Firma Siemens zur Verfügung gestellt.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Die elektrische Doppelschicht

Gegen Ende des letzten Jahrhunderts beschreibt Helmholtz⁸ für Phasengrenzen das Bild einer starren Doppelschicht. In diesem Modell ist die Oberfläche mit entgegengesetzt geladenen Ionen aus der Elektrolytphase belegt. Das Modell von Helmholtz entspricht damit einem Plattenkondensator, der aus zwei ebenen Schichten mit entgegengesetzter Ladung besteht und dem Prinzip der Elektroneutralität gehorcht. Der starre Helmholtz-Kondensator kann nur am absoluten Nullpunkt oder bei sehr hohen Elektrolytkonzentrationen eine gute Beschreibung sein, da der starren Fixierung der Ionen an der Grenzfläche die Brown'sche Molekularbewegung entgegensteht. Sie bewirkt eine, vom elektrischen Oberflächenpotential bestimmte, gleichmäßige Verteilung der Ladungen über die Grenzfläche in die Volumenphase. Deshalb entwickelten Gouy-Chapman^{9,10} das Bild einer diffusen Doppelschicht. Dabei nimmt die Anzahl der Überschußladungen mit dem Abstand von der Oberfläche exponentiell ab. In den 20er Jahren kombinierte Stern¹¹ die Vorstellungen von Helmholtz und Gouy-Chapman (Abbildung 2). In dem von Stern entwickelten Bild wird neben spezifischen Wechselwirkungen auch ein Volumenbedarf der Ionen berücksichtigt. Das Modell besteht aus zwei Schichten, einer starren Helmholtz Schicht und eine anschließende diffusen Schicht nach Gouy-Chapman.

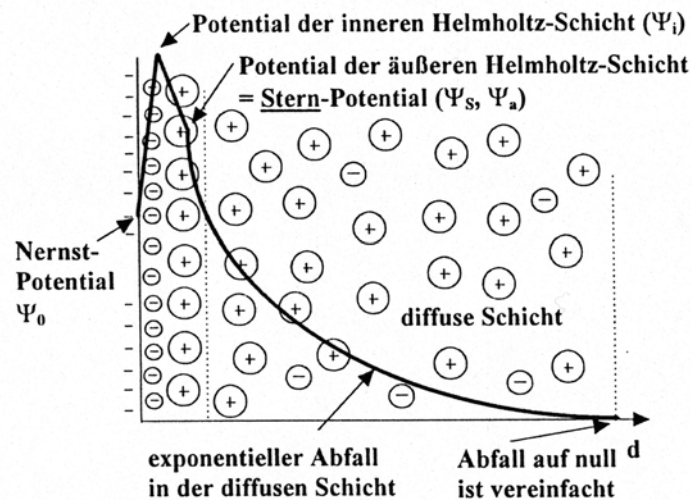


Abbildung 2: Aufbau der diffusen Doppelschicht und Potentialverlauf in Abhängigkeit des Abstandes von der negativ geladenen Oberfläche (aus ¹²)

In dem abgebildeten Beispiel besitzen die Teilchen aufgrund von dissoziierten Gruppen ein negatives Oberflächenpotential, das Nernst-Potential Ψ_0 . Durch spezifische Adsorption kann das negative Potential noch weiter auf das Potential der inneren Helmholtzschicht Ψ_i erhöht werden. Die Adsorption von positiven Gegenionen in der äußeren Helmholtzschicht bewirkt einen Potentialabfall auf das Sternpotential Ψ_s . Die Potentialänderung verläuft in der äußeren und inneren Helmholtzschicht linear, da aufgrund der starken Wechselwirkung die Ionen regelmäßig angeordnet sind. In der anschließenden diffusen Schicht fällt das Potential exponentiell ab, da unter Einfluß der Temperatur eine unregelmäßige Verteilung der Ionen vorliegt. Die statistische Verteilung der Ladungen kann mit Hilfe der Boltzmann-Verteilung quantitativ beschrieben werden.

$$\bar{q}_i = F \sum z_i c_i \exp\left(-\frac{z_i F}{RT} \Delta\Psi\right) \quad (2-1)$$

mit q_i der mittleren Ladungsdichte, $\Delta\Psi$ der Potentialdifferenz bezogen auf das innere der Elektrolytlösung, c_i der Volumenkonzentration und z_i der Ladungszahl (Wertigkeit) der Elektrolyte.

Die diffuse Schicht besteht nicht aus fixierten Ionen und ist somit kein festes, starres Gebilde. Bei der Bewegung eines Partikels, z.B. in einem elektrischen Feld, kommt es aufgrund von Scherkräften zu einem teilweisen Abstreifen der diffusen Schicht. Dadurch fehlen in der adsorbierten Schicht Gegenionen zur Kompensation der Oberflächenladung. Es entsteht eine als Zetapotential ζ bezeichnete Potentialdifferenz an der Scherebene gegenüber der Bulklösung. Je schneller die Teilchenbewegung, desto mehr wird von der diffusen Schicht abgestreift. Durch das Anlegen eines genügend großen elektrischen Feldes, werden die Partikeln so beschleunigt, daß nur noch ein geringer Teil der diffusen Schicht erhalten bleibt. Aus diesem Grund wird häufig das im elektrischen Feld gemessene Zetapotential dem Sternpotential gleichgesetzt. Dies trifft umso mehr zu, je flacher der Potentialabfall ist, was für kleine Sternpotentiale und niedrige Salzkonzentrationen gilt.

2.2 Die DLVO-Theorie

Das physikalische Verhalten kolloidaler Dispersionen ist im wesentlichen durch die Tendenz der Partikeln zur Aggregation bestimmt. Als Folge der Brown'schen Molekularbewegung kommt es zu Stößen zwischen den Partikeln, die in der Flüssigkeit dispergiert sind. Die Stabilität der Dispersion wird durch die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln während des Stoßvorgangs bestimmt. Für das Stabilitäts- bzw. Aggregationsverhalten sind anziehende van der Waals Kräfte einerseits und repulsive Kräfte, wie die Abstoßung gleichgeladener Partikeln, andererseits verantwortlich.

Derjaguin, Landau¹³⁻¹⁶ und Verwey, Overbeek¹⁷⁻¹⁹ entwickelten unabhängig voneinander eine Theorie über die Stabilität von Dispersionen. Sie behandelten das Stabilitäts- und Aggregationsverhalten von Dispersionen als Folge von Energieänderungen bei der Annäherung von Partikeln. Die Theorie basiert auf Abschätzungen der London-, van der Waals Energie, die in der Regel attraktiv ist und der Energie aus der Überlappung der elektrischen Doppelschichten, die in der Regel repulsiv ist. Beide Energien sind eine Funktion des Partikelabstands.

Bei Annäherung zweier Teilchen kann aus dem Potentialverlauf der sich überlagernden Doppelschichten die elektrostatische Wechselwirkungsenergie V_R angegeben werden. Reerink und Overbeek²⁰, berechneten V_R unter der Annahme ausreichend großer interpartikulären Abstände ($\exp(\kappa H) \ll 1$). Dies bedeutet, daß das Potential an jedem Punkt zwischen den beiden Partikeln gleich der Summe der Einzelpotentiale ist. Für zwei sphärische Partikeln gilt:

$$V_R = \frac{32\pi\kappa^2 T^2 \epsilon \epsilon_0}{z^2 e^2} \gamma^2 e^{-\kappa H} \quad (2-2)$$

mit ϵ der Permittivitätszahl, ϵ_0 der elektrischen Feldkonstante des Vakuums, κ dem Debye-Hückel Parameter, k der Boltzmannkonstante, z der Wertigkeit der Ionen, H dem Abstand der Partikeln und e der Elementarladung; γ errechnet sich aus:

$$\gamma = \frac{\exp(ze\Psi_0 / 2kT) - 1}{\exp(ze\Psi_0 / 2kT) + 1} \quad (2-3)$$

mit Ψ_0 dem Nernst Potential.

Dispersionskräfte sind in erster Näherung additiv und so kann die London, van der Waals Energie zwischen zwei Partikeln durch Summieren der Anziehungsenergien aller Atompaaire erhalten werden. Für zwei identische sphärische Partikeln hat Hamaker²¹ die Anziehungsenergie wie folgt angegeben:

$$V_A = \frac{-A}{6} \left(\frac{2a^2}{R^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{R^2} + \ln \frac{R^2 - 4a^2}{R^2} \right) \quad (2-4)$$

mit a dem Radius der Partikeln, R dem Abstand der Zentren der Partikeln, A der Hamakerkonstante, die vom Dispersionsmedium und dem dispergierten Stoff abhängt.

Für $H \ll a$ wird aus Gleichung 2-4:

$$V_A = \frac{-Aa}{12H} \quad (2-5)$$

Die gesamte Wechselwirkung zweier Partikeln V_{ges} erhält man durch Addition der anziehenden und abstoßenden Wechselwirkungsenergien.

$$V_{\text{ges}} = V_A + V_R \quad (2-6)$$

Die Abstoßungsenergie nimmt mit zunehmendem Abstand zwischen den beiden Partikeln exponentiell ab. Ihre Reichweite ist von der Dicke der elektrischen Doppelschicht abhängig. Die Anziehungsenergie nimmt, nach Gleichung 2-5, umgekehrt proportional zum Abstand zwischen den Partikeln ab. Deshalb ergibt sich, je nach Potentialverlauf, daß bei sehr kleinen und sehr großen Teilchenabständen die Anziehung überwiegt, während bei mittleren Abständen die Abstoßung dominieren kann. In Abbildung 3 sind mögliche Kurven für den Verlauf der Wechselwirkung mit dem Partikelabstand dargestellt. Die Gesamtenergiekurven $V(1)$ und $V(2)$ resultieren bei gleicher attraktiver Wechselwirkung V_A aus den unterschiedlichen repulsiven Wechselwirkungen $V_R(1)$ bzw. $V_R(2)$. $V(1)$ weist ein repulsives Maximum auf, während $V(2)$ einen monotonen Abfall der Energie mit abnehmendem Abstand der Teilchenoberfläche zeigt. Bei großen Distanzen zwischen den Partikeln tritt ein flaches sekundäres Energieminimum auf. Wenn dieses Minimum im Vergleich zur thermischen Energie kT der Partikeln tief ist, ist eine lockere, metastabile Koagulation möglich. Dies kann nur im Fall von großen Partikeln beobachtet werden. Liegt das

Energiemaximum von $V(1)$ im Vergleich zu kT hoch, so ist die Dispersion stabil. Reicht umgekehrt kT als Aktivierungsenergie zum Überwinden des Energiemaximums aus, tritt Aggregation ein. Die Höhe der Aktivierungsenergie hängt vom Nernst-Potential Ψ_0 und dem Debye-Hückel-Parameter κ ab.

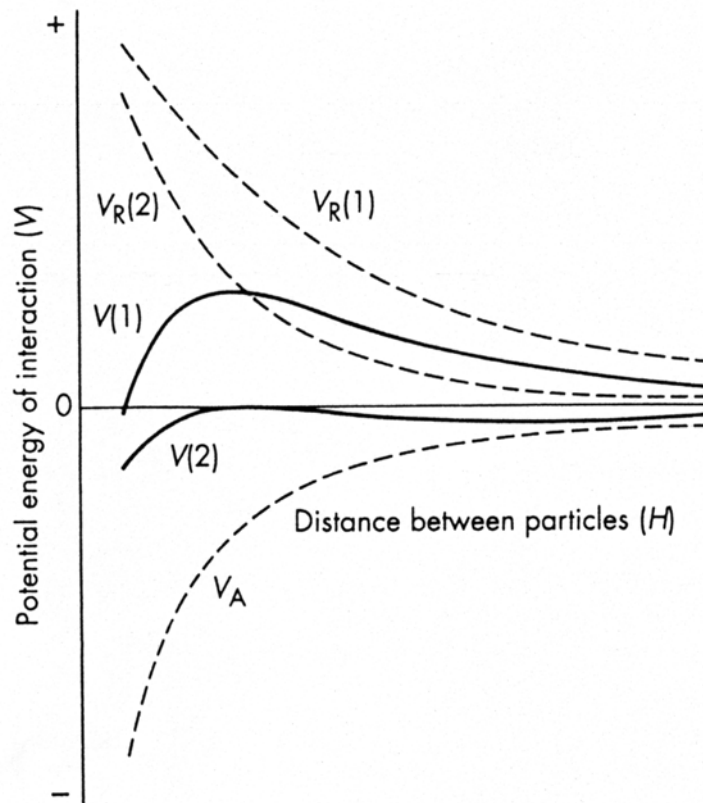


Abbildung 3: Wechselwirkungsenergien zwischen zwei Partikeln in Abhängigkeit ihres Abstandes H (aus²²)

Für den Fall, daß die thermische Energie ausreicht, um das Energiemaximum zu überwinden, kann mit $V=0$ und $dV/dH=0$ eine kritische Koagulationskonzentration ccc des zugesetzten Elektrolyten in mol/l bei 25 °C in einer wäßrigen Lösung berechnet werden:

$$ccc = \frac{3,74 \cdot 10^{-39} \gamma^4}{A^2 z^6} \quad (2-7)$$

Mit Gleichung 2-7 ist eine experimentelle Bestimmung der Hamaker-Konstante A möglich.

In den obigen Berechnungen wird für das Potential das Oberflächenpotential Ψ_0 eingesetzt. Bei einer Adsorption von Ionen in der Sternschicht ist aber das Stern-Potential für den Abfall in der diffusen Schicht sowohl für die elektrostatische Abstoßung V_R als auch für die Gesamtwechselwirkungsenergie V_{ges} zu verwenden. Daher ist in den Gleichungen 2-2, 2-3 und 2-7 Ψ_0 durch Ψ_S oder näherungsweise durch das experimentell zugängliche Zetapotential zu ersetzen.

Die Aktivierungsenergie zum Überwinden des Maximums von $V(1)$ in Abbildung 3 kann nicht nur perikinetisch durch thermische Energie, sondern auch durch andere Energiezuführung (z.B. Rühren) aufgebracht werden. Daher ist es möglich, daß Dispersionen, die in Ruhe stabil sind, durch Scherbeanspruchung zum Koagulieren gebracht werden. In diesem Fall wird von orthokinetischer Aggregation gesprochen.

2.3 Adsorption von Polymeren

2.3.1 Einführung in gängige Adsorptionstheorien

Für Ionen, kleine Moleküle und strukturell einfache Polymere existieren Modelle zur Adsorption an Festkörperoberflächen und entsprechende Adsorptionstheorien²³. Grundsätzlich lassen sich die Adsorptionstheorien für Polymere auch auf Polyelektrolyte übertragen, wenn neben der spezifischen, chemischen Wechselwirkung auch der elektrostatische Anteil der Wechselwirkungsenergie berücksichtigt wird. Dies gilt besonders bei einer hohen Ionenstärke der Lösung oder geringer Ladung des Makroions. Für geringe Ionenstärken und hohe Polymerladung sind zusätzliche Konformations- und elektrostatische Effekte zu berücksichtigen.

Hesselink²⁴ erarbeitete eine theoretische Beschreibung der Polyelektrolytadsorption an geladenen Oberflächen. Er erweiterte die Theorie von Hoeve²⁵ für ungeladene Polymere, indem er die elektrostatischen Wechselwirkungen bei der Adsorption der geladenen Polyionensegmente berücksichtigte. Da das Modell, im Gegensatz zu Beobachtungen im Experiment, zu große Schichtdicken vorhersagt, wurde nach neuen, verbesserten Modellen gesucht.

Scheutjens und Fleer^{26,27} leiteten mit der statistischen Thermodynamik eine allgemeine Adsorptionstheorie für Polymere ab. Sie ermöglicht eine Vorhersage der adsorbierten Menge, der Schichtdicke, der Segment-Abstandsprofile, der Adsorptionsenthalpie und der Haftstellenzahl in Abhängigkeit von der Konzentration, der Molmasse des Polymers und vom Lösungsmittel. Cohen-Stuart^{28,29} erweiterte diese Theorie um einen Volumenparameter, der das unterschiedliche Volumen von Polymersegment und Lösungsmittel berücksichtigt.

Ein weiterer Ansatz ist das Multikomponenten-Gittermodell von Böhmer³⁰ zur Polyelektrolytadsorption. Er entwickelte das Modell von Scheutjens-Fleer weiter zu einem Multischicht-Stern-Modell. Dabei wird die Grenzschicht zwischen Feststoff und Lösung in ein Gitter unterteilt. In jeder Gitterzelle können sich die am Aufbau des Gitters beteiligten Komponenten (z.B. kleine Ionen oder polymere Spezies) befinden. Die Wechselwirkung und das benötigte Volumen aller beteiligten Komponenten wird dabei berücksichtigt. Durch Einführen eines Ionisationsgrades α und der

Dielektrizitätskonstante $\epsilon' = \epsilon\epsilon_0$, beides Größen die in Abhängigkeit vom Abstand z von der Oberfläche variieren, kann auf diese Weise auch die Adsorption von schwachen Polyelektrolyten behandelt werden.

Der Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den theoretischen Vorhersagen des Böhmer-Modells liefert eine gute Übereinstimmung, wenn die Voraussetzung eines einfachen, flexiblen Homopolymers erfüllt ist, das an jeder Monomereinheit eine ionisierbare Gruppe trägt²³.

Die Adsorption von Polymeren und Polyelektrolyten im thermodynamischen Gleichgewicht läßt sich in diesen Theorien durch die Betrachtung der energetischen und entropischen Beiträge beschreiben. Treibende Kraft der Adsorption ist die segmentelle Adsorptionsenergie. Der Adsorption entgegen wirkt die Entmischungsenthalpie der Lösung und die Entropieänderung bei der Restrukturierung des Polymers und der Lösungsmittelmoleküle auf der Feststoffoberfläche. Bei Polyelektrolyten sind zusätzlich elektrostatische Wechselwirkungen zu berücksichtigen.

Charakteristisch für Polyelektrolytadsorption sind Hochaffinitätsisothermen, bei denen im Anfangsbereich alles Polymer adsorbiert und dann ein Plateau erreicht wird, in dem keine weitere Polymeradsorption stattfindet.

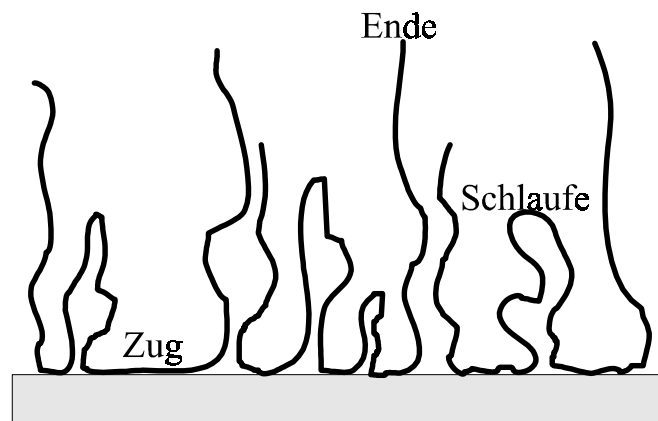


Abbildung 4: Konformation eines adsorbierten Makromoleküls

Wichtigster Unterschied zwischen der Adsorption kleiner Moleküle und der Polymeradsorption besteht in der Anzahl möglicher Konformationen, die das Polymer in der Lösung und an der Grenzfläche einnehmen kann. Man unterscheidet Züge, Schlaufen und Enden. Die Züge sind in aufeinanderfolgenden Segmenten auf der Oberfläche adsorbiert. Die Schlaufen haben keinen Kontakt zur Oberfläche und verbinden zwei Züge. Die Enden sind nicht adsorbierte Kettenenden, die oft weit in die Lösung hineinragen (Abbildung 4).

2.3.2 Adsorption von Polyelektrolyten

Bei der Adsorption von Polyelektrolyten sind neben den spezifischen Wechselwirkungen, die bei ungeladenen Polymeren für die Adsorption verantwortlich sind, zusätzlich elektrostatische Wechselwirkungen zu berücksichtigen, die aus der Ladung des Polymeren resultieren. Adsorbierte Polyelektrolytketten nehmen aufgrund der intramolekularen Segmentabstoßung eine gestreckte, flache Konformation auf der Oberfläche an. Durch intermolekulare Abstoßung der Segmente ist eine verminderte Tendenz zur Akkumulation auf der Oberfläche gegeben. Ist die Oberfläche geladen, werden die Adsorptionseigenschaften, wie adsorbierte Menge, Konformation, Schichtdicke und Adsorptionsenergie, zusätzlich durch systembedingte elektrostatische Abstoßung bzw. Anziehung beeinflusst. Da die elektrostatischen Kräfte durch Elektrolyte abgeschirmt werden, hat darüberhinaus die Salzkonzentration einen entscheidenden Einfluß auf die Adsorptionseigenschaften der Polyelektrolyte. Für schwache Polyelektrolyte ergibt sich außerdem eine Abhängigkeit vom pH-Wert.

Treibende Kraft für die Adsorption ist die höhere Affinität der Polymersegmente zur Oberfläche im Vergleich zu der Affinität der Lösungsmittelmoleküle. Dies wird durch den Adsorptionsenergieparameter χ_s ausgedrückt (Gleichung 2-8). Adsorption erfolgt, wenn χ_s positiv wird.

$$\chi_s = \frac{u_1 - u_2}{kT} \quad (2-8)$$

mit u_1 der Adsorptionsenergie eines Lösungsmittelmoleküls und u_2 der Adsorptionsenergie eines Polymersegments.

Die elektrostatische Wechselwirkung, die bei Polyelektrolyten zusätzlich berücksichtigt wird, ist von der Oberflächenladungsdichte σ_0 , der Polymerladung und der Ionenstärke abhängig. Die Ladung einer Monomereinheit q_m ist das Produkt aus dem Ladungsvorzeichen τ und dem Dissoziationsgrad α . Damit ergibt sich für den effektiven Adsorptionsparameter $\chi_s(\text{eff})$ eines Segments:

$$\chi_s(\text{eff}) = \chi_s - \frac{\tau\alpha e\sigma}{\epsilon\epsilon_0 kT} \quad (2-9)$$

In Abbildung 5 ist das Adsorptionsverhalten von Polyelektrolyten in Abhängigkeit von der Salzkonzentration bei verschiedenen Kombinationen Polymer/Oberfläche dargestellt. Bei niedriger Salzkonzentration c_s überwiegen elektrostatische Wechselwirkungen. Bei ungeladener Oberfläche ist aufgrund der Segmentabstoßung die adsorbierte Menge gering (1). Bei gleichem Ladungsvorzeichen von Oberfläche und Polyelektrolyt findet keine Adsorption statt (2). Bei unterschiedlichem Ladungsvorzeichen dominiert der Ladungsausgleich die Adsorption des Polyelektrolyten auf die Oberfläche (3,4,5). Bei reiner Ladungskompensation gleicht sich die Oberflächen- und die Polymerladung aus. In diesem speziellen Fall ist die adsorbierte Menge unabhängig von der Molmasse (d.h. kein Molmasseneffekt).

Mit steigenden Salzkonzentrationen c_s werden die elektrostatischen Wechselwirkungen zunehmend abgeschirmt und das Adsorptionsverhalten wird durch den Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ^{31-33} und dem Adsorptionswechselwirkungsparameter χ_s bestimmt. χ_{sc} ist der kritische Adsorptionswechselwirkungsparameter, bei dessen Unterschreitung ($\chi < \chi_{sc}$) keine Adsorption mehr stattfindet (3). Mittlere adsorbierte Mengen werden erreicht, wenn $\chi_s > \chi_{sc}$ ist (1,2,4,5). Ist das Lösungsmittel für das Polymer schlecht, so ergibt sich eine sehr starke Erhöhung der Adsorptionsmengen (4'').

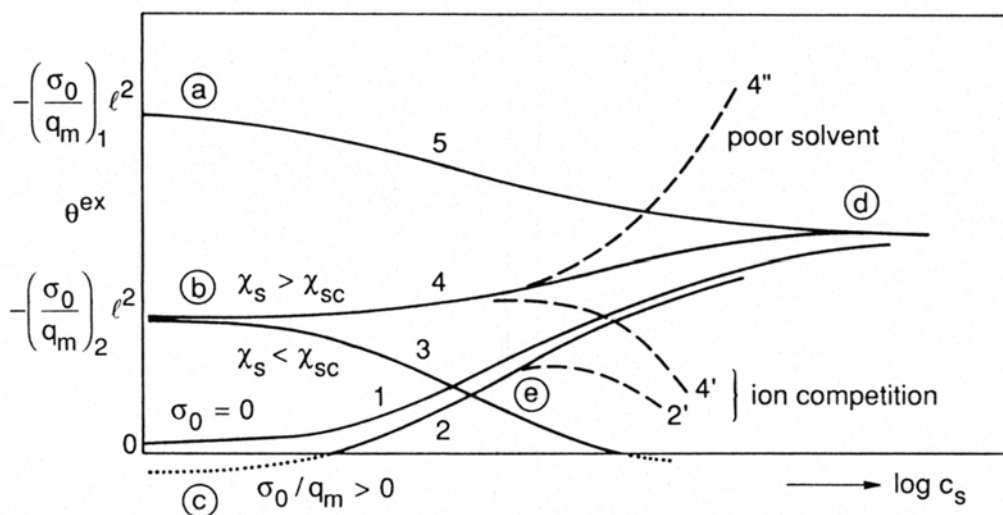


Abbildung 5: Überblick über das Adsorptionsverhalten von Polyelektrolyten (aus³⁴)

Kurve 1: Es wird der Verlauf der Adsorption auf einer ungeladenen Oberfläche dargestellt. Bei niedriger Salzkonzentration c_s führt die segmentelle Repulsion des Polyelektrolyten zu geringer Adsorption auf der Oberfläche. Mit steigender Ionenstärke werden die Ladungen zunehmend abgeschirmt und die adsorbierte Menge steigt an.

Kurve 2: Sie beschreibt die Abstoßung bei gleichem Ladungsvorzeichen von Oberfläche und Polymer, die bei niedriger Salzkonzentration so stark ist, daß keine Adsorption stattfindet. Bei hoher Ionenstärke kann Adsorption stattfinden, wenn die Ladungen ausreichend abgeschirmt werden.

Kurve 3: Es findet reine Elektrosorption statt. Polymer und Oberfläche haben entgegengesetzte Ladungsvorzeichen und es ist keine chemische Wechselwirkung vorhanden ($\chi_s \approx 0$). Die Adsorption wird bei niedriger Ionenstärke vom Ladungsausgleich dominiert. Bei höheren Salzkonzentrationen werden die Polymerladungen abgeschirmt, und es konkurrieren die niedermolekularen Ionen um die Oberflächenplätze. Daraus resultiert eine Abnahme der adsorbierten Menge.

Kurve 4 und 5: Hier tritt neben der elektrostatischen auch eine spezifische (chemische) Wechselwirkung auf ($-\sigma_0/q_m < 0$ und $\chi_s > 0$). **Kurve 4** zeigt den Fall für ein kleines σ_0/q_m und damit steigt die adsorbierte Menge mit zunehmender Ionenstärke. Für ein großes σ_0/q_m kann die adsorbierte Menge mit zunehmender Salzkonzentration abnehmen, da in diesem Fall der Betrag von $\chi_s(\text{eff})$ stärker als der Betrag von $\chi(\text{eff})$ abnimmt. Dies ist für gering geladenen Polyelektrolyten der Fall (**Kurve 5**).

2.3.3 Adsorption von Polyelektrolyten an entgegengesetzt geladener Oberfläche

2.3.3.1 Reine Elektrosorption

Bei der reinen Elektrosorption ist die einzige Triebkraft für die Adsorption die elektrostatische Anziehung zwischen dem Polyelektrolyten und der entgegengesetzt geladenen Oberfläche. Dabei ist $\chi_s \leq 0$ und $\chi_s(\text{eff}) > 0$. Die elektrostatische Attraktion resultiert in einer Akkumulation von Polyelektrolyten an der Oberfläche. Dagegen wirken intra- und intersegmentelle Repulsionen. Eine Erhöhung der Salzkonzentration

erhöht die Abschirmung der Ladungen und mindert die elektrostatischen Kräfte in unterschiedlichem Maß. Bei niedriger Salzkonzentration wird die Oberflächenladung vollständig von den Polymerladungen kompensiert, während bei hoher Salzkonzentration auch die kleinen Ionen des Elektrolyten zur Ladungskompensation beitragen.

Abbildung 6 zeigt die adsorbierte Menge θ^{ex} mit steigender Salzkonzentration c_s bei unterschiedlicher Ladungsdichte des Polyelektrolyten. Da die Gesamtladung einer Polymerkette mit $\alpha=0,005$ und damit $rq_m=0,5e$ geringer als die Ladungsdichte eines kleinen Ions ist, kann ein kleines Ion die Ladungen effektiver abschirmen als ein so niedrig geladenes Polyion. Daraus ergeben sich die niedrigen adsorbierten Mengen. Bei höheren Polymerladungsdichten werden die Oberflächenladungen durch Polyelektrolyte effektiv abgeschirmt. Daher sind die adsorbierten Mengen proportional zu $1/\alpha$. Mit steigender Salzkonzentration nimmt durch die zunehmende Abschirmung der Ladungen die adsorbierte Menge ab, bis ab einer kritischen Salzkonzentration c_{sc} keine Adsorption mehr stattfindet.

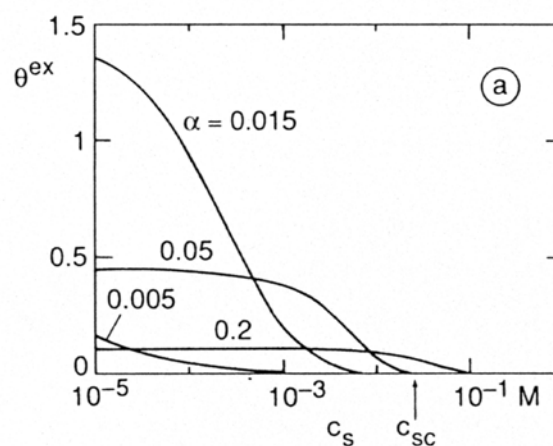


Abbildung 6: Theoretische adsorbierte Mengen bei reiner Elektrosorption in verschiedenen Salzkonzentrationen (aus³⁵), $r=100$; $\chi_s=0$; $\chi=0,5$; $\sigma_0=10^{-3} \text{ mC m}^{-2}$

2.3.3.2 Elektrosorption verstärkt durch Oberflächenaffinität

Zusätzlich zu der elektrostatischen Wechselwirkung können chemische Wechselwirkungen auftreten, durch die die Adsorption verstärkt wird ($\chi_s(\text{eff}) > \chi_s$). Gegen die Adsorption wirkt eine Zunahme der Güte des Lösungsmittels, d.h. der Flory-Huggins-Parameter χ wird kleiner. Salzzusatz verringert die elektrostatischen Anteile von $\chi_s(\text{eff})$ und $\chi(\text{eff})$ (Gleichung 2-9) und erhöht damit die adsorbierte Menge von hochgeladenen Polymeren und verringert diese für schwach geladene Polyelektrolyte.

2.3.3.2.1 Starke Polyelektrolyte

In Abbildung 7 sind die theoretischen adsorbierten Mengen für $\alpha=0,2$ bei verschiedenen Werten von χ_s aufgetragen. Für reine Elektrosorption gilt $\chi_s=0$. Für niedrige Salzkonzentrationen ist der Einfluß von χ_s kaum bemerkbar. Während bei reiner Elektrosorption in hohen Salzkonzentrationen eine Desorption auftritt, wird diese mit steigendem χ_s reduziert. Der Polyelektrolyt kann adsorbieren, obwohl ein großer Überschuß an kleinen, gleichgeladenen Ionen vorliegt. Für genügend große χ_s steigt die adsorbierte Menge mit der Salzkonzentration an, da die segmentellen Repulsionen abgeschirmt werden und sich Schlaufen und Enden ausbilden können.

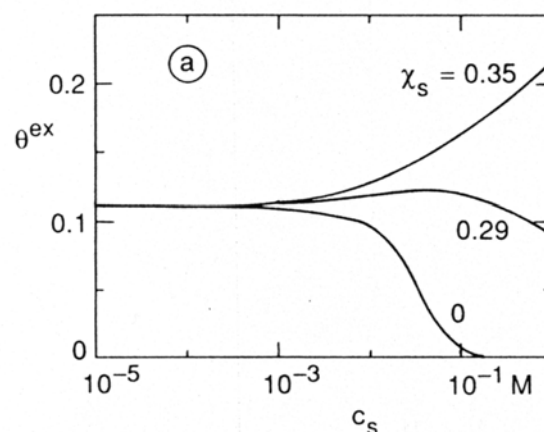


Abbildung 7: Adsorbierte Mengen von starken Polyelektrolyten in verschiedenen Salzkonzentrationen (aus³⁵), $\alpha=0,2$; $\sigma_0=0,01 \text{ C m}^{-2}$, sonstige Parameter wie in Abbildung 6

In Abbildung 8 sind die theoretischen adsorbierten Mengen bei $\chi_s=0,6$ in Abhängigkeit von der Salzkonzentration bei verschiedener Ladungsdichte des Polyelektrolyten α dargestellt. Bei geringer Ladungsdichte ist die Zunahme von $\chi_s(\text{eff})$ stärker als die Zunahme von $\chi(\text{eff})$, was zu einer Abnahme der adsorbierten Menge mit der Salzkonzentration führt. Bei hoher Ladungsdichte kehrt sich die Situation um. Bei hohen Ionenstärken verhalten sich die Polyelektrolyte wie ungeladene Polymere.

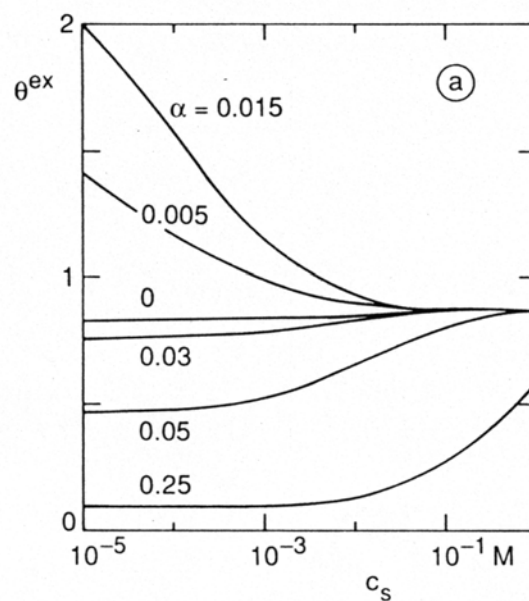


Abbildung 8: Adsorbierte Mengen von starken Polyelektrolyten in verschiedenen Salzkonzentrationen (aus³⁵), $\chi_s=0,6$; $\sigma_0=0,01 \text{ C m}^{-2}$ sonstige Parameter wie in Abbildung 6

2.3.3.2.2 Schwache Polyelektrolyte

Schwache Polyelektrolyte tragen im Gegensatz zu starken Polyelektrolyten Gruppen, deren Ladungen vom pH-Wert der Lösung abhängig sind. Beispiele hierfür sind Proteine, Polysäuren und -basen.

In Abbildung 9 ist der Verlauf der theoretischen adsorbierten Menge eines schwachen Polyelektrolyten in Abhängigkeit vom pH dargestellt. Bei dem Polymer handelt es sich um eine Polysäure, die bei kleinen pH-Werten ungeladen ist und mit steigenden pH-Werten deprotoniert wird. Die Ladungsdichte des Polyelektrolyten ist von dem lokalen pH-Wert an der Oberfläche abhängig, der von dem pH-Wert der Lösung abweichen kann. Daher ist der Dissoziationsgrad α auch vom Abstand z von der Oberfläche abhängig. Auf einer neutralen Oberfläche sind die adsorbierten Polymere weniger stark dissoziiert als in der Lösung, während auf entgegengesetzt geladenen Oberflächen mehr Polymersegmente dissoziieren.

Aus Abbildung 9 ist ersichtlich, daß an einer neutralen Oberfläche ($\sigma_0=0$) im niedrigen pH-Bereich, in dem die Polysäure ungeladen ist, Adsorption stattfindet. Ab dem pH-Wert, der dem pK-Wert des Polymeren entspricht, nimmt die adsorbierte Menge ab.

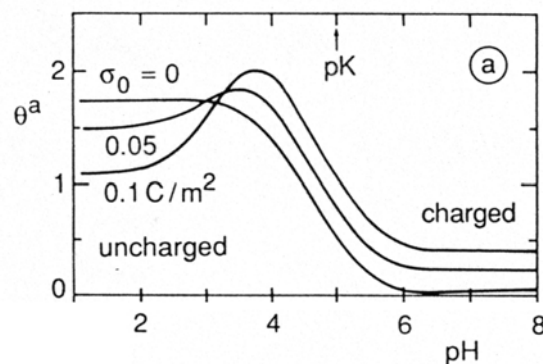


Abbildung 9: Adsorbierte Mengen von schwachen Polyelektrolyten (aus³⁰) in Abhängigkeit vom pH bei verschiedenen Oberflächenladungsdichten, pK=5

Bei zum Polyelektrolyten entgegengesetzt geladener Oberfläche konkurrieren die Gegenionen mit den negativ geladenen Makroionen um die Oberflächenplätze. Das führt zu geringer Adsorption bei kleinem pH-Wert, wo die verwendete Polysäure ungeladen ist. Mit steigendem pH-Wert wird das Polymer allmählich deprotoniert. Zuerst werden nur wenige Monomereinheiten geladen, die aber bereits ausreichend sind, damit das Polymer durch einen zusätzlichen elektrostatischen Beitrag zur Adsorptionsenergie effektiv mit den kleineren Ionen um Oberflächenplätze konkurrieren kann. Dadurch steigt die adsorbierte Menge an. Mit zunehmendem pH-Wert werden immer mehr Monomereinheiten deprotoniert, wodurch die segmentellen Repulsionen ansteigen. Der Polyelektrolyt nimmt eine zunehmend gestreckte Konformation auf der Oberfläche an und dies führt zu einer Abnahme der adsorbierten Menge. Damit findet man ein Maximum der adsorbierten Menge in einem pH-Bereich, der knapp unterhalb des pK-Wertes der Polysäure liegt.

3. Experimentelle Methoden

3.1 Photonenkorrelationsspektroskopie

Die Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) wird auch mit quasi-elastischer Lichtstreuung, dynamischer Lichtstreuung oder mit Laser-Doppler-Spektroskopie bezeichnet und sie ermöglicht Partikelgrößenbestimmungen im Submikronbereich. Die Meßgröße ist der Diffusionskoeffizient der Partikeln. Die PCS bietet die Möglichkeit zerstörungsfrei, oft in natürlicher Umgebung, zu messen. Dies ist besonders bei biologischen Materialien, wie Proteinen, von Vorteil. Eine umfassende Darstellung der Theorie der PCS findet man in Standardwerken³⁶⁻³⁹ und sie soll deshalb hier nur knapp umrissen werden.

Eine Lichtwelle polarisiert durch ihr schnell schwingendes elektrisches Feld Atome und Moleküle, auf die sie an einem bestimmten Raumpunkt r trifft. Das durch die Lichtwelle induzierte Dipolmoment ist proportional zu der Polarisierbarkeit und schwingt ebenfalls mit der Frequenz der Lichtwelle. Wie jeder zeitlich veränderliche Dipol emittiert das Molekül dabei seinerseits eine elektromagnetische Welle, die als Streustrahlung beobachtet werden kann.

Die klassische, statische Lichtstreuung an kolloidalen Systemen ist seit über 100 Jahren bekannt und wurde u.a. von Rayleigh, Tyndall, Einstein und Mie⁴⁰ behandelt. Da die Intensität des Streulichts direkt proportional zum Quadrat der Differenz der Brechungsindizes ist, müssen die disperse Phase und das Dispersionsmedium hinreichend unterschiedliche Brechungsindizes aufweisen. So kann mit der klassischen statischen Lichtstreuung durch den zeitlichen Mittelwert der Streustrahlung in Abhängigkeit vom Streuwinkel, bei bekannter Konzentration der Makromoleküllösung das Gewichtsmittel der Molmasse und der Trägheitsradius ermittelt werden.

Eine entscheidende Weiterentwicklung wurde mit der Entwicklung der Lasertechnologie (1961) ermöglicht. So konnte erstmalig Lichtstreuung durch kohärentes Licht beobachtet werden. Die PCS wurde in den siebziger Jahren entwickelt. Sie ermöglicht die Messung von Diffusionskoeffizienten und es können

Partikeldurchmesser im Bereich von 3 nm bis 3000 nm bestimmt werden. Der Feststoffgehalt der Dispersionen liegt typischerweise zwischen 10^{-2} bis 10^{-3} Gewichtsprozent. Die untere Grenze ist durch zu geringe Streuintensität gegeben, die obere durch Mehrfachstreuung an Partikeln, die in der theoretischen Auswertung nicht berücksichtigt wird. Eine Auswertung der Streulichtdaten von konzentrierten Dispersionen ist momentan Gegenstand intensiver Forschung⁴¹.

Die bei der PCS verwendete Meßanordnung ist in Abbildung 10 dargestellt. Die Probe wird mit einem Laserstrahl durchleuchtet und das um den Winkel θ gestreute Licht wird mit einem Photomultiplier detektiert, verstärkt und korreliert.

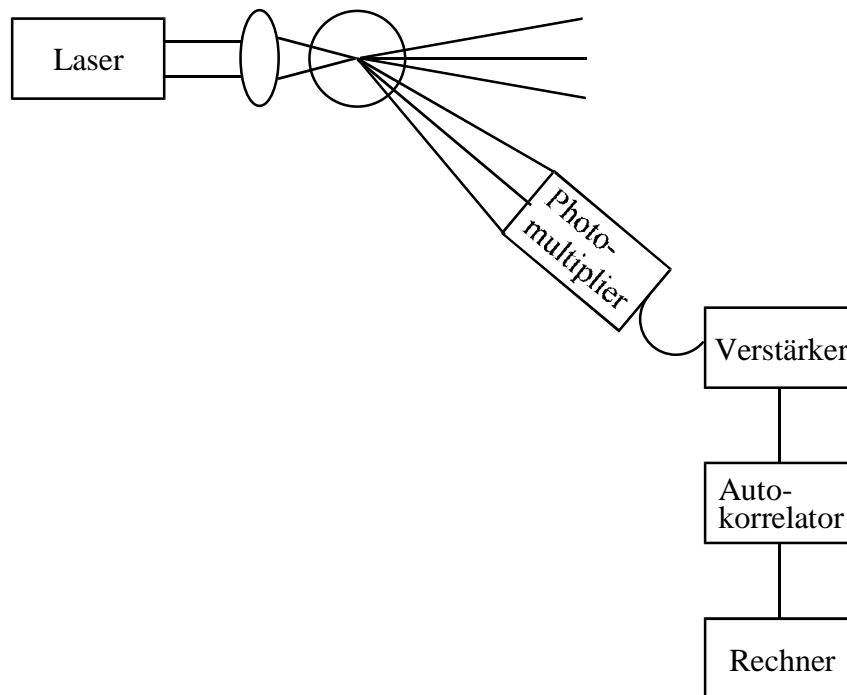


Abbildung 10: Schematischer Aufbau eines Photonenkorrelationspektrometers

Durch die Brown'sche Molekularbewegung kommt es aufgrund des Dopplereffektes zu einer Frequenzverbreiterung des Streulichts im Vergleich zum eingestrahlt Licht. Die Dopplerverbreiterung liegt zwischen 100 und einigen 1000 Hz und ist damit im Vergleich zur Frequenz des eingestrahlt Lichts, die ca. $5 \cdot 10^{14}$ Hz beträgt, klein und kann damit nicht zu einer direkten Bestimmung des Diffusionskoeffizienten herangezogen werden.

Die Interferenz der Lichtwellen des Streulichts verschiedener Frequenzen führt zu Schwankungen der Intensität um den zeitlichen Mittelwert. Diese Intensitätsfluktuation ist ein Maß für den Diffusionskoeffizienten der Teilchen und damit der Teilchengröße. Sie werden mit Hilfe des fouriertransformierten Frequenzspektrums, der Autokorrelationsfunktion (AKF) erfaßt (Abbildung 11).

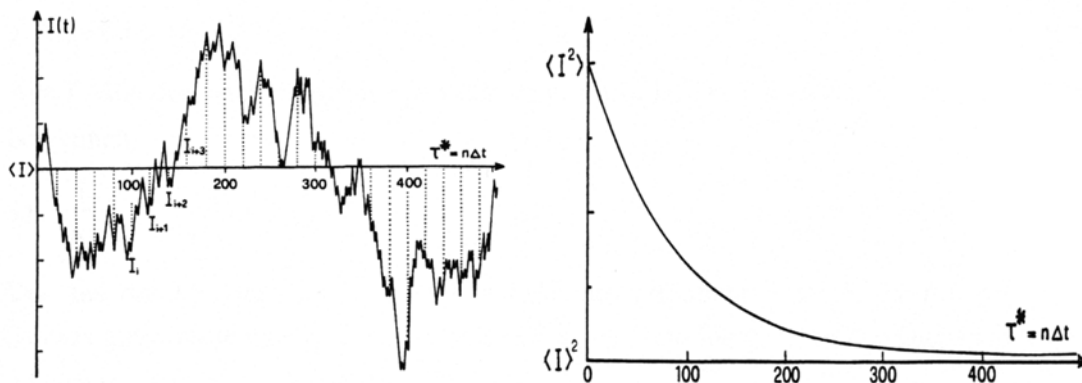


Abbildung 11: Intensitätsfluktuationen am Detektor (links), die im Autokorrelator in eine Autokorrelationsfunktion (rechts) transformiert werden

Die in Bezug auf das Quadrat der mittleren Streuintensität normierte Form der AKF zweiter Ordnung $g^{(2)}(\tau)$ der Intensität der Streustrahlung ist in Gleichung 3-10 definiert:

$$g^{(2)}(t, t + \tau^*) = \frac{\langle I(t) \cdot I(t + \tau^*) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad (3-10)$$

die eckigen Klammern bedeuten eine Summierung der Produkte der zu verschiedenen Zeiten gemessenen Intensitäten $I(t)$. τ^* ist die sogenannte Korrelationszeit, die auf die jeweilige Teilchenbewegung abgestimmt werden muß. Für Teilchengrößen von 100 nm beträgt sie typischerweise 100 μ s.

Um den Diffusionskoeffizienten zu erhalten, muß die AKF 2. Ordnung in die AKF des elektrischen Feldes $g^{(1)}$ umgerechnet werden:

$$g^{(2)}(t, t + \tau^*) = 1 + |g^{(1)}(t, t + \tau^*)|^2 \quad (3-11)$$

Die statistischen Bewegungen der Teilchen führen zu einer AKF, die für den Idealfall einer monodispersen Probe, einer abklingenden Exponentialfunktion mit einer charakteristischen Abklingkonstante Γ entspricht:

$$g^{(1)}(t, t + \tau^*) = \exp(-\Gamma\tau^*) \quad (3-12)$$

Aus Γ läßt sich mit Gleichung 3-13 der translatorische Diffusionskoeffizient D der Partikeln berechnen:

$$D = \frac{\Gamma}{K^2} \quad (3-13)$$

Der aus der klassischen Lichtstreuung bekannte, in Gleichung 3-14 aufgeführte, Streulichtvektor K ist für ein gegebenes System mit Laserwellenlänge λ_0 , Streuwinkel θ und Brechungsindex n des Dispersionsmediums konstant.

$$K = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin \frac{\theta}{2} \quad (3-14)$$

Für sphärische Partikeln kann der hydrodynamische Radius a aus dem Diffusionskoeffizienten mit der Einstein-Stokes-Beziehung errechnet werden. η entspricht der Viskosität des Dispersionsmediums.

$$a = \frac{kT}{6\pi\eta D} \quad (3-15)$$

Damit kann für den Idealfall eines monodispersen Systems nach der Logarithmierung der AKF aus der Steigung der Geraden der Diffusionskoeffizient und der Radius der Teilchen bestimmt werden. In der Praxis liegen jedoch in der Regel polydisperse Systeme vor, bei denen die Wechselwirkungen der Partikeln ebenso wie die optische Anisotropie der Teilchen zur Auswertung der AKF berücksichtigt werden müssen.

Läßt man Wechselwirkung und Anisotropie außer Acht, so kann die gesamte AKF als Summe der einzelnen AKF jeweils einer Partikelgröße betrachtet werden:

$$g^{(1)}(t, t + \tau^*) = \sum_i B(\Gamma_i) \exp(-\Gamma_i \tau^*) \quad (3-16)$$

bzw.:

$$g^{(1)}(t, t + \tau^*) = \int_0^{\infty} B(\Gamma) \exp(-\Gamma \tau^*) d\Gamma \quad (3-17)$$

$B(\Gamma)$ ist die normalisierte Verteilungsfunktion der Abklingkonstante. Die mittlere Abklingkonstante der AKF aller Partikelsorten erhält man durch:

$$\bar{\Gamma} = \sum_i B(\Gamma_i) \Gamma_i \quad (3-18)$$

bzw.:

$$\bar{\Gamma} = \int_0^{\infty} B(\Gamma) \Gamma d\Gamma \quad (3-19)$$

Um aus der AKF die Größenverteilung der Partikel zu berechnen, muß berücksichtigt werden, daß die Verteilung der Abklingkonstanten nach der Intensität des Streulichts gewichtet ist. Teilchen, die aufgrund ihrer Größe nicht mehr zu den Rayleigh-Streuern zählen, besitzen mehrere Streuzentren. Aufgrund von intramolekularen Interferenzen muß für jede Partikelklasse die unterschiedliche Winkelabhängigkeit der Streufunktion $P(K, m_i)$ berücksichtigt werden. Damit wird aus Gleichung 3-12:

$$g^{(1)}(K, \tau^*) = \frac{\sum_i N_i m_i^2 P(K, m_i) \exp(-D_i K^2 \tau^*)}{\sum_i N_i m_i^2 P(K, m_i)} \quad (3-20)$$

N_i ist die Zahl der Partikeln mit der Masse m_i .

Die mathematische Schwierigkeit besteht darin, aus der gemessenen Autokorrelationsfunktion die tatsächliche Partikelgrößenverteilung zu berechnen, da sich die unterschiedliche Größenverteilung in nur geringfügigen Änderungen der Autokorrelationsfunktion auswirken. Eine allgemein gebräuchliche Technik die PCS-Daten auszuwerten ist die Kumulatenmethode (Momentenmethode) nach Koppel⁴². Dabei wird die AKF logarithmiert, wobei im Idealfall einer monodispersen Probe sich eine Gerade ergibt. An die logarithmierte AKF wird ein Polynom mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepaßt:

$$\ln g^{(1)}(\tau^*) = \ln \sqrt{\gamma} - \mu_1 \tau^* + \frac{\mu_2}{2} (\tau^*)^2 - \frac{\mu_3}{3!} (\tau^*)^3 + \dots \quad (3-21)$$

γ ist eine Gerätekonstante, die im Idealfall den Wert 1 annimmt. Die Definition der einzelnen Momente μ_i ist in Gleichung 3-22 definiert:

$$\mu_i = \int_0^{\infty} (\bar{\Gamma} - \Gamma)^i B(\Gamma) d\Gamma \quad (3-22)$$

μ_1 entspricht dem Durchschnittswert der Abklingkonstante und liefert damit das z-Mittel des Diffusionskoeffizienten $\langle D \rangle$, gewichtet nach der Masse:

$$\langle D \rangle = \frac{\mu_1}{K^2} = \frac{\sum_i N_i m_i^2 P(K, m_i) D_i}{\sum_i N_i m_i^2 P(K, m_i)} \quad (3-23)$$

Aus dem zweiten Moment μ_2 erhält man die Varianz der Verteilungsfunktion des translatorischen Diffusionskoeffizienten und damit ein Maß für die Partikelgrößenverteilung (Polydispersität):

$$\sigma^2 = \frac{\mu_2}{\Gamma^2} = \frac{\langle D^2 \rangle - \langle D \rangle^2}{\langle D \rangle^2} \quad (3-24)$$

Das dritte Moment ist ein Maß für die Schiefe d.h. Asymmetrie der Verteilung. Aus $\mu_3=0$ kann man auf eine symmetrische Verteilung schließen. Die höheren Momente μ_4, μ_5, \dots lassen sich nicht auswerten, da sie in der Regel innerhalb der Fehlerbreite der Messung liegen.

Durch eine Messung des Diffusionskoeffizienten bei verschiedenen Streuwinkeln und Extrapolation auf den Streuwinkel $\theta=0^\circ$, wird die Streufunktion aus Gleichung 3-20 eliminiert, da $P(K, m_i)$ für $\theta \rightarrow 0$ gegen 1 geht. Aus Gleichung 3-23 wird:

$$\langle D \rangle = \frac{\mu_1}{K^2} = \frac{\sum_i N_i m_i^2 D_i}{\sum_i N_i m_i^2} \quad (3-25)$$

Die Winkelabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten ist eine Eigenschaft polydisperser Proben und daher ein Maß für die Uneinheitlichkeit der untersuchten Partikeln.

3.2 Mikroelektrophorese

Erzeugt man in einer Suspension eine Relativbewegung zwischen Festkörper und Flüssigkeit, so kann eine elektrische Spannung bzw. ein Strom gemessen werden⁴³. Umgekehrt führt das Anlegen eines elektrischen Feldes E zu einer Relativbewegung von Festkörper und Flüssigkeit. Die zugrunde liegende Erscheinung wird als Elektrophorese bezeichnet. Die elektrophoretischen Mobilität u ist als, auf die Feldstärke bezogene, Wanderungsgeschwindigkeit v der Partikeln definiert⁴⁴.

$$u = \frac{v}{E} \quad (3-26)$$

Die Wanderungsgeschwindigkeit der Partikeln unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes kann mit Hilfe der Laser-Doppler-Anemometrie gemessen werden. Dabei wird ein Laserstrahl in zwei Strahlen gleicher Intensität geteilt, die in der Meßzelle gekreuzt werden. Es entsteht ein Hell-Dunkel-Interferenzstreifenmuster, das die Partikeln nach Anlegen einer Spannung durchwandern. Analog zur PCS werden die Intensitätsschwankungen des gestreuten Lichts der im elektrischen Feld bewegten Partikel gemessen. Durch die Wanderung der Partikel im elektrischen Wechselfeld fluktuiert die Intensität des Streulichts einerseits periodisch. Andererseits kommt es durch die Brown'sche Molekularbewegung zu einer statistischen Intensitätsfluktuation. Die Autokorrelationsfunktion ist damit die Überlagerung einer Sinusfunktion mit einer Exponentialfunktion, also eine gedämpfte Sinusfunktion.

Das eigentliche Meßvolumen ist das Schnittvolumen der beiden Laserstrahlen. Das gestreute Licht wird korreliert. Die Korrelationsfunktion beschreibt die Intensität in Abhängigkeit von der Zeit. Durch Fouriertransformation kann das Frequenzspektrum erhalten werden. Mit dieser Meßanordnung läßt sich allerdings nur der Betrag aber nicht das Vorzeichen der Partikelladung ermitteln, da unabhängig von der Ladung bei gleicher Wanderungsgeschwindigkeit die gleiche Dopplerfrequenz erhalten wird. Deshalb wird mit Hilfe eines optischen Modulators die Frequenz des einen Laserstrahls im Vergleich zur Frequenz des zweiten Strahls um 250 Hz verschoben¹². Durch die Frequenzdifferenz der beiden Laserstrahlen wird nun kein stationäres, sondern ein in Richtung des angelegten elektrischen Feldes wanderndes Interferenzfeld erzeugt. Die Wanderungsgeschwindigkeit des Feldes addiert oder subtrahiert sich von

der Teilchengeschwindigkeit, je nach Ladung des Partikels. Damit kann neben der Partikelwanderungsgeschwindigkeit auch das Ladungsvorzeichen der Partikeln ermittelt werden.

Die Meßzelle für die Elektrophorese ist in der Regel eine Glaskapillare, an deren inneren Oberfläche sich eine elektrische Doppelschicht ausbildet. Diese führt beim Anlegen einer Spannung zu einer elektroosmotischen Strömung. In dem geschlossenen System ist der Flüssigkeitsrückstrom nur im Zentrumsbereich möglich. Dieser Flüssigkeitsstrom überlagert die elektrophoretische Wanderung der Partikeln (Abbildung 12). Deshalb ist es nötig, daß sich das Meßvolumen in der sogenannten stationären Schicht befindet, in der sich die elektroosmotische Strömung und die Rückströmung aufheben.

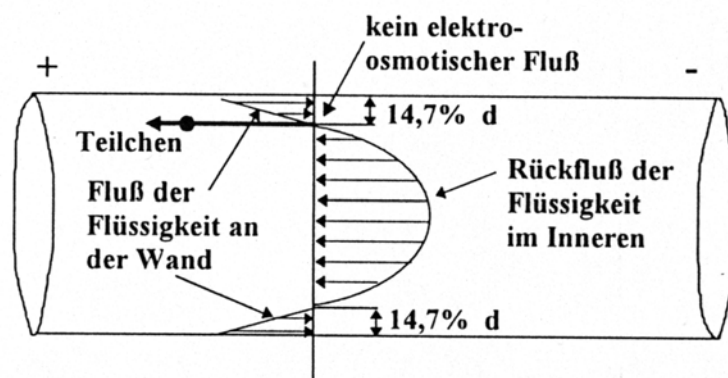


Abbildung 12: Schematischer Strömungsverlauf in der Meßkapillare (aus¹²)

Das Ziel elektrophoretischer Messungen ist die Bestimmung des Zetapotentials ζ . Das Oberflächenpotential Ψ_0 ist durch elektrokinetische Experimente nicht zugänglich, aber es gilt immer $|\Psi_0| > |\zeta|$.

Nach Overbeek und Wiersma^{45,46} wirken bei der elektrophoretischen Bewegung eines sphärischen Partikels im wesentlichen vier Kraftkomponenten, deren Summe die resultierende Kraft F_{eff} beschreibt, der das Teilchen ausgesetzt ist:

$$F_{\text{eff}} = F_1 + F_2 + F_3 + F_4 \quad (3-27)$$

F_1 ist die treibende Komponente, die aus der Wirkung des elektrischen Feldes E auf die Ladung q des Teilchens resultiert (Gleichung 3-28). Sie führt zur Beschleunigung des Festkörperteilchens im elektrischen Feld:

$$F_1 = Eq \quad (3-28)$$

Der Teilchenbewegung wirkt im wesentlichen die Reibungskraft F_2 entgegen. Bei einem sphärischen Partikel kann sie nach Stokes mit Gleichung 3-29 beschrieben werden.

$$F_2 = 6\pi\eta a v \quad (3-29)$$

Zusätzlich zur Reibungskraft treten bei der elektrophoretischen Partikelbewegung zwei weitere bremsende Kraftkomponenten F_3 und F_4 auf. Die elektrophoretische Retardationskraft F_3 ist im wesentlichen eine hydrodynamische Kraft. Durch das angelegte elektrische Feld wird auf die Ionen in der Suspension eine Kraft ausgeübt, die auf die Lösungsmittelmoleküle übertragen wird. Der resultierende Fluß des Lösungsmittels verursacht eine Bremskraft F_3 auf das Partikel. Damit hängt F_3 von der Zusammensetzung der elektrischen Doppelschicht und von den Mobilitäten der Ionen ab. Die elektrische Leitfähigkeit der Partikel und die dadurch verursachte Störung der Feldlinien spielt dabei eine wesentliche Rolle. Bewegt sich ein geladenes Partikel mit konstanter Geschwindigkeit in einem elektrischen Feld, so liegen die Mittelpunkte der Partikelladung und der Ladung der elektrischen Doppelschicht nicht übereinander, wodurch die Relaxationskraft F_4 verursacht wird. Da die Kräfte F_3 und F_4 voneinander abhängen, können sie nicht einzeln identifiziert werden. Verglichen mit der Reibungskraft F_2 sind die Retardationskraft F_3 und die Relaxationskraft F_4 meist klein und sie können in den unten genannten Grenzfällen vernachlässigt werden⁴³.

Stehen alle Kräfte im Gleichgewicht, gilt: $F_{\text{eff}} = 0$ und es muß für die exakte Berechnung der elektrophoretischen Mobilität ein System von Differentialgleichungen als Beschreibung für das elektrische Feld in Verbindung mit den hydrodynamischen Gleichungen mit bestimmten Randbedingungen aufgestellt und gelöst werden.

Für zwei Grenzfälle existieren jeweils analytische Lösungen von Helmholtz, Smoluchowski^{47,48} und Hückel, Onsager^{49,50}.

Die dimensionslose Zahl κa gibt das Verhältnis von Partikelradius zur Ausdehnung der Doppelschicht wieder. Für hohe Salzkonzentrationen oder große Partikeln, ist die Dicke der diffusen Schicht wesentlich kleiner als der Partikelradius, d.h. $\kappa a \gg 1$. Nach Helmholtz und Smoluchowski gilt dann folgender Zusammenhang zwischen der elektrophoretischen Mobilität und dem Zetapotential ζ :

$$u = \frac{\epsilon \epsilon_0 \zeta}{\eta} \quad (3-30)$$

Bei kleinen Partikeln und/oder niedriger Ionenstärke ist der Radius der Partikeln sehr viel kleiner als die Dicke der diffusen Schicht, d.h. $\kappa a \ll 1$. Es gilt nach Hückel und Onsager folgende Näherung:

$$u = \frac{2\epsilon \epsilon_0 \zeta}{3\eta} \quad (3-31)$$

Die von Henry⁵¹ abgeleitete Gleichung 3-32 berücksichtigt F_3 und F_4 . Da Henry für seine Ableitungen die linearisierte Näherung von Debye und Hückel verwendet hat, ist Gleichung 3-32 nur für kleine Zetapotentiale gültig:

$$u = \frac{2\epsilon \epsilon_0 \zeta}{3\eta} f\left(\kappa a, \frac{K^S}{K^L}\right) \quad (3-32)$$

mit K^S und K^L den Leitfähigkeiten der Partikeln bzw. des Dispersionsmediums.

Für dielektrische Partikeln hat Henry $f(\kappa a)$ folgendermaßen berechnet:

$$f(\kappa a) = 1 + \frac{(\kappa a)^2}{16} - \frac{(\kappa a)^3}{48} - \frac{(\kappa a)^4}{96} + \frac{(\kappa a)^5}{96} - \dots - \left[\frac{(\kappa a)^4}{8} - \frac{(\kappa a)^6}{96} \right] e^{\kappa a} \int_{\infty}^{\kappa a} \frac{e^{-x}}{x} dx \dots$$

mit $\kappa a < 1$ (3-33)

und
$$f(\kappa a) = \frac{3}{2} - \frac{9}{2(\kappa a)} + \frac{75}{2(\kappa a)^2} - \frac{330}{(\kappa a)^3} + \dots$$
 (3-34)

mit $\kappa a > 1$

Mit diesen $f(\kappa a)$ -Werten geht die Henry-Gleichung für sehr kleine bzw. sehr große κa in die oben erwähnten Grenzfälle über.

Moderne Theorien wie z.B. die numerische Lösung von O'Brien und White⁵² oder die analytische Lösung von Ohshima⁵³, die beide vergleichbare Ergebnisse liefern, berücksichtigen zwar den Relaxationseffekt, aber zur exakten Berechnung des Zetapotentials aus der elektrophoretischen Mobilität muß zusätzlich die Leitfähigkeit der inneren Helmholtzschicht berücksichtigt werden⁵⁴. Dies ist momentan Gegenstand intensiver Forschung.

4 Experimenteller Teil

4.1 Verwendete Substanzen

4.1.1 Silika

Die verwendeten Silikapartikeln wurden nach der Methode von Stöber et al⁵⁵ hergestellt. In einem Gemisch aus Wasser und Ethanol wird Orthokieselsäuretetraethylester hydrolysiert, wobei die Silikapartikeln ausfallen. Dem Reaktionsansatz wird eine katalytische Menge Ammoniak zugesetzt, durch welchen die Anzahl der gebildeten Keime bestimmt wird und damit die Größe der Silikapartikeln. Nach mehrmaligem Waschen mit Wasser werden die Silikapartikeln abzentrifugiert und getrocknet. (Vorschrift für Silika 138 bei H. Adolph⁵⁶; Ausbeute 42,39 g).

Zur Redispergierung der gefällten Silikapartikeln in Wasser werden 50 mg Silika eingewogen, mit 40 ml bidestilliertem Wasser versetzt und mit einem Ultraschallgerät Labsonic 1510 der Firma Braun Melsungen AG 15 Minuten bei 300 W direkt beschallt. Danach wird auf 50 ml aufgefüllt. Damit sich die von der Ultraschallsonde abgeriebenen Metallpartikeln absetzen können, läßt man die Suspension 16 Stunden stehen und entnimmt dann ein bestimmtes Volumen (max. 40 ml) aus der Mitte der Suspension. Die Silikasuspension wird täglich frisch hergestellt, um die durch Alterung bedingte Veränderung des Feststoffgehaltes der Suspension zu verhindern. Mit dieser Methode können Silikapartikeln einheitlicher Größe, sowie reproduzierbare Feststoffgehalte erhalten werden.

Zur Bestimmung des Feststoffgehaltes werden 40 ml der Suspension bei 150°C eingedampft und anschließend gewogen. Feststoffgehaltsbestimmungen ergaben bei verschiedenen Suspensionen eine Abweichung kleiner 5%.

4.1.2 Polyelektrolyte

Als Adsorbate werden die Hydrolyseprodukte von N-Methyl-N-vinyl-acetamid NMVA (H5) und dessen Copolymerisat mit Diallyl-dimethyl-ammoniumchlorid NMVA-co-DADMAC (H6) verwendet. Ferner stehen Poly-Methacryloyloxy-ethyltrimethylammoniumchlorid (PMADAM), Poly-Methacryloyloxy-ethyl-dimethylbenzylammoniumchlorid (PMADAMBQ) und deren Copolymeren zur Verfügung. Die Polymere wurden von Dr. W. Jaeger am Fraunhofer Institut für Angewandte Polymerforschung, Teltow hergestellt und charakterisiert.

Die Polymere H5 und H6 (Abbildung 13) zeigen eine vom pH-Wert abhängige Ladung. Ferner wurden lineare Homo- und Copolymere von MADAM und MADAMBQ (Abbildung 14) verschiedener Molmasse eingesetzt. Bei den Copolymeren wurden zwei statistische Copolymere und ein Blockcopolymer verglichen. In den Tabellen 1 und 2 sind die Charakterisierungsdaten der verwendeten Polymere zusammengefaßt.

Begriffsdefinition

Im folgenden werden die Polymere wie folgt abgekürzt:

Im Text bestehen die Kürzel der Homopolymeren aus der Monomereinheit und der Molmasse in Tausend, z.B. PMADAM 340, für das Poly-Methacryloyloxy-ethyl-trimethylammoniumchlorid mit der Molmasse 340.000. In den Legenden der Abbildungen war es aus Platzgründen nötig, noch weiter abzukürzen. So stehen PM und PMBQ für PMADAM und PMADAMBQ.

Bei den Copolymeren wurde im Text P(MADAM-co-MADAMBQ) im Einklang mit den oben definierten Abkürzungen verwendet. In den Legenden der Graphen wurden die Copolymeren mit CPM und s bzw. b für statistisch bzw. Blockcopolymer bezeichnet. Die Zahlen stehen bei den Copolymeren ebenfalls für die Molmasse in Tausend.

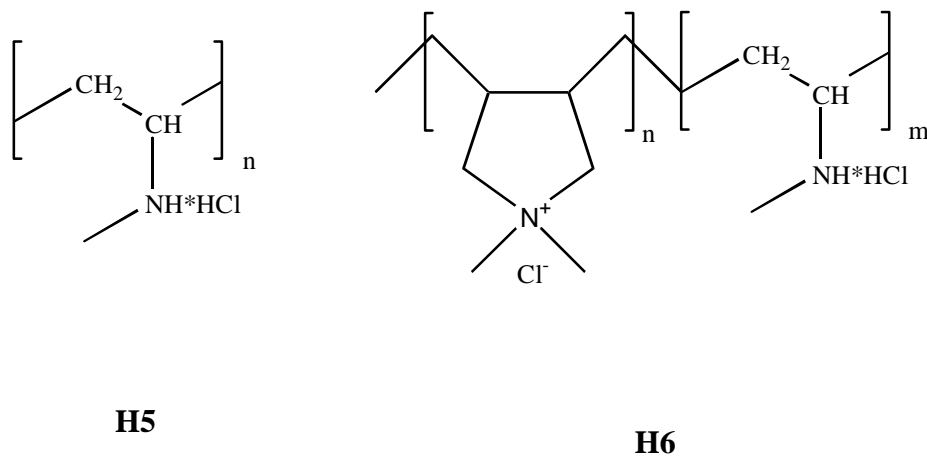


Abbildung 13: Struktur von H5 und H6

Tabelle 1: Charakterisierung der Hydrolyseprodukte

Polymer	Molmasse $M_w^a)$	$\eta^b)$	Verhältnis
	g mol^{-1}	$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	DADMAC:NMVA
H5	260.000	87	0:1
H6	248.000	33	47:53

a) gemessen durch Gelpermeationschromatographie

b) gemessen bei 30° in 0,5N NaCl

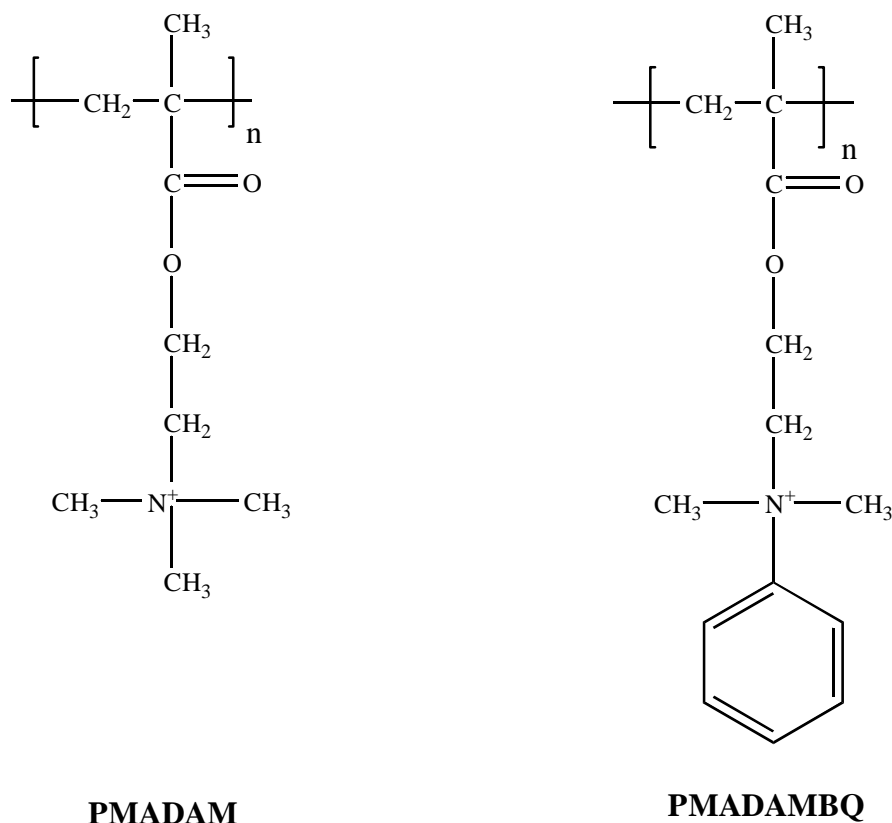


Abbildung 14: Struktur von MADAM und MADAMBQ

Tabelle 2: Charakterisierung der Homopolymere von MADAM und MADAMBQ

Polymer	Molmasse M_w^a	Verhältnis M:MBQ	η^b	M_n^c 10^{-3}
	g mol^{-1}			
PMADAM/ PM	340.000	1:0	61	270
PMADAM/ PM	3.100.000	1:0	450	>2000
PMADAMBQ/ PMBQ	880.000	0:1	53	530
PMADAMBQ/ PMBQ	8.000.000	0:1	334	>2000

a) gemessen durch Gelpermeationschromatographie

b) gemessen bei 30° in 0,5N NaCl

c) gemessen durch Membranosmometrie

Tabelle 3: Charakterisierung der Copolymere von MADAM und MADAMBQ

Polymer	Molmasse M_w ^{a)} g mol ⁻¹	Verhältnis M:MBQ	η ^{b)} cm ³ g ⁻¹	M_n ^{c)} 10 ⁻³ g mol ⁻¹
P(MADAM-co-MADAMBQ)/ CPMs	515.000	48:52	58	740 ^{d)}
P(MADAM-co-MADAMBQ)/ CPMs	4.300.000	50:50	360	>2000
P(MADAM-co-MADAMBQ)/ CPMb	770.000	50:50	115	
P(MADAM-co-MADAMBQ)/ CPMs 1:3	660.000	24:76	62	
P(MADAM-co-MADAMBQ)/ CPMs 1:3	4.100.000	23:77	285	>2000

a) gemessen durch Gelpermeationschromatographie

b) gemessen bei 30° in 0,5N NaCl

c) gemessen durch Membranosmometrie

d) Assoziatbildung

4.1.3 Weitere Substanzen

Das verwendete Bariumtitanat wurde freundlicherweise von der Firma Siemens zur Verfügung gestellt. Alle Dispersionen und Lösungen wurden mit bidestillierten Wasser hergestellt. Sämtliche zusätzlich verwendeten Chemikalien sind vom höchsten kommerziell erhältlichen Reinheitsgrad und wurden ohne weitere Reinigung verwendet.

4.2 Versuchsdurchführungen

4.2.1 Adsorptionsisothermen

Bei der Ermittlung der Adsorptionsisothermen werden 7,5 ml einer Polymerlösung mit 2,5 ml einer 1 g l^{-1} Silikasuspension versetzt und kurz geschüttelt. Es wurde eine definierte Konzentration an NaCl und der pH-Wert (je nachdem mit HCl oder NaOH) eingestellt. Kalibrierlösungen werden statt mit Silikasuspension mit 2,5 ml Wasser aufgefüllt. Da die adsorbierten Mengen mit der Differenzmethode bestimmt werden, müssen die Polymerkonzentrationen jeweils so eingestellt werden, daß die Konzentrationen im Überstand im Bereich von $0\text{-}3,0 \text{ mg l}^{-1}$ liegen. Es wurden jeweils vier Kalibrierlösungen im Bereich von $0,5$ bis $2,0 \text{ mg l}^{-1}$ hergestellt. Die Proben wurden 12 Stunden bei Raumtemperatur thermostatisiert und mit einer Labofuge von Haereus abzentrifugiert. Die Polymerkonzentration in der überstehenden Lösung wird anhand der durch lineare Regression erhaltenen Kalibriergeraden ermittelt. Durch Subtraktion der ermittelten Konzentration von der eingesetzten Konzentration kann die adsorbierte Polymermenge Γ erhalten werden (Gleichung 4-35). Die Division durch die spezifische Oberfläche der Silikapartikeln ergibt die adsorbierte Menge Γ' pro m^2 :

$$\Gamma(\text{g g}^{-1}) = \frac{c_0 - c}{c_s}; \quad \Gamma'(\text{g m}^{-1}) = \frac{\Gamma}{O_{\text{spez.}}} \quad (4-35)$$

c_0 ist die eingesetzte Konzentration an Polyelektrolyt, c die im Überstand bestimmte Konzentration und c_s die eingesetzte Konzentration an Silika.

Die Konzentrationsbestimmung der Polyelektrolyte mit hoher Ladungsdichte erfolgt mit der Methode der Polyelektrolyttitration (PE-Titration) nach Horn⁵⁷. Es wird mit einer Kalium-Polyvinylsulfat (KPVS)-Lösung titriert. Als Indikator wird o-Toluidinblau verwendet. Das zugegebene KPVS bildet zunächst mit dem zu untersuchenden Polykation einen Polyelektrolytkomplex. Nachdem das gesamte Polykation verbraucht ist, bildet das überschüssige KPVS einen Komplex mit dem vorher freien o-Toluidinblau. Dadurch nimmt das Maximum der Absorptionsbande des freien o-Toluidinblaus bei 630 nm zugunsten eines Maximums der Absorptionsbande des mit Polyanion gebundenen o-Toluidinblaus bei 520 nm ab. Der Endpunkt der Titration wird photometrisch mit dem UV/VIS-Spektrometer Cary3 der Firma Varian bei 630 nm

bestimmt. Mit dieser Methode ist eine genaue Bestimmung sehr geringer Konzentrationen von MADAM und MADAMBQ mit einer Nachweisgrenze von $c_{PE}=10^{-4} \text{ g l}^{-1}$ möglich. Es werden jeweils 2 ml Polykationenlösung vorgelegt, mit 30 μl Indikator versetzt und mit einer $0,01 \text{ g l}^{-1}$ KPVS-Lösung in 5 μl -Schritten titriert.

Ab einer Salzkonzentration von $c_{\text{NaCl}} \geq 0,01 \text{ M}$ ist die PE-Titration gestört, da die Salzionen mit der Bildung des Polyelektrolytkomplexes und des Farbstoffkomplexes konkurrieren. Um die Ionenstärke zu reduzieren, werden die Lösungen in sauer konditionierten Schläuchen dialysiert. Das Verfahren ist bei Rehmet⁵⁸ beschrieben. Die Konzentrationsbestimmung mit Hilfe der PE-Titration ist mit einem Fehler von $0,1 \text{ mg l}^{-1}$ sehr genau, da aber eine Vielzahl von Arbeitsschritten vorausgeht, insbesondere bei der Dialyse, ist mit einem Fehler von bis zu 10% zu rechnen.

Bei den MADAMBQ-Homopolymeren wurde die Konzentration mit Hilfe der UV-Absorption des Benzylrestes bei 230 nm bestimmt. Bei dieser Wellenlänge werden zunächst die Kalibrierlösungen und dann die Proben vermessen. Bei hohen Ionenstärken ist in diesem Wellenlängenbereich die Absorption der wässrigen Lösungen sehr hoch, so daß die Fehler der Methode groß werden. Deshalb wurden die Lösungen mit einer Ionenstärke $c_{\text{NaCl}} \geq 0,01 \text{ M}$ wie oben beschrieben dialysiert. Da bei den Copolymeren der Anteil der UV-aktiven Seitenkette und damit die effektive Konzentration abnimmt, wurden die adsorbierten Mengen der Copolymeren mit der PE-Titration bestimmt.

4.2.2 Bestimmung des Diffusionskoeffizienten mit der PCS

Die Diffusionskoeffizienten der Partikeln werden mit einem Photonenkorrelationspektrometer der Firma Malvern Instruments, ausgestattet mit einem Autokorrelator Modell 4700 und einem 2 W-Argon-Ionen Laser der Firma Spectraphysics, bei 25°C und einem Streuwinkel von 90° bestimmt. Die verwendeten Meßprogramme sind bei Adolph⁵⁶ beschrieben. Der Meßfehler der Methode liegt bei 1%. Um den Diffusionskoeffizienten bei 0° zu ermitteln, wird der Beobachtungswinkel variiert und die Auftragung des Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von $\sin^2(\theta/2)$ gegen $\theta \rightarrow 0$ extrapoliert.

Um den Diffusionskoeffizienten der blanken Silikapartikeln zu ermitteln, werden 2 ml einer 50 mg l^{-1} Silikasuspension in eine Küvette gefüllt und 2 Minuten im Wasserbad des Meßgerätes bei 25°C thermostatisiert. Es werden acht Einzelmessungen des Diffusionskoeffizienten im Manual Mode des Steuerprogramms „Autosizer-IIc“ der Firma Malvern Instruments durchgeführt und der Mittelwert gebildet. Diese Kontrollmessung wird täglich sowohl zur Überprüfung der Beschallung der Silikasuspension, als auch der Justage des Photonenkorrelationsspektrometers durchgeführt.

Die Aggregation der blanken und polykationenbelegten Partikeln d.h. Koagulation und Flockung wird mit der Photonenkorrelationsspektrometrie (PCS) verfolgt. Der gemessene mittlere Diffusionskoeffizient ist ein Maß für den Aggregationszustand. Bei den Flockungsexperimenten mit Salzzusatz wird 1 ml einer 100 mg l^{-1} Silikasuspension vorgelegt und dazu 1 ml einer Polyelektrolytlösung bestimmter Ionenstärke gegeben. Um optimale Durchmischung zu erreichen, wird die Pipettenspitze auf dem Boden der Küvette aufgesetzt und die Lösung schnell eingespritzt. Anschließend wird die Suspension im Meßgerät 2 Minuten thermostatisiert und das Meßprogramm gestartet. Als Maß für den Flockungszustand wird der Diffusionskoeffizient bei 90° nach 40 Minuten bestimmt.

4.2.3 Bestimmung der hydrodynamischen Schichtdicken mit der PCS

Zur Bestimmung der hydrodynamischen Schichtdicken im stabilisierten, nicht-aggregierten Zustand wird 1 ml einer 100 mg l^{-1} Silikasuspension vorgelegt und schnell 1 ml einer Polyelektrolytlösung bestimmter Ionenstärke zugegeben. Der Diffusionskoeffizient der belegten Silikapartikeln wird eine Stunde nach der Belegung bei verschiedenen Streuwinkeln gemessen und auf einen Streuwinkel $\theta \rightarrow 0$ extrapoliert. Mit Hilfe des Einstein-Stokes Gesetzes wird daraus der hydrodynamische Radius der Partikeln berechnet. Durch Subtraktion des hydrodynamischen Radius der unbelegten Partikeln erhält man die hydrodynamische Schichtdicke. Der auftretende Fehler liegt bei 20-30%.

Zur Berechnung des hydrodynamischen Partikelradius aus dem Diffusionskoeffizienten werden bei den unbelegten Silika-Suspensionen für den Brechungsindex und die Viskosität die Werte des reinen Lösungsmittels Wasser ($n = 1,332$; $\eta = 0,8905$)

verwendet. Dies ist auch bei verdünnten Polymerlösungen zulässig und kann nach Bauer⁵⁹ auch für die hier vorliegenden Konzentrationen verwendet werden.

4.2.4 Bestimmung des zeitlichen Flockungsverhaltens der polyelektrolyt-belegten Silikapartikeln in Abhängigkeit von der Zugabereihenfolge der Komponenten Silika, Salz und Polyelektrolyt

Bei allen bisher vorgestellten Flockungsuntersuchungen wurde in verdünnter Suspension mit einem Feststoffgehalt von 50 mg l^{-1} gearbeitet. Ob es bei diesen geringen Feststoffgehalten eine Abhängigkeit von der Zugabereihenfolge der Komponenten Silika, Salz und Polyelektrolyt gibt, wurde geprüft.

Ferner wurden dieselben Untersuchungen bei einem Feststoffgehalt von 400 mg l^{-1} durchgeführt. Da der für die PCS gültige Meßbereich für verdünnte Suspensionen bei diesen Untersuchungen bewußt nicht eingehalten wurde, können diese Ergebnisse nur qualitativ gewertet werden. Unter der Voraussetzung, daß die Fehler bei allen Messungen im gleichen Bereich liegen, können allerdings aus diesen Daten Einfluß-tendenzen der Zugabereihenfolge abgeleitet werden.

Für diese Untersuchungen wurden jeweils zwei der Komponenten (1. und 2.) vorgelegt und die dritte (3.) zugegeben. Bei der Vorlage von Salz und Polyelektrolyt bzw. Silika und Polyelektrolyt sind diese Suspensionen stabil und es wird vor der Zugabe der dritten Komponente 5 min gewartet. Bei der Vorlage von Silika und Salz würde eine instabile Suspension resultieren, so daß die dritte Komponente, der Polyelektrolyt (PE), unverzüglich zugegeben werden muß.

4.2.5 Bestimmung des Zetapotentials der Partikeln mit der Elektrophorese

Für die Bestimmung der elektrophoretischen Mobilität der Partikeln werden 5 ml einer $0,1 \text{ g l}^{-1}$ Silikasuspension vorgelegt und mit 5 ml einer Polyelektrolytlösung oder einer Mischung aus Polyelektrolyt- und Salzlösung versetzt. Nach 15 Minuten wird die Suspension mit Hilfe einer Spritze in die Meßzelle des Zetamasters der Firma Malvern Instruments eingebracht. Es werden 30 Messungen durchgeführt und der Mittelwert gebildet. Die elektrophoretische Mobilität hat einen Fehler von $\pm 0,5 \text{ (}\mu\text{m/s)/(V/cm)}$.

Das Zetapotential wird mit Hilfe der Henry-Gleichung 3-32 für $f(\kappa a)$ errechnet. Bei niedrigen Zetapotentialen $\zeta < 50$ mV ist der Fehler kleiner als 10%, bei höheren Zetapotentialen kann der Fehler nach Lyklema bei einem Faktor von 2 liegen⁶⁰.

4.2.6 Anfertigung rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen von polymerbelegten und unbelegten Silikapartikeln

Für die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wird eine Silikasuspension, mit den gewünschten Konzentrationen an Polymer und Salz und dem Feststoffgehalt von 10 mg l^{-1} hergestellt. Nach einer Stunde werden $0,3 \text{ ml}$ der Suspension entnommen und auf einem Anodisk-Filter mit einer Porengröße von 100 nm der Firma Whatman aufgebracht und bei geringem Unterdruck abgesaugt. Enthält die Suspension Salz, wird der belegte Filter noch mit Wasser gewaschen, damit keine Salzkristalle gebildet werden. Die geringe Porengröße und die Gleichmäßigkeit der Porenverteilung der eingesetzten Filter verhindert Saugströme des Lösungsmittels. Nachdem die Proben über Nacht bei 30°C getrocknet wurden, werden die Filterpapiere mit Hilfe von Lötsilber auf einem Objektträger aufgeklebt, mit diesem leitend verbunden und anschließend werden die Proben mit Gold bedampft.

4.2.7 Änderungen der Versuchsdurchführungen bei Verwendung von BaTiO_3

Alle Untersuchungen wurden im Prinzip analog zur Verwendung von Silika wie oben beschrieben durchgeführt. Da die unbelegten Bariumtitanatpartikeln bei Feststoffgehalten von 1 g l^{-1} bereits aggregieren, wurde der Feststoffgehalt der Stammlösung auf nur $0,2 \text{ g l}^{-1}$ eingestellt. Ferner wurden die Zetapotentiale und die Diffusionskoeffizienten bei einem Feststoffgehalt von 10 mg l^{-1} bestimmt.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Charakterisierung des gefällten Silika

Tabelle 4 enthält die Diffusionskoeffizienten D_{90} und D_0 bei einem Streuwinkel von 90° und 0° , d_{90} und d_0 sind die entsprechenden Durchmesser der Partikeln, die sich mit dem Einstein-Stokes-Gesetz errechnen lassen. Ferner ist der Durchmesser d_{UZ} angegeben, der mit der analytischen Ultrazentrifuge ermittelt wurde. Die Dichte ρ der Silikapartikeln wurde von H. Adolph⁵⁶ gemessen. Die Extrapolation der Diffusionskoeffizienten auf den Steuwinkel $\theta=0$ ergibt den Diffusionskoeffizienten D_0 und damit den echten hydrodynamischen Durchmesser d_0 (Abbildung 15).

Tabelle 4: Charakterisierung der Silikapartikeln

D_{90}	D_0	d_{90}	d_0	d_{UZ}	Polydispersität	ρ
$10^{12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	$10^{12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	nm	nm	nm	%	g cm^{-3}
3,45	3,19	142	155	115	7	2,05

Der mit der PCS bestimmte Durchmesser d_0 liegt mit 155 nm deutlich über dem Durchmesser d_{UZ} von 115 nm, der mit Hilfe der analytischen Ultrazentrifuge bestimmt wurde. Dieser Unterschied kann durch die Größenverteilung der Partikeln und ihre unterschiedliche Gewichtung bei den beiden Methoden erklärt werden, die bei der PCS zu einem sehr hohen Mittelwert der Partikelgrößen führt. Große Partikeln werden sehr viel stärker gewichtet als kleine. Bei der analytischen Ultrazentrifuge erfolgt die Auswertung der UV-Scans am 50%-Punkt⁶¹, an dem größere Partikeln z.T. bereits sedimentiert sind, so daß bei dieser Methode die kleineren Partikeln stärker berücksichtigt werden. Damit resultiert bei der Größenbestimmung mit der PCS ein höherer Durchmesser als bei der analytischen Ultrazentrifuge.

Unter der Annahme von sphärischen Partikeln mit einer glatten Oberfläche ergibt sich mit Gleichung 5-36 aus dem Durchmesser d_0 und der Dichte ρ der Silikapartikeln eine spezifische Oberfläche von $18,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

$$O_{\text{spez.}} = \frac{O}{m} = \frac{4\pi r^2}{\rho V} = \frac{4\pi r^2}{\rho \frac{4\pi r^3}{3}} = \frac{3}{\rho r} \quad (5-36)$$

Silika ist im pH-Bereich von 2 bis 4 ungeladen. Mit steigendem pH-Wert nimmt die Oberflächenladungsdichte zu und erreicht bei pH 5,8 nach Healy⁶² einen Wert von $-0,05 \text{ C m}^{-2}$. Mit dem Ladungspartikeldetektor wurde für die vorliegende Silikaprobe von Frau Dr. Schwarz⁶³ am IPF in Dresden ein Wert von $-0,07 \text{ C m}^{-2}$ gemessen. Der von Frau Dr. Bauer⁵⁹ durch pH-Titration gemessene Wert von $-0,007 \text{ C m}^{-2}$ liegt demgegenüber wesentlich zu niedrig. Dies lässt sich auf die unzureichende Genauigkeit und die Fehlergrenze dieser Methode bei derart niedriger Oberflächenladung in diesem pH-Bereich zurückführen. Auf einer dehydratisierten, aber vollständig hydroxilierten Silikaoberfläche wird eine Hydroxylgruppendichte von 4-5 Hydroxylgruppen pro nm^2 angenommen⁶⁴⁻⁶⁷.

Das zweite Moment μ_2 der Autokorrelationsfunktion (Gleichung 3-24) und die Winkelabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten (Gleichung 3-25) sind ein Maß für die Polydispersität der Suspension. In Abbildung 15 ist der Diffusionskoeffizient in Abhängigkeit vom Streuwinkel θ dargestellt. Der Diffusionskoeffizient wurde durch lineare Regression auf einen Streuwinkel $\theta=0$ extrapoliert.

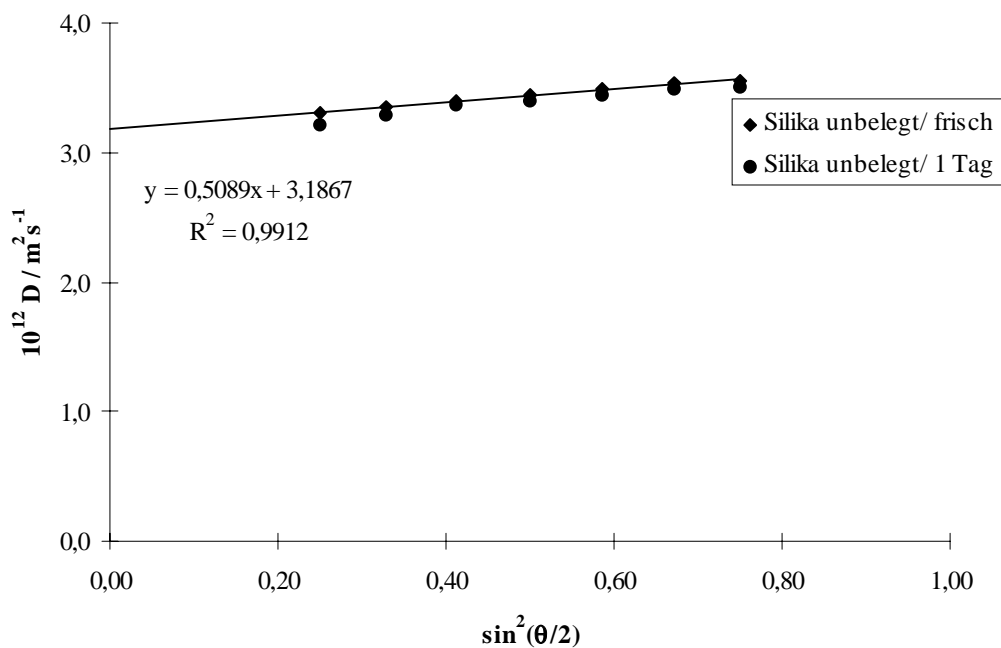


Abbildung 15: Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von unbelegtem Silika ohne Salzzusatz vom Streuwinkel θ

Ein Vergleich zwischen einer frisch bereiteten Probe mit einer Probe, die einen Tag alt ist, ergibt keinen Unterschied. Dies zeigt, daß die Suspension über diesen Zeitraum stabil ist. Das zweite Moment beträgt 7% bei einem Streuwinkel von 90° . In der direkten Darstellung der Partikeln im Rasterelektronenmikroskop (Abbildung 16) erkennt man, daß es sich weitgehend um sphärische, monodisperse Partikeln handelt, die überwiegend als Einzelpartikeln vorliegen.

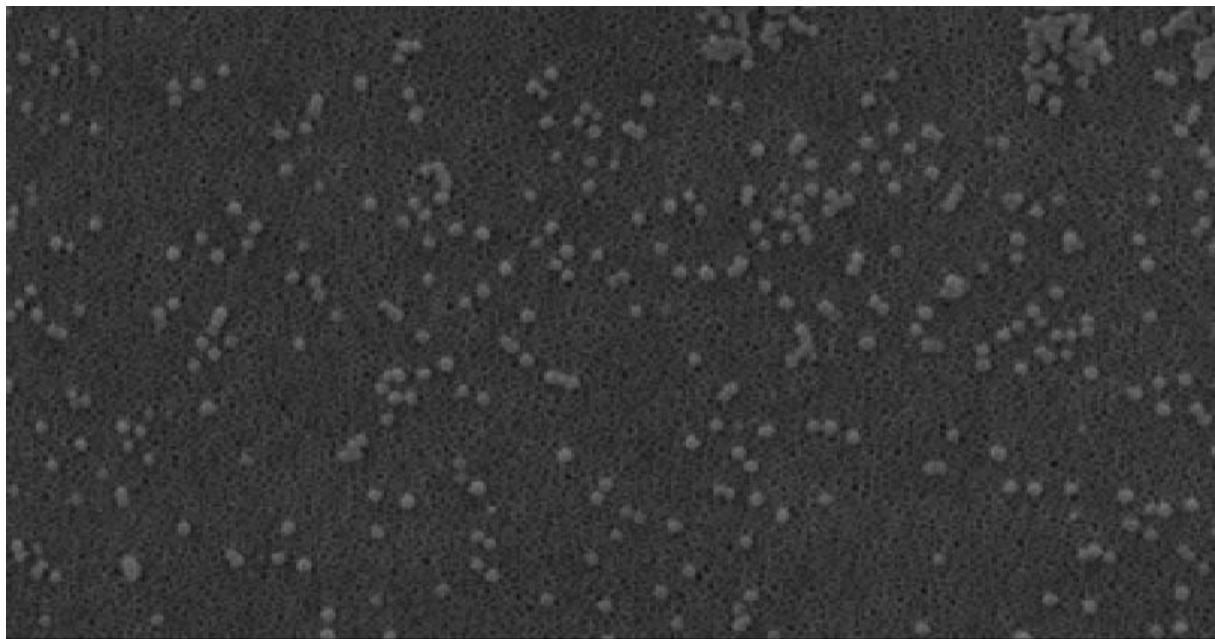


Abbildung 16: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Silika ohne Polymer- und Salzzusatz

In Abbildung 17 ist der Diffusionskoeffizient D_{90} des unbelegten Silikas in Abhängigkeit von der Salzkonzentration dargestellt. Der Diffusionskoeffizient nimmt zunächst mit steigender Ionenstärke leicht zu. Dies ist auf eine Kompression der elektrostatischen Doppelschicht zurückzuführen. Durch die Verlagerung der Scherebene zur Oberfläche folgen weniger immobilisierte Wassermoleküle der Partikelbewegung und der hydrodynamische Radius nimmt ab. Bei einer Ionenstärke von 0,001M bis 0,01M NaCl kann davon ausgegangen werden, daß die elektrostatische Doppelschicht weitgehend abgebaut ist¹² und damit der Diffusionskoeffizient einen Maximalwert erreicht. Ferner ist für den Anstieg des Diffusionskoeffizienten der Silikapartikeln mit zunehmender Ionenstärke der sogenannte „electrolyte-friction“-Effekt verantwortlich⁶⁸⁻⁷⁰. Während der Diffusion wird durch die Polarisation der

elektrostatischen Doppelschicht ein der Partikelbewegung entgegenwirkendes Potential aufgebaut. Dadurch wird das Partikel gebremst und es resultiert ein niedrigerer Diffusionskoeffizient. Dieser Effekt ist am stärksten ausgeprägt, wenn das Verhältnis von Partikelradius zu Debyelänge $\kappa a=1$ ist⁶⁹. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Silikapartikeln ist dies bei einer Gegenionenkonzentration von 10^{-5} M und entsprechend bei 10^{-5} M NaCl der Fall. Bei höheren Konzentrationen verringert sich dieser Effekt und der Diffusionskoeffizient nimmt zu.

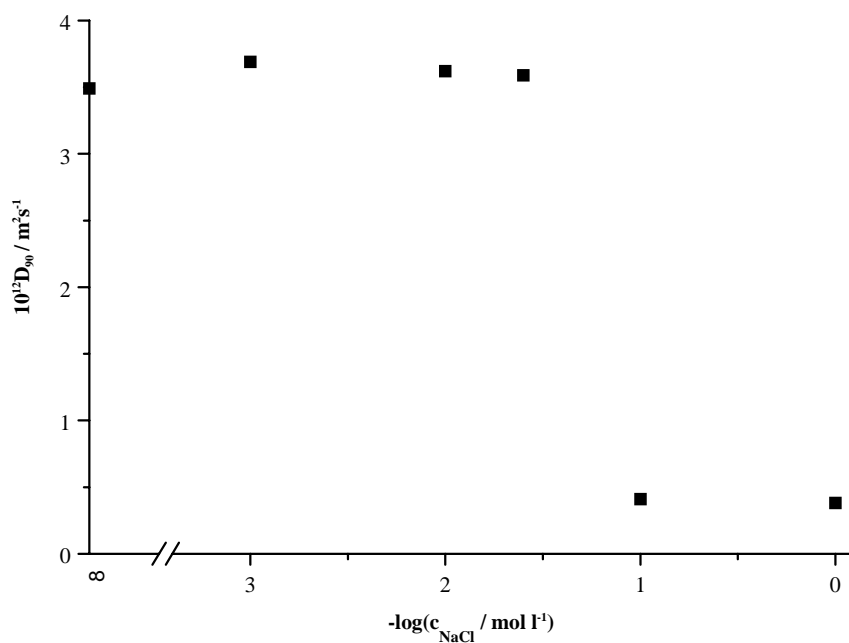


Abbildung 17: Diffusionskoeffizient des unbelegten Silikas in Abhängigkeit von der Salzkonzentration

Ab einer Salzkonzentration von 0,05 M NaCl (kritische Koagulationskonzentration an NaCl) nimmt der Diffusionskoeffizient sprunghaft ab, da durch die niedermolekularen Ionen die Oberflächenladungen des Silikas so stark abgeschirmt werden, daß die gegenseitige Abstoßung reduziert und Aggregate gebildet werden. Abbildung 18 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer in 1M NaCl geflockten Silikasuspension.

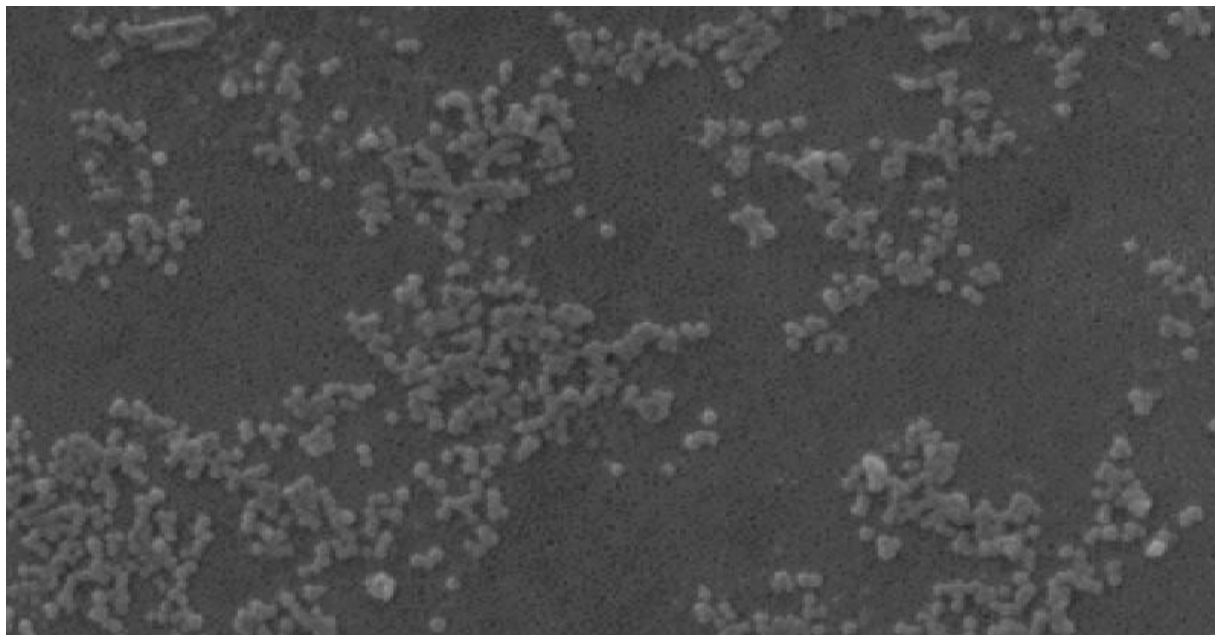


Abbildung 18: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Silika ohne Polymerzusatz in 1M NaCl

In Abbildung 19 ist das Zetapotential der unbelegten Silikapartikeln in Abhängigkeit von der Salzkonzentration dargestellt. In der Abbildung sind alle Messungen enthalten, die mit verschiedenen Silikaproben im Lauf von über zwei Jahren während der Dissertationszeit aufgenommen wurden. Die Fehler ergeben sich aus der Präparation, der Vorbehandlung und der Einwaagefehler der Komponenten.

Bei höherer Ionenstärke über 0,1 M NaCl kann das Zetapotential aufgrund einer zu großen Leitfähigkeit der Suspension nicht mehr bestimmt werden. Der Betrag des negativen Zetapotentials nimmt mit steigender Ionenstärke kontinuierlich ab. Dies ist auf die zunehmende Abschirmung der Oberflächenladung der Silikapartikeln zurückzuführen. Erfahrungsgemäß tritt Flockung auf, wenn der Betrag des Zetapotentials kleiner als 20 mV wird¹². Dies trifft auch auf die verwendeten, unbelegten Silikapartikeln zu, bei denen ab einer Salzkonzentration von 0,05 M NaCl Flockung eintritt.

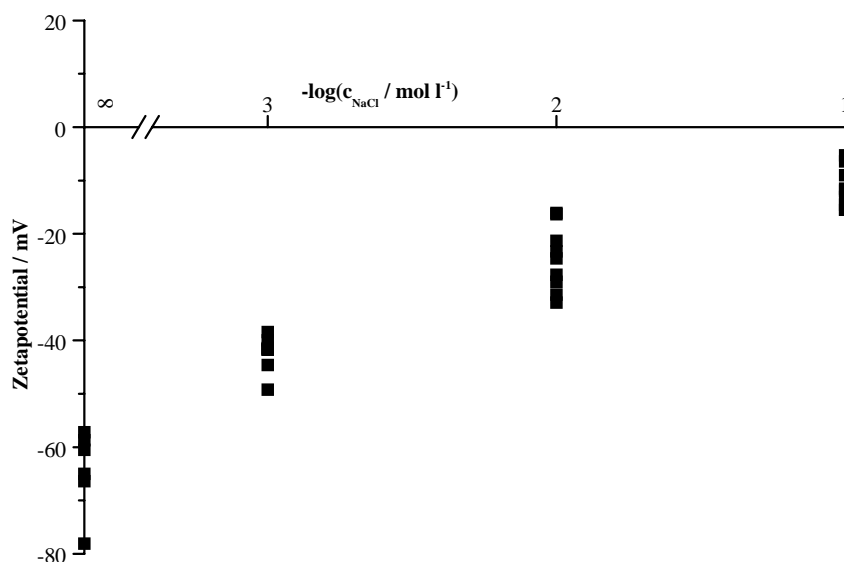


Abbildung 19: Zetapotential der unbelegten Silikapartikeln in Abhängigkeit von der Salzkonzentration

5.2 Adsorption der Polymere an Silika

Die Adsorptionsisothermen wurden bei Raumtemperatur, einer Silikakonzentration von $0,25 \text{ g l}^{-1}$ und sofern nicht anders angegeben bei pH 5,8 aufgenommen.

5.2.1 Ausgewählte Adsorptionsisothermen

In Abbildung 20 sind die Adsorptionsisothermen von PMADAM 3100 an Silika bei verschiedenen Ionenstärken dargestellt.

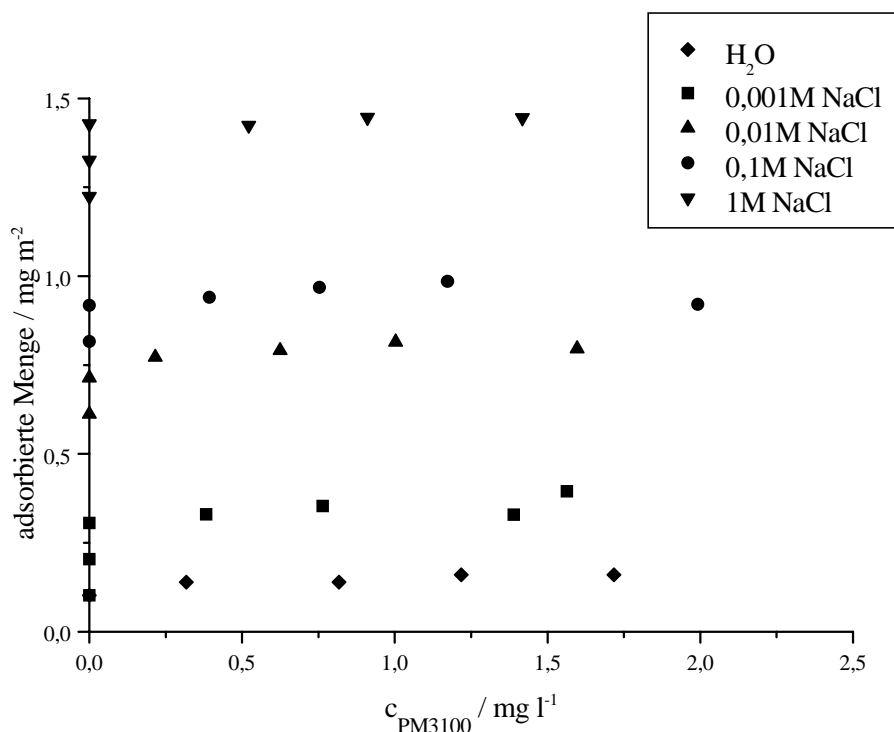


Abbildung 20: Adsorptionsisothermen von MADAM 3100 an Silika für verschiedene Salzkonzentrationen

Alle Adsorptionsisothermen sind vom Hochaffinitätstyp. Das heißt, daß bis zu einer bestimmten Konzentration an PMADAM 3100 das gesamte zugegebene Polymer auf der Silikaoberfläche adsorbiert und in der Bulkphase kein Polymer nachgewiesen werden kann. Diese Punkte der Adsorptionsisotherme liegen daher alle auf der Ordinate. Ab einer bestimmten Konzentration wird kein weiteres Polymer auf der Oberfläche adsorbiert, und der Überschuß wird in der Bulkphase nachgewiesen. Deshalb erreicht die Adsorptionsisotherme ein Plateau. Der steile Anstieg der

Isothermen kann durch die große elektrostatische und chemische Wechselwirkung zwischen der negativen Silikaoberfläche und dem positiven Polyelektrolyten erklärt werden.

Alle in dieser Arbeit untersuchten Polymere zeigen an Silika Adsorptionsisothermen vom Hochaffinitätstyp. Im folgenden werden die adsorbierten Plateaumengen diskutiert und vereinfacht als adsorbierte Mengen bezeichnet.

5.2.2 Adsorption der Hydrolyseprodukte H5 und H6

Abbildung 21 zeigt die adsorbierte Menge von H5 und H6 an Silika in Abhängigkeit von der Salzkonzentration. Die Plateauwerte der Hochaffinitätsisothermen steigen mit zunehmender Ionenstärke von $0,07 \text{ mg m}^{-2}$ in salzfreier Lösung bis zu $0,87 \text{ mg m}^{-2}$ in 1 molarer Natriumchloridlösung an. Die etwas geringeren adsorbierten Mengen von H5 sind auf die niedrigere segmentelle Molmasse des NMVA-Hydrolyseproduktes (57 g mol^{-1}) im Vergleich zu DADMAC (126 g mol^{-1}) zurückzuführen.

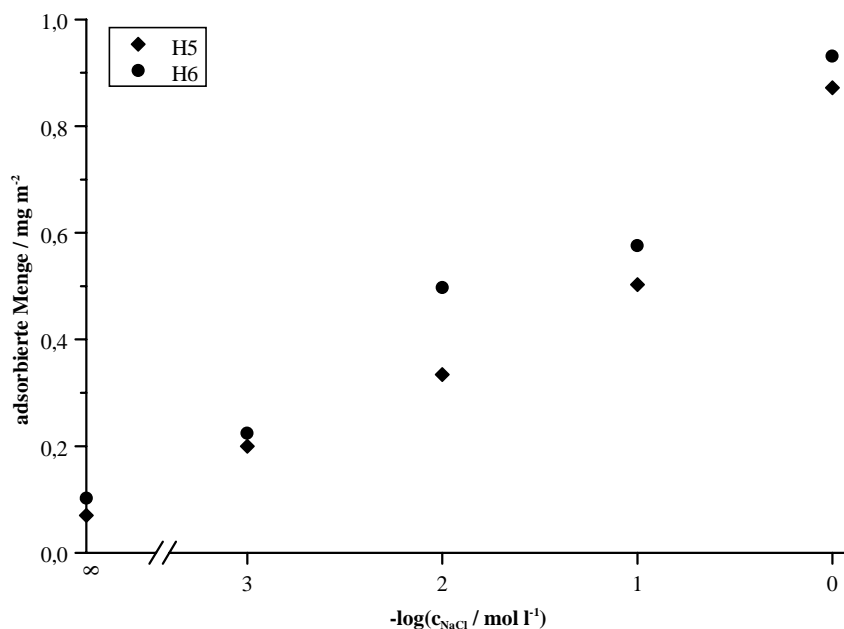


Abbildung 21: Adsorbierte Mengen von H5 und H6 in Abhängigkeit von der Salzkonzentration

Der starke Anstieg der adsorbierten Mengen mit steigender Salzkonzentration erfolgt aufgrund von Schlaufen- und Endenbildung, da eine zunehmende Abschirmung der Segmentladungen durch die niedermolekularen Ionen stattfindet. Bei niedrigen Ionenstärken wird die Adsorption von den elektrostatischen Wechselwirkungen dominiert. Die Makroionen nehmen aufgrund der attraktiven Oberflächen-Segment-Wechselwirkungen und der repulsiven Segment-Segment-Wechselwirkungen eine gestreckte, flach adsorbierende Konformation an. Daher wird bei niedriger Ionenstärke die

adsorbierte Menge eines Polyelektrolyten auf eine geladene Feststoffoberfläche überwiegend von der Ladungskompensation bestimmt³⁴. Mit zunehmender Ionenstärke werden sowohl die Segment-Segment-Repulsionen als auch die Oberflächenladung von den niedermolekularen Ionen abgeschirmt. Das Polymer knäult, es werden Schlaufen und Enden ausgebildet, wodurch die adsorbierten Mengen ansteigen.

Abbildung 22 zeigt die adsorbierten Mengen von H5 und H6 in Abhängigkeit vom pH-Wert. Die Plateaumengen der Hochaffinitätsisothermen steigen deutlich mit zunehmendem pH-Wert von ca. 0,07 mg m⁻² bei pH 5,8 bis 1,35 mg m⁻² bei pH 10,9 an. Die Ursachen sind in einer Zunahme der negativen Ladung der Silikaoberfläche⁶² und in einer Abnahme der Ladungsdichte des Polyelektrolyten zu suchen, da die NH-Gruppen zunehmend deprotoniert vorliegen. Beides führt synergistisch zu einer Zunahme der adsorbierten Menge.

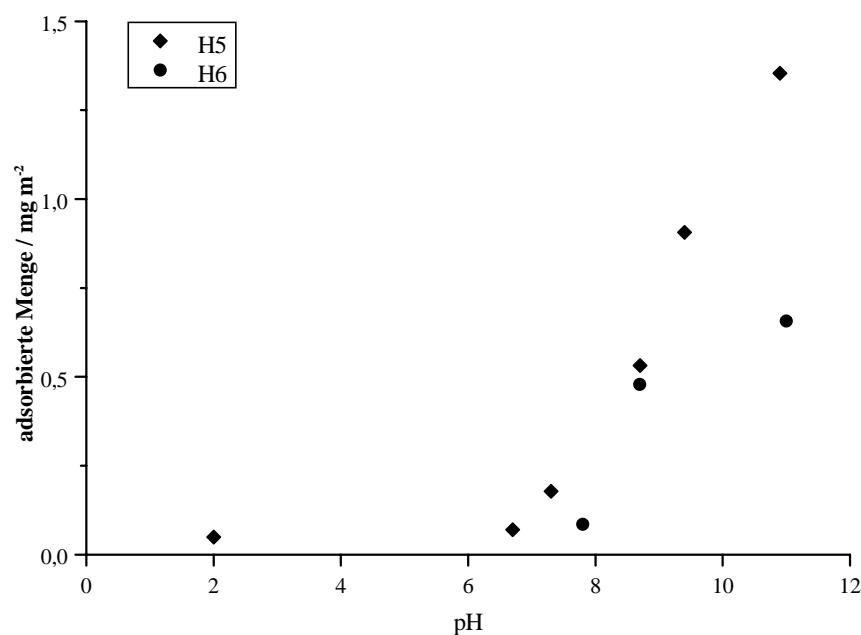


Abbildung 22: Adsorbierte Mengen von H5 und H6 in Abhängigkeit vom pH-Wert

5.2.3 Adsorption der MADAM- und MADAMBQ-Polymere

In 1M Natriumchloridlösung können für die MADAMBQ-Homopolymeren keine adsorbierten Mengen bestimmt werden, da aufgrund der schlechten Lösungsmittelgüte die Polymeren assoziieren und ausfallen. Durch PCS-Messungen erhält man für PMADAMBQ 340 einer Konzentration von $0,5 \text{ g l}^{-1}$ in 1M NaCl einen Durchmesser (d_{90}) von 380 nm. Für PMADAMBQ 8000 ergaben sich ein d_{90} von 2187 nm bei $0,5 \text{ g l}^{-1}$ und von 421 nm bei 5 mg l^{-1} . Die Zunahme der Durchmesser mit der Polymerkonzentration ist auf die oben erwähnte Assoziation zurückzuführen.

Zur besseren Vergleichbarkeit der Homopolymeren werden in Abbildung 23 adsorbierte Mengen als molare Segmentkonzentrationen diskutiert. Durch die höhere segmentelle Molmasse von MADAMBQ (248 g mol^{-1}) im Vergleich zu MADAM (172 g mol^{-1}) resultiert bei der in der Angabe in mg m^{-2} , die in der Literatur^{70,71} üblich ist, eine scheinbar höhere adsorbierte Menge an MADAMBQ.

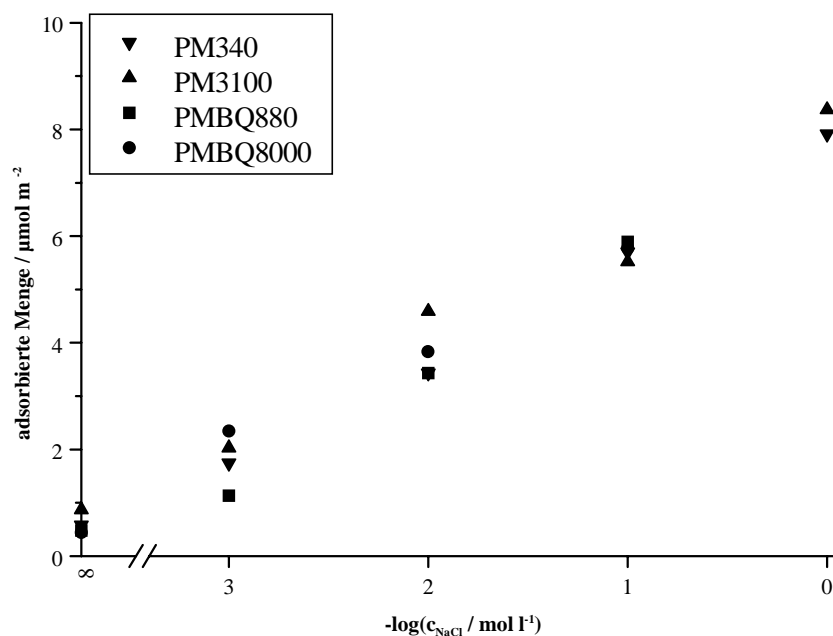


Abbildung 23: Adsorbierte Mengen der MADAM- und MADAMBQ-Homopolymeren in Abhängigkeit von der Salzkonzentration

Ein Mittelwert t-Test⁷² der adsorbierten Mengen in salzfreier Lösung bestätigt, daß sich die adsorbierten Plateaumengen nur innerhalb der Fehlergrenzen (Abbildung 23) unterscheiden. Dies läßt auf eine flache Auflage der Polymeren auf der Oberfläche schließen, wobei die treibende Kraft der Adsorption die Elektrostatik ist. Die adsorbierten Plateaumengen der MADAM-Polymere steigen mit zunehmender Salzkonzentration an. Sie nehmen von $0,44 \mu\text{mol m}^{-2}$ in salzfreier Lösung bis $8,37 \mu\text{mol m}^{-2}$ in 1 molarer Salzlösung zu (Abbildung 23). Der starke Anstieg ist auf Schlaufen- und Endenbildung aufgrund der reduzierten Segment-Segment-Repulsionen zurückzuführen. Bei der Adsorption der MADAM und MADAMBQ-Polymeren wird keine Abhängigkeit von der Hydrophobie des Restes beobachtet. Daraus läßt sich schließen, daß der Ersatz einer CH_3 -Gruppe durch einen Benzylrest nicht ausreicht, um die Dominanz der Elektrostatik gegenüber spezifischen Wechselwirkungen auszu-schalten, so daß auch bei hoher Elektrolytkonzentration gleiche Adsorptionsstrukturen auftreten.

Visuell könnte es sich bei der adsorbierten Menge von PMADAM 3100 in 0,01M Natriumchloridlösung um eine signifikante Abweichung handeln. Ein Mittelwert t-Test mit den gefundenen Standardabweichungen von kleiner 5% ergibt auch eine signifikante Abweichung von den anderen Mittelwerten. Wie aber bereits in Abschnitt 4.2.1 erwähnt, dürfte der Wert für die Standardabweichungen bei etwa 10% liegen. Ein t-Test ergibt in diesem Fall nur noch eine zufällige Abweichung. Insbesondere, da bei einer Ionenstärke von 0,1M Natriumchloridlösung keine signifikanten oder wahrscheinlichen Abweichungen der Mittelwerte zu finden sind, ist anzunehmen, daß es sich bei der leicht erhöhten adsorbierten Menge von PMADAM 3100 lediglich um einen Ausreißer handelt. Bis zu einer Ionenstärke von 1M Natriumchlorid kann bei den untersuchten Homopolymeren des MADAM keine Abhängigkeit von der Molmasse beobachtet werden. Da in 1M Natriumchloridlösung die adsorbierten Plateaumengen der MADAMBQ-Homopolymeren nicht bestimmt werden können, kann keine Aussage zu einer Abhängigkeit von der Molmasse getroffen werden.

Die Abbildungen 24 und 25 zeigen die adsorbierten Mengen der Homo- und Copolymeren von MADAM und MADAMBQ in Abhängigkeit von der Salzkonzentration. In Abbildung 24 werden die Polymere der niedrigeren Molmassen, PMADAM 340, PMADAMBQ 880 und P(MADAM-co.MADAMBQ) 515, und in Abbildung 25 die Polymere hoher Molmasse, PMADAM 3100, PMADAMBQ 8000 und P(MADAM-co.MADAMBQ) 4300, gegenübergestellt. In allen Fällen resultiert aus zunehmender Ionenstärke eine steigende adsorbierte Menge. Die adsorbierten Mengen sind in mg m^{-2} angegeben, da bei den Copolymeren nur eine mittlere segmentelle Molmasse berechenbar ist. Deshalb sind die adsorbierten Mengen von MADAMBQ aufgrund der höheren segmentellen Molmasse größer. Erwartungsgemäß ergibt sich für die Copolymeren eine adsorbierte Menge, die zwischen denen der Homopolymeren liegt (Abbildung 24 und 25).

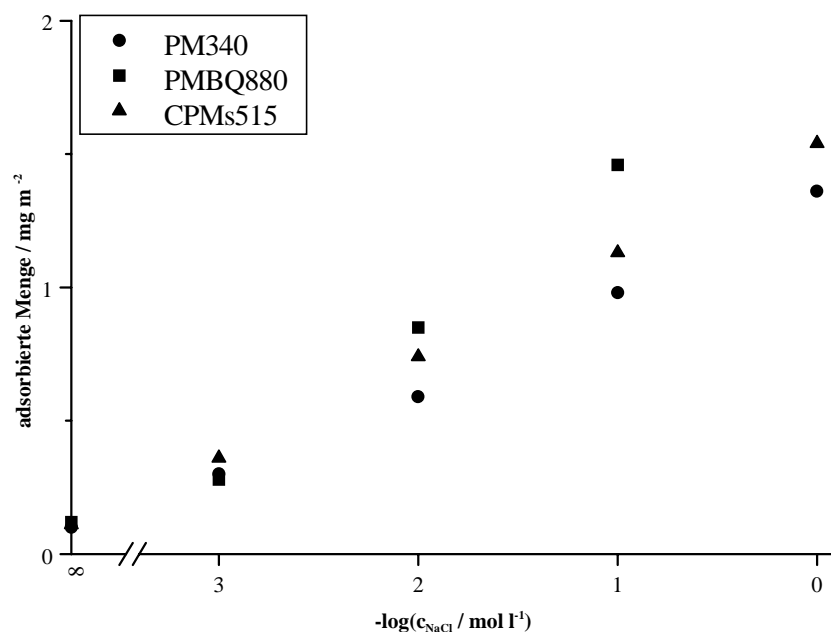


Abbildung 24: Adsorbierte Mengen der MADAM- und MADAMBQ-Polymeren niedriger Molmasse in Abhängigkeit von der Salzkonzentration

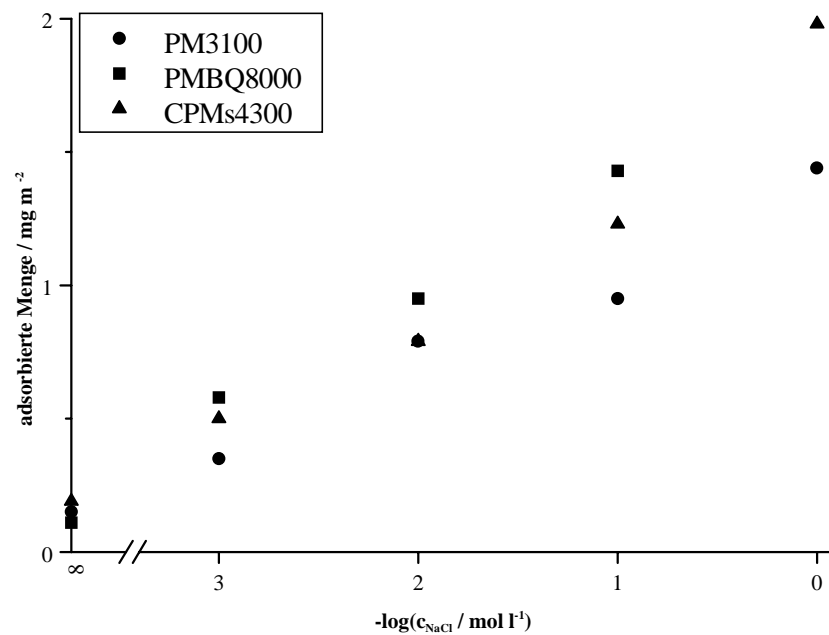


Abbildung 25: Adsorbierte Mengen der MADAM- und MADAMBQ-Polymeren hoher Molmasse in Abhängigkeit von der Salzkonzentration

In Abbildung 26 sind die adsorbierten Mengen der MADAM-co-MADAMBQ-Polymeren mit der Zusammensetzung 1:1 dargestellt. Die Copolymeren P(MADAM-co-MADAMBQ) 515 und 4300 sind statistisch, während Copolymer 770 ein Blockcopolymer ist. Die adsorbierten Mengen der Copolymeren steigen mit der Ionenstärke von 0,11 mg m⁻² in Wasser bis 1,98 mg m⁻² in 1M NaCl an. Bis zu einer Ionenstärke von 0,01M Natriumchloridlösung kann keine Abhängigkeit der adsorbierten Menge von der Molmasse beobachtet werden. Ab einer Ionenstärke von 0,1M wird ein Molmasseneffekt beobachtet. Mit steigender Molmasse steigen die adsorbierten Mengen an.

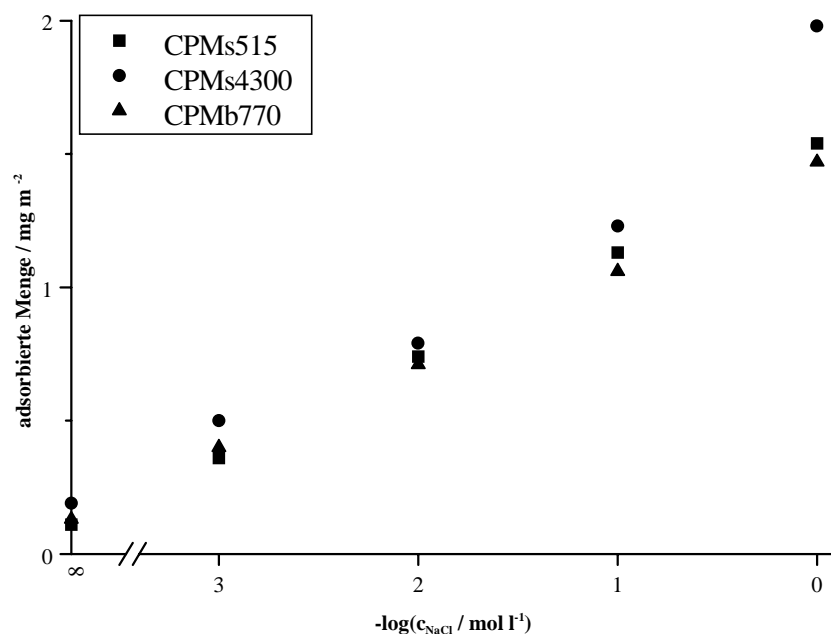


Abbildung 26: Adsorbierte Mengen der MADAM-co-MADAMBQ-Polymeren in Abhängigkeit von der Salzkonzentration

In Abbildung 27 sind die Molmassenabhängigkeiten der adsorbierten Mengen der verwendeten MADAM- und MADAMBQ-Polymeren für verschiedene Salzkonzentrationen dargestellt. Bei niedrigen Ionenstärken ändern sich die adsorbierten Mengen mit der Molmasse nur geringfügig, da die Polymeren in einer flachen Konformation adsorbieren. Wie bereits oben beschrieben kann bei einer Ionenstärke von 1M Natriumchloridlösung bei den 1:1 Copolymeren 515, 4300 und 770 ein Molmasseneffekt beobachtet werden.

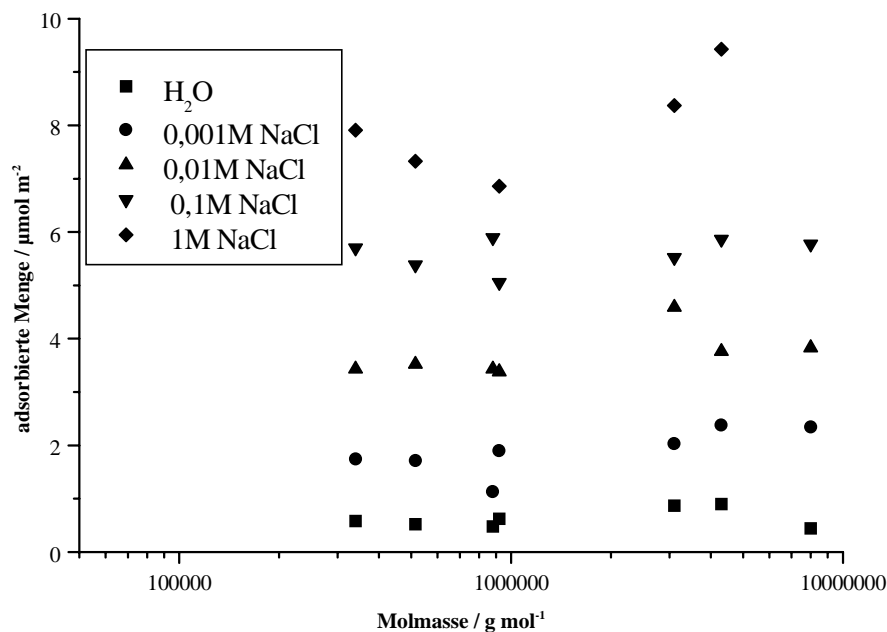


Abbildung 27: Adsorbierte Mengen der MADAM- und MADAMBQ-Polymeren in Abhängigkeit von der Molmasse

5.2.4 Vergleich der adsorbierten Ladungsmengen der verschiedenen Polyelektrolyten

Die adsorbierten Plateaumengen wurden für die verwendeten Polyelektrolyten in adsorbierte Ladungen in $C m^{-2}$ umgerechnet. In Wasser ergeben sich adsorbierte Ladungen von $0,06 C m^{-2}$ für PMADAMBQ 880 bis zu $0,08 C m^{-2}$ für PMADAM 3100. Entsprechende Werte ergeben sich auch für die anderen untersuchten Polykationen. Ein Vergleich mit den Ergebnissen der elektrophoretischen Mobilität (Kapitel 5.3) zeigt, daß der Anstieg des Zetapotentialbetrags im Umladungsbereich sehr steil ist und damit ein kleiner Fehler in der Bestimmung der adsorbierten Menge zu einem großen Fehler im zugeordneten Zetapotential führt. Da die Partikeln bei allen Polyelektrolyten umgeladen werden, wird postuliert, daß neben den dominanten elektrostatischen Wechselwirkungen spezifische, chemische Wechselwirkungen eine Rolle spielen. Mit zunehmender Ionenstärke steigen die berechneten adsorbierten Ladungen bis zu $0,90 C m^{-2}$ in 1M Natriumchloridlösung an. Sie entsprechen damit dem 10-fachen der Oberflächenladungsdichte des Silikas. Aufgrund der abgeschirmten Segmentladungen läßt sich dieser Überschuß mit Schlaufen- und Endenbildung erklären.

5.3 Zetapotentiale der polymerbelegten Silikapartikeln

In den im folgenden Kapitel dargestellten Graphen der Zetapotentiale der polymerbelegten Silikapartikeln, sind die adsorbierten Plateaumengen der Adsorptionsisothermen auf der Abszisse mit den jeweils zu den ausgefüllten Symbolen in der Kurve korrespondierenden, ungefüllten Symbolen eingetragen.

Die elektrophoretischen Mobilitäten wurden bei Raumtemperatur mit einer Silikakonzentration von $0,05 \text{ g l}^{-1}$ und bei pH 5,8 bestimmt.

5.3.1 Zetapotentiale der mit den Hydrolyseprodukten H5 und H6 belegten Silikapartikeln

5.3.1.1 Zetapotentiale der mit H5 belegten Silikapartikeln

In Abbildung 28 ist das Zetapotentiale der mit H5 belegten Silikapartikeln in Abhängigkeit von der eingesetzten Konzentration an H5 bei verschiedenen Salzkonzentrationen dargestellt. Das Zetapotentiale der unbelegten Silikapartikeln ist negativ und nimmt mit zunehmender Salzkonzentration von -78 mV in Wasser bis -13 mV in $0,1 \text{ M}$ Natriumchloridlösung ab. Bei höherer Ionenstärke kann das Zetapotentiale aufgrund der hohen Leitfähigkeit der Suspension nicht mehr bestimmt werden.

Durch die Belegung mit den positiv geladenen Polyelektrolyten nimmt der Betrag des Zetapotentials ab und durchläuft den Ladungsnullpunkt. Der isoelektrische Punkt wird in allen Salzkonzentrationen bei einer H5-Konzentration von $0,07 \text{ mg l}^{-1}$ erreicht. Bei weiter steigender Polyelektrolytkonzentration werden die Partikeln umgeladen und das nunmehr positive Zetapotentiale nimmt zu. Bei allen Ionenstärken erreicht das Zetapotentiale einen Plateauwert bei einer H5-Konzentration, die knapp unterhalb der Vollbelegung liegt (Vergleich mit den Punkten auf der Abszisse).

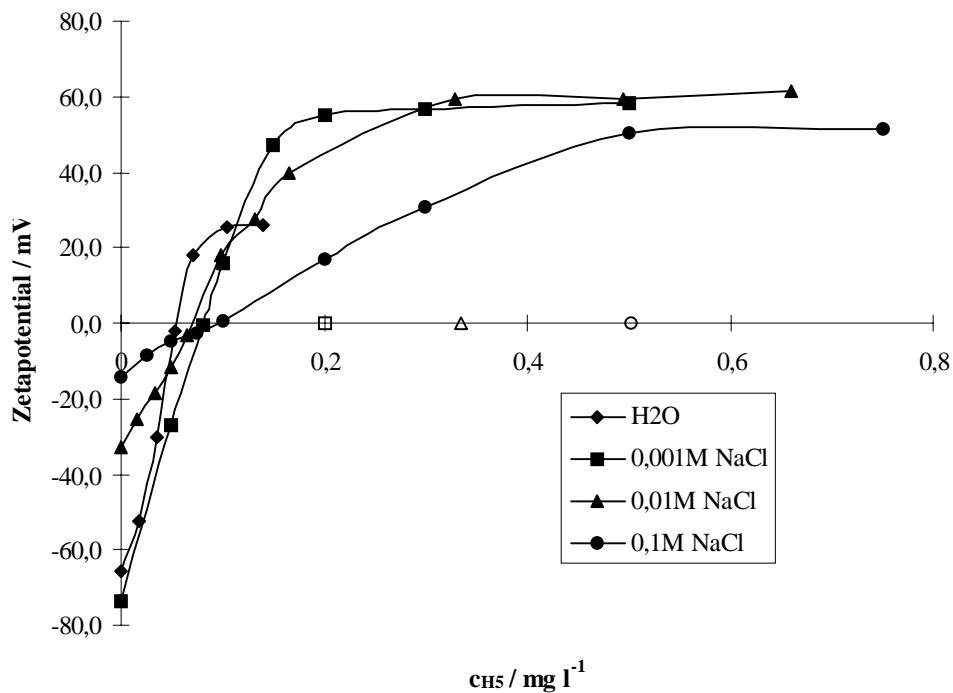


Abbildung 28: Zetapotential von Silika in Abhängigkeit der eingesetzten Konzentration an H5 bei verschiedenen Salzkonzentrationen

Bei allen Ionenstärken liegt der Nulldurchgang des Zetapotentials bei annähernd gleicher absoluter Konzentration -d.h. die Graphen der verschiedenen Salzkonzentrationen schneiden die Abszisse im gleichen Bereich. Daraus wird geschlossen, daß die Polyelektrolyten zunächst in flacher Auflage, also in Zügen, adsorbieren. Erst wenn alle Oberflächenplätze belegt sind, werden zunehmend mit steigender Salzkonzentration Schlaufen und Enden ausgebildet. Diese Überlegungen befinden sich im Einklang mit theoretischen Erkenntnissen³⁴.

Da mit steigender Salzkonzentration sich die adsorbierten Plateaumengen aufgrund der Ausbildung von Schlaufen und Enden erhöhen, nehmen auch die Plateauwerte der Zetapotentiale mit steigender Ionenstärke zu. Die Zunahme ist allerdings nicht für alle Elektrolytkonzentrationen gleich, da die Salzionen, die sich innerhalb der Schlaufen befinden, die Ladungen der Polyelektrolyte abschirmen und so den Plateauwert des Zetapotentials reduzieren. Daher steigen die Plateauwerte des Zetapotentials von 0,001M zu 0,01M Natriumchloridlösung nicht mehr so deutlich wie von Wasser zu 0,001M NaCl. Von 0,01M zu 0,1M Natriumchloridlösung nehmen die Plateauwerte

aufgrund der starken Abschirmung sogar wieder ab. In 0,1M Natriumchloridlösung ist zudem aufgrund der starken Abschirmung der Verlauf des Zetapotentials mit steigender Polymerkonzentration deutlich flacher als bei den niedrigeren Ionenstärken.

Da die Partikeln in allen Fällen umgeladen werden, ist zu postulieren, daß neben den elektrostatischen auch spezifische Wechselwirkungen beteiligt sein müssen.

5.3.1.2 Zetapotentiale der mit H6 belegten Silikapartikeln

In Abbildung 29 ist das Zetapotalential der mit H6 belegten Silikapartikeln in Abhängigkeit von der eingesetzten Konzentration an H6 bei verschiedenen Salzkonzentrationen dargestellt. Der Verlauf der Kurven ist denen des mit H5 belegten Silikas sehr ähnlich.

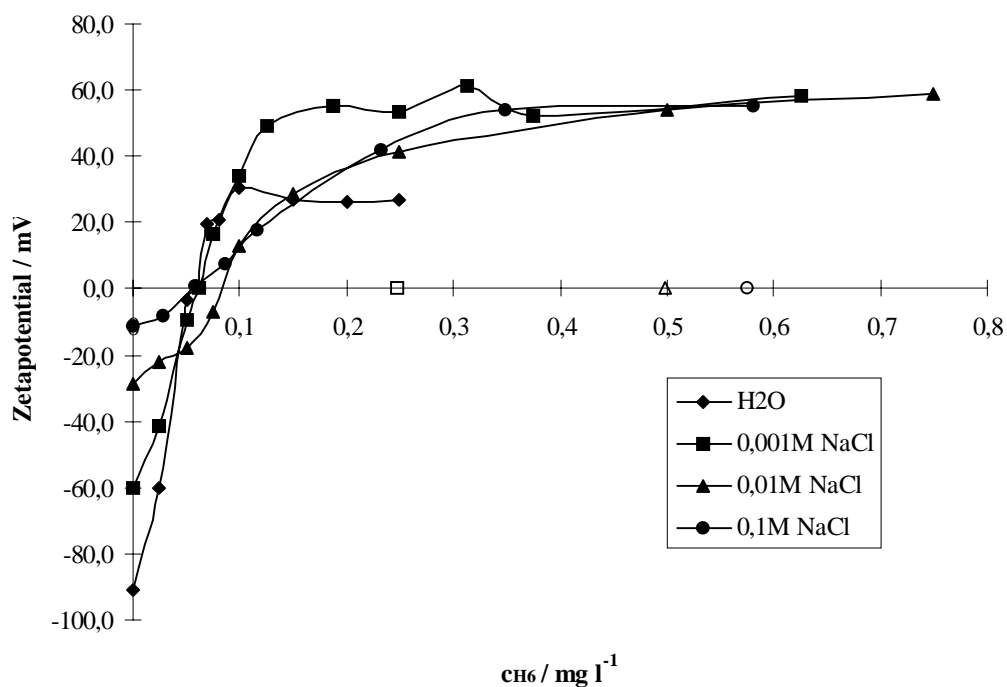


Abbildung 29: Zetapotalential von Silika in Abhängigkeit der eingesetzten Konzentration an H6 bei verschiedenen Salzkonzentrationen

Der isoelektrische Punkt wird bei der Belegung mit H6, unabhängig von der Salzkonzentration, bei der gleichen eingesetzten Konzentration von ca. $0,06 \text{ mg l}^{-1}$ erreicht. Er befindet sich damit zwar in dem Bereich, in dem auch bei Belegung von H5 der

isoelektrische Punkt erreicht wird, aber er liegt etwas unterhalb. Unter der Annahme, daß die Polymeren in diesem Bereich in Zügen adsorbieren, und das Zetapotential daher von der adsorbierten Menge bestimmt wird, werden die isoelektrischen Punkte im gleichen Bereich erwartet. Da das H6 aber, im Vergleich zu H5, die etwas höhere durchschnittliche segmentelle Molmasse hat, sollte der isoelektrische Punkt der H6-belegten Partikeln bei etwas höherer absoluter Konzentration (in mg l^{-1}) liegen. Erklärt werden kann diese Diskrepanz durch die permanente Ladung des DADMACs im Vergleich zum NMVA, das eine vom pH-Wert abhängige Ladung trägt. So sind bei dem schwachen Polyelektrolyten, bei dem untersuchten pH-Wert von 5,8, nicht alle Monomereinheiten deprotoniert und geladen. Damit muß insgesamt mehr Polymer adsorbiert werden, um die Oberflächenladung der Silikapartikeln auszugleichen.

5.3.2 Zetapotentiale der mit PMADAM belegten Silikapartikeln

In Abbildung 30 ist das Zetapotential der mit PMADAM 340 belegten Silikapartikeln in Abhängigkeit von der eingesetzten Konzentration an PMADAM 340 bei verschiedenen Salzkonzentrationen bis 0,1M NaCl dargestellt. Bei höheren Ionenstärken kann das Zetapotential aufgrund einer zu großen Leitfähigkeit der Suspension nicht mehr bestimmt werden.

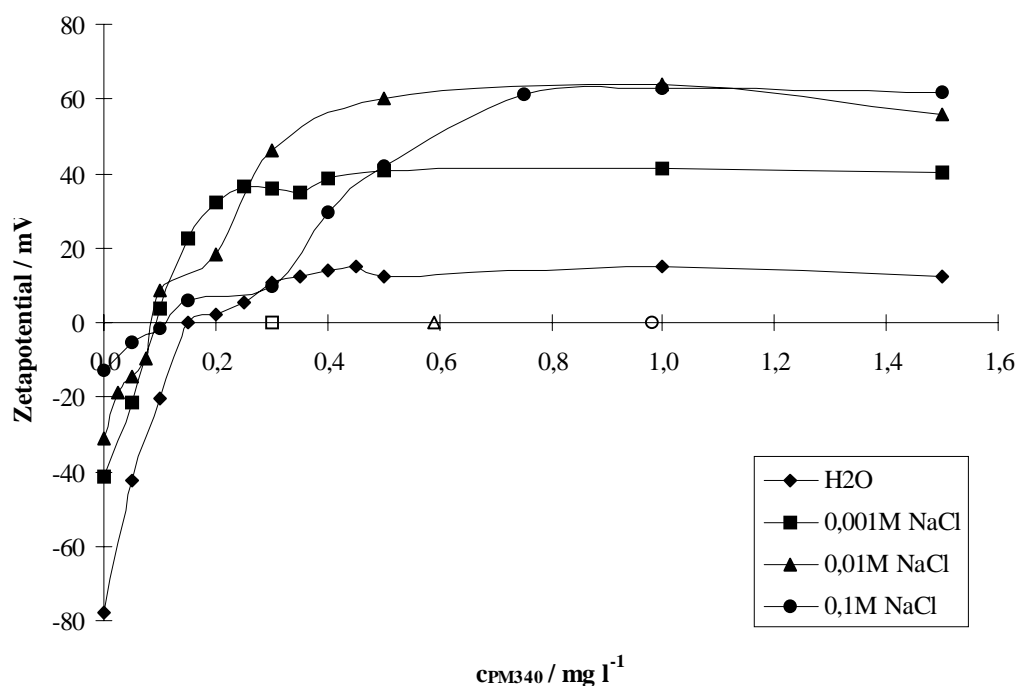


Abbildung 30: Zetapotential von Silika in Abhängigkeit der eingesetzten Konzentration an PMADAM 340 bei verschiedenen Salzkonzentrationen

Wie schon bei den mit den Hydrolyseprodukten belegten Partikeln nimmt der Wert des anfangs negativen Zetapotentials mit steigender PMADAM 340-Konzentration ab. Der isoelektrische Punkt wird bei allen untersuchten Salzkonzentrationen bei ungefähr 0,13 mg l⁻¹ erreicht. Mit weiter steigender Polyelektrolytkonzentration wird umgeladen und das Zetapotential nimmt zu, bis es bei Vollbelegung der Partikeln seinen Plateauwert erreicht. Aufgrund der steigenden adsorbierten Mengen nimmt der Plateauwert des Zetapotentials von Wasser bis zu einer Ionenstärke von 0,01M Natriumchloridlösung zu. Bei einer Salzkonzentration von 0,1M steigt der Plateauwert

des Zetapotentials gegenüber dem in 0,01M nicht mehr weiter an, da die elektrostatische Abschirmung zunimmt. Da die Partikeln in allen Fällen umgeladen werden, ist zu schließen, daß neben der Elektrostatik auch spezifische Wechselwirkungen an der Bindung beteiligt sind.

In Abbildung 31 ist das Zetapotential der mit PMADAM 3100 belegten Silikapartikeln in Abhängigkeit von der eingesetzten Konzentration an PMADAM 3100 bei verschiedenen Salzkonzentrationen dargestellt. Der Verlauf der Kurven ist denen des mit PMADAM 340 belegten Silikas sehr ähnlich. Der isoelektrische Punkt wird bei allen untersuchten Salzkonzentrationen bei ungefähr $0,13 \text{ mg l}^{-1}$ erreicht, und liegt damit in dem Bereich, in dem auch bei Belegung mit dem in der Molmasse niedrigeren PMADAM 340 der isoelektrische Punkt erreicht wird. Dies ist auch zu erwarten, da die Polymere in diesem Bereich bevorzugt in Zügen adsorbieren und das Zetapotential daher von der adsorbierten Ladungs- bzw. Segmentmenge bestimmt wird.

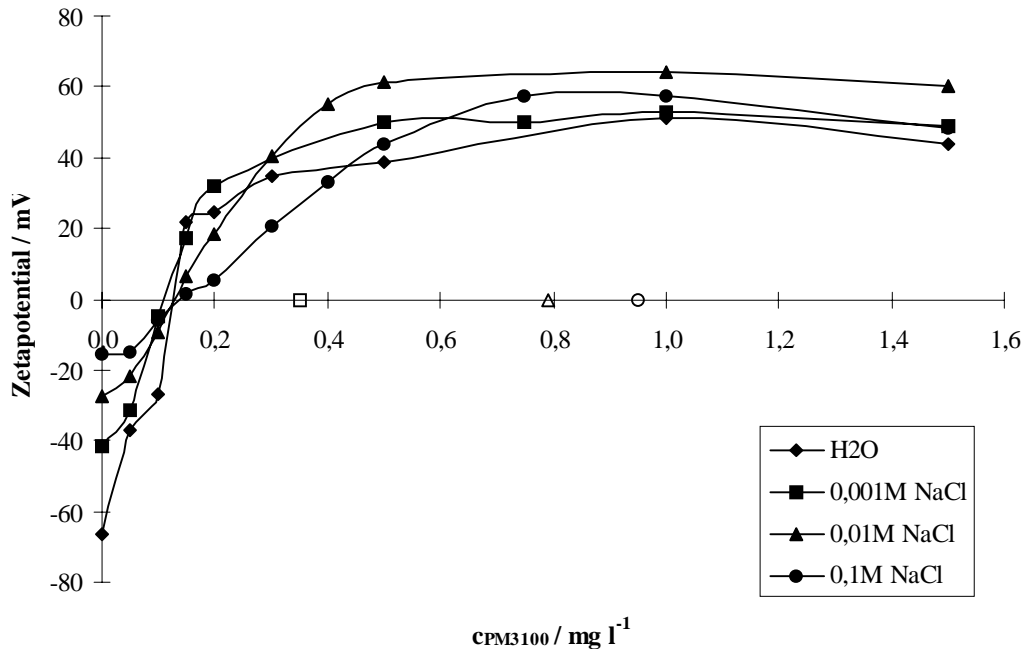


Abbildung 31: Zetapotential von Silika in Abhängigkeit der eingesetzten Konzentration PMADAM 3100 bei verschiedenen Salzkonzentrationen

5.3.3 Zetapotential der mit PMADAMBQ belegten Silikapartikeln

In Abbildung 32 und 33 sind die Zetapotentiale der mit PMADAMBQ 880 bzw. PMADAMBQ 8000 belegten Silikapartikeln in Abhängigkeit von der eingesetzten Konzentration an Polyelektrolyt bei verschiedenen Salzkonzentrationen dargestellt. Der Verlauf der Kurven ist denen der mit den MADAM-Polymeren belegten Silikapartikeln sehr ähnlich. Der isoelektrische Punkt wird bei allen untersuchten Salzkonzentrationen bei ungefähr $0,15 \text{ mg l}^{-1}$ erreicht, und liegt damit in dem Bereich, in dem auch mit Belegung von PMADAM der isoelektrische Punkt erreicht wird. Daraus kann auf eine anfänglich flache Auflage geschlossen werden. Dafür spricht auch, daß der Wert für PMADAMBQ mit $0,15 \text{ mg l}^{-1}$ etwas höher liegt als der für PMADAM mit $0,13 \text{ mg l}^{-1}$, da die segmentelle Molmasse von MADAMBQ im Vergleich zu MADAM etwas größer ist.

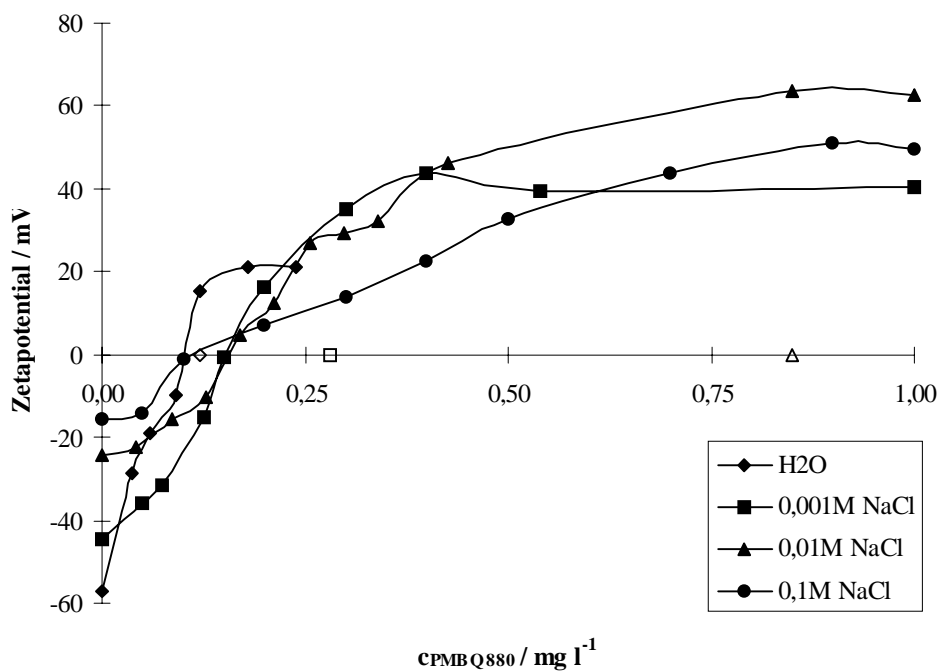


Abbildung 32: Zetapotential von Silika in Abhängigkeit der eingesetzten Konzentration an PMADAMBQ 880 bei verschiedenen Salzkonzentrationen

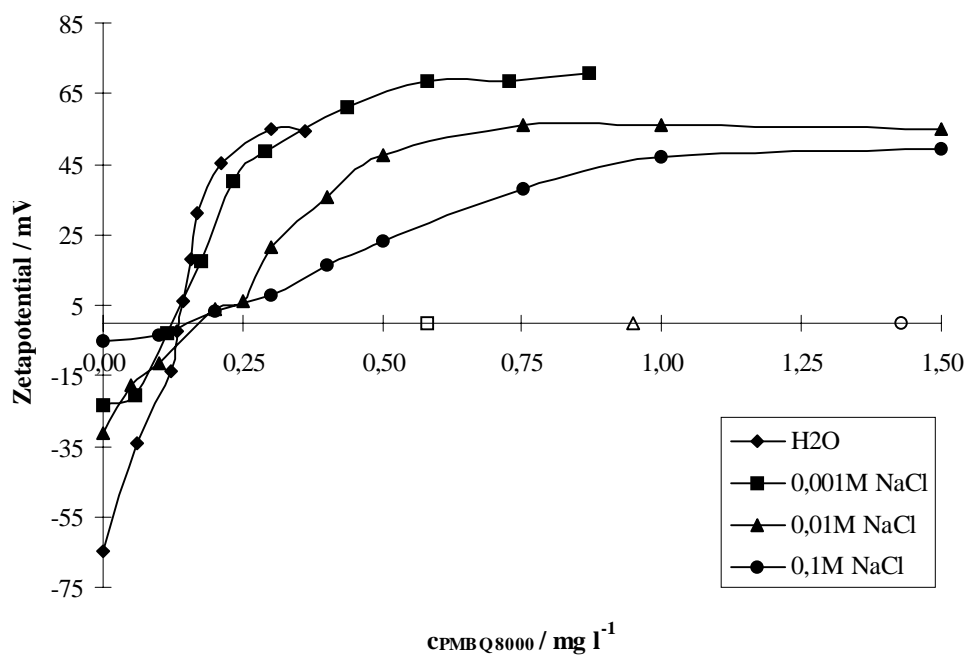


Abbildung 33: Zetapotential von Silika in Abhängigkeit der eingesetzten Konzentration an PMADAMBQ 8000 bei verschiedenen Salzkonzentrationen

5.3.4 Zetapotential der mit P(MADAM-co-MADAMBQ) belegten Silikapartikeln

In den Abbildungen 34, 35 und 36 sind die Zetapotentiale der mit den Copolymeren P(MADAM-co-MADAMBQ) 515, 4300 und 770 belegten Silikapartikeln in Abhängigkeit von der eingesetzten Konzentration an Polyelektrolyt bei verschiedenen Salzkonzentrationen dargestellt. Wie erwartet liegt der isoelektrische Punkt, durch die Adsorption in Zügen, mit $0,14 \text{ mg l}^{-1}$ zwischen dem der MADAM-Polymeren ($0,13 \text{ mg l}^{-1}$) und dem der MADAMBQ-Polymeren ($0,15 \text{ mg l}^{-1}$).

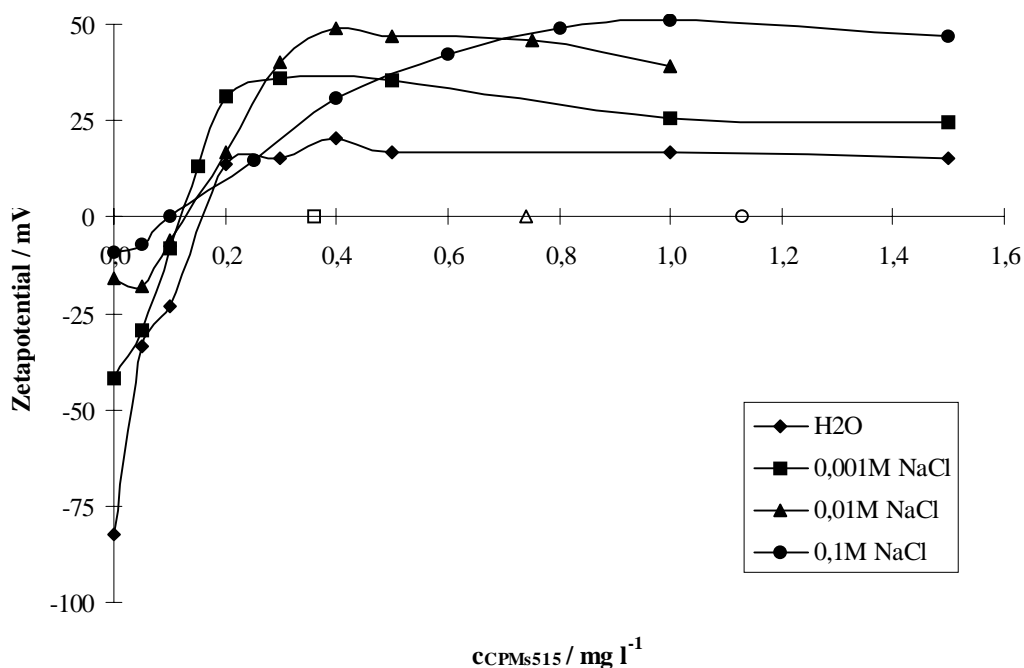


Abbildung 34: Zetapotential von Silika in Abhängigkeit von der eingesetzten Konzentration an CPMs 515 bei verschiedenen Salzkonzentrationen

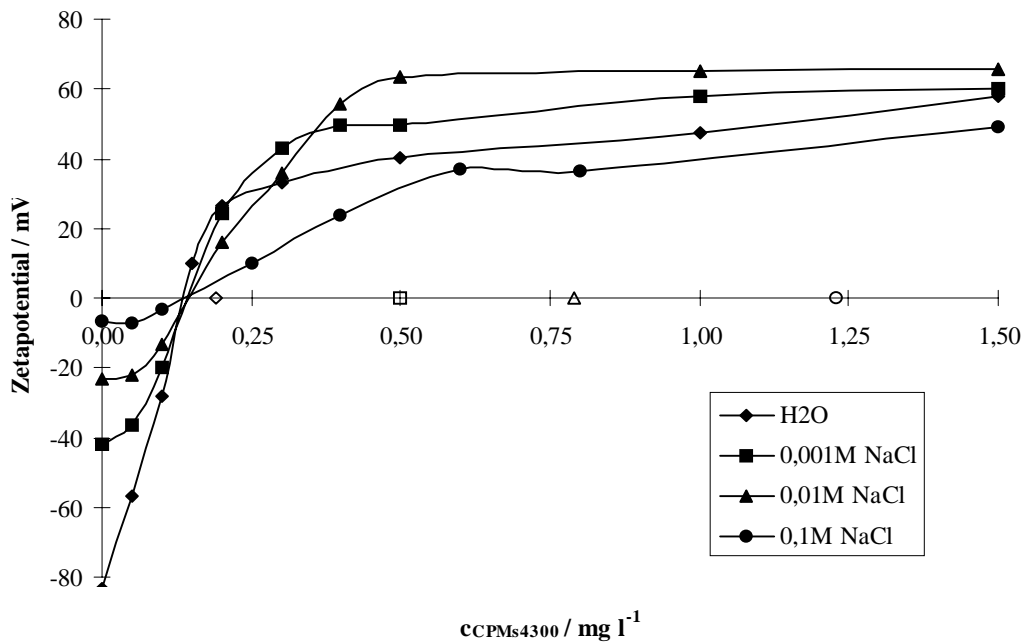


Abbildung 35: Zetapotential von Silika in Abhängigkeit von der eingesetzten Konzentration an CPMs 4300 bei verschiedenen Salzkonzentrationen

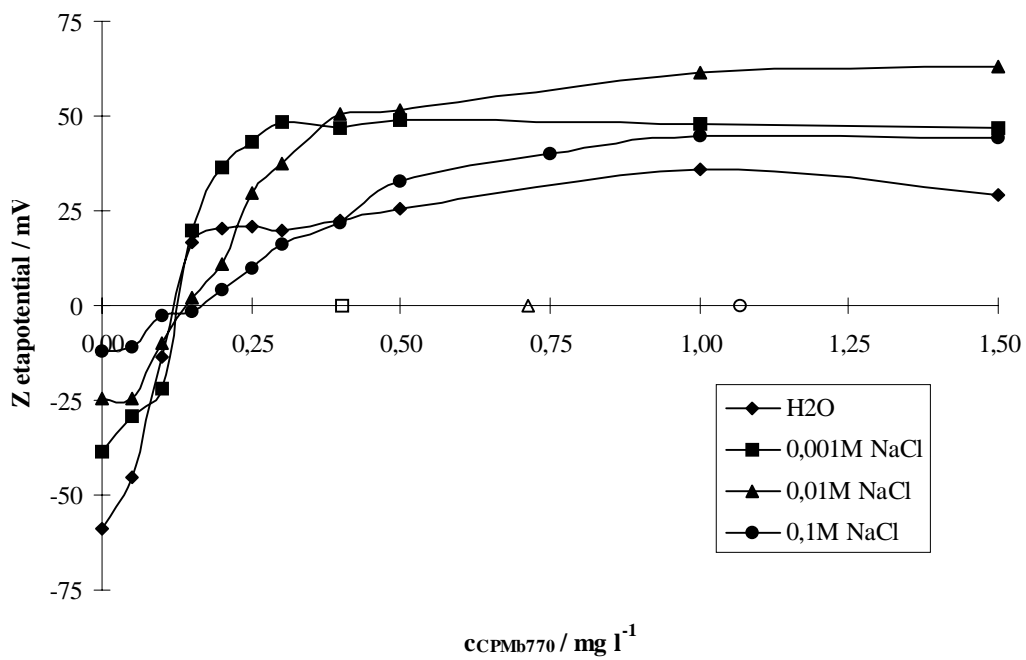


Abbildung 36: Zetapotential von Silika in Abhängigkeit von der eingesetzten Konzentration an CPMb 770 bei verschiedenen Salzkonzentrationen

5.3.5 Vergleich der adsorbierten Ladungsmengen der verschiedenen Polyelektrolyten am isoelektrischen Punkt

Eine Umrechnung der adsorbierten Mengen am isoelektrischen Punkt in adsorbierte Ladungen wurde durchgeführt und ergibt die in Tabelle 5 für die verwendeten Polyelektrolyten aufgeführten adsorbierten Ladungen in $C\ m^{-2}$.

Tabelle 5: adsorbierte Menge der Polyelektrolyten am isoelektrischen Punkt

Polymer	adsorbierte Menge / $C\ m^{-2}$
H5	+0,076
PM340, PM 3100	+0,077
PMBQ880, PMBQ8000	+0,061

Für alle Polymeren liegen die isoelektrischen Punkte bei annähernd gleicher adsorbierter Ladung. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit der am IPF Dresden von Frau Dr. Schwarz am Ladungspartikeldetektor bestimmten Oberflächenladung⁷³ für das verwendete Silika von $-0,07\ C\ m^{-2}$. Die Oberflächenladung ist auch im Einklang mit Literaturwerten von $-0,05\ C\ m^{-2}$.

Da sich die Ladungen von Polymer und Silika am isoelektrischen Punkt ausgleichen, wird die in den vorherigen Diskussionen gezogene Schlußfolgerung bestätigt, daß die Polymeren bei allen Salzkonzentrationen zunächst in Zügen adsorbieren, und die Adsorption in diesem Bereich von den elektrostatischen Wechselwirkungen dominiert wird.

5.3.6 Vergleich der Plateauwerte der Zetapotentiale von Silikapartikeln, belegt mit PMADAM, PMADAMBQ und deren Copolymeren

In den Abbildungen 37 und 38 sind die Plateauwerte der Zetapotentiale der unterschiedlich belegten Silikapartikeln in Abhängigkeit von der Ionenstärke dargestellt.

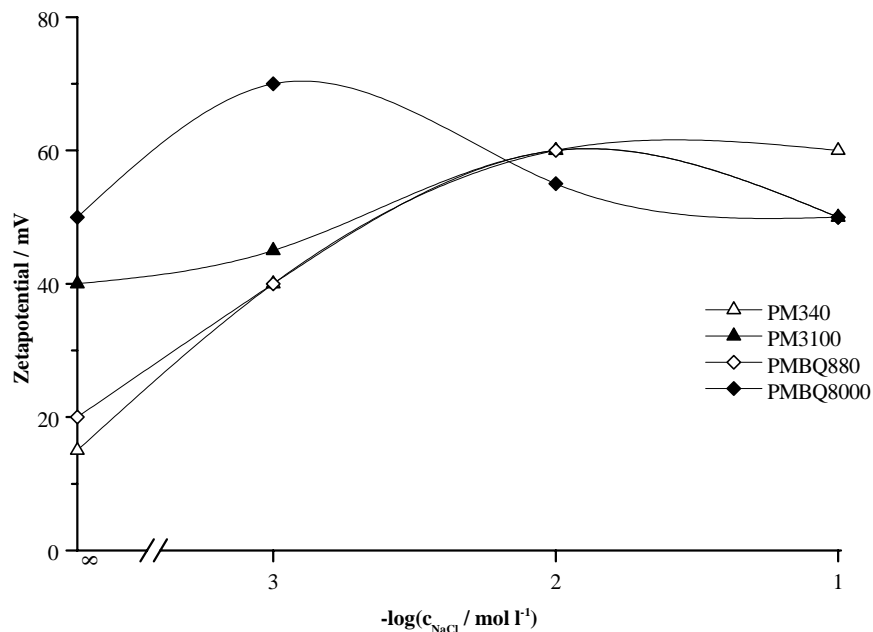


Abbildung 37: Plateauwerte der Zetapotentiale von Silika in Abhängigkeit von der Belegung mit P(MADAM-co-MADAMBQ) bei verschiedenen Salzkonzentrationen

Es ist deutlich zu sehen, daß die Plateauwerte des Zetapotentials zunächst mit steigender Ionenstärke, aufgrund der Ausbildung von Schlaufen und Enden zunehmen. Da sich Salzionen zunehmend innerhalb der Schlaufen befinden, werden die Ladungen der Polyelektrolyte abgeschirmt und so die Plateauwerte des Zetapotentials reduziert. Damit wird der Anstieg immer flacher und bei manchen Polyelektrolyten nimmt der Plateauwert des Zetapotentials von 0,01M zu 0,1M Natriumchloridlösung sogar ab. Der Effekt ist um so ausgeprägter, je größer die Molmasse des Polyelektrolyten ist. Am besten ist dies im Fall der Copolymeren (Abbildung 37) zu beobachten, die sich lediglich in der Molmasse unterscheiden. Damit sind alle chemischen Einfluß-

parameter auszuschließen werden. Aber auch bei den Homopolymeren von MADAM und MADAMBQ können diese Effekte beobachtet werden (Abbildung 38).

Die unterschiedlichen Plateauwerte in Wasser sind eine auf unterschiedliche Struktur der adsorbierten Schichten und damit der hydrodynamischen Schichtdicke der in der Molmasse und Polarität unterschiedlichen Polymeren zurückzuführen.

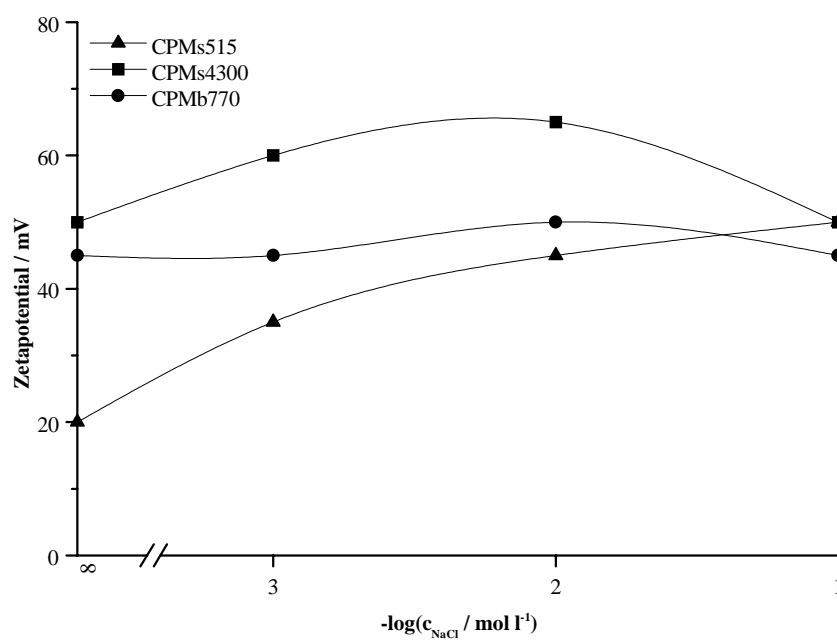


Abbildung 38: Plateauwerte der Zetapotentiale von Silika in Abhängigkeit von der Belegung mit PMADAM/PMADAMBQ bei verschiedenen Salzkonzentrationen

5.4 Flockungszustand der polymerbelegten Silikapartikeln

In den im folgenden Kapitel dargestellten Graphen des Flockungszustandes der polymerbelegten Silikapartikeln, sind die adsorbierten Plateaumengen der Adsorptionsisothermen auf der Abszisse mit den jeweils zu den ausgefüllten Symbolen in der Kurve korrespondierenden, ungefüllten Symbolen eingetragen.

Die Diffusionskoeffizienten wurden bei Raumtemperatur, einer Silikakonzentration von $0,05 \text{ g l}^{-1}$ und bei pH 5,8 bestimmt.

5.4.1 Flockungszustand der polyelektrolytbelegten Silikapartikeln in Abhängigkeit von der Ionenstärke

5.4.1.1 Flockungszustand der mit den Hydrolyseprodukte H5 und H6 belegten Silikapartikeln

5.4.1.1.1 Flockungszustand der mit H5 belegten Silikapartikeln

Abbildung 39 zeigt die Diffusionskoeffizienten der Silikapartikeln in Abhängigkeit der Belegung mit H5 bei verschiedenen Salzkonzentrationen. Bis zu einer Salzkonzentration von $0,01\text{M}$ Natriumchloridlösung sind die unbelegten Silikapartikeln stabil. Ab einer Ionenstärke von $0,1\text{M}$ wird die Oberflächenladung der unbelegten Silikapartikeln durch die niedermolekularen Ionen stark abgeschirmt, das Zetapotential fällt auf weniger als -20 mV , die Partikeln flocken, und damit wird die Suspension instabil.

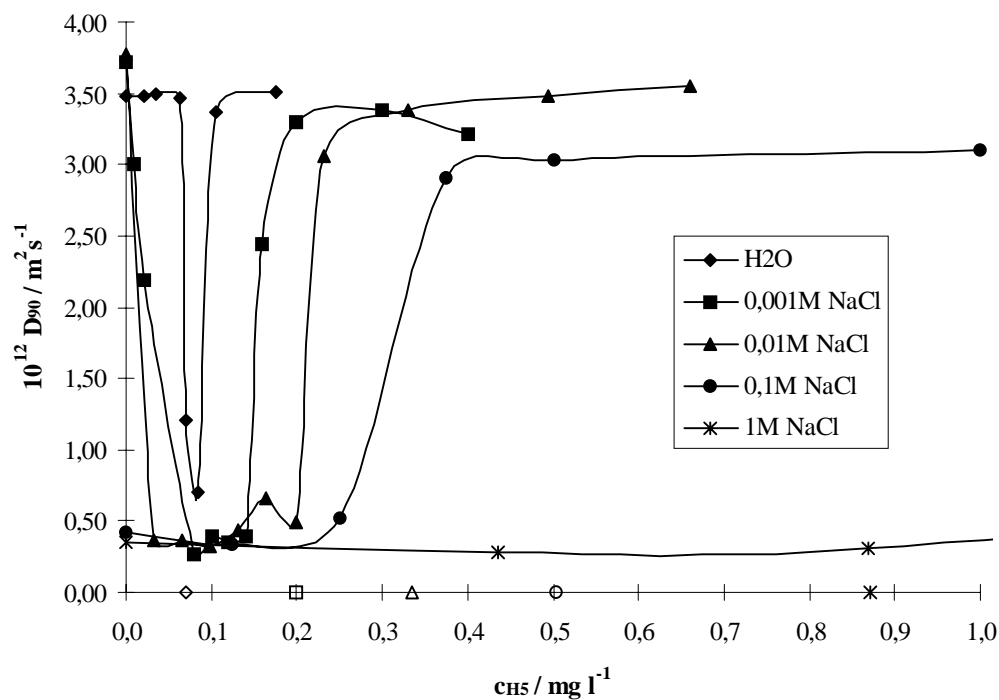


Abbildung 39: Flockungszustand von Silika in Abhängigkeit der eingesetzten Konzentration an H5 bei verschiedenen Salzkonzentrationen

Bei Belegung mit dem Polykation H5 wird bei allen Ionenstärken ein instabiler Bereich gefunden. Mit zunehmender Salzkonzentration wird das Flockungsfenster verbreitert. In 0,001M Natriumchloridlösung beginnt die Flockung bereits bei einer H5-Konzentration, die einem Zetapotential von -50 mV entspricht (Abbildung 28), bei dem sich die Partikeln elektrostatisch abstoßen sollten. Das Zetapotential entspricht einem Mittelwert. In diesem teilbelegten Zustand ist es möglich, daß nur Teile der Oberfläche mit H5 belegt sind, die damit nach außen eine positive Ladung tragen. Durch elektrostatische Anziehung zwischen belegten, positiven und unbelegten negativen Oberflächenteilen, sogenannten „patches“, unterschiedlicher Partikeln kann eine Aggregation stattfinden. Man spricht in diesem Fall von Mosaikflockung oder von dem Patchmechanismus⁷⁴. Die Polyelektrolyte sind in diesem Fall in Zügen auf der Oberfläche adsorbiert (Abbildung 40).

Davon zu unterscheiden ist die Brückenflockung, die ebenfalls bei einer Teilbelegung der Oberfläche stattfindet. Durch die Abschirmung der Segmentladungen werden mit steigender Ionenstärke zunehmend Schlaufen und Enden ausgebildet. Diese Enden können lang genug sein, um die Distanz zwischen den Partikeln zu überspannen (Abbildung 40). Dadurch können Polyelektrolytbrücken zwischen zwei Partikeln gebildet werden, die zur Aggregation führen.

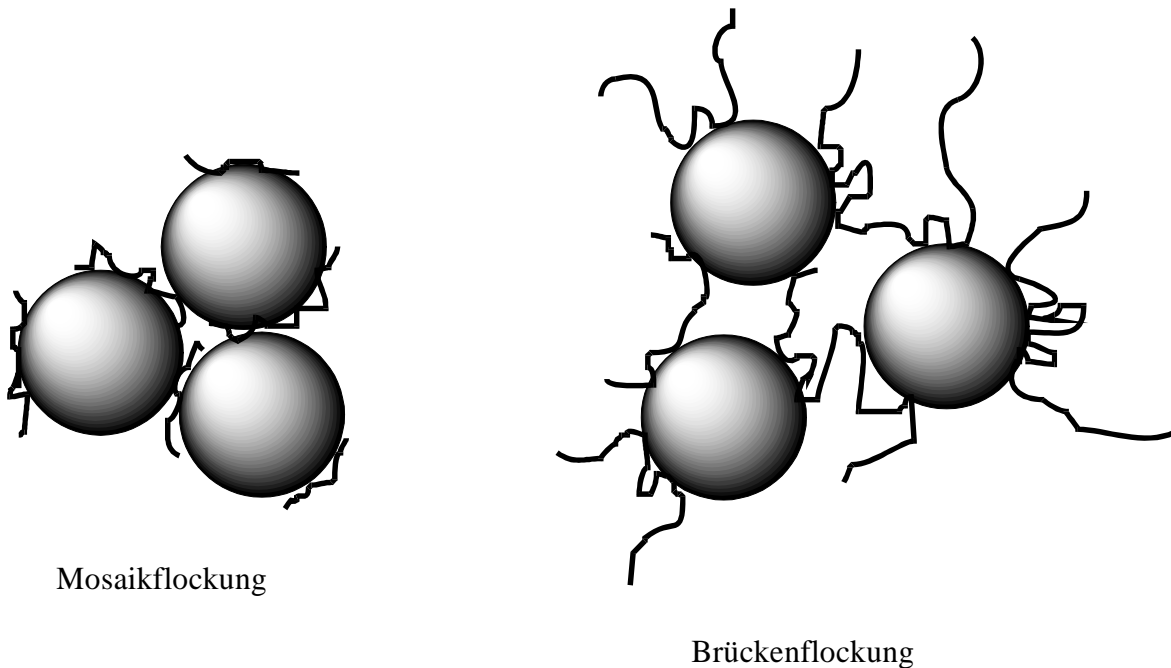


Abbildung 40: Schematische Darstellung von Brücken- und Mosaikflockung

Stabilität wird bei den Ionenstärken bis 0,1M NaCl bei Vollbelegung erreicht. Durch die Vollbelegung wird einerseits Brückenbildung verhindert, da keine freien Oberflächenplätze für die Ausbildung der Brücken zur Verfügung stehen. Andererseits wird die Suspension durch die elektrostatische Abstoßung der positiven Polyelektrolytschichten der belegten Silikapartikel stabilisiert. Außerdem werden zunehmend mit steigender Ionenstärke Schlaufen und Enden ausgebildet, die eine zusätzliche osmotische Abstoßung bei der Überlappung der elektrostatisch abgeschirmten Segmente bewirken.

In 1M Natriumchloridlösung beginnt bei Vollbelegung eine Verlangsamung der Flockung. Stabilisierung wird erst bei einer Polymerkonzentration, die einem mehrfachen der Vollbelegung entspricht, erreicht Abbildung 41.

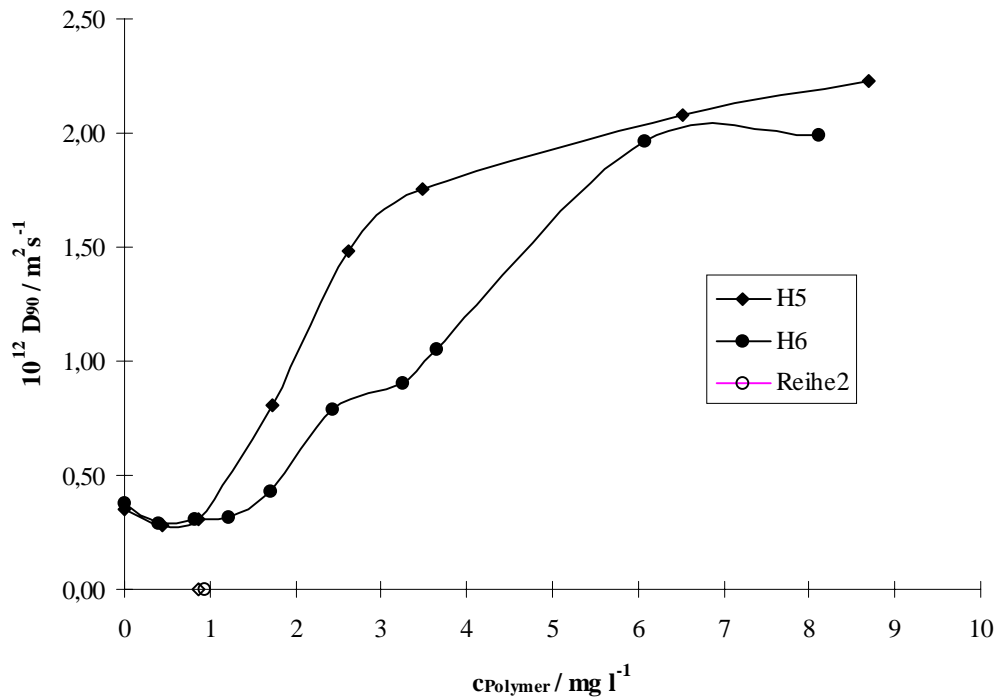


Abbildung 41: Flockungszustand von Silika in Abhängigkeit der eingesetzten Konzentration an H5 / H6 in 1M NaCl

5.4.1.1.2 Flockungszustand der mit H6 belegten Silikapartikeln

Silika, das mit H6 belegt worden ist (Abbildung 42), zeigt im Prinzip das gleiche Flockungsverhalten wie Silika, das mit H5 belegt wurde. Bei einer Ionenstärke von 0,001M Natriumchloridlösung beginnt die Flockung aufgrund von Mosaikhaftung bereits bei einer H6-Konzentration, die ein Zetapotential von -45 mV bewirkt. Bei den höheren Salzkonzentrationen tritt die Flockung ein, wenn der Betrag des Zetapotentials kleiner als 20 mV wird. Stabilisierung wird bei den Ionenstärken bis 0,1M knapp unterhalb der Vollbelegung erreicht. In 1M Natriumchloridlösung wird Stabilisierung erst allmählich, weit oberhalb der Vollbelegung beobachtet (Abbildung 41).

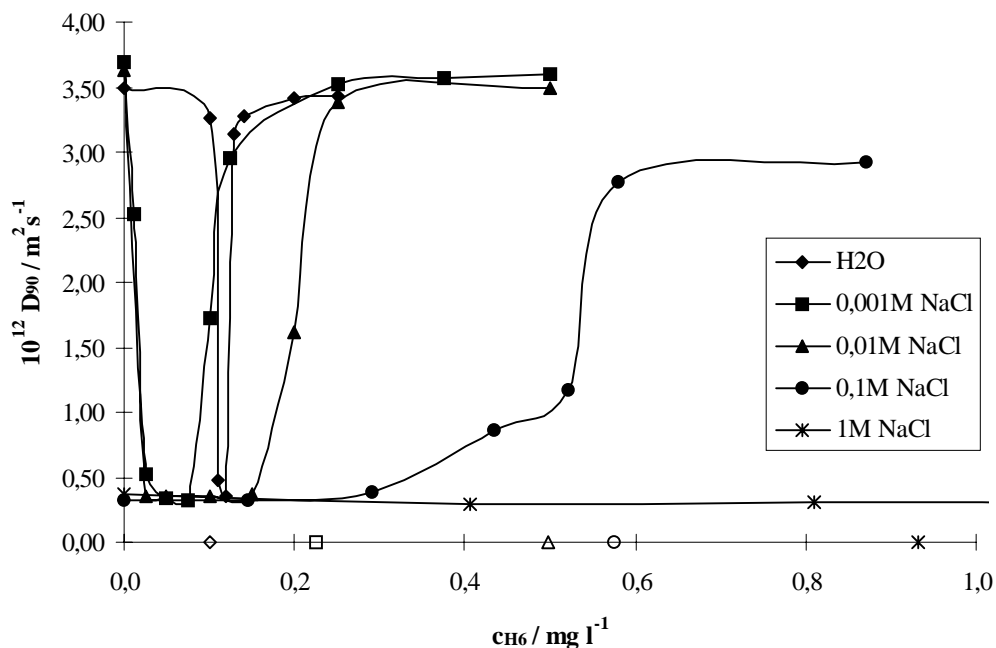


Abbildung 42: Flockungszustand von Silika in Abhängigkeit von der eingesetzten Konzentration an H6 bei verschiedenen Salzkonzentrationen

Bei niedriger Ionenstärke handelt es sich vorwiegend um eine elektrostatische Stabilisierung, während bei hohen Salzkonzentrationen die Stabilisierung sterisch und durch die osmotische Abstoßung der Segmente bedingt ist. In 0,1M NaCl wird das Zetapotential bereits bei einer H6-Konzentration von $0,2 \text{ mg l}^{-1}$ größer als 20 mV, einem Wert der nach der Faustregel zur Stabilisierung ausreichen könnte. Da aber bei dieser H6-Konzentration noch keine Vollbelegung erreicht wird und die Suspension flockt, kann auf eine Brückenflockung geschlossen werden.

5.4.1.2 Flockungszustand der mit PMADAM und PMADAMBQ belegten Silikapartikeln

5.4.1.2.1 Flockungszustand der mit PMADAM belegten Silikapartikeln

In Abbildung 43 und 44 ist der Diffusionskoeffizient der Silikapartikeln in Abhängigkeit von der Belegung mit PMADAM 340 bzw. PMADAM 3100 bei verschiedenen Salzkonzentrationen dargestellt.

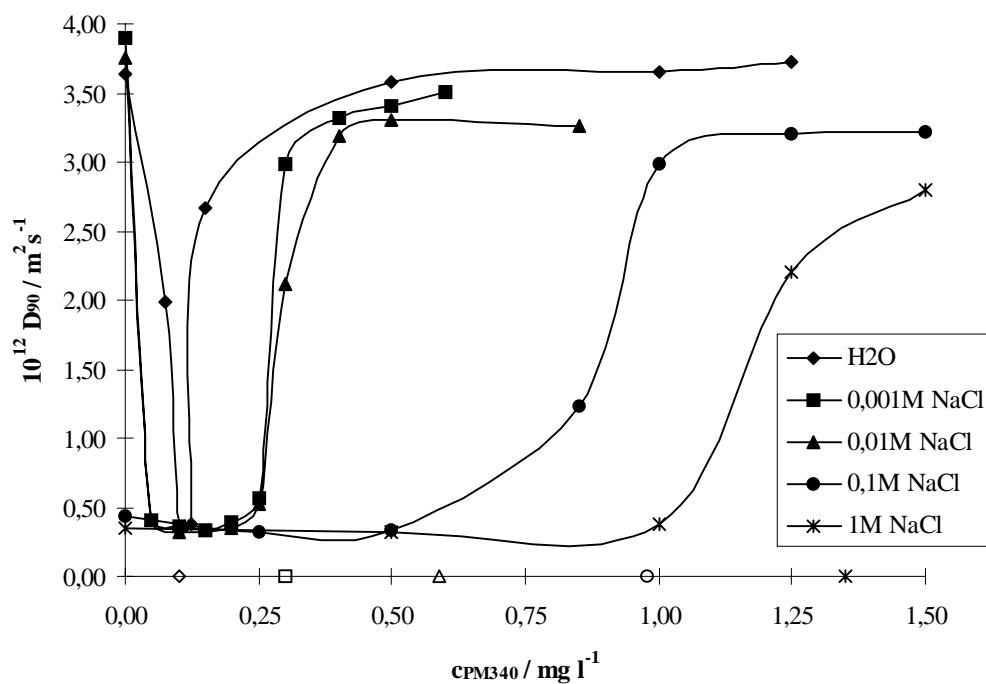


Abbildung 43: Flockungszustand von Silika in Abhängigkeit von der eingesetzten Konzentration an PMADAM 340 bei verschiedenen Salzkonzentrationen

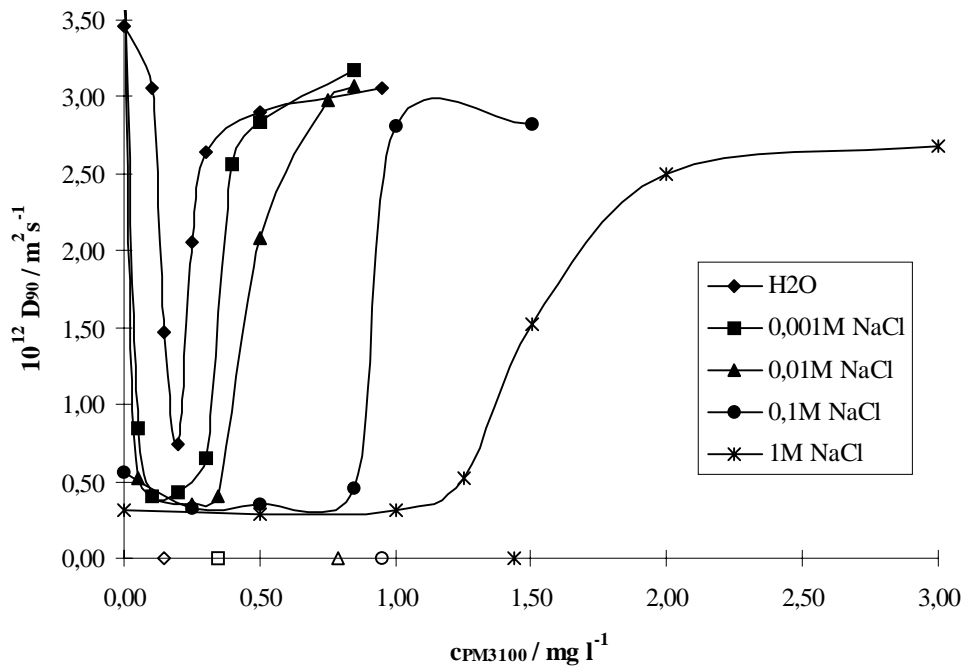


Abbildung 44: Flockungszustand von Silika in Abhängigkeit von der eingesetzten Konzentration an PMADAM 3100 bei verschiedenen Salzkonzentrationen

Bei Belegung mit PMADAM wird, abhängig von der Polyelektrolytkonzentration, ein instabiler Bereich durchlaufen. In Wasser und 0,001M Natriumchloridlösung beginnt die Flockung aufgrund von Mosaikhaftung bereits bei einer PMADAM-Konzentration, die einem Zetapotential von -40 mV entspricht (Abbildungen 30 und 31). Bei 0,01M Natriumchloridlösung ist die Oberflächenladung der unbelegten Silikapartikeln bereits so stark abgeschirmt, daß minimale Belegung ausreicht, um das Zetapotential kleiner als 20 mV werden zu lassen. In diesem Fall kann der Mechanismus der Flockung nicht eindeutig angegeben werden. Es ist zu vermuten, daß sowohl eine Mosaikflockung als auch eine Flockung aufgrund geringer elektrostatischer Repulsion stattfindet. In 0,1M Natriumchloridlösung flocken bereits die unbelegten Silikapartikeln, da hier der Betrag des Zetapotentials kleiner als 20 mV wird. Bei allen Ionenstärken werden die Suspensionen wieder stabil, sobald die Polyelektrolytkonzentration der Vollbelegung entspricht. Allerdings tritt Flockung bei den Ionenstärken von 0,01M und 0,1M Natriumchloridlösung auch bei mittleren Bedeckungsgraden auf, bei denen das positive Zetapotential bereits über 20 mV gestiegen ist. Dies läßt sich mit der oben

erwähnten Brückenflockung erklären. Die Polyelektrolyten bilden aufgrund der Abschirmung durch die niedermolekularen Ionen Schlaufen und Enden aus, die an freie Oberflächenplätze anderer Silikapartikeln adsorbieren und damit Flockung bewirken. Mit zunehmender Salzkonzentration wird das Flockungsfenster verbreitert.

5.4.1.2.2 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen in den verschiedenen Aggregationszuständen

Durch geeignete Präparation (Kapitel 4.2.6) lassen sich die Strukturen und Größen sowohl der isolierten als auch der aggregierten Teilchen direkt durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen sichtbar machen.

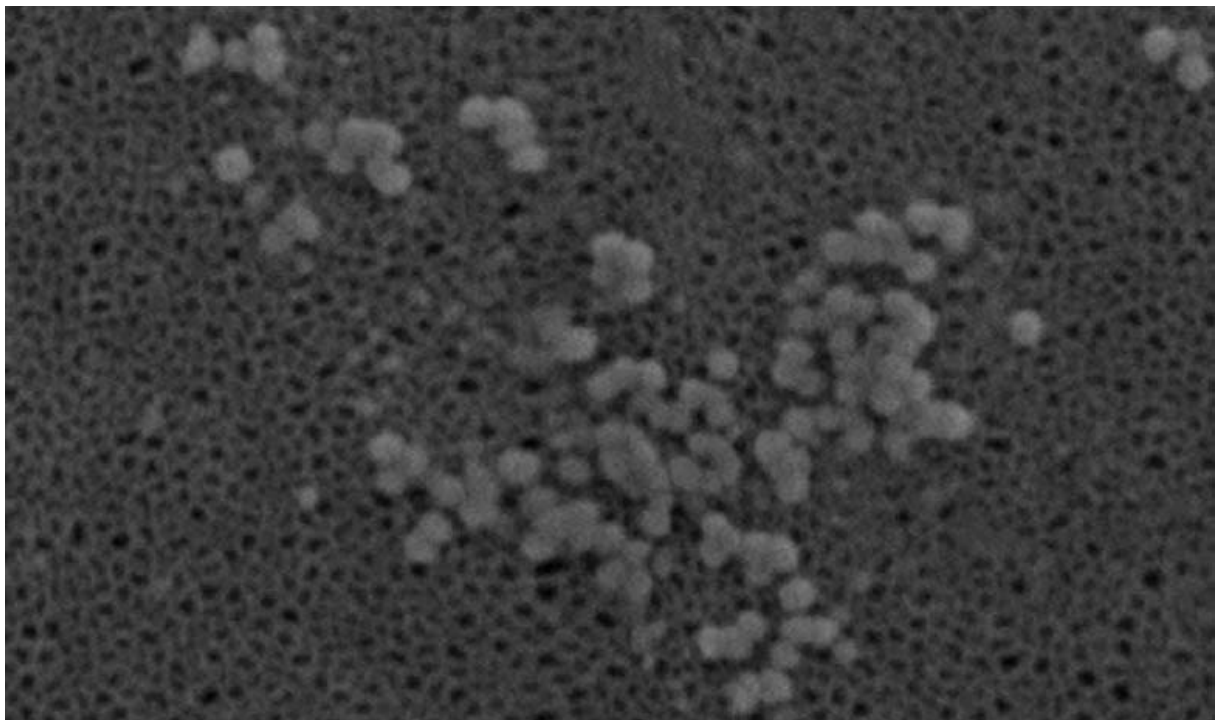


Abbildung 45: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Silikapartikeln in 1M NaCl, die unterhalb der Vollbelegung mit PMADAM 340 belegt und daher aggregiert sind

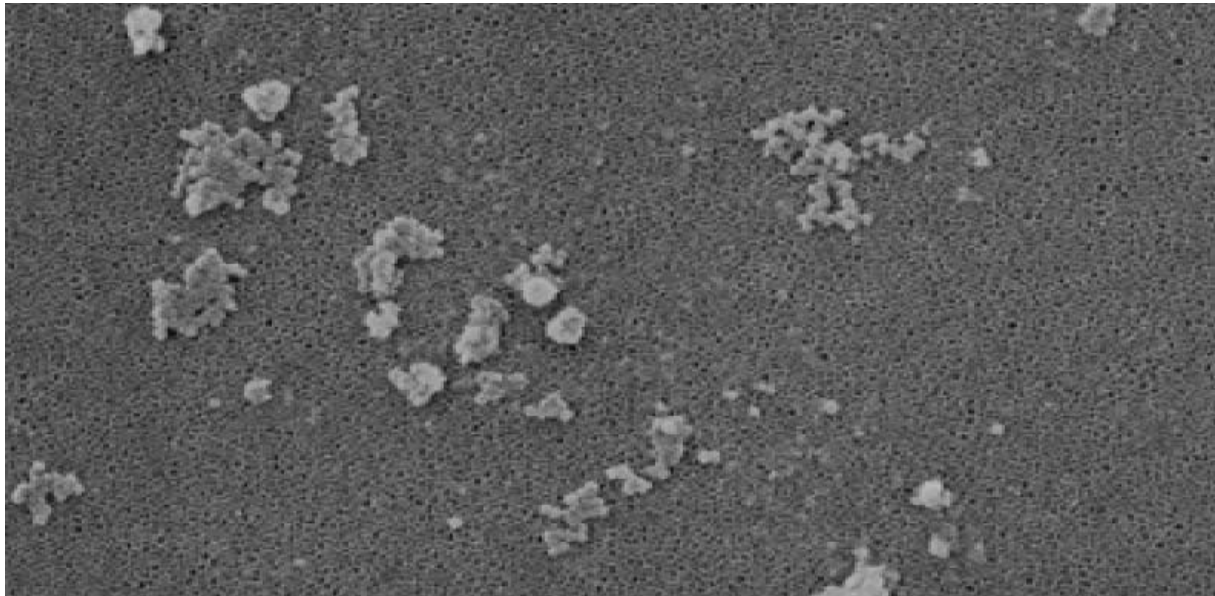


Abbildung 46: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Silikapartikeln in 1M NaCl, die unterhalb der Vollbelegung mit PMADAM 3100 belegt und daher aggregiert sind

In den Abbildungen 45 und 46 sind die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der durch Teilbelegung mit PMADAM 340 und PMADAM 3100 geflockten Silikasuspensionen in 1M NaCl dargestellt. Es sind deutlich größere Aggregate zu erkennen. Im Vergleich dazu sind in den Abbildungen 47 und 48 die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen, der durch Vollbelegung mit PMADAM 340 und PMADAM 3100 stabilisierten, Silika-Suspensionen dargestellt. Bei Vollbelegung mit beiden Polymeren liegen überwiegend Einzelpartikeln vor. Allerdings sind auch einzelne höhere Aggregate vorhanden. Dies läßt sich nicht vermeiden, da man auch bei schneller Zugabe der Polyelektrolytlösung zur Silikasuspension das Flockungsfenster durchläuft und dort die Bildung von Aggregaten möglich wird. Allerdings ist im Vergleich zu den in Abbildungen 45 und 46, wo die Silikapartikeln geflockt vorliegen, zu sehen, daß es sich um deutlich stabilisierte Systeme handelt.

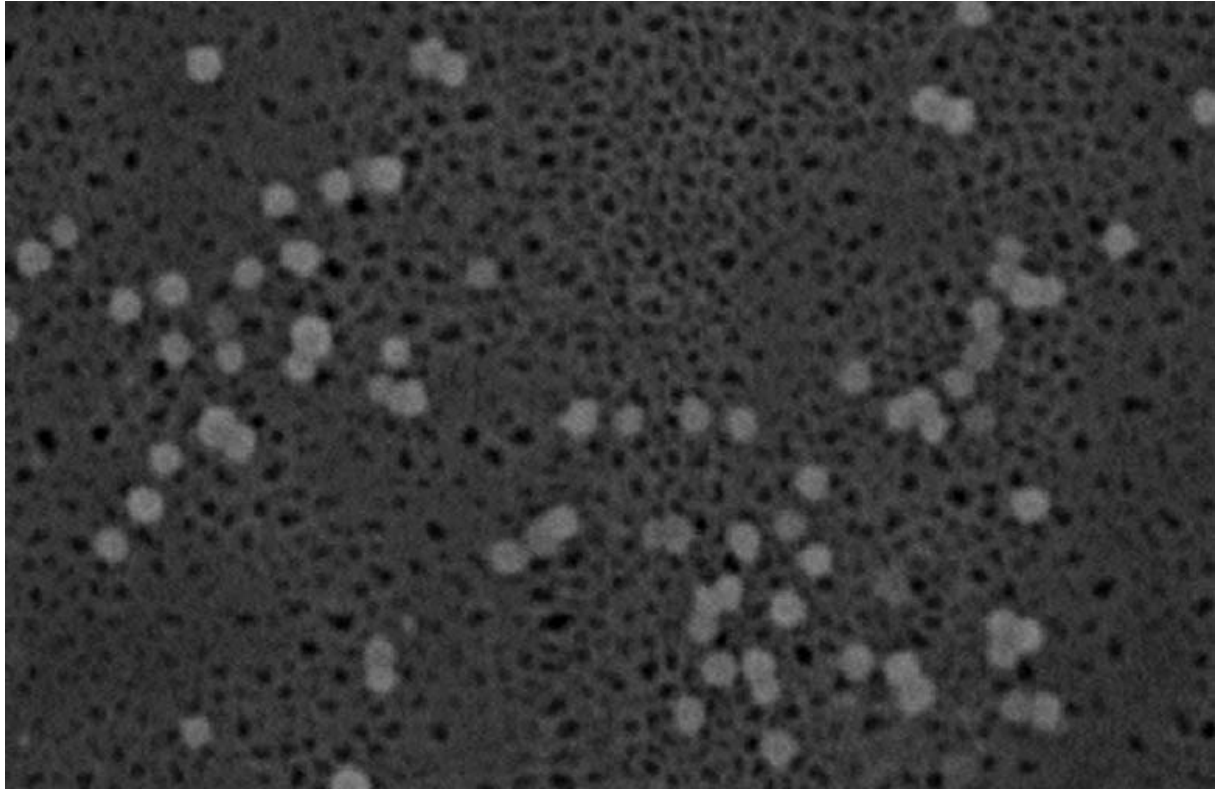


Abbildung 47: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Silikapartikeln in 1M NaCl bei Vollbelegung mit PMADAM 340

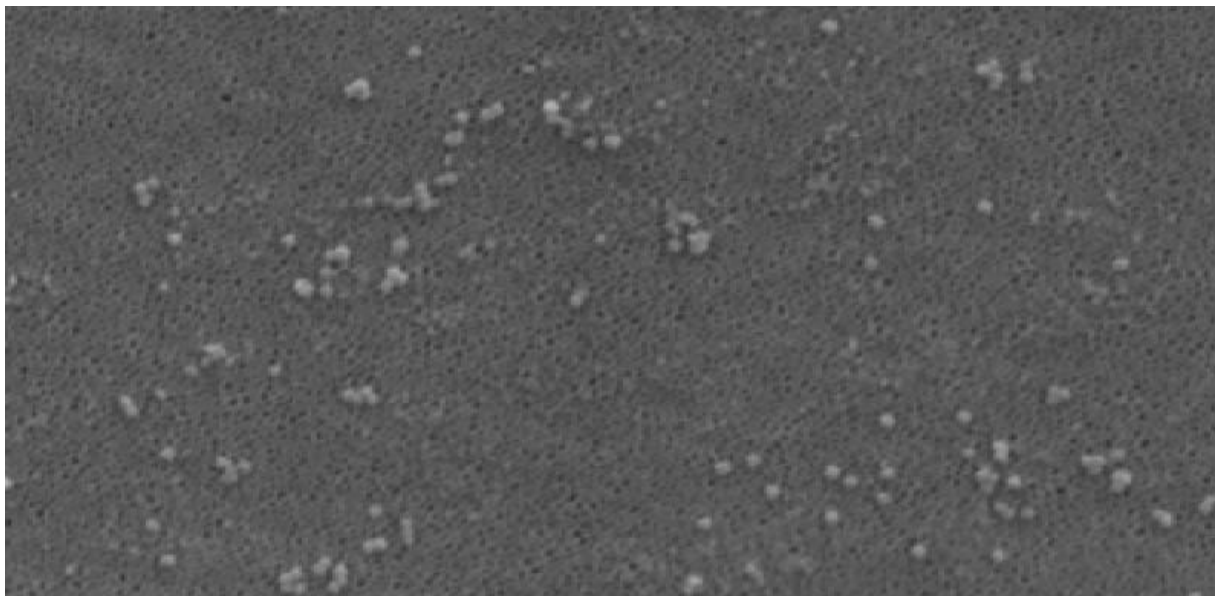


Abbildung 48: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Silikapartikeln in 1M NaCl bei Vollbelegung mit PMADAM 3100

5.4.1.2.3 Flockungszustand der mit PMADAMBQ belegten Silikapartikeln

In Abbildung 49 und 50 ist der Diffusionskoeffizient der Silikapartikeln in Abhängigkeit von der Belegung mit PMADAMBQ 880 bzw. PMADAMBQ 8000 bei verschiedenen Salzkonzentrationen dargestellt.

Bis zu einer Ionenstärke von 0,1M Natriumchloridlösung ist das Flockungsverhalten den MADAM-Polymeren entsprechend. Aufgrund des Zetapotentialbetrags von größer als 20 mV (Abbildungen 32, 33) wird in Wasser und 0,001M Natriumchloridlösung auf Mosaikhaftung geschlossen. Stabilisierung beginnt bei den Ionenstärken bis 0,1M NaCl meist knapp unterhalb der Vollbelegung. Auch hier bewirkt die Brückenbildung in 0,01M und 0,1M Natriumchloridlösung bei mittleren Belegungen mit PMADAMBQ 880 und PMADAMBQ 8000 Flockung, obwohl die korrespondierenden Zetapotentiale oberhalb von 20 mV liegen.

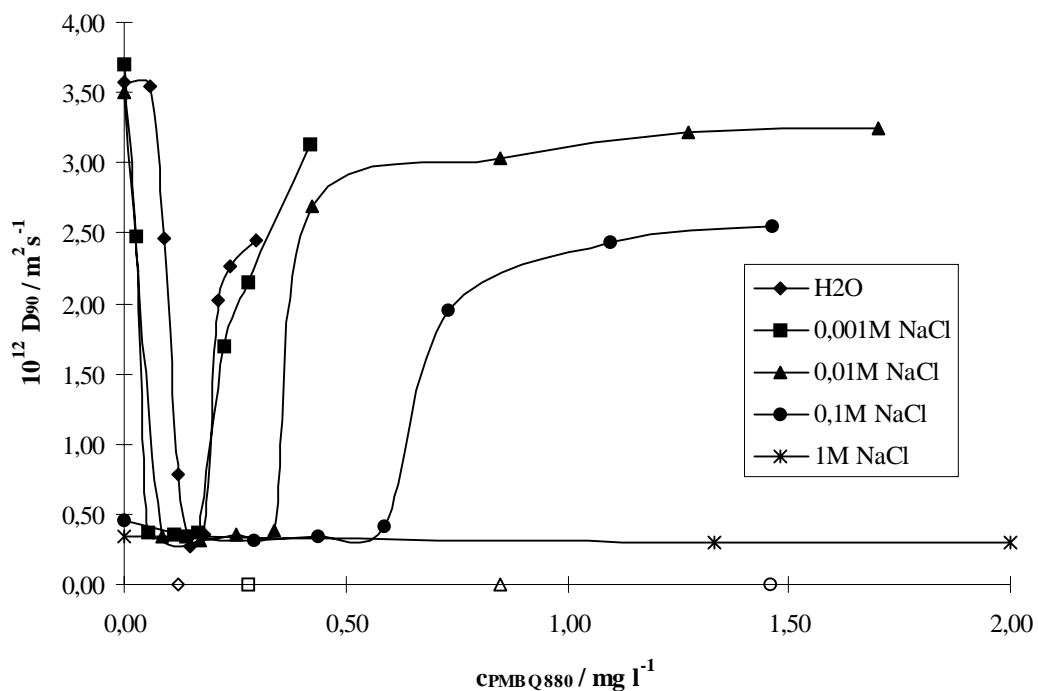


Abbildung 49: Flockungszustand von Silika in Abhängigkeit von der eingesetzten Konzentration an PMADAMBQ 880 bei verschiedenen Salzkonzentrationen

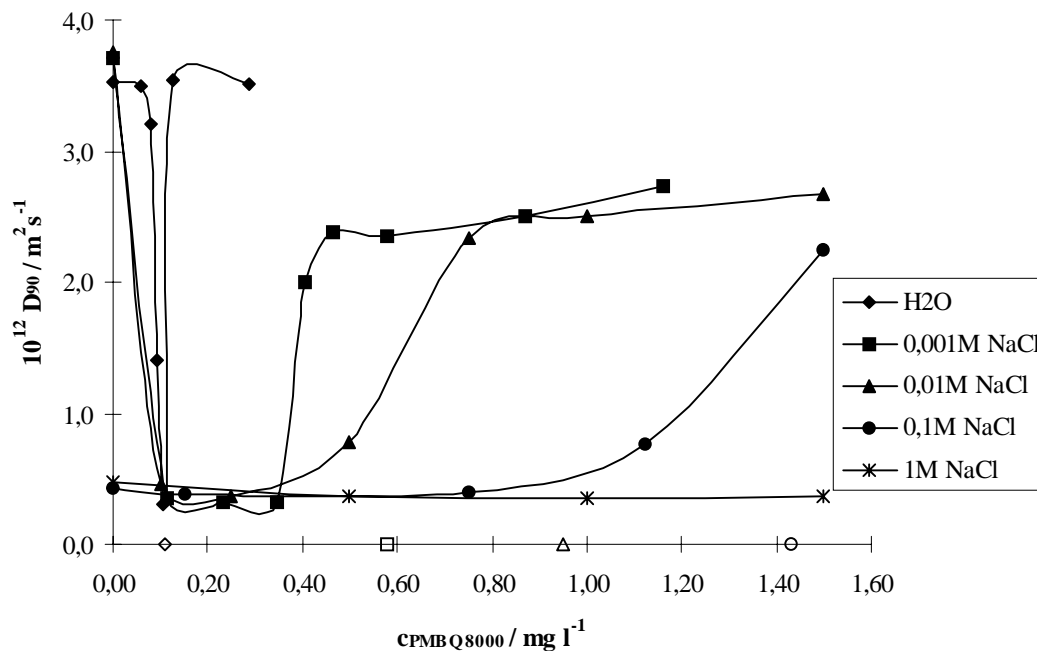


Abbildung 50: Flockungszustand von Silika in Abhängigkeit von der eingesetzten Konzentration an PMADAMBQ 8000 bei verschiedenen Salzkonzentrationen

In 1M Natriumchloridlösung kann die Suspension von den Homopolymeren des MADAMBQ im Gegensatz zu den MADAM-Polymeren nicht stabilisiert werden. Dies ist auf die höhere Hydrophobie der MADAMBQ-Polymeren zurückzuführen. Die starken Polymer-Polymer Wechselwirkungen führen zur Assoziation der Polyelektrolyte in Lösung und verhindern eine Stabilisierung der Suspension. Eine mögliche Erklärung ist, daß sich die Silikapartikeln an die Oberfläche der deutlich größeren Assoziate von PMADAMBQ anlagern und damit ausgeflockt werden. Einen Hinweis für diese Deutung gibt auch die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (Abbildung 51). Nur die Silikapartikeln, nicht aber die organischen Polymere werden mit dem REM sichtbar gemacht. Die Aufnahme zeigt im Gegensatz zum Verhalten der Suspensionen mit MADAM-Polymeren große Flocken, die deutliche Zwischenräume aufweisen, die auf die PMADAMBQ-Assoziate zurückgeführt werden.

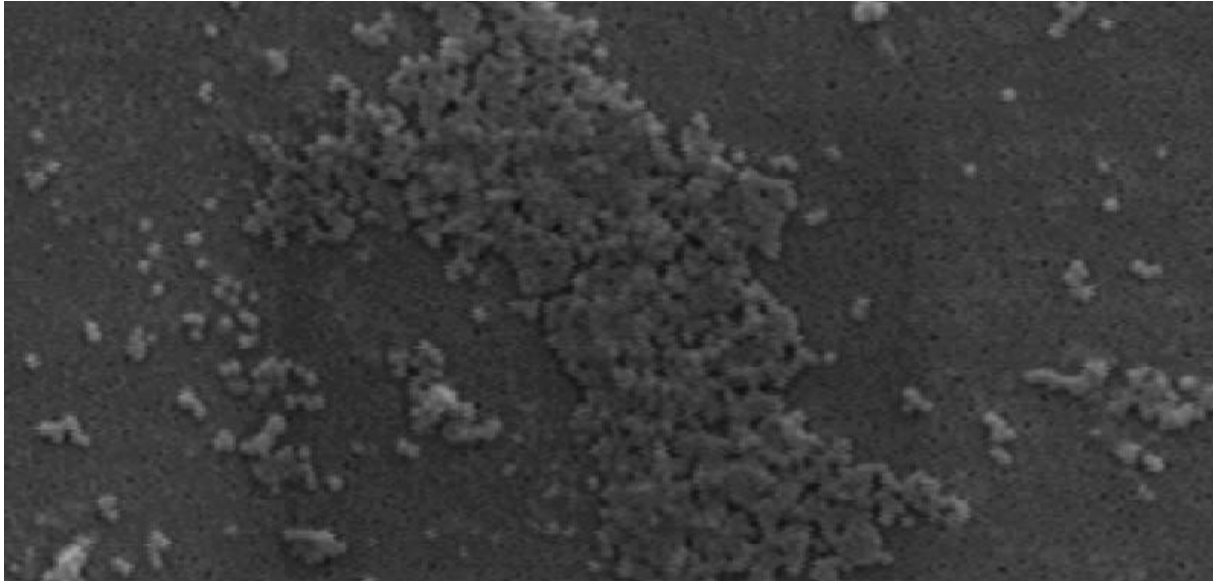


Abbildung 51: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Silikapartikeln in 1M NaCl mit PMADAMBQ 8000 nicht voll belegt und daher aggregiert.

5.4.1.2.4 Flockungszustand der mit P(MADAM-co-MADAMBQ) belegten Silikapartikeln

In den Abbildungen 52, 53 und 54 ist das Flockungsverhalten der 1:1 Copolymeren von MADAM und MADAMBQ dargestellt. Wie schon bei den Homopolymeren kann bei allen Copolymeren aufgrund des Zetapotentials (Abbildungen 34, 35 und 36) in 0,001M Natriumchloridlösung auf Mosaikhaftung geschlossen werden. In allen Fällen tritt bereits Flockung auf, obwohl der Betrag des Zetapotentials größer als 20 mV ist. In 0,01M und 0,1M Natriumchloridlösung flocken die Silikapartikeln bei mittlerer Belegung aufgrund von Brückenbildung auch bei Zetapotentialen, die oberhalb von +20 mV liegen.

Bemerkenswert ist das Flockungsverhalten in 1M NaCl, in der alle 1:1 Copolymeren, unabhängig von der Molmasse im Bereich der Vollbelegung stabilisieren. Sowohl mit den statistischen als auch mit dem Blockcopolymeren wird Stabilisierung erreicht.

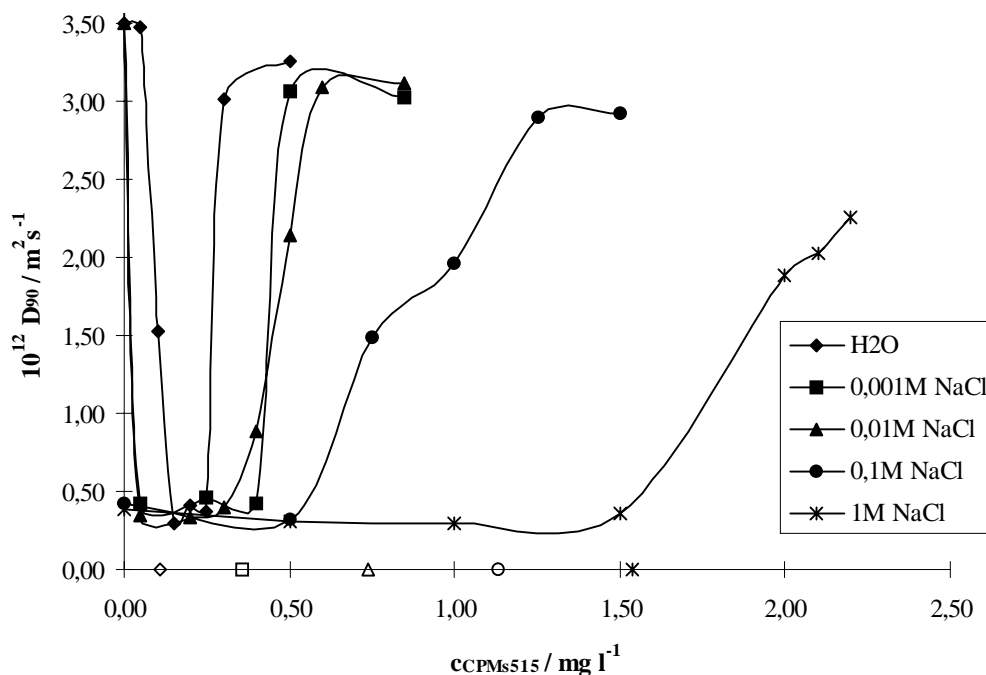


Abbildung 52: Flockungszustand von Silika in Abhängigkeit der eingesetzten Konzentration an CPMs 515 bei verschiedenen Salzkonzentrationen

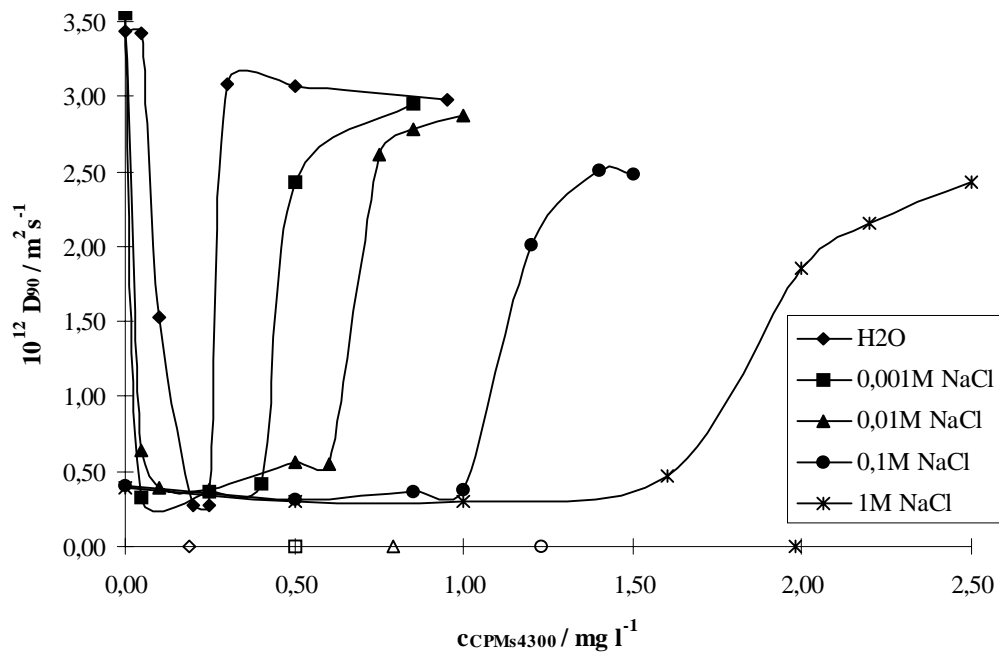


Abbildung 53: Flockungszustand von Silika in Abhängigkeit der eingesetzten Konzentration an CPMs 4300 bei verschiedenen Salzkonzentrationen

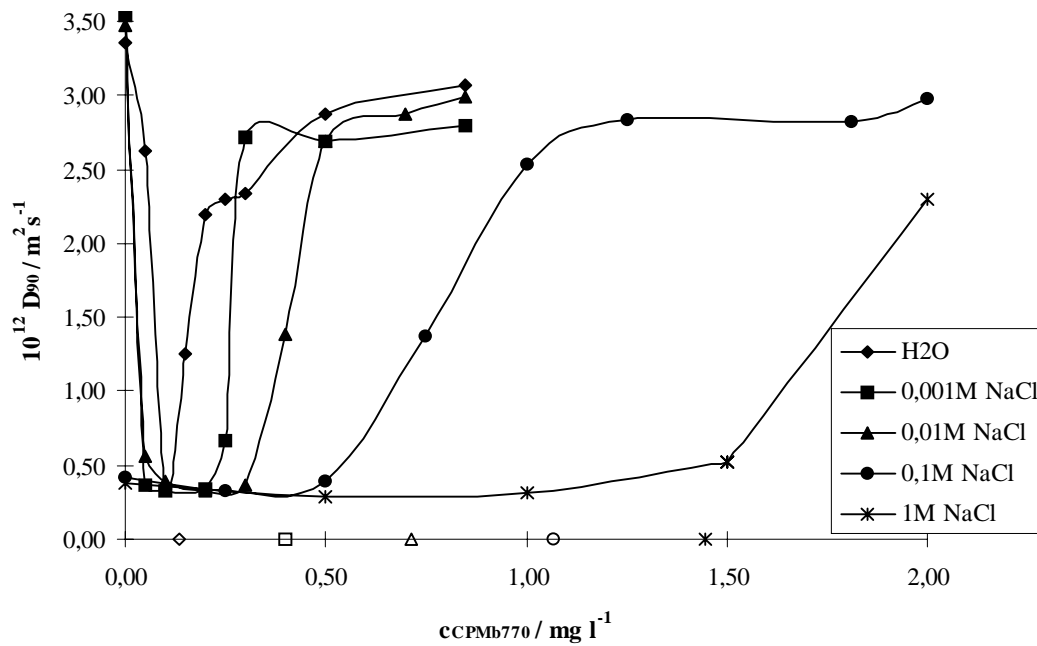


Abbildung 54: Flockungszustand von Silika in Abhängigkeit der eingesetzten Konzentration an CPMb 770 bei verschiedenen Salzkonzentrationen

Um den Einfluß des MADAM-Anteils weiter zu untersuchen wurde auch das Flockungsverhalten der Copolymeren mit der Zusammensetzung 1:3 MADAM: MADAMBQ in 1M Natriumchloridlösung untersucht. In Abbildung 55 ist das Flockungsverhalten der Polymeren mit den höheren Molmasse und bei verschiedener Zusammensetzungen (MADAM:MADAMBQ 1:0, 1:1, 1:3, 0:1) gegenübergestellt. Die Copolymeren mit der niedrigen Molmasse zeigen entsprechendes Verhalten. Alle Copolymeren, die Anteile des weniger hydrophoben Monomers MADAM enthalten, sind in der Lage die Silika-Suspensionen in 1M Natriumchloridlösung zu stabilisieren.

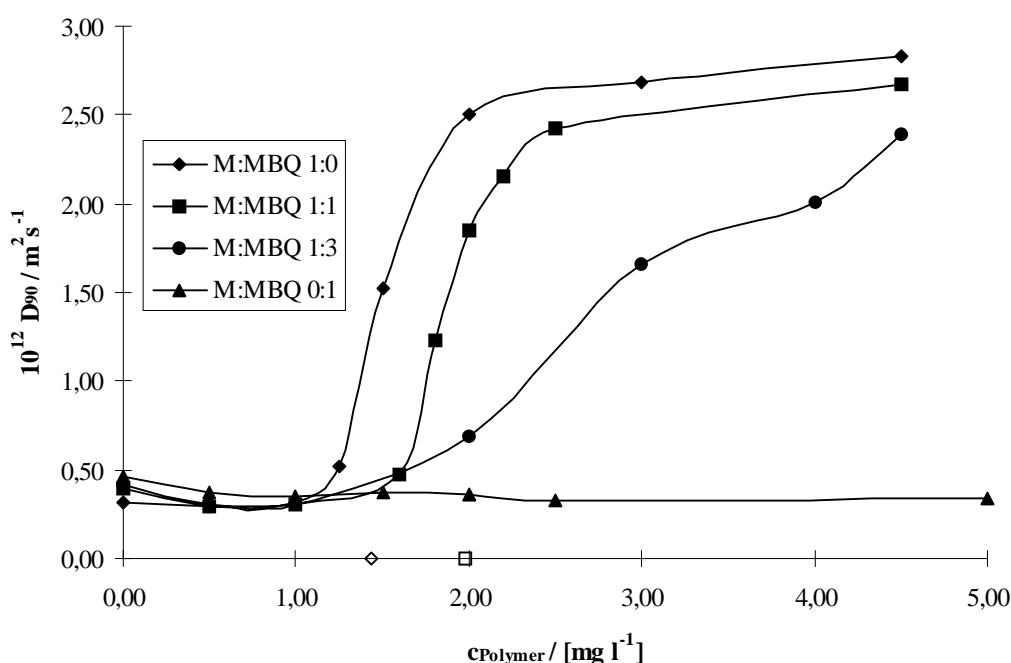


Abbildung 55: Flockungszustand von Silika in Abhängigkeit von der eingesetzten Konzentration an P(MADAM-co-MADAMBQ) verschiedener Zusammensetzung mit höherer Molmasse in 1M NaCl

5.4.2 Zeitliches Flockungsverhalten der polyelektrolytbelegten Silikapartikeln in Abhängigkeit vom Polyelektrolyten

In Abbildung 56 ist die zeitabhängige Flockung der mit den Homopolymeren von MADAM und MADAMBQ mit verschiedener Molmasse belegten Silikapartikeln dargestellt. Die Konzentration des Polymeren wurde jeweils im Maximum des Flockungsfensters eingestellt. Zu beachten ist bei den Messungen, daß bewußt der Meßbereich der PCS, in dem eine Berechnung der Partikeldurchmesser aus dem Diffusionskoeffizienten sinnvoll ist, überschritten wurde. Die Aggregation führt nicht mehr zu sphärischen Partikeln, sondern zu beliebigen Strukturen. Ferner ist bei den langen Meßzeiten davon auszugehen, daß große Flocken sedimentieren. Die gemessenen Diffusionskoeffizienten werden trotzdem, zur besseren Verständlichkeit, in entsprechende Stokes-Durchmesser umgerechnet.

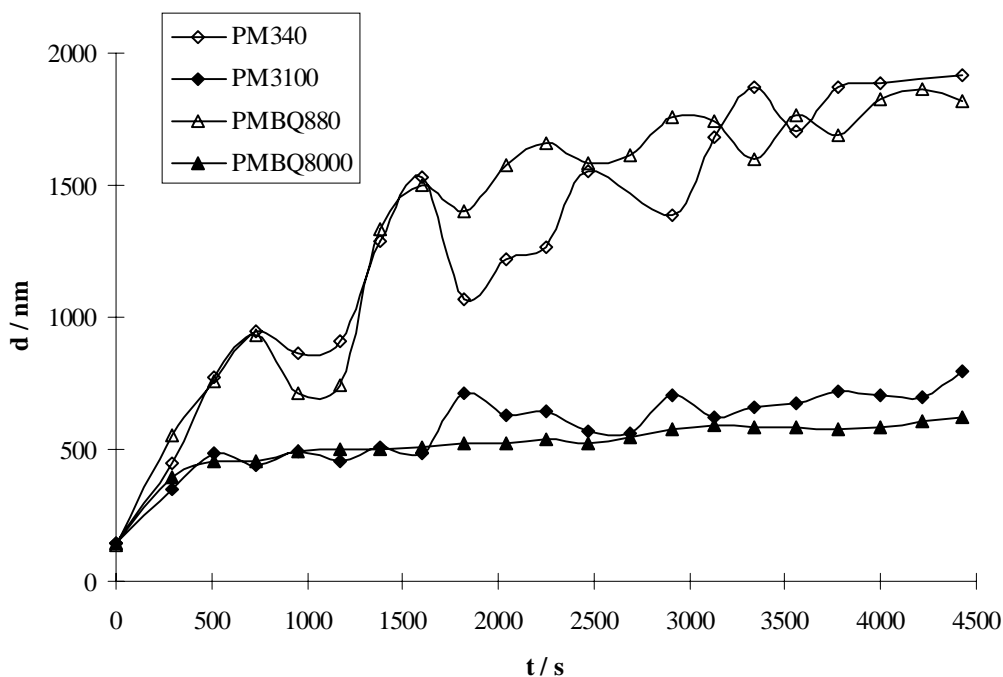


Abbildung 56: Flockungsverhalten von Silika in Abhängigkeit vom eingesetzten Polyelektrolyten in Wasser

Betrachtet man die Messungen qualitativ, so können eindeutige Tendenzen festgestellt werden. So sind die Flockungseigenschaften der jeweiligen Polymeren in salzfreiem Medium deutlich unterschiedlich. Bei Flockung mit den beiden hochmolekularen Homopolymeren, PMADAM 3100 und PMADAMBQ 8000, wird ein Plateau erreicht, bei dem kein weiteres Anwachsen der Flockengröße stattfindet. Im Gegensatz dazu wird mit den beiden niedermolekularen Homopolymeren, PMADAM 340 und PMADAMBQ 880, kein Plateau erreicht. Der schwingende Verlauf der Kurven wird durch Sedimentation großer Flocken bedingt. Die niedermolekularen Produkte bilden deutlich schneller größere Flocken als die hochmolekularen.

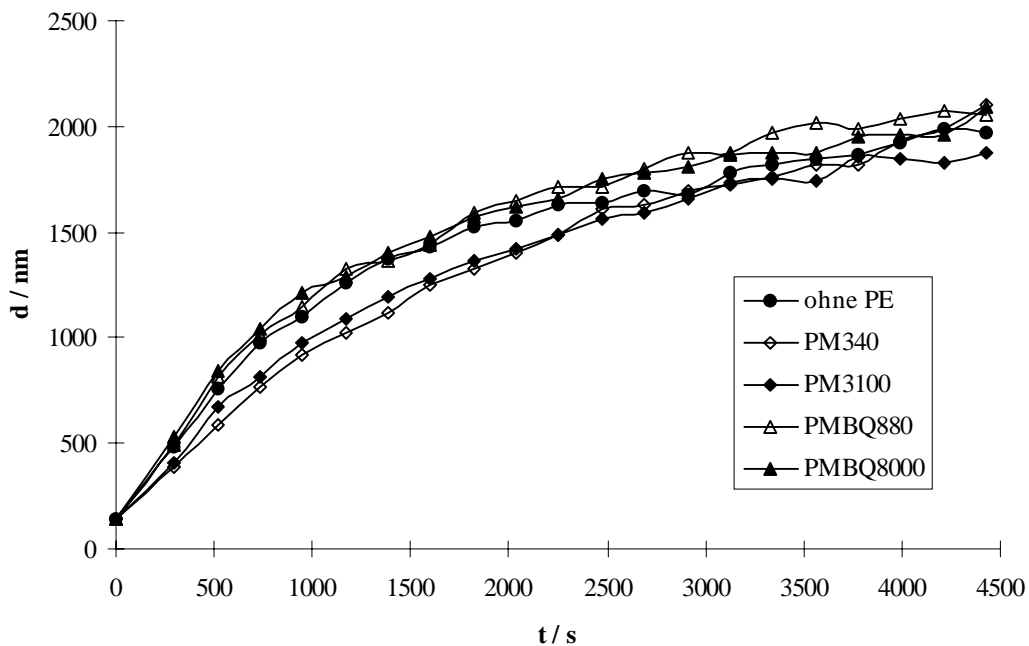


Abbildung 57: Flockungsverhalten von Silika in Abhängigkeit vom eingesetzten Polyelektrolyten in 1M Natriumchloridlösung

Im Gegensatz zum salzfreiem Medium gibt es in 1M Natriumchloridlösung keinen Unterschied in den Flockungseigenschaften zwischen den Polymeren (Abbildung 57). Die Konzentration der MADAM-Polymeren wurde im Maximum des Flockungsfensters mit $0,5 \text{ mg l}^{-1}$ eingestellt. Um einen Vergleich zu ermöglichen wurde für die MADAMBQ-Polymeren die gleiche Konzentration gewählt. In 1M NaCl ist auch kein Unterschied zu einer Flockung ohne Polyelektrolytzusatz festzustellen. Damit wird

deutlich, daß bei hohen Ionenstärken die Flockung von der elektrostatischen Abschirmung der polyelektrolytbelegten Partikeln durch die niedermolekularen Ionen dominiert wird.

5.4.3 Zeitliches Flockungsverhalten der Silikapartikeln in Abhängigkeit von der Zugabereihenfolge der Komponenten Silika, Salz und Polyelektrolyt

Bei allen bisher vorgestellten Flockungsuntersuchungen wurde in verdünnter Suspension mit einem Feststoffgehalt von 50 mg l^{-1} gearbeitet. Es wurde geprüft, ob es bei diesen geringen Feststoffgehalten eine Abhängigkeit von der Zugabereihenfolge der Komponenten Silika, Salz und Polyelektrolyt gibt. Es sei noch einmal erwähnt, daß auch diese Ergebnisse nur qualitativ bewertet werden können, da der zur Auswertung der PCS geeignete Meßbereich, nicht eingehalten werden kann. Die gemessenen Diffusionskoeffizienten werden trotzdem, zur besseren Verständlichkeit, in entsprechende Stokes-Durchmesser umgerechnet.

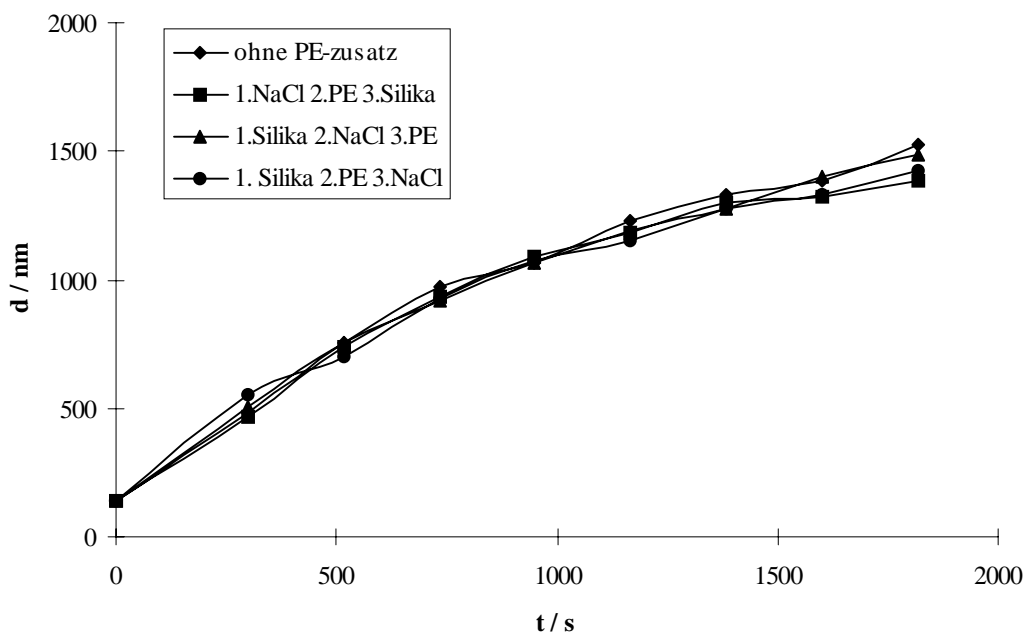


Abbildung 58: Flockungsverhalten von Silika in Abhängigkeit von der Zugabereihenfolge von Silika, NaCl und PMADAMBQ 8000 bei einem Feststoffgehalt von 50 mg l^{-1}

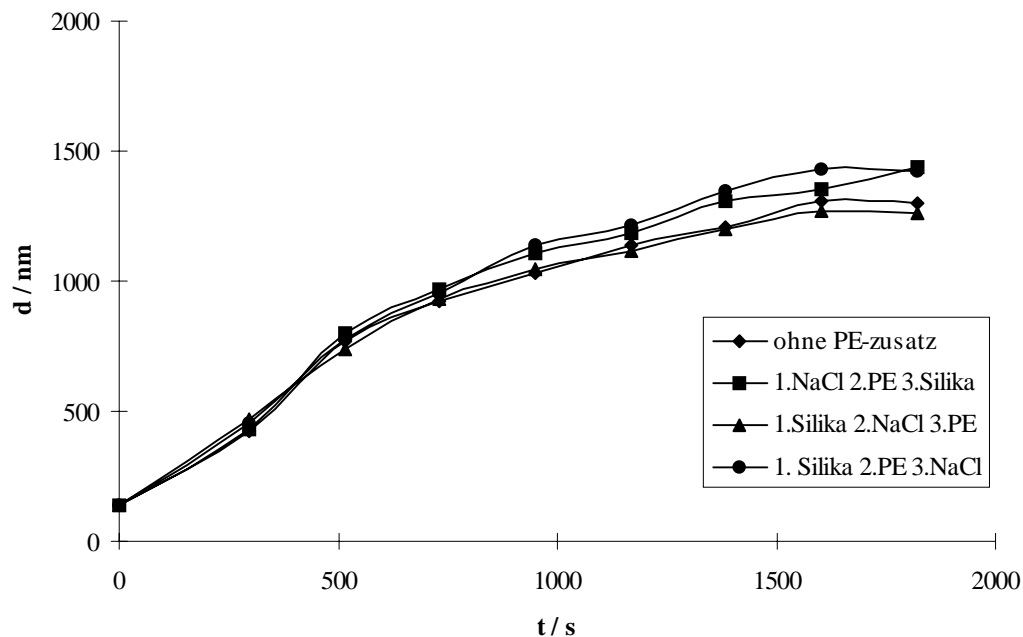


Abbildung 59: Flockungsverhalten von Silika in Abhängigkeit von der Zugabereihenfolge von Silika, NaCl und PMADAMBQ 880 bei einem Feststoffgehalt von 50 mg l^{-1}

Wie in Abbildungen 58 und 59 zu sehen, ergibt sich für MADAMBQ 8000 und MADAMBQ 800 in 1M Natriumchloridlösung keine Abhängigkeit der Flockung von der Zugabereihenfolge. Für die Polymeren PMADAM 340, PMADAM 3100 wurde ebenfalls keine Abhängigkeit gefunden. Es ist daher bei dem Feststoffgehalt von 50 mg l^{-1} nicht relevant in welcher Reihenfolge die Komponenten der Suspension Silika, Salz und Polyelektrolyt gemischt werden.

Eine Abhängigkeit der Zugabereihenfolge wurde darüberhinaus bei einem höheren Feststoffgehalt von 400 mg l^{-1} , mit den Polymeren PMADAM 340, PMADAM 3100, PMADAMBQ 880 und PMADAMBQ 8000 bei einer Salzkonzentration von 1 M NaCl geprüft. Bei dem höheren Feststoffgehalt wird eine deutliche Abhängigkeit von der Zugabereihenfolge gefunden. In den Abbildungen 60 und 61 ist das Flockungsverhalten von Silika in Abhängigkeit von der Zugabereihenfolge dargestellt. Bei Vorlage von Silika und Polyelektrolyt und Zugabe von Salz zeigen sich deutliche bessere Flockungseigenschaften verglichen mit den anderen Zugabereihenfolgen, die sich untereinander im Flockungsverhalten nicht signifikant unterscheiden. Dies gilt für alle untersuchten Polymeren. Die Verbesserung betrifft sowohl die Größe der Aggregate als auch die Geschwindigkeit der Flockung.

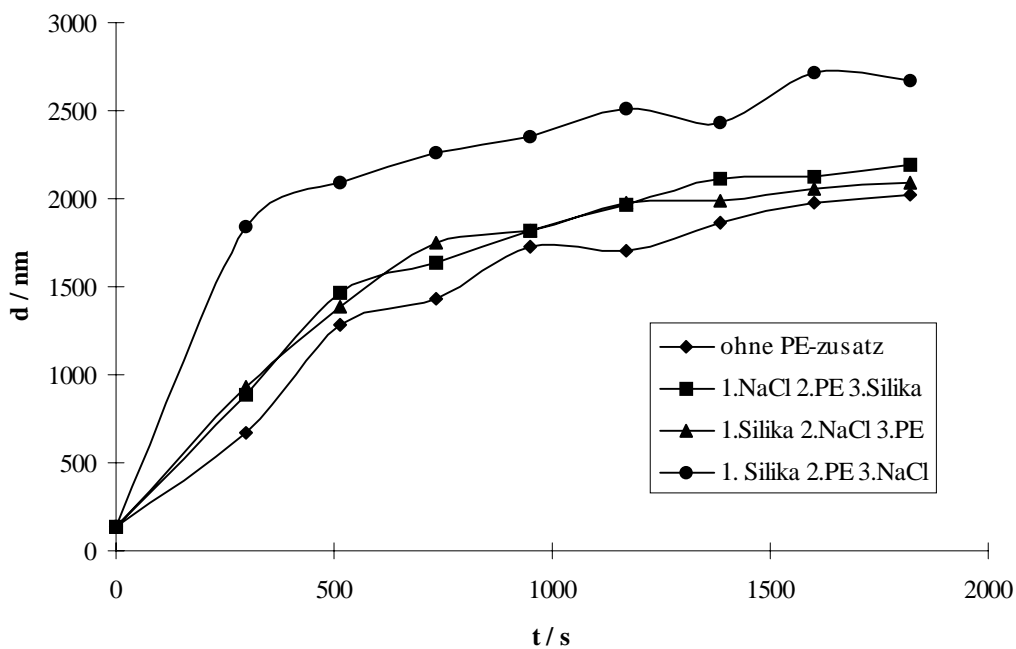


Abbildung 60: Flockungsverhalten von Silika in Abhängigkeit von der Zugabereihenfolge von Silika, NaCl und PMADAMBQ 8000 bei einem Feststoffgehalt von 400 mg l^{-1}

Qualitative Überlegungen stützten die experimentellen Befunde: Bei Vorlage von Silika und Polyelektrolyt, bildet sich auf der Silikaoberfläche eine flache Adsorptionsschicht und das überschüssige Polymer liegt in einer gestreckten Konformation in der

Lösung vor. Bei Zugabe der Salzlösung werden die segmentellen Repulsionen abgeschirmt und das Polymer knäult. Im Falle hoher Feststoffgehalte ist die Stoßwahrscheinlichkeit, die quadratisch von der Teilchenzahl abhängt, so hoch, daß Stöße stattfinden, bevor sich eine Polymerschicht mit Schlaufen und Enden ausbilden kann. Die flache Auflage ermöglicht eine schnellere und effektivere Flockung. Im Fall geringer Feststoffgehalte ist zwischen den Stößen ausreichend Zeit, so daß das Polymer seine energetisch günstigere, geknäulte Konformation einnehmen kann.

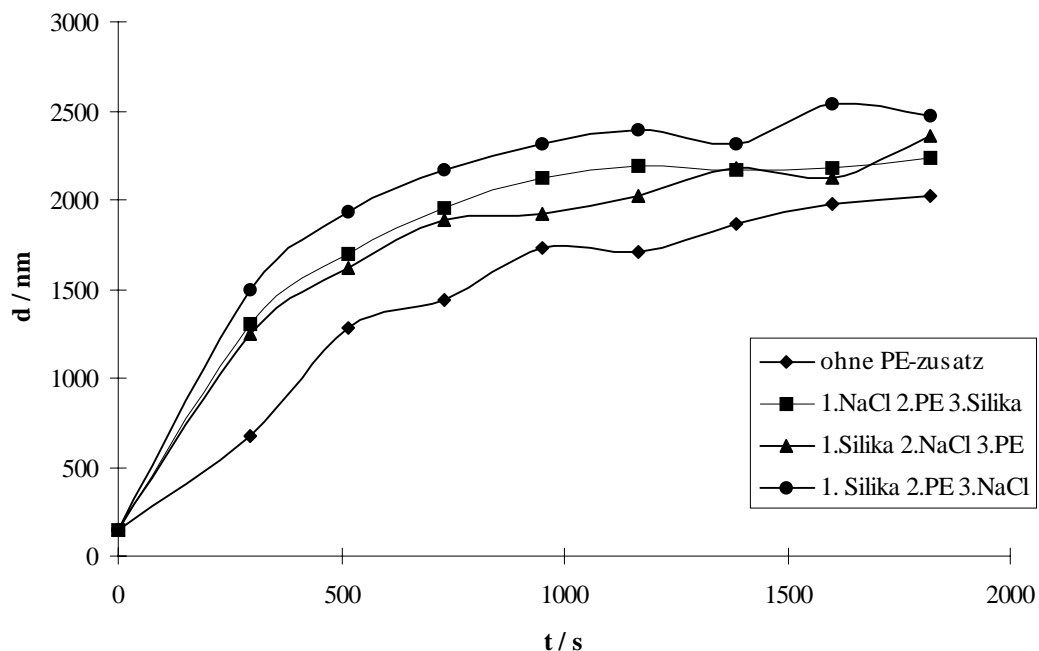


Abbildung 61: Flockungsverhalten von Silika in Abhängigkeit von der Zugabereihenfolge von Silika, NaCl und PMADAMBQ 880 bei einem Feststoffgehalt von 400 mg l^{-1}

Diese Überlegungen werden durch die Abhängigkeit von der Molmasse bei den Polyelektrolyten PMADAMBQ 880 und PMADAMBQ 8000 gestützt. Bei dem höhermolekularen Produkt PMADAMBQ 8000 ist die Verbesserung der Flockungseigenschaften bei der Vorlage von Silika und Polyelektrolyt und Zugabe von NaCl, im Vergleich zu den anderen Kombinationen, deutlicher ausgeprägt als beim PMADAMBQ 880 mit der niedrigeren Molmasse.

5.5 Hydrodynamische Schichtdicken der adsorbierten Polymere an Silika

Bei der dynamischen Lichtstreuung beeinflussen elektrokinetische Effekte und elektrostatische Wechselwirkungen der geladenen, polyelektrolytbelegten Partikeln deren Streufunktion und damit die gemessenen Diffusionskoeffizienten^{70,75}. Daher ist es nur bei höheren Elektrolytkonzentrationen ($c_{\text{NaCl}} > 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$), bei denen aufgrund der Abschirmung und Reduzierung der elektrostatischen Doppelschicht keine Wechselwirkungen auftreten, möglich, den Schichtdickeneinfluß allein zu erfassen.

In 1M Natriumchloridlösung ist bei den Homopolymeren des MADAMBQ keine Bestimmung der Schichtdicke möglich, da keine stabilen belegten Silikasuspensionen vorliegen. Mit den anderen Polyelektrolyten weichen die Polydispersitäten deutlich von denen des unbelegten Silikas ab. Obwohl die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abbildungen 47 und 48) vorwiegend Einzelpartikeln zeigen, kann nicht davon ausgegangen werden, daß die Zunahme des hydrodynamischen Durchmessers allein auf die Schichtdicke des adsorbierten Polymers zurückzuführen ist.

In Abbildung 62 ist der Diffusionskoeffizient des mit PMADAM 340 bzw. mit PMADAM 3100 belegten Silikas in 0,1M Natriumchloridlösung in Abhängigkeit vom Streuwinkel θ dargestellt. Durch die Extrapolation auf den Streuwinkel $\theta=0^\circ$ kann der Durchmesser der belegten Partikeln aus D_0 bestimmt werden. Die Dicke der adsorbierten Schicht läßt sich aus der Differenz der Radien von belegtem und unbelegtem Partikel berechnen. Für PMADAM 340 und für PMADAM 3100 ergeben sich entsprechend Schichtdicken von 35 nm und von 37 nm. Bei gleichen adsorbierten Mengen ergibt sich damit in 0,1M Natriumchloridlösung keine Abhängigkeit der Schichtdicke von der Molmasse.

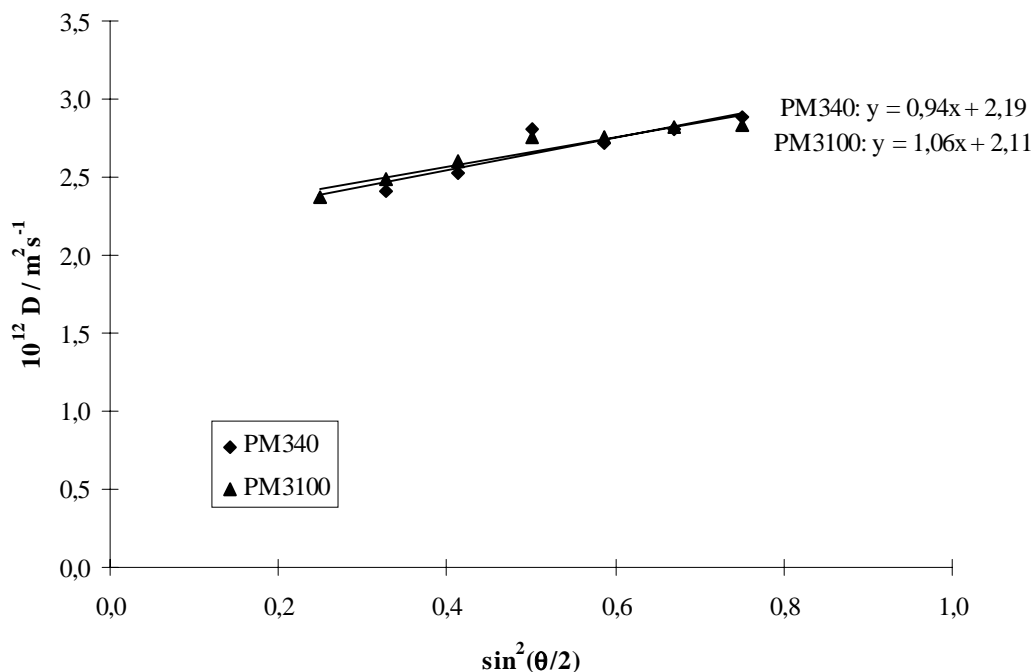


Abbildung 62: Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von vollständig mit PMADAM 340 bzw. PMADAM 3100 belegtem Silika in 0,1M Natriumchloridlösung vom Streuwinkel θ

In den Abbildungen 63 und 64 sind die Diffusionskoeffizienten der mit H5 und H6, sowie mit PMADAM und PMADAMBQ belegten Silikapartikeln, in Abhängigkeit von der Salzkonzentration, bei einem Streuwinkel von $\theta=90^\circ$ dargestellt. Die Abnahme des Diffusionskoeffizienten in 1M Natriumchloridlösung, bei Belegung mit PMADAMBQ, ist auf Flockung zurückzuführen, da diese Polyelektrolyte nicht stabilisieren. Die Polymere verhalten sich unterschiedlich: Während bei H5 und H6 in 1M Natriumchloridlösung der Diffusionskoeffizient deutlich abnimmt, verändert er sich bei Belegung mit den MADAM- und MADAMBQ-Polymeren kaum. Dies läßt darauf schließen, daß sich die Struktur der adsorbierten Schicht bei Belegung mit PMADAM mit steigender Ionenstärke nicht so stark verändert, während sich die Polymere H5 und H6, wie die in den Arbeiten von Bauer⁶² beschriebenen Homopolymeren des DADMACs (Diallyl-dimethyl-ammoniumchlorid) und des NMVAs (N-Methyl-N-vinyl-acetamid) verhalten. Der Unterschied könnte, durch die im

Vergleich zur Hauptkette voluminösen Seitenketten der MADAM- und MADAMBQ-Polymeren gegenüber jenen der H5 und H6 Polymeren begründet sein: Um adsorbieren zu können, werden die MADAM und MADAMBQ-Polymerketten schon bei niedrigen Ionenstärken in eine Konformation gezwungen, bei der die hydrophoben Reste nach außen zeigen. Die Ausbildung von Schlaufen und Enden mit steigender Ionenstärke verändert damit den hydrodynamischen Radius nicht mehr so stark.

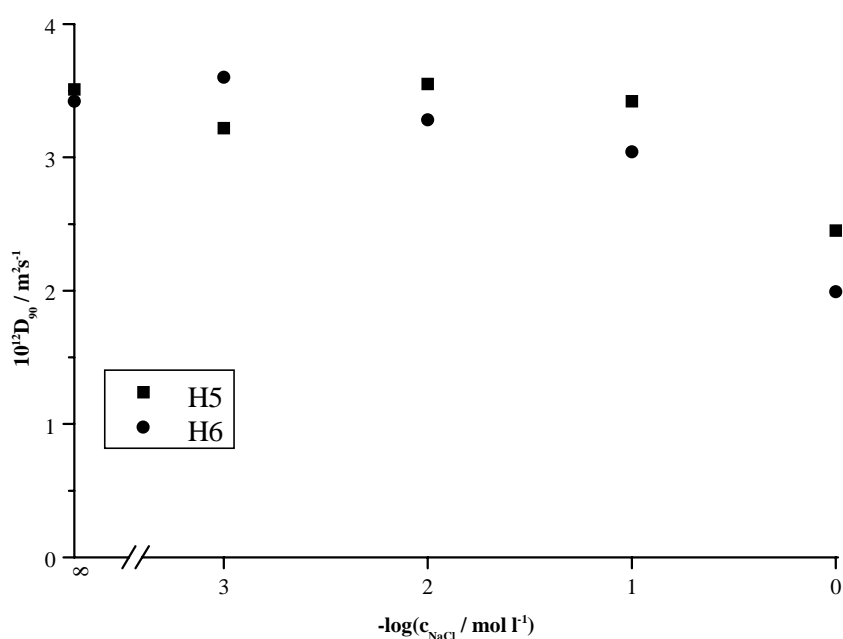


Abbildung 63: Diffusionskoeffizienten von vollständig mit H5 bzw. H6 belegtem Silika in Abhängigkeit von der Ionenstärke

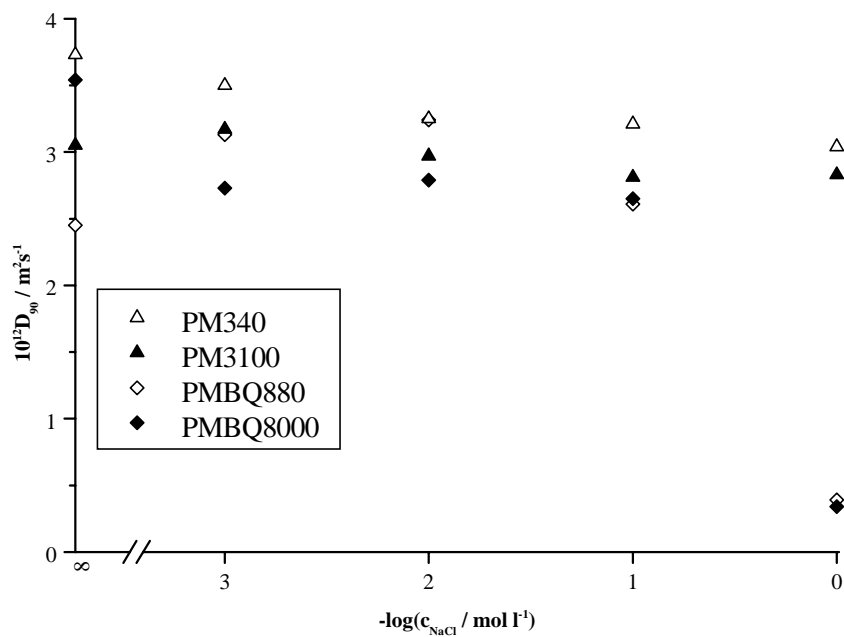


Abbildung 64: Diffusionskoeffizienten von vollständig mit PMADAM bzw. PMADAMBQ belegtem Silika in Abhängigkeit von der Ionenstärke

5.6 Anwendung der gefundenen Zusammenhänge auf das industrielle Produkt Bariumtitanat

5.6.1 Charakterisierung Bariumtitanat

Die in Tabelle 6 charakterisierte Probe des Bariumtitanats wurde freundlicherweise von der Firma Siemens zur Verfügung gestellt. Als kationische Polyelektrolyte wurden für die Untersuchungen H5 und PMADAM 3100 ausgewählt.

Tabelle 6: Charakterisierung der BaTiO₃-Partikeln

D_{90}	d_{90}	ρ	PD	$O_{\text{spez.}}$	Ψ	$IEP_{\text{exp.}}$
$10^{12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	nm	g cm^{-3}	%	$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	C g^{-1}	pH
2,96	166	$6,02^{76}$	20	5	$1,37^{77}$	4,2

Tabelle 6 zeigt den Diffusionskoeffizienten D_{90} bei einem Streuwinkel $\theta=90^\circ$, d_{90} ist der Durchmesser der Partikeln, der sich daraus mit dem Einstein Stokes Gesetz ergibt. Die Dichte ρ der Bariumtitanatpartikeln wurde von der Firma Siemens⁷⁶ angegeben. Die Oberflächenladungsdichte wurde am IPF Dresden von Frau Dr. S. Schwarz⁷⁷ bestimmt. Abbildung 65 zeigt die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der unbelegten Bariumtitanatpartikeln in Wasser.

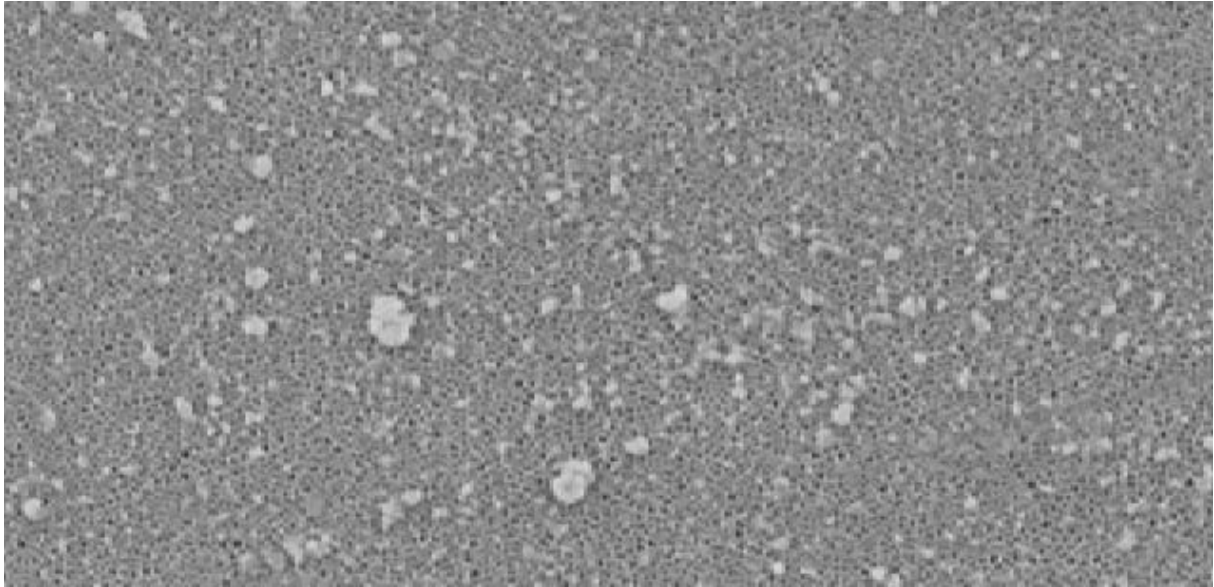


Abbildung 65: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Bariumtitanat ohne Polymer- und Salzzusatz

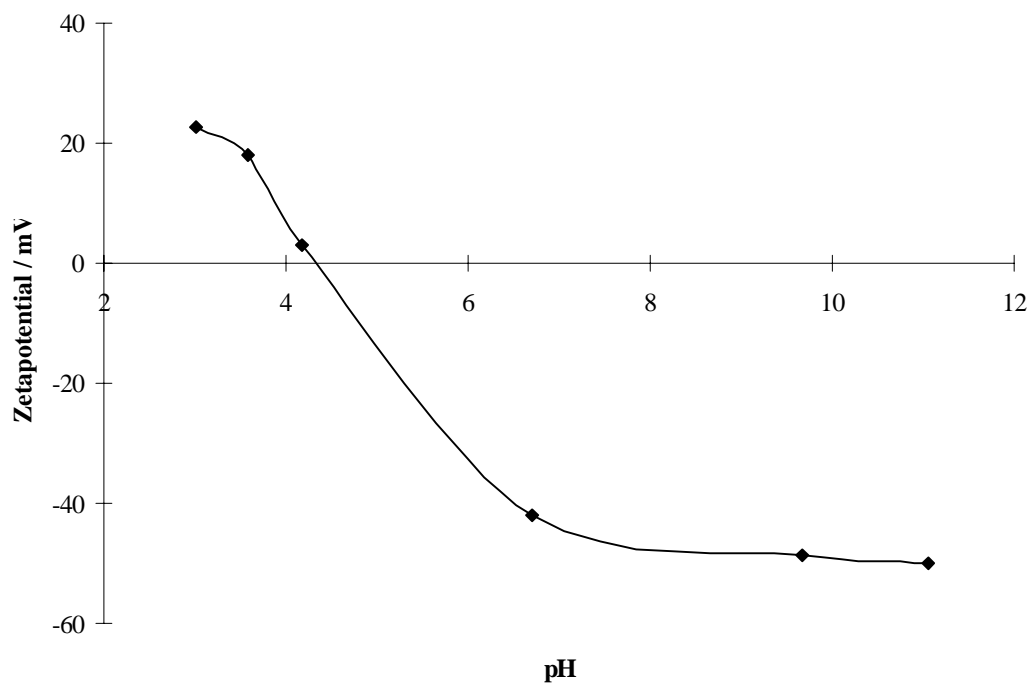


Abbildung 66: Zetapotential von Bariumtitanat in Abhängigkeit vom pH

Da BaTiO_3 in wässrigem Medium in geringem Umfang Ba^{2+} -Ionen freisetzt⁷⁸, hat es eine negative Oberfläche. Der isoelektrische Punkt wurde bei pH 4,2 gefunden (Abbildung 66). In Abbildung 67 ist das Zetapotential der unbelegten Bariumtitanatpartikeln in Abhängigkeit von der Ionenstärke dargestellt. Der Betrag des negativen Zetapotentials der unbelegten Bariumtitanatpartikeln nimmt mit zunehmender Salzkonzentration von 41,2 mV in Wasser bis 26,0 mV in 0,1M Natriumchloridlösung ab (Abbildung 67).

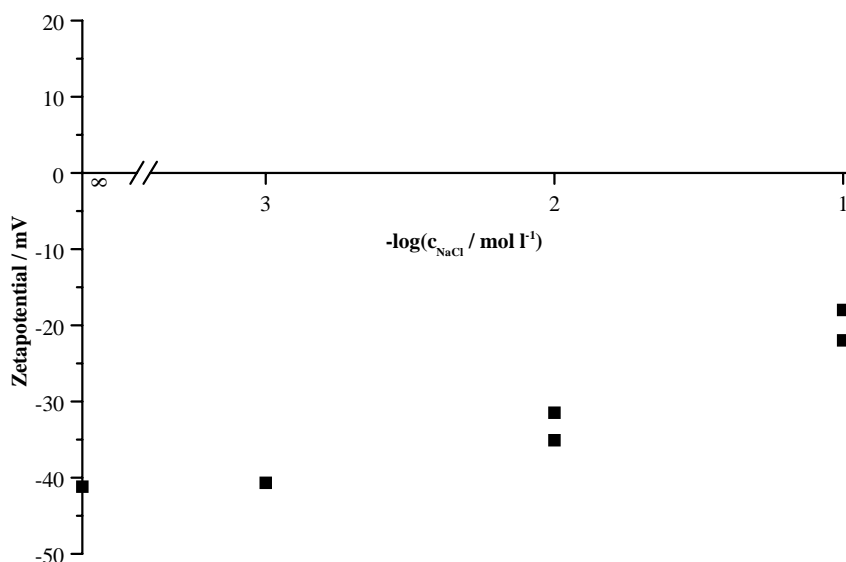


Abbildung 67: Zetapotential von Bariumtitanat in Abhängigkeit von der Salzkonzentration

5.6.2 Zetapotentiale und Flockungsverhalten von Bariumtitanat

An Bariumtitanat konnten keine Adsorptionsisothermen bestimmt werden, da die unbelegten Partikeln bereits bei dem Feststoffgehalt aggregieren, der nötig ist, um die Nachweisgrenze für die Polyelektrolyten in der überstehenden Lösung zu erreichen.

Der Betrag des negativen Zetapotentials nimmt wie in den Modellsystemen bei zunehmender Belegung mit PMADAM 3100 ab, die Partikeln werden umgeladen und das Zetapotential erreicht einen positiven Plateauwert (Abbildung 68). Der isoelektrische Punkt wird bei 0,02-0,03 mg l⁻¹ erreicht. Der Plateauwert des Zetapotentials steigt von salzfreier Lösung bis zu 0,01M NaCl an und nimmt dann bei einer Salzkonzentration von 0,1M NaCl ab, da durch die Abschirmung der adsorbierten Schicht die Scherebene, an der das Zetapotential bestimmt wird, näher an der Oberfläche liegt.

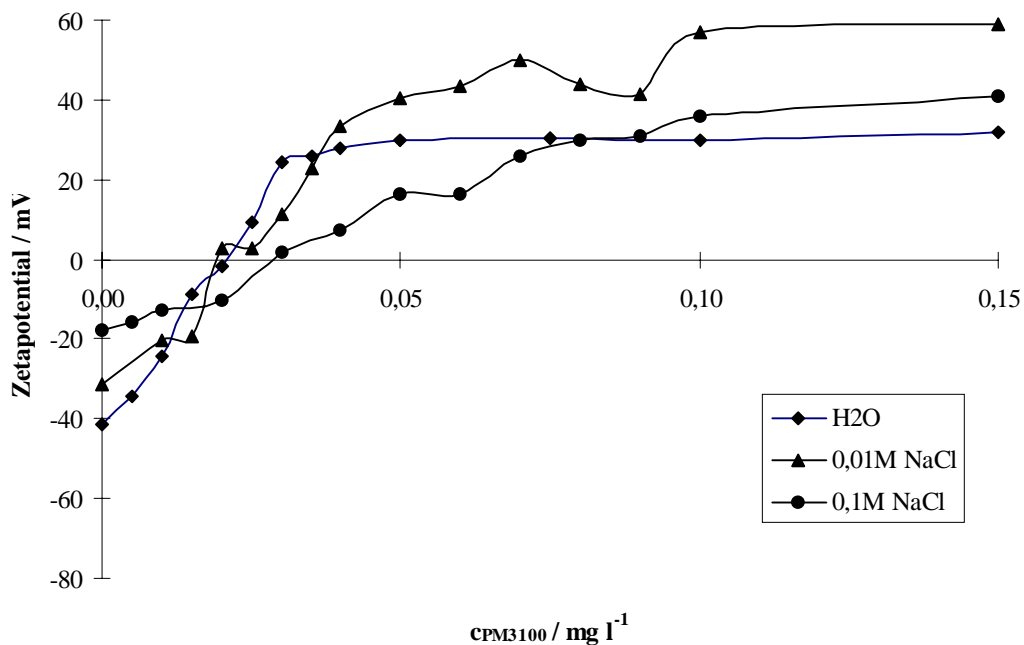


Abbildung 68: Zetapotential von Bariumtitanat in Abhängigkeit von der eingesetzten Konzentration an PMADAM 3100 bei verschiedenen Salzkonzentrationen

In Abbildung 69 ist das Zetapotential von Bariumtitanat in Abhängigkeit von der eingesetzten Konzentration an H5 bei verschiedenen Salzkonzentrationen dargestellt. Der Verlauf der Kurven ist denen des mit PMADAM 3100 belegten Bariumtitanats sehr ähnlich. Der isoelektrische Punkt wird bei der Belegung mit H5 unabhängig von der Salzkonzentration bei der gleichen eingesetzten Konzentration von ca. $0,015 \text{ mg l}^{-1}$ erreicht. Der Plateauwert des Zetapotentials steigt von $0,001\text{M}$ Natriumchloridlösung zu $0,01\text{M}$ an und fällt dann aufgrund der veränderten Scherebene in $0,1\text{M}$ wieder ab.

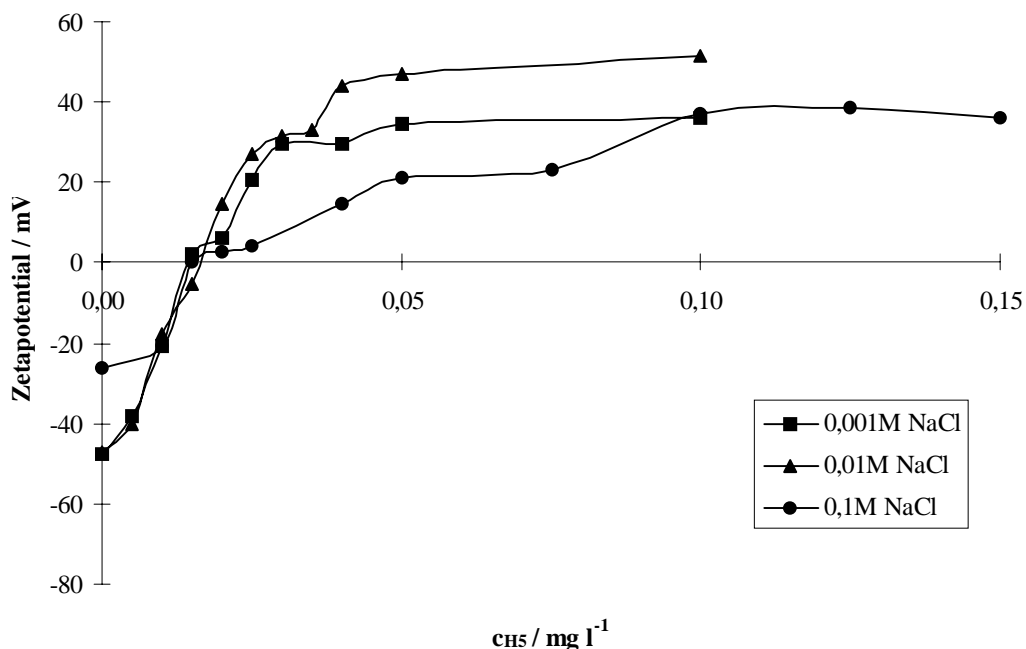


Abbildung 69: Zetapotential von Bariumtitanat in Abhängigkeit von der eingesetzten Konzentration an H5 bei verschiedenen Salzkonzentrationen

Der Flockungszustand des Bariumtitanats unter Belegung mit PMADAM 3100 in unterschiedlichen Salzkonzentrationen ist in Abbildung 70 dargestellt. Es zeigt sich ein nur geringer Abfall des Diffusionskoeffizienten, d.h. Flockung führt zu Aggregaten mit geringerer Teilchenzahl und Größe. Das Flockungsfenster verbreitert sich mit zunehmender Salzkonzentration. Bei einer PMADAM 3100-Konzentration von $0,05 \text{ mg l}^{-1}$ in Wasser und $0,18 \text{ mg l}^{-1}$ in $0,01\text{M}$ Natriumchloridlösung wird die

Suspension stabil. Bei 1M Salzkonzentration kann mit PMADAM 3100 keine Stabilität erreicht werden. Qualitativ wird für H5 das gleiche Flockungsverhalten gefunden.

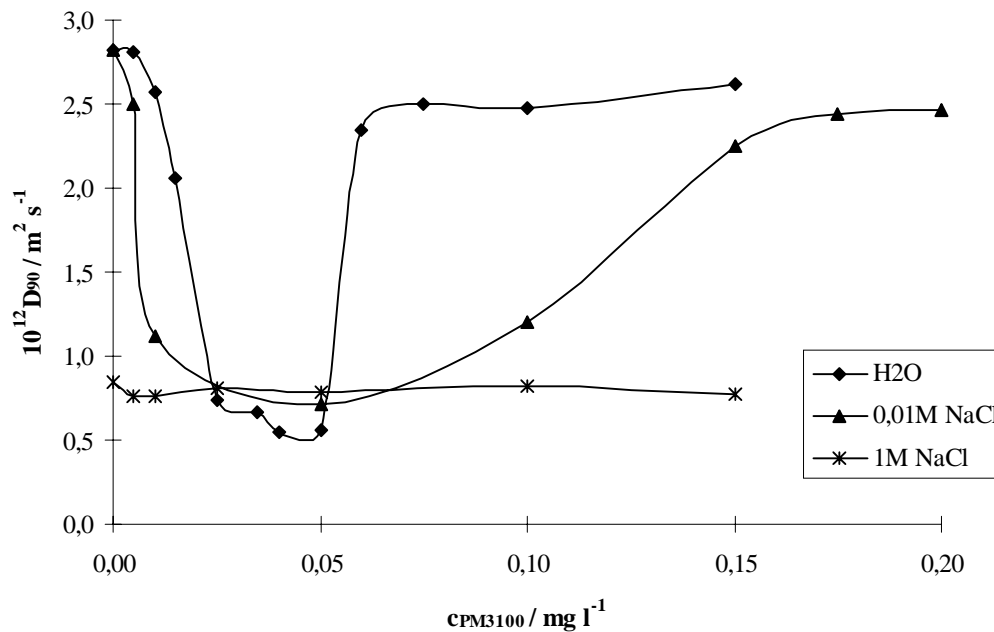


Abbildung 70: Flockungszustand von Bariumtitanat in Abhängigkeit der eingesetzten Konzentration an PMADAM 3100 bei verschiedenen Salzkonzentrationen

Qualitativ sind die charakteristischen Verläufe des Zetapotentials und das Flockungsverhalten am Industrieprodukt vergleichbar mit den Verläufen des Modellsystems. Allerdings sind die quantitativen Zusammenhänge beim Industrieprodukt verändert. So wird die Suspension erst bei etwa doppelter Polyelektrolytkonzentration stabilisiert, bei der das Zetapotential den Plateauwert erreicht. Möglicherweise führt die deutlich höhere Polydispersität des Bariumtitanats (zweites Moment: 20%) im Vergleich zum Modellsystem Silika (7%) zu verbreiterten Flockungsfenstern. Dies wird sowohl bei H5 als auch bei PMADAM 3100 beobachtet.

Die Bestimmung der Partikelladung von $1,1 \text{ C g}^{-1}$ am isoelektrischen Punkt, aus Belegung mit PMADAM 3100 berechnet, ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem direkt gemessenen Wert von $1,37 \text{ C g}^{-1}$, der mit dem Partikelladungsdetektor gemessen wurde (Tabelle 6). Aus dem jeweiligen Beginn der Plateaus der Zetapotentiale lassen sich die in Tabelle 7 aufgeführten adsorbierten Mengen abschätzen.

Tabelle 7: Aus dem Beginn der Plateaus des Zetapotentials berechnete adsorbierte Mengen

Adsorbierte Menge / mg g^{-1}	H_2O	0,01M NaCl	0,1M NaCl
H5	4	5	10
PMADAM 3100	2	10	15

Die deutlich höheren adsorbierten Mengen an Bariumtitanat sind auf die höhere Ladungsdichte im Vergleich zu Silika zurückzuführen.

Der Vergleich der Ergebnisse am Industrieprodukt Bariumtitanat mit denen am Modellsystem Silika zeigt, daß die gefundenen Gesetzmäßigkeiten qualitativ gut übertragbar sind. Allerdings sind für quantitative Aussagen weitergehende Untersuchungen des Anwenders nötig, die vor allem einheitlichere Bariumtitanatproben zur Voraussetzung machen, um zuverlässigere Ergebnisse zu erzielen.

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluß der Adsorption von Polykationen verschiedener Struktur und Molmasse auf das Stabilitäts- bzw. Flockungsverhalten von hydrophilen Silikasuspensionen in Abhängigkeit von der Ionenstärke und des pH-Wertes untersucht.

Zunächst werden die Wechselwirkungen zweier Oberflächen und die damit verbundene Theorie über die Stabilität von Dispersionen vorgestellt. Nach einer Behandlung der theoretischen Prinzipien der Polyelektrolytadsorption werden die experimentellen Verfahren erläutert und die genauen Versuchsbeschreibungen angegeben.

Es folgt eine Charakterisierung der Substanzen: Als Polyelektrolyte werden Homo- und Copolymere von Methacryloyloxy-ethyltrimethylammoniumchlorid und Methacryloyloxy-ethyldimethylbenzylammoniumchlorid verwendet. Die Copolymeren stehen als statistische und Blockcopolymeren zur Verfügung. Ferner werden die Hydrolyseprodukte von N-Methyl-N-vinyl-acetamid und dessen 1:1 Copolymerisat mit Diallyl-dimethyl-ammoniumchlorid verwendet. Als Substrat dienen gefällte Silikapartikeln von 140 nm Durchmesser, die nach der Methode von Stöber et al⁵⁵ hergestellt wurden. Aufgrund der Dissoziation der Si-OH Gruppen kann über den pH-Wert die Oberflächenladungsdichte des Silikas eingestellt werden.

Die adsorbierte Menge wird aus der Konzentration in der überstehenden Lösung mit Hilfe der Polyelektrolyttitration oder mit UV-Absorption bestimmt (Differenzmethode). Alle bestimmten Isothermen sind vom Hochaffinitätstyp.

Bei niedriger Ionenstärke ist die Adsorption von der Elektrostatik dominiert. Die Polyelektrolyte adsorbieren aufgrund der abstoßenden elektrostatischen Wechselwirkung der Segmente in einer flachen, gestreckten Konformation. Mit zunehmender Salzkonzentration steigt die adsorbierte Menge aufgrund von Schlaufen- und Endenbildung, da die Abschirmung der Ladungen durch die niedermolekularen Ionen

zunimmt. Die adsorbierte Menge steigt mit dem pH-Wert aufgrund der zunehmenden Oberflächenladung des Silikas an.

Mit Hilfe der elektrophoretischen Mobilität wird das Zetapotential der unbelegten und polymerbelegten Silikapartikeln bestimmt. Der Betrag des negativen Zetapotentials der Silikapartikeln nimmt sowohl mit steigender Salzkonzentration als auch mit steigender adsorbierter Menge an Polyelektrolyt aufgrund der Abschirmung der Oberflächenladungen ab. Mit zunehmender Polyelektrolytbelegung werden die Partikeln umgeladen und das Zetapotential steigt weiter an, bis es bei Vollbelegung einen Plateauwert erreicht. Der Plateauwert des Zetapotentials hängt von der Salzkonzentration ab. Mit zunehmender Ionenstärke steigen die Plateauwerte des Zetapotentials zunächst an und fallen dann aufgrund der Abschirmung und der damit verbundenen Verschiebung der Scherebene wieder. Bei allen Ionenstärken und Polyelektrolyten wird der isoelektrische Punkt erreicht, wenn sich die Oberflächenladung des Silikas und die adsorbierte Polyelektrolytladung ausgleichen. Daraus wird geschlossen, daß bei allen Ionenstärken die Polymeren, durch die starken elektrostatischen Wechselwirkungen, zunächst in flacher Auflage adsorbieren. Erst mit steigender Belegung werden Schlaufen und Enden ausgebildet.

Mit Hilfe der Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) werden die Diffusionskoeffizienten der unbelegten und polymerbelegten Silikapartikeln bestimmt. Der Diffusionskoeffizient nach 40 Minuten ist ein Maß für den Flockungszustand der Suspension. Mit Hilfe von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wird der Flockungszustand der Suspensionen direkt abgebildet.

Die unbelegten Silikapartikeln flocken bei neutralem pH-Wert ab einer Salzkonzentration von 0,05M NaCl. In Wasser ohne Elektrolytzusatz flocken die Suspensionen bei einer Polyelektrolytkonzentration knapp unterhalb der Vollbelegung. Restabilisierung tritt bei Vollbelegung ein. Mit steigender Salzkonzentration werden die Flockungsfenster verbreitert. Im Fall der Homopolymeren des PMADAMBQ kann aufgrund der höheren Hydrophobie der Seitenkette in 1M NaCl keine Stabilisierung erreicht werden. Eine Untersuchung der 1:3 MADAM:MADAMBQ Copolymeren ergibt, daß ein geringer Anteil des hydrophileren MADAM-Monomers im Copolymeren ausreicht, um Stabilisierung in 1M NaCl zu erzielen.

Eine Kombination der Ergebnisse des Flockungszustandes mit denen der elektro-phoretischen Messungen gibt Aufschluß über den Flockungsmechanismus. Flockung aufgrund der elektrostatischen Abschirmung der Oberflächenladung findet nach empirischen Regeln bei einem Betrag des Zetapotentials von kleiner als 20 mV statt. Bei größeren Beträgen des Zetapotentials können andere Mechanismen, wie die Mosaik- oder die Brückenflockung verantwortlich sein. Beide Mechanismen werden bei den untersuchten Systemen gefunden.

Das zeitliche Flockungsverhalten in Abhängigkeit vom eingesetzten Polyelektrolyten wird in Wasser und 1M NaCl untersucht. In 1M NaCl werden keine Unterschiede zwischen der Flockung durch Polyelektrolyt und durch Salzzusatz gefunden. In Wasser ergeben sich deutliche Unterschiede für die Polyelektrolyten. Das Flockungsverhalten ist weniger von der Struktur der Polymeren, als von der Molmasse abhängig. Die niedermolekularen Homopolymeren von MADAM und MADAMBQ bilden deutlich schneller größere Flocken als die hochmolekularen.

Eine Abhängigkeit des zeitlichen Flockungsverhaltens von der Zugabereihenfolge der Komponenten Silika, Salz und Polyelektrolyt wird bei den verwendeten Feststoffgehalten von 50 mg l⁻¹ nicht beobachtet. Bei höheren Feststoffgehalten von 400 mg l⁻¹ wird eine Abhängigkeit von der Zugabereihenfolge gefunden. So wird in 1M NaCl bei Vorlage von Silika und Polyelektrolyt und Zugabe von Salz deutlich bessere Flockungseigenschaften, verglichen mit den anderen Zugabereihenfolgen, gefunden. Bei Vorlage von Silika und Polyelektrolyt, bildet sich auf der Silikaoberfläche eine flache Adsorptionsschicht, und das überschüssige Polymer liegt in einer gestreckten Konformation in der Lösung vor. Bei Salzzusatz werden die segmentellen Repulsionen abgeschirmt und das Polymer knäult. Im Fall der hohen Feststoffgehalte finden Stöße zwischen den belegten Partikeln statt, bevor sich eine Polymeradsorptionsschicht mit Schlaufen und Enden ausbilden kann. Die flache Auflage ermöglicht eine schnellere und effektivere Flockung.

Die Messungen der hydrodynamischen Schichtdicken gestalten sich schwierig, da die Polydispersitäten, der mit den verwendeten Polymeren belegten Partikeln zu hoch sind. Eine Erhöhung des Durchmessers ist deshalb nicht allein auf den Schichtdickeneinfluß zurückzuführen. Die Tendenzen aus der Schichtdickenmessung ergeben, daß bei den

Hydrolyseprodukten H5 und H6 eine Zunahme der Schichtdicken mit steigender Salzkonzentration aufgrund von Schlaufen- und Endenbildung stattfindet. Bei den Polymeren des MADAMs und MADAMBQs werden keine Veränderung der Schichtdicke mit der Ionenstärke gefunden. Verantwortlich dafür sind die voluminösen Seitenketten des Polymers. Sie werden bei der Adsorption bei allen Ionenstärken in eine Konformation gezwungen, in der die hydrophoben Reste nach außen zeigen. Eine Ausbildung von Schlaufen und Enden mit steigender Ionenstärke verändert den hydrodynamischen Radius nicht mehr so stark.

Die an der Modelldispersion des Silikas gefundenen Gesetzmäßigkeiten zur Flockung und Stabilisierung werden an dem Industrieprodukt Bariumtitanat geprüft. Die am Modellsystem Silika gefunden Ergebnisse sind qualitativ gut auf die industrielle Probe übertragbar. Für quantitative Aussagen sind weitergehende Untersuchungen des Anwenders nötig, die vor allem einheitliche Bariumtitanatproben zur Voraussetzung machen, um zuverlässige Ergebnisse zu erzielen.

Abkürzungsverzeichnis

AKF	Autokorrelationsfunktion
ccc	kritische Flokkulationskonzentration
CPMb	P(MADAM-co-MADAMBQ) Blockcopolymer (in Legenden)
CPMs	P(MADAM-co-MADAMBQ) statistisches Copolymer (in Legenden)
DADMAC	Diallyl-dimethyl-ammoniumchlorid
DLVO	Derjaguin, Landau und Verwey, Overbeek
KPVS	Kalium-Polyvinylsulfat
MADAM	Poly-Methacryloyloxy-ethyltrimethylammoniumchlorid
MADAMBQ	Poly-Methacryloyloxy-ethyldimethylbenzylammoniumchlorid
NMVA	N-Methyl-N-vinyl-acetamids
PCS	Photonenkorrelationsspektroskopie
PE	Polyelektrolyt
PM	Poly-Methacryloyloxy-ethyltrimethylammoniumchlorid (in Legenden)
PMBQ	Poly-Methacryloyloxy-ethyldimethylbenzylammoniumchlorid (in Legenden)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
UZ	Ultrazentrifuge

Symbolverzeichnis

1. Lateinische Buchstaben

a	hydrodynamische Radius
A	Hamaker Konstante
a	Radius der Partikeln
ccc	critical coagulation concentration
c_i	Volumenkonzentration der i-ten Komponente
c_s	Salzkonzentration
D	translatorische Diffusionskoeffizient
e	Elementarladung
F	Faraday Konstante
H	Abstand zwischen den Partikeloberflächen
K	Streulichtvektor
k	Boltzmann Konstante
K^L	Leitfähigkeit des Dispersionsmediums
K^S	Leitfähigkeit der Partikeln
m_i	Masse der Partikeln i
n	Brechungsindex
N_i	Anzahl der Partikeln i
pK	Säurekonstante
q	Ladung eines Teilchens
q_i	mittlere Ladungsdichte
q_m	Ladung einer Monomereinheit
r	Kettenlänge

R	Gaskonstante
R	Abstand der Zentren zweier Partikeln
T	Temperatur
u	elektrophoretische Mobilität
u_1	Adsorptionsenergie eines Lösungsmittelmoleküls
u_2	Adsorptionsenergie eines Polymersegments
v	Wanderungsgeschwindigkeit der Partikeln
V_A	Anziehungsenergie
V_{ges}	gesamte Wechselwirkungsenergie
V_R	elektrostatische Wechselwirkungsenergie (repulsiv)
z	Abstand von der Oberfläche
z	Ladungszahl
z_i	Ladungszahl der i-ten Komponente

2. Griechische Buchstaben

θ	Streuwinkel
η	Viskosität des Dispersionsmediums
ε	Permittivitätszahl
γ	Grenzflächenspannung
κ	Debye Hückel Parameter
π	Kreiszahl
Ψ_0	Nernst Potential
ε_0	elektrische Feldkonstante des Vakuums
Ψ_i	Potential der inneren Helmholtzschicht
Ψ_S	Sternpotential
μ_i	i-tes Moment der Autokorrelationsfunktion
α	Dissoziationsgrad/ Ionisierungsgrad
χ_s	Adsorptionsenergieparameter
$\chi_s(\text{eff})$	effektiven Adsorptionsparameter
Γ	Abklingkonstante
γ	Gerätekonstante
λ_0	Laserwellenlänge
σ_0	Oberflächenladungsdichte
τ	Ladungsvorzeichen
τ^*	Korrelationszeit
ζ	Zetapotential

Literaturverzeichnis

- ¹ H. D. Dörfler, *Grenzflächen-und Kolloidchemie*, VCH Weinheim **1994**.
- ² D. H. Everett, *Grundzüge der Kolloidwissenschaft*, Steinkopf Darmstadt **1992**.
- ³ D. Attwood, A. T. Florence, *Physico-Chemical Principles of Pharmacy*, Macmillan Press London **1981**.
- ⁴ E. Horwood, *Paints and Surface Coatings*, R. Lambourne (ed.), Chichester **1987**.
- ⁵ G. Brezesinski, H. J. Mögel, *Grenzflächen und Kolloide*, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg **1993**.
- ⁶ H. G. Flock, E. G. Rausch, *Water Soluble Polymers*, N. M. Bikales (ed.), Plenum Press New York **1973**.
- ⁷ W. A. Forster, *Water Soluble Polymers*, N. M. Bikales (ed.), Plenum Press New York **1973**.
- ⁸ H. Helmholtz, *Wied. Ann.* **1897**, 7, 337.
- ⁹ G. J. Gouy, *J. Physique* **1910**, 9, 457.
- ¹⁰ D. L. Chapman, *Phil. Mag.* **1913**, 25, 475.
- ¹¹ O. Stern, *Z. Elektrochem.* **1924**, 30, 508.
- ¹² R. H. Müller, *Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft Stuttgart **1996**.
- ¹³ B. V. Derjaguin, *Trans. Faraday Soc.* **1940**, 36, 730.
- ¹⁴ B. V. Derjaguin, L. Landau, *Acta Physicochimica U.R.S.S.* **1941**, 14, 633.

-
- ¹⁵ B. V. Derjaguin, L. Landau, *J. Expt. Theor. Physik* **1941**, *11*, 802.
- ¹⁶ B. V. Derjaguin, L. Landau, *J. Expt. Theor. Physik* **1945**, *15*, 662.
- ¹⁷ E. J. W. Verwey, *Chem. Weekblad* **1942**, *39*, 1942.
- ¹⁸ E. J. W. Verwey, *Philips Research Reports* **1945**, *1*, 33.
- ¹⁹ E. J. W. Verwey, J. T. G. Overbeek, *Theory of the stability of lyophobic colloids*, Elsevier Amsterdam **1948**.
- ²⁰ H. Reerink, J. T. G. Overbeek, *Discuss. Faraday Soc.* **1954**, *18*, 74.
- ²¹ H. C. Hamaker, *Physica* **1937**, *4*, 1058.
- ²² D. J. Shaw, *Introduction to colloid and surface chemistry*, Butterworth-Heinemann Oxford **1992**.
- ²³ M. Cohen-Stuart, G. Fleer, J. Lyklema, W. Norde, J. Scheutjens, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1991**, *34*, 477.
- ²⁴ F. T. Hesselink, *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *60*, 448.
- ²⁵ C. A. J. Hoeve, *J. Polym. Sci. (C)* **1971**, *34*, 1.
- ²⁶ J. M. H. M. Scheutjens, G. J. Fleer, *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 1619.
- ²⁷ J. M. H. M. Scheutjens, G. J. Fleer, *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 178.
- ²⁸ M. A. Cohen-Stuart, G. J. Fleer, J. M. H. M. Scheutjens, *J. Colloid Interface Sci.* **1984**, *97*, 515.
- ²⁹ M. A. Cohen-Stuart, J. M. H. M. Scheutjens, G. J. Fleer, *J. Polym. Sci. (B)* **1980**, *18*, 559.

-
- ³⁰ M. R. Böhmer, O. A. Evers, J. M. H. M. Scheutjens, *Macromolecules* **1990**, *23*, 2288.
- ³¹ P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell Univ. Press Ithaca NY **1953**.
- ³² M. Huggins, *J. Phys. Chem.* **1942**, *46*, 151.
- ³³ M. Huggins, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 1712.
- ³⁴ G. J. Fleer, M. A. Cohen-Stuart, J. M. H. M. Scheutjens, T. Cosgrove, B. Vincent, *Polymers at Interfaces*, Chapman&Hall London **1993**.
- ³⁵ H. G. M. van de Steeg, M. A. Cohen-Stuart, A. de Keizer, B. H. Bijsterbosch, *Langmuir* **1992**, *8*, 2538.
- ³⁶ R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*, Plenum Press New York **1985**.
- ³⁷ J. Berne, R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*, Wiley New York **1976**.
- ³⁸ M. Kerker, *The Scattering of Light and other Electromagnetic Radiation*, Academic Press New York **1969**.
- ³⁹ B. Chu, *Laser Light Scattering*, Academic Press New York **1974**.
- ⁴⁰ H. Hänsel, W. Neumann, *Physik*, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg **1993**.
- ⁴¹ H. Auweter, BASF, Vortrag 9. Wolfgang Ostwald Colloquium, Basel **1999**.
- ⁴² D. E. Koppel, *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 4818.
- ⁴³ H. J. Jakobasch, F. Simon, C. Werner, C. Bellmann, *Technisches Messen* **1996**, *63*, 439.
- ⁴⁴ R. Nitsche, F. Simon, *Technisches Messen* **1997**, *64*, 106.
- ⁴⁵ J. T. G. Overbeek, *Colloid Science Vol. 1* **1952**.

-
- ⁴⁶ J. T. G. Overbeek, P. H. Wiersma, *Electrophoresis* (ed. M. Bier), Academic Press New York **1967**.
- ⁴⁷ H. Helmholtz, *Ann. Phys.* **1879**, 7, 1879.
- ⁴⁸ M. Smoluchowski, *Z. Phys. Chem.* **1918**, 92, 129.
- ⁴⁹ E. Hückel, *Physik. Z.* **1924**, 25, 204.
- ⁵⁰ L. Onsager, *Physik. Z.* **1926**, 27, 388.
- ⁵¹ D. C. Henry, *Proc. Roy. Soc.* **1931**, A133, 106.
- ⁵² R. W. O'Brian, L. R. White, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1978**, 74, 1607.
- ⁵³ H. Ohshima, T. W. Healy, L. R. White, R. W. O'Brian, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1983**, 79, 1983.
- ⁵⁴ J. Lyklema, *Fundamentals of Colloid and Interface Science II Solid Liquid Interfaces*, Academic Press London **1995**.
- ⁵⁵ W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, 26, 62.
- ⁵⁶ H. Adolph, Dissertation, TU München **1993**.
- ⁵⁷ D. Horn, *Progr. Colloid & Polym. Sci.* **1978**, 65, 251.
- ⁵⁸ R. Rehmet, Dissertation, TU München **1997**.
- ⁵⁹ D. Bauer, Dissertation, TU München **1997**.
- ⁶⁰ J. Lyklema, *Fundamentals of Interface and Colloid Science, Volume II*, Academic Press **1995**.
- ⁶¹ M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, Birkhäuser Basel **1996**.

- ⁶² Healy, *Colloid Chemistry of Silica*, H.E. Bergna (ed.), ACS Washington **1994**.
- ⁶³ S. Schwarz, IPF Dresden, persönliche Mitteilung
- ⁶⁴ B. A. Morrow, A. J. McFarlan, *Colloid Chemistry of Silica*, H.E. Bergna (ed.), ACS Washington **1994**.
- ⁶⁵ M. L. Hair, *Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry*, Marcel Dekker New York **1967**.
- ⁶⁶ R. K. Iler, *The Chemistry of Silika*, Wiley New York **1979**.
- ⁶⁷ M. Korn, Dissertation, TU München **1978**.
- ⁶⁸ G. A. Schumacher, T. G. M van de Ven, *Faraday Discuss. Chem.Soc.* **1987**, 83, 75.
- ⁶⁹ H. Oshima, T. W. Healy, L.R. White, R. W. O'Brien, *J.Chem. Soc., Faraday Trans.2* **1984**, 80, 1299.
- ⁷⁰ E. Killmann, P. Sapuntzjis, *Colloids Surfaces A* **1994**, 86, 229.
- ⁷¹ N. G. Hoogeveen, Dissertation, Wageningen **1996**.
- ⁷² W. Funk, V. Dammann, G. Donnevert, *Qualitätssicherung in der analytischen Chemie*, VCH Weinheim **1992**.
- ⁷³ W. Jaeger, E. Killmann, K. Lunkwitz, Abschlußbericht zum AIF Vorhaben Nr. 10917N/1 **1999**.
- ⁷⁴ J. Lyklema, G.J. Fleer, *Colloids Surfaces* **1987**, 25, 357.
- ⁷⁵ M. O. Rustemeier, Dissertation, TU München **1996**.
- ⁷⁶ G. Preu, Siemens München, persönliche Mitteilung
- ⁷⁷ S. Schwarz, IPF Dresden, persönliche Mitteilung

- ⁷⁸ T. J. Eade, I. A. Rahman, M. C. Blanco, L. S. Tovey, F. L. Riley, *Aqueous Processing of Barium Titanate Powders*, Wolfson Advanced Ceramic Consortium, University of Leeds.