

Elektrooptische Untersuchungsverfahren zur Partikelcharakterisierung

Dr. Th. A. Suck, Dipl.-Phys. K. J. Kerperin

Elektrooptische Untersuchungsverfahren zur Partikelcharakterisierung

Für die Entwicklung neuartiger Materialien werden zunehmend Makromoleküle und kolloidale Teilchen verwendet. Entscheidend für die Produkteigenschaft ist neben der Partikelgröße auch das Molekulargewicht der verwendeten Grundsubstanz. Die exakte Bestimmung dieser mikroskopischen Parameter ist Aufgabe einer intelligenten Meßtechnik. Der Praktiker erwartet daneben leicht zu handhabende Geräte mit kurzer Meßzeit. Im Folgenden wird ein neuartiges Kleinwinkel-Laser-Streulichtphotometer sowie ein Kerr-Photometer vorgestellt, welches die rasche Untersuchung nicht sphärischer Aggregate erlaubt. Neben dem Rotationsdiffusionskoeffizienten liefert dieses Gerät das Achsenverhältnis anisotroper Aggregate.

Macromolecules and colloidal particles are being increasingly used in the development of novel materials. Apart from the particle size, the molecular weight of the basic substances used crucially determines the product properties. The exact determination of these microscopic parameters is the task of an intelligent measuring technique. In addition, the practitioner expects easy to use equipment with short measuring times. The present article describes a new kind of small-angle laser scattered light photometer and a Kerr photometer which permits fast examination of non-spherical aggregates. In addition to the rotational diffusion coefficients, this instrument yields the axial ratios of anisotropic aggregates.

Dr. Th. A. Suck, Dipl.-Phys. K. J. Kerperin

Einführung

Fällt ein Lichtstrahl durch ein Medium, dann wird die Intensität (meßbar in W/cm^2) des Strahles erniedrigt. Neben der Absorption des Lichts durch das Medium wird durch Streuung die Intensität des Primärstrahles geschwächt, was den größten Beitrag zur Intensitätsverringerng liefert. Das Streulicht wird dabei nach allen Richtungen des Raumes verbreitet. Dies kann man gut beobachten, indem die Lösung von der Seite her betrachtet wird (Tyndall-Effekt). Untersucht man die spektrale Zusammensetzung des gestreuten Lichts, so stellt man fest, daß der weitaus größte Teil sowohl in Phase, als auch in Frequenz mit der Primärstrahlung übereinstimmt. Aus den Eigenschaften des gestreuten Lichtes ist es nun möglich, die molare Masse sowie die Partikeldimensionen zu bestimmen. Abhängig von der Wellenlänge des einfallenden Primärlichtes unterscheidet man dabei den Mie- und Debye-Bereich,

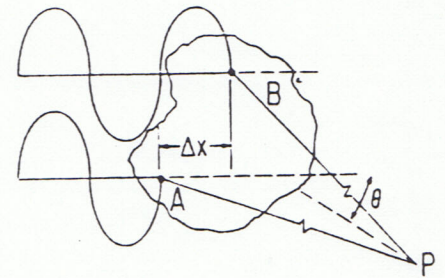
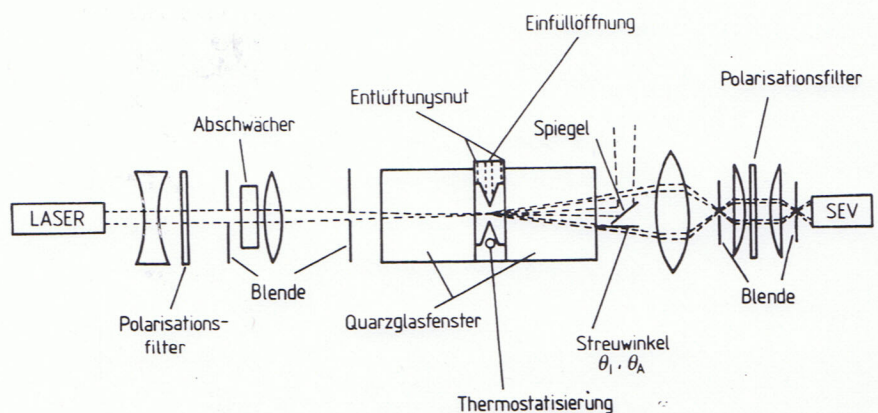


Abb. 1. Schematische Darstellung des Streulichts von zwei unterschiedlichen Streuzentren desselben Teilchens

in dem die Teilchenabmessungen vergleichbar mit der Wellenlänge des primären Lichtes sind, und den Rayleigh-Bereich. Hier sind die Teilchenabmessungen klein ($\lambda/20$) gegenüber der Wellenlänge.

In einer Flüssigkeit treten innerhalb eines kleinen Volumenelements infolge der Temperaturbewegung Dichte- und Konzentrationsschwankungen auf. Tritt nun Licht durch diese Flüssigkeit, so wird es durch die lokal verschiedenen Dichten ge-

Abb. 2. Optischer Aufbau zur Kleinwinkel-Lichtstreuung



streut. Die Streuung setzt sich dann aus den Konzentrations- und Dichteschwankungen zusammen, wobei letztgenannte sehr klein im Vergleich zu den Konzentrationsschwankungen sind (angenähert gleich der Streuung des reinen Lösungsmittels). Die Theorie dazu liefert die Schwankungstheorie von Smoluchowski und Einstein, die den Zusammenhang zwischen der Intensität des gestreuten Lichts und dem Molekulargewicht in Abhängigkeit von der Konzentration liefert, was durch nachstehende Gleichung ausgedrückt werden kann.

$$(1) \quad \frac{K \cdot c}{R(\theta)} = \frac{1}{P(\theta)} \left(\frac{1}{M_w} + 2B \cdot c \right)$$

K ist dabei eine Konstante, die abhängig vom Polarisationszustand des Primärlichts ist, c ist die Konzentration des Gelösten und R(θ) der Rayleighfaktor bei dem

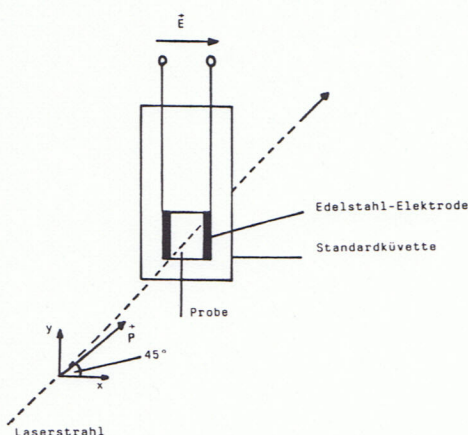


Abb. 3. Aufbau einer Standardküvette

Streuwinkel θ. Er ist ein Maß für die Streuintensität der Probe. M_w ist das mittlere Molekulargewicht und B der zweite Virialkoeffizient. Für Teilchen, die vergleichbar ($\lambda/20$) mit der Wellenlänge des einfallenden Lichtes sind, treten Interferenzeffekte auf, die durch den Formfaktor $P(\theta)$ berücksichtigt werden. Das elektrische Feld ist hier nicht mehr als homogen über das Streuteilchen zu bezeichnen, sondern (wie in Abb. 1 dargestellt) es treten hier Phasenverschiebungen zwischen verschiedenen Streuzentren auf.

Für sehr kleine Streuwinkel $\theta < 8^\circ$ ist der Formfaktor $P(\theta) \sim 1$, damit reduziert sich Gleichung (1) und kann direkt zur Bestimmung molarer Massen herangezogen werden.

Optischer Aufbau zur Kleinwinkel Laser-Lichtstreuung

Das VLS10 ermöglicht die kontinuierliche Streuwinkelseinstellung im Winkelbereich von 2° – 6° . Die präzise Streuwinkelselektion wird durch eine aufwendige Optik erreicht, wie in Abb. 2 zu sehen. Als Lichtquelle dient ein He-Ne-Laser und als De-

tektor wird ein Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) verwendet. Die zu untersuchende Lösung befindet sich zwischen zwei Quarzglasfenstern und ist elektrisch temperierbar. Die unter einem Winkel θ kegelmantelartig austretende Streustrahlung trifft auf die Oberfläche einer bikonvex ausgeführten Linse innerhalb einer ringförmigen Zone des Radius „r“ auf. Neben anderen Abbildungsfehlern weist eine solche relativ dicke Linse eine sphärische Aberration, den sogenannten Öffnungsfehler, auf. Dieser Fehler bewirkt, daß sich für nahe der optischen Achse verlaufende Strahlen eine längere Bildweite ergibt, als für Licht, das in die Außenbereiche der Linse einfällt. Dies bedeutet, daß die Linse zwar die von der Probe ausgehende Streustrahlung in jenseits dieser Linse liegenden Bildpunkten zu sammeln vermag, die Lage dieser Bildpunkte jedoch eine Funktion des Radius „r“ und des Streuwinkels ist. Positioniert man die Blende auf einen bestimmten Bildpunkt, so erhält man eine Ringzone die dem Streuwinkel θ entspricht. Eine zweite Blende bewirkt eine nochmalige Selektion des Streuwinkels. Die Blendenpositionen, die eine Funktion des Brechungsindex der Probe und des Streuwinkels sind, werden über ein Computerprogramm berechnet. Positioniert werden die Blenden anschließend durch Schrittmotoren.

Die wesentlichen Vorteile des VLS10 sind

- kleine Streuwinkel $\theta < 6^\circ$
- keine Verfälschung des Meßsignals durch den Strukturfaktor $P(\theta)$
- exakte Selektion bestimmter Streuwinkel
- keine Justierung erforderlich, die Blenden werden computergesteuert positioniert
- Molmassendetektion ab 10^3 g/mol
- geringes Probenvolumen von $9 \mu\text{l}$ für die Ausschlußchromatographie

Als Ergänzung zu den konventionellen Meßverfahren ist das DB1000 anzusehen. Aussagen über Partikelgrößenverteilungen werden bei der Messung der dynamischen Lichtstreuung getroffen, die aber bei Vorhandensein anisotroper Aggregate zu Fehlinterpretationen führen. Ebenso sind die komplizierten Mechanismen des nicht-Newton'schen Fließverhaltens noch nicht ausreichend untersucht, da hier vor allem anisotrope Aggregate das Viskositätsverhalten beeinflussen. Hier eröffnet das Kerrphotometer DB1000 neue Untersuchungsmöglichkeiten, da es speziell für die Charakterisierung optisch anisotroper Aggregate konzipiert worden ist.

Elektrisch induzierte Doppelbrechung

Viele Moleküle und Teilchen zeigen Anisotropien aufgrund ihrer Bindungsstruktu-

ren. Verschiedene optische Phänomene beruhen auf dieser Richtungsabhängigkeit, wobei der optische Brechungsindex am bekanntesten ist. Anisotropie des optischen Brechungsindex führt zu einer optischen Doppelbrechung Δn der Teilchen (Abb. 3):

$$(2) \quad \Delta n = n_y - n_x$$

wobei n_x und n_y die optischen Brechungsindizes in x- bzw. y-Richtung sind. Aber auch isotrope Teilchen können Doppelbrechung zeigen, wenn das Lösungsmittel

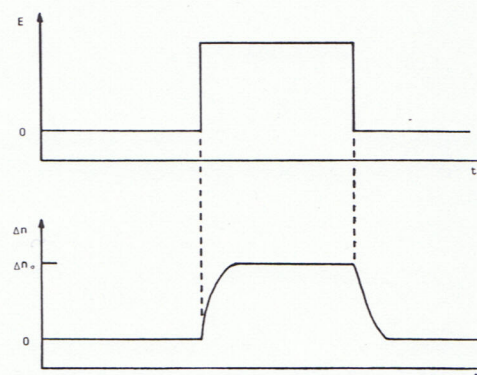
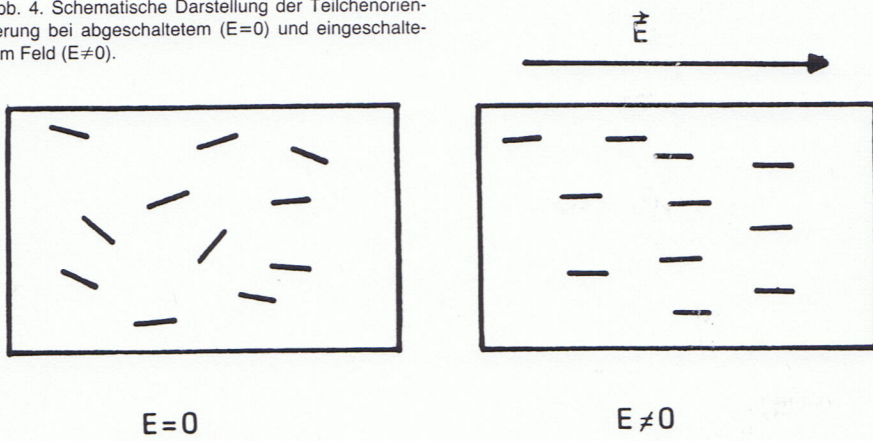


Abb. 5. Die Abhängigkeit der elektrisch induzierten Doppelbrechung Δn vom elektrischen Feld E.

einen anderen Brechungsindex aufweist. Die Doppelbrechung entsteht hier durch Anhäufung der Partikel an verschiedenen Stellen der Lösung. Dieser letztgenannte Fall heißt „Formdoppelbrechung“. Eine schwach konzentrierte Lösung zeigt generell keine Doppelbrechung, da die Teilchen durch Brown'sche Molekularbewegung gleichmäßig im Medium verteilt sind. Werden die Partikel ausgerichtet, wird das System optisch doppelbrechend. Ein schnelles und einfaches Verfahren ist die Ausrichtung durch ein elektrisches Feld (Abb. 3, 4). Dieses Feld beeinflusst das evtl. vorhandene Dipolmoment und die elektrische Polarisierbarkeit der Teilchen. Translatorische Bewegungen der Teilchen sind im allgemeinen vernachlässigbar, wenn die Dauer des angelegten Hochspannungspulses klein ist (μs – ms). Erhöht man die angelegte Spannung über den Elektroden (Abb. 3), so bewirkt dies eine stärkere Ausrichtung der Teilchen und demzufolge einen Anstieg der elektrischen Doppelbrechung. Die maximale Ausrichtung der Teilchen im elektrischen Feld wird während der Einschalt-dauer des Feldes erreicht. Die Doppelbrechung erreicht ihren Maximalwert, den Sättigungswert Δn_s (Abb. 4, 5).

Nach Abschalten der angelegten Hochspannung relaxieren die Teilchen in ihren ursprünglichen Zustand der Zufallsverteilung. Dieser Abfall der elektrischen Doppelbrechung ist charakteristisch für Größe und Form der Partikel (Abb. 5). Die Re-

Abb. 4. Schematische Darstellung der Teilchenorientierung bei abgeschaltetem ($E=0$) und eingeschaltetem Feld ($E \neq 0$).



laxation wird für eine monodisperse Lösung durch eine einfache Exponentialfunktion beschrieben. Bei polydispersen Fluiden ist der zeitliche Verlauf der Doppelbrechung durch folgende Gleichung gegeben:

$$(3) \Delta n(t) = \sum_i (\Delta n_{o_i}) \exp(-6D_i t)$$

$\Delta n(t)$ ist der Wert der Doppelbrechung zur Zeit t nach Abschalten des elektrischen Feldes, Δn_o der Sättigungswert der Doppelbrechung und D_i der sogenannte Rotationsdiffusionskoeffizient der i -ten Teilchenart. Mittels des Rotationsdiffusionskoeffizienten sind Aussagen über die Ach-

senverhältnisse der Teilchen möglich. Zugrunde liegen hier folgende mathematische Beziehungen:
für elliptische Teilchen:

$$(4) D_r = \frac{3 k T}{16 \pi \eta a^3} \left\{ 2 \ln \left(\frac{2a}{b} \right) - 1 \right\}$$

und für zylinderförmige Teilchen:

$$(5) D_r = \frac{3 k T}{8 \pi \eta a^3} \left\{ \ln \left(\frac{2a}{b} \right) - 1,57 + 7 \left(\frac{1}{\ln(2a/b)} - 0,28 \right)^2 \right\}$$

wobei η die Viskosität der Probe ist. Während beim Ellipsoid a die lange und b die kurze Halbachse wiedergibt, ist $2a$ in Glg.

(5) die Länge und b der Radius eines zylinderförmigen Teilchen. Führt man die Messungen bei verschiedenen elektrischen Feldstärken durch, so erlaubt dies die Bestimmung einer Partikelgrößenverteilung.

Aufbau des Kerrphotometers

Licht eines Helium-Neon Lasers, Wellenlänge 632.8 nm, wird durch einen Glan-Thompson Polarisator linear polarisiert. Der Strahl mit Polarisation P (Abb. 3) durchläuft eine Standard-Quarzküvette. Ein hochwertiger Glan-Thompson Polarisator steht in „gekreuzter“ Position zum Polarisator (Abb. 6). Wird die Probe doppelbrechend, verläßt elliptisch polarisiertes Licht die Küvette. In diesem Falle läßt der Analysator Licht durch. Die detektierte Intensität am Photomultiplier ist somit ein Maß für die Doppelbrechung der zu untersuchenden Probe. Eine hinzugefügte $\lambda/4$ -Platte erlaubt die Vorzeichenbestimmung der Doppelbrechung. Das Photomultiplier signal wird von einem 150 MHz FADC (Flash-Analog-Digital-Converter) digitalisiert, und ein Computer übernimmt die weitere Datenauswertung. Zusammenfassend ist folgendes festzuhalten: Das Kerrphotometer DB 1000 ermöglicht die rasche Bestimmung verschiedener Probenparameter wie:

- Rotationsdiffusionskoeffizient $D_r < 10^6 \text{ s}^{-1}$
- Brechungsindexdifferenz $\Delta n > 10^{-9}$
- Vorzeichen der Brechungsindexdifferenz
- Achsenverhältnis
- Partikelgrößenverteilung

Dies gewährleistet, daß das neue Gerät sowohl in der Grundlagenforschung als auch im alltäglichen Laborbetrieb eingesetzt werden kann.

Abb. 6. Funktionsprinzip des Kerrphotometers DB 1000

