

Hartmut Löwen

Kolloide – Hausmannskost oder geistige Delikatessen?

Was ist ein Kolloid ?

Um den Begriff „Kolloid“ abzugrenzen, betrachte man zwei Flüssigkeiten aus dem Alltagsleben: einen Düsseldorfer Korn und eine Flasche Milch. Der Schnaps erscheint strukturlos bis hin zu einer mikroskopischen Längenskala, die typischerweise kleiner als ein Nanometer ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$) ist. Erst unterhalb dieser Skala kann man die einzelnen Wasser- und Alkoholmoleküle auflösen. Milch zeigt dagegen schon auf dazwischenliegenden, *mesoskopischen* Längenskalen interessante Strukturen. Im Submillimeterbereich gibt es Fettröpfchen und bei einer Ortsauflösung unterhalb eines Mikrometers ($1\mu\text{m} = 10^{-6}\text{m}$) kann man Mizellen erkennen, die bei der Käseherstellung eine wesentliche Rolle spielen. Der wesentliche (strukturelle) Unterschied zwischen Schnaps und Milch ist der, daß Milch im mesoskopischen Bereich zwischen $1\mu\text{m}$ und einem 1nm Strukturen aufweist, während das bei der molekularen Flüssigkeit Schnaps nicht der Fall ist.

Ganz allgemein bezeichnet man Systeme als **Kolloid**, wenn wenigstens eine Längenskala im *mesoskopischen* (oder „supramolekularen“) Kolloidbereich zwischen einem Nanometer und einem Mikrometer vorkommt. Dieser mesoskopische Bereich fällt zwischen den makroskopischen Bereich, in dem sich Phänomene abspielen, die für uns Menschen direkt wahrnehmbar sind, und dem mikroskopischen Bereich (siehe Schnaps). Die obige Kolloiddefinition ist sehr breit: Polymere und Membranen fallen hier ebenso hierunter wie Lösungen von Mizellen (siehe Milch) oder anderen Partikeln. Wir werden im folgenden diese Definition dahingehend einschränken, daß wir nur *feste* Partikel supramolekularer Größe, die in einer molekularen Flüssigkeit (z.B. Wasser) dispergiert sind, betrachten. Dann handelt es sich um sogenannte kolloide Suspensionen. Das Gesamtsystem kann auch als *Makroflüssigkeit* bezeichnet werden, d.h. es liegt eine Flüssigkeit von Makroteilchen auf mesoskopischer Längenskala vor, die ihrerseits wiederum in einer molekularen Flüssigkeit, dem Lösungsmittel, schweben.

Beispiele für kolloidale Suspensionen sind aus dem alltäglichen Leben bekannt: Tinten und Farben bestehen aus Pigmenten, die in Wasser oder Öl gelöst sind. Andere Beispiele sind Blut, Harn, Spucke, Viren, Dreckwasser sowie Schmier- und Waschmittel und Klebstoffe. Mit der letzteren Realisierung hängt die ursprüngliche griechische Wortbedeutung zusammen, die aus

$\kappa\acute{o}\lambda\lambda\alpha$ = *Leim* und $\epsilon\iota\delta\omicron\sigma$ = *Aussehen* zusammengesetzt ist. Übrigens ist es viel einfacher, in einer Ernährungstabelle Kolloide auszumachen als molekulare Fluide darin zu finden.

Kolloide — eine Wissenschaft?

Über das Verhältnis der Kolloide zur Wissenschaft gab und gibt es sehr weit streuende Meinungen. Das wird einerseits aus dem Zitat von E. S. Hedges (1931) deutlich:

To some the word *colloidal* conjures up visions of things indefinite in shape, indefinite in chemical composition and physical properties, fickle in chemical deportment, things infiltrable and generally unmanageable.

Das bedeutet in Kurzform: Kolloide sind nur Schmutz und Dreck, die sich einem systematischen wissenschaftlichen Zugang verschließen. Hier hat sich in jüngster Zeit sehr viel geändert: Heute gibt es gut charakterisierte Proben mit kugelförmigen nahezu monodispersen (d.h. gleich großen) Partikeln. Eine elektronenmikroskopische Aufnahme von solchen Kugeln sieht man in Abbildung 1.¹ Die besten Proben besitzen eine relative Radienpolydispersität von weniger als einem Prozent. Mit solchen Proben ist sehr wohl Wissenschaft möglich!

Ein zweites Zitat stammt vom einem der „Väter“ der Kolloide, W. Ostwald, aus dem Jahr 1922:

Ich weiß keinen Zweig der heutigen Naturwissenschaften, der derartig viele und verschiedenartige Interessenkreise berührt wie die Kolloidchemie. Gewiß, auch Atomtheorie und Radioaktivität interessieren heute jeden intellektuell wachen Menschen. Aber dies sind geistige Delikatessen verglichen mit der Kolloidchemie, die für viele theoretische und praktische Gebiete nötig ist heute wie das liebe Brot.

Das bedeutet in Kurzform: Kolloide sind nur Hausmannskost. Auch hier haben sich in jüngster Zeit die Gewichte stark verschoben. Ich möchte in diesem Vortrag deutlich machen, daß es heute umgekehrt ist: Die Kolloide sind nicht nur einer systematischen theoretischen Beschreibung zugänglich, sie zeigen darüber hinaus auch sehr interessante kollektive Effekte wie Phasenübergänge, die sowohl von prinzipiellem Interesse sind wie auch neuartige Anwendungen versprechen. Um dies im einzelnen darzulegen, ist das nächste Kapitel nötig.

Kolloide — neue Perspektiven!

Lassen Sie mich die Form der Kolloidpartikel als *Kugeln* annähern. Der nicht-triviale Aspekt ist das Zusammenspiel von *sehr vielen* Kugeln, insbesonde-

¹S. Nesor, T. Palberg, C. Bechinger, P. Leiderer, *Progr. Colloid Polym Science* 104 (1997), 194.

re bei hohen Konzentrationen oder starker Wechselwirkung zwischen den Kolloidteilchen. Dann liegt ein klassisches Vielteilchensystem vor, welches kollektive Phänomene wie *Phasenübergänge* zeigen kann. Einerseits versprechen neue Methoden, wie Videomikroskopie im Ortsraum, einen besseren experimentellen Zugang zum Verständnis der Phasenübergänge. Andererseits stellen die Kolloidproben exzellente Realisierungen von relativ einfachen Modellen der klassischen statistischen Mechanik dar und ermöglichen somit einen sogar quantitativen Vergleich zwischen Theorie, Computersimulationen und Experiment.

Zunächst muß die effektive Wechselwirkung zwischen *zwei* Kugeln bekannt sein. Sodann ist ein *Vielteilchensystem* von N Kügelchen im Systemvolumen V mit der Teilchendichte $\rho = N/V$ zu betrachten. Mit Hilfe der klassischen statistischen Mechanik können dann Phasendiagramme für verschiedene Wechselwirkungen berechnet werden. Es werden dabei Übergänge im Gleichgewicht (Gefrieren, Schmelzen, fest-fest) wie auch im Nichtgleichgewicht (Glasübergang) auftreten.

Wir betrachten die potentielle Energie $V(r)$ zweier Kolloidkugeln mit Durchmesser σ und Schwerpunktsabstand r . Die erste Art von Wechselwirkung tritt immer dann auf, wenn das Lösungsmittel und das Kolloidmaterial unterschiedliche Polarisierbarkeiten besitzen. Fluktuationen in der Polarisierbarkeit des einen Kolloidteilchens induzieren einen Dipol im anderen Kolloidteilchen, was zu der wohlbekannten **Van-der-Waals-Attraktion** $V_{vdW}(r)$ führt², siehe Abbildung 2. Für große Abstände gilt $V_{vdW}(r) \simeq -1/r^6$, und bei Kontakt $r \rightarrow \sigma^+$ *divergiert* die Anziehung wie $V_{vdW}(r) \simeq -1/(r - \sigma)$. Als Randbemerkung sei erwähnt, daß für extrem große Abstände ($r \gtrsim 1\mu\text{m}$) aus der Endlichkeit der Lichtgeschwindigkeit folgt: $V_{vdW}(r) \simeq -1/r^7$. Wäre die Van-der-Waals-Anziehung die einzige Kraft, so würden die Kugeln irreversibel koagulieren und als Klumpen aus der Suspension ausfallen. Durch Anpassen der frequenzabhängigen Brechungsindices der Partikel und des Lösungsmittels („Indexmatching“) kann man die Van-der-Waals-Anziehung weitestgehend zum Verschwinden bringen bis auf eine Kontaktanziehung, die aber immer noch einen Energiegewinn von mehreren thermischen Energien $k_B T$ bei Kugelberührung bedeuten würde. Deswegen benötigt man einen Stabilisierungsmechanismus, der das Zusammenklumpen der Teilchen vermeidet.

Zwei verschiedene Methoden sind dabei gebräuchlich: sterische Stabilisierung und Ladungsstabilisierung. Vereinfacht dargestellt, überzieht man im Fall sterischer Stabilisierung die kolloidalen Teilchen mit einer Polymerhaut; man kann sie sich dann als behaarte Kugeln vorstellen, siehe Abbildung 3. Nähern sich jetzt zwei Kugeln, dann überlappen zunächst die Polymerschichten, bevor die Kugeln sich berühren können. Dieser Überlapp führt aber zu

²P. N. Pusey, in: *Liquids, Freezing and the Glass Transition*, herausgegeben von J. P. Hansen et al., North-Holland, Amsterdam, 1991.

einer entropischen Abstoßung, weil die Polymere dann weniger Konfigurationsraum ausloten können. Falls diese Abstoßung gegenüber der Van-der-Waals-Attraktion überwiegt, dann ist die Suspension stabil. Wenn die Polymerkettenlänge ℓ viel kleiner als der Kugeldurchmesser σ ist, dann wird die Wechselwirkung zwischen sterisch-stabilisierten sphärischen Partikeln auf der mesoskopischen Längenskala σ gut durch eine Wechselwirkung von harten (d.h. nicht durchdringbaren) Kugeln beschrieben. Dieses Potential ist bei sogenannten Polymethylmethacrylat-Kugeln (PMMA) realisiert. Im umgekehrten Fall sehr großer Polymerkettenlänge im Vergleich zum kolloidalen Zentrum, $\ell \gg \sigma$, hat man es mit *Sternpolymeren* zu tun³, siehe Abbildung 4. Die effektive Wechselwirkung zwischen zwei Sternzentren ist extrem weich $\propto -\ln(r/\sigma)$, und man kann daher die Sternpolymere als ultra-weiche Kugeln bezeichnen.

Im Fall der Ladungsstabilisierung⁴ dissoziieren mikroskopische Gegenionen in das polare Lösungsmittel, wodurch sich die Kolloidteilchen aufladen; man spricht von Makroionen, weil die Kolloidladungszahl 100 bis 10000 Elementarladungen betragen kann. Die elektrostatische Coulombabstoßung der Makroionen wird durch die thermischen Gegenionen nur unvollkommen abgeschirmt. Deswegen ergibt sich insgesamt eine effektive elektrostatische Repulsion, die durch ein hinzugefügtes Salz noch verringert werden kann. Diese Art der Stabilisierung ist bei Polystyrenkügelchen realisiert.

Eine neue Situation tritt auf, wenn man Kolloide mit Polymerknäueln mischt. Sind zwei Kolloidteilchen nahe zusammen, dann „trommeln“ die kleineren Polymerknäuel von außen auf die Kolloidkugeln, aber von innen gibt es keinen Gegendruck, weil die Zone zwischen den Kolloidteilchen von Polymerknäueln verarmt ist. Somit ergibt sich in diesem Fall eine attraktive Kraft, deren Reichweite durch den Durchmesser der Polymere und deren Stärke durch den osmotischen Druck der Polymere bestimmt ist.⁵

Damit erhalten wir die folgende zentrale Eigenschaft: Im Gegensatz zu mikroskopischen Flüssigkeiten (z.B. Alkoholmolekülen oder Argonatomen) kann das Kolloidpaarpotential $v(r)$ kontinuierlich verändert werden. Dies kann beispielsweise geschehen durch Indexmatching, durch Veränderung der Kettenlänge ℓ des aufgebrachtten Polymers, durch Hinzugabe von Salz oder Polymeren ins Lösungsmittel. Man kann sich also gewünschte Potentiale durch eine geschickte Präparation selber maßschneidern. Diese Flexibilität führt auch zu einem neuen Phasenverhalten.

Weitere entscheidende Vorteile von Kolloiden gegenüber molekularen Fluiden sind folgende:

1. Kolloide reagieren in ihren Materialeigenschaften sehr empfindlich auf äußere Störungen. Beispielsweise ist ein Kolloidkristall, in dem die Partikel auf festen periodisch angeordneten Gitterplätzen sitzen, sehr empfindlich gegenüber Scherungen. Weil der Schermodul mit dem inversen Elementarzellenvolumen skaliert, führt die größere Längenskala auf einen Schermodul, der bis zu 13 Zehnerpotenzen kleiner sein kann als der für atomare Kristalle. Um eine Strecke Δx von einem Kristall abzuscheren, benötigt man bei einem atomaren Festkörper das Gewicht des Düsseldorfer Fernsehturms, während bei einem Kolloidkristall das Gewicht einer Briefmarke für dieselbe Abscherung Δx ausreicht! Aus diesem Grund bezeichnet man die Kolloide auch als *weiche Materie*.
2. Zu der größeren Längenskala korrespondiert auch eine größere Zeitskala für dynamische Prozesse. Somit können Relaxationen einfacher aufgelöst werden als in atomaren Systemen.
3. Schließlich eröffnen sich andere experimentelle Möglichkeiten wie konfokale Mikroskopie und Videomikroskopie im Ortsraum. Benutzt man unterschiedliche Kolloidkerne, die man aber mit derselben Polymerhaut überzieht, dann kann man dadurch einzelne Teilchen markieren und ihre Trajektorie systematisch verfolgen, was bei atomaren Systemen praktisch nicht möglich ist.

Schließlich möchte ich näher auf das Phasenverhalten von Kolloiden eingehen. Sterisch stabilisierte index-angepaßte Kolloide werden in der Tat sehr gut durch ein Hartkugelpotential beschrieben. Im Experiment findet man einen Kristallisationsübergang und einen dynamischen Glasübergang, der hervorragend mit Computersimulationen und Theorien (wie Dichtefunktionaltheorie des Gefrierens und Modenkopplungstheorie des Glasübergangs) übereinstimmt. Mehr Information findet man dazu in den Referenzen.⁶ Weichere Wechselwirkungen wie im Fall der Sternpolymere führen zu anderen neuartigen Effekten. Wenn man das System komprimiert (d.h. die Dichte der Sternpolymere erhöht), dann gefriert das System in einen Kristall und schmilzt bei weiterer Kompression wieder. Komprimiert man noch mehr, dann gefriert es wiederum in eine andere kristalline Struktur. Es können dabei „exotische“ Kristallgitter auftreten, wie beispielsweise eine anisotrope innen-zentrierte Struktur. Bei noch komplizierteren Wechselwirkungen, wo attraktive und repulsive Bereiche abwechseln, können einkomponentige Quasikristalle stabil werden.⁷ Außerdem kann die Gibbsche Phasenregel verletzt werden, indem es vier koexistierende Phasen in einem einkomponentigen System

³G. S. Grest, L. J. Fetters, J. S. Huang, D. Richter, *Advances in Chemical Physics*, Volume XCIV (1996), 67.

⁴P. N. Pusey, in: *Liquids, Freezing and the Glass Transition*, 1991.

⁵W. Poon, P. Pusey, H. Lekkerkerker, *Physics World* (April 1996), 27.

⁶H. Löwen, *Physics Reports* 237 (1994), 249; H. Löwen, „Kolloide — auch für Physiker interessant?“, *Physikalische Blätter* 51 (1995), 165.

⁷A. R. Denton, H. Löwen, *Phys. Rev. Letters* 81 (1998), 469.

gibt.⁸ Eine weitere Besonderheit sind isostrukturelle fest-fest Übergänge, die im Fall der Kolloid-Polymermischungen auftreten können.⁹ Hier gibt es einen kritischen Punkt, der zwischen zwei gleichen Kristallstrukturen vermittelt.¹⁰

Zusammenfassung

Kolloide sind exzellente Realisierungen von einfachen Modellen der statistischen Mechanik, an denen man gezielt die *Prinzipien* der verschiedenartigsten Phasenübergänge untersuchen kann. Ihr großer Vorteil im Vergleich mit molekularen Substanzen besteht darin, daß man ihre Wechselwirkungen maßschneidern kann. Damit ergeben sich neue reichhaltige Phasenübergänge mit ganzen Kaskaden von fest-fest-Phasentransformationen. Solche neuen interessanten Materialeigenschaften sind durch ein gezieltes Zusammenspiel von neuen Präparations- und Meßmethoden, Computersimulationen und Theorien entdeckt worden. Deswegen ist es heutzutage gerechtfertigt, die Kolloide in der Tat invers zum obigen Ostwald-Zitat als **geistige Delikatessen** zu bezeichnen.

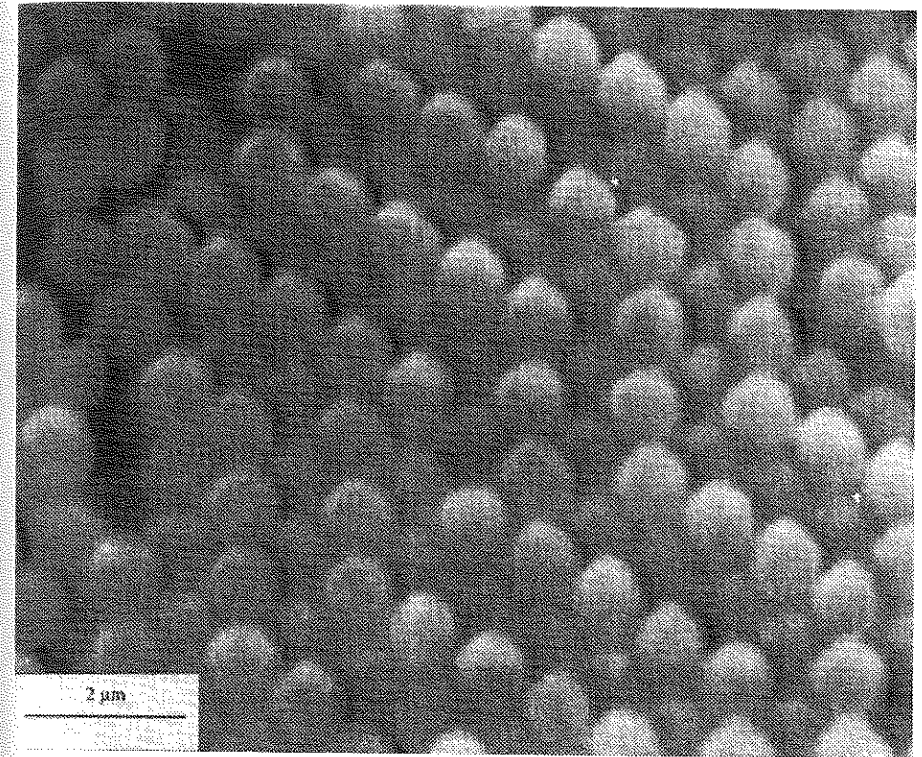


Abb. 1: Elektronenmikroskopische Aufnahme von monodispersen Kolloid-Polystyrolkugeln. Die Längenskala von zwei Mikrometern ist ebenfalls gezeigt. Nach Nesper et al, *Progr. Colloid Polym Science* 104 (1997), 194.

⁸A. R. Denton, H. Löwen, *Progr. Colloid Polym Science* 104 (1997), 160.

⁹P. Bolhuis, D. Frenkel, *Phys. Rev. Letters* 72 (1994), 2211.

¹⁰C. N. Likos, Z. Nemeth, H. Löwen, *J. Phys. (Condensed Matter)* 6 (1994), 10965.

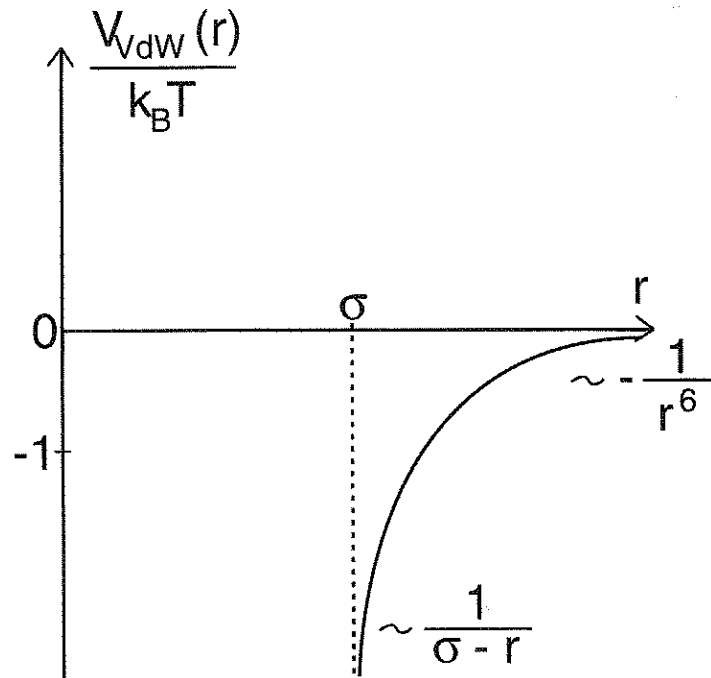


Abb. 2: Skizze des Van-der-Waals-Potentials $V_{vdW}(r)$ als Funktion von r .

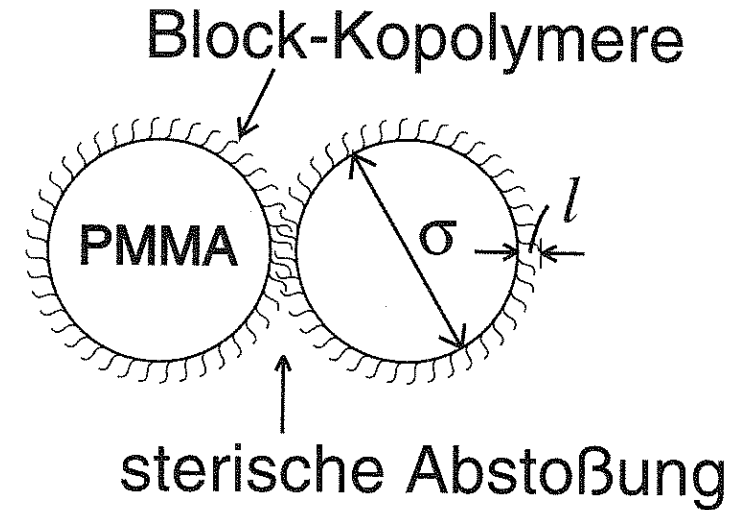


Abb. 3: Sterisch-stabilisierte Suspension: sphärische Kolloide (große Kugeln mit Durchmesser σ mit „Polymerhaaren“ im Lösungsmittel (kleine Kugeln)). Überlappende Polymerschichten führen zu einer entropischen Abstoßung.

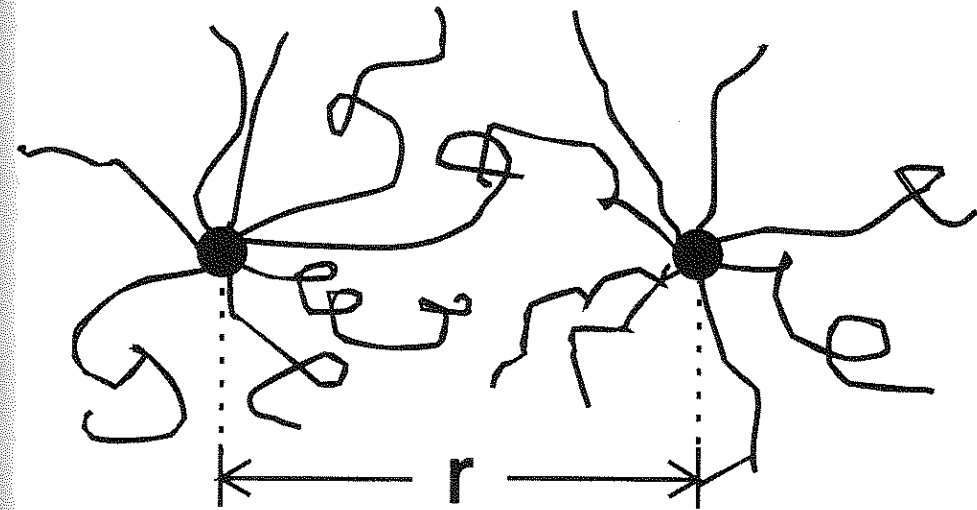


Abb. 4: Zwei Sternpolymere mit Zentrenabstand r .