

Ultradünne Filme:

*Molekulare Rezeptoren und magnetisch schaltbare Polymere
an flüssigen und festen Grenzflächen*

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

des Fachbereiches Chemie

der Technischen Universität Dortmund

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Patrick Degen

Dortmund 2008

Für meine lieben Eltern

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit zwischen August 2002 und August 2004 am Institut für Physikalische Chemie der Universität Essen und vom September 2004 bis Februar 2008 am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II der Technischen Universität Dortmund.

1. Gutachter: Prof. Dr. Heinz Rehage
2. Gutachter: Prof. Dr. Frank-Gerrit Klärner
3. Gutachter: Prof. Dr. Roland Winter

Tag der mündlichen Prüfung: 08.02.2008

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Heinz Rehage für die Möglichkeit, diese Arbeit in seiner Forschungsgruppe anzufertigen, für die interessante Themenstellung und Betreuung, seine Unterstützung, Begeisterungsfähigkeit und nicht zuletzt für seine wertvollen Anregungen, die die Durchführung dieser Dissertation ermöglichten.

Herrn Prof. Dr. Roland Winter und Herrn Prof. Dr. Frank-Gerrit Klärner danke ich vielmals für die Übernahme des Zweit- und Drittgutachtens.

Frau Dipl.-Chem. Ivanka Koleva (Prof. Rehage, TU Dortmund), Frau Dipl.-Chem. Carla Verhaelen (Prof. Klärner, Universität Essen), Herr Dr. Stefan Neumeier (Prof. Schmid, Universität Essen), Frau Dipl.-Chem. Jessica Irrgang (Prof. Niemeyer, TU Dortmund) und Herrn Dr. Anuj Shukla (Soft Condensed Matter Group, ESRF, Frankreich) gilt mein herzlichster Dank für die gemeinsame Bearbeitung einiger Aspekte dieser Arbeit und für die Hilfestellungen bei einigen Methoden.

Für die konstruktive Kritik bei der Durchsicht dieser Dissertation bin ich Herrn Dipl.-Chem. Carsten Penz, Herrn Dipl.-Chem. Uwe Böttcher und Herrn Dipl.-Chem. Reiner Fuchs sehr dankbar.

Für die Hilfestellung beim Druck dieser Arbeit möchte ich mich bei Herrn Stephan Schnabel bedanken.

Ferner möchte ich mich für die anregenden Diskussionen und die gute Zusammenarbeit bei allen Angehörigen der beteiligten Arbeitskreise bedanken.

Inhaltverzeichnis

1	Einleitung	- 7 -
2	Grundlagen	- 15 -
2.1	Grenzflächenphänomene	- 15 -
2.1.1	Oberflächen- und Grenzflächenspannung	- 15 -
2.1.2	Beschreibung gekrümmter Grenzflächen	- 16 -
2.1.3	Amphiphile Moleküle	- 17 -
2.2	Monomolekulare Filme	- 20 -
2.2.1	Gibbs'sche Adsorptionsschichten	- 20 -
2.2.2	Schwerlösliche Monoschichten	- 25 -
2.2.3	Polymolekulare Aufbauschichten	- 34 -
2.3	Rheologie	- 35 -
2.3.1	Rheologische Grundgrößen	- 36 -
2.3.2	Ideales Verhalten	- 38 -
2.3.3	Viskoelastische Flüssigkeiten nach MAXWELL	- 39 -
2.3.4	Viskoelastische Festkörper nach KELVIN und VOIGT	- 40 -
2.4	Zweidimensionale Vernetzung	- 42 -
2.4.1	Anforderungen bei der zweidimensionalen Vernetzung	- 42 -
2.4.2	Zeitverhalten der Bildung eines Polymernetzwerkes	- 43 -
2.5	Supramolekulare Chemie	- 46 -
2.5.1	Molekulare Erkennung - Komplexbildung	- 46 -
2.5.2	Bio- und Chemosensoren	- 48 -
2.5.3	Selbstorganisation	- 49 -
2.6	Magnetische Eigenschaften der Materie	- 50 -
2.6.1	Grundlagen des Elektromagnetismus	- 50 -
2.6.2	Materie im magnetischen Feld	- 51 -
3	Experimentelle Methoden	- 56 -
3.1	Bestimmung der Grenz- bzw. Oberflächenspannung	- 56 -
3.1.1	Vertikalplattenmethode nach Wilhelmy	- 57 -
3.1.2	Axisymmetric Drop Shape Analysis: „Pendant“- und „Sessil-Drop“	- 59 -
3.1.3	Grenzflächenspannung und Grenzflächenpolymerisation	- 64 -
3.2	Partikelgrößenbestimmung	- 65 -
3.2.1	Statische und Dynamische Lichtstreuung	- 65 -
3.2.2	Akustospektrometrie	- 75 -
3.3	Charakterisierung von Monofilmen	- 77 -
3.3.1	Langmuir Filmwaage	- 78 -
3.3.2	Grenzflächenpotential	- 80 -
3.3.3	Langmuir-Blodgett (LB-) Technik	- 82 -
3.3.4	Brewsterwinkel-Mikroskopie (BAM)	- 84 -

3.4	Mikroskopische Methoden.....	- 89 -
3.4.1	Video- kontrastverstärkende Mikroskopie (VEM)	- 89 -
3.4.2	Long-Distance-Microscopy.....	- 91 -
3.4.3	Rasterkraftmikroskopie	- 92 -
3.4.4	Raster-Elektronenmikroskopie.....	- 97 -
3.5	Spektroskopische Methoden	- 100 -
3.5.1	UV/Vis-Spektroskopie	- 100 -
3.5.2	Fluoreszenzspektroskopie	- 102 -
3.6	Rheologische Methoden.....	- 104 -
3.6.1	Oszillationsversuche.....	- 104 -
3.6.2	Rheologie an der Phasengrenze.....	- 106 -
3.6.3	Scherrheologie mittels 2D Couette Geometrie.....	- 107 -
3.6.4	Scherrheologie mittels der Methode des Torsionspendels.....	- 108 -
3.6.5	Dehnrheologie am hängenden Tropfen.....	- 110 -
3.6.6	Querkontraktionszahl	- 112 -
3.7	Erzeugung und Vermessung magnetischer Felder.....	- 114 -
3.7.1	Experimentierspulen 06516.01 der Firma Phywe	- 114 -
3.7.2	Elektromagnet 06480.01 der Firma Phywe.....	- 114 -
3.7.3	Nd-Fe-B Dauermagneten	- 114 -
3.7.4	Feldstärkenmesser H1-4 der Firma MAGMESS	- 114 -
3.7.5	Abstandsabhängigkeit der Feldstärke.....	- 115 -
4	Untersuchte Systeme	- 116 -
4.1	Molekulare Klammern und Pinzetten	- 116 -
4.1.1	Entwicklung molekularer Klammern	- 116 -
4.1.2	Strukturen der untersuchten molekularen Rezeptoren und Gastmoleküle	- 118 -
4.1.3	Rezeptoreigenschaften der molekularen Klammern und Pinzetten	- 119 -
4.1.4	Syntheseprinzip der untersuchten molekularen Klammern und Pinzetten	- 120 -
4.1.5	Wasserlösliche molekularen Klammern und Pinzetten.....	- 123 -
4.1.6	Molekulare Klammern und Pinzetten an Grenzflächen	- 123 -
4.2	Ferrofluide.....	- 124 -
4.2.1	Struktur der Ferrofluide.....	- 124 -
4.2.2	Stabilität von Ferrofluiden	- 126 -
4.2.3	Eigenschaften der Ferrofluide	- 127 -
4.2.4	Herstellung von Ferrofluiden	- 129 -
4.2.5	Eingesetzte Ferrofluide	- 131 -
4.3	Polyorganosiloxane	- 132 -
4.3.1	Eigenschaften der Si-O Bindung.....	- 132 -
4.3.2	Strukturen der Polyorganosiloxane	- 132 -
4.3.3	Herstellung von Polyorganosiloxanen	- 133 -
4.3.4	Polysorganoiloxane an flüssigen Phasengrenzen.....	- 133 -
4.3.5	Polysiloxane an Festkörperoberflächen	- 135 -
4.4	Polyorganosiloxan und Ferrofluid.....	- 136 -
4.5	Eingesetzte Chemikalien.....	- 138 -

5	Ergebnisse	- 139 -
5.1	Molekulare Pinzetten und Klammern	- 139 -
5.1.1	Wasserunlösliche, molekulare Klammern und Pinzetten an der Grenzfläche Wasser/Luft.....	- 140 -
5.1.2	Wasserunlösliche molekulare Klammern und Pinzetten an der Öl/Wasser Grenzfläche (Konturenanalyse an hängenden Tropfen).....	- 167 -
5.1.3	Wasserlösliche molekulare Klammern an der Grenzfläche Wasser/Luft und Wasser/Öl	- 175 -
5.1.4	Zusammenfassung der Ergebnisse	- 186 -
5.2	Magnetisch schaltbare Polymere.....	- 189 -
5.2.1	Charakterisierung des Polysiloxannetzwerkes.....	- 191 -
5.2.2	Charakterisierung der Ferrofluide	- 213 -
5.2.3	Strategie 1: Bildung zweidimensionaler Polysiloxan-Netzwerke auf wässrigen Ferrofluiden	- 245 -
5.2.4	Strategie 2: Kombination magnetischer Nanopartikel und Organosilane in organischen Lösungsmitteln.	- 265 -
5.2.5	Strategie 3: Kristallisation magnetischer Partikel unter einem Polysiloxannetzwerk.....	- 288 -
6	Zusammenfassung.....	- 311 -
6.1	Molekulare Klammern und Pinzetten als synthetische Rezeptoren an flüssigen und festen Grenzflächen.....	- 311 -
6.2	Ferrofluide und Polysiloxane	- 313 -
6.3	Magnetisch schaltbare Polysiloxannetzwerke.....	- 315 -
7	Summary.....	- 319 -
8	Anhang	
9	Liste der Variablen und Abkürzungen	
10	Literaturverzeichnis.....	

1 Einleitung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit molekularen Rezeptoren sowie magnetisch schaltbaren ultradünnen Polymernetzwerken. Dabei liegt das Hauptaugenmerk auf das Verhalten dieser sehr unterschiedlichen Systeme an flüssigen Grenzflächen. Wesentliche Merkmale dieser Arbeit, wie die Verwendung und Charakterisierung magnetischer Nanopartikel oder die Bildung schaltbarer ultradünner Schichten mit Dicken von wenigen Nanometern, werden heutzutage mit dem Begriff Nanotechnologie betitelt.

- **Nanowissenschaften – Nanotechnologie**

Die Nanotechnologie gilt weltweit als eine der wichtigsten Zukunftstechnologien. Sie umfasst ein breites Spektrum von Werkstoffen und Systemen, deren Funktion und Anwendung auf den besonderen Eigenschaften nanoskaliger Größenordnung beruhen. Zu den wichtigsten Industriezweigen gehören die Halbleiterindustrie, die Nanooptik und Nanoelektronik, die Farben- und Lackindustrie, die Energie- und Umwelttechnik, aber auch der gesamte Gesundheitsbereich, von der Diagnostik, bis zur gezielten Medikamentation.

Es gibt drei wichtige Gründe, warum die Nanotechnologie von so großer Bedeutung ist:

- Nanopartikel haben ein großes Oberfläche/Volumenverhältnis, was ihr Reaktionsvermögen drastisch erhöht. Dies ist z.B. für die heterogene Katalyse von besonderer Bedeutung.
- Die Streuung von elektromagnetischer Strahlung nimmt bei Teilchen, deren Durchmesser kleiner ist als die Wellenlänge des Lichts drastisch ab. Dadurch können z. B. Produkte, in denen Nanopartikel enthalten sind weiterhin transparent erscheinen, was z. B. bei Sonnencreme mit Titandioxid-Nanopartikel ausgenutzt wird.
- Teilchen des gleichen Materials haben in der Makro- und Nanowelt unterschiedliche Eigenschaften. Ein Beispiel dafür sind rubinrote Kirchenfenster, die ihre Farbe durch die besonderen Absorptionseigenschaften nanometergroßer Goldpartikel erhalten.

Trotz oder gerade wegen der großen Bedeutung der Nanotechnologie herrscht keine Einigkeit darüber, was alles als Nanowissenschaften bezeichnet werden soll.

Die Bezeichnung „Nano“ (lat. nanus für Zwerg) umfasst die Größenordnung vom Einzelatom oder Einzelmolekülen bis zu einer Strukturgröße von ca. 100 Nanometern. In diesem Größenbereich spielen die Oberflächeneigenschaften gegenüber den Volumeneigenschaften der Materialien eine immer größere Rolle und es müssen zunehmend quantenphysikalische Effekte berücksichtigt werden. Nach der Nationale Science Foundation (USA) müssen die Materialien und Systeme, mit denen sich die Nanotechnologie beschäftigt, folgende Schlüsseleigenschaften zeigen:

- Sie messen in mindestens einer Dimension zwischen einen und hundert Nanometer.
- Sie werden durch Prozesse erzeugt, durch die man die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Strukturen molekularer Größe kontrollieren kann.
- Sie lassen sich zu größeren Gebilden zusammensetzen.
- Mindestens eine relevante Eigenschaft der untersuchten Objekte sollte primär durch ihre Größe bestimmt werden. Man spricht in dem Fall dann von „größeninduzierter Funktionalität“.

Die Nanotechnologie ist seit Jahrzehnten ein fester Bestandteil unseres alltäglichen Lebens: Zu den wichtigsten nanotechnologischen Produkten im weitesten Sinne zählen viele Pigmente und andere Additive für Lacke und Kunststoffe, wie beispielsweise hochdisperse Kieselsäuren oder Ruß (z. B. zur Verstärkung von Autoreifen). Diese Produkte sind zum Teil seit über 40 Jahren auf dem Markt. Nanopartikel in Sonnencremes sorgen seit einigen Jahren für den Schutz der Haut vor UV-Strahlung. Mit Hilfe der Nanotechnologie werden kratzfeste und pflegeleichte Oberflächen hergestellt, die z. B. den Lotus-Effekt ausnützen. Auch das gesamte Gebiet der Kolloid- und Grenzflächenwissenschaften, wie z. B. Mikroemulsionen, mizellare Systeme, ultradünne Schichten und vieles mehr kann zur Nanotechnologie gezählt werden. Zudem kann man die gesamte Biologie als Nanotechnologie bezeichnen, allgemein wird der Begriff aber nur für künstliche Konstruktionen benutzt.

Zu den größten Herausforderungen der Nanotechnologie gehören die Kontrolle von Oberflächeneffekten und die Kommunikation zwischen der Makrowelt und der Nanowelt, ohne Störung des Systems.

Die Konstruktion künstlicher Nanostrukturen erfordert die geplante, räumliche Anordnung der einzelnen Atome, Moleküle oder deren Aggregate. Grenzflächen bieten dafür ausgezeichnete Möglichkeiten, da sie die Beweglichkeit auf zwei Dimensionen beschränken. Beim so genannten *Top-Down* Verfahren werden die Strukturen aus einem Material heraus geätzt oder auf eine Oberfläche angelagert. Ein bekanntes Beispiel sind Mikrochips mit ca. 100 Nanometer breiten Leiterbahnen. Mit abnehmender Größe wird es immer schwieriger, dieses Verfahren erfolgreich und vor allem reproduzierbar anzuwenden. Umgekehrt wird bei dem *Bottom-Up* Verfahren die Fähigkeit zur Selbstorganisation genutzt, um aus kleineren Einheiten größere Strukturen herzustellen. Mit dem Bottom up Verfahren lassen sich kleine Strukturen relativ leicht aufbauen. Ein gutes Beispiel solcher spontan geordneten Systeme sind Nanopartikel und Nanoröhren, aber auch synthetische Vesikel und Langmuir oder Langmuir-Blodgett Schichten. Beliebige große Systeme gezielt herzustellen, die eine ähnliche Komplexität erreichen wie die heutige Mikroelektronik, liegt jedoch noch weit jenseits des Machbaren. Deshalb ist ein Großteil der *Bottom-Up* Verfahren noch Gegenstand der Grundlagenforschung. Zu den *Bottom-Up* Verfahren zählt auch die in dieser Arbeit eingesetzte Fällungsreaktion, zur Herstellung der verwendeten magnetischen Nanopartikel. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit, die Bildung ultradünner Schichten, sowohl von den Nanopartikel und Nanopartikel/Polymer Komposite, als auch von den eingesetzten molekularen Sensoren, sind weitere Beispiele für *Bottom-Up* Verfahren.

- **Monomolekulare Schichten: Ordnung in 2 Dimensionen**

Zweidimensionale Strukturen eines Materials zeigen gegenüber ihrem dreidimensionalen Zustand oft veränderte (neuartige) optische, spektroskopische, elektrische oder chemische Eigenschaften [1]. Die zweidimensionale Ordnung (z. B. in Form eines monomolekularen Films) birgt somit ein großes Potential für verschiedene technische Anwendungen.

Bezogen auf flüssige Grenzflächen sind die mechanischen Eigenschaften der Phasengrenze für viele Transport-, Mischungs- oder Separationsprozesse von großer Bedeutung. Dazu gehören z. B. die Schaumbildung und –stabilität, die Flotation und Schmier- und Benetzungsprozesse.

Biologische Relevanz hat die Ordnung in zwei Dimensionen (z. B. an der Grenzfläche zwischen zwei Flüssigkeiten) für nahezu alle Membranprozesse [2]. Die Imitation der Zellmembran durch einfache Modellsysteme bietet die Möglichkeit ein tieferes Verständnis der Membranprozesse zu erhalten und sie im Hinblick auf Biosensoren zu modifizieren.

Eine Methode zur Herstellung von zweidimensionalen ultradünnen Schichten ist die *Self-Assembly-Technik*, wobei sich lösliche Moleküle von selbst aus einer Lösung an die Grenzfläche (z. B. an die Flüssigkeitsoberfläche oder an einem festen Substrat) anlagern. Die Methode ist in der Durchführung äußerst einfach. Es ist jedoch schwierig die Moleküle bzw. das Substrat chemisch so einzustellen, dass sich ein wohlgeordneter und dichter Film bildet. Noch schwieriger wird die Bildung einer definierten Anzahl klar voneinander getrennter Multischichten.

Eine andere Methode, die auch in dieser Arbeit an verschiedenen Systemen ihre Anwendung findet, beruht auf der Bildung schwerlöslicher monomolekularer Filme (*Langmuir-Filme*) auf der Wasseroberfläche (bzw. auf der Oberfläche wässriger Lösungen). Die einzelnen Teilchen eines solchen Monofilms liegen im Idealfall auf der Flüssigkeitsoberfläche fein verteilt vor und können durch das Verschieben einer Barriere verdichtet werden. Dadurch kann auf einfache Weise eine zusätzliche Ordnung der Systeme erreicht werden. Solche schwerlöslichen monomolekulare Filme an flüssigen Grenzflächen wurden erstmals 1917 von LANGMUIR systematisch untersucht, und sind seit dem Gegenstand der chemischen Forschung [3,4]. Bereits 1935 gelang es Langmuir und seiner Mitarbeiterin BLODGETT erstmals, Monoschichten von der Wasseroberfläche auf einen festen Träger zu übertragen und polymolekulare Aufbauschichten, so genannte *Langmuir-Blodgett (LB) Schichten*, herzustellen. Dieses Grundprinzip wurde von vielen Forschungsgruppen weltweit in den letzten 35 Jahren intensiv dazu genutzt, polymolekulare Schichtstrukturen „nach Maß“ zu schneiden [5]. Die Vielfalt der Funktionalität der verwendeten organischen Moleküle prädestiniert die LB Technik auch für anspruchsvolle Anwendungen in der Sensorik [6].

- **Chemische Sensoren: Molekulare Erkennung an Grenzflächen**

In der Natur ist das Prinzip der molekularen Erkennung von herausragender Bedeutung für die Kommunikation zwischen den verschiedenen Systemen eines Organismus (z. B. Zellkompartimenten, Zellen oder Organen) [7]. Die molekulare Erkennung erfolgt dabei in der Regel an Grenzflächen zwischen verschiedenen, untereinander abgeschlossenen Strukturen. Diese Strukturen bestehen entweder aus nur einem Molekül, beispielsweise einem hormonellen Botenstoff, oder sie werden durch das supramolekulare Zusammenspiel mehrerer Einzelmoleküle gebildet [8].

Die Identifikation findet für gewöhnlich über miteinander attraktiv wechselwirkende, im Raum fixierte, funktionelle Gruppen statt. Die Wechselwirkungskräfte sind dabei nichtkovalent und beruhen auf einer spezifischen Kombination von Wasserstoffbrückenbindung, Van-der-Waals- und Dispersionskräften sowie elektrostatischen Kräften [9,10].

Die Untersuchung und Nachahmung biologischer Prozesse hat in den letzten Jahren zunehmende Bedeutung erlangt. Grundlage dieser Untersuchungen bildet die Synthese maßgeschneiderter Wirtmoleküle, welche ähnlich wie biologische Rezeptoren oder Enzyme selektiv kleinere, räumlich komplementäre Moleküle (Gäste) anlagern bzw. in sich aufnehmen können. Da die Größe der eingesetzten synthetischen Rezeptoren in Chemosensoren teilweise erheblich geringer ist als ihr jeweiliges natürliches Gegenstück (zum Beispiel in Biosensoren), kann entweder die Größe des Sensors weiter verringert oder aber die Anzahl der Rezeptormoleküle und damit unter Umständen auch die Empfindlichkeit des Sensors deutlich erhöht werden.

Die in dieser Arbeit untersuchten molekularen Rezeptoren (Klammern und Pinzetten) eignen sich aufgrund ihrer rigiden Struktur und ihrer elektronischen Eigenschaften hervorragend als Rezeptoren für elektronenarme Aromate wie z.B. Tetracyanobenzol (TCNB) oder auch Nicotinsäureamid-Adenin-Dinucleotid (NAD). Für die praktische Nutzung aktiver chemischer Rezeptoren in Chemosensoren ist ihre Immobilisierung auf einen festen Träger notwendig. Gerade eine solche Immobilisierung war ein Hauptziel dieser Arbeit. Erreicht werden sollte die Orientierung der Rezeptoren mit dem Mittel der Selbstorganisation an einer flüssigen Grenzfläche und der anschließenden Übertragung auf feste Träger.

- **Polymernetzwerk und Verkapselung**

In vielen Bereichen der Nahrungsmittel-, Kosmetik-, Waschmittel-, und pharmazeutischen Industrie ist es sinnvoll, bestimmte Inhaltsstoffe vor der Umgebung oder aber die Umgebung vor den Inhaltsstoffen zu schützen. Dies kann erreicht werden, indem man die Inhaltsstoffe durch eine geeignete Substanz umschließt und sie so im Innern einer Kapsel einschließt. Ziel vieler Forschungen auf diesem Gebiet ist die kontrollierte Freisetzung der Inhaltsstoffe, z. B. an einem bestimmten Ort, zu einer bestimmten Zeit oder in einer definierten Menge [11].

Um ein Verkapseln der Inhaltsstoffe zu erreichen, werden synthetische (z. B. Polyester, Acrylpolymere), semisynthetische (z. B. Celluloseacetat) und natürliche Polymere (z. B. Gelatine, Gummiarabikum, Stärke) eingesetzt. Dabei muss das Wandmaterial folgende Eigenschaften aufweisen:

- Es muss chemisch inert gegenüber dem Kapselinhalt und der äußeren Umgebung sein
- Es muss hinreichende Stabilität gegenüber thermischer und/oder mechanischer Beanspruchung besitzen.

Im Gegensatz zur verbreiteten Methode, der Koazervation, zur Herstellung von Mikrokapseln [12] hat man mit Hilfe der Grenzflächepolyreaktionen die Möglichkeit eine Verkapselung von Flüssigkeiten, unter der Bildung wesentlich dünnerer Kapselwänden, zu erreichen [13].

Die gebildeten Netzwerke sollten ein festkörperartiges Fließverhalten aufweisen, was durch permanente Vernetzungsstellen innerhalb des Netzwerkes erreicht werden kann. Eine Möglichkeit, chemisch vernetzte Monoschichten zu synthetisieren, ist die radikalische Polymerisation von grenzflächenaktiven Acryl- und Methacrylsäureestern. Sie kann z. B. durch UV-Initiierung schon bei Raumtemperatur durchgeführt werden [14,15]. Eine weitere Möglichkeit bietet die Grenzflächenpolykondensation von Organosiloxanen an Wasser/Luft oder Wasser/Ölⁱ Grenzflächen, womit sich ein weiterer Teil dieser Arbeit beschäftigt. Wie in vorangegangenen Untersuchungen festgestellt wurde, zeigen die so hergestellten ultradünnen Netzwerke viskoelastische Eigenschaften, mit einem hohem elastischen Anteil [13,16]. In der vorliegenden Arbeit wurden diese Netzwerke mit einer Vielzahl weiterer Methoden charakterisiert und versucht die Netzwerkeigenschaften (ebener Membrane) mit der Stabilität liegender Kapseln zu korrelieren.

- **Magnetische Nanopartikel**

In der Natur nutzen einige Lebewesen magnetische Nanopartikel bei der Orientierung ihrer Bewegungsrichtung (Magnetotaxis) [17]. Diese so genannten Magnetosome bestehen aus Magnetit (Fe_3O_4) oder Greigit (Fe_3S_4), die von einer Monoschicht aus Phospholipiden, Proteinen und Glykoproteinen umgeben sind [18]. Für eine optimale Ausnutzung der magnetischen Kräfte der Erdfeldlinien ist, neben der Wahl dieser starkmagnetischen Mineralien, auch die richtige Größe der Teilchen entscheidend. Die magnetischen Kristalle müssen so klein sein, dass sie als einzelne magnetische Domänen wirken, aber auch groß genug, um über längere Zeit magnetisch stabil zu sein. Beispielsweise befindet sich im Innern von magnetotaktischen Bakterien eine Kette aus etwa zwanzig, magnetischen Kristallen, die jeweils einen Durchmesser zwischen 35 und 120 nm haben [19].

ⁱ Als Öl wird im weiteren Verlauf der Arbeit allgemein eine organische Flüssigkeit, z.B. Dodecan, Toluol oder Chloroform, bezeichnet.

In der Technik werden magnetische Nanopartikel meist in einer Trägerflüssigkeit suspendiert eingesetzt. Diese als Magneto- oder Ferrofluide bezeichneten Systeme dienen als verschleißfreie Dichtungen um rotierende Wellen, als aktive Schwingungsdämpfer oder als ferrofluide Tinte in Tintenstrahldruckern [20]. Sie werden eingesetzt zur Wärmeableitung in Lautsprechern, zur magnethydrostatischen Trennung von Materialien hoher Dichte, in der Messtechnik zur Bestimmung der spezifischen Viskosität von Flüssigkeiten oder in der Militärtechnik für Radarstrahlung absorbierende Anstriche [21].

Magnetische Nanopartikel sind auch in der biologisch, klinischen Forschung von großem Interesse. Standardmäßig werden sie in der Magnet-Resonanz-Tomographie zur Kontrastierung eingesetzt [22,23], wobei die Anwendung immer noch auf wenige Organe beschränkt ist. Die Anwendung magnetischer Nanopartikel für die Therapie von Tumoren mittels *magnetinduzierten Hyperthermie* [24] und räumlich gesteuerten Applikation von Wirkstoffen (*magnetic drug targeting*) [25] ist Gegenstand zahlreicher Forschungen und aktueller klinischer Studien. Dabei werden die magnetischen Nanopartikel entweder als Transportvehikel benutzt oder mit bestimmten Antikörpern funktionalisiert, wodurch sie sich z. B. im Tumorgewebe anreichern. Weitere intensiv erforschte Einsatzgebiete stellen die magnetische Zellmarkierung in der Stammzellentherapie [26,27], die spezifische Diagnose von Tumoren durch die Kopplung der Partikel mit Antikörpern [28] oder die Verwendung als Träger und Marker für die Kontrolle einer Genterapie [29] dar.

- **Magnetisch schaltbare Polymere**

Magnetisch schaltbarer Polymere bietet eine Vielzahl von Einsatzmöglichkeiten, da sie sich in äußeren Magnetfeldern verbiegen oder zusammenziehen bzw. ausdehnen lassen. Für gewöhnlich werden solche Materialien durch den Einbau magnetischer Materialien (z.B. Magnetit) in eine Polymermatrix hergestellt. Solche magnetisch schaltbaren Bulkmaterialien sind - unter dem Namen Ferrogele - schon seit längerem Gegenstand der Forschung [30,31]. Durch die elastischen Eigenschaften der Polymermatrix kann die Deformation (zumindest teilweise) reversible stattfinden.

Ein Ziel dieser Arbeit ist es, die Polymermatrix auf zwei Dimensionen (d.h. auf eine Grenzfläche) zu begrenzen. Dazu wurden die oben beschriebenen Polysiloxane eingesetzt, da sie die Ausbildung eines zweidimensionalen Netzwerkes ermöglichen. Die magnetische Schaltbarkeit sollte durch die Kombination der Polymermatrix mit den magnetischen Partikeln (z. B. aus Ferrofluiden) erreicht werden.

Als Ergebnisse einer solchen Kombination würden sich magnetisch schaltbare Membranen ergeben, die durch äußere Magnetfelder zum Schwingen angeregt werden können. Durch die magnetische Dehnung bzw. Stauchung der Membran wird es prinzipiell auch möglich, deren Durchlässigkeit gegenüber bestimmte Moleküle schaltbar zu verändern. Dies würde die kontrollierte Freisetzung von Wirkstoffen ermöglichen.

Mit der Entwicklung von Polymermembranen würde auch die Herstellung von schaltbaren Hohlkapseln möglich. Im Rahmen meiner Diplomarbeit konnte ich bereits zeigen, dass unter gewissen Umständen die Deformation einer mit magnetischem Material gefüllten Kapsel reversible erfolgen kann [32,33]. In dieser Arbeit sollte das Hauptaugenmerk nun auf die Charakterisierung der Membraneigenschaften und damit im wesentlichen auf eben Grenzflächen gelegt werden.

Zukünftige Einsatzgebiete solcher Systeme reichen von magnetischen Schaltern und Ventilen, über künstliche Muskeln bis hin zur kontrollierten Wirkstofffreisetzung sowohl an einem bestimmten Ort (Transport von Kapseln), als auch zu einer bestimmten Zeit (Öffnung der Poren der Membran) [34]. Mögliche Anwendungen liegen in der Pharmazie, in der Farben- und Lackindustrie, in der Sensorik sowie im Food- und Healthcare Bereich (z. B. für die kontrollierte Freisetzung von Parfümölen oder Vitaminen).

2 Grundlagen

2.1 Grenzflächenphänomene

2.1.1 Oberflächen- und Grenzflächenspannung

Neben der Dichte und Viskosität ist die Oberflächenspannung σ (bzw. Grenzflächenspannung γ) eine wesentliche Eigenschaft einer Flüssigkeit. Sie beruht auf dem Bestreben eines jeden Systems, den energieärmsten Zustand einzunehmen. Da die Moleküle in der Grenzschicht einen höheren energetischen Zustand haben, als die Moleküle in den Volumenphasen, muss Arbeit geleistet werden, um Moleküle aus der Volumenphase in die Grenzschicht zu überführen. Die Arbeit, die zur Vergrößerung der Oberfläche verrichtet werden muss, geteilt durch die Fläche, die dabei zusätzlich entsteht, bezeichnet man als Oberflächenspannung.

$$\sigma = \frac{\Delta W}{\Delta A} \quad (1)$$

Nach der thermodynamischen Definition ist die Oberflächenspannung die Ableitung der freien Enthalpie G nach der Fläche A bei konstanter Temperatur und konstantem Druck.

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p} \quad (2)$$

Die Dimension ist Energie pro Fläche (J/m^2) oder Kraft pro Länge (mN/m).

Wenn man Begriffe wie Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung verwendet, muss man sich Folgendes bewusst machen: Mathematisch ist die Phasengrenze als der Ort definiert, an dem sich mindestens eine physikalische Größe sprunghaft ändert. Diese Grenze ist in der Realität nicht als zweidimensionale Fläche anzusehen, sondern als zusätzliche Schicht, mit einer geringen Dicke [6]. Nach der Zweifilmtheorie, die aus der Technischen Chemie stammt, ist die Grenzfläche auf beiden Phasenseiten durch eine laminare Grenzschicht von der Hauptphase „getrennt“ [35]. Der Begriff der Grenzflächenspannung bezieht sich auf die Phasengrenzfläche zweier nicht mischbarer flüssiger oder fester Medien. Ist eines der beiden Medien gasförmig (z. B. Luft) wird der Begriff Oberflächenspannung verwendet.

2.1.2 Beschreibung gekrümmter Grenzflächen

Nach Young verhalten sich die Kräfte an gekrümmten Oberflächen proportional zum Mittelwert der Krümmung. Für eine sphärisch gekrümmte Oberfläche gilt [12]:

$$p = p_0 + \frac{2\sigma}{r} \quad (3)$$

Demnach ergibt sich der Druck im Innern einer Flüssigkeit p aus dem molekularem Druck p_0 und einem Term $\frac{2\sigma}{r}$, der als Krümmungsdruck bezeichnet wird und sich aus der Oberflächenspannung σ und dem Krümmungsradius r der Sphäre zusammensetzt. In einem Vektordiagramm lässt sich der Krümmungsdruck für verschiedene Punkte auf einer gekrümmten Oberfläche veranschaulichen:

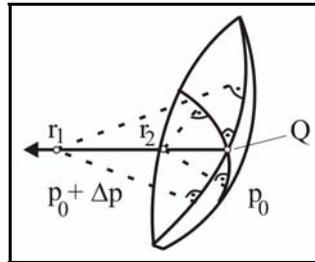


Abbildung 1: Die beiden Hauptkrümmungsradien r_1 und r_2 einer gekrümmten Fläche am Punkt Q nach [13].

Betrachtet man die Grenzfläche eines Tropfens, so zeigt sich ein Druckunterschied zwischen der konvexen Seite, mit einem Druck p_0 und der konkaven Seite, mit einem Druck $p_0 + \Delta p$. Der Druckunterschied $\Delta p = p - p_0$ entspricht dem Krümmungsdruck. Die Laplace Gleichung drückt den Krümmungsdruck durch die Grenzflächenspannung γ und die beiden Hauptkrümmungsradien r_1 und r_2 aus.

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (4)$$

2.1.3 Amphiphile Moleküle

2.1.3.1 Klassifizierungen

Als grenzflächenaktive Stoffe bezeichnet man allgemein Moleküle, die sich an Grenzflächen zwischen Phasen unterschiedlicher Polarität anreichern und dadurch die Grenzflächenspannung bzw. die Oberflächenspannung herabsetzen. Für gewöhnlich werden als grenzflächenaktive Stoffe nur solche Verbindungen bezeichnet, die einen hydrophilen und einen hydrophoben Molekülteil besitzen. Aufgrund dieser bipolaren Struktur werden derartige Stoffe auch als amphiphile Moleküle bezeichnet. Im alltäglichen Sprachgebrauch nennt man sie Tenside oder Detergentien.

Sind die grenzflächenaktiven Substanzen in keiner der beiden Phasen löslich, finden nur Adsorptionsprozesse statt. Üblicherweise ist in einem solchen Fall eine der beiden Phasen Luft. Der hydrophile Teil eines solchen Moleküls wird durch Hydratation in der Wasserphase verankert. Der hydrophobe Rest des Moleküls ragt dann aus der Wasserphase heraus. Dadurch haben solche Substanzen die Möglichkeit, auf einer Wasseroberfläche zu spreiten und einen monomolekularen Film auszubilden. Ein solcher Molekülfilm wird als *Langmuir-Film* bezeichnet.

Sind die Moleküle in einer Phase löslich, verteilen sie sich durch Adsorptions- und Desorptionsprozesse zwischen der Grenzschicht und der Volumenphase. Je nach Molekülstruktur kommt es zu einer Anreicherung oder Verarmung der Moleküle an der Oberfläche im Vergleich zur Konzentration in der Hauptphase. Die durch eine Anreicherung an der Oberfläche gebildete Molekülschicht bezeichnet man als *Gibbs-Film*.

Aufgrund der Vielzahl der grenzflächenaktiven Verbindungen unterscheidet man nach der Ladungsstruktur der Kopfgruppen zwischen anionischen Tensiden, kationischen Tensiden, amphoteren Tensiden und nichtionischen Tensiden. Wichtige anionische Tensidgruppen sind Carboxylate, Sulfate, Sulfonate und die Phosphate. Wichtige kationische Tenside sind primäre, sekundäre, tertiäre und quartäre Ammonium-Verbindungen. Wichtige nichtionische Gruppen sind die Ether, Carbonsäureester, Carbonamide und Sulfonamide.

Neben den herkömmlichen Tensiden mit nur einer hydrophoben und hydrophilen Gruppe gibt es noch eine spezielle Art der Tenside, die so genannten Gemini-Tenside. Sie besitzen mindestens zwei hydrophobe Ketten sowie zwei ionische oder polare Gruppen. Da die von mir untersuchten molekularen Klammern und Pinzetten ebenfalls dieses Strukturmerkmal erfüllen, soll auf die Gemini-Tenside nachfolgend speziell eingegangen werden.

2.1.3.2 Gemini-Tenside

Gemini-Tenside zeichnen sich durch eine Reihe besonderer Eigenschaften aus. So können sie eine um Größenordnungen höhere Oberflächenaktivität aufweisen als entsprechende herkömmliche Tenside [36]. Dies zeigt sich auch in einer sehr geringen kritischen Mizellbildungs-Konzentration (cmc)ⁱⁱ, im Vergleich zu „normalen“ Tensiden. Darüber hinaus steigt die cmc (im Gegensatz zu herkömmlichen Tensiden) mit steigendem hydrophobem Anteil (längere Kohlenwasserstoffketten) [37]. Alle Gemini-Tenside weisen mindestens zwei hydrophobe Ketten sowie zwei hydrophile Gruppen auf, die sowohl ionisch als auch nichtionisch sein können. Zwischen den beiden hydrophilen Gruppen befindet sich ein Spacer, der klein oder groß, starr oder beweglich und polar oder unpolar sein kann. Die meisten Gemini-Tenside besitzen zwei identische polare Gruppen und auch zwei identische unpolare Ketten, jedoch sind auch unsymmetrische Gemini-Tenside und auch solche mit drei oder mehr polaren Gruppen oder unpolaren Ketten hergestellt worden [38, 39, 40, 41].

2.1.3.3 HLB-Wert

Eine Möglichkeit, die Tensideigenschaften zu quantifizieren, kann über den sog. HLB-Wert (HLB = **H**ydrophilic-**L**ipophilic-**B**alance) erfolgen. Die Berechnungen der HLB-Werte gehen zurück auf Griffin aus dem Jahr 1949 [42]. Dabei wird zur Beschreibung der Grundeigenschaften der Tenside die Gesamtmolmasse M_g des Tensidmoleküls in den Anteil der lipophilen M_l und den der hydrophilen Gruppen M_h aufgegliedert.

$$M_g = M_h + M_l \quad (5)$$

Durch zwei einfache mathematische Operationen (Division durch M_g und Normierung auf Werte von 0 bis 20) gelangt man zu der Bewertungsskala für die HLB-Werte nach Griffin.

$$HLB = 20 \left(1 - \frac{M_l}{M_g} \right) \quad (6)$$

Eine weitere Berechnungsmethode wurde 1957 von Davies vorgeschlagen [43]. Demnach wird jeder hydrophoben und jeder hydrophilen Gruppe im Molekül ein bestimmter Zahlenwert zugeordnet. Der entsprechende HLB-Wert des Gesamtmoleküls ergibt sich dann aus der Summe für alle hydrophilen Gruppen minus der Summe für alle hydrophoben Gruppen.

ⁱⁱ Zur Erklärung der cmc siehe Kapitel 2.2.1.1

$$HLB = \sum(\text{hydrophile Gruppen}) - \sum(\text{hydrophobe Gruppen}) + 7 \quad (7)$$

Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass nicht mehr allein die molare Masse der Gruppen entscheidend ist, sondern dass nun stärker die individuellen Eigenschaften (Elektronegativität, konjugierte π -Systeme, Ladungen bzw. Ladungsdelokalisierung usw.) der jeweiligen Molekülgruppen berücksichtigt werden [44]. Dadurch wird eine höhere Gewichtung stark wechselwirkender Gruppen gegenüber weniger wechselwirkenden Gruppen erreicht [45]. Eine weitere Möglichkeit, die HLB-Inkrementen einer beliebigen Struktureinheit zu berechnen lieferte, MCGOWAN [46] mit folgender Gleichung:

$$HLB = -0,337 \cdot 10^5 \cdot V_x + 1,5n \quad (8)$$

Die benötigten Daten für das atomare Volumen V_x sind in einschlägiger Literatur [47, 48] zu finden. Die Größe n gibt die Anzahl der am Solvationsprozess beteiligten Lösungsmittelmoleküle an (z. B. die Anzahl der Wassermoleküle in der Hydrathülle um eine hydrophile Gruppe). Unter entsprechenden Annahmen dieser beiden Parameter konnten Sowada und McGowan die HLB-Werte für eine ganze Reihe lipophiler und hydrophiler Inkremente (Struktureinheiten) berechnen [49]. Für einige ausgewählte Inkremente sind diese im Anhang A 1 zusammengefasst.

Der HLB-Wert ist unabhängig von der Berechnungsweise nur als Richtgröße aufzufassen, da die spezifischen Eigenschaften der Detergentien erst durch das Lösungsmittel wirksam werden. Die experimentelle Ermittlung der HLB-Werte kann beispielsweise durch Oberflächenspannungsmessungen an homologen Reihen, durch Löslichkeitsversuche oder durch Bestimmung der Phaseninversionstemperatur (PIT) mittels Differenzialthermoanalyse erreicht werden.

2.2 Monomolekulare Filme

2.2.1 Gibbs'sche Adsorptionsschichten

2.2.1.1 Thermodynamik der Adsorption

Die Bildung Gibbs'scher Adsorptionsschichten erfolgt durch die Adsorption von Tensiden aus einer der Hauptphasen an die Oberfläche bzw. Grenzfläche. Die Adsorption erfolgt solange, bis sich ein thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt hat. Dies ist an einer dynamischen Abnahme der Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung bis zu einem bestimmten Gleichgewichtswert zu erkennen.

Der Wert der Gleichgewichtsoberflächenspannung hängt neben stoffspezifischen Eigenschaften wesentlich von der Bulkphasenkonzentration ab. In sehr verdünnten Lösungen bilden sich Adsorptionsschichten sowohl an der Grenzfläche zu Luft bzw. einer anderen flüssigen Grenzfläche, als auch an allen festen Grenzflächen (z. B. Gefäßwände und feste Partikel). Mit zunehmender Tensidkonzentration werden alle Grenzflächen vollständig belegt und bei weiterer Konzentrationserhöhung bilden sich in der Volumenphase Tensidaggregate (so genannte Mizellen). Der Prozess der Mizellbildung ist im Wesentlichen durch eine negative Bildungsentropie (ΔS_M) bei der Assoziatbildung zu erklären. Enthalpische Effekte sind häufig von untergeordneter Bedeutung. Ursache für die Entropiezunahme des Systems ist die (zumindest teilweise) Entsolvatisierung der Tensidmoleküle, wobei der größte Effekt der Entsolvatisierung des unpolaren Anteils der Tensidmoleküle zukommt (hydrophober Effekt). Die minimale Konzentration, bei der zum ersten Mal Mizellen auftreten, wird kritische Mizellbildungskonzentration (c_k oder cmc) genannt. Die Form der Mizellen wird sowohl von den geometrischen Packungsfaktoren und der Ladung der Kopfgruppe, als auch von äußeren Parametern wie pH-Wert und Ionenstärke der Lösung sowie von der Temperatur bestimmt. Sie können kugel-, disken- oder stäbchenförmig sein.

Viele Systemeigenschaften zeigen im Gebiet der kritischen Mizellbildungskonzentration eine sprunghafte Änderung. Beispiele sind der Osmotische Druck, die Grenzflächenspannung, der Viskositätskoeffizient, der Brechungsindex, und das Solubilisationvermögen. In dieser Arbeit soll nur am Rande auf eine mögliche Mizellbildung bei einigen der untersuchten Systeme eingegangen werden. Da die untersuchten Verbindungen zudem teilweise nur in sehr geringer Menge zur Verfügung standen, wurde ausschließlich das Verhalten der Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung (am hängenden Tropfen) als Messmethode herangezogen.

Den typischen Verlauf der Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung in Abhängigkeit von der Konzentration zeigt Abbildung 2.

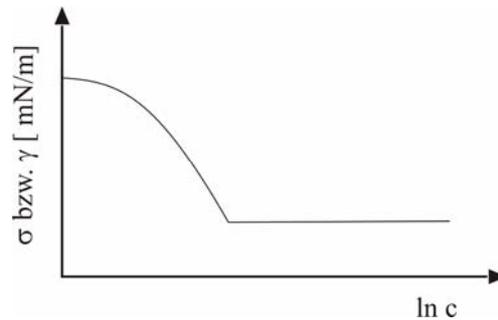


Abbildung 2: Schematischer Verlauf der Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung in Abhängigkeit von der Konzentration

Bei sehr hohen Tensidkonzentrationen kommt es zur Bildung von lyotropen Flüssigkristallen und Gelen. Diese spezifischen Überstrukturen kann man sich als Zusammenlagerung von kugelförmigen bzw. stäbchenförmigen Mizellen vorstellen wobei zwischen kubischen, hexagonalen und lamellaren Phasen unterschieden werden kann.

Um den Vorgang der Adsorption so weit wie möglich quantitativ zu erfassen wird nach GIBBS eine hypothetische Grenzfläche der Dicke 0 eingeführt [50]. Will man diese hypothetische Grenzfläche thermodynamisch weiterhin als eigene Phase behandeln, müssen die thermodynamischen Größen (wie Volumen, Entropie, innere Energie, Molzahlen) des Gesamtsystems konstant bleiben [51].

In Analogie zu der Gibbsschen Fundamentalgleichung für eine Volumenphase erhält man für die fiktive Grenzfläche:

$$dU^S = TdS^S + \gamma dA^S + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i^S \quad (9)$$

Das totale Differential ist dann:

$$dU^S = TdS^S + S^S dT + \gamma dA^S + A^S d\gamma + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i^S + \sum_{i=1}^n n_i^S d\mu_i \quad (10)$$

Durch Gleichsetzen mit Gleichung (9) erhält man einen allgemeinen Ausdruck der Gibbs-Duhem Gleichung für die fiktive Grenzfläche:

$$S^S dT + A^S d\gamma + \sum_{i=1}^n n_i^S d\mu_i = 0 \quad (11)$$

Bezogen auf die Einheitsfläche und für eine konstante Temperatur erhält man schließlich die Gibbs Gleichung in der Form:

$$-d\gamma = \sum_{i=1}^n \frac{n_i^S}{A^S} d\mu_i \quad (12)$$

In dieser Gleichung beschreibt $\frac{n_i^S}{A^S}$ den Konzentrationsüberschuss der i-ten Komponente gegenüber der Bulkphase (surface excess Γ). Für eine Lösung eines Amphiphils in einem Lösungsmittel (2 Komponentensystem) ergibt sich damit.

$$-d\gamma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad (13)$$

Wählt man nun die Lage der Trennfläche willkürlich so, dass die Grenzflächenüberschusskonzentration des Lösungsmittels Γ_1 Null beträgt, ergibt sich:

$$\Gamma_2 = -\frac{d\gamma}{d\mu_2} \quad (14)$$

Mit $\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2$ und unter der Annahme einer verdünnten Lösung (keine Wechselwirkungen zwischen den Molekülen) kann die Aktivität durch die Konzentration c_2 ersetzt werden und man erhält die Gibbs-Gleichung in der bekannten Form:

$$\Gamma_s = -\frac{1}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{d \ln c} \quad (15)$$

Sie beschreibt den Zusammenhang zwischen der Konzentration des Stoffes in der Lösung und deren Anreicherung in der Grenzschicht. Aus der grafischen Auftragung der Gleichgewichtsoberflächenspannung gegen den natürlichen Logarithmus der Konzentration,

$$d\gamma = -RT \cdot \Gamma_s \cdot d \ln c \quad (16)$$

ergibt sich mit $R = 8,3143 \frac{N \cdot m}{K \cdot mol}$ und $T = 298,15K$ die Grenzflächenüberschusskonzentration Γ_s .

Des Weiteren hat man dadurch auch die Möglichkeit, den mittleren Flächenbedarf pro Molekül an der Grenzfläche zu berechnen:

$$A_E = \frac{1}{\Gamma_m \cdot N_A} \quad (17)$$

Eine weitere Möglichkeit, die Adsorption von grenzflächenaktiven Substanzen an flüssigen Grenzflächen zu beschreiben, bietet die von Langmuir entwickelte Theorie zur Adsorption von Gasen an Festkörpern [52]. Darauf soll an dieser Stelle jedoch nicht weiter eingegangen werden.

2.2.1.2 Kinetik der Adsorption

In der Praxis sind die dynamischen Eigenschaften einer Grenzphase, wie die Dilatations- und Scherelastizität, Scherviskosität sowie die Kinetik der Tensidadsorption meist von sehr viel größerer Bedeutung als die thermodynamischen Parameter der Adsorption [53].

Der Prozess der Adsorption findet zumindest formal in zwei Schritten statt. Der erste Schritt ist der Übergang der Moleküle von der Bulkphase an eine so genannte „Subsurface“. Dieser Prozess ist diffusionskontrolliert. Im zweiten Schritt erfolgt dann die Adsorption der Moleküle an die Oberflächen- bzw. Grenzfläche. Je nachdem, welcher der Teilschritte geschwindigkeitsbestimmend ist, werden zur quantitativen Beschreibung diffusionskontrollierte bzw. energetisch gehemmte Mechanismen betrachtet [6]. Zur experimentellen Bestimmung der Adsorption an flüssige Oberflächen wird üblicherweise die Messung der dynamischen Oberflächenspannung herangezogen.

Unter der Annahme eines diffusionskontrollierten Prozesses wurde für kleine Adsorptionszeiten von MILLER eine Beziehung zwischen der zeitlichen Änderung der Oberflächenspannung σ und dem Diffusionskoeffizienten D gefunden [54,55].

$$\frac{d\sigma}{d\sqrt{t}} = -2RTc_0\sqrt{\frac{D}{\pi}} \quad (18)$$

Danach ergibt sich aus der Auftragung der Oberflächenspannung gegen die Wurzel aus t ein linearer Verlauf, wenn es sich um eine diffusionskontrollierte Adsorption handelt.

2.2.1.3 Gibbs- und Marangoni Effekte

Wird eine Flüssig-Gas- oder Flüssig-Flüssig-Grenzfläche, an der sich amphiphile Moleküle befinden, gedehnt (Dilatation), nimmt die Oberflächenkonzentration der amphiphilen Moleküle ab, was zu einem Anstieg der Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung führt. Die Erhöhung der Grenzflächenspannung bei Vergrößerung der Grenzfläche entspricht einer Elastizität.

Aus diesem, als Gibbs-Elastizität bezeichneten Effekt, resultiert eine Rückstellkraft, welche versucht, die Grenzfläche wieder in den ungedehnten Zustand zu bringen (Gibbs-Effekt) [56]. Durch die Vergrößerung der Grenzfläche stellt sich ein Ungleichgewicht zwischen der Tensidkonzentration in der Volumenphase und in der Grenzfläche ein. Als Folge dieses Ungleichgewichts diffundiert Tensidmaterial aus der Volumenphase an die Grenzflächen, bis sich ein neues Adsorptionsgleichgewicht eingestellt hat. Dieser Prozess wird als Marangoni Effekt erster Art bezeichnet [57]. Beide Effekte wirken somit einer Vergrößerung der Oberfläche entgegen. Ausgelöst durch Konzentrations-, Temperatur- oder Geschwindigkeitsgradienten können innerhalb der Grenzfläche verschiedenste punktuelle Störungen auftreten. Diese bewirken, dass innerhalb der Phasengrenze Grenzflächenspannungsgradienten auftreten und führen zu einer lateralen Oberflächendiffusion der Tensidmoleküle von Bereichen niedriger Oberflächenspannungen zu Bereichen hoher Oberflächenspannungen. Die in diesem Zusammenhang auftretenden Phänomene werden als Marangoni-Effekte zweiter Art bezeichnet [58]. Wenn sich diese örtlich begrenzten Störungen verstärken, wird eine makroskopische Grenzflächenkonvektion in Form von Rollzellen, Wirbeln, Pulsationen oder Eruptionen sichtbar [13].

Maximale Grenzflächenelastizitäten erhält man für gewöhnlich bei mittleren Tensidkonzentrationen. Ist die Tensidkonzentration sehr klein, führt eine Dehnung nur zu geringfügigen Vergrößerungen der Grenzflächenspannungen und daher zu kleinen Elastizitätswerten. Hohe Tensidkonzentrationen führen ebenfalls zu geringen Elastizitäten, da aufgrund der kurzen Diffusionswege der Tenside die Grenzflächenbelegung bei Dehnung annähernd unverändert bleibt.

2.2.2 Schwerlösliche Monoschichten

Als schwerlösliche monomolekulare Filme oder Langmuir-Filme werden quasi zweidimensionale Schichtsysteme aus meist amphiphilen Molekülen bezeichnet, die nur aus einer Moleküllage bestehen und praktisch unlöslich in der Subphase sind. Sie entstehen durch den Prozess der Spreitung einer Flüssigkeit oder eines Festkörpers auf einer meist flüssigen Oberfläche. Im Gegensatz zu Adsorptionsschichten herrscht zwischen dem gespreiteten monomolekularen Film und dem Substrat kein Gleichgewicht und so sind die Moleküle der Monoschicht bestrebt, durch Diffusion in die Substratphase zu desorbieren. Dem entgegen steht die sehr geringe Löslichkeit der gespreiteten Substanz. Erste Untersuchungen zur Spreitung von Öl auf Wasseroberflächen wurde von FRANKLIN durchgeführt, quantitative Untersuchungen gehen jedoch auf Pockels [59] und Langmuir [60] zurück, auf deren Methode die Langmuir-Pockels-Filmwaage beruht.

2.2.2.1 Thermodynamik der Spreitung

Unter Spreitung wird der Prozess der selbständigen Monofilmbildung auf einer festen oder flüssigen Subphase bezeichnet. Die zu spreitende Substanz ist im Allgemeinen flüssig, kann auf einer flüssigen Subphase aber auch fest sein.

Treibende Kraft für die Spreitung ist der Spreitungsdruck π_s :

$$\pi_s = \sigma_{lg}^1 - (\sigma_{lg}^2 + \gamma_{ll}) \quad (19)$$

Dabei ist σ_{lg}^1 die Oberflächenspannung des filmtragenden Substrates, σ_{lg}^2 die Oberflächenspannung der spreitenden Flüssigkeit und γ_{ll} die Grenzflächenspannung zwischen Substrat und spreitender Flüssigkeit.

Es tritt nun immer dann eine Spreitung ein, wenn der Spreitungsdruck positiv ist. Dies wird dadurch gewährleistet, dass das Substrat eine möglichst hohe Oberflächenspannung hat (z. B. Wasser mit ca. 72 mN/m) und die zu spreitende Substanz eine möglichst niedrige Oberflächenspannung besitzt (z. B. Fettsäuren mit ca. 30 mN/m [61]).

2.2.2.2 Kinetik der Spreitung

Neben den thermodynamischen Bedingungen für eine Spreitung ist jedoch auch die Spreitungskinetik von Bedeutung, insbesondere wenn die zu spreitende Substanz fest ist. Unter bestimmten Umständen ist die Spreitungsgeschwindigkeit so gering, dass in praktikablen Zeiträumen keine Ausbildung einer monomolekularen Schicht erreicht werden kann. In solchen Fällen bietet sich der Einsatz eines Spreitungshilfsmittels an. Dieses muss als Lösungsmittel für die zu spreitende Substanz über einen positiven Spreitungsdruck verfügen. Daneben sollte es schnell verdampfen (5-10 min) und, wie die zu spreitende Substanz selbst, möglichst schwer in der Substratphase löslich sein. Dennoch kann nie ganz ausgeschlossen werden, dass ein Teil des Spreitungshilfsmittels in der Monoschicht verbleibt bzw. ins Substrat desorbiert. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, die verschiedensten Versuchsparameter, wie z.B. die Verdampfungszeit, die Temperatur und die Lösungsmittelmenge zu variieren um einen möglichen Einfluss des Spreitungshilfsmittels zu erkennen und wenn möglich zu eliminieren.

2.2.2.3 Filmpolymorphie

Die Belegung der Wasseroberfläche mit amphiphilen Molekülen führt zu einer Abnahme der Oberflächenspannung. Die Differenz zwischen der Oberflächenspannung des reinen Wassers σ_W und der mit Monofilm bedeckten Wasseroberfläche σ_M wird als Schub- bzw. Oberflächendruck π bezeichnet.

$$\pi = \sigma_W - \sigma_M \quad (20)$$

Wird ein solcher Monofilm nun durch eine bewegliche Barriere komprimiert, erhöht sich die Oberflächenkonzentration und damit auch der Oberflächendruck. Die nachfolgende Abbildung zeigt schematisch den vereinfachten Verlauf einer Oberflächendruck (π)/Flächen (A) Isotherme.

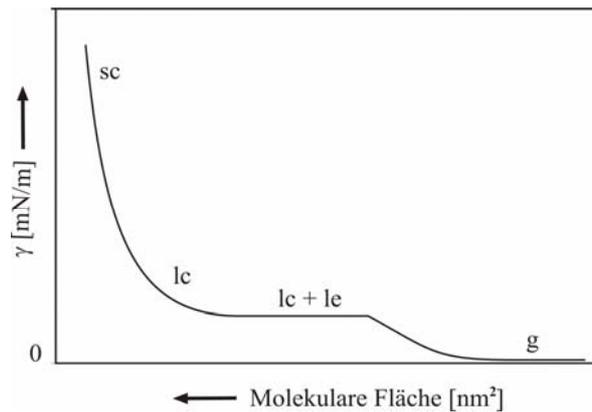


Abbildung 3: Vereinfachte Darstellung des Phasenverlaufs der Oberflächendruck (π)/Flächen (A) Isotherme einer schwerlöslichen Monoschicht. g = gasanalog, le = flüssigexpandiert, lc = flüssig-kondensiert, sc = fest-kondensiert.

Beim Komprimieren eines Monofilms kann es zu ähnlichen Phasenübergängen kommen, wie man sie aus den Volumensystemen kennt. Dort werden die Aggregatzustände in Gas, Flüssigkeit, kristalline Flüssigkeitⁱⁱⁱ und Festkörper unterschieden [6]. An der flüssigen Grenzfläche treten jedoch eine Vielzahl weiterer Phasen auf. Selbst bei den einfachsten Systemen stäbchenförmiger Moleküle ergeben sich komplizierte Phasendiagramme. So unterscheidet das generalisierte Phasendiagramm der langkettigen Fettsäure nach experimentellen Beobachtungen zurzeit etwa ein Dutzend Phasen [62, 63, 64].

Im Rahmen dieser Arbeit sollen nur die wichtigsten Filmzustände am Beispiel langkettiger amphiphiler Moleküle vorgestellt werden. Sie wurden von CADENHEAD [65] vorgeschlagen und sind schematisch in Abbildung 4 wiedergegeben.

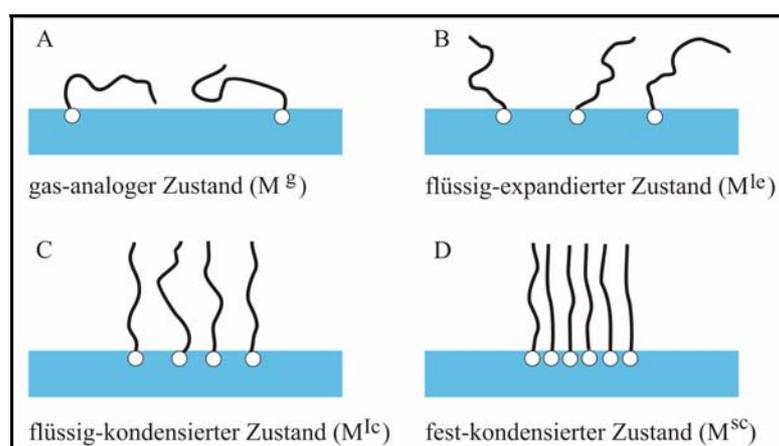


Abbildung 4: Interpretation der wichtigsten Filmzustände (Phase) die beim Komprimieren eines Monofilms auftreten können. Grundlage ist die verschiedenartige Orientierungsmöglichkeit der Alkylketten und deren Packungsdichten nach Cadenhead [65]. Der Kompressionszustand des Films nimmt von A nach D zu.

ⁱⁱⁱ Dieser mesomorphe Zustand ist zwischen der klassischen Flüssigkeit und dem klassischen Festkörper einzuordnen und tritt relativ häufig in kolloidalen Systemen auf.

In diesem Modell wird vereinfacht von einer homogenen und nicht domänenartigen Gestalt des Monofilms ausgegangen, wie er in der Realität jedoch fast nie vorherrscht. Aufgrund der amphiphilen Natur der Modellsubstanz sind nach der Spreitung die polaren Kopfgruppen in der Wasseroberfläche verankert.

Zu Beginn der Kompression ist das Flächenangebot auf der Wasseroberfläche so groß, dass die unpolaren Ketten der amphiphilen Moleküle auf der Wasseroberfläche liegen und sich mehr oder weniger zufällig verteilen. Dieser Zustand wird als *gas-analoger Zustand* bezeichnet und ist mit dem dreidimensionalen Gaszustand vergleichbar, wobei der Bewegungsspielraum durch die Fixierung der Kopfgruppen in der Wasseroberfläche wesentlich eingeschränkter ist.

Während der Kompression beginnen die Kohlenwasserstoffketten sich aufzurichten und nehmen einen flüssigkeitsähnlichen Zustand an. Der Platz zwischen den einzelnen Ketten ist noch relativ groß und mit dem in flüssigen langkettigen Paraffinen vergleichbar. Diese Molekülanordnung wird als *flüssig-expandierter Zustand* bezeichnet. Mit weiterer Kompression kommt es zu einem weiteren Aufrichten der Kohlenwasserstoffketten und im *flüssig-kondensierten Zustand* sind die Ketten weitestgehend senkrecht zur Wasseroberfläche orientiert.

Findet innerhalb eines bestimmten Übergangsbereichs eine kontinuierliche Umwandlung der flüssig-expandierten Phase in die flüssig-kondensierte Phase statt, steigt der Oberflächendruck innerhalb dieses Zweiphasengebietes auch bei weiterer Kompression nicht an. In einem solchen Plateaubereich liegt somit ein heterogenes Zweiphasengebiet mit Mikrostrukturen beider Filmzustände nebeneinander vor. Ein Plateaubereich innerhalb einer π/A Isotherme ist jedoch nicht automatisch ein Beleg für das Auftreten einer Phasenumwandlung 1. Ordnung an der Grenzfläche (in zwei Dimensionen). Mögliche andere Ursachen sind Phasenübergänge höherer Ordnung, Bildung überkritischer Phasen, Schichtwachstum in drei Dimensionen, Faltungen der Monoschicht oder eine teilweise Löslichkeit der Monoschichtmoleküle.

Im *fest-kondensierten Zustand* kurz vor dem Filmkollaps liegen die Lipidmoleküle in dichtester Packung und haben festkörperartige Eigenschaften. Die Kompressionseigenschaften eines solchen Films beruhen dann auf der Kompressibilität der Kohlenwasserstoffketten.

Einen zweifelsfreien Beweis für das Vorliegen eines 2D-Phasenübergangs 1. Ordnung kann durch temperaturabhängige Messungen der Kompressionsisothermen erhalten werden. In dem Fall kommt es zu einer Verschiebung des Plateaus zu höheren Oberflächendrücken und gleichzeitiger Verkleinerung des Flächenbereichs des Plateaus bei steigender Temperatur (siehe Abbildung 5)

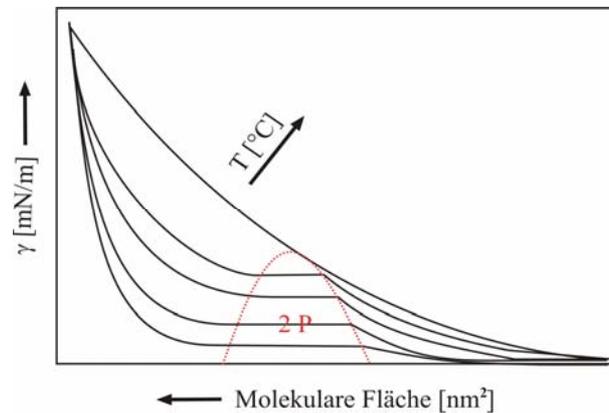


Abbildung 5: Einfluss auf die Temperatur auf die Lage und Ausmaß des Plateaubereichs einer 2D Phasenumwandlung.

Indizien für das Auftreten einer 2D-Phasenumwandlung können aber auch durch die BAM und die Berechnung der Querschnittsfläche der Moleküle im komprimierten Zustand (siehe Abbildung 6) erhalten werden. Das Zweiphasengebiet zeigt sich meist an einer ausgeprägten Domänenstruktur. Durch ein 3D-Wachstum, eine Faltung der Monoschicht oder eine teilweise Löslichkeit der Moleküle würde der gemessene Platzbedarf der Moleküle im fest-kondensiertem Zustand deutlich kleiner sein als die theoretische Querschnittsfläche des untersuchten Moleküls. In der BAM würde sich zudem die Faltung der Monoschicht in länglichen helleren Strukturen (Verwerfungen) parallel zur Schub-Barriere bemerkbar machen.

Neben diesem vereinfachten Kettenmodell gibt es noch eine Reihe anderer Vorstellungen zur Mikrostruktur der Filmzustände, auf die jedoch im Rahmen dieser Arbeit nur kurz eingegangen werden kann. SUCKER und STEINBACH [66] entwickelten ein Modell für den Übergang vom flüssig-expandierten Zustand zum flüssig-kondensierten Zustand, welches die Kopfgruppenhydrathülle und deren Struktur mit berücksichtigt. Nach diesem Modell hat die Hydrathülle noch bis zum Erreichen des Übergangs von flüssig-expandiert zu flüssig-kondensiert den Haupteinfluss auf das Kompressionsverhalten des Films. Erst im Verlauf des Phasenübergangs wird die äußere Hydrathülle der Kopfgruppe abgestreift und erst ab diesem Zeitpunkt werden die Kohlenwasserstoffketten für das Kompressionsverhalten wirksam.

Das Diskenmodell von QUICKENDEN und TAN [65] beschreibt hingegen den flüssig-kondensierten und fest-kondensierten Zustand durch die Simulation des Kompressionsvorgangs mit Gummischeibchen. Nach diesem Modell liegt im flüssig-kondensierten Zustand eine festkörperartige Struktur mit wesentlich mehr Fehlstellen vor als im fest-kondensierten Zustand, deren Anordnung einem realen Festkörper sehr ähnelt.

Der Punkt der höchsten Packungsdichte unter Gleichgewichtsbedingungen stellt auch ein Charakteristikum der Monoschicht bildenden Substanz dar [67]. Aus der π/A Isotherme ist es möglich, über die auf $\pi = 0$ extrapolierten Flächenwerte des fest-kondensierten Bereiches Aufschluss über die Packungsdichte der Moleküle und deren Querschnittsfläche zu erhalten. Ein Vergleich von Stearinsäure und Isostearinsäure (Abbildung 6) zeigt, dass die extrapolierten Flächen in guter Übereinstimmung zu den Querschnittsflächen der hydrophoben Molekülanteile (ausgemessen am Kalottenmodell) stehen [6].

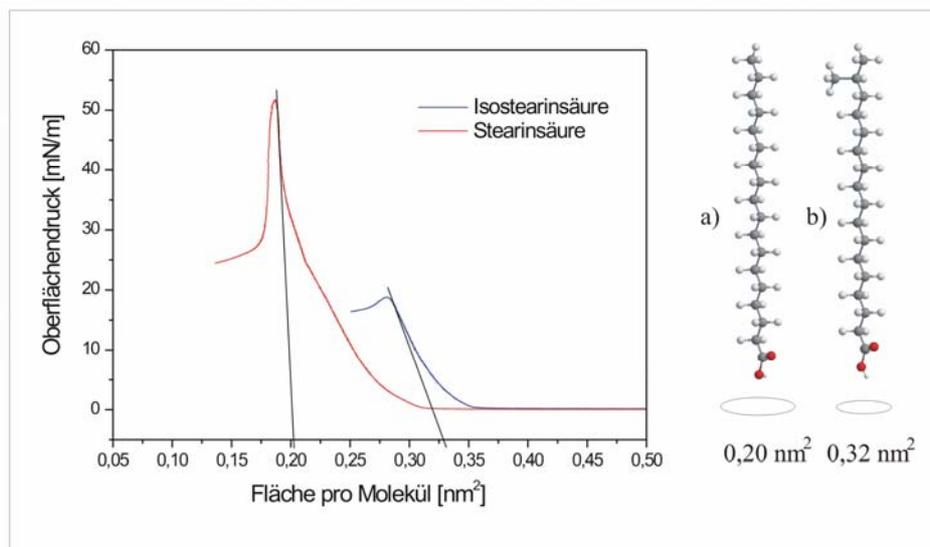


Abbildung 6: Extrapolation der Molekülquerschnittsfläche von Stearinsäure (a) und Isostearinsäure (b) aus dem Verlauf der π/A Isotherme.

Damit sind Rückschlüsse über die bevorzugte Orientierung der Moleküle auf der Wasseroberfläche im komprimierten Zustand möglich, was besonders für die in dieser Arbeit untersuchten molekularen Rezeptoren (Klammern und Pinzetten) von Interesse ist.

2.2.2.4 Domänenstruktur von Monoschichten

Die meisten Monofilme zeigen zumindest im Zweiphasengebiet eine ausgeprägte Domänenstruktur. Aufgrund der molekularen Dimension sind solche Strukturen erst in den letzten Jahrzehnten mit der Entwicklung direkter Beobachtungsmethoden (z. B. Fluoreszenzmikroskopie und Brewsterwinkel-Mikroskopie) aufgeklärt worden. Sie treten in der Regel im Übergangsbereich zwischen flüssig-expandierter und flüssig-kondensierter Phase auf.

Bei der Fluoreszenzmikroskopie wird ein fluoreszierender Farbstoff in die Monoschicht eingebaut (mit einer Konzentration von 0,25-1,0%). Da sich dieser nur in dem expandierten, nicht aber in dem kondensierten Zustand des Films „löst“, erscheinen die Lipiddomänen dunkel und die sie umgebende expandierte Phase hell. Die Verwendung von polarisiertem Anregungslicht ermöglicht es zudem eine Vorzugsorientierung der Moleküle sichtbar zu machen, wenn sich dadurch auch die Chromophore orientieren [68,69]. Die Orientierung des Chromophors relativ zum untersuchten Molekül ist jedoch nicht immer eindeutig zu bestimmen. Zudem besteht die Gefahr, dass der Monofilm durch das Sondenmolekül gestört wird.

Eine weitere Methode zur Inspizierung der Morphologie von Monoschichten ist die 1991 von HÉNON und MEUNIER [70] und MÖBIUS et al. [71] unabhängig voneinander entwickelte Brewsterwinkel-Mikroskopie. Durch eine spezielle optische Anordnung benötigt diese Methode keine Fluoreszenzfarbstoffe. Auf das Messprinzip und die Durchführung der Brewsterwinkel-Mikroskopie wird an entsprechender Stelle in Kapitel 3.3.4 eingegangen. An dieser Stelle sei nur drauf hingewiesen, dass, umgekehrt zur Fluoreszenz-Mikroskopie, bei dieser Methode die expandierte Phase dunkel und die kondensierten Domänen hell dargestellt werden.

Die Morphologie der kondensierten Domänen wird von den Keimbildungs- und Wachstumsbedingungen (pH-Wert, Temperatur, Oberflächenkonzentration, Ionenkonzentration in der Lösung usw.) sowie von chemischen Aufbau der Moleküle beeinflusst. Unter gewissen Umständen (z. B. durch eine zu schnelle Kompression) kann eine Domänenbildung auch unter Nichtgleichgewichtsbedingungen erfolgen. In einem solchen Fall ist die Wachstumskinetik der Domäne so schnell, dass sich metastabile Zustände ausbilden. Diese Domänen zeigen für gewöhnlich eine fraktale Struktur, entstehen also durch diffusionskontrolliertes Wachstum.

Innerhalb kurzer Zeit (ca. 5 Minuten) erfolgt für gewöhnlich eine Relaxation der fraktalen Strukturen, über Zwischenzustände mit abnehmendem Verzweigungsgrad, zu den Gleichgewichtsstrukturen [6,72,73]

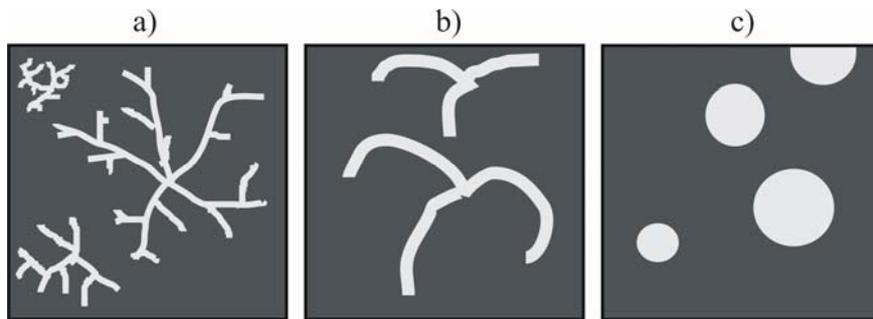


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Relaxation von: a) Nichtgleichgewichtsstrukturen über b) Übergangsstrukturen zu c) Gleichgewichtsstrukturen.

Mit zunehmender Flächenverkleinerung steigt die Zahl der Domänen, bis sie sich am Ende des Übergangsbereichs berühren. Im hoch komprimierten Bereich ist dann die fest-kondensierte Phase erreicht, die sich als geschlossene Schicht mit mikroskopischen Defekten (Fehlstellen) darstellt.

In einigen Fällen besitzen die Domänen auch eine Segmentstruktur. So zeigen BAM-Aufnahmen der nahezu kreisrunden Domänen von Palmitinsäure und Stearinsäure eine ausgeprägte Segmentstruktur [74]. Die einzelnen Bereiche zeichnen sich durch deutliche Unterschiede in der Helligkeit aus.

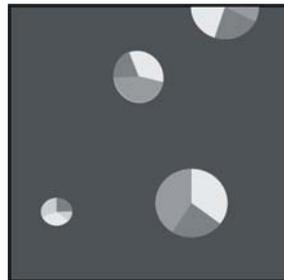


Abbildung 8: Schematische Darstellung von Segmentstrukturen innerhalb einzelner Domänen.

Interpretieren lassen sich solche Kontrastunterschiede als optische Anisotropie. Ursache ist ein hoher Grad an langreichweitiger Ordnung innerhalb der Domänen. Dabei sind die Moleküle (im einfachsten Fall können diese als stäbchenförmig betrachtet werden) innerhalb jeweils eines Bereichs alle in die gleiche Richtung geneigt. Die Orientierung ändert sich jedoch an den Grenzen der verschiedenen Bereiche, wodurch die verschiedenen Helligkeiten zu erklären sind.

Häufig tritt zwischen Kompression und Expansion eines Monofilms keine Identität der Oberflächendruck/Flächenwerte auf. Dann verläuft die Expansionsisotherme unterhalb der Kompressionsisotherme, d.h. bei kleineren Oberflächendrücken, bezogen auf die gleiche Fläche. Für gewöhnlich hat die Hysterese eine kinetische Ursache, d.h. bei ausreichend langsamer Expansion sind Expansions- und Kompressionskurve deckungsgleich. Ein ähnliches Phänomen ist die Irreversibilität zwischen zwei aufeinander folgenden Kompressionen. In einem solchen Fall verläuft eine zweite Kompression nicht deckungsgleich zur ersten Kompression. In den meisten Fällen lässt sich auch diese Irreversibilität durch eine ausreichend lange Wartezeit (im expandierten Zustand) beheben [75, 76].

Die Expansion eines fest-kondensierten Films führt in vielen Fällen zu Bildung von kreisförmigen Löchern der flüssig-expandierten Phase, die durch Wachstumsprozesse letztendlich nur noch durch einzelne Lamellen der flüssig-kondensierten Phase getrennt sind.

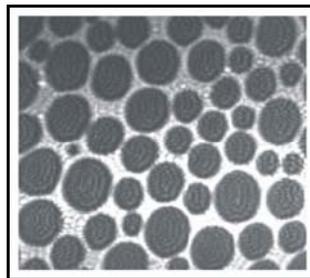


Abbildung 9: Beispiel schaumartiger Strukturen, die häufig beim Expandieren schwerlösliche Monoschichten auftreten. Span®65 im expandiertem Zustand aufgenommen mittels Brewsterwinkel-Mikroskopie. Quelle: [77].

Diese Morphologie ist mit einem zweidimensionalen Schaum vergleichbar.

An dieser Stelle sei noch erwähnt, dass zweidimensionale Domänen nicht ausschließlich auf schwerlösliche Monoschichten beschränkt sind. So zeigen auch Gibbs'sche Adsorptionsschichten während der Anreicherung der Tenside fast immer Domänenstrukturen, die denen in schwerlöslichen Monoschichten gleichen [72].

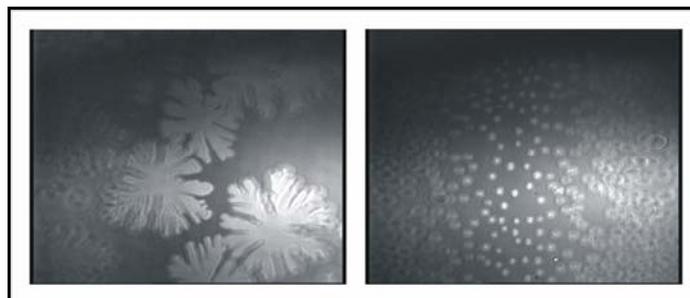


Abbildung 10: Beispiele für Strukturen die bei wasserlöslichen Tensiden auftreten können. Aufgenommen im Rahmen einer Firmenkooperation, bei einem Oberflächendruck π von ca. 10 mN/m.

2.2.3 Polymolekulare Aufbauschichten

Polymolekulare Aufbauschichten können auf relativ einfache Weise durch die Langmuir-Blodgett Technik aufgebaut werden. Die Prinzipien und der apparative Aufbau dieser Methode sind im Kapitel 3.3.3 detailliert beschrieben. Mit dieser Methode gelingt es, Monoschichten auf feste Oberflächen zu übertragen und so gezielt ganz spezifische Schichtabfolgen herzustellen. Durch die Variation der jeweiligen Monoschicht bildenden Moleküle können die physikalischen, elektronischen, optischen oder chemischen Eigenschaften der Einzelschichten und des gesamten Schichtsystems zielgerichtet verändert werden.

So ist es nicht nur möglich, elektrisch leitende Schichten, magnetische Schichten oder photochemische bzw. elektrochemische Schichten zu übertragen, sondern durch den Aufbau von Multischichten können diese auch durch organische Schichten gewünschter Ausdehnung getrennt werden. In den letzten Jahren fand eine explosionsartige Entwicklung der LB-Technik statt, denn die möglichen Anwendungen reichen von integrierten Optiken, über neue Materialien für die Elektronik, Mikrolithographie und Katalyse bis zur Untersuchung biologisch relevanter Prozesse wie die Photosynthese oder Lipid/Proteinwechselwirkungen [78, a-d].

2.3 Rheologie

Gegenstand der rheologischen Forschung (griechisch rheos = der Fluss, das Fließen) ist die Beschreibung der mechanischen Eigenschaften der Materie (Deformations- und Fließverhalten) beim Anlegen verschiedener Deformationstypen. Sie spielt in der Kolloidchemie und in der Verfahrenstechnik eine entscheidende Rolle bei der Beurteilung von Verarbeitungs- und Veredelungsprozessen [79, 80].

Man kann zwischen drei Grundarten der Beanspruchung unterscheiden. Während die Zug- und Druckbeanspruchung senkrecht zur Oberfläche einer Probe wirkt, tritt eine Scherbeanspruchung parallel zur Oberfläche der Probe auf.

Aufgrund der Reaktion eines Stoffes auf eine bestimmte Deformation teilt man ihn in eine der folgenden Klassen ein [81].

- Ideal viskos:

Solche auch als Newtonsche Flüssigkeiten bezeichneten Substanzen werden durch die äußeren Kräfte irreversibel in ihrer Form verändert, d.h. die Deformation bleibt auch nach Wegnahme der Kraft erhalten.

- Ideal elastisch:

Idealelastische Festkörper speichern die Energie, die bei einer Verformung des Körpers aufgebracht werden muss, ohne Verluste und bei Wegnahme der äußeren Kraft kommt es zu einer spontanen und vollständigen Rückdeformation des Körpers.

- Viskoelastische Substanzen

In der Realität besitzen die meisten Substanzen sowohl viskose als auch elastische Anteile. Sie werden als viskoelastische Substanzen bezeichnet. Ihr Verhalten kann sehr unterschiedlich sein und hängt unter anderem von der Deformationsart und -stärke sowie von der Zeitdauer der Deformation und der Temperatur ab.

Es existieren eine Vielzahl theoretischer Modelle zur Beschreibung des Fließ- und Deformationsverhaltens [82], und diese werden umso komplexer, je weiter sich die Probe von einem linearen Verhalten entfernt. In Tabelle 1 sind die vier wichtigsten algebraischen Gesetze dargestellt die nur bei linearem Verhalten der Proben angewendet werden können.

Tabelle 1: Algebraische Gesetze zur Beschreibung realer Proben mit linearem Fließverhalten:

Flüssigkeit		Festkörper	
(ideal-) viskoses Fließverhalten	viskoelastisches Fließverhalten	viskoelastisches Deformationsverhalten	(ideal-) elastisches Deformationsverhalten
Gesetz von Newton	Gesetz von Maxwell	Gesetz von Kelvin/ Voigt	Gesetz von Hooke

Zeigt die Probe jedoch ein nichtlineares Verhalten sind nur numerische Modelle zur Beschreibung möglich [83].

2.3.1 Rheologische Grundgrößen

Zur Definition einiger rheologischer Grundgrößen dient das Zwei-Platten Modell nach NEWTON.

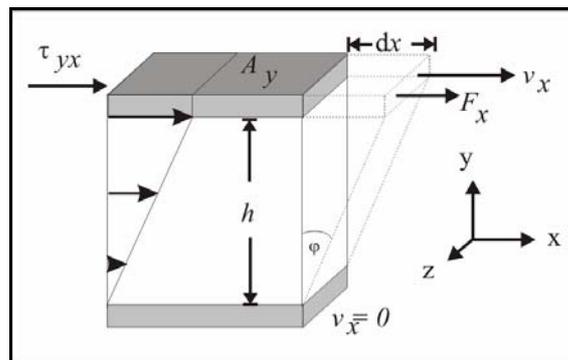


Abbildung 11: Zwei-Platten Modell nach Newton.

Die obere Platte mit der (Scher-)Fläche A_y bewegt sich aufgrund der (Scher-)Kraft F_x parallel zu einer unteren unbeweglichen Platte. Zwischen den beiden Platten befindet sich auf einer Höhe h die zu scherende Probensubstanz. Dabei wird vorausgesetzt, dass die Flüssigkeit an beiden Platten Wandhaftung hat und sich eine laminare Schichtenströmung innerhalb der Probe einstellt. Die entscheidende Messgröße in diesem System ist die resultierende Geschwindigkeit der oberen Platte $v_x = dx/dt$. Sie ergibt sich aus der wirkenden Kraft, den geometrischen Abmessungen und den Eigenschaften der Probe. Aus dieser Modellbetrachtung ergeben sich die in der Tabelle 2 aufgeführten Größen.

Tabelle 2: Scherrheologische Größen aus der Betrachtung des Zwei-Platten Modells [13]

Bezeichnung	Formel	Einheit	Synonyme
Deformation	$\gamma_{yx} = dx / h$		
Scherrate	$\dot{\gamma}_{yx} = v_x / h$	[s ⁻¹]	Schergeschwindigkeit
Schubspannung	$\tau_{yx} = F_x / A_y$	[Pa]	Scherspannung
Schubmodul	$G = \tau_{yx} / \gamma_{yx}$	[Pa]	Schermodul
Scherviskosität	$\eta = \tau_{yx} / \dot{\gamma}_{yx}$	[Pa s]	Dynamische Viskosität

- Schubspannung

Die Schubspannung gibt das Verhältnis der Kraft, die auf die obere Platte wirkt, zu deren Fläche an.

- Scherrate

Die Scherrate beschreibt das Verhältnis aus der vertikalen Höhe der Probe zur horizontalen Geschwindigkeit der oberen Platte und ist ein Maß für das Geschwindigkeitsgefälle zwischen benachbarten Schichten. In einer laminaren idealviskosen Strömung ist diese Geschwindigkeitsdifferenz zwischen den benachbarten Schichten überall gleich groß.

- Scherviskosität

Die Scherviskosität entspricht dem Verhältnis zwischen der Schubspannung und der Scherrate und ist für idealviskose Fluide bei konstanter Temperatur eine Materialkonstante.

- Deformation

Die Deformation gibt das Verhältnis wieder zwischen der Auslenkung dx und der vertikalen Höhe der Probe h . Ein Auslenkwinkel φ von 45° entspräche dann einer Deformation von 100%.

- Schubmodul

Bei einem ideal elastischen Festkörper wird das Deformationsverhalten durch die Elastizität bestimmt. Informationen über die Elastizität liefert der Schubmodul G . Bei konstanter Temperatur ist der Schubmodul als Verhältnis zwischen Schubspannung σ_{yx} und Deformation γ_{yx} eine Materialkonstante solange die Deformation im linear-viskoelastischen Bereich (LVE-Bereich) liegt, d.h. reversibel ist.

2.3.2 Ideales Verhalten

2.3.2.1 Idealviskoses Fließverhalten nach Newton

Idealviskoses oder Newton'sches Fließverhalten wird formal mit dem Newton'schen Gesetz beschrieben:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (21)$$

Die Scherviskosität ist somit unabhängig von Höhe und Dauer der Scherbelastung.

Das Verhalten einer idealviskosen Flüssigkeit kann mit Hilfe des Dämpfer-Modells veranschaulicht werden. Die bei der Belastung eintretende Kolbengeschwindigkeit ist der wirkende Kraft proportional. Der Proportionalitätsfaktor entspricht dem Fließwiderstand des Dämpferfluids. Bei Entlastung bleibt die Verformung vollständig bestehen. In einem idealviskosem Fluid wird die zugeführte Deformationsenergie vollständig für die Deformationsarbeit genutzt, so dass der Deformationsprozess irreversibel ist. Newtonsches Fließverhalten zeigen Substanzen, bei denen keine oder nur wenige und zudem schwache Wechselwirkungen zwischen ihren meist kurzen Molekülen vorhanden sind [81].

2.3.2.2 Idealelastisches Deformationsverhalten nach HOOKE

Formal kann das idealelastische Deformationsverhalten mit dem Hooke'schen Gesetz beschrieben werden.

$$\tau = G \cdot \gamma \quad (22)$$

Analog gilt bei Zugversuchen das Hooke'sche Gesetz in der Form:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (23)$$

Das Verhalten eines idealelastischen Körpers nach Hooke wird anhand des elastischen Verhaltens einer Feder anschaulich gemacht. Bei Belastung zeigt die Feder eine sofortige Verformung, die sich bei konstanter Kraft nicht mehr verändert. Die Verformung ist der Kraft proportional, wobei die Proportionalitätskonstante die Federkonstante G ist. Bei der Entlastung geht die Verformung sofort und vollständig zurück, d.h. der Belastungs-/Entlastungszyklus ist vollständig reversibel.

2.3.3 Viskoelastische Flüssigkeiten nach MAXWELL

Das Verhalten von viskoelastischen Flüssigkeiten lässt sich nach Maxwell durch Kombination einer Feder und eines Dämpfers in Reihenschaltung beschreiben, wobei die beiden Einzelkomponenten unabhängig voneinander ausgelenkt werden können. Das viskoelastische Verhalten des Maxwell-Modells gibt die Abbildung 12 anschaulich wieder.

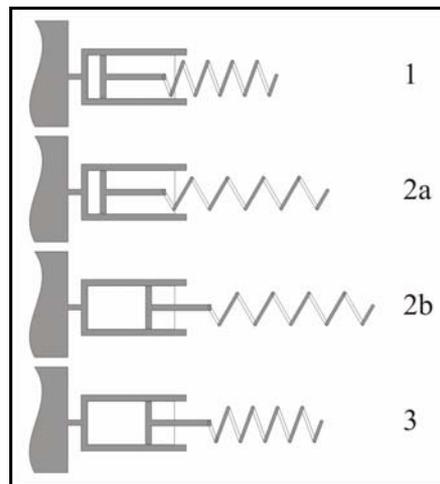


Abbildung 12: Schematische Darstellung des Deformationsverhaltens nach dem Maxwell-Modell

- 1) Vor der Belastung sind beide Komponenten undeformiert.
- 2) Im ersten Moment der Belastung (a) zeigt nur die Feder eine sofortige Verformung. Danach bewegt sich der Dämpfer und nach einer gewissen Belastungszeit sind beide Komponenten entsprechend der belastenden Kraft bis zu einem gewissen Maße deformiert (b).
- 3) Bei der Entlastung stellt sich die Feder sofort und vollständig zurück. Der Dämpfer dagegen bleibt ausgelenkt.

Eine viskoelastische Substanz bleibt nach einem Belastungs- und Entlastungs-Zyklus teilweise deformiert. Das Ausmaß der Rückstellung entspricht dem elastischen Anteil und wird durch die „Hook’sche“ Feder repräsentiert. Die permanente Deformation entspricht dem viskosen Anteil und wird durch den „Newton’schen“ Dämpfer repräsentiert.

Die Auswertung eines solchen Belastungs-/Entlastungs-Zyklus erfolgt mit der Differenzialgleichung nach Maxwell. Ihre Herleitung beruht auf zwei Annahmen:

Annahme 1:

Die Gesamtdeformation setzt sich aus den Einzeldeformationen der beiden Modellkomponenten zusammen:

$$\gamma = \gamma_v + \gamma_e \quad (24)$$

Für die Scherrate ($\dot{\gamma} = d\gamma/dt$) gilt dann ebenfalls:

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_v + \dot{\gamma}_e \quad (25)$$

Annahme 2:

Die wirkende Schubspannung ist für beide Komponenten gleich:

$$\tau = \tau_v = \tau_e \quad (26)$$

Die beiden Grenzfälle ideal viskos und ideal elastisch wurden schon beschrieben. So gilt für das viskose Element eines viskoelastischen Körpers das Gesetz von Newton,

$$\eta = \tau_v / \dot{\gamma}_v \quad \text{bzw.} \quad \dot{\gamma}_v = \tau_v \cdot \eta \quad (27)$$

Für das elastische Element eines viskoelastischen Körpers gilt das Gesetz von Hooke:

$$G = \tau_e / \gamma_e \quad \text{bzw.} \quad \dot{\gamma}_e = \dot{\tau}_e / G \quad (28)$$

Für die Summe der Scherraten erhält man so die Differenzialgleichung nach Maxwell:

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_v + \dot{\gamma}_e = \frac{\tau_v}{\eta} + \frac{\dot{\tau}_e}{G} = \frac{\tau}{\eta} + \frac{\dot{\tau}}{G} \quad (29)$$

Die Lösung dieser Gleichung und ihre Anwendung wird für die Oszillation in Abschnitt 3.6.1 beschrieben.

2.3.4 Viskoelastische Festkörper nach KELVIN und VOIGT

Das Verhalten eines viskoelastischen Festkörpers lässt sich nach dem Modell von Kelvin und Voigt durch die Kombination einer Feder und eines Dämpfers in Parallelschaltung darstellen. Dabei ist entscheidend, dass beide Komponenten durch einen starren Rahmen miteinander verbunden sind, d.h. nicht unabhängig voneinander auf eine äußere Kraft reagieren können. Das Deformationsverhalten eines solchen Körpers ist in Abbildung 13 veranschaulicht.

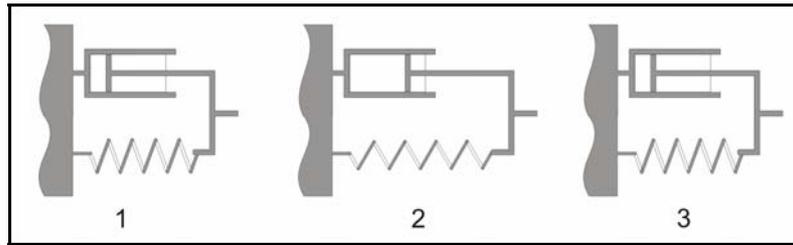


Abbildung 13: Schematische Darstellung des Deformationsverhaltens nach dem Kelvin-Voigt-Modell

- 1) Vor der Belastung sind beide Komponenten undeformiert.
- 2) Während der Belastung können sich beide Komponenten nur zusammen deformieren. Die Feder wird durch den Dämpfer gebremst und das Deformationsverhalten erscheint im $\gamma(t)$ -Diagramm als e-Funktion mit ansteigenden Deformationswerten.
- 3) Bei der Entlastung sorgt die elastische Feder für eine vollständige Rückdeformation. Durch die Bremsung des Dämpfers erfolgt diese jedoch zeitlich verzögert. Auch im Entlastungsabschnitt ist das Deformationsverhalten ebenfalls zeitabhängig, was sich im $\gamma(t)$ -Diagramm als e-Funktion mit abfallenden Deformations-Werten zeigt.

Analog zur Differenzialgleichung nach Maxwell beruht auch die Herleitung der Differenzialgleichung nach Kelvin/Voigt auf zwei Annahmen:

Annahme 1:

Die Gesamt-Schubspannung setzt sich aus den Einzelschubspannungen der beiden Modellkomponenten zusammen:

$$\tau = \tau_v + \tau_e \quad (30)$$

Annahme 2:

Die Deformation bzw. Scherrate ist für beide Einzelkomponenten gleich groß:

$$\gamma = \gamma_v = \gamma_e \text{ bzw. } \dot{\gamma} = \dot{\gamma}_v + \dot{\gamma}_e \quad (31)$$

Mit dem Gesetz von Newton für das viskose Element und dem Gesetz von Hooke für das elastische Element erhält man für die Summe der Schubspannungen die Differenzialgleichung nach Kelvin und Voigt:

$$\tau = \tau_v + \tau_e = \eta \cdot \dot{\gamma}_v + G \cdot \gamma_e = \eta \cdot \dot{\gamma} + G \cdot \gamma \quad (32)$$

Auf die entsprechenden Messmethoden wie Relaxations- und Oszillationsversuche soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Diese werden ausführlich bei den experimentellen Methoden (Kapitel 3.6) besprochen.

2.4 Zweidimensionale Vernetzung

Die zweidimensionale Vernetzung dient zur Herstellung von ebenen Membranen und Kapselwänden.

Als Material werden synthetische Polymere (z. B. Polyester, Acrylpolymer, Polyvinylalkohol), semisynthetische Polymere (z. B. Celluloseacetat) und natürliche Polymere (z. B. Gelantine, Stärke) eingesetzt.

2.4.1 Anforderungen bei der zweidimensionalen Vernetzung

Idealer Weise sollten zweidimensionale, viskoelastische Filme eine möglichst einfache kohärente Struktur und definierte rheologische Eigenschaften aufweisen. Zur Bildung zweidimensionaler Netzwerke ist es am sinnvollsten, die Bildung dieser Netzwerke an einer Phasengrenze durchzuführen und durch die Wahl geeigneter Netzwerkbildner und Lösungsmittel auf die Grenzfläche zu beschränkt. Wichtige Anforderungen an eine zweidimensionale Vernetzung sind:

- Ein amphiphiler Charakter der zu vernetzenden Moleküle, so dass die Adsorption der Moleküle an die Phasengrenze beschleunigt wird.
- Die Vernetzungsreaktion sollte ausschließlich an der Phasengrenze stattfinden.
- Die sich bildenden Netzwerkestrukturen (Oligomere, Polymere, Überstrukturen z. B. durch Verschlaufungen usw.) sollen nicht in den Hauptphasen löslich sein.

Eine Klassifizierung der Filme kann durch eine Unterscheidung zwischen physikalisch und chemisch vernetzten Strukturen vorgenommen werden. Bei physikalisch vernetzten Filmen kommt die Verknüpfung einzelner Moleküle aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen, Coulomb'schen Kräften, Van der Waals-Wechselwirkungen sowie Dipol- und Solvatationskräften zustande und ist temporärer Natur. Ein Beispiel für physikalisch vernetzte Filme sind Sorbitaltrioctadecylester (z. B. Span®65), bei denen die Vernetzung auf der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen beruht [84]. Eine weitere Möglichkeit ist die Vernetzung durch die Verschlaufung fadenförmiger Moleküle (Entanglements). Solche Netzwerke verhalten sich in Oszillationsexperimenten bei hohen Frequenzen wie ein permanentes Gel, bei niedrigen Frequenzen jedoch wie eine viskose Flüssigkeit.

Chemisch vernetzte Filme setzen sich aus Polymerketten zusammen, die permanent miteinander verknüpft sind. Da es sich dabei um kovalente Bindungen handelt, werden solche Netzwerke auch als Hauptvalenzgele bezeichnet. Die beiden häufigsten Verfahren zur Herstellung chemisch vernetzter Filme sind die Phasentrennungsreaktionen (Koazervation) und die Grenzflächen-Polymerisation. Bei den Grenzflächen-Polymerisationen kann zwischen Polykondensation und Polyaddition unterschieden werden [85]. Die Wandbildung erfolgt dabei meist durch eine chemische Reaktion zweier komplementäre Monomere (oder Oligomere), die jeweils in einer Phase eines Zweiphasensystems gelöst sind und nur an der Grenzfläche in Kontakt kommen. Es gibt eine Reihe verschiedenster Materialien und Reaktionen die eingesetzt werden können. Die Herstellung von Nylon-Netzwerken erfolgt durch die Polykondensation von Diaminen und Dicarbonyldichloriden [86, 87]. Eine weitere Möglichkeit sehr dünne Filme herzustellen bietet die radikalische Polymerisation von grenzflächenaktiven Acryl- und Methacrylsäureestern [14, 88]. Im Rahmen dieser Arbeit sollen Polyorganosiloxan-Filme an der Wasser/Öl- und an der Wasser/Luft Grenzfläche untersucht werden. Das Polymernetzwerk kann durch die Grenzflächenpolykondensation trifunktioneller Organosiloxane hergestellt werden, wobei die Reaktion bei Kontakt mit der wässrigen Phase einsetzt. Dadurch entstehen ultradünne Netzwerke, die viskoelastische Eigenschaften aufweisen [13].

2.4.2 Zeitverhalten der Bildung eines Polymernetzwerkes

Eine typische Geleigenschaft ist die Kohärenz des Systems, d.h. es handelt sich um einen Polymercluster, der sich von einem Ende der Probe bis zum anderen erstreckt.

Die Polymerisation von chemisch vernetzbaren Monomeren verläuft typischerweise über mehrere Schritte, die jedoch nur formal voneinander getrennt betrachtet werden können. Zu Beginn kommt es zur Bildung einzelner Oligomere. Diese wachsen mit der Zeit zu Makromolekülen an, die als isolierte Polymercluster vorliegen. Ein solches System aus kolloidalen Partikeln, die von einer Flüssigkeit umgeben sind, bezeichnet man als Sol. Der sog. Gelpunkt wird erreicht, wenn sich zum ersten Mal ein einzelnes Makromolekül über die gesamte Probe erstreckt.

Eine relativ einfach mathematische Beschreibung solcher Grenzflächenpolymerisationen gelingt mit der Perkolationsstheorie [89, 90]. Historisch geht die Perkolationsstheorie auf FLORY und STOCKMAYER zurück, die sie während des Zweiten Weltkriegs entwickelten [87, 91]. Die Perkolationsstheorie beschreibt die Bildung zusammenhängender Gebiete (Cluster) und dessen Wachstum bei zufallsbedingter Besetzung von Gitterplätzen. Sie wird u. a. zur Berechnung der Leitfähigkeit und der Magnetisierung von Substanzen, der Simulation von Waldbränden und Epidemien und dem Design von Halbleiter-Chips angewandt. Je nach Anwendung wird der Gittertyp (z. B. quadratisch, wabenförmig, kubisch usw.) frei gewählt.

Eine zweidimensionale Gelierung trifunktioneller Monomere (wie sie in dieser Arbeit verwendet wurden) kann durch ein hexagonales Gittermodell beschrieben werden. Dabei stellt jeder der Gitterpunkte eine Einheit mit drei reaktionsfähigen Gruppen dar, die mit Nachbareinheiten verbunden werden können. Neben der Wahl der Gittertypen kann noch zwischen der so genannten Bond-Perkolation und der Site-Perkolation unterschieden werden. Für das hexagonale Gittermodell ist dies in Abbildung 14 schematisch dargestellt.

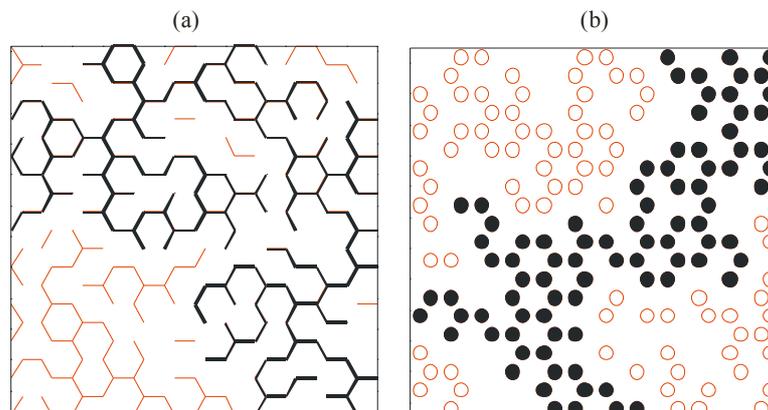


Abbildung 14: Zweidimensionales, hexagonales Perkolationsgitter bei $p = p_c$ für (a) Bond-Perkolation und (b) Site-Perkolation. Schwarz dargestellten Kreise und Striche gehören zu dem „unendlichen“ Makromolekül. [13][92]

Bei der Bond-Perkolation sind zu Beginn der Reaktion alle Gitterpunkte durch Monomere besetzt. Die Bindungen zwischen den Monomeren werden nach dem Zufallsprinzip geknüpft (in Abbildung 14 a als durchgezogene Linien dargestellt). Der Umsatzparameter p^{bond} gibt das Verhältnis von bereits geknüpften Bindungen zur Gesamtzahl aller zur Verfügung stehenden Bindungen wieder. Er steigt somit mit zunehmender Reaktionszeit an. Nach diesem Modell wird der Gelpunkt, d.h. die Ausbildung eines unendlichen Clusters nach einem kritischen Umsatzgrad von $p_c^{\text{bond}} = 65,3 \%$ erreicht [13] [93]

Im Gegensatz dazu sind bei der Site-Perkolation zu Beginn der Reaktion alle Gitterpunkte unbesetzt. Die Besetzung der Plätze erfolgt nach dem Zufallsprinzip und sobald zwei benachbarte Plätze belegt sind, erfolgt eine Bindung (in Abbildung 14 b durch ausgefüllte Kreise dargestellt). Hierbei gibt der Umsatzparameter p^{site} den Anteil der besetzten Gitterplätze zu der Gesamtzahl der Gitterplätze an und der kritische Umsatz beträgt $p_c^{\text{site}} = 69,8 \%$ [80].

Die fortschreitende Gelierung hat weit reichende Auswirkungen auf eine Probe. So kommt es am Sol-Gel Übergang zu einer signifikanten Änderung der rheologischen Eigenschaften [94]. Im Sol-Zustand ist G'' über den gesamten Bereich größer als G' , der Umsatzparameter ist noch kleiner als der kritische Umsatzparameter ($p < p_c$) und die Probe hat noch Flüssigkeitscharakter. Die viskosen Fließprozesse bestimmen die mechanischen Eigenschaften, so dass beide Moduln eine starke Frequenzabhängigkeit zeigen. Mit fortschreitender Gelierung verringert sich der Unterschied zwischen den Werten von G' und G'' stetig und am Sol/Gel-Übergang schneiden sich beide Kurven, d.h. $G' = G''$.

An diesem Punkt ist $p = p_c$ und die Substanz verhält sich zwar nicht mehr wie eine Flüssigkeit, aber auch noch nicht wie ein Festkörper [95, 96]. Ein solcher Zustand wird auch als "kritisches Gel" bezeichnet [97]. Im dritten Stadium der Gelierung ($p > p_c$) liegen die Werte des Speichermoduls für alle Frequenzen über denen des Verlustmoduls ($G' > G''$). In diesem, als Gel bezeichneten Zustand, dominiert das elastische Verhalten.

Nach STAUFFER [98] und DE GENNES [99] gilt für die Scherelastizität eines Polymers am Sol-Gel Punkt:

$$G \approx (p - p_c)^\mu \quad (33)$$

p_c : kritischer Umsatzparameter am Sol-Gel-Punkt

p : Umsatzparameter

μ : kritischer Exponent

Der kritische Exponent μ ist entscheidend vom Verhalten der untersuchten Systeme abhängig. Anhand von unterschiedlichen Simulationen wurden für eine Reihe der verschiedensten Fällen der Perkolation (z. B. auch für die Gelierung) die kritischen Exponenten vorhergesagt [100].

Auf die besonderen rheologischen Eigenschaften zweidimensionaler Netzwerke wird in Kapitel 3.6.6 näher eingegangen.

2.5 Supramolekulare Chemie

Supramolekulare Chemie wird als Chemie „über das Molekül hinaus“ definiert. Sie beschäftigt sich mit den Strukturen und Funktionen organisierter komplexer Einheiten (sog. Übermoleküle oder Supramoleküle). Die Assoziation von zwei oder mehreren molekularen Spezies zu solchen Übermolekülen erfolgt durch zwischenmolekulare, meist nichtkovalente Kräfte. Solche Wechselwirkungen sind besonders für biologische Systeme von großer Bedeutung. Beispiele sind die Enzym-Substrat-Wechselwirkung, die Interaktionen zwischen Proteinen, Transportvorgänge durch die Zellmembrane oder die Faltung von Proteinen und DNA [101, 102, 103]. Bei der Bildung eines supramolekularen^{iv} Komplexes wird häufig die größere Komponente als Rezeptor (oder Wirt) und die kleinere Komponente als Substrat (oder Gast) bezeichnet. Eine umfassendere Definition der Begriffe Gast, Wirt und Komplex wurde von Cram angegeben, wonach das Molekül mit einer konkaven Topologie als Wirt (Rezeptor), und das Molekül mit entsprechend konvexer Geometrie als Gast (Substrat) bezeichnet wird [104, 105].

Eine wichtige Voraussetzung für die Bildung eines supramolekularen Komplexes ist die molekulare Erkennung.

2.5.1 Molekulare Erkennung - Komplexbildung

Die molekulare Erkennung beinhaltet die Selektion und Bindung eines oder mehrerer Substratmoleküle und ist in der Natur für die Spezifität der Enzym-Substrat-Komplexe von entscheidender Bedeutung. Zur Erklärung dieser Spezifität in natürlichen Prozessen gibt es im Wesentlichen zwei verschiedenen Prinzipien. Nach dem von FISCHER formulierten *Schlüssel-Schloss-Prinzip* [106] liegt das aktive Zentrum des Enzyms als starre, räumlich präformierte Matrix vor. Die Erkennung und Bindung des Substrats ist erst dann erlaubt, wenn die Oberfläche des Substratmoleküls komplementär zu der des Rezeptors ist.

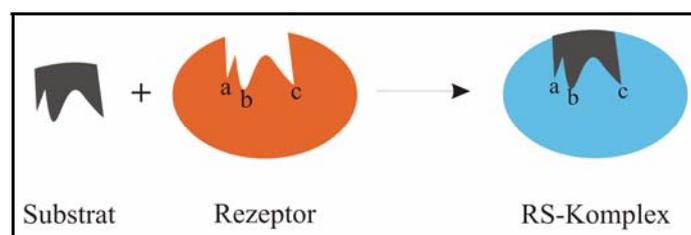


Abbildung 15: Schematische Darstellung des Schlüssel-Schloss-Prinzip [107].

^{iv} Auf die Metall- oder Metallorganischen Komplexe soll hier ausdrücklich nicht eingegangen werden.

Eine modernere und zutreffendere Formulierung von KOSHLAND ist die *Hand-im-Handschuh- oder Anpassungstheorie* (engl. induced fit theory) [108]. Demnach sind Enzym und Substrat in der Lage, gegenseitig Strukturveränderungen zu induzieren, die zu komplementären Zuständen führen. Das aktive Zentrum hat somit erst nach der Bindung des Substrats eine zum Substrat komplementäre Form.

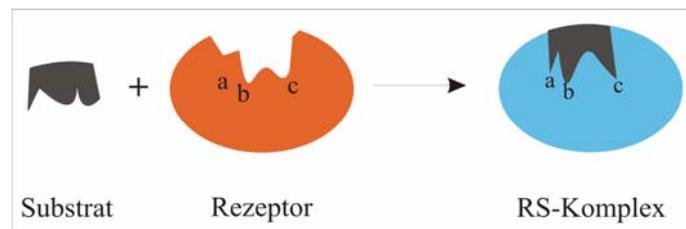


Abbildung 16: Schematische Darstellung der Hand-im-Handschuh Theorie [107].

Für die Stabilität eines molekularen Komplexes sind nichtkovalente Wechselwirkungen entscheidend. Sie können in vier Kategorien eingeteilt werden [109].

- (a) Van der Waals-Wechselwirkungen, die sich aus der Summe der dispersen und repulsiven Wechselwirkungen zusammensetzen. Sie definieren die Größen- und Formselektivität von nichtkovalenten Wechselwirkungen.
- (b) Elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den statischen Ladungsverteilungen.
- (c) Induktionsenergie, die aus der Wechselwirkung zwischen der statischen Ladungsverteilung eines Moleküls und der in der Nähe induzierten Änderung in der Ladungsverteilung eines anderen Moleküls resultiert.
- (d) Charge-Transfer-Stabilisierung, die eine direkte Folge aus der teilweisen „Mischung“ vom Grundzustand (AB) mit einem anderen angeregten ladungsseparierten Zustand des Komplexes (A^+B^-) ist.

Die Stabilität eines Komplexes in Lösung wird zusätzlich durch Lösemittleffekte beeinflusst. Somit folgt als weiterer Punkt:

- (e) Desolvatation der Komplexverbindungen, die vor der eigentlichen Komplexierung stattfindet.

Um eine möglichst effektive Komplexbildung zwischen Wirt und Gast zu erreichen, sollte der Wirt sowohl in Bezug auf die sterischen Eigenschaften als auch in Bezug auf die Bindungsstellen komplementär auf den Gast abgestimmt werden [110].

Durch diese Preorganisation wird verhindert, dass bei der Bindung des Gastes eine ungünstige Reorganisation des Wirtes stattfinden muss und damit eine entropisch ungünstige Situation entsteht.

Werden zwei Moleküle mit „abgeschlossenen Schalen“ und einer definierten Stöchiometrie betrachtet, in denen van der Waals-Wechselwirkungen eine untergeordnete Rolle spielen, kann man nach PROUT und KAMENAR vier Klassen von molekularen Komplexen unterscheiden [33]:

- (a) Komplexe, in denen das Substratmolekül käfigartig durch das Wirtmolekül gebunden vorliegt.
- (b) Komplexe, die durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert werden.
- (c) Komplexe, deren Zusammenhalt durch Polarisationswechselwirkungen bestimmt wird [34].
- (d) Komplexe, in denen Moleküle mit niedrigen Ionisationspotentialen mit Molekülen großer Elektronenaffinität assoziiert sind, die man als Elektronen-Donor-Akzeptor-Komplexe (EDA-Komplexe) bezeichnet.

2.5.2 Bio- und Chemosensoren

Die Funktionsweise eines Bio- oder Chemosensors kann in drei Schritten aufgeteilt werden.

Zunächst erfolgt die spezifische Erkennung des Analyten durch das biologische (bzw. chemische) System des Sensors. Anschließend kommt es durch die Wechselwirkung mit dem Analyten zu physikochemischen Veränderungen, wie z. B. Veränderungen der Lichtabsorption oder der elektrischen Ladung. Diese Veränderungen können mittels eines Signalumwandlers, wie z. B. optoelektrischen Sensoren oder potentiometrischen Elektroden bestimmt werden. Im dritten Schritt wird dieses Signal dann verarbeitet und verstärkt [111]. Nach dem Messvorgang muss der Ausgangszustand des Systems wiederhergestellt werden.

Für die hohe Selektivität und Empfindlichkeit bei der Erkennung der zu bestimmenden Substanzen nutzen Biosensoren immobilisierte biologische Systeme wie z. B. Enzyme oder Mikroorganismen. In Chemosensoren wird versucht, die einzelnen aktiven Zentren, z. B. von Enzymen, durch einfache organische Moleküle zu simulieren.

Da die Größe der eingesetzten synthetischen Rezeptoren teilweise erheblich geringer ist als ihr jeweiliges natürliches Gegenstück, kann entweder die Größe des Sensors weiter verringert werden oder aber die Anzahl der Rezeptormoleküle und damit unter Umständen auch die Empfindlichkeit des Sensors deutlich erhöht werden.

Für die praktische Nutzung aktiver chemischer Rezeptoren in Chemosensoren ist ihre Immobilisierung auf einen festen Träger notwendig. Gerade eine solche Immobilisierung war ein Hauptziel dieser Arbeit. Erreicht werden sollte die Orientierung der Rezeptoren mit dem Mittel der Selbstorganisation an einer flüssigen Grenzfläche und der anschließenden Übertragung auf feste Träger.

2.5.3 Selbstorganisation

Neben der molekularen Erkennung ist die Selbstorganisation das zweite wichtige Konzept der supramolekularen Chemie, das sich mit der Bildung von Überstrukturen molekularer Einheiten auf der Basis von nichtkovalenten Wechselwirkungen beschäftigt. Hierdurch gelingt der Aufbau von Strukturen beziehungsweise Materialien mit funktionellen Eigenschaften, deren Darstellung mit anderen Methoden scheitert oder inakzeptabel aufwendig wäre [112]. Die Selbstorganisation ist ein fester Bestandteil der Natur und das wohl wichtigste Prinzip bei der chemischen Evolution. So organisieren sich z. B. Lipide spontan zu Doppelschichten und formen so die Basis der Zellmembranen.

In dieser Arbeit wurde die Selbstorganisation an der Grenzfläche ausgenutzt. Durch die Grenzfläche wird den untersuchten Substanzen (molekularer Klammern und Pinzetten bzw. magnetischer Nanopartikel und Polysiloxanen) die Ordnung in einer Dimension aufgezwungen. Die weitere Ordnung wird durch die Selbstorganisation erreicht.

2.6 Magnetische Eigenschaften der Materie

2.6.1 Grundlagen des Elektromagnetismus

Die Eigenschaft stark magnetischer Stoffe, sich in Nord-Süd-Richtung einzustellen wurde schon vor etwa drei Jahrtausenden in China ausgenutzt und seit dem 11. Jahrhundert von Seefahrern zur Navigation genutzt [113]. Trotz dieses frühen Gebrauchs von magnetischen Stoffen dauerte es bis zum Jahre 1820, bis der dänische Physiker ØERSTED entdeckte, dass elektrische Ströme auf Magnetfeldnadeln Kräfte ausüben [114].

Nach Maxwell gilt, dass jedes zeitlich veränderliche elektrische Feld von einem magnetischen Feld mit geschlossenen Kraftlinien umgeben ist.

Das resultierende magnetische Feld ist ein Kraftfeld, das durch die magnetische Flussdichte B veranschaulicht wird. Zur quantitativen Erfassung der Kraftwirkung magnetischer Felder auf stromdurchflossene Leiter bedient man sich der vektoriellen Schreibweise:

$$\vec{F} = l \cdot \vec{I} \times \vec{B} \quad (34)$$

Die Berechnung der Flussdichte \vec{B} ist nur für bestimmte Geometrien und unter bestimmten Voraussetzungen durch einfache algebraische Gleichungen möglich. Als Beispiel sei eine lange, vom Strom I durchflossene Spule der Länge l und der Windungszahl n genannt. Die magnetische Flussdichte kann nur für den homogenen Teil der Spule berechnet werden und ergibt sich aus folgender Gleichung:

$$B = \mu_0 H = \mu_0 \frac{I \cdot n}{l} \quad (35)$$

Der Proportionalitätskonstante μ_0 ist die magnetische Permeabilität des Vakuums. H ist die magnetische Feldstärke.

Durch Einbringen eines ferromagnetischen Stoffes kann die Flussdichte teilweise erheblich erhöht werden. Als Maß für die Erhöhung dient die relative Permeabilität des Stoffes μ_r und man erhält:

$$B = \mu_0 \mu_r H = \mu_0 \mu_r \frac{I \cdot n}{l} \quad (36)$$

Der Wert der relativen Permeabilität ist, eine Eigenschaft des Stoffes. Für ferromagnetische Stoffe sind Werte zwischen 10^3 und 10^4 typisch. Für weitere Einzelheiten soll auf einschlägige Literatur verwiesen werden [115, 114].

2.6.2 Materie im magnetischen Feld

Bringt man Materie in ein *elektrisches Feld* erfährt sie eine Polarisierung [115]. Durch die Kraftwirkung des elektrischen Feldes kommt es zu einer Ladungstrennung, wodurch ein elektrisches Dipolmoment entsteht. Die Größe eines solchen, induzierten Dipolmoments μ_{ind} ist proportional zur elektrischen Feldstärke E .

$$\mu_{ind.} = \alpha \cdot E \quad (37)$$

Der Proportionalitätsfaktor α heißt Polarisierbarkeit.

Analog zu den elektrischen Eigenschaften wird die Materie im *magnetischen Feld* ebenfalls polarisiert. Das magnetische Verhalten eines Stoffes ist auf das magnetische Moment der Elektronen (Spinquantenzahl) und der Elektronenbahnen (Magnetquantenzahl) zurückzuführen. Um die Wechselwirkung der Materie mit dem magnetischen Feld zu untersuchen, muss man folgende Begriffe und ihre Bedeutung kennen.

Die Magnetisierung M eines Stoffes ist definiert als

$$M = \frac{m}{V} \quad (38)$$

wobei m das magnetische Moment des Körpers und V sein Volumen ist. Beim Einbringen eines Körpers in ein homogenes Magnetfeld stellt sich eine dem äußerem Feld proportionale Magnetisierung im Körper ein. Bei einer lineare Abhängigkeit erhält man:

$$M = \chi \cdot H \quad (39)$$

Der dimensionslose Proportionalitätsfaktor χ wird magnetische Suszeptibilität genannt. Sie ist eng mit der magnetischen Permeabilität verwandt:

$$\mu_r = \chi + 1 \quad (40)$$

Mit Gleichung 36 und 39 folgt daraus:

$$B = \mu_0(M + H) \quad (41)$$

Je nach Größe der Permeabilität werden Stoffe verschiedenen Gruppen zugeordnet:

In *diamagnetischen Stoffen* haben alle Atome, Ionen oder Moleküle vollständig gefüllte Elektronenschalen. In diesem Fall heben sich die magnetischen Einzelmomente der Elektronen gegenseitig auf, so dass nach außen hin kein magnetisches Gesamtmoment in Erscheinung tritt. Die erzeugte Magnetisierung ist dem äußeren Magnetfeld entgegengerichtet, d.h. der Stoff bewegt sich aus einem inhomogenen Feld heraus ($\mu < 1$).

Paramagnetische Stoffe hingegen besitzen eine ungerade Elektronenzahl, so dass sich die magnetischen Einzelmomente der Elektronen nicht vollständig aufheben. Ein hieraus resultierendes magnetisches Moment wird in ein äußeres inhomogenes Magnetfeld hineingezogen ($\mu > 1$).

Ferromagnetische Stoffe unterscheiden sich von paramagnetischen Stoffen dadurch, dass in mikroskopisch kleinen Kristallbereichen (so genannte Weissche Bezirke) die magnetischen Momente der Atome durch spontane Magnetisierung gleichgerichtet sind. Oberhalb der Curie-Temperatur wird durch die Wärmebewegung ein ferromagnetischer Stoff zu einem paramagnetischen Stoff ($\mu \gg 1$).

Antiferromagnetische Stoffe zeigen ab einer bestimmten Temperatur einen Wechsel von ursprünglich diamagnetischem zu paramagnetischem Verhalten. Das diamagnetische Verhalten entsteht trotz ungerader Elektronenzahl der Atome durch die antiparallele Orientierung der magnetischen Momente benachbarter Atome. Dadurch tritt die spontane Magnetisierung nicht in Erscheinung.

Ferrimagnetische Stoffe, zu denen auch das Magnetit (Fe_3O_4 siehe Kapitel 4.2) gehört, besitzen unterschiedliche Teilgitter und zeigen ein ferromagnetisches Verhalten. Beim Magnetit besitzen die beiden Kationenteilgitter eine antiparallele Orientierung der magnetischen Momente. Wegen der unterschiedlichen Anzahl an Teilgitterplätzen erfolgt kein Ausgleich der magnetischen Momente, woraus das ferromagnetische Verhalten resultiert.

- **Weissche Bereiche**

Der französische Physiker WEISS entwickelte die Hypothese, dass ein Ferromagnetikum aus einzelnen Bezirken besteht, die bis zur Sättigung magnetisiert sind, d.h. dass die einzelnen magnetischen Momente in diesen Bereichen parallel angeordnet sind (spontane Magnetisierung). Nach dem sowjetischen Physiker Frenkel entsteht die parallele Anordnung der Elektronen infolge der so genannten Austauschwechselwirkung. Sie tritt bei der Überlappung der Elektronenhüllen benachbarter Atome auf, da die Gesamtenergie des Stoffes geringer ist, wenn die Elektronen nicht mehr an ein bestimmtes Atom gebunden sind [116]. Als Maß für die Austauschwechselwirkung dient das Austauschintegral. Dessen Abhängigkeit vom Abstand zwischen den Atomen im Kristallgitter ist in Abbildung 17 zu sehen:

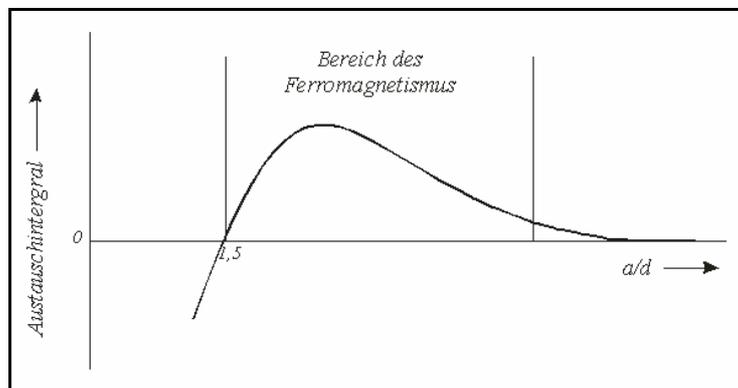


Abbildung 17: Darstellung des Austauschintegrals eines ferromagnetischen Stoffes als Funktion des Atomabstandes im Kristallgitter. a = Radius der nicht abgeschlossenen Elektronenschale, d = Atomabstand

Ein positives Austauschintegral bewirkt die parallele Orientierung innerhalb eines Weisschen Bereichs; dies führt zu der spontanen Magnetisierung.

Im unmagnetisierten Zustand zeigt eine ferromagnetische Probe nach außen keine spontane Magnetisierung. Dies liegt daran, dass die einzelnen Weisschen Bereiche in der Probe unterschiedlich ausgerichtet sind und sich gegenseitig kompensieren.

Warum trotz der Austauschwechselwirkung nicht alle „Momente“ der Probe gleich ausgerichtet sind, sondern es zur Bildung von Bereichen mit verschiedener Orientierung kommt, kann mit der entmagnetisierenden Wechselwirkung erklärt werden. Sie ist neben der Austauschwechselwirkung der zweite wichtige Effekt in ferromagnetischen Stoffen. Infolge der Austauschwechselwirkung sind die Elektronenspins bestrebt, sich parallel anzuordnen. Wenn der gesamte Kristall in eine Richtung magnetisiert ist, dann hat die Austauschenergie ein Minimum. In dem Fall entsteht jedoch eine große magnetische Energie. Analog zu zwei Magnetnadeln werden sich die Spins der Elektronen ohne äußeres Magnetfeld antiparallel orientieren. Dies entspricht einem Minimum der magnetischen Energie.

Die Gesamtenergie eines ferromagnetischen Kristalls setzt sich somit aus der magnetischen Energie und der Austauschenergie zusammen und die Bildung der Weiss'schen Bezirke erklärt somit das Bestreben des Kristalls ein Minimum in der Gesamtenergie zu erreichen [113,117].

- **Magnetisierung und Hysterese**

Ein Ferromagnetikum bedarf eines äußeren Magnetfeldes, um seine magnetischen Eigenschaften zu zeigen. Dies bezeichnet man als Magnetisierung. Um den Magnetisierungsgrad einer Probe anzugeben, wird gewöhnlich das magnetische Moment der Probe auf dessen Volumen bezogen und dieses Verhältnis nach Gleichung 40 als Magnetisierung M bezeichnet. Die Abhängigkeit der Magnetisierung von der Feldstärke des induzierenden Magnetfeldes gibt die so genannte Magnetisierungskurve wieder, die in Abbildung 18 dargestellt ist.

Die Magnetisierung nimmt bei kleinen Feldstärken relativ langsam zu, wird sehr schnell größer, um sich mit weiter zunehmender Feldstärke einem Grenzwert zu nähern [113]. Dieser Grenzwert gibt die Sättigungsmagnetisierung M_s wieder. Die dafür benötigte Feldstärke wird als positive Sättigungsfeldstärke $+H_s$ bezeichnet. Der Magnetisierungsverlauf vom Punkt 0 ausgehend bis zur positiven Sättigung am Punkt a wird als Neukurve bezeichnet, da sie nur bei vorher unmagnetisierten (neuen) Proben auftritt. Wird nach Erreichen der Sättigung die Magnetfeldstärke wieder verringert, nimmt auch die Magnetisierung stetig ab (Entmagnetisierungsvorgang).

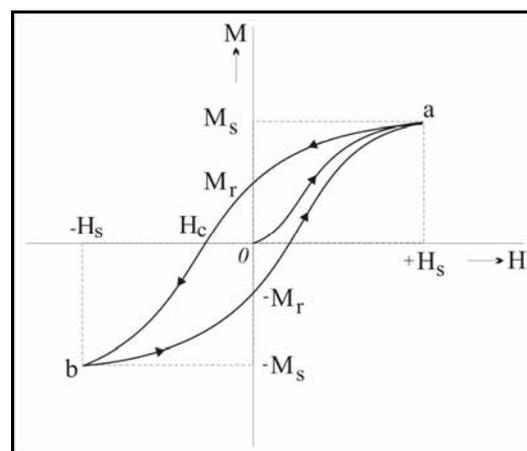


Abbildung 18: Magnetisierungskurve und Hystereseschleife eines Ferromagnetikums

Man erhält jedoch höhere Werte für die Magnetisierung, als es den Feldern beim Magnetisieren entsprach. Diese Erscheinung wird als magnetische Hysterese bezeichnet.

Ist die Feldstärke auf Null abgesunken, hat die Magnetisierung noch einen bestimmten Wert M_r , der als remanente Magnetisierung oder Remanenz bezeichnet wird.

Die Feldstärke muss auf einen Wert von H_c , der Koerzitivfeldstärke verringert werden, damit die remanente Magnetisierung verschwindet. Lässt man das Gegenfeld weiter zunehmen, so wird die Probe bei Feldstärken größer der Koerzitivfeldstärke entgegen der ursprünglichen Richtung magnetisiert (Ummagnetisierungsvorgang). Die für die erneute Sättigung benötigte Feldstärke wird negative Sättigungsfeldstärke ($-H_s$) genannt. Sie hat den gleichen Betrag nur mit umgekehrtem Vorzeichen wie die positive Sättigungsmagnetisierung. Ab diesem Punkt b kann sich der Vorgang der Ent- bzw. Ummagnetisierung wiederholen. Ändert sich das Magnetfeld von der positiven Sättigungsfeldstärke bis zur negativen Sättigungsfeldstärke und zurück, dann bildet die Magnetisierungskurve eine Hystereseschleife [113].

Das Auftreten der Hysterese bei ferromagnetischen Stoffen hat zwei wichtige Konsequenzen:

- Die Magnetisierung einer Probe kann bei gleicher magnetischer Feldstärke unterschiedlich groß sein, d.h. sie hängt neben der Feldstärke auch von der Vorgeschichte der Probe ab.
- Je breiter die Hystereseschleife ist, desto höher ist die Koerzitivfeldstärke und umso schwerer lassen sich solche Materialien entmagnetisieren. In dem Zusammenhang wird zwischen hartmagnetischen Materialien mit einer breiten Hystereseschleife und weichmagnetischen Materialien mit einer schmalen Hystereseschleife unterschieden.

3 Experimentelle Methoden

3.1 Bestimmung der Grenz- bzw. Oberflächenspannung

Zur Bestimmung der Oberflächenspannung steht eine Vielzahl von Messmethoden zur Verfügung. Man unterscheidet allgemein zwischen statischen und dynamischen Methoden, je nachdem, ob die Grenzfläche während der Messungen konstant bleibt oder bewusst vergrößert bzw. verkleinert wird [6]. Wie schon in Kapitel 2.2.1 beschrieben, zeigt sich eine Anreicherung grenzflächenaktiver Substanzen an der Oberfläche in einer Abnahme der Oberflächenspannung. Somit bietet die Bestimmung der Oberflächenspannung über eine längere Zeit auch die Möglichkeit, die Reinheit der verwendeten Lösungsmittel zu testen.

Bei der Untersuchung der Grenzflächenspannung zwischen zwei Flüssigkeiten ist es teilweise sehr wichtig die beiden Phasen gegenseitig zu sättigen. So zeigt die frische Grenzfläche Toluol-Wasser eine Oberflächenspannung von 36,8 mN/m. Infolge der geringen gegenseitigen Löslichkeit kommt es aber zu einem kontinuierlichen Abfall der Oberflächenspannung über einen Zeitraum von mehreren Stunden. Sobald die beiden Flüssigkeiten intensiv vermischt wurden, ergibt sich eine Gleichgewichtsgrenzflächenspannung von ca. 31 mN/m. Erst wenn ein solches Gleichgewicht zwischen den beteiligten Flüssigkeiten vorliegt, kann eine Veränderung der Grenzflächenspannung ausschließlich auf die Adsorption, Umorientierung oder Reaktion der zu untersuchenden Komponenten zurückgeführt werden. Für diese Arbeit wurden deswegen alle Lösungsmittel mit Hilfe von Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannungsmessungen auf ihre Reinheit geprüft und bei Messungen an flüssigen Grenzflächen die beiden Phasen gegenseitig gesättigt. Bei Messungen von OTCIS in organischen Lösungen gegen Wasser musste teilweise^v auf die Sättigung mit Wasser verzichtet werden, um eine frühzeitige Reaktion des Monomers im Innern der organischen Phase zu verhindern.

^v Wird dann an entsprechender Stelle gekennzeichnet

3.1.1 Vertikalplattenmethode nach Wilhelmy

3.1.1.1 Grundlagen und Messprinzip

Bei dieser statischen Methode wird das Gewicht der an der Wilhelmy-Platte hochgezogenen Flüssigkeit gemessen. Die Unterkante des Plättchens befindet sich mit der Grenzfläche in gleicher Höhe (siehe Abbildung 19), wodurch die Auftriebskorrektur entfällt.

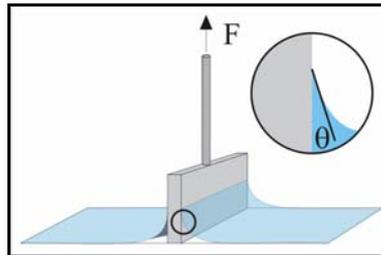


Abbildung 19: Prinzip der Vertikalplattenmethode nach Wilhelmy

Unter Berücksichtigung der Masse des Plättchens ergibt sich für die Kraft F_σ mit der das benetzte Plättchen in die Flüssigkeit gezogen wird:

$$F_\sigma = U \sigma_{lg} \cos \theta \quad (42)$$

mit: U = Plättchenumfang; θ = Kontaktwinkel; σ_{lg} = Oberflächenspannung

Im Idealfall steigt die Flüssigkeit vollständig am Plättchen nach oben, so dass der Kontaktwinkel Null ist. Dies wird durch ein aufgerautes Platinplättchen oder durch ein Filterpapier erreicht. In dem Fall vereinfacht sich die Gleichung entsprechend und man erhält durch einfaches Umstellen:

$$\sigma_{lg} = \frac{F_\sigma}{U} \quad (43)$$

Beim Messen der Grenzflächenspannung (γ) zweier nichtmischbarer Flüssigkeiten ist der Auftrieb des Plättchens in den beiden Flüssigkeiten zu berücksichtigen. Mit dieser Methode können zeitabhängige Prozesse, wie z. B. Adsorptions- oder Penetrationskinetiken sehr genau und digital gemessen werden. Dies setzt jedoch voraus, dass sich der Kontaktwinkel durch die stattfindenden Oberflächenprozesse nicht ändert.

3.1.1.2 Aufbau der verwendeten Wilhelmy-Waagen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Typen von Wilhelmy-Waagen eingesetzt, die schematisch in Abbildung 20 gezeigt sind.

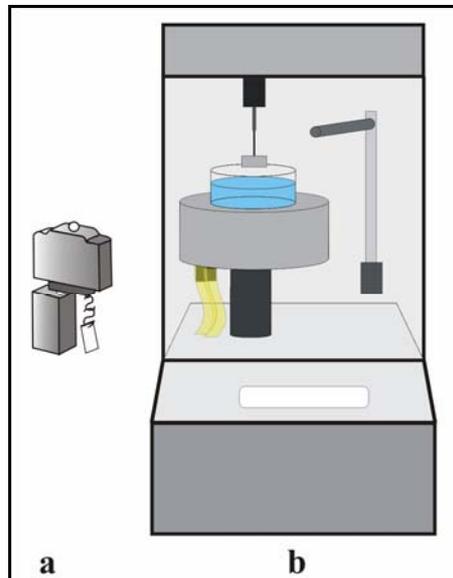


Abbildung 20: Schematischer Aufbau der verwendeten Tensiometer: a) Wilhelmy-Waage von NIMA technology mit Filterpapier als Wilhelmy-Platte; b) Krüss Tensiometer mit aufgerautem Platinplättchen als Wilhelmy-Platte.

Zur Aufnahme von π/A - und π/t Isothermen wurde eine Wilhelmy-Waage der Firma NIMA Technology eingesetzt (a). Sie besteht aus dem Kraftaufnehmer, an welchem ein Filterpapier (15 mm x 20 mm) als Platte eingehängt wird. Da bei der Aufnahme von π/A - und π/t Isothermen nur relative Werte gemessen werden, ist die Verwendung eines Platinplättchen nicht nötig. Durch die geringe Größe und die Kompatibilität mit weiteren Messgeräten, wie der Langmuir-Pockels- und der Langmuir-Blodgett Filmwaagen, kann neben der Aufnahme einer π/A - bzw. einer π/t Isotherme simultan das Oberflächenpotential gemessen werden und die Oberfläche mit Hilfe der Brewsterwinkel-Mikroskopie untersucht werden. Des Weiteren ist die Wilhelmy-Waage mobil und kann an verschiedensten Messanordnungen als zusätzliche Informationsquelle eingesetzt werden.

Das Tensiometer der Firma Krüss (b) wurde eingesetzt um die π/t Isothermen zu überprüfen und um die tatsächliche Oberflächenspannung der eingesetzten Lösungen zu erhalten. Dabei wird anstelle eines Filterpapiers ein aufgerautes Platinplättchen mit genau bekanntem Gewicht und Abmessungen eingesetzt. Dieses wird vor jeder Messung ausgeglüht, um Verunreinigungen zu entfernen. So werden genauere und vor allem Absolutwerte der Oberflächen- und Grenzflächenspannungen erhalten.

3.1.2 Axisymmetric Drop Shape Analysis: „Pendant“- und „Sessil-Drop“

3.1.2.1 Grundlagen und Messprinzip

Sowohl beim hängenden als auch beim liegenden Tropfen wird die Oberflächenspannung aus der Kontur des Tropfens ermittelt. In beiden Fällen hat man, wie in Abbildung 21 dargestellt, eine axisymmetrische Kontur (rotationssymmetrisch), mit z als Symmetrieachse.

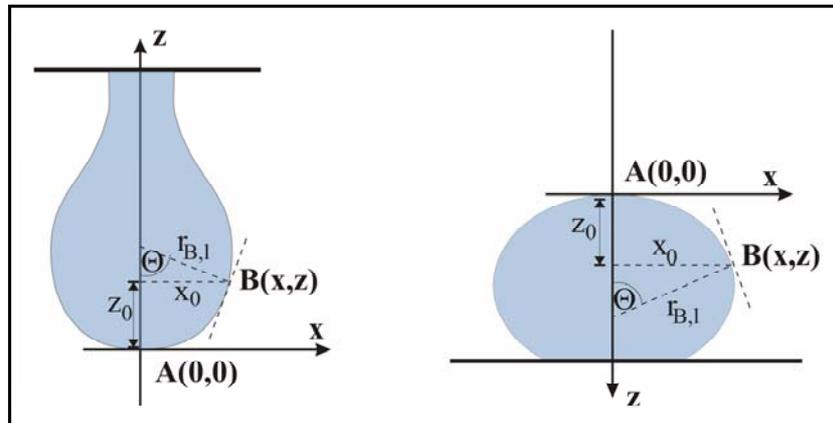


Abbildung 21: Tropfenkontur bei der „Pendant-Drop“ Methode (a) und „Sessil-Drop“ Methode (b)

Die exakte Form des Tropfens wird durch dessen Gewicht, seine Benetzungseigenschaften und durch die Grenzflächenspannung bestimmt. Die Gravitationskraft bewirkt die Streckung eines hängenden Tropfens und die Abflachung eines liegenden Tropfens. Dem entgegen wirkt die Oberflächenspannung. Unter Berücksichtigung der Gravitationskraft, den Dichteunterschieden zwischen der Tropfenphase und dem umgebenen Medium und der Annahme hydrostatischer Gleichgewichtsbedingungen kann eine Beziehung zwischen der Grenzflächenspannung und der Kontur hergestellt werden. Dazu vergleicht man den Druck an zwei verschiedenen Punkten auf der Oberfläche eines Tropfens. Zwischen den beiden Punkten $A(0,0)$ und $B(x,z)$ der Abbildung 3 herrscht ein Druckunterschied von

$$\Delta p = p_A - p_B = \Delta \rho g z_0 \quad (44)$$

Dabei gibt p_A und p_B den jeweils herrschenden Druck an den Punkten A und B wieder, $\Delta \rho$ beschreibt die Dichtedifferenz zwischen innerer und äußerer Phase, g gibt die Erdbeschleunigung an und z_0 gibt die Höhe bezüglich der Tropfenspitze wieder.

Mit Hilfe der Laplace Gleichung (4) kann nun der herrschende Druck am Punkt A und Punkt B durch die jeweiligen Krümmungsradien ausgedrückt werden:

$$p_A - p_B = \gamma \left(\frac{1}{r_{1,B}} + \frac{1}{r_{2,B}} - \frac{1}{r_{1,A}} - \frac{1}{r_{2,A}} \right) \quad (45)$$

Da durch Punkt A die Symmetrieachse des Tropfens verläuft, sind dort die beiden Hauptkrümmungsradien gleich groß. Es gilt somit

$$r_A = r_{A,1} = r_{A,2} \quad (46)$$

Fasst man die Gleichungen (3), (4) und (5) zusammen, resultiert folgende Beziehung:

$$\Delta \rho g Z = \gamma \left(\frac{1}{r_{B,2}} + \frac{1}{r_{B,1}} - \frac{2}{r_A} \right) \quad (47)$$

Diese Gleichung beschreibt die Beziehung zwischen den geometrischen Dimensionen eines Tropfens und der Grenzflächenspannung γ . Die einzelnen Parameter können z. B. über die Tangentenmethode [118] ermittelt werden. Moderne Methoden basieren auf einer Integration von Gleichung (27) und der Angleichung des theoretischen Profils an das tatsächliche Tropfenprofil. Diese Methode bezeichnet man in der Literatur auch als „Axisymmetric Drop Shape Analysis“ (ADSA) [119, 120].

Die Benetzung eines Festkörpers (s) durch eine zweite Flüssigkeit (l_2) wird von verschiedenen Grenzflächenspannungen beeinflusst. Diese Situation ist in Abbildung 22 veranschaulicht. Werden die verschiedenen Komponenten der Grenzflächenspannung als Vektoren betrachtet, so folgt nach dem Parallelogramm der Kräfte entsprechend den Vektorgesetzen, die von Young aufgestellte Gleichung:

$$\sigma_{lg} = \sigma_{sl} + \sigma_{lg} \cos \theta \quad (48)$$

Somit kann der Kontaktwinkel als ein Maß für die Benetzbarkeit einer Festkörperoberfläche genutzt werden. Es sind zwei Grenzfälle zu beobachten. Entweder bildet der aufgebraute Tropfen einen dünnen flüssigen Film aus. In dem Fall ist der Kontaktwinkel $\theta = 0$ und man spricht von einer vollständigen Benetzung. Eine solche selbstständig ablaufende Monofilmbildung wird als Spreitung bezeichnet. Im zweiten Fall beobachtet man keine Benetzung und der Kontaktwinkel beträgt 180° .

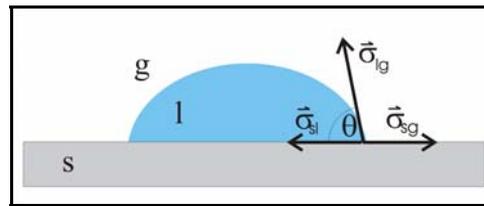


Abbildung 22: Dreiphasenkontakt eines Flüssigkeitstropfens auf einer Festkörperoberfläche. θ = Kontakt- oder Randwinkel; $\vec{\sigma}_{sg}$ = Vektor der Oberflächenspannung (bzw. Oberflächenenergie^{vi}) der Festkörperoberfläche an der Oberfläche Festkörper/Gas; $\vec{\sigma}_{lg}$ = Vektor der Oberflächenspannung der Flüssigkeit an der Oberfläche Flüssig/Gas; $\vec{\sigma}_{ls}$ = Vektor der Grenzflächenspannung an der Grenzfläche Festkörper/Flüssigkeit.

In der Praxis wird zumindest auf festen Unterlagen (auf die Spreitung auf einer zweiten Flüssigkeit wird in Kapitel 2.2.2 eingegangen) für gewöhnlich keine der beiden Grenzfälle erreicht.

Gemäß Gleichung 50 könnte die Oberflächenspannung (bzw. Oberflächenenergie) des Festkörpers ermittelt werden, wenn die Grenzflächenspannung σ_{sl} messbar wäre. Da dies aber meist nicht möglich ist, wurde die Benetzungsspannung σ^B eingeführt.

$$\sigma^B = \sigma_{sg} - \sigma_{sl} = \sigma_{lg} \cos \theta \quad (49)$$

3.1.2.2 Aufbau der Apparatur

Die Untersuchung der Kontur hängender und liegender Tropfen wurde mit dem optischen Konturanalysegerät OCA 20 der Firma DataPhysics Instruments GmbH durchgeführt. Am Beispiel des „Pendant-Drop“ Experiments ist der Aufbau des Gerätes in Abbildung 23 gezeigt. Die Apparatur besteht aus einer homogenen Lichtquelle, einem x-y-z Tisch, einem y-z-Stativ, einer computergesteuerten Dosiereinrichtung und einer CCD-Kamera. Modular kann eine piezogesteuerte Dosiereinheit zwischen der Mikroliterspritze und der Kapillare eingesetzt werden, mit deren Hilfe das Tropfenvolumen sinusförmig variiert werden kann. Durch die Gegenlichtaufnahme erreicht man eine kontrastreiche Darstellung der Tropfenkontur. Die CCD-Kamera hat eine Bildwiederholungsrate von bis zu 360 Bildern/s. Die Auswertung der Bilder basiert auf der Gleichung (6) und erfolgt mit der Software SCA 20 (2.2.4. build 34) der Firma DataPhysics.

^{vi} Bei Festkörpern wird von Oberflächenenergie anstelle von Oberflächenspannung gesprochen.

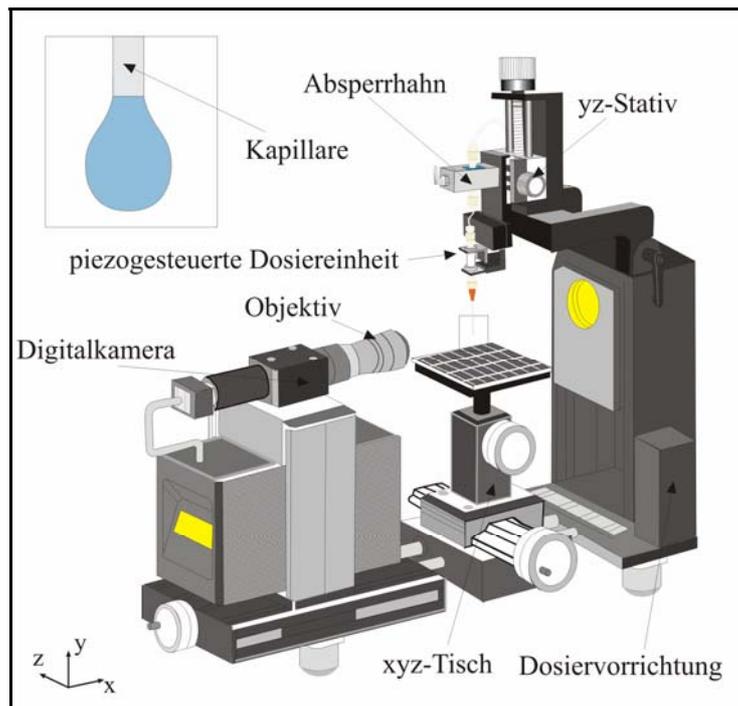


Abbildung 23: Schematische Darstellung des verwendeten Konturanalysegerätes OCA 20 der Firma DataPhysics Instruments GmbH beispielhaft für eine „Pendant-Drop“ Messung.

Die Dosiereinheit ermöglicht die Bildung von Tropfen mit definiertem Volumen, alternativ kann die Dosierung jedoch auch manuell erfolgen. Die manuelle Tropfenbildung ist erheblich schneller, was besonders für die Untersuchung sehr schneller Adsorptionsprozesse von Bedeutung ist. Das umgebende Medium befindet sich in einer rechteckigen Glasküvette und kann gasförmig oder auch flüssig sein wobei je nach Dichte der Lösungen hängende oder aufsteigende Tropfen ausgewertet werden.

3.1.2.3 Applikationen und Einschränkungen

Da die Software neben den Werten der Ober- bzw. Grenzflächenspannung auch das Tropfenvolumen berechnet, kann auch das Löslichkeitsverhalten zweier Flüssigkeiten ineinander untersucht werden. Die hohe Bildwiederholungsrate erlaubt zudem dynamische Messungen der Ober- und Grenzflächenspannungen, so dass auch Diffusionsprozesse grenzflächenaktiver Stoffe untersucht werden können. Durch gezielte Veränderung des Tropfenvolumens gestattet die Methode auch die Berechnung oberflächenrheologischer Größen wie beispielsweise der Oberflächendilatationselastizität [121]. Darauf soll in Kapitel 3.6.5 genauer eingegangen werden.

Im Fall eines liegenden Tropfens ist es möglich, den statischen und dynamischen Kontaktwinkel, sowie den Fortschritt- und Rückzugswinkel von Flüssigkeiten auf Festkörpern zu bestimmen.

Das Gerät kann auch für Messungen schneller Ad- und Absorptionsprozesse (z. B. auf Papier, Textilien, und porösen Feststoffen), sowie zur Ermittlung der Oberflächenenergien und polaren und dispersen Anteilen von festen Substraten eingesetzt werden. Neben experimentellen Schwierigkeiten bei der Positionierung und Fokussierung des liegenden Tropfens, spielen die Reinheit und Rauigkeit der festen Unterlage eine entscheidende Rolle. Zudem ist eine reproduzierbare Festlegung des Dreiphasenpunktes (siehe Abbildung 22) entscheidend. Dies kann manuell oder automatisch erfolgen, wobei die automatische Festlegung oftmals versagt, wenn der Kontaktpunkt nicht ausreichend gut fokussiert werden kann oder sich die Probe (Tropfenform, Kontrastunterschied zwischen innere oder äußere Phase usw.) infolge einer Adsorption von amphiphilen Molekülen oder einer Grenzflächenreaktion während der Messung verändert.

Die „Pendant-Drop“ Methode erfordert jedoch ebenfalls ein gewisses Maß experimentelles Geschick und Erfahrung, um einen Tropfen in der dargestellten Form (Abbildung 23) zu erzeugen und über einen längeren Zeitraum (mehrere Stunden) zu erhalten. So führt die Adsorption von Tensiden bei einem anfänglich zu groß gewählten Tropfenvolumen zu einem frühzeitigen Tropfenabriss. Bei einem zu kleinen Tropfenvolumen ist der Einfluss der Gravitation besonders zu Beginn der Messung sehr gering (runde Tropfenform) was zu stark fehlerbehafteten Messwerten führt. Weitere Störfaktoren sind Erschütterungen und Verdunstungen, die jedoch in den meisten Fällen experimentell vermieden werden können (z. B. durch einen schwingungsgedämpften Tisch und durch die Erzeugung einer Wasserdampf-gesättigten Atmosphäre).

3.1.2.4 Modifizierung für Messungen im magnetischen Feld

Die offene Bauform des OCA 20 ermöglicht es, verschiedene Messzellen zwischen der Kamera und der Beleuchtung zu positionieren. Der Aufbau der Messzellen für die „Pendant-Drop“ und die „Sessil-Drop“ Methode bei Anwesenheit eines magnetischen Feldes ist in Abbildung 24 schematisch dargestellt. Beide Messzellen bestehen aus einer rechteckigen Glasküvette, in der die kontinuierliche Phase vorgelegt wird. Bei der „Pendant-Drop“ Methode befinden sich die beiden in Reihe geschalteten Elektromagneten parallel zur eintauchenden Glaskapillare. Damit wird erreicht, dass die Magnetfeldlinien horizontal und annähernd parallel durch die Probe verlaufen. Der Abstand zwischen beiden Magneten betrug $d = 18$ cm. Bei einer eingesetzten Spannung von 40 V betrug das Magnetfeld am Ort der Probe ca. 20 mT.

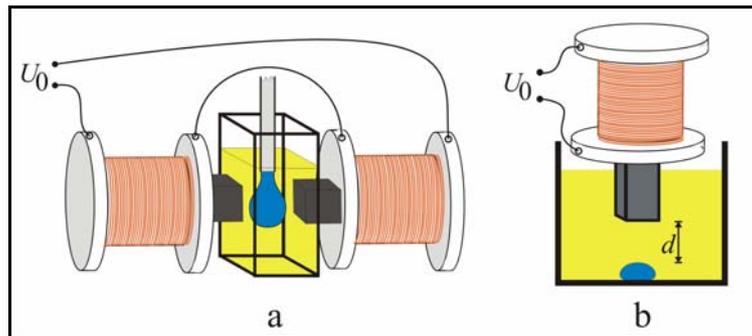


Abbildung 24: Messzellen zur Untersuchung des Deformationsverhaltens (a) hängender Tropfen (Kapseln) und (b) liegender Tropfen (Kapseln) im magnetischen Feld.

Bei der „Sessil-Drop“-Methode befindet sich der Elektromagnet in einem Abstand von 4 cm senkrecht über dem Tropfen. Für eine Spannung von 25 V wurde mit der Hall-Sonde ein Magnetfeld B von ca. 25 mT gemessen. In beiden Fällen wirkt auf die Tropfen ein inhomogenes Feld.

3.1.3 Grenzflächenspannung und Grenzflächenpolymerisation

In dieser Arbeit wurde die Bestimmung der Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung auch dafür verwendet, um die Anreicherung der amphiphilen Moleküle OTCIS und OTMeS und eine eventuell stattfindende Grenzflächenpolymerisation zu untersuchen. In dem Fall ist jedoch zu beachten, dass die verwendete Konturenanalyse (am hängenden und liegenden Tropfen) nur für flüssige Grenzflächen geeignet ist. Husmann konnte jedoch in seiner Arbeit [13] zeigen, dass die Polymerisation auch mit der Konturenanalyse zu untersuchen ist. Der Absolutwert der Oberflächenspannung ist nach vollständiger Netzwerkbildung nicht mehr aussagekräftig, da es sich dann um eine Oberflächenelastizität handelt. Jedoch kann die sich ändernde Kontur des Tropfens weiterhin als ein Maß für die fortschreitende Grenzflächenpolymerisation benutzt werden [13]. Zudem ist es möglich, mit Hilfe der sich ändernden Kontur die Deformation eines hängenden oder liegenden Tropfens in magnetischen Feldern objektiv und zumindest halbquantitativ auf verschiedene Einflussgrößen^{vii} hin zu untersuchen.

^{vii} Einflussgrößen sind: Magnetfeldstärke, Konzentration an magnetischem Material und Vernetzungsgrad der Kapselwand (abhängig von der Monomerkonzentration und Polymerisationszeit).

3.2 Partikelgrößenbestimmung

3.2.1 Statische und Dynamische Lichtstreuung

3.2.1.1 Grundlagen und Messprinzip

Bei der Lichtstreuung werden die Elektronen nicht absorbierender Materie aufgrund der Wechselwirkung mit einer eingestrahlten elektromagnetischen Welle zu einer harmonischen Schwingung angeregt. Dadurch kommt es zu einer Verminderung der Energie bzw. Intensität des eingestrahlten Lichts, was bei der Lichtstreuung als Trübung bezeichnet wird. Die in der Probe induzierten Dipole senden ihrerseits Streulicht bestimmter Frequenz und Raumverteilung der Energie aus (Sekundärstrahlung) [122]. In einem optisch homogenen Medium werden alle sekundären Elementarwellen, außer in Richtung des Primärstrahls, durch destruktive Interferenz ausgelöscht. Trifft ein Primärstrahl jedoch auf ein Medium, dessen Dielektrizitätszahl lokal fluktuiert^{viii}, besitzen die Elementarwellen, die von den einzelnen Streuzentren ausgehen, unterschiedliche Amplituden. Dadurch tritt keine vollständige Auslöschung durch Interferenz auf und das Licht wird in alle Richtungen gestreut.

Die Theorie der Lichtstreuung gliedert sich je nach Komplexität des Systems und dem Verhältnis von Teilchendurchmesser zur Wellenlänge des eingestrahlten Lichts in

- Rayleigh-Streuung einzelnen Teilchen,
- Kontinuumstheorie von Rayleigh,
- Schwankungstheorie von Einstein und Smoluchowski,
- Interferenztheorie von Mie.

Für Details der einzelnen Theorien sei auf Fachbücher zur Physik und einschlägiger Literatur [122-126] verwiesen.

^{viii} Auf molekularer Ebene ist dies auf Fluktuationen der Dielektrizitätskonstante, bei reinen Flüssigkeiten auf Dichtefluktuationen und bei Lösungen auf Konzentrationsfluktuationen zurückzuführen

- Rayleigh Streuung von polarisiertem, monochromatischem Licht an einzelnen kleinen Teilchen ($d \ll \lambda$)

Der elektrische Feldvektor des eingestrahnten Lichts am Ort x und zum Zeitpunkt t kann über seine Frequenz ν , seine Wellenlänge λ und seine Amplitude E_0 ausgedrückt werden:

$$\vec{E}(x,t) = \vec{E}_0 \cos 2\pi \left(\nu t - \frac{x}{\lambda} \right) \quad (50)$$

Am Punkt $x = 0$, wo sich ein streuendes Teilchen befinden soll, oszilliert das elektrische Feld gemäß

$$\vec{E}(0,t) = \vec{E}_0 \cos 2\pi \nu t \quad (51)$$

Durch das einfallende Licht wird im Teilchen ein Dipol induziert, der mit der gleichen Frequenz wie das angeregte Feld schwingt.

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} = \alpha \vec{E}_0 \cos 2\pi \nu t \quad (52)$$

Die Größe des induzierten Dipols hängt dabei wesentlich von der Polarisierbarkeit α des Moleküls ab.

Damit die Amplitude der Dipolschwingung konstant bleibt, muss der Dipol genauso viel Energie abgeben wie er durch die einstrahlende Welle erhält. Dies geschieht durch die Abstrahlung von Licht mit der gleichen Frequenz wie die des schwingenden Dipols und damit auch wie die des einstrahlenden Lichtes (kohärente Strahlung). Für sehr kleine Partikel ($d < \lambda/20$) und polarisiertes Licht kann der Streueffekt durch eine Hertz-Oszillator beschrieben werden. Die Eigenschaften eines solchen Hertz-Oszillators sollen hier nicht im Detail nachvollzogen werden (siehe Lehrbücher der Physik [123, 124]). Das elektrische Feld, das von einem solchen oszillierenden Dipol erzeugt wird, hängt vom Abstand r zum Dipol und vom Winkel φ bezüglich der Dipolachse ab.

$$E_s = \left(\frac{\alpha \vec{E}_0 \pi \sin \varphi_z}{\varepsilon_0 r \lambda^2} \right) \cos \left(\omega \left(t - \frac{r}{c} \right) \right) \quad (53)$$

Dabei sind λ und c die Wellenlänge bzw. Lichtgeschwindigkeit des Lichtes im Vakuum und ε_0 die elektrische Feldkonstante. Experimentell wird jedoch die Intensität einer Lichtwelle pro Sekunde an einer Einheitsfläche detektiert.

Da die Intensität der Strahlung proportional zum Quadrat der Amplituden des elektrischen Feldes E ist, ergibt sich das Intensitätsverhältnis zwischen Streustrahlung und eingestrahelter Strahlung durch

$$\frac{I_S}{I_0} = \left(\frac{\left(\frac{\alpha E_0 \pi \sin \varphi_z}{\varepsilon_0 r \lambda^2} \right)^2}{E_0^2} \right) = \frac{\alpha^2 \pi^2 \sin^2 \varphi_z}{\varepsilon_0^2 r^2 \lambda^4} \quad (54)$$

oder nach Einführung des Rayleigh-Verhältnisses

$$R(\varphi_z) = \frac{I_S r^2}{I_0} = \frac{\alpha^2 \pi^2 \sin^2 \varphi_z}{\varepsilon_0^2 \lambda^4} \quad (55)$$

Anhand dieser Gleichung wird deutlich, dass die gestreute Lichtintensität I_S von der einfallenden Primärlichtintensität I_0 , dem Abstand r des Detektors vom Streuzentrum und von der Elektronenpolarisierbarkeit α der Teilchen abhängt. Zudem ist die Intensität des Streulichts umgekehrt proportional zur vierten Potenz der Wellenlänge λ . Die Gleichung 57 beschreibt die Lichtstreuung eines Teilchens in einem idealen Gas für vertikal polarisiertes Licht. Für die Streuung an einer Vielzahl von Teilchen muss die Gleichung mit der Teilchenzahldichte $\rho_N = N/V$ multipliziert werden.

- Lichtstreuung von polarisiertem, monochromatischem Licht an Makromolekülen und Nanopartikeln ($d < \lambda/20$) in Lösungen.

Für Lösungen von Makromolekülen oder Nanopartikeln wurde die Rayleigh'sche Theorie von Debye ausgeweitet. Die Grundannahme ist, dass nun die Lichtstreuung nicht mehr an einzelnen Molekülen erfolgt, sondern durch Fluktuationen der Polarisierbarkeit^{ix} verursacht wird. Für die wirksame Polarisierbarkeit (die Differenz der Polarisierbarkeiten der Lösung und des Lösungsmittels) $\alpha_{Diff.}$ ergibt sich mit Hilfe der Clausius-Mosotti Gleichung ($n_L^2 - n_{LM}^2 = \rho_N \alpha_{Diff.} / \varepsilon_0$) und des Brechungsindexinkrements ($\partial n_L / \partial c_m \approx (n_L - n_{LM}) / c_m$) folgender Ausdruck:

$$\alpha_{Diff.} = 2 \varepsilon_0 n_{LM} \left(\frac{\partial n_L}{\partial c_m} \right) \frac{M}{N_A} \quad (56)$$

^{ix} Die Fluktuationen der Polarisierbarkeit werden durch die lokalen und zeitlich auftretenden Dichte- und Konzentrationsfluktuationen der Lösung hervorgerufen.

Die Gleichung gilt für verdünnte Lösungen, bei konstanter Temperatur und konstantem Druck unter der Annahme, dass $\rho_N = c_m N_A / M$ und $(n_L + n_{LM}) \approx 2n_{LM}$ ist. Dabei ist c_m die Massenkonzentration, M die molare Masse der streuenden Teilchen und N_A die Avogadro-Konstante. Entsprechend Gleichung 57 erhält man nun für das Rayleigh-Verhältnis:

$$R(\varphi_z) = K c_m M \sin^2 \varphi_z$$

mit (57)

$$K = \frac{4\pi^2 n_{LM}^2}{N_A \lambda^4} \left(\frac{\partial n_L}{\partial c_m} \right)^2$$

In K sind neben dem Brechungsindexinkrement, das interferometrisch ermittelt werden kann, verschiedene optische und numerische Konstanten zusammengefasst. Somit kann durch Messung des Rayleigh-Verhältnisses die molare Masse der Teilchen bestimmt werden. Wie schon oben erwähnt gilt die Gleichung nur für verdünnte Lösungen.

Für konzentrierte Lösungen muss in einer Art Virialentwicklung ein konzentrationsabhängiger Korrekturterm eingeführt werden.

$$\frac{K c_m}{R(\varphi_z)} = \frac{1}{M} + 2B c_m + \dots \quad (58)$$

In dem Fall muss zur Bestimmung der molaren Masse das Rayleigh-Verhältnis in Abhängigkeit von der Konzentration gemessen werden und auf $c_m = 0$ extrapoliert werden. Noch komplizierter wird es, wenn die streuenden Teilchen nicht mehr wie Punktdipole betrachtet werden können, was für Teilchen gilt, deren Dimensionen in der Größenordnung der Wellenlänge des eingestrahnten Lichts liegen. In dem Fall finden an verschiedenen Stellen des Teilchens Streuvorgänge statt, und es kommt zu Interferenzen zwischen den gestreuten Lichtwellen. Auf die Streutheorie für solche Teilchen ($\lambda/20 \leq d \leq \lambda/2$), die im Wesentlichen von Gans und Debye ausgearbeitet wurde, soll nicht näher eingegangen werden [125]. Wichtig ist zu erwähnen, dass nun das Rayleigh-Verhältnis nicht nur von der Konzentration, sondern auch vom Streuwinkel abhängt. Die Molmasse wird dann über einen so genannten Zimm-Plot erhalten. Dabei wird die Streuintensität über einen gewissen Bereich an Konzentrationen und Streuwinkeln vermessen und die erhaltenen Werte auf die Konzentration Null und den Winkel Null extrapoliert.

- Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Aufgrund des Doppler-Effekts führen die thermischen Bewegungen von Nanopartikeln (Brownsche Molekularbewegung) zu Frequenzverschiebungen des eingestrahlt monochromatischen Lichts von etwa 10 Hz bis 1000 Hz. Im Vergleich zur Frequenz des eingestrahlt Lichtes (10^{14} Hz) ist diese Frequenzverschiebung sehr gering. Aus diesem Grund bedient man sich bei der dynamischen Lichtstreuung nicht des Frequenzspektrums (Frequenzdomäne) sondern der Fourier-transformierten Form, der so genannten Autokorrelationsfunktion $g(\tau)$ (Zeitdomäne). Dabei werden die Intensitätsfluktuationen des Streulichts mit Hilfe eines Korrelators hoch zeitaufgelöst detektiert, weswegen die DLS auch als Photonen-Korrelationsspektroskopie (PCS) bezeichnet wird.

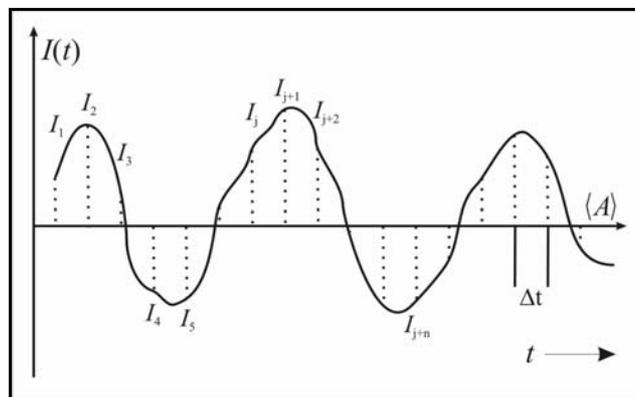


Abbildung 25: Intensitätsfluktuation der Streustrahlung $I(t)$ um einen Mittelwert $\langle I \rangle$ auf Grund der Brownschen Molekularbewegung der streuenden Teilchen. Die Zeitachse ist in diskrete Intervalle Δt eingeteilt.

Da die thermische Bewegung der Teilchen statistisch ist, kann das Strahlungsfeld am Detektor mit der Theorie des Rauschens beschrieben werden. Man betrachtet eine Größe I (z. B. die Intensität des Streulichts), die von den Positionen und Impulsen aller Teilchen im System abhängt. Die Zeitabhängigkeit der Größe $I(t)$ wird grundsätzlich einem Rauschen ähneln, das um einen mittleren Wert $\overline{I(t)}$ mit einer gewissen Fluktuationsperiode schwankt. Unter der Annahme, dass $\overline{I(t)}$ eine stationäre Größe, d.h. unabhängig von t ist, kann für das Zeitmittel $\overline{I(t)}$ das Ensemblemittel $\langle I \rangle$, sowie $t_0 = 0$ gesetzt werden. Damit folgt:

$$\langle I \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I(t) dt \quad (59)$$

Das Rauschsignal $I(t)$ in Abbildung 25 zeigt folgende Eigenschaften:

- Die Größe I hat bei zwei Zeitpunkten t und $t + \tau$ unterschiedliche Werte, so dass $I(t + \tau) \neq I(t)$ ist.
- Wenn τ verglichen mit den Zeiten der Fluktuation von I klein ist, werden die Werte $I(t)$ und $I(t + \tau)$ sehr nah bei einander liegen.^x
- Wenn τ ansteigt, steigt auch die Abweichung von $I(t + \tau)$ zu $I(t)$ an.

Somit ist der Wert $I(t + \tau)$ mit $I(t)$ korreliert, wenn τ klein ist. Die Korrelation geht jedoch verloren, wenn τ größer als die Periode der Fluktuation wird. Dieses Verhalten wird quantitativ durch die Zeit-Korrelationsfunktion der Größe I beschrieben:

$$\langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I(t) I(t + \tau) dt \quad (60)$$

Die Korrelationsfunktion hat den Anfangswert $\langle I(t)^2 \rangle$ und fällt monoton auf $\langle I(t) \rangle^2$ ab. Der Verlauf ist in A dargestellt.

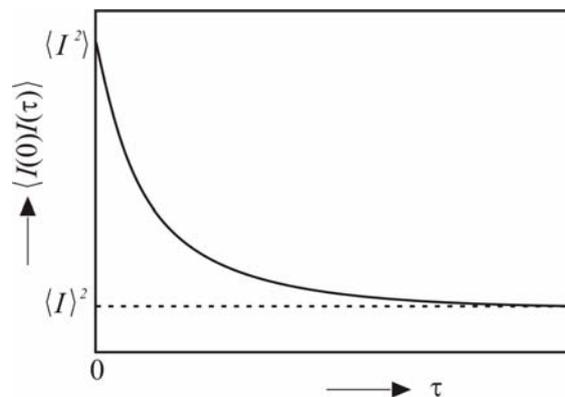


Abbildung 26: Typischer Verlauf der Autokorrelationsfunktion $\langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle$.

Je langsamer sich die Streuelemente bewegen umso länger bleibt die Ähnlichkeit bezüglich der Position, Geschwindigkeit und Bewegungsrichtung der Teilchen und damit auch die Ähnlichkeit der jeweils gemessenen Intensitäten erhalten. Somit kann, bei Kenntnis der Viskosität des umgebenen Mediums, aus dem Abfall der Autokorrelationsfunktion auf die Größe der streuenden Teilchen geschlossen werden.

^x In dem Fall ist die Ähnlichkeit bezüglich der Position, Geschwindigkeit und Bewegungsrichtung der Teilchen sehr groß.

- Auswertung von Korrelationsfunktionen [122,126]

An die gemessenen Autokorrelationsfunktion wird eine theoretische Korrelationsfunktion $g(\tau)$ angepasst, aus der dann der Diffusionskoeffizient D bestimmt werden kann. Über die Stokes-Einstein-Gleichung ist daraus der Partikelradius zugänglich.

$$r = \frac{kT}{6\pi\eta D} \quad (61)$$

mit:	r	Partikelradius
	k	Bolzmann-Konstante
	T	absolute Temperatur
	D	Diffusionskoeffizient
	η	dynamische Viskosität

Bei den Messungen mit der DLS muss beachtet werden, dass der hydrodynamische Durchmesser der Partikel berechnet wird, der nicht zwangsläufig mit dem tatsächlichen Durchmesser der Partikel übereinstimmt. Zudem wird bei nicht sphärischen Partikeln ein Partikeldurchmesser erhalten, welcher dem einer Kugel mit gleichem Diffusionskoeffizienten entspricht.

Je nach Probenzusammensetzung (monodispers, monomodal, multimodal) sind mehr oder weniger komplizierte Anpassungen an eine gemessene Korrelationsfunktion nötig, um verwertbare Resultate bezüglich des Partikeldurchmessers zu erhalten.

Für den einfachsten, idealisierten Fall einer verdünnten Lösung monodisperser Teilchen und der Annahme, dass Eingangslicht und Streulicht vertikal zur Streuebene polarisiert sind, lässt sich der Diffusionskoeffizient durch Anpassung einer Exponentialfunktion an die Feldautokorrelationsfunktion erhalten:

$$g^{(1)}(q,t) = e^{-\Gamma t} = e^{-Dq^2 t} \quad (62)$$

Liegt eine monomodale Verteilung vor, d.h. besteht die experimentelle Korrelationsfunktion nicht aus zwei getrennten Relaxationen, so kann die Kumulanten-Methode von Koppel (ISO 133212) angewendet werden [127] Dabei wird die logarithmierte Feldautokorrelationsfunktion in einer Reihe von Kumulanten entwickelt:

$$\ln[g^{(1)}(q,t)] = \sum_j K_j(\Gamma) \left(-\frac{t}{j!} \right) \quad (63)$$

Der erste Kumulant K_1 entspricht der mittleren Relaxationsrate Γ . Aus ihm kann der mittlere intensitätsgewichtete Partikeldurchmesser (z-average) erhalten werden. Der zweite Kumulant K_2 , wird auch als Polydispersitätsindex (PDI) bezeichnet und ist ein Maß für die Breite der Verteilung, Er ermöglicht die Beurteilung eines Stoffsystems nach folgendem Muster:

$PDI < 0,05$	quasi-monodisperse Verteilung
$0,05 < PDI < 0,15$	enge Verteilung
$0,15 < PDI < 0,25$	breite Verteilung
$0,25 < PDI < 0,5$	sehr breite Verteilung
$0,5 < PDI$	Mehrmodalitäten, d.h. PDI ist nicht mehr sinnvoll anwendbar

Besteht die Korrelationsfunktion aus mehr als einer Relaxationsmode ist die Ermittlung der Verteilung der Relaxationsrate $G(\Gamma)$ deutlich schwieriger. $G(\Gamma)$ ist über eine Integralgleichung erster Art mit der Feldautokorrelationsfunktion verknüpft.

$$g^{(1)}(q,t) = \int_0^{\infty} d\Gamma G(\Gamma) e^{-\Gamma t} \quad (64)$$

Bei experimentellen Korrelationsfunktionen, die mit Rauschem behaftet sind, existieren im Rahmen des experimentellen Fehlers unendlich viele Lösungen dieser Integralgleichung, sodass die Auswahl der besten Verteilungsfunktion durch zusätzliche Randbedingungen erfolgen muss [122]. Die vermutlich meistgenutzte Methode zur Lösung des Inversionsproblems bietet das Programmpaket CONTIN von PROVENCHER [128, 129]. Auf die Beschreibung dieses Verfahrens soll an dieser Stelle jedoch verzichtet werden.

Die beim CONTIN Verfahren erhaltene intensitätsgewichtete Verteilung kann auch in eine volumengewichtete oder anzahlgewichtete Verteilung umgerechnet werden. Der Nachteil der intensitätsgewichteten Verteilung ist, dass schon wenige große Teilchen (und auch Staub) mit ihrer sehr großen Streuintensität ($I \sim d^6$) einen sehr großen Einfluss auf den mittleren Partikeldurchmesser ausüben. In der volumen- ($\sim d^3$) und besonders in der anzahlgewichtete Verteilung ($\sim d^1$) haben wenige große Teilchen jedoch weitaus geringere Bedeutung. Bei der Umrechnung muss jedoch beachtet werden, dass es zu Verfälschungen und Fehlinterpretationen der tatsächlichen experimentellen Daten (Intensitätsverteilung) kommen kann. Für weitere Einzelheiten sei auf einschlägige Literatur verwiesen [128, 130, 131].

Die in dieser Arbeit verwendete Software (DTS 5.00 von Malvern Instruments Ltd.) stellt standardmäßig sowohl die CONTIN Methode als auch die Kumulanten-Methode als mögliche Auswerteverfahren zur Verfügung.

3.2.1.2 Aufbau der Apparatur

Der in dieser Arbeit eingesetzte Zetasizer Nano ZS der Firma Malvern Inc. verfügt über einen 4 mW He-Ne Laser mit einer Wellenlänge von 633 nm und ermöglicht die Größenbestimmung von Partikeln zwischen 1 nm und 5 μm , in teilweise stark verdünnten Dispersionen. Der Aufbau ist schematisch in der nachfolgenden Abbildung zu sehen.

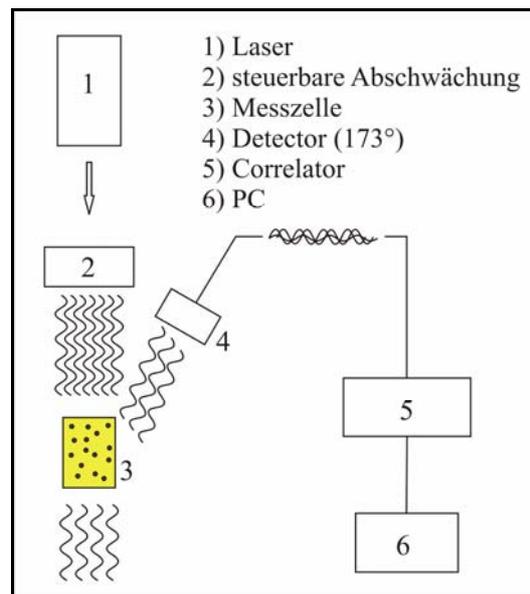


Abbildung 27: Schematischer Aufbau des verwendeten Zetasizer Nano ZS der Firma Malvern Inc.

Die verwendete Rückstreutechnik (Detektionswinkel ist 173°) reduziert die Wahrscheinlichkeit von Mehrfachstreuung und ermöglicht, auch Proben mit wesentlich höheren Konzentrationen zu untersuchen, als dieses unter Verwendung eines Detektionswinkels von 90° möglich wäre^{xi}. Das Gerät bietet zudem die Möglichkeit, die Streuintensität an verschiedenen Positionen (Eindringtiefen) in der Probe zu messen, wodurch der messbare Konzentrationsbereich deutlich erweitert wird.

Für die untersuchten Nanopartikel-Suspensionen konnte kein Einfluss der Messposition festgestellt werden. Somit konnte für alle weiteren Messungen die automatische Positionsbestimmung des Gerätes genutzt werden, welche die Position nach dem optimalen Signal/Rausch-Verhältnis einstellt. In den einzelnen Experimenten wird die Intensitäts-Autokorrelationsfunktion aufgezeichnet und ein Mittelwert aus fünf Messungen zur anschließenden Analyse benutzt.

^{xi} Angaben des Herstellers Malvern Instruments Ltd.

3.2.1.3 Bestimmung des Zetapotentials ζ

Neben der Bestimmung des hydrodynamischen Durchmessers, bietet der Zetasizer Nano ZS auch die Möglichkeit das Zetapotential eines dispergierten Stoffes zu bestimmen. Das ZetaPotential ist eine wichtige Kenngröße für die physikalische Stabilität disperser Systeme und spielt somit eine wichtige Rolle in vielen technischen Prozessen, wie z.B. der Flotation oder der Bildung von Emulsionen. In Abbildung 28 ist die Ladungsverteilung um ein disperses Teilchen schematisch dargestellt.

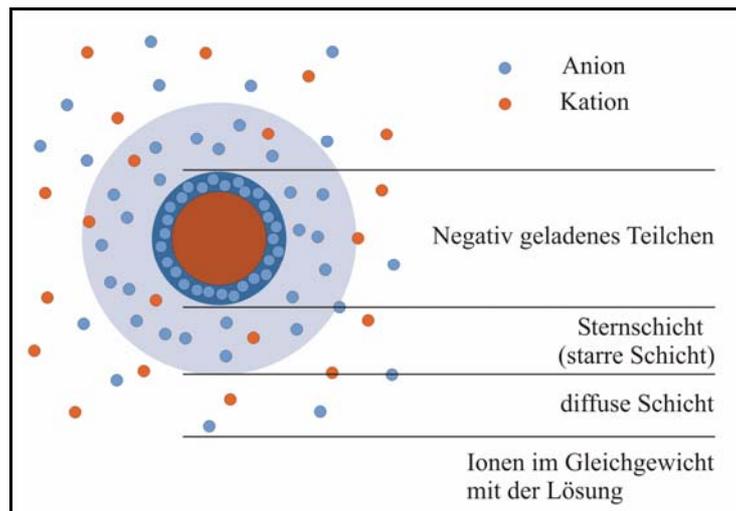


Abbildung 28: Schematische Darstellung der Ladungsverteilung um ein Kolloidteilchen

Ein Teil der Gegenionen befindet sich sehr nah an der Teilchenoberfläche, in einer starren Schicht (Stern-Schicht). Die übrige Ladung ist diffus verteilt. Dieser diffuse Anteil der elektrischen Doppelschicht ist verantwortlich für die elektrostatische Teilchenwechselwirkung und beeinflusst die Stabilität des Systems. Die Grenzschicht dieses Bereichs, der mit dem Partikel eine feste Einheit bildet, wird als Scherebene bezeichnet. Das Potential an dieser Grenzschicht ist das Zetapotential ζ . Eine ausführliche Beschreibung der Potentialenergie in Abhängigkeit vom Abstand eines kolloidalen Teilchens, findet sich in Lehrbüchern der Physikalischen Chemie.

Die Bestimmung des Zetapotentials erfolgt nach der Methode der Laser-Doppler-Elektrophorese. Dabei induziert ein äußeres elektrisches Feld eine Bewegung der Teilchen, die mit Hilfe der Lichtstreuung analysiert werden kann. Die Teilchenbewegung hängt dabei von der elektrischen Feldstärke, der Dielektrizitätskonstante des Mediums, der Viskosität des Mediums und eben von dem Zetapotential der Teilchen ab. Da die Bestimmung des Zetapotential von mir nur an einer Probe durchgeführt wurde, soll auf Einzelheiten der Messmethode verzichtet werden. Es wird dazu auf die Gerätebeschreibung der Firma Malvern Inc. verwiesen [130].

3.2.2 Akustospektrometrie

Eine weitere Möglichkeit der Partikelgrößenanalyse im Nanometerbereich ist die Akustospektrometrie. Da diese Methode nur an zwei Proben beispielhaft angewendet wurde, soll nur kurz darauf eingegangen werden.

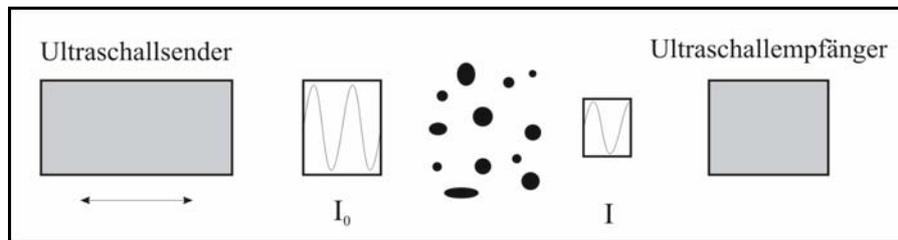


Abbildung 29: Schematischer Aufbau der Akustospektroskopie nach [132].

Bei der Akustospektrometrie wird die Probe einem Frequenzspektrum im Ultraschallbereich ausgesetzt. Dabei kommt es durch drei unterschiedliche Mechanismen zu einer Abschwächung (engl. Attenuation) des Ultraschalls [133].

a) intrinsische Absorption:

Sie tritt in allen Phasen auf und kann durch eine Backgroundmessung der reinen Flüssigkeit ermittelt werden.

b) dissipative Wechselwirkungen: Viskoser- und thermischer Effekt und Struktureffekte:

Der viskose Effekt ist hydrodynamischer Natur und eine Folge des Impulsaustauschs zwischen der kontinuierlichen Phase und dem relativ dazu oszillierenden Partikel. Anschaulich kann man sich diesen Anteil an der Schallabschwächung als Reibungsverluste (zwischen Teilchen und Umgebung) vorstellen, wobei die Trägheit des Teilchens gegenüber der Druckänderung entscheidend ist. Der thermische Effekt beschreibt den Wärmeaustausch zwischen der kontinuierlichen und der dispersen Phase. Die auftretende Temperaturdifferenz ist eine Folge unterschiedlichen Druck- und Dichteschwankungen zwischen beiden Phasen, wodurch es zu einer unterschiedlich starken Erwärmung kommt. Struktureffekte treten nur auf, wenn die einzelnen dispersen Teilchen durch chemisch physikalische Wechselwirkungen miteinander verknüpft sind. Ein Beispiel wären z.B. chemische Vernetzungen innerhalb der Probe. Eine solche Strukturbildung würde eine zusätzliche Schalldämpfung bewirken, da die „Federarbeit“^{xii} eine zusätzliche Dissipation bewirkt.

^{xii} Jede Verbindungsstelle zwischen den einzelnen Teilchen wird als ein Federelement betrachtet.

c) Schallstreuung

Die Schallstreuung ist nur bei Teilchen $> \text{ca. } 7 \mu\text{m}$ relevant, kann somit für die Untersuchung von Nanopartikel, wie in unserem Fall vernachlässigt werden.

Die aus all diesen Effekten resultierende Abschwächung wird in Abhängigkeit von der Frequenz f und dem Abstand L zwischen Sender und Empfänger gemessen.

$$\text{Abschwächung [dB/cmMHz]} = \frac{10}{f \cdot L} \log \frac{I_0}{I} \quad (65)$$

Aus dem frequenzabhängigen Abschwächungsspektrum wird die Partikelgrößenverteilung berechnet. Für die Untersuchungen niederviskoser Ferrofluide ist nur der intrinsische Mechanismus und der viskose Effekt von Bedeutung.^{xiii}

Für die akustospektrometrischen Untersuchungen in dieser Arbeit wurde das DT-100 Akustik Spektrometer, der Firma Quantachrome GmbH eingesetzt. Durch einen großen Frequenzbereich und durch variable Sender-Empfänger-Abstände, können sowohl Partikel im unteren Nanometerbereich, als auch im Submikrometerbereich analysiert werden [132]. Zudem hat die Akustospektrometrie ihre Stärken bei hochkonzentrierten Dispersionen, da bei diesem Messverfahren keine Verdünnung notwendig ist. So können die Konzentration der Dispersion bis 50 Vol-% betragen. Nachteil dieser Methode ist das relativ große Probenvolumen, von ca. 50 ml, was für eine Messung benötigt wird.

^{xiii} Anmerkungen der Quantachrome GmbH.

3.3 Charakterisierung von Monofilmen

Die Ausbildung eines Oberflächenfilms verändert verschiedene Oberflächeneigenschaften der filmtragenden Flüssigkeit, woraus sich entsprechende Methoden zur Untersuchung dieser Monoschichteigenschaften ableiten lassen.

Erste Informationen derartiger Filme erhält man schon durch Messen der *Kompressions-Isotherme* (sowohl bezüglich des Oberflächendrucks π als auch des Oberflächenpotentials V). Sie zeigen zwar meistens Phasenübergänge deutlich an, erlauben aber nur selten Aussagen über die Struktur auf molekularer Ebene. Hat man durch andere Methoden jedoch einmal die Phase charakterisiert, so bietet die Isotherme ein einfaches Verfahren, um das Areal der betreffenden Phase im Phasendiagramm abzustecken oder Einflüsse verschiedener Parameter (pH, Temperatur, Kettenlänge usw.) zu studieren [6,134]

Die Informationen aus Kompressions-Isothermen können durch optische Untersuchungen während der Kompression vervollständigt werden. Dazu zählen u. a. die *Fluoreszenz-Mikroskopie*, die *Brewsterwinkel-Mikroskopie* und die *Ellipsometrie*, aber auch *UV-Vis* und *IR-Spektroskopie* an den schwerlöslichen Monofilmen sind möglich.

Eine weitaus größere Bandbreite an Analysemethoden hat man jedoch, wenn man die zu untersuchende Schicht, z. B. mittels *LB-Technik*, auf einen festen Träger aufbringt. Sobald die Filme auf den festen Träger aufgetragen sind, ist ihre Struktur quasi eingefroren. So lassen sich bei geeigneter Wahl des Trägermaterials auch elektronenmikroskopische Methoden (z. B. *TEM*, *REM*) oder Rasterkraft-Methoden (z. B. *AFM*) zur Charakterisierung einsetzen.

Röntgen- und *Elektronenbeugung (und Streuung)* führen ähnlich wie bei Kristallen zu Gitterparametern, wie Ordnungsarten, Neigungswinkel und Korrelationslängen [135,136]. Wegen des hohen Ordnungsgrades der Filme (zumindest im komprimierten Zustand) liefern diese Untersuchungsmethoden meist konkrete Ergebnisse: *Optische-* und *Fluoreszenzspektroskopische Methoden* erlauben Aussagen über die molekulare Zusammensetzung und Umgebung innerhalb der Probe und so auch eventuell über mögliche Aggregationsformen. *Elektronenspin-Resonanz* und *Raman-Streuung* von polarisiertem Licht geben Aufschluss über molekulare Konformationen. Leider lässt sich die *Kernresonanz (NMR)* nicht gut einsetzen, da sie zu wenig empfindlich ist [6].

3.3.1 Langmuir Filmwaage

3.3.1.1 Grundlagen

Auf die Grundlagen zur Kompression schwerlöslicher Monoschichten wurde schon Kapitel 2.2.2 eingegangen.

3.3.1.2 Messprinzip und Aufbau der Apparatur

In der Abbildung 30 ist der Aufbau und das Funktionsprinzip der eingesetzten Filmwaage BAM 1 der Firma Nima Technology skizziert [134].

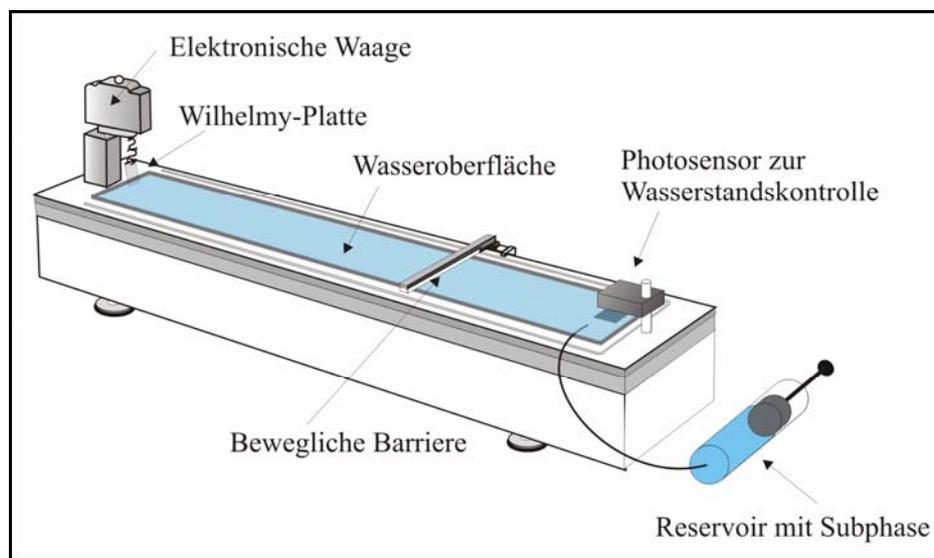


Abbildung 30: Schematische Darstellung der verwendeten Langmuir Filmwaage (Langmuir-Trog BAM1 von Nima Technology)

Die zu untersuchende Substanz wird auf der Trägerflüssigkeit, in unserem Fall Wasser oder wässrige Lösung, gespreitet. Wie schon erwähnt, führt die Belegung der Wasseroberfläche mit amphiphilen Molekülen zur Bildung eines Oberflächendrucks π . Der Oberflächendruck wird mit einer Wilhelmy-Platte gemessen. Wenn für die Spreitung ein Lösungsmittel als Hilfsmittel verwendet wird, muss gewartet werden, bis dieses verdampft ist (mind. 10 min). Die Menge der Substanz sollte so gewählt werden, dass die Moleküle nach dem Spreiten keine oder nur sehr geringe Wechselwirkung untereinander erfahren. In dem Fall liegt ein gasanaloger Zustand vor und der Oberflächendruck beträgt 0 mN/m. Nun wird die gespreitete Substanz durch die Bewegung der Schubbarriere komprimiert.

Die kontinuierliche Verringerung der zur Verfügung stehenden Fläche führt zur Aufrichtung der Moleküle (Abbildung 4). Der Kompressionsvorgang ist beendet, wenn die höchste Packungsdichte der Monoschicht erreicht ist. Wird der Film über diesen Punkt hinaus komprimiert, bildet sich eine mehr oder weniger unregelmäßig strukturierte, polymolekulare Schicht, deren Kompressionsverhalten nicht mehr reproduzierbar ist (Filmkollaps).

Für die Auswertung der erhaltenen Kompressionsisotherme sind folgende Merkmale von besonderer Bedeutung (siehe dazu auch Kapitel 2.2.2):

- „Lift-off“- Fläche: Die angezeigte Fläche pro Molekül ab dem der Oberflächendruck das erste Mal ansteigt.
- Plateau-Bereich: Der Oberflächendruck und Flächenbereich bei dem es zu einem Plateau in der Isotherme kommt.
- Minimaler Platzbedarf: Die Fläche, die im festkondensiertem Zustand (bei höchstmöglicher Kompression) pro Molekül zur Verfügung steht.

Die Kompression kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich erfolgen. Eine kontinuierliche Filmkompression mit konstanter Kompressionsgeschwindigkeit erleichtert zwar die Aufnahme der π/A -Isothermen, führt jedoch bei zu hohen Kompressionsgeschwindigkeiten infolge einer Überkompression zu irreversiblen Nichtgleichgewichtswerten des Oberflächendruckes. Die Schubbarriere ermöglicht zudem, den Lateraldruck konstant zu halten. Dies ist sowohl für die Aufnahme von Isobaren, als auch bei der Beschichtung von festen Substraten erforderlich, wo der durch die Beschichtung verursachte Probenverlust ausgeglichen werden muss. Zusätzliche Bauteile wie eine Level-O-matic (bestehend aus einem Fotosensor, einer Kolbenpumpe und einem Wasserreservoir) sollen das Absinken des Wasserstandes während des Messvorgangs verhindern.

3.3.2 Grenzflächenpotential

3.3.2.1 Grundlagen

Die Moleküle einer Monoschicht sorgen durch ihre Dipole für eine Änderung des Grenzflächenpotentials. Die relative Potentialänderung bezogen auf die filmfreie Wasseroberfläche wird als Oberflächenpotential bezeichnet. Es lässt sich durch die Helmholtz Gleichung beschreiben [137].

$$\Delta V = \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_M} n \bar{\mu} \quad (66)$$

ΔV : Änderung des Grenzflächenpotentials

n : Moleküldichte

ε_0 : Dielektrizitätskonstante des Vakuums

ε_M : lokale Dielektrizitätskonstante

$\bar{\mu}$: Normalkomponente des Dipolmoments pro Molekül

Die lokale Dielektrizitätskonstante ε_M weicht an der Grenzschicht Luft/Wasser deutlich von der innerhalb der Bulkphase ab. Während der Anreicherung der Moleküle an der Grenzfläche bzw. bei der Kompression schwerlöslicher Monoschichten kommt es zu einer Orientierung der molekularen Dipole, zu einer Änderung der Hydratisierung der polaren Kopfgruppen [138] und zu einer Umorganisation der vicinalen Wasserschicht [139].

Alle drei Faktoren führen zu einer Änderung des Oberflächenpotentials. Die Potentialänderung ist proportional zur Teilchendichte und zur senkrechten Komponente der Dipolmomente der einzelnen Amphiphile. Bei geladenen Kopfgruppen bilden bewegliche Gegenionen in der Subphase eine diffuse elektrische Doppelschicht, die dann in dem gemessenen mittleren Grenzflächenpotential enthalten ist [134, 140]

Da man weder ε_M noch $\bar{\mu}$ direkt messen kann, definiert man das effektive Dipolmoment μ .

$$\mu = \frac{\bar{\mu}}{\varepsilon_M} \quad (67)$$

Es berücksichtigt die molekulare Umgebung der Moleküle durch Einbeziehung von ε_M und kann durch Messen des Grenzflächenpotentials bestimmt werden. Setzt man Gleichung 69 in die Helmholtz-Gleichung (68) ein, so vereinfacht sich diese zu:

$$\mu = \varepsilon_0 \Delta V \frac{l}{n} = \varepsilon_0 \Delta V A \quad (68)$$

Dieses normierte Potential ist sowohl proportional zum elektrostatischen Grenzflächenpotential als auch zur molekularen Fläche $A = l/n$ und lässt Aussagen über das Dipolmoment zu.

3.3.2.2 Messprinzip und Aufbau der Apparatur

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Grenzflächenpotential mithilfe der Schwingkondensatormethode [141] gemessen. (Abbildung 31) Bei dieser Methode befindet sich eine unbewegliche Kondensatorplatte in der Subphase während ca. 2 mm über der Grenzfläche die andere Kondensatorplatte mit einer Frequenz von 330 Hz schwingt. Durch die Schwingung der Elektrode im elektrischen Feld der Grenzfläche wird im Kondensator ein Strom induziert. Dieser wird durch eine Regelelektronik vorzeicheninvertiert als Gegenspannung auf die unbewegliche Kondensatorplatte in der Subphase geleitet, wodurch der Raum zwischen den Kondensatorplatten feldlos bleibt. Diese notwendige Gegenspannung ist das eigentliche Messsignal.

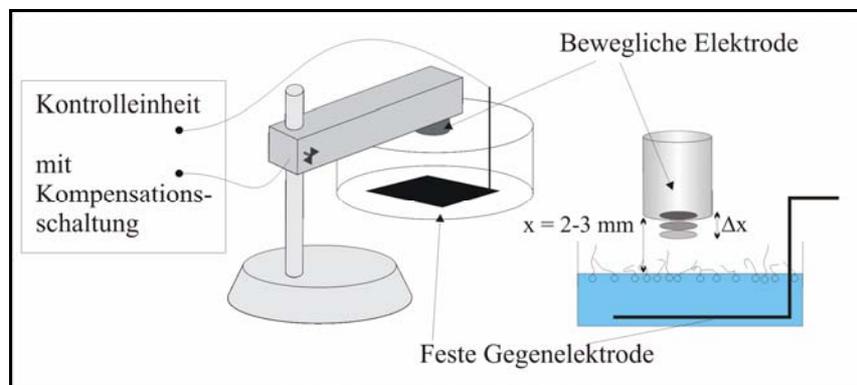


Abbildung 31: Schematische Darstellung des Oberflächenpotentialsensors nach der Schwingkondensatormethode (Kelvin Probe SP1 der Firma Nanofilm Technology)

Die feldlose Messung hat den Vorteil, dass die Methode im gewissen Rahmen (von 1 bis 4 mm) unabhängig vom Abstand der Elektroden ist [142] Da keine absoluten Messungen möglich sind und zudem die einzelnen Potentiale stark von äußeren Einflüssen (z. B. pH-Wert und Temperatur) abhängen, wird zunächst das Grenzflächenpotential der unbedeckten Substratoberfläche (Wasser) gemessen und als Referenzsignal (V_W) verwendet. Das eigentliche Potential des Monofilms ergibt sich dann aus der Differenz des Grenzflächenpotentials der mit einem Monofilm bedeckten Oberfläche (V_M) und dem der reinen Substratoberfläche.

Über den Verlauf des Potentials mit fortschreitender Kompression eines Monofilms (V/A Isotherme) können Rückschlüsse auf die Orientierung an der Substratoberfläche und somit auch auf vorhandene Phasenübergänge getroffen werden. Einer der Vorteile dieser Methode ist die Möglichkeit, sie mit der Messung des Oberflächendrucks und der Aufnahme der Brewsterwinkel-Mikroskopie zu kombinieren. Dabei muss bei der Kombination mit der Wilhelmy-Waage darauf geachtet werden, dass kein elektrischer Kontakt über das feuchte Filterplättchen möglich ist.

3.3.3 Langmuir-Blodgett (LB-) Technik

3.3.3.1 Grundlagen und Messprinzip

Die Grundlagen und Prinzipien zur Ausbildung von verdichteten Monofilmen auf einer Flüssigkeitsoberfläche (meist wässrige Lösungen) wurden schon im Abschnitt 3.3.1 beschrieben. Die Langmuir-Blodgett Technik ermöglicht nun die Übertragung der gebildeten Filme auf feste Substrate. Die Übertragung einer Schicht auf einen festen Träger erfolgt in mehreren Schritten:

- a) Ausbreitung des Amphiphils,
- b) Verdichtung der Monoschicht,
- c) Übertragung auf den festen Träger durch Ein- bzw. Auftauchen durch die Monoschicht,
- d) Bildung von Multischichten bzw. Reinigung der flüssigen Oberfläche.

Durch die Variation der Substanzen und der Reihenfolge der einzelnen Schichten lassen sich auf sehr einfache Weise polymolekulare Aufbauschichten herstellen. Die Architektur des Schichtaufbaus kann durch verschiedene Übertragungstechniken (drehbare Substrathalter mit mehreren Kompressionswannen, Schäfer-Methode [143], Veränderung des Übertragungswinkels usw.) und durch die Modifikation des Filmträgers stark beeinflusst werden. Der Einsatz von Ionen wie z. B. Ca^{2+} in der wässrigen Substratphase erleichtert die Übertragung der Monoschicht, indem sie die Bildung kondensierter Filme mit einer dichteren Molekülpackung bewirkt [6]. Beim Aufziehen der Monoschicht geht ein Teil der komprimierten Moleküle vom Monofilm auf das Substrat über, wodurch es zu einem Abfall des Oberflächendrucks kommt. Dieser wird durch eine kontinuierliche Flächenverkleinerung ausgeglichen, sodass während des gesamten Übertragungsvorgangs eine konstante Packungsdichte der Filmmoleküle vorliegt.

3.3.3.2 Aufbau der Filmwaage

Der Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten Langmuir-Blodgett-Trogs ist in Abbildung 32 schematisch dargestellt. Im Wesentlichen ähneln die LB Filmwaage 611 von Nima der zuvor beschriebenen Langmuir-Pockels-Filmwaage 601 (Abbildung 30), sodass nicht mehr im Detail auf die einzelnen Komponenten eingegangen wird. Die wesentlichen Merkmale dieses Troges sind die zusätzliche elektronische Dippersteuerung, die breitere Ausführung der Teflonwanne und die Vertiefung der Wanne unterhalb des Dippers (in Abbildung 32 dunkelblau).

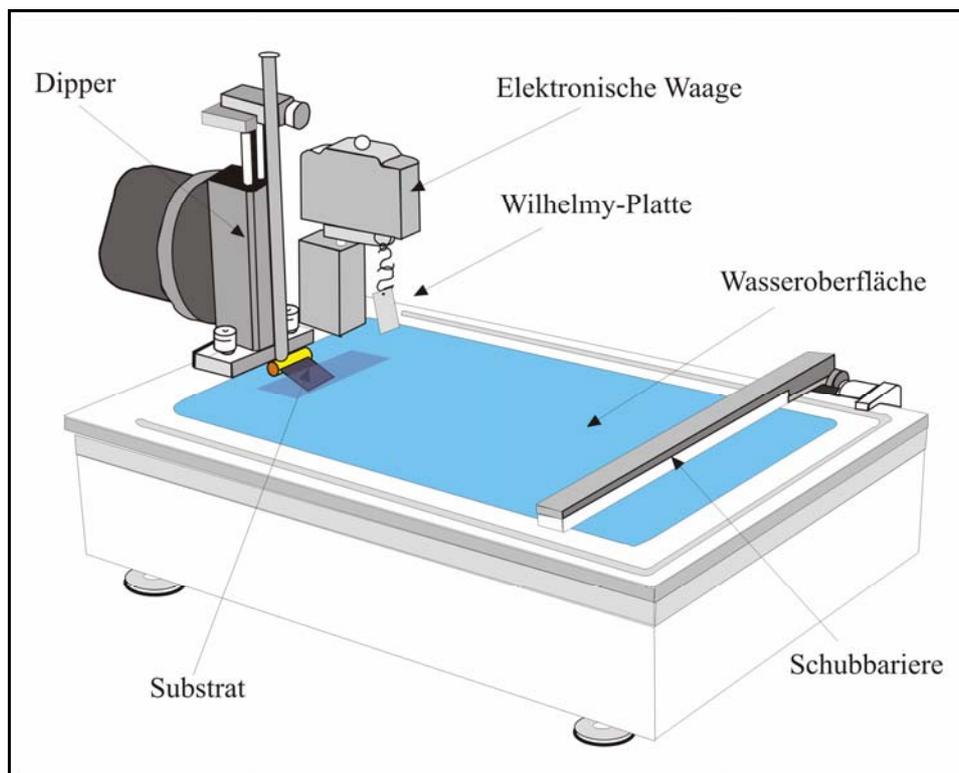


Abbildung 32: Prinzipieller Aufbau der LB Filmwaage (Nima, Typ 611) zur Übertragung komprimierter Monoschichten.

Zur Aufnahme von π/A -Isothermen und Herstellung homogener Schichten ist ein länglicher schmaler Trog generell besser geeignet. Zudem benötigt man für diesen Trog ein sehr großes Flüssigkeitsvolumen (mind. 450 ml) was den Einsatz unterschiedlicher wässriger Systeme besonders im Bezug auf biologische Proben als Subphase einschränkt. Die hier verwendete breite Form und die Vertiefung der Teflonwanne ermöglicht aber die Beschichtung auch größerer Substrate, was besonders für industrielle Fragestellungen von Interesse ist.

3.3.3.3 Versuchsdurchführung

Für gewöhnlich werden als Spreitungshilfsmittel Chloroform und MTBE eingesetzt. Nach einer Wartezeit von mindestens 10 min erfolgte die Kompression mit der geringsten möglichen kontinuierlichen Kompressionsgeschwindigkeit von 10 cm²/min. Nach dem Erreichen des gewollten Oberflächendrucks wird die Schicht mit einem Übertragungswinkel von 45° einer Übertragungsgeschwindigkeit von 1 mm/min übertragen. Dabei wird der Oberflächendruck durch das Nachregeln der Schubbarriere konstant gehalten. Als feste Träger werden sowohl Silizium-Waver als auch Quarzglas-Träger verwendet.

3.3.4 Brewsterwinkel-Mikroskopie (BAM)

Die Brewsterwinkel-Mikroskopie dient zur Inspizierung der Morphologie von Monoschichten (sowohl Gibbs- als auch Langmuir-Monoschichten) [70 ,71]. Aus diesem Grunde wird sie bei der Beschreibung der Monoschichtcharakterisierung und nicht bei den mikroskopischen Methoden beschrieben. In dieser Arbeit befindet sich die Monoschicht ausschließlich an der Luft/Wasser Grenzfläche, es sind aber auch Untersuchungen an der Öl/Wasser-Grenzfläche möglich [144, 145]. Die BAM ermöglicht es zudem, neben der äußeren Gestalt auch eine mögliche innere Struktur der Domänen nachzuweisen. Mit Informationen über die Orientierungsordnung in den Domänen können dann Zusammenhänge zwischen den thermodynamischen und den morphologischen Eigenschaften hergestellt werden. Im Gegensatz zur Fluoreszenzmikroskopie [146 , 147] sind keine Fluoreszenzfarbstoffe notwendig, die eventuell die Eigenschaften der Schicht beeinflussen.

Da die BAM nur eine der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Methoden darstellt, soll auf die detaillierten Grundlagen nicht eingegangen werden. Es wird dazu auf die Arbeit von HÖNIG [148] verwiesen, die eine ausführliche Beschreibung der zugrunde gelegten optischen Phänomene liefert. Zudem bieten die Studien von Vollhardt einen interessanten Überblick über Phasenübergänge von Gibbs- und Langmuir-Filmen und ihrer Untersuchung mit Hilfe der BAM [149]

3.3.4.1 Grundlagen und Messprinzip

1815 wurde von BREWSTER [150] entdeckt, dass ein p-polarisierter Lichtstrahl, der unter einem bestimmten Winkel (dem Brewsterwinkel) auf eine Grenzfläche zweier isotroper Medien trifft, vollständig in das Medium gebrochen wird, es also keinen reflektierten Strahl gibt. Das von ihm experimentell abgeleitete Gesetz lautet:

$$\tan \theta_B = \frac{n_1}{n_2} \quad (69)$$

Zur Bestimmung dieses Winkels betrachtet man eine Grenzfläche zwischen zwei homogenen isotropen Medien, die durch die Brechungsindizes n_1 und n_2 charakterisiert sind.

Beim Auftreffen eines unpolarisierten Lichtstrahls E auf diese Grenzfläche wird ein Teil des Lichts als Strahl R reflektiert. Ein anderer Teil wird in das Medium als Strahl G gebrochen (Abbildung 33).

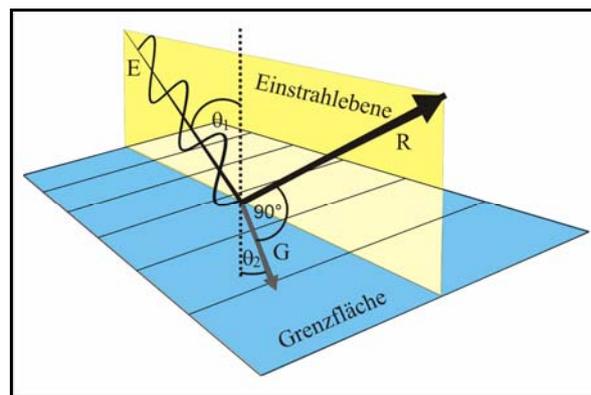


Abbildung 33: Schematische Darstellung der Strahlengänge von eingestrahlem (E) gebrochenem (G) und reflektiertem Strahl (R) an einer Wasser-Luft Grenzfläche [151].

Für den gebrochenen Strahl gilt nach dem Snelliusschen Gesetz:

$$\sin \theta_1 / \sin \theta_2 = c_1 / c_2 = n_2 / n_1 \quad (70)$$

Es beschreibt somit das Verhältnis der Brechungsindizes mit dem Einfallswinkel und dem Brechungswinkel.

Das Verhältnis der Lichtintensitäten von reflektiertem zu eingestrahlem Licht wird durch die Reflektivität R beschrieben. Sie berechnet sich für den parallel und senkrecht zur Einfallsebene polarisierten Anteil des Lichtes mit Hilfe der Fresnelschen Reflektionskoeffizienten r_p und r_s [152].

$$R_p = |r_p|^2 = \left| \frac{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2} \right|^2 = \left| \frac{\tan(\theta_1 - \theta_2)}{\tan(\theta_1 + \theta_2)} \right|^2 \quad (71)$$

$$R_s = |r_s|^2 = \left| \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} \right|^2 = \left| \frac{-\sin(\theta_1 - \theta_2)}{\sin(\theta_1 + \theta_2)} \right|^2 \quad (72)$$

Für eine p-polarisierte Welle ist anhand der Gleichung 71 leicht zu erkennen, dass die Reflexion verschwindet, wenn die Summe aus Einstrahlwinkel und Brechungswinkel gegen 90° geht. Der Einstrahlwinkel, bei dem keine Reflexion mehr auftritt, steht mit dem Brechungswinkel demnach in folgendem geometrischen Zusammenhang:

$$\theta_1 = \frac{\pi}{2} - \theta_2 \quad (73)$$

Setzt man Gleichung 73 in das Snelliussche Gesetz (Gleichung 70) ein, erhält man das oben beschriebene Brewster-Gesetz (Gleichung 69). Für die Phasengrenze Wasser/Luft beträgt der Brewsterwinkel $53,1^\circ$.

Wie gerade beschrieben, findet an der reinen Grenzschicht (Flüssig/Luft bzw. Flüssig/Flüssig), also ohne Monoschichtbedeckung, bei der Einstrahlung p-polarisierten Lichts unter dem Brewsterwinkel eine vollständige Brechung, d.h. keine Reflexion statt. In dem Fall fällt kein reflektiertes Licht durch die Optik auf den CCD Chip der Kamera und das beobachtete Bild erscheint schwarz (Abbildung 34).

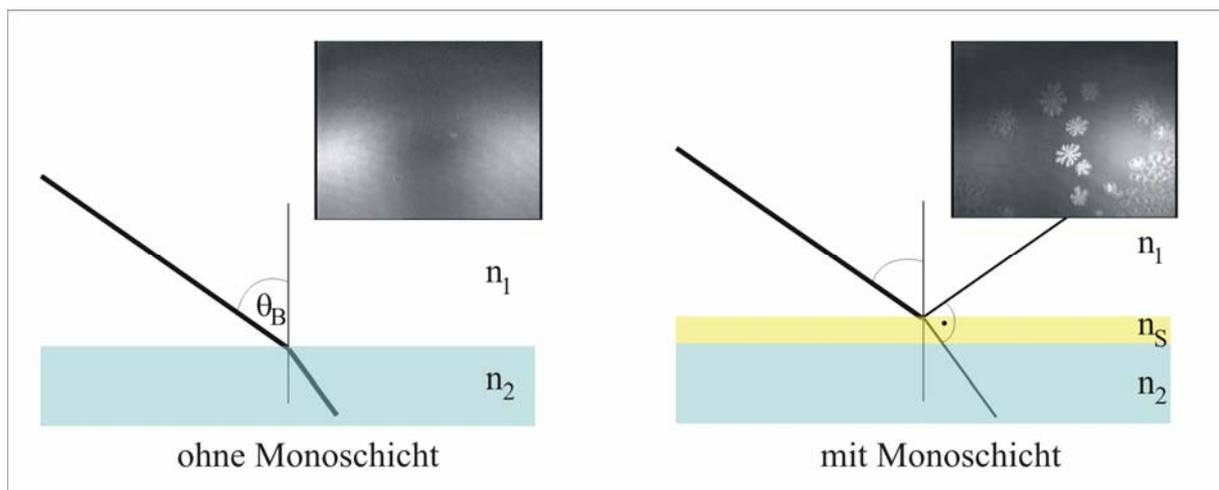


Abbildung 34: Schematische Darstellung des Messprinzips der Brewsterwinkel-Mikroskopie (BAM).

Ist jedoch die Grenzfläche mit einem Monofilm belegt, so ändert sich der Brechungsindex an der Grenzfläche. Dadurch kommt es zu einer messbaren Änderung der Reflektivität, wodurch die Morphologie des Films sichtbar wird.

Da die unbelegte Wasseroberfläche kein Signal liefert, ist der Kontrast zum Hintergrund sehr groß. Dadurch können selbst geringe Veränderungen der optischen Eigenschaften der Grenzfläche, wie sie durch einen monomolekularen Film hervorgerufen werden, deutlich sichtbar, gemacht werden. Eine Strukturierung des Monofilms wird sichtbar, wenn innerhalb des Monofilms Bereiche unterschiedlicher Brechungsindizes vorliegen. Für gewöhnlich werden Bereiche des kondensierten Monofilms als helle Strukturen abgebildet, die von sonst dunklen Flächen des expandierten Monofilms umgeben sind. Neben der äußeren Struktur der auftretenden Aggregate kann unter bestimmten Umständen auch eine innere Struktur der Aggregate untersucht werden. Das reflektierte Licht ist in solchen Fällen nicht mehr ausschließlich p-polarisiert. Der s- und p-Anteil des nun elliptisch polarisierten Lichtes kann mit einem Analysator, der sich im Strahlengang des reflektierten Lichtes befindet, ermittelt werden.

In optisch anisotrope Domänen kommt es durch die Veränderung der Analysatorstellung zu einer Kontrastinversion den einzelnen Segmente des Monofilms. Falls Anisotropien innerhalb des Monofilms vorliegen, findet eine Kontrastinversion typischerweise bei Analysatorwinkeln im Bereich von 70° - 110° statt. Eine solche Kontrastumkehr bei Rotation des Analysators ermöglicht die zweifelsfreie Unterscheidung, ob auftretende Kontrastunterschiede durch eine Anisotropie oder durch Unterschiede in Dichte oder Dicke des Films zustande kommen [153].

3.3.4.2 Versuchsaufbau

Das Messprinzip und der Aufbau des verwendeten Brewsterwinkel-Mikroskops BAM 2 der Firma Nanofilm Technologie ist schematisch in Abbildung 35 dargestellt.

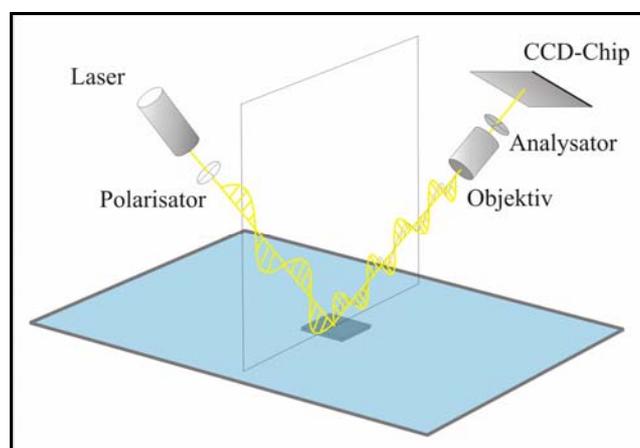


Abbildung 35: Schematischer Aufbau (A) und Messprinzip (B) des verwendeten Brewsterwinkel-Mikroskops (BAM2) der Firma Nanofilm Technologie.

Da die Intensität des reflektierten Lichtes bei sehr dünnen Filmen (monomolekulare Filme haben für gewöhnlich eine Dicke von wenigen Nanometern) nur sehr gering ist, kommt ein Diodenlaser (30 mW) als Lichtquelle zum Einsatz. Dieser erzeugt monochromatisches Licht (630 nm) mit hoher Intensität, welches anschließend durch einen Kristallpolarisator p-polarisiert wird und unter dem Brewsterwinkel ($53,1^\circ$) auf die Wasser/Luft Grenzfläche eingestrahlt wird. Mit einem Mikroskop (Objektiv, Analysator, CCD-Kamera) wird die Oberfläche im Strahlengang des reflektierten Lichtes beobachtet. Die Einstellung des Einfallswinkels und der Position der Detektionseinheit erfolgt mit Hilfe zweier Goniometer, die über die Software (BAMIT V 2.0 der Firma Nanofilm Technologie GmbH) mit einer Genauigkeit von $0,1^\circ$ gesteuert werden können. Die Variation der Analysatorstellung erfolgt ebenfalls Software gesteuert mit einer Genauigkeit von $0,1^\circ$.

Die zuschaltbare Gamma-Korrektur der Kamera bewirkt ein homogen ausgeleuchtetes Erscheinungsbild der Bilder über einen gesamten Kompressionszyklus (extreme Kontrastunterschiede werden abgeschwächt), sorgt jedoch für ein nicht mehr lineares Intensität-Helligkeit-Verhältnis. Die laterale Auflösung der verwendeten Optik beträgt ca. $2\ \mu\text{m}$. Da sich mit dieser Methode aber Moleküllagen mit einer Schichtdicke unter einem Nanometer nachweisen lassen, bietet sie prinzipiell die Möglichkeit die Bildung erster Mikrokristallite nachzuweisen und deren Wachstum zu studieren. Daneben sollte sie, aufgrund ihrer herausragenden Signalisierung von Schichtdickenunterschieden geeignet sein, um zwischen einem lateralen (entlang der Grenzfläche) und einem transversalen Wachstum (in die Hauptphase) zu unterscheiden, sofern beide Fälle nebeneinander vorliegen.

Wegen der geneigten optischen Achse ist nur ein schmaler Bereich des erhaltenen Bildes fokussiert, es ist aber möglich, den Bereich optimaler Fokussierung mittels eines Software gesteuerten Scanners in definierter Weise zu verschieben und so aus mehreren Einzelbildern ein fokussiertes Abbild des gesamten Bildausschnittes ($560\ \mu\text{m} \times 420\ \mu\text{m}$) zu erhalten. Dabei ist es jedoch notwendig, dass sich die abzubildenden Strukturen während des Scannvorgangs (ca. 30 sec) nicht bewegen, was mitunter schwer zu realisieren ist.

3.4 Mikroskopische Methoden

Zur Charakterisierung der verschiedenen Systeme wurden im Rahmen dieser Arbeit unterschiedliche Mikroskopiearten eingesetzt, die man in optische- und nicht optische Methoden einteilen kann. Die verwendeten optischen Methoden waren die Video-contrastverstärkende Mikroskopie (video enhanced microscopy; VEM) und die Long-Distance-Mikroskopie. Nicht optische Mikroskopiemethoden waren die Raster Kraft Mikroskopie (Atomic Force Microscopy; AFM) und die Raster Elektronen Mikroskopie (REM). Grundlage der optischen- und elektronenmikroskopischen Methoden ist das Gesetz von ABBE, welches die theoretisch mögliche Auflösung d in Beziehung zur Wellenlänge der verwendeten Strahlung λ setzt.

$$d = \frac{\lambda}{2n \sin \alpha} \quad (74)$$

Dies erklärt, warum die Elektronenmikroskopie ein deutlich besseres Auflösungsvermögen besitzt als die optische Mikroskopie, da die Wellenlänge des verwendeten Elektronenstrahls, mit ca. 1,2 nm (bei einer Energie von 10 keV) , sehr viel kleiner ist als die des optischen Lichtes (200 nm bis 600 nm).

3.4.1 Video-contrastverstärkende Mikroskopie (VEM)

3.4.1.1 Messprinzip

Die Video-contrast verstärkende Mikroskopie. wurde von ALLEN im Jahre 1981 entwickelt und beruht auf der Verwendung eines qualitativ hochwertigen Durchlichtmikroskops mit einem Linsensystem hoher numerischer Apertur [154]. Dadurch lässt sich das Auflösungsvermögen, mit einem Wert von etwa dem Viertel der Wellenlänge des verwendeten Lichtes, im Vergleich zur herkömmlichen Lichtmikroskopie deutlich verbessern [155]. Durch Verwendung einer hochauflösenden Schwarz-Weiß-Videokamera und contrastverstärkende Methoden, wie dem differentiellen Interferenzkontrast [156], lässt sich eine Echtzeit-Bildbearbeitung zur Darstellung contrastreicher Bildinformationen in hoher Graustufentiefe erreichen [157].

Zur Contrastverstärkung werden zunächst die Helligkeitsunterschiede durch Modulation der Spannungskomponente des Kamerasignals verstärkt und im Folgenden die Hintergrundhelligkeit durch eine zugeschaltete Gleichspannung kompensiert.

Da nun jedoch auch feinste Staubkörner auf den Linsen, Linsenabbildungsfehler und geringste Beleuchtungsunebenheiten stärker in Erscheinung treten, weist das primär gelieferte Bild einen stark „verschmutzten“ Hintergrund auf. Gelöst wird dieses Problem, indem das Hintergrundmuster (bleibt bei einer Defokussierung erhalten) mit Hilfe des Bildprozessors digital gespeichert und anschließend vom jeweiligen Gesamtbild subtrahiert wird.

3.4.1.2 Aufbau der Apparatur

Der Aufbau des verwendeten Mikroskops BX 50 der Firma Olympus ist in der nachfolgenden Abbildung 36 dargestellt.

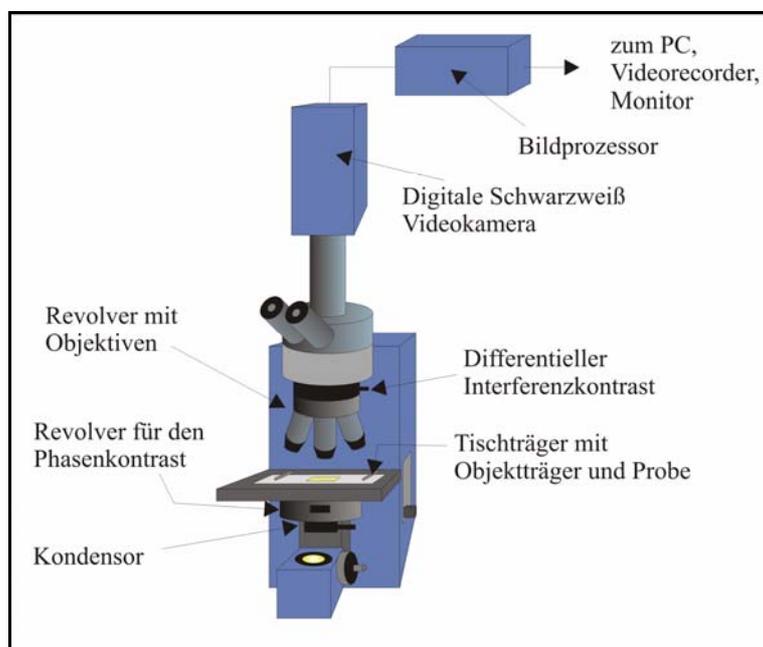


Abbildung 36: Aufbau des Video-Kontrastverstärkungs-Mikroskops. Quelle: [158].

Das vom Objektiv gelieferte Zwischenbild wird durch ein Zoom-Okular in hoher Nachvergrößerung auf eine, mit Mikrolinsen versehene, hochauflösende Schwarz-Weiß-Videokamera projiziert. Die Kamera kann 256 Graustufen unterscheiden. Mit Hilfe eines Bildprozessors erfolgt eine analoge sowie digitale Aufarbeitung der Bildinformation der CCD-Kamera in Echtzeit, wobei die Bildfolgen kontrastreich in hoher Auflösung an einem Monitor ausgegeben oder aufgezeichnet werden.

3.4.2 Long-Distance-Microscopy

Mit dem Long-Distance-Mikroskop besteht die Möglichkeit, Proben aus größeren Abständen mit einer maximalen Auflösung von $1,1 \mu\text{m}$ zu visualisieren. So ist es möglich, das zu untersuchende Objekt in einem Abstand von 15-38 cm zur Objektivlinse zu positionieren, was den Freiraum bezüglich apparativer Aufbauten schafft.

3.4.2.1 Messprinzip und Aufbau der Apparatur

In dieser Arbeit wurde das Long-Distance-Mikroskops QM 100 der Firma Questar verwendet. Den schematischen Aufbau des Gerätes und den Verlauf des Strahlenganges des einfallenden Lichts zeigt Abbildung 37.

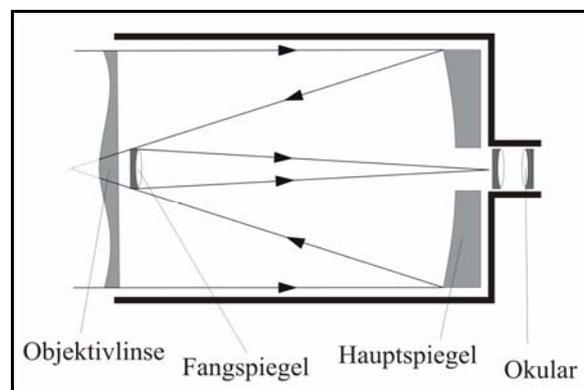


Abbildung 37: Schematische Darstellung des Long-Distance Mikroskops und Verlauf des Strahlenganges. Quelle: [159].

Es handelt sich dabei um ein Mikroskop mit katadioptrischem Spiegel/Linsen-System vom Typ Maksutov Cassegrain [160,161]. Das optische System besteht aus der Objektivlinse, dem konkav gekrümmten Hauptspiegel und dem konkav geformten Fangspiegel. Die Komponenten sind in einem Aluminiumtubus mit den Abmessungen von 25,4 cm x 11,4 cm eingebaut. Die Objektivlinse dient zur Behebung von Abbildungsfehlern, wie sie durch die kurze Bauform des Cassegrain-Systems entstehen. Eine große Brennweite des Systems wird durch die Reflexion der Lichtstrahlen über den aluminiumbedampften Haupt- und Fangspiegel erreicht. Die reflektierten Lichtstrahlen treten durch eine im Hauptspiegel zentriert angebrachte Öffnung heraus und erzeugen dort ein reales Zwischenbild, das mit Hilfe eines Okulars oder einer Kamera betrachtet werden kann.

3.4.3 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (engl. Atomic Force Microscopy AFM) gehört zu den Rastersondenmikroskopen und wurde 1986 von Gerd Binnig, Calvin Quate und Christoph Gerber entwickelt [162]. Wie bei allen Rastersondenmikroskopen (wie z. B. das Rastertunnel- (STM) [163] und das Magnetkraft- (MFM) [164]) wird auch hier kein reales Bild der Probe erhalten. Vielmehr dient die Änderung einer physikalischen Größe (Kraft, Tunnelstrom usw.) in Abhängigkeit vom Abstand zwischen Messspitze und Probe dazu, ein computergeneriertes Abbild der Oberfläche zu erschaffen. Die AFM hat zwar nicht das Auflösungsvermögen der STM, hat aber bezüglich der Einsatzmöglichkeiten entscheidende Vorteile. So kann die AFM zur Charakterisierung von Oberflächenstrukturen sowohl von leitenden als auch von nicht leitenden Strukturen herangezogen werden, wobei Messungen in Luft und sogar in Flüssigkeiten möglich sind [165].

3.4.3.1 Messprinzip und Aufbau der Apparatur

Der Aufbau und das Messprinzip eines AFM sind in der nachfolgenden Abbildung schematisch dargestellt:

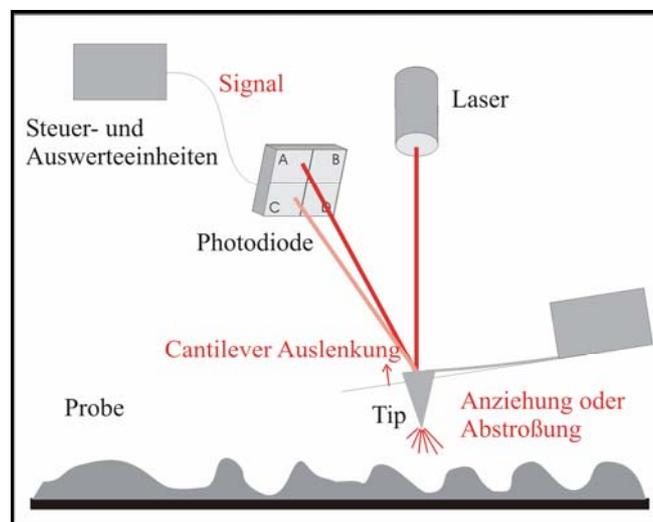


Abbildung 38: Schematische Darstellung des Messprinzips eines Rasterkraftmikroskops

Als Messsonde dient eine Messspitze (Tip), die sich auf einem elastisch biegsamen ca. 100 µm langen Hebelarm (Cantilever) befindet. Während die Messsonde in geringem Abstand über die Probenoberfläche geführt wird, biegt sich der Cantilever in Abhängigkeit von der Topografie der Probe, was mittels eines reflektierten Laserstrahls detektiert wird.

Die Kräfte, die dabei von Bedeutung sind, lassen sich in lang- und kurzreichweitige Kräfte unterscheiden.

Zu den langreichweitigen Kräften (bis zu Distanzen von einigen 10 nm) gehören die magnetischen, die elektrostatischen und die Van der Waals-Kräfte. Zu den kurzreichweitigen Kräften (bei Abständen von einigen Zehntel Nanometer) gehören alle quantenmechanischen Austauschwechselwirkungen wie z. B. die Coulomb- und Pauliabstoßungskräfte zwischen den Atomrümpfen von Spitze und Probe.

In Abbildung 39 sind die zwischen Spitze und Probe wirkenden Kräfte als Funktion des Abstandes sowie die Bereiche der jeweiligen Betriebsarten eines AFM's schematisch dargestellt.

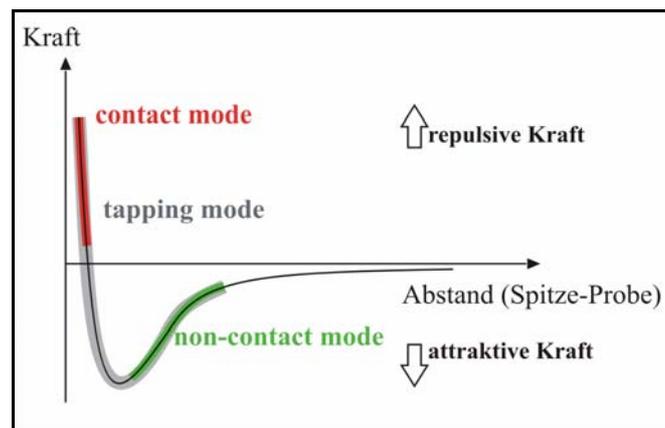


Abbildung 39: Kraft-Abstandskurve zwischen Spitze und Probe und die den einzelnen Bereichen zugeordneten Messmodi eines AFM's

Grundsätzlich kann man zwischen zwei Betriebsarten eines AFM's unterscheiden. Im statischen Modus erfolgt die Kraftmessung über den Nachweis der Auslenkung des Cantilevers. Da die Spitze bei dieser Methode ständig in Kontakt mit der Oberfläche ist, wird dieser Modus auch *contact-mode* genannt.

Im dynamischen Modus wird das Cantilever-Spitzen System nahe der Resonanzfrequenz zur Schwingung angeregt. Es erfolgt eine Kraftgradientmessung, die über eine Frequenzverschiebung, eine Phasenverschiebung oder eine veränderte Schwingungsamplitude detektiert wird. Beim dynamischen Modus wird noch zwischen dem berührungsfreien *non-contact-mode* und dem *tapping-* oder *intermitted mode* unterschieden, bei dem die Spitze die Probe bei jeder Schwingung kurz berührt. Jeder dieser drei Modi korrespondiert mit einem speziellen Bereich der Kraft-Abstands-Kurve. Während der *contact-mode* im repulsiven und der *non-contact mode* im attraktiven Bereich arbeitet, erstreckt sich der Bereich des *tapping-mode* über repulsive und attraktive Anteile. Im Folgenden soll auf den statischen Modus nicht näher eingegangen werden, da die in dieser Arbeit untersuchten Systeme ausschließlich mit dem *tapping mode* untersucht wurden.

Wird die Probe der oszillierenden Spitze angenähert, wirkt neben der Rückstellkraft des Federbalkens eine zusätzliche Kraft. Der Kraftgradient $\frac{\partial F}{\partial z}$ verändert somit die Federkonstante c des freien Cantilevers, wodurch sich die Resonanzfrequenz f_0 um den Faktor

$$\Delta f = \frac{f_0}{2c} \frac{\partial F}{\partial z} \quad (75)$$

verschiebt [166].

Die Abstandsregelung erfolgt somit entweder über die Schwingungsamplitude oder über die Frequenzverschiebung, die mittels eines auf der Rückseite des Cantilevers reflektierten Laserstrahls in einer Fotodiode detektiert wird.

Zur Untersuchung der Nanopartikel/Polymer-Komposite wurde ein Multimoden-Nanoscope IV der Firma Digital Instruments verwendet. Die Aufnahmen wurden von mir bei Raumtemperatur an der Fest/Luft-Grenzfläche durchgeführt. Es wurde ein $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ großer Piezoelektrischen Scanner (J-Scanner) und ein Silizium Cantilever (PPP-NCHR) der Firma Nanosensors mit einer Federkonstante von 10 - 130 N/m verwendet. Der Spitzenradius beträgt ca. 7 nm. Gemessen wurde ausschließlich im *tapping-mode* mit einer Oszillation nahe der Resonanzfrequenz von 302 – 382 kHz. Die Scanrate lag je nach Größe des untersuchten Bereiches zwischen 0,1 und 1 Hz. Gewöhnlich wurde je Probe zuerst ein Scanbereich von $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ gewählt um einen Überblick über die Probe zu erhalten. Dadurch wurde gewährleistet, dass ein kleinerer Scanbereich (mit höherer Auflösung) Strukturen wiedergibt, welche auch typisch für die gesamte Probe sind. Um Messartefakte (wie z. B. scheinbare Orientierungen der Partikel in eine Vorzugsrichtung) aufzuklären, wurde die Scanrichtung für jede Probe mindestens einmal variiert. Eine vorgetäuschte Orientierung würde dann ebenfalls ihre Richtung ändern. Die so aufgenommen Bilder wurden mit Hilfe der zugehörigen Software (Nanoscope IV Version 5.31r1) ohne Filterung geglättet [167]. Die Dimensionen der beobachtet Strukturen wurden direkt aus dem Höhen-Bild der Probe über ein Höhenprofil ermittelt.

Die AFM-Untersuchungen an molekularen Pinzetten wurden von den Mitarbeitern des Arbeitskreises von Professor Schmid, an der Universität Essen durchgeführt. Dabei wurde ein Nanoscope-IIIa/Dimension 3000 AFM der Firma Digital Instruments verwendet.

3.4.3.2 Auflösungsvermögen, Einschränkungen

Die Vertikalauflösung der AFM ist durch die Größe bzw. Geometrie der Spitze begrenzt. Deshalb sollte sie einen möglichst kleinen Öffnungswinkel und ein möglichst kleines und gleichmäßig rundes Spitzenende haben (um Bildartefakte zu vermeiden).

Um auch kleine Stufen zu vermessen, darf sich die Spitze zudem nicht intrinsisch verbiegen, weshalb man harte Materialien wie Diamant oder Siliziumverbindungen (Si, SiO₂, Si₃N₄) wählt. Der Öffnungswinkel und die Endbreite der verwendeten Spitzen beträgt ca. 15° und 6 nm [168]. Sind die abzubildenden Strukturen sehr viel größer als die Dimension der Messspitze, lassen sie sich nahezu unverfälscht darstellen. Sind hingegen die Dimensionen der untersuchten Strukturen in der Größenordnung der Spitze, kommt es zu deutlichen Verfälschungen der realen Strukturen. Dies wird in der nachfolgenden Abbildung schematisch dargestellt.

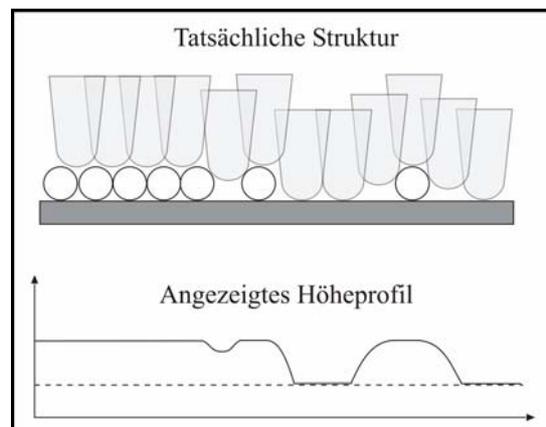


Abbildung 40: Schematische Darstellung des Rastervorgangs auf einer Oberfläche und dem resultierenden Oberflächenprofil.

Löcher in der Schicht werden zu niedrig dargestellt und haben eine zu kleine laterale Größe. Einzelne Partikel werden dagegen stark verbreitert dargestellt. In beiden Fällen werden zudem die Kanten stark „verschmiert“. Für eine genaue Höhenbestimmung einer zu untersuchenden Schicht ist es somit zwingend nötig, eine ausreichend große Lücke in der Schicht zu haben, damit die Spitze die Oberfläche des Trägers erreichen kann.

Neben dem Höhenprofil kann auch die Analyse der Rauigkeit Informationen über die Verteilung der Nanopartikel auf der Oberfläche liefern. Die mittlere Rauigkeit R_a innerhalb eines ausgewählten Bereichs der Oberfläche entspricht dem arithmetischen Mittel der Abweichung von einer Mittellinie m . Die Mittellinie schneidet innerhalb der Bezugsstrecke das wirkliche Profil so, dass die Summe der betragsmäßigen Profilabweichungen - bezogen auf die Mittellinie - minimal wird.

Die theoretische Rauigkeit einer dichtesten Packung von Kugeln, die mittels der AFM bestimmt werden kann, hängt allein vom Radius der Kugeln in der Schicht und von den Dimensionen der Messspitze ab.

Wird für die Messspitze ein runder Querschnitt angenommen, reduziert sich das Problem auf die Frage nach der Eindringtiefe einer Kugel in eine Schicht aus weiteren Kugeln. Dies ist schematisch in der nachfolgenden Abbildung dargestellt.

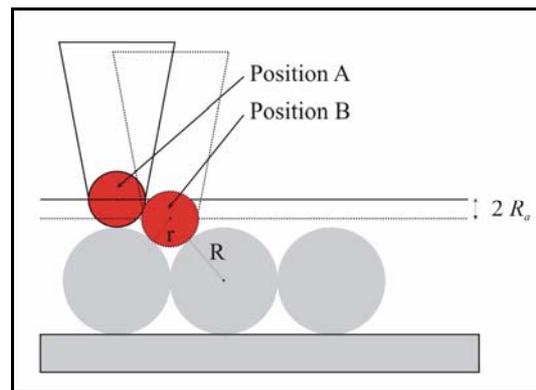


Abbildung 41: Schematische Darstellung zur Berechnung der minimalen Rauigkeit für eine Schicht dicht gepackter Kugeln.

Die maximale Eindringtiefe (Position B in Abbildung 41) bezogen auf die höchste Position (Position A) berechnet sich gemäß [169] nach folgender Gleichung:

$$\text{Tiefe} = (R + r) - \sqrt{2Rr + r^2 - \frac{1}{3}R^2} \quad (76)$$

Dabei ist, entsprechend der Abbildung 41, R der Radius der Kugeln auf der Oberfläche und r der Radius der oberen Kugel. Die theoretische mittlere Rauigkeit einer idealen Schicht solcher Kugeln ist dann entsprechend die Hälfte dieser Tiefe.

$$R_a = \frac{1}{2} \cdot (R + r) - \sqrt{2Rr + r^2 - \frac{1}{3}R^2} \quad (77)$$

Setzt man nun für den Radius der unteren Kugeln den mittleren Radius der Nanopartikel und für den Radius der oberen Kugel den typischen Radius der AFM-Spitze ein, kann so die minimale theoretische Rauigkeit einer dicht gepackten Schicht ohne Fehlstellen oder Multilag berechnet werden. Die von uns verwendete Spitzen (PPP-NCHR der Firma Nanosensors) haben einen mittleren Spitzenradius von ca. 7 nm, der jedoch im Laufe der Messungen oder bei Verwendung gebrauchter Spitzen um einiges größer sein kann. Für einige typische Werte für den Durchmesser von Nanopartikeln (R) und AFM-Spitze (r) sind die berechneten minimalen Rauigkeiten in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Zusammenstellung theoretischer mittlerer Rauigkeiten R_a für unterschiedliche Spitzenradien (r) und Partikelradien (R).

R [nm]	r [nm]	R_a [nm]
20	10	5,4
10	10	1,8
5	10	0,58
20	5	7,7
10	5	2,7
5	5	0,92

3.4.3.3 Phase-Imaging

Beim *tapping-mode* wird ein oszillierender Cantilever in die Nähe der Probenoberfläche gebracht, wodurch sich seine Schwingungsparameter ändern. Das Signal der Phasenänderung enthält Informationen über verschiedene physikalische Eigenschaften der Oberfläche, wie Härte, Elastizität, Oberflächenspannung und Haftung. Die unterschiedlichen Phasenänderungen werden mit unterschiedlichen Helligkeiten wiedergegeben, sodass über den Kontrast zwischen verschiedenen Bereichen Heterogenitäten innerhalb der Schicht aufgedeckt werden. Der große Vorteil des *tapping mode* ist das Topografie- und Phasenbild simultan aufgezeichnet werden können.

3.4.4 Raster-Elektronenmikroskopie

3.4.4.1 Grundlagen

Die Wellenlänge der verwendeten Elektronen ergibt sich nach De Broglie direkt aus deren Geschwindigkeit v , wobei h die Plancksche Konstante und m die Masse eines Elektrons ist.

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} \quad (78)$$

Auf Grund dieser Gleichung führt eine Erhöhung der Geschwindigkeit des Elektronenstrahls zu einer Verringerung der Wellenlänge der Elektronen und damit zu einer höheren Auflösung des Mikroskops.

3.4.4.2 Messprinzip und Aufbau des REM.

Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird ein Elektronenstrahl in einem bestimmten Muster über die abzubildende Oberfläche geführt und die wieder austretenden oder rückgestreuten Elektronen zur Erzeugung eines Bildes der Oberfläche genutzt.

Der Vergrößerungsbereich liegt bei etwa 20 bis 150.000, bei einem maximalen Auflösungsvermögen zwischen 3 und 6 nm. Die erzeugten Bilder weisen im Vergleich zu Bildern, die mit optischen Lichtmikroskopen erzeugt werden, eine höhere Schärfentiefe auf. Der schematische Aufbau eines Raster-Elektronenmikroskops ist in Abbildung 42 gezeigt.

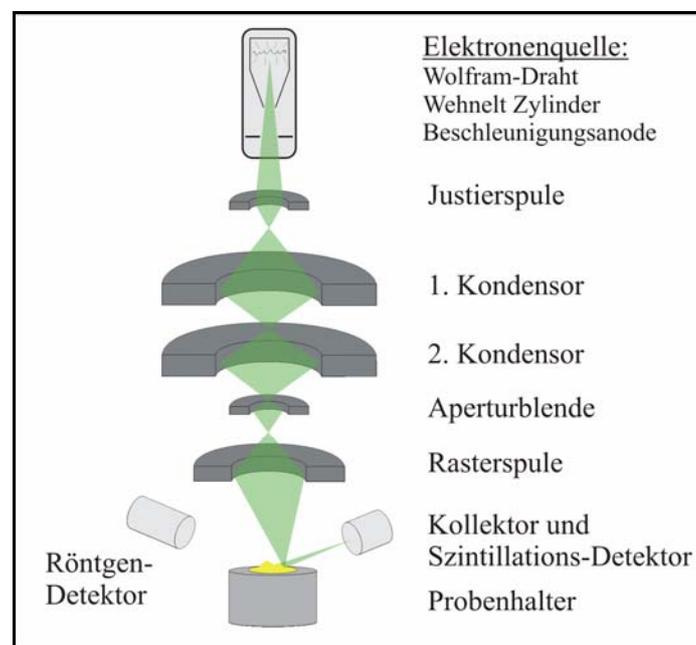


Abbildung 42: Schematische Darstellung eines typischen Raster-Elektronenmikroskops

Der Primärelektronenstrahl wird in einer Elektronenquelle (meist ein glühender Wolframdraht) erzeugt und durch einen Streuzylinder (Wehnelt-Zylinder) fokussiert. Das elektrische Feld einer Anode beschleunigt den Elektronenstrahl, der anschließend durch elektromagnetische Spulen (Kondensoren und Endlinse) auf der Oberfläche fokussiert wird. Mit Hilfe eines XY-Ablenkensystems tastet der Elektronenstrahl die Oberfläche Zeile für Zeile ab. Beim Auftreffen des Primärelektronenstrahls auf die Probenoberfläche werden Elektronen von der Probe emittiert und reflektiert. Diese treffen auf den Kollektor und erzeugen in einem Szintillations-Detektor Lichtblitze, die von einem Photomultiplier elektrisch rückverwandelt und verstärkt werden. Dieses elektrische Signal wird in ein optisches Bild umgewandelt und enthält Informationen über die Beschaffenheit der Probe.

Die wichtigsten im REM genutzten Signale sind Sekundärelektronen (SE), Rückstreuungselektronen (Back Scattered Electrons; BSE) und Röntgenstrahlung. Für Einzelheiten zur Entstehung der einzelnen Messsignale (SE, BSE und Röntgenstrahlung) wird auf weiterführende Literatur verwiesen [170].

Im Rahmen dieser Arbeit kam ein Stereoscan 360 der Firma Cambridge zum Einsatz. Die Beschleunigungsspannung betrug 20 kV.

3.4.4.3 Probenpräparation

Da im Gegensatz zum TEM nicht die Transmission, sondern die Reflexion gemessen wird, müssen keine Dünnschnitte angefertigt werden, sondern es kann die gesamte Probe untersucht werden. Im Vergleich zur Lichtmikroskopie ist die Probenpräparation jedoch aufwendiger.

Für die Betrachtung eines Objekts im Raster-Elektronen-Mikroskop muss die Probe sowohl trocken als auch gut leitfähig sein. Beim Trocknen der Probe können durch den Lösungsmittelverlust Strukturartefakte entstehen, was besonders bei biologischen Proben mit hohem Wassergehalt problematisch sein kann.^{xiv} Isolierende Objekte werden (mittels Kathodenzerstäubung) mit einer sehr dünnen (2 bis 20 nm) Metallschicht (Au, Pd, Cr, o.ä.) überzogen.

^{xiv} Um dem vorzubeugen werden die Präparate normalerweise mit Glutaraldehyd fixiert. Anschließend erfolgt eine Entwässerung der Probe in einer aufsteigenden Alkoholreihe.

3.5 Spektroskopische Methoden

3.5.1 UV/Vis-Spektroskopie

3.5.1.1 Grundlagen und Messprinzip

Grundlage der UV/Vis-Spektroskopie ist die Absorption elektromagnetischer Strahlung. Auf welche Weise das System die dazu gewonnene Energie wieder abbaut, ist hier nicht relevant. Durch die Absorption werden elektronische Zustände (im allgemeinen Valenzelektronen) in der Probe angeregt [171]. Es finden dabei Übergänge zwischen diskreten Energieniveaus (bindende, nichtbindende und antibindende Orbitale) statt, wobei die Absorptionen in den meisten Fällen durch Schwingungen und Rotationen der Moleküle überlagert wird, was zu einer Verbreiterung der Banden im Spektrum führt.

Fällt ein Lichtstrahl mit der Intensität I_0 auf ein homogenes isotropes Medium der Schichtdicke d , kann er bei geeigneter Frequenz durch die Absorption geschwächt werden.^{xv} Für die Intensität des austretenden Strahls (Transmission) gilt dann:

$$I = I_0 - I_{ads.} \quad (79)$$

Aus einem differenziellen Ansatz mit einem Inkrement dx für die Schichtdicke erhält man nach Integration:

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha d} \quad (80)$$

Dabei ist α ein für die Probe charakteristischer Absorptionskoeffizient. Bei stark verdünnten Systemen kann man α durch $2,303 \cdot \varepsilon \cdot c$ ersetzen und man erhält das von Lambert und Beer gefundene Gesetz [171]:

$$\ln \frac{I_0}{I} = 2,303 \cdot \varepsilon \cdot c \cdot d \quad \text{oder} \quad E = \log \frac{I_0}{I} = 2,303 \cdot \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (81)$$

Mit d = die Schichtdicke, c = Konzentration, ε = molarer Extinktionskoeffizient und E = Extinktion.

Bestimmt man nach dem Lambert-Beer-Gesetz die Extinktion (Summe aller Abschwächungen) für verschiedene Wellenlängen (z. B. im Bereich von 200 bis 600 nm), erhält man das UV/Vis-Spektrum der zu untersuchenden Substanz. Die Lage der einzelnen Absorptionsbanden hängt von der Natur des Elektronenübergangs ab.

^{xv} Neben der Absorption kann es auch zu Reflexions-, Streuungs- und Beugungsverlusten kommen.

Auf die genaue Klassifizierung möglicher Elektronenübergänge soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Sie sind ebenso wie die Absorptionsbanden isolierter chromophorer Gruppen in Standardwerken der Spektroskopie detailliert beschrieben [171]. Es sei jedoch noch erwähnt, dass die Absorptionslage isolierter Chromophore durch sterische, induktive und mesomere Effekte, sowie durch Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel stark beeinflusst werden kann.

3.5.1.2 Messaufbau und Probenvorbereitung

Ein schematischer Aufbau eines Zweistrahl-Spektrometers, wie es in dieser Arbeit verwendet wurde, ist in Abbildung 43 dargestellt.

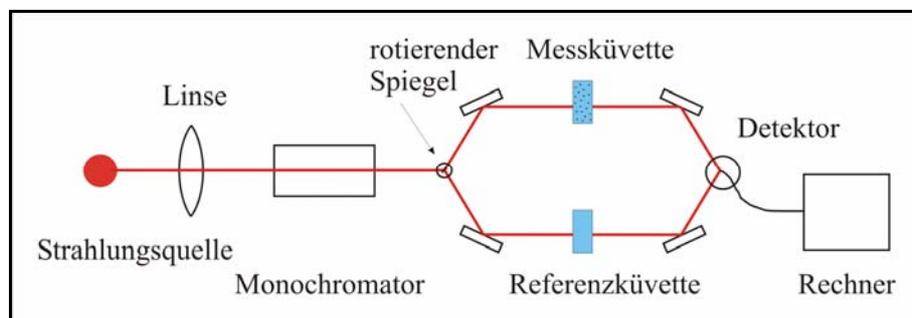


Abbildung 43: Schematischer Aufbau des verwendeten Zweistrahl-Spektrometers Cary 1E der Firma Varian ®

Zu analytischen Zwecken werden UV/Vis-Absorptionsspektren gewöhnlich in Lösung aufgenommen. Die Konzentration der Proben sollte rund 10^{-4} mol/l betragen.¹⁷¹ Bei Verwendung eines Zweistrahl-Spektrometers kann auf optisch reine Lösungsmittel verzichtet werden, da eine Referenzküvette alle Lösungsmittel und Zusatzstoffe (jedoch ohne die zu untersuchende Substanz) enthält.

Das von uns verwendete UV-Vis Spektrometer Cary 1E der Firma Varian ® zeichnet die Extinktion E als Funktion der Wellenlänge λ auf.

3.5.2 Fluoreszenzspektroskopie

3.5.2.1 Grundlagen und Messprinzip

Befindet sich ein Atom oder Molekül in einem elektronisch angeregten Zustand, so kann seine Energie durch einen thermischen Abbau an die Umgebung (Schwingung, Translation, Rotation) durch eine chemische Umsetzung oder durch Strahlung abgebaut werden. Die Emission von Photonen aus elektronisch angeregten Zuständen wird als Lumineszenz bezeichnet. Charakteristisch für die Lumineszenz ist die Zeitdifferenz von mindestens einer Nanosekunde (10^{-9} s) zwischen dem Beginn der Anregung und der Emission. Je nach Art des angeregten Zustands (Singulett bzw. Triplett), von dem aus die Strahlungsemission erfolgt, unterscheidet man zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Ein Vergleich beider Mechanismen ist in Abbildung 44 zu sehen, wobei auf die Phosphoreszenz in dieser Arbeit nicht näher eingegangen werden soll.

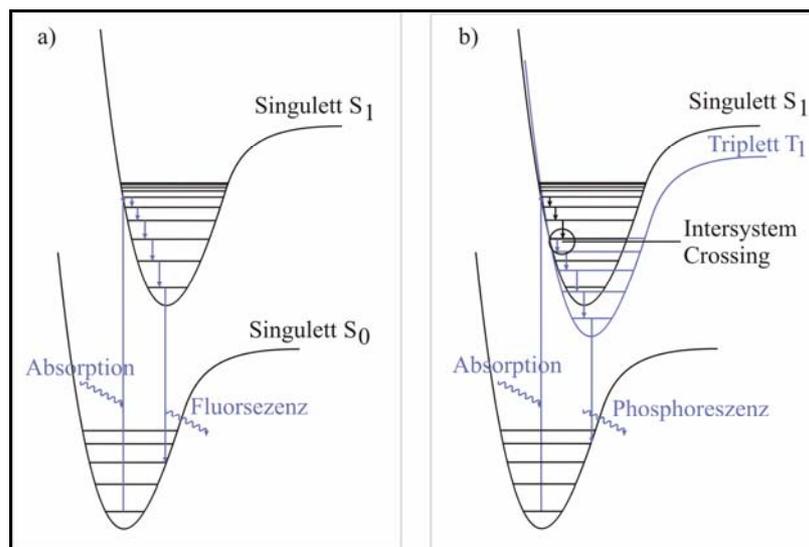


Abbildung 44: Mechanismen, die a) zur Fluoreszenz und b) zur Phosphoreszenz führen

Fluoreszenz tritt bei einem Elektronenübergang vom untersten angeregten Singulettzustand zum Grundzustand ohne Änderung der Spinmultiplizität auf. Nach der Anregung auf ein höheres Schwingungsniveau des oberen elektronischen Zustands verliert das Molekül innerhalb von etwa 10^{-12} s durch Stöße mit Nachbarmolekülen den Überschuss an Schwingungsenergie (interne Konversion). Von dem so erreichten Schwingungsgrundzustand kehrt es durch einen vertikalen Elektronenübergang unter Aussendung von Fluoreszenzlicht in den Grundzustand zurück.

Da ein Teil der absorbierten Energie als Schwingungsenergie an die Umgebung abgegeben wurde, ist die Frequenz der Fluoreszenzstrahlung kleiner als die des eingestrahlt Lichts (Stokes-Verschiebung). Zur Charakterisierung einer Probe mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie kann die *Fluoreszenzlebensdauer*, das *Anregungsspektrum* oder - wie in dieser Arbeit - das *Emissionsspektrum* einer Substanz verwendet werden.

Das Emissionsspektrum zeigt die Änderung der Intensität der Fluoreszenzemission in Abhängigkeit von der Wellenlänge, bei konstanter Wellenlänge und Intensität der Anregungsstrahlung. Die dabei auftretende Feinstruktur spiegelt die unterschiedlichen Schwingungsniveaus des elektronischen Grundzustands wieder. Da die Desaktivierung jeweils nach der schnellen Schwingungsrelaxation vom untersten Schwingungsniveau stattfindet, ist unabhängig von der Anregungswellenlänge immer das gleiche Fluoreszenzspektrum zu beobachten.

Fluoreszenzeigenschaften werden besonders bei Stoffen mit starrem Molekülbau wie aromatischen Systemen, Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen, Carbonylverbindungen und kondensierten Heterocyclen beobachtet.

3.5.2.2 Aufbau der Apparatur

Die fluoreszenzspektroskopischen Messungen wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Klärner an der Universität Duisburg Essen durchgeführt. Dazu wurde das Dioden-Array-Spektrometersystem TIDAS FL 3095 der Firma *J&M, Analytische Mess- und Regelsysteme GmbH*, eingesetzt. Dabei kam ein Reflektionsmesskopf für diffuse Reflektion mit einer 45/0 Geometrie^{xvi} zum Einsatz. Die übrigen Messparameter sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Messparameter bei den durchgeführten Fluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen

Integrationszeit	100 ms
Angeregte Wellenlänge des Monochromators	295 nm
Scanbereich des Monochromators	250-650 nm
Messbereich für die Emission	300-1100 nm

^{xvi} Der Winkel zwischen eingestrahlt monochromatisches Licht und dem Detektor-Lichtleiter beträgt 45 °

3.6 Rheologische Methoden

Auf die rheologischen Grundlagen wurde schon in Kapitel 2.3 eingegangen, sodass an dieser Stelle auf die Besonderheiten der durchgeführten Messungen eingegangen werden soll. Bei der Beanspruchung eines Materials kann zwischen den Grundarten Zug- und Schubbeanspruchung unterschieden werden. Hierdurch erfolgt eine Deformation, die als Dehnung/Stauchung oder Scherung bezeichnet wird.

Darüber hinaus unterscheidet man noch zwischen Relaxations- und Oszillationsversuchen, wobei in dieser Arbeit nur auf die Oszillationsversuche näher eingegangen werden soll.

3.6.1 Oszillationsversuche

Mit Oszillationstests lassen sich alle Arten von viskoelastischen Substanzen untersuchen, wobei die Probe einer periodisch oszillierenden Beanspruchung ausgesetzt wird. Um die Ruhestruktur der Probe nicht zu zerstören, muss die Belastungsamplitude klein sein. Übliche dynamische Versuche sind der Zeit-, der Frequenz- und der Amplitudentest. In Abbildung 45 ist gezeigt, wie eine elastische, eine viskose und eine viskoelastische Probe auf eine sinusförmige Deformation $\gamma(t)$ reagieren.

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin \omega t \quad (82)$$

Aufgrund der schwingungsartigen Vorgabe der Deformation ergibt sich, dass die dynamischen Berechnungen mit komplexen Größen durchgeführt werden.

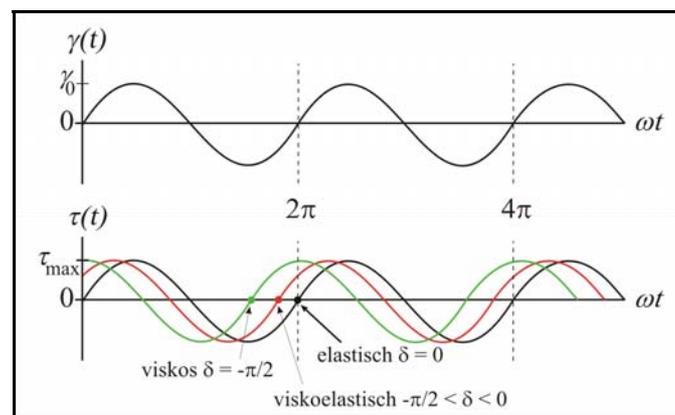


Abbildung 45: Sinusförmige Vorgabe der Deformation γ und die Antwortfunktionen τ für ideal elastische, viskoelastische und ideal viskose Stoffe.

Ideal elastische Substanzen reagieren nach dem Hooke'schen Gesetz:

$$\tau_H = G^* \cdot \gamma(t) \quad (83)$$

Dabei ist γ_0 die Deformationsamplitude und ω die Kreisfrequenz. Die Schubspannungs- und die Deformationskurve verlaufen in Phase.

Ideal viskose Substanzen reagieren nach dem Newton'schen Gesetz:

$$\tau_N = \eta^* \cdot \dot{\gamma}(t) \quad (84)$$

Dabei ist η^* die komplexe Viskosität. Sie repräsentiert den Fließwiderstand der Probe. Nach der obigen Gleichung läuft die Schubspannungskurve der Deformationskurve um ein Viertel der Wellenlänge hinterher. Dies entspricht einem Phasenverschiebungswinkel δ von 90° .

Viskoelastische Stoffe sind komplizierter zu beschreiben, da nicht eindeutig ist, wie groß die jeweiligen viskosen und elastischen Anteile sind. Aus diesem Grund gibt es auch kein einfaches Gesetz, welches das Verhalten der Schubspannungskurve zur Deformationskurve beschreibt. Es zeigt sich, dass bei viskoelastischen Stoffen eine Verzögerung mit einem Phasenverschiebungswinkel im Bereich von $-\pi/2 < \delta < 0$ erfolgt.

Setzt man den komplexen Schubspannungsverlauf τ^* zum komplexen Deformationsverlauf γ^* ins Verhältnis, wird der komplexe Schubmodul G^* erhalten:

$$G^* = \frac{\tau^*}{\gamma^*} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} e^{i\delta} \quad (85)$$

Dabei ist δ der Phasenverschiebungswinkel.

Der komplexe Modul setzt sich aus einem Real- und einem Imaginärteil zusammen.

$$G^* = G' + iG'' \quad (86)$$

Der Imaginärteil des komplexen Moduls gilt als Maß für die irreversibel von der Substanz an die Umgebung abgegebene Energie. Er charakterisiert das viskose Verhalten der Probe und wird als Verlustmodul G'' bezeichnet.

Der Realteil, auch Speichermodul G' genannt, ist ein Maß für die reversibel gespeicherte und rückgewinnbare Deformationsenergie und charakterisiert das elastische Verhalten der Substanz. Das Verhältnis zwischen dem viskosen und dem elastischen Anteil der Substanz wird durch den Verlustfaktor beschrieben. Er gibt das Verhältnis von dissipierter zu gespeicherter Energie wieder, und kann durch die Moduln, Viskositäten oder durch die Phasenverschiebung ermittelt werden:

$$f_V = \frac{G''}{G'} = \frac{\eta'}{\eta''} = \tan \delta \quad (87)$$

Idealelastisches Verhalten wird durch $\delta = 0^\circ$ ausgedrückt, da in dem Fall G' vollständig über G'' dominiert. Idealviskoses Verhalten wird durch $\delta = 90^\circ$ wiedergegeben. Hier dominiert G'' vollständig über G' .

Von entscheidender Rolle für eine erfolgreiche Interpretation rheologischer Ergebnisse ist die Kenntnis über den linear viskoelastische Bereich einer Probe (l. v. B.). Nur innerhalb dieses bestimmten Messbereichs (in Bezug auf die Deformationsamplitude) findet eine reversible Deformation unter Beibehaltung der inneren Struktur der Probe statt. Wird die Grenze des LVE-Bereichs überschritten wird die Struktur der Substanz irreversibel verändert oder gar vollständig zerstört.

In den meisten Fällen wird ein Amplitudentest (Verhalten von Speicher- und Verlustmodul mit steigenden Deformationsamplituden) zur Bestimmung des LVE-Bereichs der Probe durchgeführt. Im linearen Bereich der Probe verlaufen Speicher und Verlustmodul auf einem konstanten Plateauwert (linear). Bei Überschreiten des LVE-Bereiches kommt es dann zu einem Abfall beider Funktionen wobei die Kurve des Speichermoduls fast immer vor der Kurve des Verlustmoduls abfällt. Der γ -Wert an dem ein solcher Abfall sichtbar wird, kann als Grenzwert des LVE-Bereichs angesehen werden.

3.6.2 Rheologie an der Phasengrenze

Die mechanischen Eigenschaften fluider Phasengrenzen sind für Transport-, Mischungs- und Separationsprozesse in vielen Bereichen der Industrie, Pharmazie und Medizin von großer Bedeutung [172, 173]. Wie in der Bulkphase so kann man auch bei Grenzflächenfilmen sowohl scherrheologische als auch dehnheologische Untersuchungen durchführen. Durch solche Messungen werden der zweidimensionale Schermodul μ^* bzw. der zweidimensionale Dehnmodul E^* erhalten.

3.6.3 Scherrheologie mittels 2D Couette Geometrie

Für zweidimensionale Messungen werden Rheometer eingesetzt, die in der Literatur als „Disk Surface Viscometer“, „Blunt Knife Surface Viscometer“, „Double Knife Edge Viscometer“ oder als „Biconical Disc Interfacial Rheometer“ beschrieben werden [166, 174]. Die dabei auftretenden zweidimensionalen rheologischen Größen wie z.B. die zweidimensionale Scherviskosität hängen nur von dem Drehmoment M , der Winkelgeschwindigkeit ω des äußeren und des inneren Zylinders, sowie von deren Radien ab.

3.6.3.1 Messprinzip und Aufbau der Apparatur

Die Bestimmung der scherrheologischen Größen erfolgte mit dem deformationsgesteuerten Rheometer RFS-II der Firma Rheometrics Scientific. Das System besteht aus einem Glasbecher und einem bikonischen Messstempel. Der Glasbecher ist mit dem Drehteller verbunden. Der Messstempel wird an der Phasengrenze positioniert.

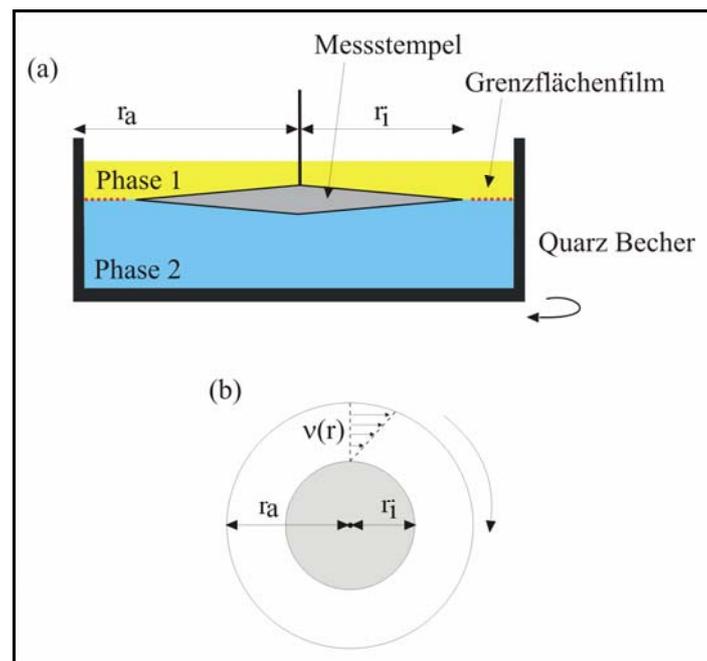


Abbildung 46: Schematische Darstellung 2D Couette Messsystem für rheologische Untersuchungen. Seitenansicht des zweidimensionalen Messsystems mit bikonischem Stempel (a) und Aufsicht des Geschwindigkeitsprofils bei Drehung des äußeren Zylinders (b).

Bei der Phase 2 handelt es sich für gewöhnlich um Wasser oder einer wässrigen Lösung. Phase 1 kann sowohl Luft als auch ein Öl sein. Zwischen Phase A und Phase B befindet sich der zu untersuchende Film. Ein Motor versetzt den unteren Teil des Messsystems in eine definierte Drehbewegung, woraufhin von der Probe ein Drehmoment am oberen Teil des Messsystems induziert wird.

Das Signal wird über einen Messwertempfänger an die Kontrolleinheit weitergeleitet. Die Umrechnung in die rheologischen Größen erfolgt mit der Software RSI Orchestrator 6.5.3. der Firma Rheometrics Scientific.

Damit eine aussagekräftige Untersuchung der Grenzschicht möglich wird, müssen die Drehmomentanteile der beiden Hauptphase deutlich geringer sein, als die der Grenzschicht. Um eine störende Meniskusbildung zu verhindern, sollte bei Verwendung eines Glasbechers die Wand des Bechers „silanisiert“ werden.^{xvii}

3.6.4 Scherrheologie mittels der Methode des Torsionspendels

Mit der Methode des Torsionspendels können (im Gegensatz zum RFS II) die scherrheologischen Eigenschaften einer Grenz- bzw. Oberfläche auch bei sehr geringen Elastizitäten und Viskositäten (bis zu $1 \mu\text{Pa}\cdot\text{m}$ bzw. $1 \mu\text{N}/\text{m}$)^{xviii} untersucht werden. Die Methode basiert auf der Dämpfung einer Torsionsschwingung eines Messkegels durch die Grenzfläche.

3.6.4.1 Messprinzip und Aufbau der Apparatur

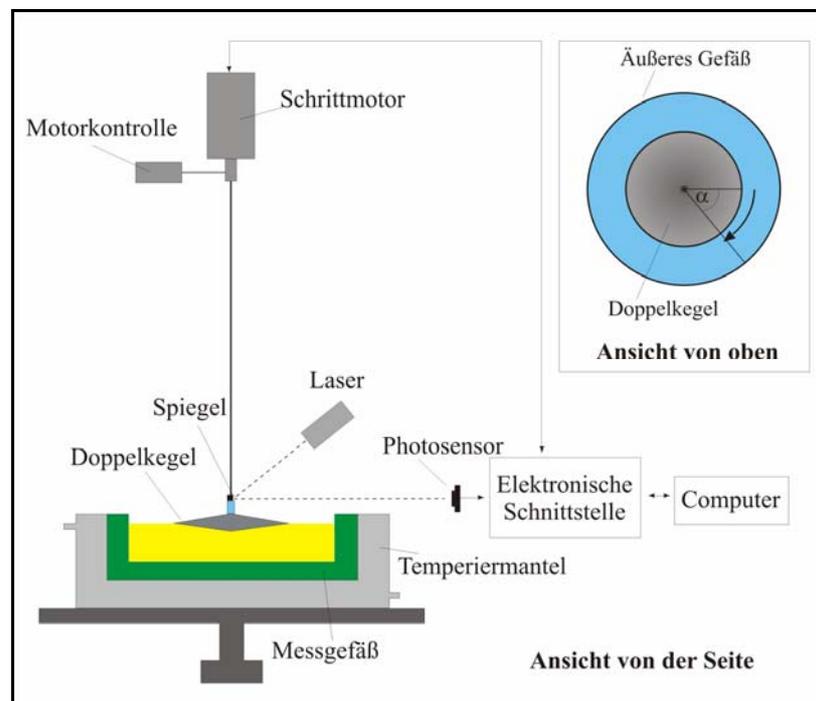


Abbildung 47: Schematische Darstellung des „Interfacial Shear Rheometer“ ISR1 der Firma Sinterface Technologies nach der Methode des Torsionspendels [175]

^{xvii} Die zu „silanisierenden“ Glasgefäße werden mit einer 5 % igen Lösung aus $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ in Hexan behandelt und anschließend mit Ethanol gespült.

^{xviii} Angabe des Herstellers: Sinterface Technologies Berlin.

Die Messeinheit besteht aus einem Messkörper (Doppelkegel), der über einen Torsionsdraht an einem Schrittmotor befestigt ist. Der Messkörper befindet sich an der Grenzfläche zwischen der wässrigen und der organischen Phase (p-Xylol) bzw. an der Wasser-Luft Oberfläche. Über den Schrittmotor und den Antriebscontroller wird das Pendel bis zu einem gewissen Winkel ($0,5-3^\circ$) ausgelenkt und dann frei schwingen gelassen. Die Schwingung des Torsionspendels wird durch den Kontakt mit der Grenzfläche gedämpft. Durch den am Messkörper angebrachten Spiegel wird das Licht eines Lasers auf einen Photosensor reflektiert. Dadurch kann die Winkelposition des Messkörpers zu jedem Zeitpunkt und mit einer Genauigkeit von $\pm 0,01^\circ$ registriert werden.

Die Software steuert den Schrittmotor, nimmt die Bewegung des Torsionspendels auf und analysiert die freie Oszillation, d.h. den Auslenkwinkel mit der Zeit. Die Empfindlichkeit der Methode kann durch die Dicke des Torsionsdrahtes variiert werden.

3.6.4.2 Auswertung

Die gedämpfte Schwingungskurve kann durch eine Sinusfunktion beschrieben werden:

$$y(t) = y_0 \exp\left(-\frac{t}{a}\right) \sin(\omega(t - t_0)) + c \quad (88)$$

Dabei ist y_0 die Amplitude der Sinusfunktion [$^\circ$], a die Abklingzeit [s], t die Zeit [s], t_0 die Phasenverzögerung [s]; c ein so genannter Offset [$^\circ$], ω die Oszillationsfrequenz [rad/s].

Unter der Annahme, dass $\alpha = a^{-1}$ [s^{-1}] ist, $\omega = \beta$ ist und φ die Phasenverschiebung [$^\circ$] beschreibt, kann Gleichung 88 umgeformt werden:

$$y(t) = y_0 \exp(-\alpha \cdot t) \sin(\beta \cdot t - \varphi) + c \quad (89)$$

Durch die Anfitting dieser Sinusfunktion an die gedämpfte Schwingungskurve werden die Parameter α und β erhalten. Daraus können dann die zweidimensionale Scherviskosität und Scherelastizität berechnet werden [176].

$$\alpha = \frac{F_r + \frac{\eta_s}{H_s}}{2 \cdot I_r} \text{ und } \beta = \sqrt{\frac{E_r + \frac{G_s}{H_s}}{I_r} - \alpha^2} \quad (90)$$

3.6.4.3 Applikationen und Einschränkungen

Ein Nachteil der Methode ist, dass lediglich alle zehn Minuten eine Messung erfolgen kann, so dass schnell ablaufende Prozesse nur in sehr aufwendigen Experimenten aufzulösen sind. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit eignet sich die Methode sehr gut zur Charakterisierung von Adsorptionsprozessen grenzflächenaktiver Substanzen. Bei der Adsorption von Polymermolekülen oder der Untersuchung von Polymerisationsprozessen an der Grenzfläche ist die Methode jedoch nur bedingt einsetzbar, da schon nach relativ kurzer Messzeit eine so starke Dämpfung eintritt, dass eine Auswertung mit den oben angegebenen Schwingungsgleichungen nicht mehr möglich ist.

Zudem ist es sehr wichtig, dass die Dämpfung der beiden Hauptphasen möglichst gering ist, so dass die Effekte der Grenzschicht deutlicher sichtbar werden. In Kombination mit dem RFS II bietet sich aber die Möglichkeit, sowohl den Beginn einer Grenzflächenpolymerisation (am Torsionspendel) als auch deren Ende (RFS II) zu untersuchen.

3.6.5 Dehnrheologie am hängenden Tropfen

Neben scherrheologischen Größen können auch dehnrheologische Größen an der Grenzfläche untersucht werden. Dazu wird die Oberflächenspannung eines hängenden Tropfens bestimmt, dessen Volumen mit einer Frequenz ν sinusförmig oszilliert. Durch die Veränderung der Oberfläche kommt es auch zu einer Änderung der Oberflächenspannung. Dies wird durch nachfolgende Gleichung beschrieben wobei der Proportionalitätsfaktor E die Gibbs-Elastizität ist.

$$d\sigma = E \cdot \frac{dA}{A} = E \cdot d \ln A \quad (91)$$

3.6.5.1 Messprinzip und Aufbau der Apparatur

Die Oszillation des Flüssigkeitstropfens wird durch die Vergrößerung bzw. Verkleinerung eines flexiblen Volumenelements erreicht. Dieses befindet sich oberhalb der Kapillare und wird mittels eines Piezo-Kristalls gestaucht bzw. gedehnt, wobei Frequenzen bis zu 5 Hz. erreicht werden können. Der Aufbau der verwendeten Apparatur ist in Abbildung 48 dargestellt.

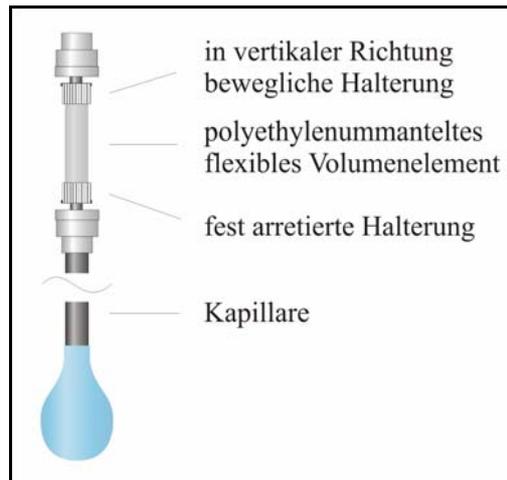


Abbildung 48: Schematische Darstellung der verwendeten Apparatur (Dataphysics) zur Erzeugung oszillierender Tropfen.

Die mit der Oszillation verbundene sinusförmige Änderung der Tropfenoberfläche $A(t)$ führt zu einem ebenfalls sinusförmigen Verlauf der Oberflächenspannung $\sigma(t)$:

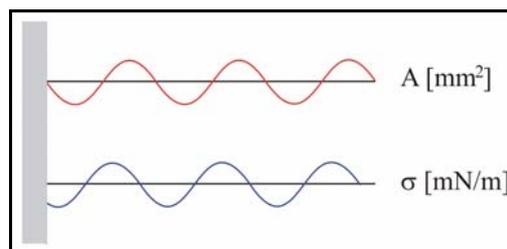


Abbildung 49: Sinusförmige Vorgabe der Flächenänderung (Deformation) und die Oberflächenspannung als Antwortfunktion.

Die Amplitude der Oberflächenspannung ist dabei proportional zur Grenzflächenelastizität.

$$A(t) = A_0 \sin(\omega t) \quad (92)$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (93)$$

mit: A_0 = Oberflächenamplitude
 σ_0 = Oberflächenspannungsamplitude
 ω = Frequenz
 δ = Phasenverschiebung

Analog zur Scherrheologie zeigt die Oberfläche rein elastisches Verhalten, wenn die Kurven von Tropfenoberfläche und Oberflächenspannung keine Phasenverschiebung aufweisen.

Einen Phasenverschiebungswinkel von $-\pi/2$ zeigt Substanzen, deren Oberfläche rein viskoses Verhalten zeigen.

Die Berechnung der Oberflächenelastizität E nach Gibbs (Gleichung 92) gilt nur für Flüssigkeitsoberflächen mit ausschließlich elastischen Eigenschaften. Weist die Flüssigkeitsoberfläche außer elastischen auch viskose Anteile auf, so muss der komplexe Oberflächendilatationsmodul E^* zur Charakterisierung herangezogen werden. Diese Größe setzt sich, wie bei den Scherversuchen, aus Speichermodul E' und Verlustmodul E'' zusammen [177].

$$E^* = E' + iE'' = E' + i\omega\eta' \quad (94)$$

3.6.6 Querkontraktionszahl

Bereits in Kapitel 2.3.1 wurde erwähnt, dass es viele Analogien zwischen den einzelnen scher- und dehnreologischen Größen gibt. Darauf soll an dieser Stelle genauer eingegangen werden.

So entspricht z.B. der Schubmodul G , definiert für Scherung, dem Dehnmodul E für eine Zugbelastung. Die Umrechnung beider Größen erfolgt über die so genannte Querkontraktionszahl μ . Sie ist definiert als das Verhältnis aus relativer Dickenänderung ($\Delta d / d$) zur relativen Längenänderung ($\Delta l / l$) durch eine äußere Krafteinwirkung.

$$\mu = -\frac{\Delta d / d}{\Delta l / l} \quad (95)$$

Für uniaxiale Beanspruchungen gilt:

$$G = \frac{E}{2(1 + \mu)} \quad (96)$$

Die Querkontraktionszahl liegt für dreidimensionale Systeme üblicherweise zwischen 0 und 0,5 [81].

Eine positive Poissonzahl bedeutet, dass eine Streckung der Membran in longitudinaler Richtung eine transversale Stauchung hervorruft.

Ein solches Verhalten wird sehr oft bei kautschukelastischen Stoffen gefunden. Durch die Deformation werden die zuvor statistisch ungeordneten Kettensegmente entknäult.

Die Orientierung in eine Vorzugsrichtung bewirkt dabei eine Schrumpfung in der dazu orthogonalen Richtung. Eine Querkontraktionszahl von Null sagt aus, dass eine longitudinale Dehnung keinen Einfluss auf die Ausdehnung in transversaler Richtung hat.

In einigen Fällen kann μ jedoch auch negative Werte annehmen, was bedeutet, dass eine Ausbreitung in beide Richtungen stattfindet. Solche Materialien werden als auxetisch bezeichnet. Beispiele dafür sind gewisse Polymerschäume, Kristalle oder Carbonfasern [178].

Auch zweidimensionale Membranen, wie die hier untersuchten Polysiloxannetzwerke, können negative Querkontraktionszahlen zeigen. Dies kann auf mikroskopisch kleine Zerknitterungen zurückgeführt werden. Bei der Dehnung wird die Membran entfaltet, was zu einer Dehnung in transversaler Richtung und so zu einer negativen Querkontraktionszahl führt [179].

Für den Spezialfall eines inkompressiblen isotropen Körper gilt:

in drei Dimensionen: $\mu = 0,5 \quad \Rightarrow E = 3G$

in zwei Dimensionen: $\mu = 1 \quad \Rightarrow E = 4G$

Bis jetzt haben wir nun den Fall der uniaxialen Dehnung betrachtet. Bei den hier durchgeführten Messungen am oszillierenden Tropfen handelt es sich jedoch um biaxiale Dehnversuche.

Für eine biaxiale Dehnung beschreibt folgende Gleichung den Zusammenhang zwischen Dehn- (E) und Scherrmodul (G).

$$E = 3 \cdot G(1 + \mu) \tag{97}$$

Da nun die Streckung in x- und y- Richtung stattfindet, ist für die Querkontraktionszahl das Verhalten der Probe in z-Richtung entscheidend.

Für einen idealen Monofilm ist die Interpretation einer Querkontraktionszahl bei einer biaxialen Dehnung deshalb schwierig, da keine Stauchung (oder Streckung) in z-Richtung möglich sein sollte. In der Realität hat die gebildete Polymerschicht jedoch eine gewisse Dicke.

Nehmen wir nun also für μ Werte von 0 bis 1 an, würde man für das Verhältnis von Dehnelastizität zu Scherelastizität eine Spanne zwischen 6 zu 1 und 3 zu 1 erhalten.

3.7 Erzeugung und Vermessung magnetischer Felder

3.7.1 Experimentierspulen 06516.01 der Firma Phywe

Es wurden zwei Magnetspulen (06516.01 der Firma Phywe) eingesetzt, die einen Gesamtwiderstand von 300Ω (Reihenschaltung beider Spulen) und eine maximal zulässige Stromstärke von $0,3 \text{ A}$ aufweisen. Daraus ergibt sich eine maximale Spannung von 90 V . Dazu wurde die Gleichspannungsquelle T4K80R1 der Firma Gossen benutzt, die eine Spannungsregelung zwischen $U_0 = 0 \text{ V}$ und 80 V erlaubt. Zur Verstärkung des wirkenden Magnetfeldes wurden zwei plane Polschuhe (ebenfalls Phywe) eingesetzt, so dass bei einem Spalt von 1 cm Magnetfelder bis zu 100 mT erreicht werden konnten.

3.7.2 Elektromagnet 06480.01 der Firma Phywe

Mit dem ebenfalls eingesetzten Elektromagnet 06480.01 lässt sich eine deutlich höhere magnetische Feldstärke erreichen. Er besteht aus zwei in Reihe geschalteter Spulen mit einem Gesamtwiderstand von $5,32 \Omega$ und einer zulässigen Stromstärke von 5 A . Es standen zwei verschieden geformte Polschuhe zur Verfügung (je ein Paar) mit denen die Spaltbreite zwischen 0 und 55 mm variiert werden konnte. Bei einer Spaltbreite von $2,5 \text{ mm}$ konnte eine maximale Feldstärke von $1,3 \text{ T}$ erreicht werden.

3.7.3 Nd-Fe-B Dauermagneten

Die eingesetzten Dauermagneten der Firma Webcraft GmbH bestanden aus einer Neodym-Eisen-Bor Legierung und besitzen Magnetfeldstärken von bis zu 500 mT . Sie standen in verschiedenen Formen und Größen zur Verfügung.

3.7.4 Feldstärkenmesser H1-4 der Firma MAGMESS

Wird ein Strom durchflossener Leiter (z. B. eine dünne Kupferfolie) in einem senkrecht zur Stromrichtung wirkenden Magnetfeld eingespannt, tritt senkrecht zur Folienrichtung (und senkrecht zum Magnetfeld) an zwei gegenüberliegenden Kontaktstellen (P_1 und P_2) eine Querspannung auf [123]. Das Auftreten dieser Querspannung wird als Hall-Effekt bezeichnet, entsprechende Geräte nennt man Hall-Sonden.

In dieser Arbeit wurde der Feldstärkenmesser H1-4 mit der Transversalsonde HS-T 301 der Firma MADMESS eingesetzt. Dies ermöglichte die Messung magnetischer Feldstärken unter 0,1 mT mit einer Genauigkeit von 0,01 mT. Die maximal messbare Feldstärke beträgt 2 T.

3.7.5 Abstandsabhängigkeit der Feldstärke

Die Größe des magnetischen Feldes hängt entscheidend vom Abstand h der Polschuhe von der Probe ab. Die Abstandsabhängigkeit der Magnetfeldstärke wurde exemplarisch für einen Dauermagneten mit Hilfe einer Hall-Sonde vermessen. Es ergibt sich eine $1/R$ -Abhängigkeit, wie in der nachfolgenden Abbildung dargestellt.

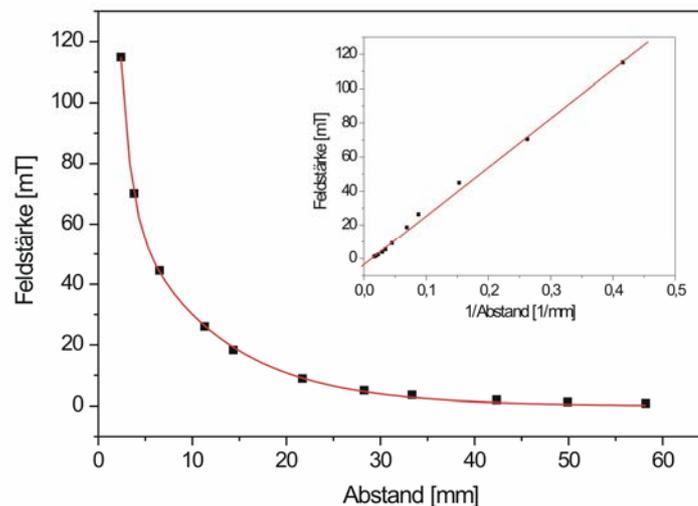


Abbildung 50: Abhängigkeit der Magnetfeldstärke eines Dauermagneten vom Abstand zum Pol des Magneten.

Während der einzelnen Messungen muss deshalb der Abstand der Magneten von der Probe möglichst konstant gehalten werden. Für die jeweils gewählten Abstände zwischen Probe und Elektromagnet wurde die Feldstärke am Ort der Probe mit einer Hall-Sonde bestimmt. Die einzelnen Werte sind an den entsprechenden Stellen angegeben.

4 Untersuchte Systeme

4.1 Molekulare Klammern und Pinzetten

In der Arbeitsgruppe von Professor KLÄRNER an der Universität Duisburg-Essen werden spezielle nicht cyclische Rezeptoren synthetisiert und auf Ihre Rezeptoreigenschaft hin untersucht [180, 181, 190-206]. Solche synthetischen Rezeptoren mit molekularen Nischen oder Hohlräumen dienen als einfache Modelle für kompliziertere biologische Systeme, wie sie beispielsweise bei der molekularen Erkennung von Substraten in enzymatischen Prozessen eine Rolle spielen [182]. Die molekularen Klammern und Pinzetten eignen sich aufgrund ihrer rigiden Struktur und ihrer elektronischen Eigenschaften hervorragend als Rezeptoren für elektronenarme Aromate.

4.1.1 Entwicklung molekularer Klammern

Die Synthese von Wirtmoleküle, die eine optimale Präorganisation der Bindungsstellen sowie eine günstige sterische Konfiguration zur Aufnahme von Gästen besitzen ist schon seit Jahren Gegenstand der Forschung [183, 184, 185]. WHITLOCK *et al.* stellten einen Wirttyp vor, bei dem ein Molekül zwei Bindungsstellen anbietet, die von einem Spacer in einem definierten Abstand gehalten und fixiert werden. Das von ihm als molekulare Pinzette bezeichnete Molekül konnte so einen Gast *sandwich-artig* umschließen [186].

Das Problem der freien Rotation der beiden Seitenwände wurde bei den Systemen von Zimmerman *et al.* durch eine entsprechende Präorganisation verhindert [187].

Die Gruppe um Nolte synthetisierte eine Familie von Pinzetten und molekularen „Körben“ auf Basis von Glykoluril [188,189]. Dieses Molekül besitzt eine konkave Geometrie und ist damit eine gute Grundlage für größere Moleküle, die einen Hohlraum aufweisen.

Vor etwa 10 Jahren stellten Klärner *et al.* eine neue Klasse von Pinzetten vor [190]. Im Vergleich mit analogen Makrozyklen, die bereits zwei Jahre vorher beschrieben wurden [191], erlauben die Pinzetten ein ausführlicheres Gast-Portfolio, weil sie nach unten offen sind. Zusätzlich können sie sich aufgrund einer erstaunlichen Flexibilität ihrer Seitenwände besser an die Geometrie ihrer Gäste anpassen. Später wurden auf Basis der gleichen Spacer-Einheit noch molekulare Klammern entwickelt [192, 193].

Entgegen der sonst üblichen Bezeichnungsweise bevorzugt Klärner die Bezeichnung Pinzette für ein Molekül, das die Fähigkeit besitzt um den Gast herum zu greifen. Moleküle mit geraden Seitenwänden werden hingegen als Klammer bezeichnet. Diese Nomenklatur wird im Folgenden beibehalten. Die Klammer besitzt im Gegensatz zu den meisten Makrozyklen eine ausgeprägte Selektivität bezüglich der Substrattopologie, da sie zwischen planaren und kugelförmigen Gästen unterscheiden kann. Letztere werden in der schlanken Klammer aus sterischen Gründen nicht eingeschlossen [190, 192]. Weil viele Pinzetten und Klammern aus denselben Grundbausteinen (Benzol, Naphthalin und Norbonadien) aufgebaut werden, kann man ihre Synthese auch als molekulares „Lego“ bezeichnen. Durch Variation des Spacers oder der Seitenwände kann dadurch die Geometrie des Rezeptors optimal auf den Gast angepasst werden. Damit bieten die Pinzetten und Klammern vielfältige und einzigartige Möglichkeiten.

Mit den von SCHRADER et al. eingeführten Phosphonat-Substituenten^{xix} (siehe Abbildung 51) wurde es zum ersten Mal möglich Studien in Wasser durchzuführen [194, 195]. In protischen Lösungsmitteln wird die Bindung von Gästen meist noch effektiver, da die π -Wechselwirkungen häufig mit dem hydrophoben Effekt gepaart sind. Gleichzeitig bieten wasserlösliche Rezeptoren den Vorteil mehr über biologische Vorgänge lernen zu können und eine bessere Vergleichbarkeit von künstlichen Systemen mit biologischen Systemen zu gewährleisten.

^{xix} Neben Phosphonat-Resten wurden von Schrader et al. auch Phosphat-Reste verwendet. Da diese Moleküle hier aber nicht untersucht wurden, soll an dieser Stelle nicht weiter auf sie eingegangen werden.

4.1.2 Strukturen der untersuchten molekularen Rezeptoren und Gastmoleküle

Von mir wurden sowohl verschiedene Formen des Grundgerüsts (Pinzette oder Klammer, Benzol- oder Naphthalinspacer), als auch verschiedene polare Gruppen (Acetat-, Essigsäureethylester-, Phenylisocyanat-, Essigsäure- und Phosphonat-) untersucht. Die allgemeinen Strukturen sind in der nachfolgenden Abbildung 51 zusammengefasst.

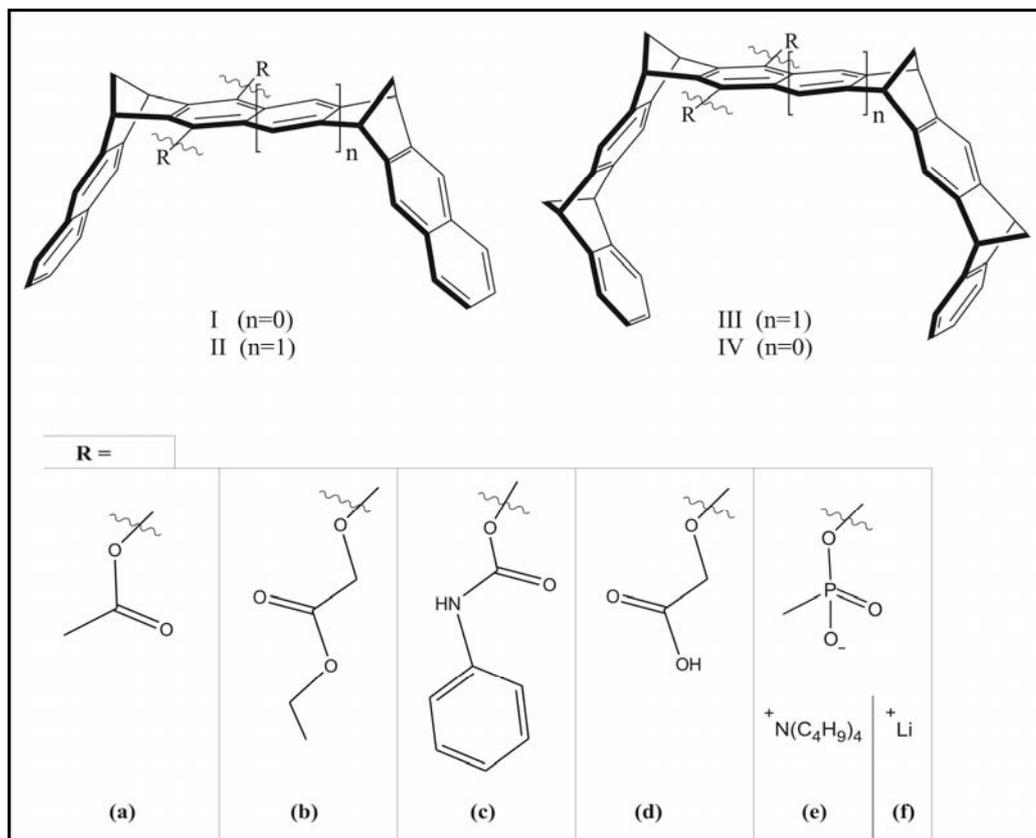


Abbildung 51: Schematische Darstellung der untersuchten Pinzetten (III und IV) und Klammern (I und II) und der verschiedenen Substituenten (Acetat-(a), Essigsäureethylester-(b), Phenylisocyanat-(c), Essigsäure-(d) und Phosphonat-(e und f) für die Benzo-Klammer I.

Als Gastmolekül wurde Tetracyanobenzol (TCNB) (für organische Lösungsmittel) und N-Methylnicotinamid (für Wasser) eingesetzt. Ihre Strukturen sind in Abbildung 56 dargestellt.

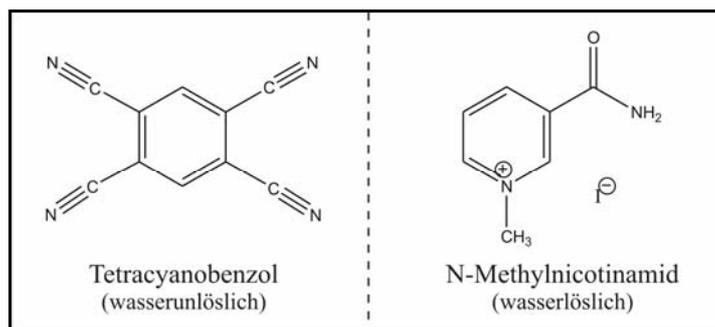


Abbildung 52: Schematische Darstellung der eingesetzten Gastmoleküle.

4.1.3 Rezeptoreigenschaften der molekularen Klammern und Pinzetten

Die Klammer und Pinzetten der Klärner-Gruppe (Abbildung 51) stellten sich als gute Rezeptoren für eine Vielzahl elektronenarme Aromaten heraus [196,197]. Die Bindung erfolgt dabei über disperse Wechselwirkungen, wie z.B. π - π -, CH- π - und Kation- π -Wechselwirkungen [198,199]. Damit diese Wechselwirkungen möglichst effektiv sind, sollte der maximale Abstand der Seitenarmen zwischen 0,64 und 0,70 nm liegen [200]. Aus den Abmessungen der Klammern und Pinzetten (siehe dazu Abbildung 62 in Abschnitt 5.1.1.3) folgt, dass es zu einer Kontraktion der Kavität kommen muss, damit eine optimale Bindung des Gastes möglich wird [131,201]. Semiempirische Rechnungen nach der PM3-Methode und MMFF94-Kraftfeldrechnungen [202] an der molekularen Klammer I zeigten, dass für die Kontraktion der Kavität von 1 nm auf 0,75 nm (gemessen an den terminalen C-C Bindungen) nur etwa 1,6 bis 2,5 kcal/mol aufgebracht werden muss [198, 201].

In organische Lösungsmittel (z.B. Chloroform) wurden verschiedene aromatische Grundgerüststrukturen sowie verschiedene Seitenketten (-R) auf ihre Fähigkeit zur Gast-Komplexierung hin untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass Reste wie -OH, -OAc und -OCONHPh den Gasteinschluss begünstigen, während -OMe-Reste die Bindung negativ beeinflussen. Ursache ist weniger eine Änderung des elektrostatischen Oberflächenpotentials, sondern vielmehr die unterschiedlichen Größen und Konformationen der Substituenten [181, 203]. Die -OMe Reste bevorzugen eine *syn*-Anordnung zu dem Grundgerüst der Pinzette und blockieren damit die Kavität.

Der Vergleich verschiedener Grundgerüste (Klammern oder Pinzetten, bzw. Benzol oder Naphthalin als Spacermolekül) zeigten, dass die Benzo-Klammern (Ia) die schwächsten Komplexe mit 1,2,4,5-Tetracyanobenzol (TCNB) bilden. Die Naphtho-Pinzette (III) bildete hingegen die mit Abstand stärksten Komplexe. Tabelle 5 gibt einen Überblick über die entsprechenden Komplexbildungskonstanten für verschiedene in dieser Arbeit relevante Komplexe mit TCNB. Sie wurde mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie und der spektrofluorimetrischen Titration ermittelt. Für eine genaue Beschreibung dieser Messungen sei auf diverse Doktorarbeiten aus dem Arbeitskreis von Professor Klärner verwiesen [201,204].

Tabelle 5: Komplexbildungskonstante für einige der hier untersuchten Klammern und –Pinzetten mit TCNB. Die entsprechenden Strukturformeln siehe Abbildung 51 dargestellt [205].

Molekül	K_a [M^{-1}]	Molekül	K_a [M^{-1}]
Ia	140 ± 14	IIa	555 ± 56
Ib	< 5	IIIa	$7.3 \cdot 10^5$
Ic	558	IVa	$\geq 10^3$

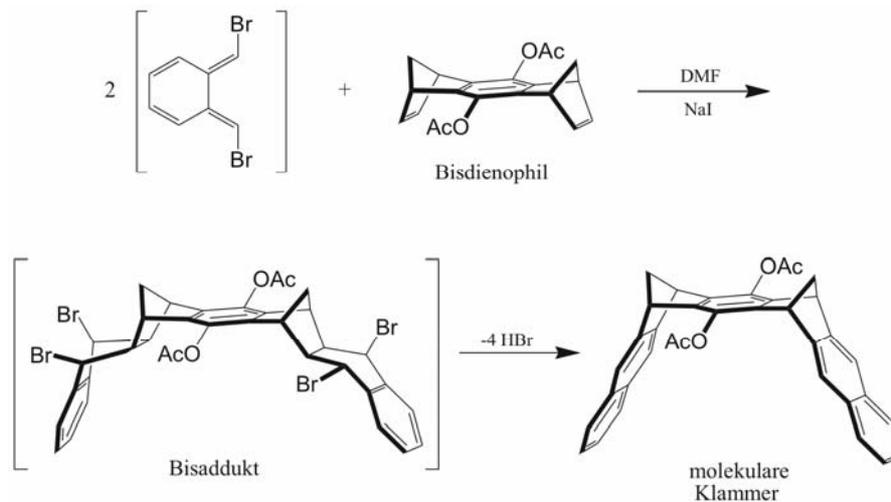
Die Komplexbildungskonstante für den Komplex zwischen TCNB und der Benzopinzette IVa (TCNB@IVa), ist bis jetzt nicht exakt bekannt. Durch einen Vergleich mit den Assoziationskonstanten für die Gäste *p*-Dicyanobenzol und 7,7,8,8-Tetracyano-*p*-chinodimethan (TCNQ) mit der Naphthalin-Pinzette II und Benzol-Pinzette IV, kann der K_a -Wert abgeschätzt werden. Für diese Komplexe zeigte die Benzol-Pinzette eine um den Faktor 10 bis 100 geringe Assoziationskonstante wie die Naphthalin Pinzette, sodass man für den Komplex TCNB@IV ein $K_a \geq 10^3 M^{-1}$ erwarten kann [190, 205].

Die Pinzette mit Naphthalin-Spacer (III) eignet sich somit, aufgrund ihrer starken Komplexierung am besten für vertiefende Untersuchungen. Zudem tritt bei der Bindung von TCNB durch die molekulare Pinzette III eine komplexinduzierte Lumineszenz auf, was den Einsatz dieser Pinzette als molekularen Sensor besonders interessant macht. Ursache für die Fluoreszenz ist eine *Charge-Transfer*-Wechselwirkung zwischen der Pinzette III und dem Gast (TCNB) [206,207].

4.1.4 Syntheseprinzip der untersuchten molekularen Klammern und Pinzetten

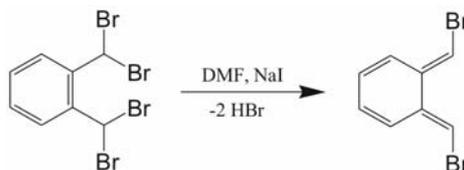
Die Synthese der jeweiligen Klammern und Pinzetten wurde von den Mitarbeitern des Arbeitskreises Klärner an der Universität Essen durchgeführt. Die genauen Mechanismen und Synthesevorschriften finden sich in zahlreichen Veröffentlichungen der letzten Jahre [201, 204, 208]. An dieser Stelle soll nur ein vereinfachtes Syntheseprinzip dieser Molekülklasse am Beispiel der molekularen Klammer I vorgestellt werden.

Die finale Reaktion bei der Synthese der molekularen Klammern ist die Diels-Alder-Reaktion des Bisdienophils (hier am Beispiel mit OAc Resten) und zwei Moläquivalenten eines Dibrom-*o*-chinodimethan-Intermediates:



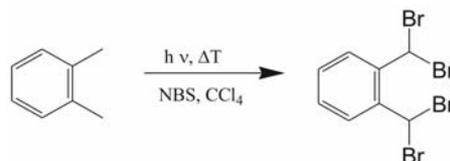
Das dabei gebildete Bisaddukt reagiert durch die spontane Eliminierung von 4 HBr zu dem entsprechenden Endprodukt. Bei den Resten R1 und R2 des Bisdienophils handelt es sich für gewöhnlich um Acetat-Gruppen, die erst nach erfolgter Synthese der molekularen Klammer durch entsprechend andere Reste substituiert werden.

Das Dibrom-*o*-chinodimethan bildet sich intermediär (im gleichen Reaktionsschritt) aus einem $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrabrom-*o*-xylol-Derivat:



- Synthese des $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrabrom-*o*-xylol

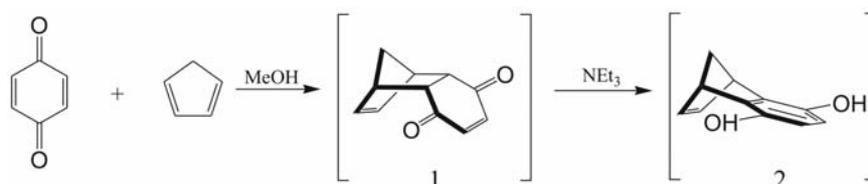
Die $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrabrom-*o*-xylol-Verbindungen wird durch eine photochemische Bromierung (in Tetrachlorkohlenstoff) mit NBS aus einem geeigneten *o*-Xylol-Derivat hergestellt.



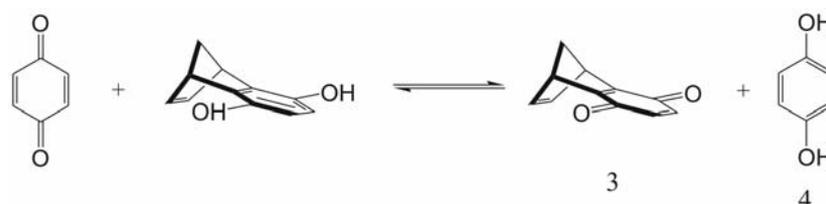
Dabei verläuft die Erstsitution eines Wasserstoffatoms einer Methyl-Gruppe durch ein Bromatom relativ schnell. Stark elektronenziehende Substituenten verlangsamen oder verhindern jedoch die Zweitsubstitution an einer benzylicsen Methyl-Gruppe.

- Synthese des Bisdienophils

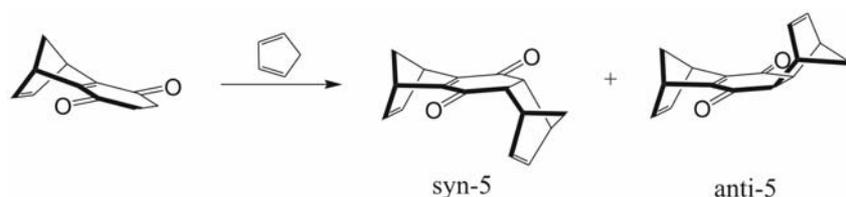
Die Synthese der, zum Aufbau der molekularen Klammern benötigten Bisdienophile geht auf Benkhoff [191] zurück und wurde von Panitzky [201] weiterentwickelt. Die Synthese startet mit der Addition von 1,3-Cyclopentadien an p-Benzochinon in Methanol unter Bildung des Endions (1). Dieses wird durch partielles Einengen der Reaktionslösung in Form hellgelber Kristalle isoliert, in Methanol erneut gelöst und durch Zusatz katalytischer Mengen Triethylamin zum Hydrochinon (2) enolisiert.



Nach der Substitution von Methanol durch Chloroform, findet die weitere Reaktion zum Zwischenprodukt (3) durch die Zugabe von p-Benzochinon statt. Das Gleichgewicht liegt weit auf der Seite des Produktes, da das entstehende Hydrochinon (4) in Chloroform nur gering löslich ist und ausfällt.

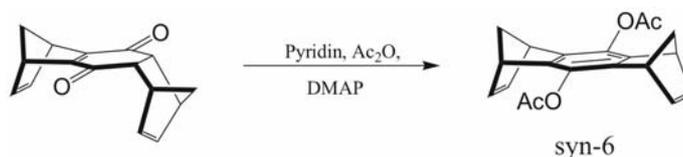


Nach erneuter Addition von 1,3-Cyclopentadien wird ein Gemisch der Endione (syn-5) und (anti-5) erhalten.



Das syn-Produkt konnte dabei gegenüber dem anti-Produkt deutlich angereichert werden und durch fraktionierende Kristallisation aus Methanol isolieren werden.

Der letzte Schritt der Bildung des Bisdienophils (syn-6) erfolgte wie in der von J. Benkhoff beschriebenen Synthese [191].



4.1.5 Wasserlösliche molekularen Klammern und Pinzetten

Bis vor einigen Jahren waren alle Pinzetten und Klammern nur in organischen Lösungsmitteln löslich. Mit den wasserlöslichen Klammern von Schrader et al. [195] wurde es möglich die biologisch sehr wichtigen *N*-Alkylpyridinium-Salze (wie das hier eingesetzte *N*-Methylnicotinamid) zu komplexieren. Ein biologisch äußerst wichtiger Vertreter dieser Verbindungsklasse ist das NAD^+ , was von einem Großteil aller an Redoxprozessen beteiligten Enzymen, als Cofaktor, benötigt wird [208, 209]. In Enzymen befindet sich NAD^+ häufig in der so genannten Rossmann- Falte, wobei sowohl die Adenin-, als auch die Nikotinamid-Gruppe durch hydrophobe Wechselwirkungen und disperse Kräfte in einer hydrophoben Tasche gehalten werden [210, 211]. Eine effiziente und selektive molekulare Erkennung dieser biologisch wichtigen Verbindungsklasse durch synthetische Rezeptormoleküle eröffnet die Möglichkeit zur Änderung des Redoxpotentials von NAD^+ , dessen Anbindung an synthetische Enzyme und damit zur Beeinflussung von Coenzym vermittelten Redoxprozessen [212].

4.1.6 Molekulare Klammern und Pinzetten an Grenzflächen

Der Prozess der molekularen Erkennung wird normalerweise in organischen oder wässrigen Lösungsmitteln untersucht. Die Entwicklung eines chemischen Sensors für biologisch relevante elektronenarme Moleküle (wie z.B. NAD^+) bedarf jedoch der Fixierung der Rezeptoren auf einen festen Träger. Zudem muss eine eindeutige Signalerkennung an der Grenzfläche ermöglicht werden. Durch den Einbau polare Substituenten erhalten die molekularen Klammern und Pinzetten amphiphile Eigenschaften und bilden monomolekulare Filme an flüssigen Grenzflächen [75, 131]. Die molekularen Klammern und Pinzetten mit Phosphonat-Resten sind wasserlöslich und bilden Gibbs-Filme. Alle anderen hier untersuchten Klammern und Pinzetten (siehe Abbildung 51) sind schwer- bis gar nicht in Wasser löslich [213] und bilden somit Langmuir-Filme. Eine der Fragestellung war nun, wie sich die molekularen Klammern auf der Oberfläche Orientieren und ob ihre Rezeptoreigenschaften auch an der Grenzfläche beibehalten werden. Dazu wurden Methoden entwickelt, die eine Unterscheidung zwischen reinem Rezeptor und entsprechenden Komplex an der Grenzfläche ermöglichen. Zur Beschichtung fester Träger wurde in dieser Arbeit die Langmuir-Blodgett Technik eingesetzt. Auch hier war von großem Interesse, eine Methode zu finden mit der zwischen Rezeptor und Komplex unterschieden werden kann.

4.2 Ferrofluide

Bei Magnetofluiden handelt es sich um Suspensionen remanent magnetisierte ferri- oder ferromagnetische Festkörperteilchen im Nanometerbereich, die sich durch ihre freie Drehbarkeit in einer Flüssigkeit phänomenologisch wie Paramagnetika verhalten [214]. Werden Eisenoxide (Magnetit oder Maghemit) als ferromagnetische Teilchen verwendet, spricht man von Ferrofluiden.

Noch zu Beginn der 60 Jahre wurde davon ausgegangen, dass es keine flüssigen Magnete geben sollte, da die dafür notwendige langreichweitige Korrelation der magnetischen Momente offenbar im flüssigen Zustand nicht ausgebildet werden kann [215]. Erstmals 1965 gelang es PABELL stabile kolloidale Suspensionen ferromagnetischer Teilchen im Nanometerbereich herzustellen, die magnetische Eigenschaften eines Ferromagnetikums mit den makroskopischen Eigenschaften einer Flüssigkeit vereinten [216, 217].

Die magnetischen Flüssigkeiten, wurden in den nachfolgenden Jahren von ROSENSWEIG [218] weiterentwickelt und finden heute in unterschiedlichsten Bereichen der Industrie z. B. in Dichtungen, zur Kühlung, in der Sensortechnik oder zur Separation ihre Anwendung.

4.2.1 Struktur der Ferrofluide

4.2.1.1 Magnetisches Kernmaterial

Als magnetisches Kernmaterial sind ferri- und ferromagnetische Metalle und Metalllegierungen geeignet. Das am häufigsten eingesetzte Material ist Magnetit (Fe_3O_4), aber auch Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) und spezielle Co-Ni Legierungen werden eingesetzt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde Magnetit und Maghemit eingesetzt, die ähnliche physikalische Eigenschaften besitzen. Ihre Kristallstruktur entspricht der von inversen Spinellen. Die Struktur von Magnetit kann nach der allgemeinen Formel für Spinelle AB_2O_4 als $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}]\text{O}_4$ geschrieben werden. Dabei sind 1/3 der Eisenionen (Fe^{3+} -Ionen) tetraedrisch und 2/3 der Eisenionen (Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen im Verhältnis 1:1) oktaedrisch vom Sauerstoff koordiniert, was gerade invers zum normalen Spinell ist [219, 220]. Maghemit leitet sich von der Struktur des Magnetits ab. Da nun alle Eisenionen dreiwertig sind, werden die Oktaederplätze nicht besetzt.

4.2.1.2 Stabilisierung

In wässrigen Systemen besitzen die unstabilierten Nanopartikel eine Hydroxylgruppen funktionalisierte Eisenoxid-Oberfläche [220]. Aufgrund dieser amphoteren Hydroxylgruppen weisen die Nanopartikel abhängig vom pH-Wert positive, negative oder neutrale Oberflächenladung auf, wodurch eine Stabilisierung der Kolloide durch elektrostatische Abstoßung möglich ist [221, 222].

In der Regel sind die einzelnen Kolloide aber durch eine Hüllschicht vor Koaleszenz geschützt. An die Stoffe der Hüllschicht werden besondere Anforderungen gestellt. Sie sollten amphiphile Eigenschaften aufweisen, damit sie an der polaren Eisenoxid-Oberfläche adsorbieren. So werden meist Fettsäuren, Phosphorsäure-Derivate, Polymer-Amine, Siloxane, oder Polymere eingesetzt [215, 223]. Für ein typisches Ferrofluid ist der formale Aufbau in Abbildung 53 dargestellt.

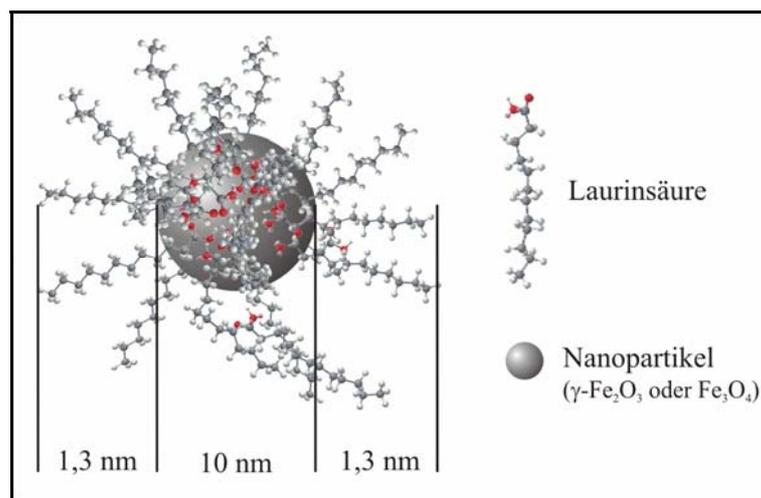


Abbildung 53: Schema eines ferromagnetischen Nanopartikel mit einfacher Adsorptionsschicht einer Fettsäure [214]

Die äußere Struktur der Hüllschicht richtet sich im Wesentlichen nach der Art des äußeren Lösungsmittels. Für medizinische Applikationen werden, in Bezug auf Stabilität unter physiologischen Bedingungen, Toxizität und Abbaubarkeit, spezielle Anforderungen an die Hüllschicht gestellt. Zum jetzigen Zeitpunkt werden meist Beschichtungen wie Dextran (Ferridex®) oder Carboxydextran (Resovist®) eingesetzt. Es gibt aber auch eine Reihe weitere Substanzen, wie Albumin [224], Stärke [225], Citrat [226] oder Liposome [227], die als Umhüllung eingesetzt werden können.

4.2.2 Stabilität von Ferrofluiden

4.2.2.1 Einfluss der Partikelgröße

Der geringe Durchmesser der Teilchen bewirkt, dass Ihre kinetische Energie größer ist, als die auf sie wirkende potentielle Energie im Gravitationsfeld oder die magnetische Wechselwirkung zwischen den Teilchen [215]. Dies verhindert, dass sich die Teilchen weder im Schwerfeld noch in Gegenwart äußerer Magnetfelder absetzen.

Das Verhältnis von thermischer Energie (E_t) zur magnetischen Energie (E_m) eines solchen Teilchens beträgt:

$$\frac{E_t}{E_m} = \frac{k \cdot T}{\mu_0 \cdot M_d \cdot H \cdot V} \quad (98)$$

M_d ist die Magnetisierung des Teilchens, H das magnetische Feld, V das Teilchenvolumen und μ_0 die magnetische Feldkonstante. Für das Volumen bzw. den Radius, ab dem die Teilchen gegen die *Bewegung im inhomogenen Magnetfeld* geschützt sind, gilt demnach:

$$R_{\max} \leq \frac{1}{2} \left(\frac{6 \cdot k \cdot T}{\pi \cdot \mu_0 \cdot M_d \cdot H} \right)^{1/3} \quad (99)$$

In ähnlicher Weise verhält es sich mit der *Sedimentation im Gravitationsfeld*. Für das Verhältnis aus thermischer und Gravitationsenergie gilt:

$$\frac{E_t}{E_g} = \frac{k \cdot T}{\Delta\rho \cdot g \cdot \Delta h \cdot V} \quad (27)$$

Dabei ist $\Delta\rho$ der Dichteunterschied zwischen den Teilchen und der Trägerflüssigkeit, g die Erdbeschleunigung, und Δh die Höhe der Probe. Entsprechend gilt für den maximalen Radius der Teilchen:

$$R_{\max} \leq \left(\frac{3 \cdot k \cdot T}{4\pi \cdot \Delta\rho \cdot g \cdot \Delta h} \right)^{1/3} \quad (100)$$

4.2.2.2 Einfluss von Temperatur, Sauerstoff und Wasser

Bei der Herstellung der Nanopartikel durch basische Fällung entstehen leicht Gemische von Magnetit und Maghemit.^{xx} Zudem kommt es durch Oxidation zu einer Umwandlung von Magnetit zum metastabilen Maghemit, wodurch die ferromagnetischen Eigenschaften der Nanopartikel jedoch nur geringfügig verringert werden [228]. Bei höheren Temperaturen (ab 200 °C) kann es jedoch auch zur Bildung des thermodynamisch stabilen Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) kommen, das nur noch sehr schwach ferromagnetisch ist [228].

4.2.3 Eigenschaften der Ferrofluide

4.2.3.1 Viskose Eigenschaften von Ferrofluiden

Eine besondere Eigenschaft der Ferrofluide ist die Abhängigkeit der Viskosität von der magnetischen Feldstärke eines äußeren Feldes.

So verhalten sich Ferrofluide in Abwesenheit von magnetischen Feldern phänomenologisch wie die entsprechenden Trägerflüssigkeiten. Beim Anlegen eines Magnetfeldes lagern sich die Feststoffteilchen zu langen Ketten zusammen, wodurch sie sich nur noch eingeschränkt bewegen können. Dies erklärt die Erhöhung der Viskosität von Ferrofluiden durch ein magnetisches Feld. Die zusätzlich dazu auftretende Richtungsabhängigkeit der Viskosität (Anisotropie) wird dadurch verursacht, dass ein Verschieben der einzelnen Ketten entlang der Längsachse, d.h. parallel zu den Feldlinien deutlich leichter stattfinden kann, als entlang der Querachse, d.h. senkrecht zu den Feldlinien [229].

4.2.3.2 Magnetische Eigenschaften

Das magnetische Verhalten von Ferrofluiden wird in der Literatur als Superparamagnetismus bezeichnet [214-216]. Unterhalb einer kritischen Größe (bei Magnetit ca. 20 nm) ist jedes Teilchen in einem Ferrofluid so groß wie ein Weisscher Bereich, so dass alle magnetischen Momente in den einzelnen Teilchen parallel angeordnet sind. Aufgrund der Brownschen Molekularbewegung können die ferromagnetischen Teilchen durch Drehung ähnlich leicht wie paramagnetische Atome in einem Festkörper, die Richtung ihrer Magnetisierung ändern. Dabei besitzen sie jedoch weitaus größere magnetische Momente μ_m als einzelne Atome [230]. Nimmt man einen Radius von 10 nm an enthält jedes dieser Teilchen etwa 10^5 spontan magnetisierte Spinnmomente.

^{xx} Dies gilt besonders bei Verunreinigungen und ungenauen stöchiometrischen Verhältnissen der Eisenionen.

- Magnetisierung

Beim Einschalten eines Magnetfeldes drehen sich die Teilchen in der Flüssigkeit parallel zu der Feldlinie und es resultieren ferromagnetische Eigenschaften. Nach dem Ausschalten des Feldes kommt es schnell zu einer regellosen Einstellung der magnetischen Momente und die Flüssigkeit zeigt erneut paramagnetische Eigenschaften (Abbildung 54a).

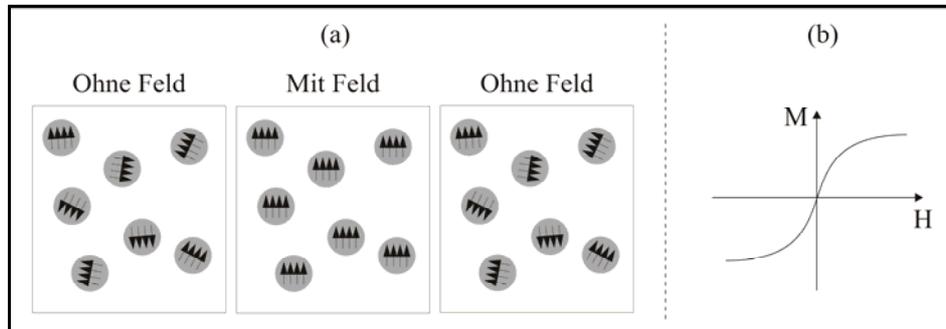


Abbildung 54: (a) Wirkung der Brownschen Molekularbewegung (thermische Energie) und eines äußeren Magnetfeldes auf die Orientierung einzelner magnetischer Nanopartikel in einer Trägerflüssigkeit. (b) Magnetisierungskurve einer magnetischen Flüssigkeit. Es sind keine Hysterese-Effekte zu beobachten.

Folglich ist bei dem Magnetisierungs- und Ummagnetisierungsvorgang keine Hystereseschleife zu beobachten (Abbildung 54b).

- Rosensweiginstabilität

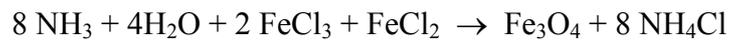
Oberhalb bestimmter Feldstärken zeigen Ferrofluide keine glatten Grenzflächen, sondern es entstehen charakteristische neue Formen. Diese sogenannte Stachelinstabilität wurde 1966 von Rosensweig entdeckt und entsteht durch das Zusammenwirken von magnetischen Kräften, der Gravitationskraft und der Oberflächenspannung [231,232]. Die von Rosensweig ermittelte Gleichung lautet:

$$\sigma = \frac{\partial F_n}{\partial A} = \mu_0 \int_0^H M dH + \frac{\mu_0}{2} M_n^2 \quad (101)$$

Nach dieser Gleichung erfährt ein Magnetofluid aufgrund eines äußeren magnetischen Feldes H eine Kraftwirkung an seiner Oberfläche, die gegen die Oberflächenspannung σ der Flüssigkeit gerichtet ist. Mit wachsender Feldstärke werden die ausgebildeten Stacheln immer länger, wodurch die magnetische Gesamtenergie abnimmt. Gleichzeitig nimmt die Oberflächenenergie mit größer werdenden Stacheln zu. Somit bildet sich für jede Feldstärke ein Gleichgewicht zwischen Oberflächenspannung und der magnetischen Gesamtenergie. Je nach Partikelkonzentration kann die Stachelinstabilität bereits bei einem Feld von etwa 0,03 T beobachtet werden.

4.2.4 Herstellung von Ferrofluiden

Die beiden wichtigsten Kriterien, die man bei der Herstellung von Ferrofluiden beachten muss, sind die Größe der magnetischen Teilchen und die Verhinderung ihrer Koagulation in dem gewählten Lösungsmittel [232, 233]. Das für Laborsynthesen einfachste und auch gebräuchlichste Verfahren ist die Herstellung durch eine Fällungsreaktion aus einer Eisensalzlösung. Als Beispiel sei hier die Fällung von Magnetit aus einer wässrigen Eisen(II)-Eisen(III)chlorid Lösung mittels Ammoniak aufgeführt.



Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Fe_3O_4 -Ferrofluide sowohl auf Wasserbasis als auch auf Ölbasis hergestellt. Die Stabilisierung wurde in beiden Synthesen durch Mono- bzw. Doppelschichten von Laurinsäure erreicht. Daneben wurden einzelne Versuche auch mit wässrigen $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Ferrofluiden durchgeführt. Diese benötigen keine sterische Stabilisierung, sondern sind elektrostatisch stabilisiert.

4.2.4.1 Laurinsäure stabilisierte Ferrofluide auf Wasserbasis [233]

In einem 100 mL Becherglas werden 24 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 12g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 33 ml Wasser gelöst. Dies entspricht einem $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Ausgangsstoffverhältnis von 3/2. Innerhalb von ca. 5 Minuten werden unter starkem Rühren 50 mL einer 56 %igen NH_3 -Lösung zugetropft und der Ansatz weitere 5 Minuten gerührt. Nachdem sich das Magnetit durch einen Dauermagneten am Boden des Becherglases abgesetzt hat, wird der Überstand dekantiert und der Rückstand mit 50 mL 1,3%iger NH_3 -Lösung chloridfrei gewaschen.

Diese Prozedur wird 5-mal wiederholt. Zu 50 ml der Partikelsuspension wird 4 g Laurinsäure gegeben und diese dann für 5 Minuten auf 90°C erwärmt. Anschließend wird die Suspension in einem Ultraschallbad für 15 Minuten dispergiert. Nach dem Abkühlen wird das Gemisch mit einem Dauermagneten von nicht dispergierten Anteilen getrennt. Die überstehende schwarze Suspension enthält nun stabilisierte Magnetitpartikel mit einer mittleren Teilchengröße von 8-25 nm. Der Feststoffanteil der erhaltenen Lösung beträgt ca. 58 mg/mL.

4.2.4.2 Elektrostatisch stabilisierte Ferrofluide auf Wasserbasis [234]

8,6 mL, 0,37 N HCl-Lösung werden mittels eines Argonstroms (30 min) entgast. In dieser Lösung werden 2,86 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and 1,00 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ aufgelöst. Die erhaltene Lösung wird innerhalb von 30 Minuten unter starkem Rühren in 100 mL einer 1,5 N NaOH-Lösung zugetropft. Die sich bildende Fällung wird auf einem Magneten abgesetzt und die überstehende Lösung dekantiert. Der Rückstand wird 3-mal mit 250 ml Wasser gewaschen, wobei die jeweilige Dekantierung nach 10 minütiger Zentrifugation erfolgte. Nach Zugabe von 150 ml einer 0,01 N HCl-Lösung, Redispergierung des Feststoffes mittels Ultraschall (10 Minuten) und erneutem Zentrifugieren erhält man als überstehende Lösung eine klare Suspension magnetischer $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanopartikel. Der Feststoffanteil betrug ca. 0,7 mg/ml. Die elektrosatische Stabilisierung wird dadurch gewährleistet, dass die Nanopartikel in der schwach sauren Lösung (pH 4-5) ein positives Zetapotential besitzen. Eine exemplarische Messung ergab einen Wert von ca. + 44 mV.

4.2.4.3 Laurinsäure stabilisierte Ferrofluide auf Ölbasis [235]

Bis zur Aufarbeitung der ausgefällten Magnetitpartikel, ähnelt die Prozedur der zur Herstellung wässriger Ferrofluide [233]. 3 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ werden in 12,5 mL Wasser und 6 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 12,5 ml Wasser gelöst und zusammengegeben. Dann wird 12,5 ml NH_3 -Lösung (25%) unter starkem Rühren zugetropft. Der resultierende Niederschlag wird auf einen Dauermagneten vom Überstand getrennt (dekantiert) und mehrmals mit 25 ml 1,67%ger NH_3 -Lösung gewaschen. Die so erhaltene Suspension wird in einen Rundkolben überführt und das restliche Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Zu dem Feststoff wird eine Lösung von 0,40 g Laurinsäure in 20 ml Ethanol zugegeben und der Feststoff mittels Ultraschall (20 Min) redispergiert. Anschließend wird das Ethanol am Rotationsverdampfer entfernt und durch 20 ml Chloroform ersetzt.

Nach erneutem Redispergieren und dem Entfernen des Chloroforms ist der erhaltene Magnetit-Feststoff unter Argon nahezu unbegrenzt stabil und kann in verschiedensten organischen Lösungsmitteln (z.B. p-Xylol, Toluol, n-Octan, Chloroform oder MTBE) redispergiert werden. Die Redispergierung ist zwar nicht vollständig möglich, durch ein nachträgliches Aufkonzentrieren lassen sich aber problemlos Feststoffanteile von mehr als 50 mg/ml erreichen.

4.2.5 Eingesetzte Ferrofluide

Die in dieser Arbeit verwendeten magnetischen Suspensionen (magnetisches Material und Lösungsmittel) sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 6: Probenbezeichnung und Beschreibung der verwendeten Ferrofluide.

Probe	Kernmaterial	Stabilisierung	Lösungsmittel	pH-Wert
I	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	elektrostatisch	Wasser	4-5
II	Fe_3O_4	Laurinsäure	Wasser	7
III	Fe_3O_4	Laurinsäure	Chloroform	
IV	Fe_3O_4	Laurinsäure	MTBE	
V	Fe_3O_4	Laurinsäure	p-Xylol	
VI	Fe_3O_4	Laurinsäure	n-Heptan	
VII	Fe_3O_4	keine	Wasser	7

Der Einfachheit halber wird in dem nachfolgenden Ergebnissteil nur noch die Probenbezeichnung verwendet. Falls es aus Gründen der Übersichtlichkeit nötig ist, oder, sofern das Lösungsmittel eine besondere Rolle spielt, wird an entsprechender Stelle eine genauere Beschreibung gegeben.

An einigen Stellen der Arbeit wird der Anteil an Magnetit (Fe_3O_4) angegeben. Es wurde aber nur der jeweilige Gesamtfeststoffanteil in dem jeweiligen Ferrofluid bestimmt. Da jedoch die Masse der z.B. ebenfalls vorhandenen Fettsäure im Vergleich zu den magnetischen Nanopartikel kaum ins Gewicht fällt, wurde der Einfachheit halber angenommen, dass der Feststoffanteil dem Anteil an Magnetit entspricht.

4.3 Polyorganosiloxane

4.3.1 Eigenschaften der Si-O Bindung

Im Gegensatz zum Kohlenstoff bildet Silizium keine $p_{\pi}p_{\pi}$ -Bindungen aus. Bei einer Si-O-Bindung kommt es zur Übertragung der Elektronen vom sp^3 -Hybrid des Siliziums auf die leeren p-Valenzorbitale des Sauerstoffs. Aus diesem Grund bildet Silizium mit Sauerstoff ketten- oder netzartig Strukturen. Neben der sp^3 -p-Bindung werden die freien Elektronenpaare am Sauerstoff teilweise auf die unbesetzten 3d-Orbitale des Siliziums übertragen. Dieser Doppelbindungsanteil erklärt den großen Valenzwinkel von 130° - 140° .

Eine große Bedeutung in der Siliziumchemie kommt der Silanol-Funktion (Si-OH) zu. Silanolgruppen können je nach Reaktionspartner als Protonenakzeptor (Lewis-Base) oder als Protonendonator (Lewis-Säure) auftreten. Die Silanole, wie z.B. die unbeständige Kieselsäure (formal $Si(OH)_4$), neigen zur Kondensation unter Ausbildung sogenannte Siloxanbindungen (Si-O-Si), was letztendlich zu den bekannten polymeren Strukturen (Polykieselsäuren) führt.

4.3.2 Strukturen der Polyorganosiloxane

Als Polyorganosiloxane werden synthetische polymere Verbindungen bezeichnet, in denen Silizium-Atome über Sauerstoff-Atome ketten- oder netzartig verknüpft sind und die restlichen Valenzen des Siliziums durch Kohlenwasserstoffe (R) abgesättigt sind. Die Summe der frei gebliebenen Valenzen am Sauerstoff jeder Siloxan-Einheit bestimmt deren Funktionalität [107]:

Monofunktionell, [M]:	=	$R_3SiO_{1/2}$
Difunktionell, [D]:	=	$R_2SiO_{2/2}$
Trifunktionell, [T]:	=	$RSiO_{3/2}$
Tetrafunktionell, [Q]:	=	$SiO_{4/2}$

Durch die Kombination der verschiedenen Siloxan-Einheiten lässt sich eine große Vielfalt an Verbindungstypen herstellen, die je nach Kettenlänge, Verzweigungsgrad und Substituenten niedrig- bis hochviskos oder fest sein. Sie sind wärmebeständig, hydrophob und gelten in der Regel als physiologisch verträglich, weshalb sie im gewerblichen Hautschutz, in der kosmetischen Hautpflege und plastischen Chirurgie eingesetzt werden.

4.3.3 Herstellung von Polyorganosiloxanen

Die Herstellung von Polyorganosiloxane erfolgt in Anwesenheit von Wasser, wobei die notwendigen Siloxanbindungen durch Hydrolyse- und anschließende Kondensationsreaktionen gebildet werden.

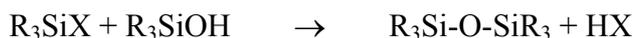
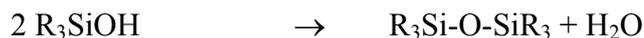
- **Hydrolysereaktion vom Silan zum Silanol:**



Die Hydrolysegeschwindigkeit hängt von der reaktiven Gruppe X ab und steigt in der Reihenfolge: -Et < -OMe < -OAc < -Cl

Die Chlorsilane weisen demnach die höchste Hydrolysegeschwindigkeit auf.

- **Kondensationsreaktionen**



Aufgrund der Stabilität der gebildeten Si-O-Bindungen ist die Reaktion deutlich exotherm, und läuft bereits bei Raumtemperatur mit hoher Geschwindigkeit ab. Die Reaktion kann durch basische oder saure Katalyse beschleunigt werden, wobei sich diese Beschleunigung auf beide Teilschritte der Reaktion günstig auswirkt [13, 90].

4.3.4 Polysorganosiloxane an flüssigen Phasengrenzen

Zur Bildung von zweidimensionalen Polyorganosiloxan-Netzwerken sind drei Verknüpfungsstellen am Silizium nötig. Zudem ist ein möglichst amphiphiler Charakter der Monomere von Vorteil, damit es zu einer Anreicherung an der Phasengrenze kommt. Somit sind trifunktionelle n-Alkylsilane die strukturell einfachsten Organosilane, die sich zur Bildung eines Films an der Phasengrenze eignen. In dieser Arbeit wurde hauptsächlich das N-Octadecyltrichlorsilan (OTClS) als Monomer eingesetzt. So konnte auf schnelle und einfache Weise, bei Raumtemperatur und ohne saure oder basische Katalyse, vernetzte Filme an der Phasengrenze Dodecan/Wasser bzw. Luft/Wasser ausgebildet werden. Daneben wurden einige der Versuche, zum Vergleich, auch mit dem weitaus weniger reaktiven Octadecyltrimethoxysilan (OTMeS) durchgeführt, da dieses ohne saure oder basische Katalyse keine Netzwerke bildet.

Für die Herstellung von ebenen Filmen an der Grenzfläche Wasser/Luft wurde das Monomer in Chloroform (CHCl_3) oder Methyl-tert-butylether (MTBE) gelöst. Für die Herstellung der Polymerfilme zwischen zwei Flüssigkeiten wurde das Monomer je nach Versuch in n-Dodecan, p-Xylol oder Toluol gelöst.

- OTMeS

Untersuchungen von SJÖBLOM et al. [236, 237] sowie LINDÉN et al. [238] zeigten die Bildung von Polyorganosiloxan-Monoschichten an der Phasengrenze von Luft/Wasser mit Hilfe von Kompressionsisothermen bei unterschiedlichen pH-Werten.

An der reinen Wasserphase konnten sie das Auftreten von gasanaloger, flüssiganaloger und festkörperanaloger Phasen eindeutig nachweisen. Zudem bestätigten sie, dass die Reaktion durch saure und basische Katalyse beschleunigt wird. Lindén wies durch Messungen der Oberflächenpotentialisothermen nach, dass der Polymerfilm in saurer Umgebung positiv, in basischer Umgebung dagegen negativ geladen ist, was durch Protonierung und Deprotonierung freier Hydroxylgruppen erklärt wird [238]. An der Phasengrenze Öl/Wasser oder an Hydroxylgruppen-reichen Festkörperoberflächen findet ohne katalytische Vorhydrolyse keine Polymerisationsreaktion statt [13].

- OTCIS

Wird anstelle des OTMeS das wesentlich hydrolyseempfindlichere OTCIS verwendet, kann auch an der Phasengrenze Öl/Wasser und an Festkörperoberflächen eine Polymerisation stattfinden [13]. Dass die Polymerisation von OTCIS bereits an der Grenzfläche zu einer neutralen Wasserphase stattfindet, wurde von BARTON [239] durch Aufnahme von Kompressionsisothermen an der Grenzfläche Luft/Wasser bestätigt. WASSERMAN [240] berechnete aus Daten der Kleinwinkelröntgenreflexion und Ellipsometrie, an Silizium-Siliziumdioxid-Substraten (Si-SiO_2) eine Filmdicke von $20 \pm 3 \text{ \AA}$. und einen Platzbedarf, einer R-Si-Gruppe von $21 \pm 3 \text{ \AA}^2$. Dies deutet auf eine dicht gepackte Monoschicht hin. Bezogen auf die Resultate von Wasserman schlägt UHLMAN [241] das in Abbildung 3 dargestellte cyclische Trimer, als wesentliche Baueinheit der Siloxanfilme vor.

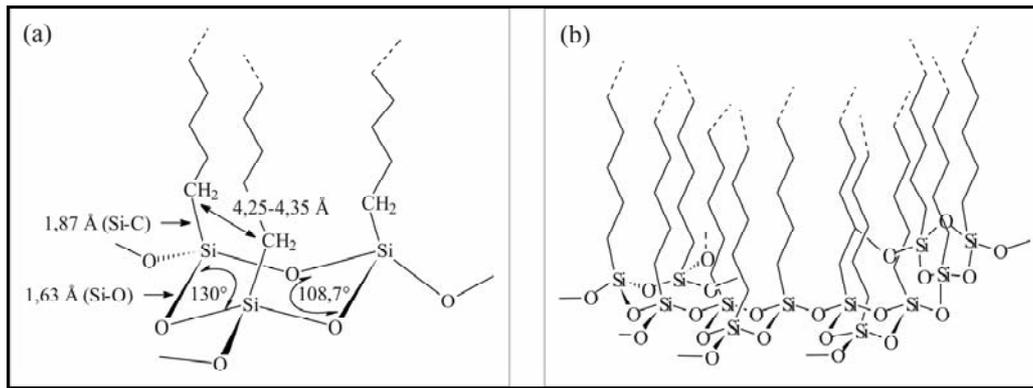


Abbildung 55: (a) Cyclische Struktur einer trimeren Siloxaneinheit in Sesselkonformation. (b) Möglicher Strukturausschnitt des Polyalkylsiloxanfilms [13,242-243].

Die Cyclotrisiloxaneinheit soll demnach in der Sesselform vorliegen, da hierdurch die axial verknüpften Alkylketten einen geringeren Neigungswinkel besitzen. Sie stehen nahezu senkrecht zur Polysiloxanebene und bilden eine hexagonale Packung.

4.3.5 Polysiloxane an Festkörperoberflächen

Bereits 1990 zeigten Ulman et al., dass Alkyltrichlorsilane aus einer organischen Lösung an festen Trägern adsorbieren und dicht gepackten monomolekularen Schichten bilden [243]. An oxidischen Oberflächen geschieht dies durch Physisorption [244], bei hydroxylgruppenreichen Festkörpern durch Chemisorption [245]. RESCH konnten das Wachstum hochgeordneter Polyorganosiloxan-Monoschichten in ex-situ und in-situ kraftmikroskopischen (AFM) Aufnahmen zeigen [246]. Bei nicht wasserfreien Lösungsmitteln wurden schon zu Beginn der Reaktion große Inseln auf dem festen Träger beobachtet, die wahrscheinlich durch zuvor in der Lösung gebildeten Oligomere entstanden. Mit fortschreitender Reaktionszeit konnte dann ein langsames, laterales Wachstum der Inseln beobachtet werden.

An Untersuchungen oxidischer Festkörperoberflächen (SrTiO₃) zeigte KROPMAN et al., dass keine wesentlichen Unterschiede mit dem Wachstumsprozessen von chemisorbierten Filmen zu erkennen war [245]. Erklärt wurde dies durch die Anwesenheit eines dünnen Wasserfilms auf der Festkörperoberfläche.

4.4 Polyorganosiloxan und Ferrofluid

Werden Laurinsäure stabilisierten Ferrofluide an der Grenzfläche zu einem organischen Lösungsmittel untersucht, muss ihre Löslichkeit in dem organischen Lösungsmittel berücksichtigt werden. Die Diffusion der Laurinsäure an die Grenzfläche und in die organische Phase hat einen sehr großen Einfluss auf alle grenzflächenchemischen Prozesse und kann zudem zu einer Destabilisierung der Nanopartikel-Suspension.

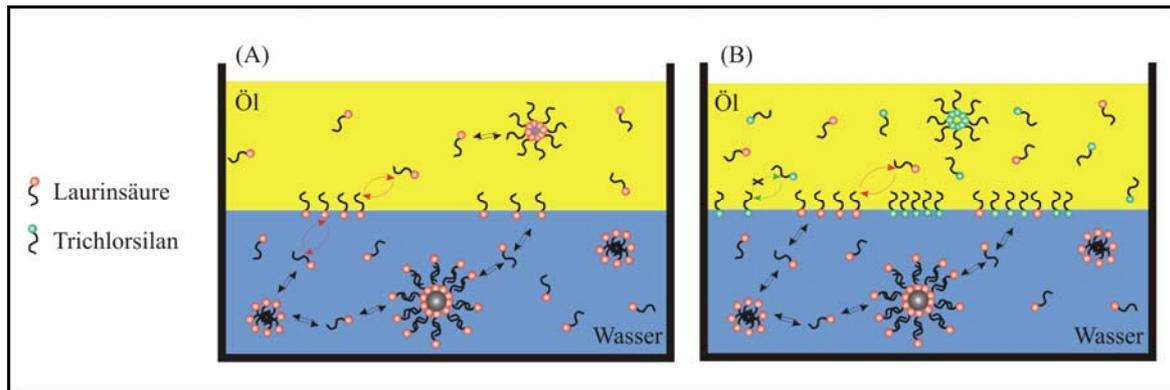


Abbildung 56: (A) Schematische Darstellung der Verteilung der Laurinsäure zwischen beiden Phasen und der Grenzfläche. (B) Schematische Darstellung der Verteilung von Laurinsäure und OTCISi zwischen beiden Phasen und der Grenzfläche

An der reinen Wasser-Luft Grenzfläche stehen die Laurinsäuremoleküle der Hauptphase, im dynamischen Gleichgewicht mit den Molekülen der Grenzschicht. Zudem stehen die Einzelmoleküle in der Hauptphase im dynamischen Gleichgewicht zu eventuell auftretenden Aggregate (Mizellen) und zu den Molekülen der Hüllschicht um die Nanopartikel.

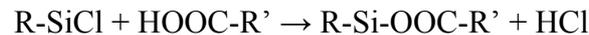
An der Grenzfläche zu einer organischen Phase entsteht nun ein dynamisches Gleichgewicht zwischen der Grenzschicht und der organischen Hauptphase. Unter den anfänglichen Nichtgleichgewichtsbedingungen findet dann eine Diffusion der Laurinsäuremoleküle aus der wässrigen in die organische Phase statt. Aufgrund der besseren Löslichkeit der Laurinsäure in der organischen Phase kommt es somit bei genügend langer Wartezeit zu einer sehr starken Verarmung der Laurinsäure in der wässrigen Phase, was letztendlich zu einer Destabilisierung der magnetischen Nanopartikel führt.

Befinden sich zusätzlich Netzwerk bildende Monomere in der Ölphase (wie in unseren Fall OTCIS) werden die Prozesse noch komplizierter zu beschreiben. Nun kommt es neben der dynamischen Adsorption und Desorption von Laurinsäure auch zu einer Adsorption der Monomere an die Grenzfläche. Im Gegensatz zu der Laurinsäure findet die Adsorption der Silane ausschließlich von Seiten der Ölphase statt und ist zudem nicht reversibel.

Dadurch sollte es im Laufe der Netzwerkbildung zu einer Verdrängung der Laurinsäure durch die Silane kommen. Zudem ist schwer vorherzusagen, in welchem Ausmaß ein sich bildendes Netzwerk die Diffusion der Laurinsäure in die organische Phase verhindert.

Eines der Ziele dieser Arbeit war es den Einfluss der Laurinsäure auf die Netzwerkbildung zu untersuchen. So ist es möglich, dass die adsorbierte Laurinsäure die Adsorption und damit auch die Netzwerkbildung komplett verhindert. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass die Adsorption nur verlangsamt wird, wodurch sich die Netzwerkbildung lediglich verzögert. Zudem ist es nicht vorherzusagen, ob eine komplette Verdrängung der Laurinsäure durch die Silane stattfindet, oder ob ein Teil der Laurinsäure in das Polysiloxannetzwerk eingebaut wird.

Darüber hinaus kann es auch zu einer Reaktion der Laurinsäure mit dem Trichlorsilan kommen, was zur Bildung eines Esterderivates führen würde:



Eine solche Reaktion würde dann zu einer Verringerung der „aktiven“ Silankonzentration führen, was ebenfalls eine geringere Netzwerkstabilität zur Folge hätte.

Es ist jedoch auch eine Beeinflussung der sich bildenden Polysiloxanschicht auf die magnetische Nanopartikel denkbar. So wird bei jeder Kondensationsreaktion ein Molekül HCl frei, was eine Verringerung des pH-Wertes der wässrigen Phase und damit eventuell ein Auflösen der magnetischen Nanopartikel (Fe_3O_4) zur Folge haben könnte. Die Bildung eines chemischen Netzwerkes an der Grenzfläche Wasser/Öl könnte auch einen positiven Effekt auf die Stabilität der magnetischen Flüssigkeiten haben. Ein wesentlicher Faktor der Destabilisierung, nämlich die Diffusion von Laurinsäure aus der wässrigen in die organische Phase, könnte durch das Polysiloxannetzwerk eingeschränkt werden.

Befinden sich beide Komponenten (magnetische Nanopartikel und OTCIS) gemeinsam in der organischen Phase sind ebenfalls Wechselwirkungen denkbar. So könnte es zu einem Austausch zwischen den Laurinsäuremolekülen und den ebenfalls polaren Silanen an der Oberfläche der magnetischen Nanopartikel kommen. Da die Eisenoxidoberfläche freie OH-Gruppen besitzt und sehr wahrscheinlich noch Spuren von Wasser als dünne Adhäsionschicht enthält, ist unter bestimmten Bedingungen (z.B. ausreichend hohe Silankonzentration) eine Polymerisation an der Nanopartikeloberfläche möglich. Ob und unter welchen Bedingungen das auftritt und welche Folgen das für die Stabilität der magnetischen Suspensionen hat sollen unsere Untersuchungen zeigen.

4.5 Eingesetzte Chemikalien

Die verwendeten organischen Lösungsmittel p-Xylol, Toluol, MTBE, Aceton und Chloroform wurden von Sigma-Aldrich mit einer Reinheit >99% direkt, bzw. das Aceton und Chloroform nach nochmaliger Destillation verwendet. n-Dodecan wurde von Merck in 95% Reinheit bezogen und anschließend über eine Schwefelsäure/Kieselgel-Säule gereinigt, mit Kaliumpermanganat-Lösung ausgeschüttelt, unter Natriumsulfat getrocknet und über eine Aluminiumoxid-Säule aufgearbeitet. Die Reinheit aller Lösungsmittel wurde durch Grenzflächenspannungsmessungen über einen Zeitraum von mindestens 5 Stunden geprüft.

Die verwendeten anorganischen Feststoffe und Flüssigkeiten (z.B. Eisensalze, Säuren und Basen) wurden von Merck in p.A. Qualität bezogen und unverändert eingesetzt.

Das verwendete Wasser wurde mit einer Reinstwasseranlage von Elga (Purlab-Ultra) bzw. Millipore (Synergy 185) bereitgestellt.

Die eingesetzten Silane (OTClS und OTMeS) wurden mit einer Reinheit von 99,5% von ABCR bezogen und im Exikator mit Silicagel und unter Argon aufbewahrt. Die einzelnen Lösungen wurden vor jeder Messreihe frisch angesetzt und für die Dauer der Messreihe unter Argon aufbewahrt.

5 Ergebnisse

5.1 Molekulare Pinzetten und Klammern

Der erste Teil dieses Kapitels beschäftigt sich mit den Eigenschaften schwerlöslicher Monofilme der Klammern und Pinzetten. Die Charakterisierung erfolgte im Wesentlichen mit Hilfe der π/A und V/A Isotherme. Diese Methoden wurden durch den meist simultanen Einsatz der BAM ergänzt. Die systematisch durchgeführten Untersuchungen mit einer Vielzahl unterschiedlicher wasserunlöslicher Klammern und Pinzetten, lieferten wertvolle Erkenntnisse in Bezug auf das Phasenverhalten der Monofilme, die Reversibilität der Kompression, über die Orientierung und den Platzbedarf der Moleküle auf der Wasseroberfläche, sowie auf den Einfluss der Temperatur auf das Phasenverhalten. Dabei wurden verschiedenste polare Gruppen, unterschiedliche aromatische Grundstrukturen und der Einfluss eines elektronenarmen Gastmoleküls (TCNB) untersucht.

Im daran anschließenden Abschnitt werden die Eigenschaften der wasserunlöslichen, molekularen Klammern und Pinzetten aus einer anderen Sichtweise vorgestellt. Systematische Untersuchungen mit Hilfe der „Pendant-Drop“ Methode lieferten wertvolle Erkenntnisse über die grenzflächenaktiven Eigenschaften dieser Moleküle an der Grenzfläche zwischen zwei Flüssigkeiten (Toluol/Wasser und Dodecan/Wasser). Zudem wurde der Einfluss der Komplexierung von TCNB auf die Grenzflächenspannung an zwei Rezeptoren erforscht.

Der dritte Teil dieses Kapitels beschäftigt sich mit der Grenzflächenaktivität zweier wasserlöslicher Klammern. Dabei wurde auch die Beeinflussung der Grenzflächenspannung durch ein wasserlösliches Gastmolekül (N-Methylnicotinamid) untersucht.

Mit Hilfe der „Oszillating-Drop“ Technik wurden zudem die dehnreologischen Eigenschaften der wasserlöslichen Benzo(diphosphonat)klammer (If) charakterisiert.

5.1.1 Wasserunlösliche, molekulare Klammern und Pinzetten an der Grenzfläche Wasser/Luft

Für alle untersuchten Systeme wurde eine $1 \cdot 10^{-3}$ molare Lösung der Moleküle in Chloroform angesetzt und mit Hilfe einer Mikroliterspritze $100 \mu\text{L}^{\text{xxi}}$ bzw. $70 \mu\text{L}^{\text{xxii}}$ auf die Wasseroberfläche aufgespreitet. Die Kompression der jeweiligen Filme erfolgte bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Barrieregeschwindigkeit von $10 \text{ cm}^2/\text{min}$.

5.1.1.1 Reproduzierbarkeit der Kompressionsmessungen

Die gute Reproduzierbarkeit der Untersuchungen ist eine Voraussetzung für die Anwendbarkeit der π/A Isothermen zur Charakterisierung des Verhaltens von molekularen Klammern an der Wasser/Luft-Grenzfläche. Beispielhaft ist in Abbildung 57 der Verlauf dreier Kompressionsisothermen für die Benzo-Klammer I(a) dargestellt.

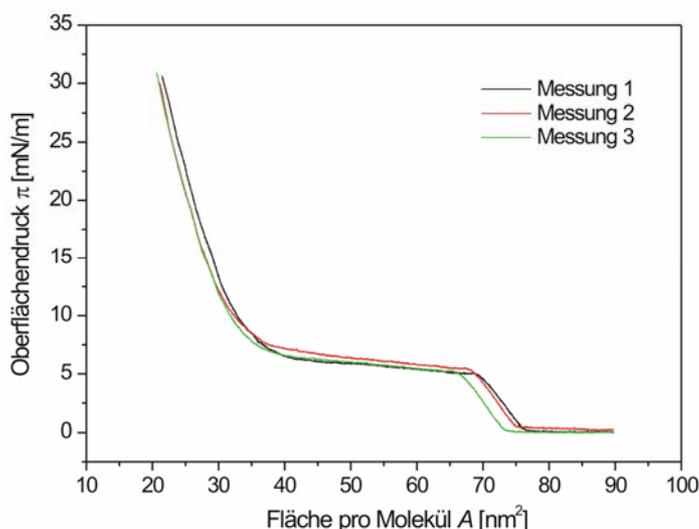


Abbildung 57: Die Messungen der π/A Isotherme der Monoschicht der Benzo-Klammer I(a) unter gleichen Bedingungen ($T = 23^\circ\text{C}$, $V = 100 \mu\text{L}$, $c = 1 \text{ mmol/L}$, Kompressionsgeschwindigkeit = $1 \text{ nm}^2/\text{min}$).

Es ist eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den drei Messungen zu erkennen, was für eine gute Reproduzierbarkeit spricht.

Auf die Interpretation der Isothermen wird im weiteren Verlauf dieses Kapitels noch detailliert eingegangen. An dieser Stelle sei nur erwähnt, dass ähnlich gute Resultate auch für die anderen, untersuchten Rezeptoren, erhalten wurden.

^{xxi} Für den Langmuir Trog in Abbildung 30.

^{xxii} Für den LB Trog in Abbildung 32.

5.1.1.2 Einfluss verschiedener polarer Reste auf das Verhalten der Benzo-Klammer an der Wasser/Luft Grenzfläche

Es wurde untersucht inwieweit die Kompressionseigenschaften der molekularen Benzo-Klammern (I) durch polare Gruppen verändert werden. Die Struktur der verwendeten Klammer und der verschiedenen polaren Substituenten ist in der nachfolgenden Abbildung zusammengestellt.

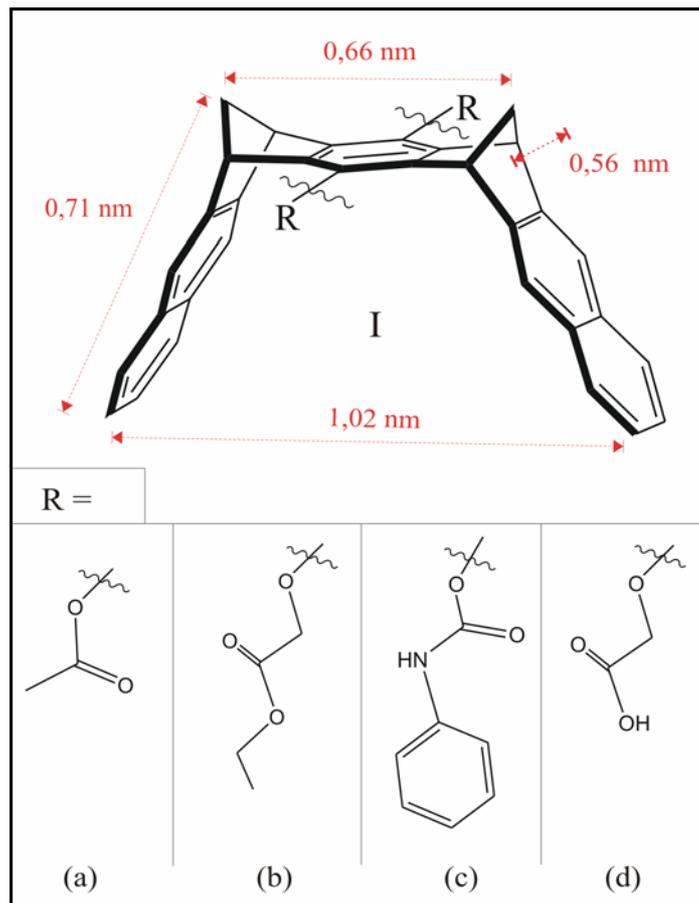


Abbildung 58: Schematische Darstellung der untersuchten Benzo-Klammer I mit verschiedenen polaren Substituenten: (a) Acetat-, (b) Essigsäureethylester-, (c) Phenylisocyanat-, (d) Essigsäure-.

Abbildung 59 zeigt nun die π/A Isothermen für die vier verschiedenen Benzo-Klammern.

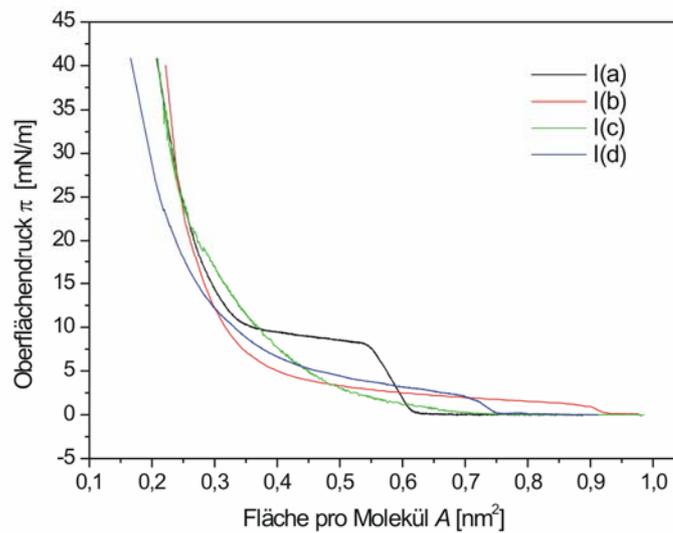


Abbildung 59: π/A Isothermen der Monoschichten vier verschiedener Benzo-Klammern (Ia-Id) an der Luft/Wasser Grenzfläche.

Die typische Form der Isothermen deutet darauf hin, dass die Klammer stabile monomolekulare Filme bildet. Die Bildung von Multischichten würde sich in einem plötzlichen Abfall des Oberflächenfilmdruckes während der Kompression bemerkbar machen. Weiterhin ist zu erkennen, dass die verschiedenen polaren Reste einen deutlichen Einfluss auf den Verlauf der π/A Isotherme haben. Zum besseren Vergleich sind einige markante Punkte ausgewählt worden und in Tabelle 7 zusammengefasst. So ist neben der Lift-off-Fläche auch das Auftreten und die Lage eines Plateaus in Bezug auf Fläche und Druck von Bedeutung. Eine weitere wichtige Größe die aus π/A Isothermen erhalten werden kann, ist die minimale Fläche die im komprimierten Zustand pro Molekül (oder Teilchen) zur Verfügung steht. Abbildung 59 und Tabelle 7 zeigen sehr deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Klammern. Dabei zeigt die Isotherme der Benzoacetat-Klammer Ia den deutlichsten Plateaubereich, wohingegen die Isotherme der Klammer Id gar keinen Plateaubereich zeigt.

Tabelle 7: Zusammenstellung markanter Punkte in den π/A Isothermen der vier untersuchten Benzo-Klammern (Daten aus der Abbildung 59).

Klammer- Typ	„Lift-off“- Fläche [nm]	Lage des Plateaus		Extrapolierte Fläche [nm ²]
		Fläche [nm ²]	Druck [mN/m]	
I(a)	0,61	0,34-0,54 ($\Delta = 0,2$)	ca. 9,0	0,3
I(b)	0,92	0,39-0,90 ($\Delta = 0,5$)	ca. 3,4	0,3
I(c)	0,70	-----	-----	0,3
I(d)	0,75	0,41-0,71 ($\Delta = 0,3$)	ca. 4,1	0,3

Generell fällt auf, dass es scheinbar eine Beziehung zwischen der Ausdehnung des Plateaubereiches, dem dort herrschenden Oberflächendruck und der „Lift-off“- Fläche gibt. Wahrscheinlich werden sich die einzelnen Parameter gegenseitig bedingen und eine gemeinsame Ursache haben. Da bei den untersuchten Substanzen lediglich die polaren Gruppen verändert wurden, müssen die unterschiedlichen Strukturen und Polaritäten der Substituenten verantwortlich für das unterschiedliche Kompressionsverhalten sein. Ein Vergleich der erhaltenen Ergebnisse, sowohl mit der Größe der Substituenten, als auch mit den jeweiligen HLB-Werten, zeigte jedoch keine Abhängigkeit.

Tabelle 8: Vergleich der experimentell ermittelten „Lift-off“- Flächen der verschiedenen Benzo-Klammern mit den berechneten HLB-Werten der entsprechenden Substituenten.

Substituent	HLB-Wert	„Lift-off“- Fläche
(a)	7,24	0,61
(b)	7,67	0,92
(c)	6,91	0,70
(d)	8,63	0,75

Betrachten wir nun die einzelnen Isothermen etwas genauer. Dazu sind in Abbildung 60 entsprechende BAM-Aufnahmen gezeigt, die verdeutlichen, wie sich die Oberflächenfilme der einzelnen Klammern bei kleiner werdender Fläche verändern.

Die drei molekularen Klammern Ia, Ib und Id bilden nach dem Aufspreiten einen homogenen, über die gesamte Fläche verteilten Film im expandierten Zustand aus.

Dies erkennt man zum einen daran, dass sich kein Oberflächendruck aufgebaut hat ($\pi = 0$ mN/m) und zum anderen, dass keine Strukturen in den BAM-Aufnahmen zu erkennen sind (linke Spalte in Abbildung 60). Mit zunehmender Kompression kommt es bei den drei Verbindungen zu einem Anstieg des Oberflächendrucks, der aber nach kurzer Zeit in einen flacheren Plateaubereich übergeht. Ungefähr zu diesem Zeitpunkt kommt es auch zu den ersten Beobachtungen von helleren Strukturen in den BAM-Aufnahmen (mittlere Spalte in Abbildung 60). Diese Strukturen sind, in Verbindung mit dem beobachteten Plateau in den Isothermen, ein Indiz für das Auftreten eines Phasenübergangs innerhalb des Monofilms. Die möglichen Ursachen für das Auftreten eines Plateaubereichs wurden schon in den Grundlagen (Kapitel 2.2.2) besprochen.

Die Bildung dreidimensionaler Strukturen sollte sich ebenso wie die Bildung von Multischichten in den BAM-Aufnahmen bemerkbar machen. Bei zu starker Kompression (über ca. 45 mN/m) zeigten sich solche Multischichten sowohl in einem plötzlichen und deutlichen Abfall im Oberflächendruck, als auch in der Bildung heller, linearer Strukturen senkrecht zur Kompressionsrichtung (siehe Anhang A 3). Beides konnte zu keinem Zeitpunkt innerhalb des in Abbildung 59 dargestellten Druckbereichs beobachtet werden. Zudem würde die Bildung dreidimensionaler Strukturen zu einer deutlichen Verringerung der Substanz auf der Oberfläche führen, was sich besonders auf den Platzbedarf pro Molekül im fest-kondensierten Zustand auswirken würde. Wie jedoch weiter unten noch gezeigt wird, ist der erhaltene Platzbedarf pro Molekül in relativ guter Übereinstimmung mit der theoretischen Fläche der Moleküle, so dass eine Aggregation in drei Dimensionen (zumindest im größeren Ausmaß) sehr unwahrscheinlich ist.

Alle diese Indizien sprechen für das Auftreten eines 2D-Phasenübergangs 1. Ordnung, als Ursache für den Plateaubereich in den Isothermen (siehe Kapitel 2.2.2). Das Ausbleiben von deutlich sichtbaren und klar von der Umgebung abgegrenzten Aggregate in der BAM, spricht jedoch gegen einen solchen Phasenübergang. Dies kann jedoch auch vielfältige andere Ursachen haben. Ein schlecht ausgeleuchtetes Bild, eine zu geringe Vergrößerung, oder zu starke Schwankungen der Oberfläche gehören dazu. Aber auch das Vorliegen sehr kleiner Aggregate, die mit der lateralen Auflösung des BAM nicht mehr klar auflösen sind, könnte die geringe Aussagekraft der BAM-Aufnahmen erklären. Einen eindeutigen Beweis für eine 2D-Phasenumwandlung können temperaturabhängige Messungen der Kompressionsisotherme liefern. Darauf soll in Abschnitt 5.1.1.5 eingegangen werden.

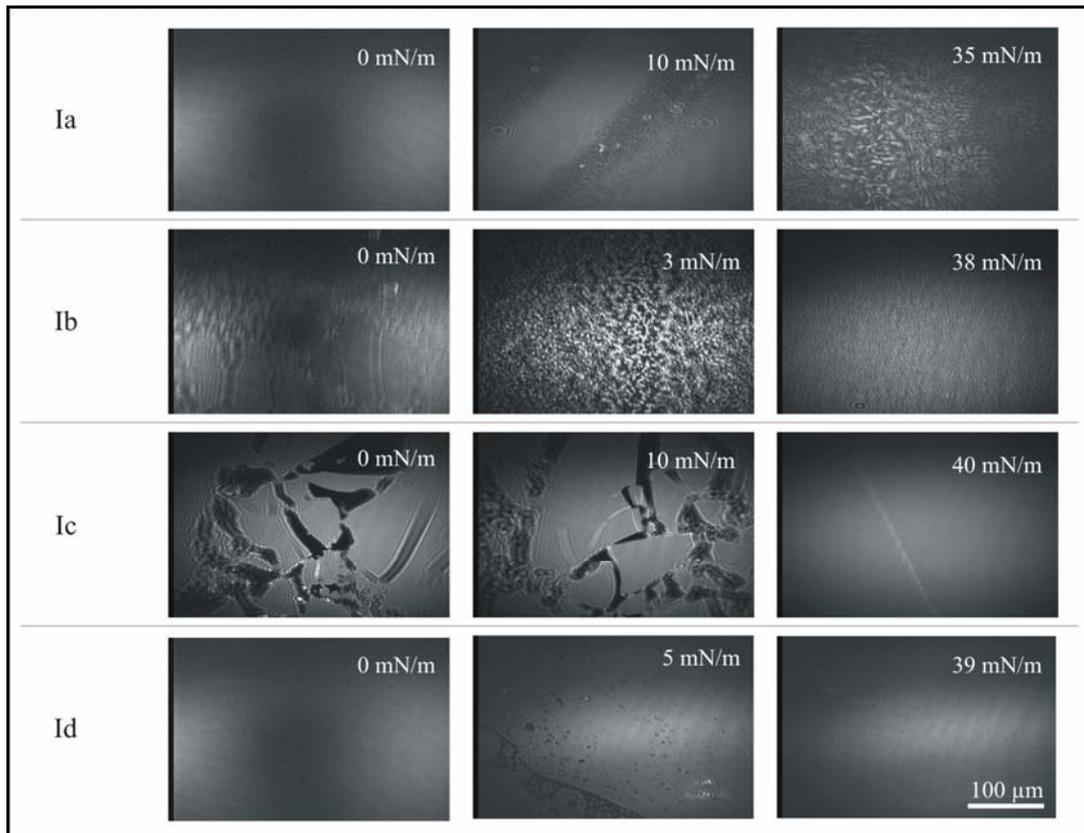


Abbildung 60: BAM-Aufnahmen von Monoschichten der vier verschiedenen, molekularen Klammern Ia-d während der Kompression. Angegeben ist der Oberflächenendruck π , der zum Zeitpunkt der jeweiligen BAM-Aufnahme geherrscht hat.

Sobald die Phasenumwandlung abgeschlossen ist, liegt nur noch die reine kondensierte Phase vor und es kommt erneut zu einem Anstieg in der π/A Isotherme. Im weiteren Verlauf der Kompression findet eine weitere Phasenumwandlung zu einer fest-kondensierten Phase statt.

Die π/A Isotherme der Benzo-Klammer Ic unterscheidet sich deutlich von den drei Anderen. Da im Verlauf der π/A Isotherme kein Plateaubereich zu erkennen ist, wurde zuerst angenommen, dass bei dieser Klammer kein Zweiphasengebiet auftritt. Die BAM-Aufnahmen zeigen jedoch unmittelbar nach dem Aufspreiten, Aggregate im scheinbar fest-kondensierten Zustand. Dies deutet auf starke Wechselwirkungen zwischen den Molekülen hin, die ein Spreiten verhindern und die Bildung kondensierter Aggregate fördern. Ob zu Beginn der Kompression neben den kondensierten Aggregaten auch noch Moleküle im expandierten Zustand vorliegen, kann nicht gesagt werden. Der Verlauf der Isotherme (ohne einen Plateaubereich) lässt jedoch vermuten, dass die schon zu Beginn vorliegenden Aggregate nur noch zusammen geschoben werden, also keine zusätzliche Phasenumwandlung stattfindet.

In [201] wird der Einfluss der polaren Gruppen auf das Verhalten der Klammern in der Bulkphase (Chloroform) als gering beschrieben. Dies scheint sich jedoch durch das Aufbringen der Moleküle auf die Wasseroberfläche zu ändern. Bei der Verlagerung der molekularen Klammern von der organischen Phase an die Wasseroberfläche, kommt es nicht nur zu einer aufgezwungenen Ordnung in 2 Dimensionen, sondern auch zu einer Änderung der Polarität der Umgebung. Mit großer Wahrscheinlichkeit orientieren sich beide polare Gruppen in Richtung der polaren Wasserphase, wohingegen sich die unpolaren Seitenarme in Richtung der Luft orientieren. Grafisch kann dies wie folgt veranschaulicht werden.

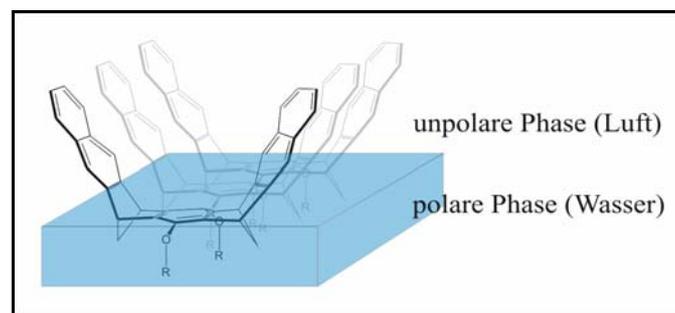


Abbildung 61: Schematische Darstellung der Orientierung der molekularen Klammer I an der Wasser/Luft Grenzfläche.

Dies kann die Ursache dafür sein, dass an der Wasseroberfläche ein deutlicher Einfluss der polaren Gruppen zu beobachten ist.

Eine wichtige Größe, die aus den gemessenen π/A Isothermen erhalten werden kann, ist der Platzbedarf pro Molekül im komprimierten Zustand (siehe Tabelle 7). Durch einen Vergleich mit den theoretischen Abmessungen [202] der Klammern, können Anhaltspunkte über die Ausrichtung der molekularen Klammern auf der Wasseroberfläche erhalten werden. Demnach stimmen die Werte aus den π/A Isothermen relativ gut mit dem theoretischen Platzbedarf der aufgerichteten Klammer (von 0,32-0,34 nm²) überein, was darauf schließen lässt, dass die molekularen Klammern im komprimierten Zustand tatsächlich mit ihren unpolaren Seitenarmen aus der Wasseroberfläche herausragen. Der ermittelte Platzbedarf jeder Klammer ist etwas geringer als die molekularen Ausdehnungen erwarten ließen. Um einen Flächenbedarf von ca. 0,3 nm² erklären zu können, wäre eine Kompression der Seitenarme von 1 nm auf einem Abstand von mindestens 0,7 nm nötig (siehe Abbildung 58).

In Kapitel 4.1 wurde beschrieben, dass eine Kompression der Seitenkette um 0,25 nm eine Energie von maximal 2,5 kcal/mol benötigt, was sehr leicht durch die Kompression aufgebracht werden kann.

Weitere Erklärungen für den geringen ermittelten Platzbedarf könnten Verunreinigungen der Probe sein, wenn diese zumindest teilweise in Wasser löslich sind. Dies soll an einem Beispiel verdeutlicht werden: Von den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Klärner wurde angegeben, dass sich (in der festen Probe) in jeder Kavität der Rezeptoren ein Lösungsmittelmolekül (z.B. CHCl_3) befindet. In dem Fall würde sich die tatsächliche molare Masse um ca. 119 g/mol (für CHCl_3) vergrößern. Bei einer molaren Masse der Klammer Ia von ca. 522 g/mol würde sich allein durch eine solche „Verunreinigung“ der Platzbedarf um einen Faktor von 1,23 vergrößern, was einer Vergrößerung des Platzbedarfs von $0,32 \text{ nm}^2$ auf $0,39 \text{ nm}^2$ entspräche. Allein anhand dieses Beispiels wird deutlich, wie empfindlich diese Methode auf Verunreinigungen reagiert.

5.1.1.3 Einfluss des Grundgerüsts auf das Phasenverhalten molekularer Klammern und Pinzetten an der Grenzfläche Luft/Wasser

Zur Untersuchung des Einflusses des Grundgerüsts auf das Phasenverhalten wurden verschiedenen Klammern und Pinzetten mit jeweils zwei Acetat-Resten miteinander verglichen. Die einzelnen Moleküle, mit ihren theoretischen Abmessungen [202], sind in Abbildung 62 schematisch dargestellt.

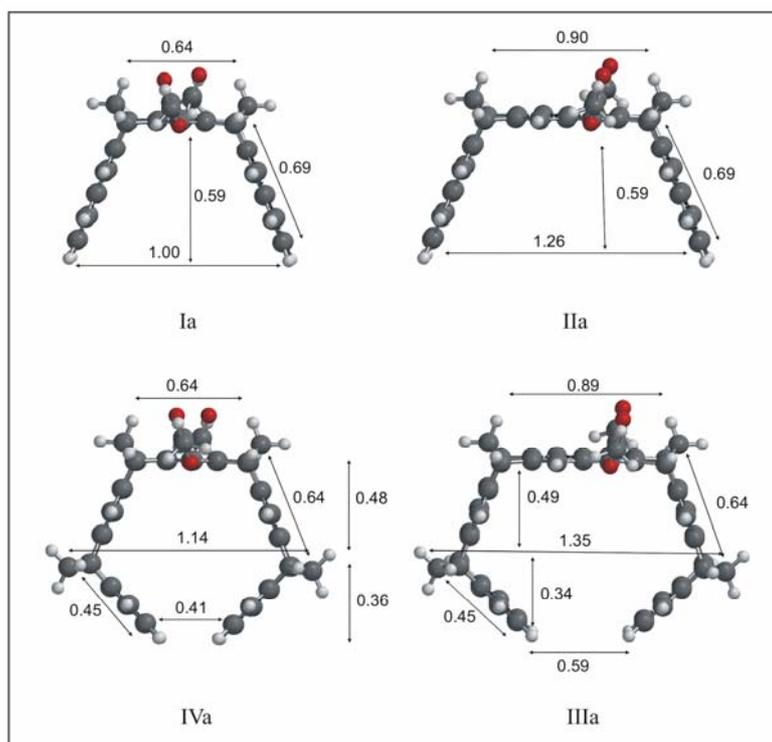


Abbildung 62: Struktur und Abmessungen der untersuchten Klammern und Pinzetten:

In Abbildung 63 sind die π/A Isothermen der vier verschiedenen molekularen Klammern bzw. Pinzetten dargestellt.

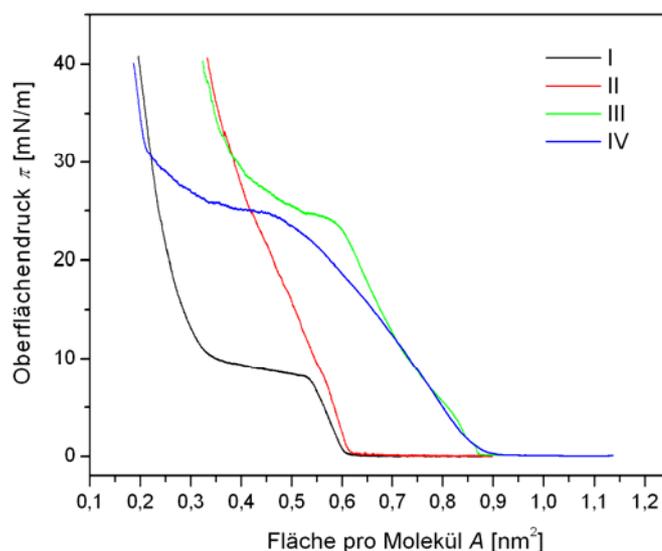


Abbildung 63: π/A Isothermen der Monoschichten vier verschiedener Grundgerüste (I-IV) an der Luft/Wasser Grenzfläche. Die Struktur ist Abbildung 62 zu entnehmen.

Die gezeigten Isothermen zeigen sowohl Gemeinsamkeiten zwischen den beiden Pinzetten und Klammern, als auch zwischen den Molekülen mit Benzol-Spacer und den Molekülen mit Naphthalin-Spacer. Am Anfang der Kompression scheint die Struktur der Seitenarme entscheidend zu sein. Sind die Seitenarme gewinkelt, wie bei den Pinzetten, so steigt die π/A Isotherme bereits bei einer Fläche von $0,9 \text{ nm}^2$ an. Bei den Klammern, die gerade Seitenarme haben, steigt die Isotherme dagegen erst bei einer Fläche von $0,6 \text{ nm}^2$ an. Wie lässt sich dieses Verhalten erklären?

Zu Beginn der Kompression wird ein Großteil der Moleküle relativ flach auf der Wasseroberfläche liegen. Wenn die Moleküle auf der Wasseroberfläche liegen und dabei auch noch frei rotieren könnten, würden sich nachfolgende theoretische Flächen ergeben.

Tabelle 9: Theoretische Flächen der liegenden Klammern und Pinzetten bei der Annahme freier Drehbarkeit.

Grundgerüst	Flächen [nm^2]
I	0,79
II	1,25
III	1,43
IV	1,02

Demnach müsste die „Lift-off“-Fläche auch von der Spacergröße (Naphthalin oder Benzol) abhängen.

Da jedoch die „Lift-off“-Fläche für beide Klammern bzw. für beide Pinzetten unabhängig von der Größe des Spacers ist, kann das Verhalten nicht allein mit dem Platzbedarf der liegenden Moleküle erklärt werden.

Von wasserlöslichen Klammern weiß man, dass sie sich zu Dimeren zusammenlagern können, wobei sich die Seitenarme ineinander verzahnen [247]. Eine solche Verzahnung steht eigentlich im Widerspruch zur elektronischen Struktur der Moleküle, die ja eine hohe Elektronendichte im Innern der Kavität aufweisen und sich so eigentlich abstoßen sollten. Diese elektrostatische Abstoßung wird aber in polaren Lösungsmitteln durch den hydrophoben Effekt übertroffen.

Inwieweit sich ein solcher Effekt auf wasserunlöslichen Klammern an der Grenzfläche übertragen lässt, ist schwer zu sagen. Zudem würde es den Einfluss der Seitenarme auf die „Lift-off“-Flächen nur dann erklären, wenn eine solche Verzahnung bei den beiden Klammern stattfindet, bei den Pinzetten jedoch nicht (siehe dazu Abbildung 64).

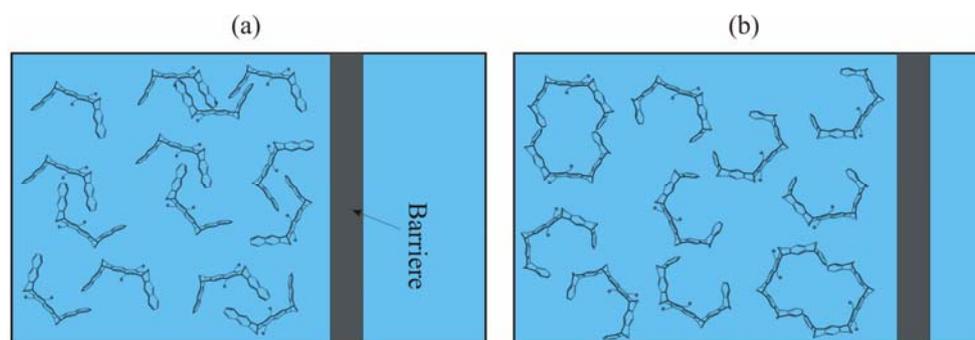


Abbildung 64: Mögliches Verhalten molekularer Klammern (links) und Pinzetten (rechts). Dadurch dass die Verschachtelung der einzelnen Moleküle bei den Pinzetten behindert wird, ist die Fläche die für den gasanalogen Zustand benötigt wird größer. Das hat zu Folge, dass die π/A Isotherme eher ansteigt.

Für eine solche Annahme konnte jedoch kein Anhaltspunkt in wässrigen oder organischen Lösungsmitteln gefunden werden. Untersuchungen zeigten im Gegenteil, dass die Verzahnung nicht von der Art der Seitenarme, sondern vielmehr von der Spacergröße abhängt [247]. Dies würde den Annahmen in Abbildung 64 und den erhaltenen Versuchsergebnissen aus den π/A Isothermen widersprechen.

Fest steht jedoch, dass die Struktur der Seitenarme einen entscheidenden Einfluss auf die Wechselwirkung zwischen den Molekülen hat. Welche Art diese Wechselwirkungen sind, konnte jedoch nicht abschließend geklärt werden.

Gegen Ende der Kompression ist dagegen die Struktur der Seitenarme ohne Bedeutung und für das Verhalten der Moleküle, und ganz besonders für ihren Platzbedarf, scheint allein die Spacer-Größe entscheidend zu sein.

So ist der Platzbedarf der „Benzo“ Moleküle mit ca. $0,3 \text{ nm}^2$ deutlich niedriger als der der „naphtho“ Moleküle ($0,45 \text{ nm}^2$) und das unabhängig davon, ob es sich um eine Pinzette oder um eine Klammer handelt. Nimmt man an, dass sich die Moleküle bei der Kompression aufrichten und mit den unpolaren Seitenarmen in die Luft ragen, so ist die Struktur der Seitenarme für den Platzbedarf der Moleküle weitaus weniger von Bedeutung, als die Größe der „Grundfläche“. Dies würde auch erklären, warum der Platzbedarf zwischen der Naphtho-Klammer IIa und der Naphtho-Pinzette IIIa und entsprechend zwischen den beiden Benzo-Molekülen nahezu gleich ist. Ein weiteres Indiz für das Aufrichten der Klammern bzw. Pinzetten liefert ein Vergleich der ermittelten Flächen pro Molekül mit berechneten Werten für die jeweilige Grundfläche der aufgerichteten Moleküle. Dies ist in Tabelle 10, sowohl unter der Annahme einer freien Drehbarkeit der Moleküle, als auch unter der Annahme, dass diese Drehbarkeit nicht mehr möglich ist, gemacht worden.

Tabelle 10: Einfluss des Grundgerüsts auf den Platzbedarf molekularer Klammern und Pinzetten im fest-kondensierten Zustand.

Grundgerüst	Berechneter Platzbedarf für aufgerichtete Moleküle [nm^2]	Benötigter Platz aus der π/A Isotherme [nm^2]
I	ca. 0,34 (bei freier Drehbarkeit) ca. 0,33 (ohne freier Drehbarkeit)	0,32
II	ca. 0,60 (bei freier Drehbarkeit) ca. 0,46 (ohne freier Drehbarkeit)	0,49
III	ca. 0,60 (bei freier Drehbarkeit) ca. 0,46 (ohne freier Drehbarkeit)	0,48
IV	ca. 0,34 (bei freier Drehbarkeit) ca. 0,33 (ohne freier Drehbarkeit)	0,32

Die Ergebnisse der Tabelle 10 sprechen dafür, dass im fest-kondensierten Zustand die Moleküle nicht nur aufgerichtet sind, sondern dass auch ihre freie Drehbarkeit deutlich eingeschränkt wird. Dies scheint unter Berücksichtigung der Molekülstrukturen und der hohen Moleküldichte im fest-kondensierten Bereich eines Monofilms möglich zu sein.

Auf die auftretenden Plateaubereiche in den Isothermen der Moleküle I, III und IV (Abbildung 63) soll nicht im Detail eingegangen werden. Es fällt auf, dass die Plateaus bei den beiden molekularen Pinzetten III und IV erst bei überraschend hohem Oberflächendruck auftreten. Die Gründe für einen Plateaubereich wurden schon an verschiedenen Stellen ausführlich besprochen. Der hohe Oberflächendruck, der bei den beiden Plateaus herrscht, wäre für eine 2DPhasenumwandlung 1. Ordnung von flüssig-expandiert in flüssig-kondensiert sehr untypisch. Wahrscheinlicher sind deshalb Phasenumwandlungen höherer Ordnung oder eine Umwandlung der flüssig-kondensierten Phase in eine fest-kondensierte Phase. Ein Schichtwachstum in drei Dimensionen, die Faltungen der Monoschicht oder eine teilweise Löslichkeit der Monoschichtmoleküle, ist weiterhin unwahrscheinlich, da sie sich in der BAM, oder in einer Verringerung des Platzbedarfs pro Molekül zeigen sollten.

Die BAM-Aufnahmen der Schichten für die vier untersuchten Moleküle sind in Abbildung 65 zusammengefasst.

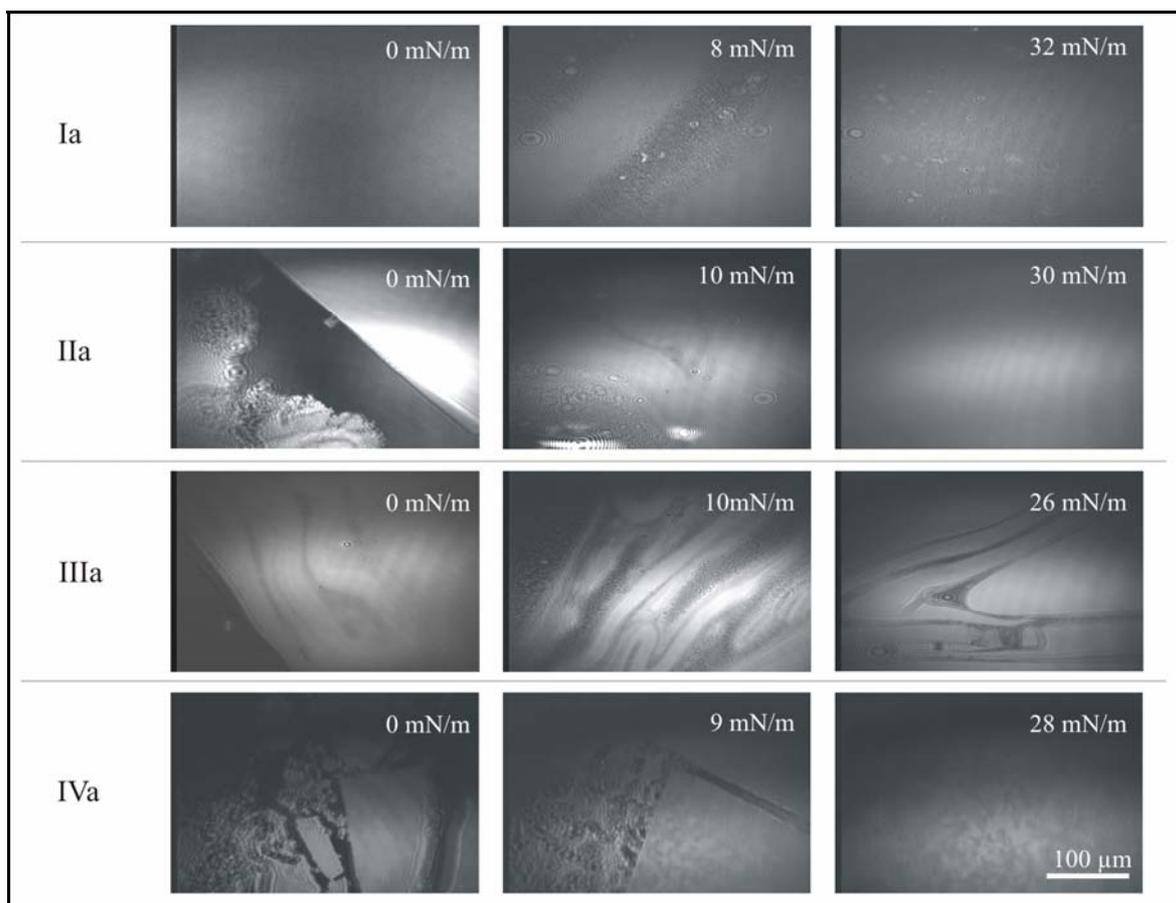


Abbildung 65: BAM-Aufnahmen für die vier untersuchten molekularen Klammern und Pinzetten. Reihenfolge von oben nach unten: Klammer Ia, Klammer IIa, Pinzetten IIIa und Pinzette IVa.

Die BAM-Aufnahmen sind wie schon in Abbildung 60 nicht besonders aussagekräftig, da keine klar strukturierten Aggregate zu erkennen sind, die für gewöhnlich ein Zweiphasengebiet kennzeichnen.

Für einen Filmkollaps während der Kompression gibt es jedoch keine Anhaltspunkte. Erwähnenswert sind die fließenden Strukturen, die nur bei den beiden Molekülen mit Naphthalin-Spacer (II und III) zu beobachten sind. Sie scheinen somit charakteristisch für die längere Naphthalin-Struktur zu sein.

5.1.1.4 Einfluss der Kompression auf das Phasenverhalten der molekularen Klammern und Pinzetten.

Abbildung 66 zeigt die π/A Isothermen der molekularen Klammer Ia für einen Zyklus aus Kompression und Expansion.

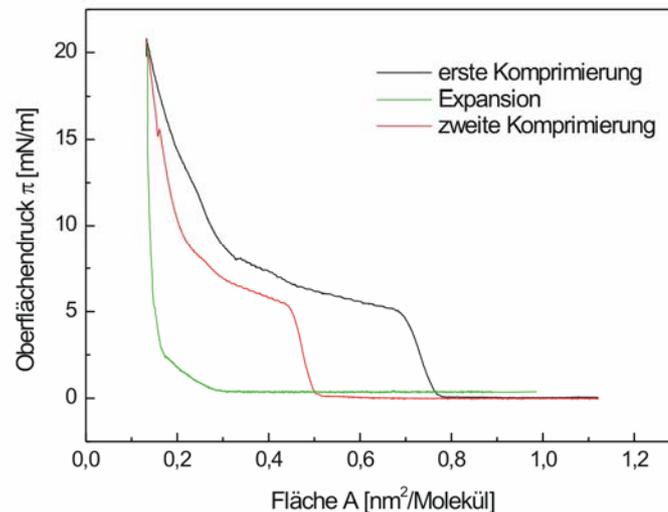


Abbildung 66: Untersuchung der Reversibilität der Kompression eines Monofilms aus Ia an der Luft Wasser Grenzfläche: Die zweite Kompression erfolgte nach 30min Wartezeit

Die entsprechenden Oberflächendrücke sind für die Expansion nicht nur deutlich niedriger als für die Kompression, die Expansionskurve zeigt auch einen anderen Verlauf als die Kompressionskurve. In vielen Fällen zeigt sich eine Relaxation der expandierten Monoschicht, so dass nach ausreichend langer Wartezeit die Isotherme einer erneuten Kompression, mit der ersten Kompressionsisotherme übereinstimmt [76,248]. Ein solcher Relaxationsprozess konnte für die hier untersuchten Klammern und Pinzetten zumindest im Rahmen unserer Untersuchungen jedoch nicht beobachtet werden.

Zudem konnten wir zeigen, dass die π/A Isotherme einer zweiten Kompression auch nach einer Wartezeit von mehr als 12 Stunden nicht mit der ursprünglichen π/A Isotherme übereinstimmt. Dies lässt darauf schließen, dass die Kompression irreversibel ist und die dabei gebildeten kondensierten Aggregate während und nach der Expansion stabil sind.

Die Aufnahmen der BAM (beispielhaft für die Benzo-Klammer Ib) bestätigten die erhaltenen π/A Isothermen (Abbildung 67).

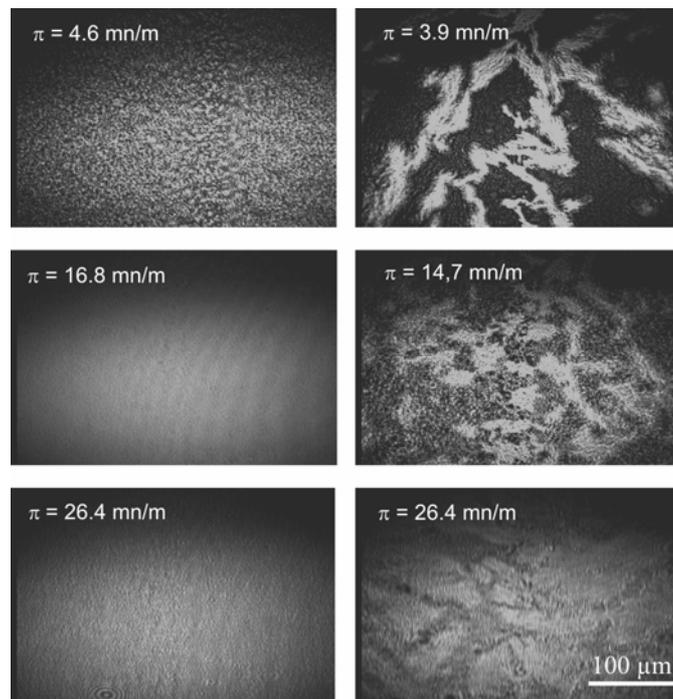


Abbildung 67: BAM-Aufnahmen einer Monoschicht aus der molekularen Klammer Ib während der ersten (linke Spalte) und der zweiten Kompression (rechte Spalte).

Die linke Spalte zeigt das Fortschreiten der ersten Kompression eines monomolekularen Films der Klammer Ib, wie schon in Abschnitt 5.1.1.2 beschrieben. Die Bilder einer zweiten Kompression zeigen deutliche Unterschiede (rechte Spalte in Abbildung 67). Schon zu Beginn der zweiten Kompression liegen kondensierte Bereiche (hell) neben einer expandierten Phase (dunkel) vor. Die Bereiche kondensierter Phase stammen aus der ersten Kompression. Während der Kompression nimmt der Anteil der kondensierten Phase ständig zu, bis sich ein geschlossener Film im fest-kondensierten Zustand bildet. Dieser besteht zum einen aus den bereits bei der ersten Kompression gebildeten Aggregaten, zum anderen aber auch aus Molekülen, die in den expandierten Zustand zurückgekehrt waren. Da schon zu Beginn der Kompression kondensierte Aggregate vorliegen, stehen für die erneute Bildung eines Zweiphasengebietes weniger Moleküle zur Verfügung. Dies erklärt auch, warum die „Lift-off“-Fläche der zweiten Kompression weitaus geringer ist.

Mit jedem weiteren Kompressions-/Expansions-Zyklus bilden sich immer größere und stabilere Aggregate, wodurch die jeweiligen Isothermen immer weiter zu kleineren Flächen verschoben werden (siehe Anhang A 4). Je nach System stellt sich dabei nach einer gewissen Anzahl von Kompressionen ein Gleichgewicht ein und die Isothermen verändern sich nicht mehr wesentlich.

Für die molekulare Klammer Ic, ist die auftretende Diskrepanz zwischen der ersten und der zweiten Kompression noch sehr viel größer. Dies zeigte sich eindrucksvoll anhand der aufgenommenen π/A Isotherme, die in Abbildung 68 dargestellt ist. Daneben ist noch die π/A Isotherme einer dritten Kompression dargestellt.

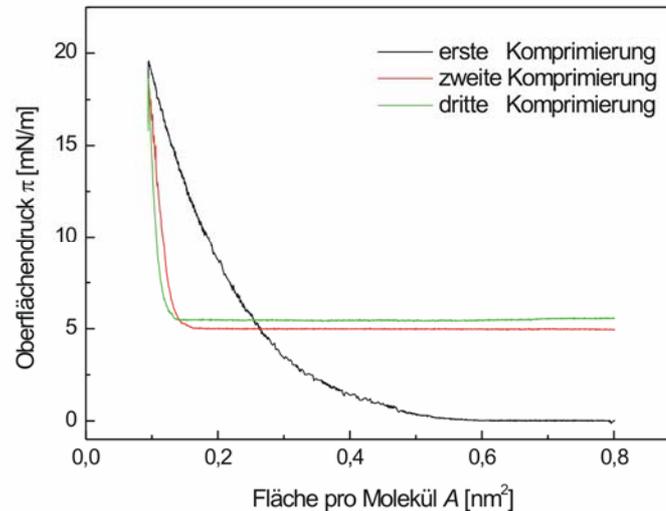


Abbildung 68: Einfluss der Kompression auf das Kompressionsverhalten einer Monoschicht aus der molekularen Klammer Ic an der Luft/Wasser-Grenzfläche: Zwischen den drei Kompressionen wurde der Film jeweils für 30 Minuten expandiert.

Der Oberflächendruck fällt nach der Expansion nicht auf 0 mN/m zurück, sondern bleibt für lange Zeit (> 12 h) auf einem Wert von 5 mN/m. Dies und die korrespondierenden BAM-Aufnahmen, auf denen während und nach der Expansion nur eine geschlossene Monoschicht zu erkennen ist^{xxiii}, deuten auf starke anziehende Wechselwirkungen zwischen den Klammern. Zudem zeigt der nahezu identische Verlauf der Isothermen für eine zweite und dritte Kompression, dass die gebildeten Strukturen so stabil sind, dass sie nicht mehr verändert werden.

^{xxiii} Die BAM-Aufnahmen zeigen keinerlei Veränderung gegenüber der geschlossenen Schicht und sind deshalb nicht aufgeführt.

5.1.1.5 Einfluss der Temperatur auf das Phasenverhalten der molekularen Klammer Ia

Am Beispiel der Klammer (Ia) wurde der Einfluss der Temperatur auf das Phasenverhalten untersucht. In Abbildung 69 sind die entsprechenden π/A Isothermen für einen Temperaturbereich von 5°C bis 35°C zusammengefasst. Noch höheren Temperaturen sorgten für Strömungen durch eine Wärmekonvektion im Trog, wodurch es zu starken Schwankungen in den Messwerten kam.

Zudem war es technisch schwer zu realisieren, den Wasserverlust durch Verdunstung ausreichend schnell auszugleichen, so dass die so verursachten Pegelschwankungen ebenfalls zu einem schwer zu reproduzierenden Verlauf der Isothermen führte. Aus diesem Grund sind die Isothermen die bei Temperaturen über 35 °C aufgenommen wurden, hier nicht mit aufgeführt.

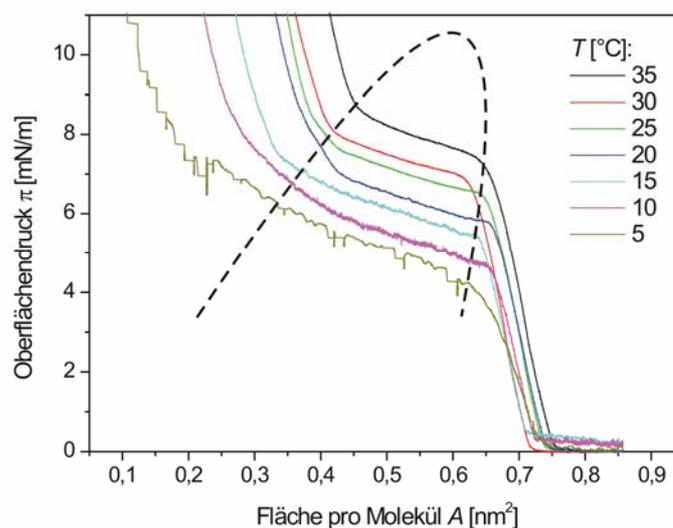


Abbildung 69: Einfluss der Temperatur auf das Phasenverhalten der molekularen Klammer Ia. Die π/A Isothermen sind zur besseren Übersicht nur ausschnittsweise gezeigt.

Wie erwartet hat die Temperatur einen deutlichen Einfluss auf das Kompressionsverhalten der Klammer. Die Form der Isotherme wird durch die Temperatur nicht verändert. Lediglich die Breite des Plateaubereichs und der dort herrschende Oberflächen Druck werden in typischer Weise (siehe Kapitel 2.2.2) von der Temperatur beeinflusst. So nimmt der Flächenbereich des Plateaus mit steigender Temperatur ab, wobei der herrschende Druck mit steigender Temperatur zunimmt.

Auf diese Weise lässt sich ein zweidimensionales Phasendiagramm in Bezug auf Druck, Fläche und Temperatur erstellen, wie es schematisch in Abbildung 69 skizziert wurde.

Das beobachtete Temperaturverhalten des Plateaubereichs steht im Einklang mit dem typischen Verhalten von Monoschichten [249, 250]. Ein wichtiger Unterschied zum Verhalten typischer Monoschichten ist die Tatsache, dass der Platzbedarf im komprimierten Zustand nicht unabhängig von der Temperatur zu sein scheint. In unseren Untersuchungen nimmt der Platzbedarf mit steigender Temperatur stetig zu.

Dies spricht dafür, dass neben einem Phasenübergang 1. Ordnung (am Plateaubereich der Isotherme) auch noch weitere Prozesse in der Monoschicht ablaufen. Welche Art diese Prozesse sind, konnte mit den zur Verfügung stehenden Messmethoden nicht geklärt werden. Weitere Erkenntnisse könnten Methoden wie, die Ellipsometrie oder die Kleinwinkel-Röntgenstreuung liefern. Dazu muss gesagt werden, dass die durchgeführten Messungen nur ein einziges Mal und nur an einer Probe (Klammer Ia) durchgeführt wurden. Auf weitere Untersuchungen, an dieser und an anderen molekularen Klammern und Pinzetten, musste jedoch im Rahmen dieser Arbeit verzichtet werden, da nicht ausreichend Material zu Verfügung stand.

5.1.1.6 Einfluss von TCNB auf das Phasenverhalten von Klammern und Pinzetten

In der Arbeitsgruppe von Professor Klärner wurde mit Hilfe der NMR-Spektroskopie gezeigt, dass die molekularen Klammern und Pinzetten elektronenarme, aromatische Substrate komplexieren können. Darauf wurde schon in Kapitel 4.1.3 eingegangen. Von uns wurde nun am Beispiel des Gastes TCNB untersucht, inwieweit eine solche Wirt/Gast Wechselwirkung das Adsorptionsverhalten verschiedener Klammern bzw. Pinzetten an der Grenzfläche Luft/Wasser beeinflusst.

- Einfluss von TCNB auf verschiedene Benzo-Klammern (I)

Für drei Benzo-Klammern (Ia–Ic) sind die π/A Isotherme der Klammern und ihrer Komplexe mit TCNB in Abbildung 70 gezeigt. Sowohl in den aufgenommenen π/A Isothermen als auch mit der BAM (hier nicht aufgeführt), konnte kein Einfluss des TCNB's auf das Phasenverhalten der molekularen Klammern beobachtet werden. Dies könnte mit der Orientierung der molekularen Klammern an der Wasser/Luft Grenzfläche zusammenhängen.

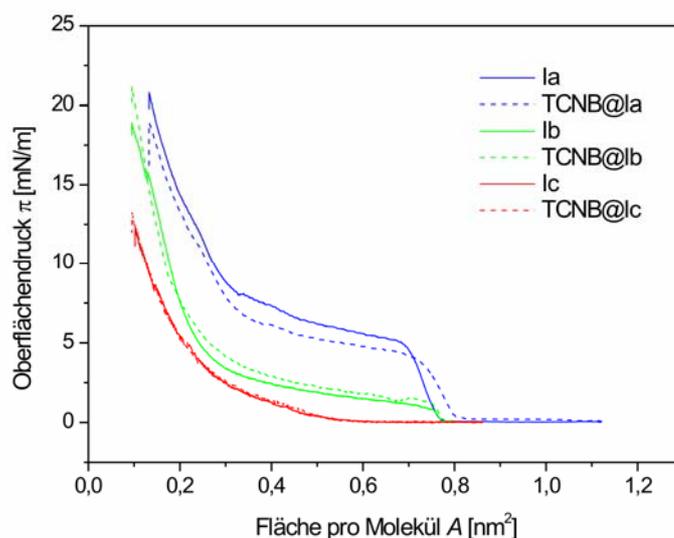


Abbildung 70: Einfluss eines molekularen Gastes (TCNB) auf die π/A Isotherme der molekularen Klammer I(a), I(b) und I(c) an der Luft/Wasser-Grenzfläche: Durchgezogene Linien = reine Klammer; gestrichelte Linien = Komplex aus Klammer und TCNB

Untersuchungen in organischen Lösungsmitteln wie z.B. Chloroform haben ergeben, dass TCNB mit den Benzo-Klammern (I) nur relativ schwache Komplexe bildet (Tabelle 5 in Kapitel 4.1.3). Dabei ist eine der beiden polaren Gruppen in Richtung der Kavität orientiert, während die andere von der Kavität wegzeigt [201]. In Gegenwart einer wässrigen Phase ist jedoch anzunehmen, dass beide polaren Gruppen in Richtung der Wasserphase orientiert sind. In dem Fall, so zeigen moleküldynamische Berechnungen [202], sollten die Seitenarme der Klammer um ca. 0,2 nm näher zusammenrücken. Dies ist schematisch in Abbildung 71 gezeigt.

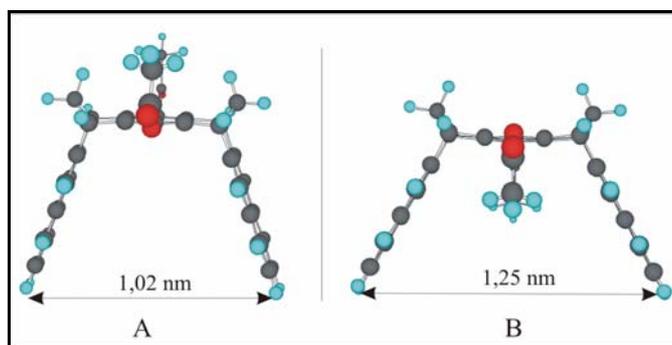


Abbildung 71: Molekülmodell von I(a) mit zwei verschiedenen Orientierungen der Substituenten. An der Wasseroberfläche drehen sich die polaren Gruppen aus der Kavität (Fall A), wodurch sich der Abstand zwischen den Seitenarmen von 1,25 nm auf 1,02 nm verringert.

Nahezu den gleichen Wert liefern Einkristalluntersuchungen für die Verringerung des Seitenarmabstandes durch die Komplexierung von TCNB [201].

Somit besteht die Möglichkeit, dass es zwar zu einer Komplexierung von TCNB kommt, aber diese Komplexierung nur einen so geringen Einfluss auf das Phasenverhalten (und den Platzbedarf) der Klammer hat, dass er mit den hier beschriebenen Methoden nicht nachweisbar ist. Eventuell würde sich eine Komplexierung jedoch in den Werten des Oberflächenpotentials zeigen. Eine solche Messung wurde zum jetzigen Zeitpunkt nur an dem Beispiel der Pinzette III durchgeführt. Die Ergebnisse sind im nächsten Abschnitt dargestellt.

- Einfluss von TCNB auf das Phasenverhalten einer Naphthopinzette (IIIa)

Aus Untersuchungen von Professor Klärner ist bekannt, dass die Naphtho-Pinzette III deutlich stabilere Komplexe mit TCNB bildet als die Benzo-Klammer I (Tabelle 5 in Kapitel 4.1.3). Aus diesem Grund wurde der Einfluss von TCNB ebenfalls auf das Phasenverhalten der Pinzette III untersucht.

Neben dem Oberflächendruck wurden auch das Oberflächenpotential der monomolekularen Filme, sowohl von der reinen Pinzette III, als auch von dem entsprechenden Komplex TCNB@III, während der Kompression der Monofilme untersucht. Die entsprechenden π/A und V/A Isothermen sind in der nachfolgenden Abbildung 72 dargestellt.

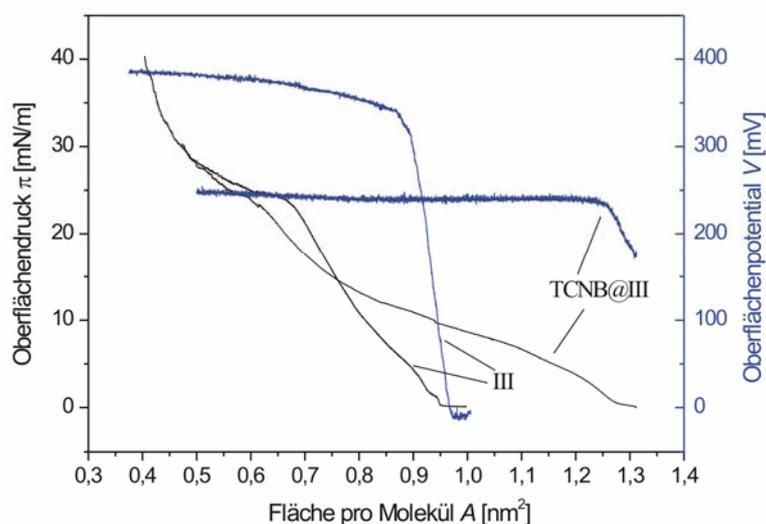


Abbildung 72: Kompressionseigenschaften der molekularen Pinzette III und des entsprechenden Komplexes mit TCNB anhand der jeweiligen π/A - und V/A Isotherme: (a) III, (b) TCNB@III

Sowohl der Verlauf der π/A Isothermen als auch der Verlauf der V/A Isothermen zeigen einen deutlichen Unterschied zwischen dem Kompressionsverhalten des Komplex (III@TCNB) und dem der reinen Pinzette (III). Die „Lift-off“-Fläche ist beim Komplex mit ca. $1,17 \text{ nm}^2$ deutlich größer als bei der reinen Pinzette ($0,85 \text{ nm}^2$).

Dies deutet darauf hin, dass es schon bei viel größerer zur Verfügung stehender Fläche zu einer merklichen Wechselwirkung zwischen den Molekülen kommt. Ab einem Oberflächendruck von ca. 25 mN/m sind beide π/A Isothermen nahezu identisch und der Platzbedarf wird durch die Komplexierung mit TCNB nicht wesentlich verändert. Dies ist durchaus verständlich, wenn man annimmt, dass die Wirtmoleküle (Pinzette III) im fest-kondensierten Zustand dicht gepackt und aufgerichtet nebeneinander vorliegen. Das Oberflächenpotential steigt sowohl für die reine Pinzette, als auch für den entsprechenden Komplex deutlich vor dem Oberflächendruck an. Dies, sowie der Verlauf der V/A Isothermen, ist typisch für Langmuir-Monoschichten [251,252,253]. Zudem steigt, wie schon bei der π/A Isotherme, auch die V/A Isotherme des Komplexes (TCNB@III), im Vergleich zur Pinzette, bei deutlich größerer „Lift-off“-Fläche an.

Um einen guten Vergleich zwischen den einzelnen Isothermen durchführen zu können, wurde in Abbildung 72 der Anstieg des Oberflächenpotentials nicht von Beginn an dargestellt. Sowohl für den Komplex (TCNB@III) als auch für die reine Pinzette (III), wird relativ schnell ein Plateau in der V/A Isotherme erreicht. Das Oberflächenpotential in diesem Plateau liegt jedoch für den Monofilm des Komplexes deutlich (ca. 29 %) unter dem entsprechenden Potential für die reine Pinzette.

Das erhaltene Oberflächenpotential resultiert aus der Ausrichtung der aromatischen Seitenwände der Pinzette in Richtung der Luft. Die nachfolgende Einkristallstruktur des Komplexes TCNB@III (Abbildung 73) zeigt wie das TCNB in der Kavität der molekularen Klammer eingebettet ist [196].

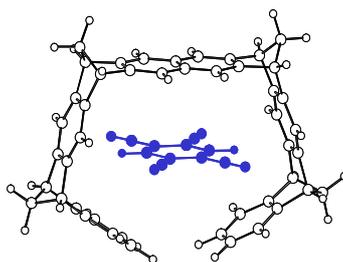


Abbildung 73: Einkristallstruktur des Komplexes TCNB@III

Da es durch die Komplexierung zu einer Verringerung des effektiven Dipolmoments senkrecht zur Wasseroberfläche kommt, ist die Verringerung des Oberflächenpotentials im entsprechenden Komplex einleuchtend. Mit dieser Methode wird nun zum ersten Mal eine Unterscheidung zwischen der molekularen Pinzette III und dem Komplex mit einem Gastmolekül (TCNB) direkt und unmittelbar an der Grenzfläche möglich.

Das unterschiedliche Verhalten des Komplexes III@TCNB im Vergleich zur Pinzette III zeigt sich ebenfalls deutlich in den BAM-Aufnahmen (Abbildung 74). Zu Beginn der Kompression bei noch geringem Oberflächendruck liegen bei der Pinzette die schon beschriebenen großen, unförmigen Strukturen vor. Dagegen zeigt der Komplex eine gleichmäßige Verteilung fraktaler Strukturen über das gesamte Beobachtungsfeld.

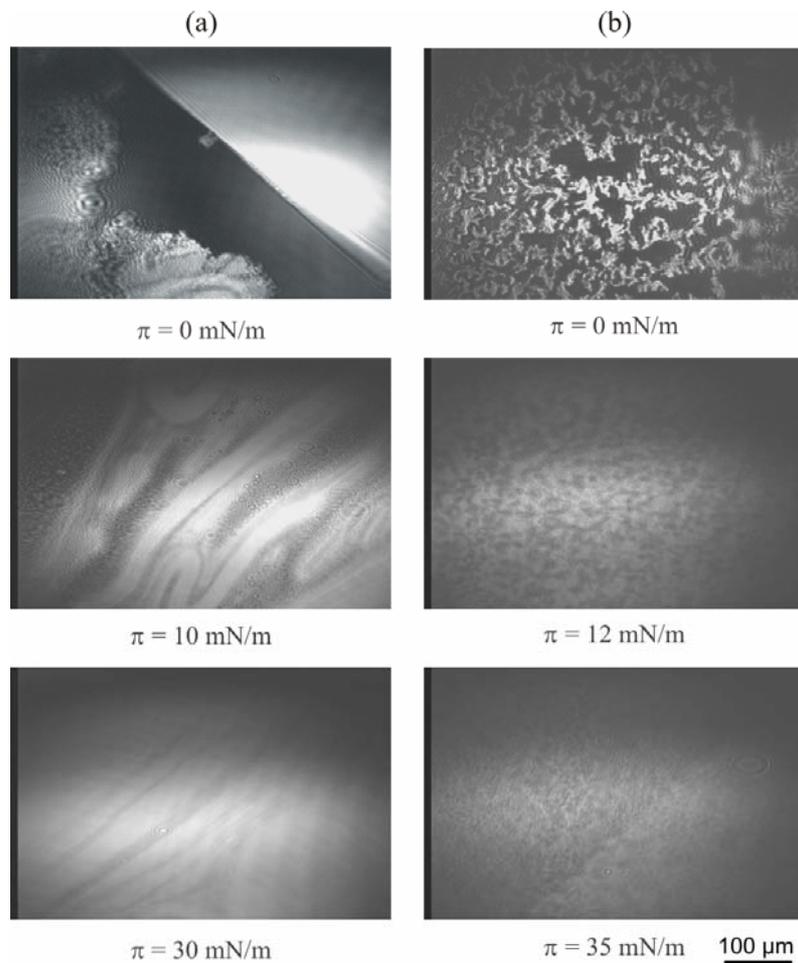


Abbildung 74: BAM-Aufnahmen der Monoschichten der Pinzette III (a) und des Komplexes III@TCNB (b)

Bei mittlerem Oberflächendruck zeigt die Pinzette fließende Strukturen, die aber ungleichmäßig verteilt sind. Bei dem Komplex sind dagegen zwei Bereiche mit verschiedener Orientierung der Moleküle zu erkennen. Die unterschiedliche Orientierung der Moleküle in den einzelnen Bereichen sieht man besonders anschaulich durch Drehen des Analysators (siehe dazu auch die Beschreibung in Kapitel 2.2.2.4 und 3.3.4).

Dies ist in Abbildung 75 dargestellt. Dabei wurde der Analysator von ursprünglich 180° (d. h. parallel zum Polarisator) auf 80° gedreht. Bei einem Analysatorwinkel von 90° sollte das Bild vollständig verdunkelt sein. Alle, dann noch zu erkennenden Strukturen entstehen durch optische Anisotropien innerhalb der Monoschicht.

Liegen nun Bereiche verschiedener Molekülorientierungen nebeneinander vor, so werden sie durch unterschiedliche Helligkeiten beim Drehen des Analysators sichtbar. Dies ist sehr deutlich in Abbildung 75 zu sehen.

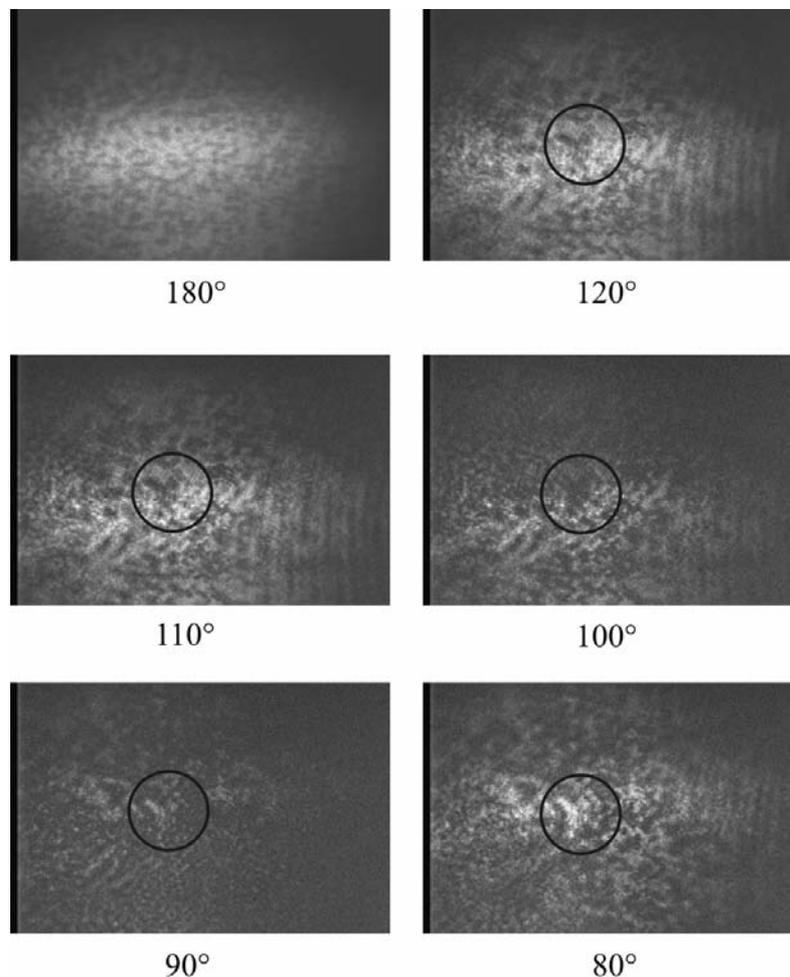


Abbildung 75: BAM-Aufnahmen der Monoschichten der Pinzette III mit TCNB bei unterschiedlichen Analysatorwinkeln

Die durch den Kreis markierte Struktur ist bei einem Analysatorwinkel von 180° dunkelgrau dargestellt und unterscheidet sich in der Helligkeit nur gering von den angrenzenden Bereichen. Beim Drehen des Analysators bis zu einem Winkel von ungefähr 100° , steigt die Helligkeit der angrenzenden Bereiche immer mehr, während der eingerahmte Bereich dunkler wird. Im Bereich zwischen 100° und 90° kommt es zu einer Invertierung der Helligkeiten, d.h. die anfänglich dunkle Struktur ist nun hell und der sie umgebene Bereich ist nun dunkel. Durch einen direkten Vergleich der Bilder bei 120° und 80° ist dies noch deutlicher zu sehen. Dadurch wird die Vermutung bestätigt, dass die Moleküle innerhalb des Monofilms in zwei Bereichen mit unterschiedlicher Orientierung vorliegen.

5.1.1.7 Untersuchung von Langmuir-Blodgett Schichten der Pinzetten IIIa und deren Komplexe mit TCNB.

Die bisherigen Ergebnisse sprechen dafür, dass sich die molekularen Klammern und Pinzetten bei der Kompression auf der Wasseroberfläche mit der Kavität in Richtung Luft aufrichten. Für die Entwicklung chemischer Sensoren ist es nötig, die Klammern bzw. Pinzetten auf einen festen Träger zu fixieren, ohne die spezifischen komplexbildenden Eigenschaften der Moleküle zu verlieren. Somit muss ihre Orientierung auch auf dem festen Träger beibehalten werden. Eine Möglichkeit dies zu erreichen stellt die LB-Technik da.

Ziel meiner Untersuchungen war es, mit Hilfe der LB-Technik eine möglichst homogene Bedeckung der Pinzette III auf einen festen Träger zu erreichen. Des Weiteren wurde nach geeigneten Messmethoden gesucht, um eine Unterscheidung zwischen dem Komplex und den reinen Wirtmolekülen auf einem festen Träger überhaupt zu ermöglichen. Im ersten Versuch wurde dazu der Komplex zwischen der Pinzette III und TCNB zunächst in Chloroform gebildet, und dieser Komplex dann ebenso wie die reine Pinzette als komprimierter Monofilm, auf den festen Träger übertragen. Die Beschichtung der entsprechenden Träger (Quarzglas, Si-Waver) erfolgte mit der oben beschriebenen LB-Technik mit einer Übertragungsgeschwindigkeit von $1 \text{ mm}^2/\text{min}$ und einem Neigungswinkel des Trägers von 45° . Komprimiert wurde jeweils die Monoschicht des reinen Rezeptormoleküls und des entsprechenden zuvor gebildeten Komplexmoleküls bis zu einem Oberflächendruck von 30 mN/m mit einer Kompressionsgeschwindigkeit von $10 \text{ cm}^2/\text{min}$. Die Charakterisierung der LB-Schichten erfolgte mit der AFM, der UV-Vis-Spektroskopie und der Fluoreszenz-Spektroskopie.

5.1.1.8 Beurteilung der Übertragungsqualität mit Hilfe der π/A Isotherme

Eine erste Beurteilung über die Qualität der Übertragung von einer Wasseroberfläche auf einen festen Träger kann schon durch die Analyse der π/A Isotherme während des Übertragungsvorgangs getroffen werden. Durch die Übertragung eines Teiles der Monoschicht von der Wasseroberfläche auf einen festen Träger, wird die Oberflächenkonzentration der Monoschichtmoleküle auf der Wasseroberfläche verringert. Dies würde zu einem Abfall des Oberflächendrucks führen, wenn eine Kompression die Oberflächenkonzentration nicht konstant halten würde (siehe dazu auch die Beschreibung in Kapitel 3.3.3).

Unter der Annahme einer unveränderten Schichtstruktur und einem konstanten Oberflächendruck, während der LB-Übertragung, sollte die Fläche, um die der Monofilm weiter komprimiert wurde, somit gleich der Fläche des zu beschichteten Trägers sein. Dies ist am Beispiel der Pinzette IIIa in Abbildung 76 dargestellt.

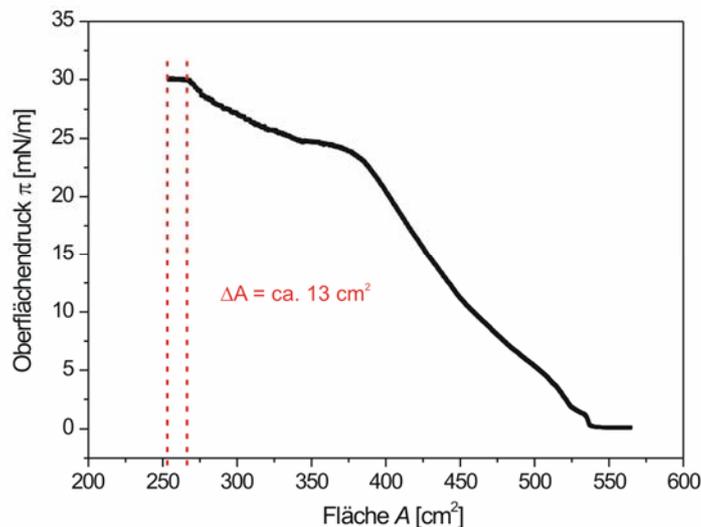


Abbildung 76: π/A Isotherme bis zu einem Oberflächendruck von 30 mN/m und Flächenverkleinerung bei konstantem Druck während der Schichtübertragung.

Aus der dargestellten Isotherme kann ermittelt werden, dass sich die Fläche der Monoschicht während der Übertragung um ca. 13 cm^2 verringert. Bei den Experimenten wurde sowohl ein Glaträger als auch ein Si-Waver gleichzeitig beschichtet. Die Gesamtfläche beider Träger betrug $12,8 \text{ cm}^2$.^{xxiv} Dies steht in sehr guter Übereinstimmung zu den Daten der Isotherme, was für eine sehr gute Übertragungsqualität spricht.

5.1.1.9 AFM-Messungen

Ziel war es, mit Hilfe der AFM Technik, die Beschichtung der Substratoberfläche mit dem molekularem Rezeptor nachzuweisen und die übertragene Schicht in Bezug auf Gestalt und Homogenität zu charakterisieren. Zudem bietet sich die Möglichkeit, eine Veränderung in der Filmsstruktur (z.B. durch eine Komplexierung mit TCNB) festzustellen. In der nachfolgenden Abbildung ist ein Höhen-Bild mit dem entsprechenden Höhenprofil, sowohl für die reine Pinzette III, als auch für den entsprechenden Komplex TCNB@III abgebildet.

^{xxiv} Grundfläche des Glaträgers ($1,2 \times 5,4 \text{ cm}$) + Grundfläche des Si-Wavers ($1 \times 1 \text{ cm}$) $\times 2 = 12,8 \text{ cm}^2$.

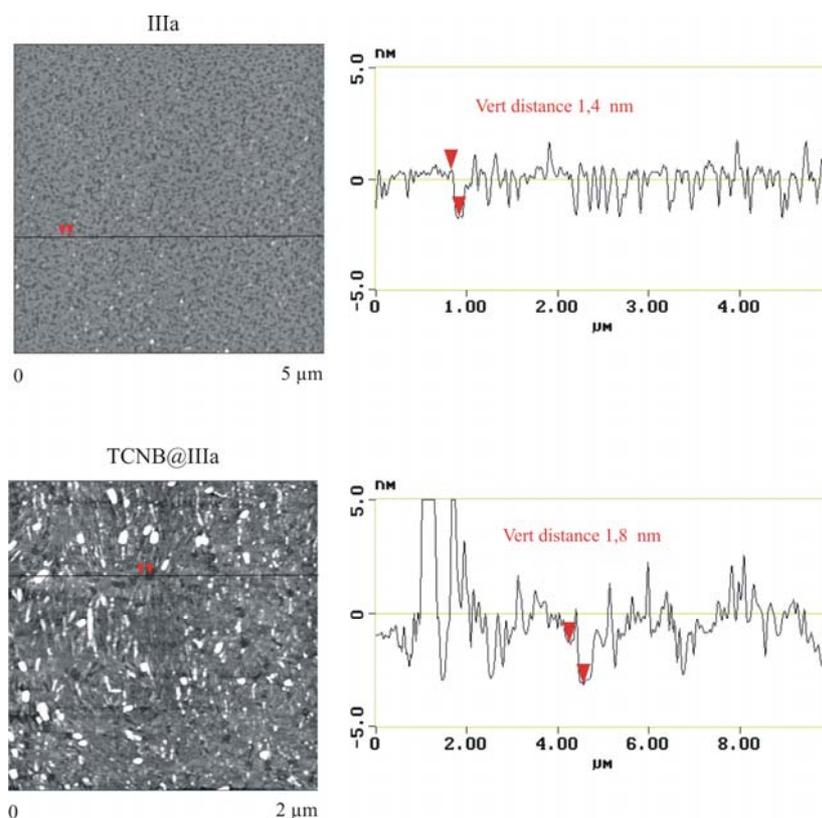


Abbildung 77: AFM-Bilder und entsprechende Höhenprofile der LB-Schichten der molekularen Pinzette III und ihren Komplex mit TCNB (Die Aufnahmen wurde am Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen durchgeführt).

Es fällt auf, dass sich die Struktur der LB-Schicht zwischen der Pinzette (IIIa) und dem Komplex (TCNB@IIIa) sehr stark unterscheidet. Die reine Pinzette IIIa zeigt eine sehr homogene Verteilung auf der Siliziumoberfläche, was noch deutlicher an unterschiedlich großen Bildausschnitten zu erkennen ist (Anhang A 5). Dies spricht ebenfalls für eine gute Übertragungsqualität. Das Höhenprofil zeigt eine Schichthöhe von 1,4 nm, was nur geringfügig über den theoretischen Abmessungen der Pinzette (gemessen von der polaren Gruppe bis zum Ende der Seitenarme) liegt. Für den Komplex TCNB@III zeigte sich eine sehr viel ungleichmäßigere Struktur der LB-Schicht. Es sind viele größere Strukturen (als helle Flecken) und verschieden orientierte Bereiche innerhalb der Schicht zu erkennen. Die Schicht scheint weitestgehend geschlossen zu sein, jedoch weist das Höhenbild auf eine schlechtere Übertragung hin. Die Unterschiede im Erscheinungsbild der AFM Aufnahmen sind entweder eine Ursache einer tatsächlichen strukturellen Verschiedenheit der Monoschichten, oder aber auf Veränderungen bei der LB-Übertragung zurückzuführen. Beides kann zum jetzigen Zeitpunkt weder bestätigt noch ausgeschlossen werden. Da gleichzeitig mit dem Si-Waver auch ein Quarzglassträger beschichtet wurde, sind auch optische Untersuchungen an den LB Schichten möglich. Darauf soll nachfolgend eingegangen werden.

5.1.1.10 UV-Vis Spektroskopie

In Abbildung 78 ist das UV-Vis Spektrum des Komplexes III@TCNB gegen das Spektrum der reinen Pinzette III dargestellt.

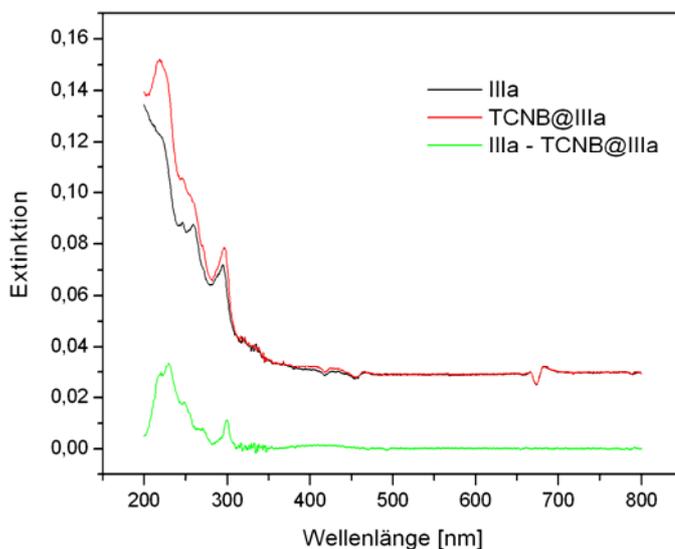


Abbildung 78: UV-VIS Spektrum des Komplexes (III_d@X) und der reinen Pinzette III_d gegen Glas und das Spektrum des Komplexes gegen die reine Pinzette (III_d@X-III_d)

Das UV-Vis Spektrum der reinen Pinzette zeigt, wie in Lösung (CHCl₃) [206], die typischen Banden bei 250 und 300 nm. Vergleicht man jedoch das UV-Vis Spektrum des Komplexes mit dem in der Lösung, so kann die Anlagerung auf den Quarzglassträger nicht bestätigt werden. Zwar ist ein deutlicher Unterschied zwischen den UV-Vis Spektren der reinen Pinzette und des Komplexes zu erkennen, die in der Lösung auftretende verbreiterte Bande bei ca. 400 nm ist jedoch nicht, oder nur ganz schwach zu erkennen.

Eine wesentliche Einschränkung der Methode ist die geringe Absorptionsintensität. Dies ist darauf zurückzuführen, dass im Idealfall nur eine Monolage der Pinzette bzw. des Komplexes auf dem Glassträger vorliegt, wodurch die Konzentration der Moleküle sehr gering ist. Dies macht es schwierig, reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, geschweige denn, zuverlässig zwischen dem Spektrum der reinen Pinzette III_d und dem des Komplexes TCNB@III_d zu unterscheiden.

5.1.1.11 Fluoreszenzspektroskopie

Für die fluoreszenzspektroskopischen Aufnahmen kamen die gleichen Träger zum Einsatz, die schon für die UV-Vis Spektroskopie verwendet wurden. In Abbildung 9 ist das Fluoreszenzspektrum dieser Schichten (der reinen Pinzette III bzw. des Komplexes mit TCNB) im Vergleich zum unbeschichteten Glasträger aufgetragen.

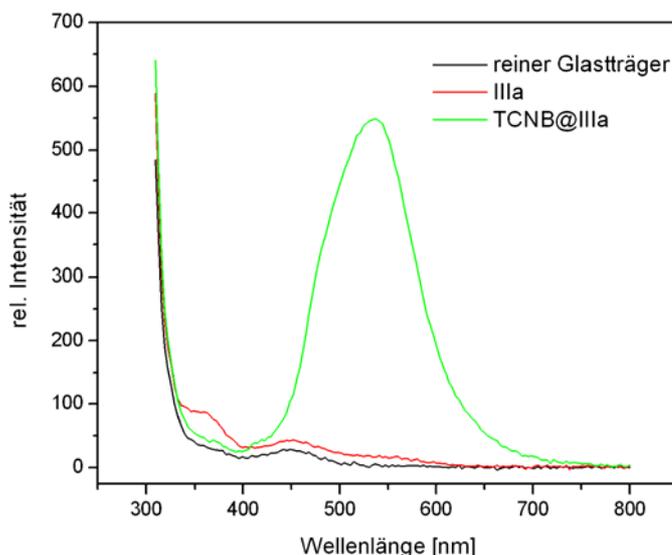


Abbildung 79: Fluoreszenzspektrum der LB-Schichten der molekularen Pinzette (rote Linie), des entsprechenden Komplexes mit TCNB (grüne Linie) auf Glas und dem unbeschichteten Glasträger (schwarze Linie)

Im Gegensatz zur UV-Vis Spektroskopie, sind in den Emissionsspektren des Komplexes und der reinen Pinzette, sehr deutliche Unterschiede zu erkennen. Die Pinzette zeigt eine schwache Emissionsbande bei 360 nm. Im Vergleich zum Emissionsspektrum in Chloroform ist zwar keine Feinstruktur zu erkennen, die Pinzette kann aber eindeutig nachgewiesen werden [131,196]. Im Spektrum des Komplexes ist diese Bande nun nicht mehr zu erkennen. Es zeigt sich aber eine intensive Emissionsbande bei 540 nm. Diese Bande ist typisch für den gebildeten Komplex und hat ihre Ursache in Charge-Transfer Wechselwirkungen zwischen dem Rezeptor und dem Gast [193,207]. Gegenüber dem Spektrum des Komplexes in Lösung zeigt die Bande eine leichte Blauverschiebung, die vermutlich mit der Änderung der Umgebung und der eingeschränkten Beweglichkeit zusammenhängt [196].

Mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie sind wir somit erstmalig in der Lage, eine eindeutige Unterscheidung zwischen dem Komplex TCNB@IIIa und dem reinen Rezeptor IIIa auch auf einem festen Träger vorzunehmen. Dies ist ein wesentlicher Schritt hin zur direkten (online) Untersuchung der Wirt-Gast Wechselwirkung auf festen Trägern und dem molekularen „Sensing“ biologisch relevanter Moleküle.

Ziel zukünftiger Untersuchungen muss es somit sein, die Komplexierung geeigneter Gastmoleküle auch durch fixierte Rezeptormoleküle (vorzugsweise die molekulare Pinzette III) zu realisieren und nachzuweisen. Dazu müssten die Gastmoleküle zuerst aus einer Bulkphase (z.B. wässrige Lösung, Aerosol oder Gasraum) an den festen Träger wandern, um dort durch die fixierten Rezeptormoleküle komplexiert werden zu können. Dabei wird es für die Entwicklung eines chemischen Sensors neben der eigentlichen Realisierung der selektiven Komplexierung an der festen Oberfläche ebenso entscheidend sein, eine hinreichend deutliche Erkennung und Signalisierung für die Komplexierung zu entwickeln.

5.1.2 Wasserunlösliche molekulare Klammern und Pinzetten an der Öl/Wasser Grenzfläche (Konturenanalyse an hängenden Tropfen)

Mit der Konturenanalyse am hängenden Tropfen stand eine Methode zur Verfügung, mit der auch die Grenzflächen Wasser/Öl und Wasser/Luft sowohl für wasserunlösliche, als auch für wasserlösliche Rezeptormoleküle untersucht werden konnte. Die Methode wurde eingesetzt, um die Grenzflächenaktivität der molekularen Klammern und Pinzetten zu untersuchen und Einflussgrößen wie Konzentration, Art der polaren Gruppen, molekulare Gäste usw., auf die Grenzflächenspannung quantitativ zu bewerten. Gerade für die hier untersuchten Systeme hat die Konturenanalyse den Vorteil, dass nur sehr geringe Mengen (im Idealfall nur ein Tropfen pro Messung) der zu untersuchenden Flüssigkeit benötigt werden. Alle untersuchten Systeme sind schlecht- bis gar nicht in Wasser, aber gut in Toluol löslich, sodass die Grenzflächenspannung an der Grenzfläche Wasser/Toluol gemessen wurde.

Neben der Messung der Ober- bzw. Grenzflächenspannung wurden auch dehnreologische Messungen an dem Beispiel der wasserlöslichen Klammer Ie vorgenommen, auf die in Abschnitt 5.1.3.4 eingegangen wird.

5.1.2.1 Einfluss der Substituenten und der Grundgerüststruktur auf die Grenzflächenspannung wasserunlöslicher Klammern und Pinzetten.

In der ersten Versuchsreihe sollte der Einfluss verschiedener Substituenten aus Abbildung 80 untersucht werden. Da sich aber die Benzo-Klammer Ic nicht, oder nur in sehr geringem Maße in Toluol löste, konnten die Messungen nur an drei verschiedenen Substituenten durchgeführt werden.

In Abbildung 80 ist die zeitliche Änderung der Grenzflächenspannung (γ) für die drei Benzo-Klammern dargestellt.

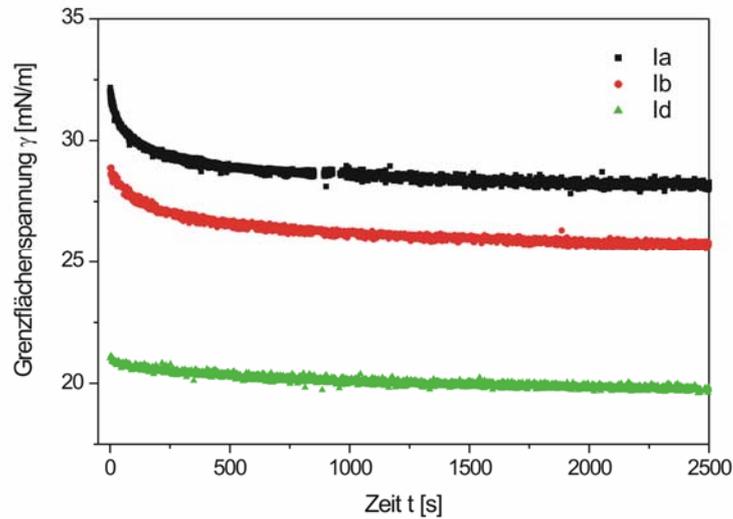


Abbildung 80: Zeitlicher Verlauf der Grenzflächenspannung Toluol/Wasser für verschieden substituierte Benzo-Klammern (I) in Toluol bei einer Konzentration von 1 mmol/L.

Es zeigte sich ein deutlicher Einfluss der polaren Gruppen auf die dynamische Grenzflächenspannung. Es ist nicht überraschend, dass die Veränderung der polaren Substituenten zu einer Veränderung des amphiphilen Charakters der molekularen Klammer und damit auch zu einer Veränderung in der Grenzflächenaktivität führt. Um den Einfluss der Substituenten zu quantifizieren, wurde ihr HLB-Wert mit der jeweiligen Gleichgewichtsgrenzflächenspannung verglichen. Dies ist in Tabelle 11 und Abbildung 81 dargestellt. Die entsprechenden Berechnungen sind im Anhang A 2 aufgeführt.

Tabelle 11: Vergleich der berechneten HLB-Werte (nach [49]) verschieden substituierter Benzo-Klammern mit entsprechenden Grenzflächenspannungen an der Grenzfläche Toluol/Wasser nach 2000 Sekunden entsprechend Abbildung 80.

Klammer Typ.	HLB-Wert	$\gamma(2000s)$ [mN/m]
I(a)	7,24	28,2
I(b)	7,67	25,7
I(d)	8,63	19,8

Es ist eine sehr gute Übereinstimmung zwischen dem HLB-Wert der polaren Substituenten und den jeweiligen Werten der Grenzflächenspannung zu erkennen. Mit zunehmenden HLB-Wert wird die Benzo-Klammer immer grenzflächenaktiver, wobei die Abhängigkeit nahezu linear ist.

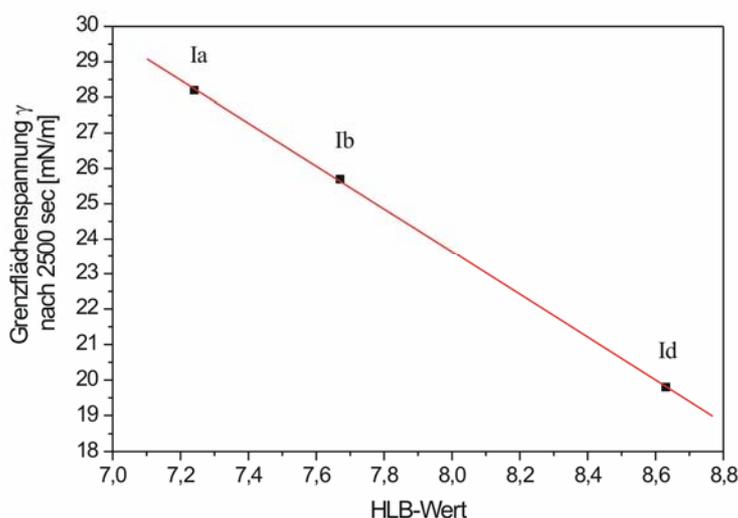


Abbildung 81: Korrelation zwischen Grenzflächenspannung (nach 2500 sec) und HLB-Wert für drei verschiedene Substituenten der molekularen Klammer I entsprechend Abbildung 80 und Tabelle 11.

In der nächsten Abbildung ist nun die Grenzflächenspannung für verschiedene Strukturen des Grundgerüsts dargestellt. Untersucht wurden die molekularen Klammern (I) und (II) sowie die molekularen Pinzetten (III) und (IV).

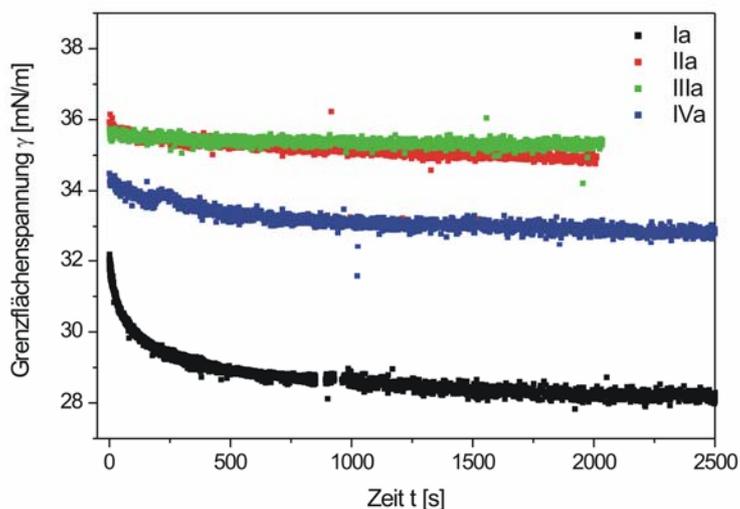


Abbildung 82: Grenzflächenspannung an der Grenzfläche Toluol/Wasser. Verschiedene molekulare Klammern und Pinzetten mit der polaren Gruppe OAc bei einer Konzentration von 1 mmol/L.

Augenscheinlich hängt die Oberflächenspannung bei gleichen polaren Gruppen (-OAc) auch von der Größe des aromatischen Grundgerüsts ab, was ebenfalls zu erwarten war. Auch hier wurde wiederum versucht, eine Korrelation zwischen den beobachteten Grenzflächenspannungswerten und den HLB-Werten der verschiedenen Grundgerüste zu finden (Tabelle 12).

Tabelle 12: Vergleich der berechneten HLB-Werte (nach [206]) mit entsprechenden Gleichgewichtsgrenzflächenspannung an der Grenzfläche Toluol/Wasser für eine Rezeptorkonzentration von 1 mmol/L. Untersuchung molekularer Rezeptoren mit verschiedenen aromatischen Grundgerüsten und jeweils zwei OAc Gruppen.

Klammer Typ.	HLB-Wert	$\gamma(1000s)$ [mN/m]
I(a)	3,76	32,9
II(a)	5,00	34,9
III (a)	7,13	35,4
IV(a)	5,89	28,2

Die Abhängigkeit der gemessenen Grenzflächenspannung vom berechneten HLB-Wert des Grundgerüsts, ist in Abbildung 83 grafisch dargestellt.

Auf den ersten Blick überraschend, zeigte sich keine Korrelation, zwischen den berechneten HLB-Werten und den gemessenen Grenzflächenspannungen.

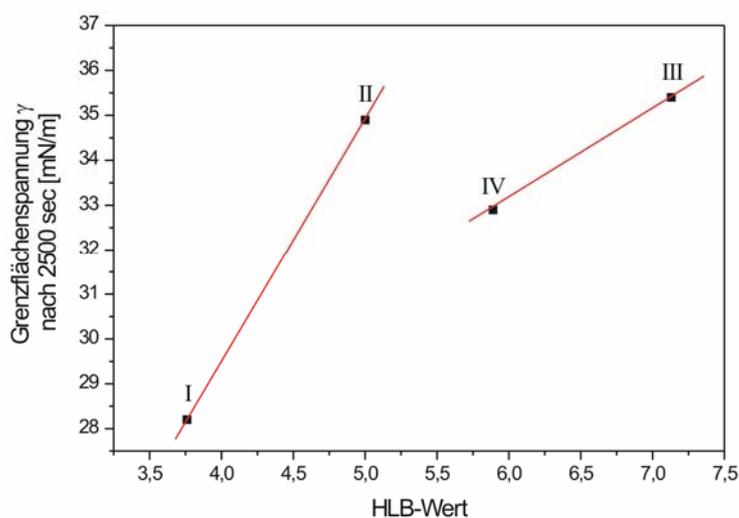


Abbildung 83: Auftragung der gemessenen Grenzflächenspannungen (nach 2500 sec) in Abhängigkeit vom berechneten HLB-Wert.

Zwar nimmt die Grenzflächenaktivität bei gleicher Molekülstruktur (d.h. zwischen den Klammern I und II und zwischen den Pinzetten III und IV) erwartungsgemäß mit zunehmendem lipophilen Anteil ab.

Jedoch zeigt die Pinzette IV, trotz höheren lipophilen Anteils (geringerer HLB-Wert), eine größere Grenzflächenaktivität (geringere Grenzflächenspannung) als die Klammer II. Auf die generellen Einschränkungen bei der Berechnung des HLB-Wertes, wurde schon in den Grundlagen (Abschnitt 2.1.3.3) eingegangen. Darüber hinaus scheint jedoch die veränderte Molekülstruktur zwischen den Klammern und den Pinzetten einen sehr großen Einfluss zu haben. Dies mag rein geometrische Gründe haben, kann aber auch mit der veränderten elektronischen Verteilung in den Seitenarmen zusammen hängen. So wird das konjugierte π -System der Naphthalinarme der Klammern, bei den Pinzetten durch die Norbonadien-Einheit unterbrochen. Diese Veränderung der elektronischen Struktur wurde bei der Berechnung der HLB-Werte nicht berücksichtigt und kann die Ursache für den großen Einfluss der Seitenarmstruktur sein.

In den nächsten Abschnitten soll nun auf die Adsorptionseigenschaften ausgewählter Klammern genauer eingegangen werden. Aufgrund der geringen zur Verfügung stehenden Mengen war es nicht möglich, diese Untersuchungen mit allen Klammern und Pinzetten durchzuführen.

5.1.2.2 Einfluss der Konzentration auf das Adsorptionsverhalten der wasserunlöslichen molekularen Klammern Ia.

In Abbildung 84 ist die zeitliche Änderung der Grenzflächenspannung an der Grenzfläche Toluol/Wasser für verschiedene Konzentrationen der molekularen Klammer (Ia) in der organischen Phase (Tropfenphase) dargestellt.

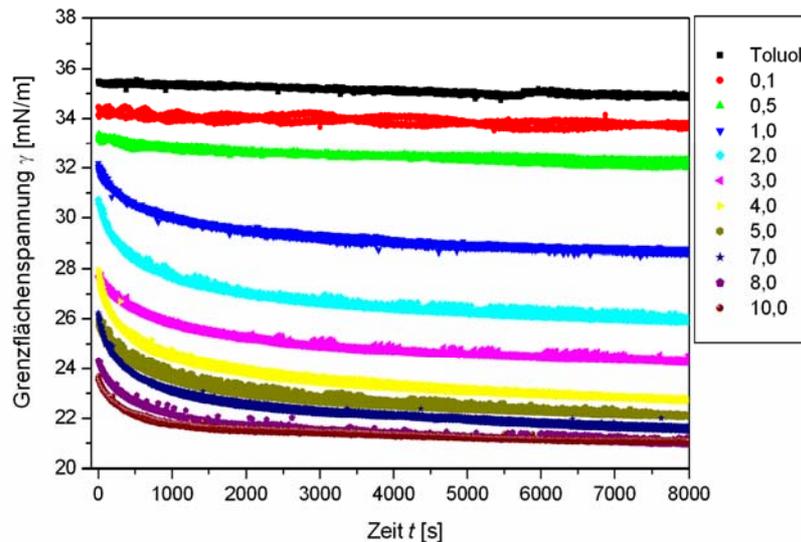


Abbildung 84: Zeitliche Änderung der Grenzflächenspannung (Wasser/Toluol) für verschiedene Konzentrationen der Benzo-Klammer (Ia) in mmol/L.

Bei sehr geringen Konzentrationen wird die Grenzflächenspannung (Toluol/Wasser) nicht durch die molekularen Klammern beeinflusst. Erst ab einer Konzentration von 1 mmol/L, fällt die Grenzflächenspannung kontinuierlich mit steigender Klammer-Konzentration, um ab einer Konzentration von ca. 8 mmol/L annähernd konstant zu bleiben.

Das konzentrationsabhängige Verhalten der Gleichgewichtsgrenzflächenspannung wird bei einer Auftragung gegen den natürlichen Logarithmus der entsprechenden Konzentration noch deutlicher. Dies ist für die molekulare Klammer Ia in Abbildung 85 dargestellt. Die jeweiligen Werte der Gleichgewichtsoberflächenspannung erhält man aus den Messungen der dynamischen Oberflächenspannungen (Abbildung 84), indem der Mittelwert der letzten 500 Sekunden verwendet wird.

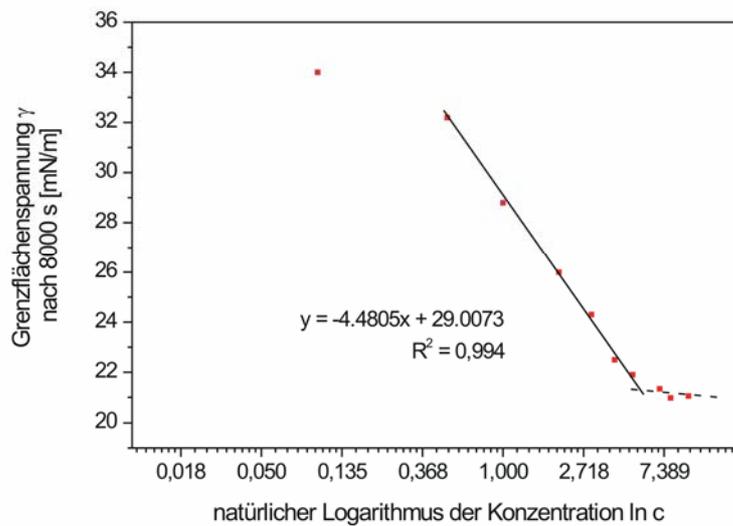


Abbildung 85: Änderung der Grenzflächenspannung in Abhängigkeit vom Logarithmus der Bulkphasenkonzentration $\log c$ für Klammer I(a)

Die Auftragung lässt darauf schließen, dass es bei einer Konzentration von ca. 5,6 mmol/L zu Bildung von Aggregaten ähnlich der Bildung von Mizellen bei klassischen Tensidsystemen kommt. Bisher ist jedoch völlig unklar, welche Formen diese möglichen Aggregate in einem organischen Lösungsmittel annehmen sollten. In Abbildung 86 sind einige mögliche Aggregatsformen dargestellt. Ein zweifelsfreier Nachweis solcher Aggregate ist jedoch noch nicht erbracht. Mögliche Methoden zum Nachweis solcher Strukturen wären die dynamische Lichtstreuung (DLS) oder die Fluoreszenzspektroskopie. Erste Untersuchungen mit der DLS brachten jedoch keine auswertbaren Resultate.

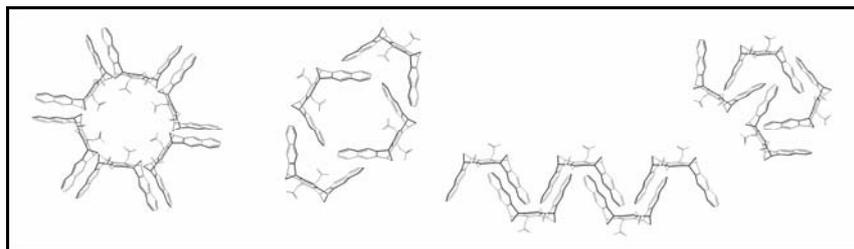


Abbildung 86: Mögliche Formen der Aggregation zwischen den Klammern in Lösung bei hohen Konzentrationen

Mit Hilfe der „Gibbs`schen Adsorptionsisotherme“ (Gleichung 15) kann aus der maximalen Steigung der Kurve (Abbildung 85), an jedem Punkt der Kurve die dort herrschende Oberflächenbelegung ermittelt werden. Aus dem Punkt der maximalen Steigung erhält man so die maximale Oberflächenbelegung Γ und den mittleren Flächenbedarf pro Molekül bei maximaler Oberflächenbelegung.

Dieser Flächenbedarf kann unter der Annahme einer dicht gepackten Schicht an der Grenzfläche mit den Abmessungen der jeweiligen Moleküle korreliert werden.

Für die molekulare Klammer Ia ergibt sich so ein Flächenbedarf von ca. $0,9 \text{ nm}^2$. Dieser stimmt relativ gut mit den Dimensionen der entsprechenden Moleküle an der offenen Seite der Kavität (Abbildung 58) überein.

5.1.2.3 Einfluss von TCNB auf die Grenzflächenaktivität wasserunlösliche Klammern und Pinzetten

Nachdem die grenzflächenaktiven Eigenschaften verschiedener Klammern und Pinzetten festgestellt und charakterisiert wurden, ist die nächste Frage, ob diese Eigenschaften durch die Komplexierung eines Gastes (in unserem Fall TCNB) beeinflusst werden.

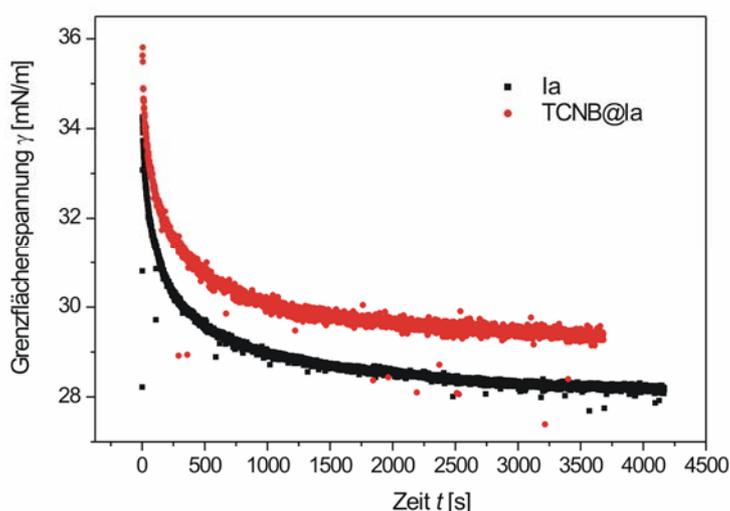


Abbildung 87: Dynamische Grenzflächenspannung an der Grenzfläche Toluol/Wasser für die reine Klammer Ia und für den entsprechenden Komplex TCNB@Ia. Die Konzentration war jeweils 1,0 mmol/L

Es zeigt sich ein deutlicher Unterschied in der Grenzflächenspannung der reinen Klammer Ia und des Komplexes mit TCNB. Auf die Gründe für die Verringerung der Grenzflächenaktivität durch die Komplexierung des Gastes, wird in Kapitel 5.1.2.3 noch eingegangen. Die Untersuchungen wurden auch für verschiedene andere molekulare Klammern und Pinzetten durchgeführt, es zeigte sich jedoch bei keinem der Versuche eine Einflussnahme von TCNB. Warum sich ausschließlich bei der molekularen Klammer Ia ein solcher Einfluss zeigte, ist schwer zu sagen. Eine Schwierigkeit bei diesen Untersuchungen waren starke Schwankungen zwischen den einzelnen Messungen.

Um dennoch aussagekräftige Resultate zu erhalten, mussten mehrere Messwiederholungen und eine anschließende Mittelung der Ergebnisse durchgeführt werden. Die in Abbildung 87 gezeigten Kurven stellen die Mittelwerte von jeweils drei separaten Messungen dar. Für die restlichen untersuchten Klammern und Pinzetten stand jedoch keine ausreichende Substanzmenge zu Verfügung, so dass sich auf jeweils eine Messung beschränkt werden musste. Eventuell zeigt sich in zukünftigen Messreihen auch bei den anderen Rezeptormolekülen eine Einflussnahme des TCNB's.

5.1.3 Wasserlösliche molekulare Klammern an der Grenzfläche Wasser/Luft und Wasser/Öl

Durch die Kombination der Grundgerüststruktur einer Klammer mit geladenen Substituenten (hier Phosphonat) konnten wasserlösliche Klammern hergestellt werden. Schon bei der Herstellung der wässrigen Lösungen (z.B. 1 mmol/L) wurde ein starkes Schäumen der Proben beobachtet. Dies deutet auf eine starke Grenzflächenaktivität der wasserlöslichen Klammern hin. Bei unseren Untersuchungen wurde sowohl die Grenzflächenspannung an der Wasser/Dodecan Grenzfläche, als auch die Oberflächenspannung an der Wasser/Luft Oberfläche ermittelt.

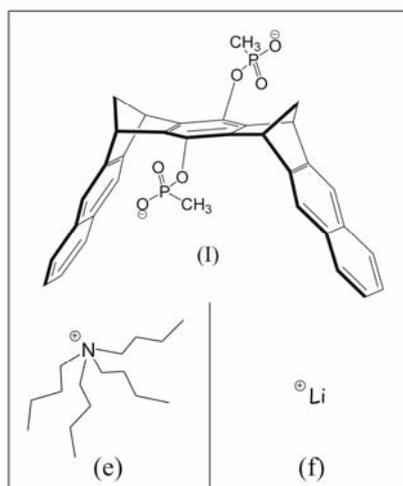


Abbildung 88: Struktur der untersuchten wasserlöslichen Klammern Ie und If und des wasserlöslichen Gastes N-Methylnicotinamid β .

Daneben wurde untersucht welchen Einfluss die Komplexierung eines wasserlöslichen Gastes (N-Methylnicotinamid) auf die Grenzflächenaktivität einer Klammer hat. Zu guter letzt wurden die grenzflächenrheologischen Eigenschaften der wässrigen Klammerlösung und der Einfluss der Konzentration auf diese Eigenschaften untersucht.

5.1.3.1 Einfluss der Konzentration auf das Adsorptionsverhalten der wasserlöslichen molekularen Klammern Ie und If.

Die Abbildung 89 zeigt die zeitliche Änderung der Oberflächenspannung (d.h. die äußere Phase ist Luft) für verschiedene Konzentrationen der molekularen Klammern Ie und If in der wässrigen Phase.

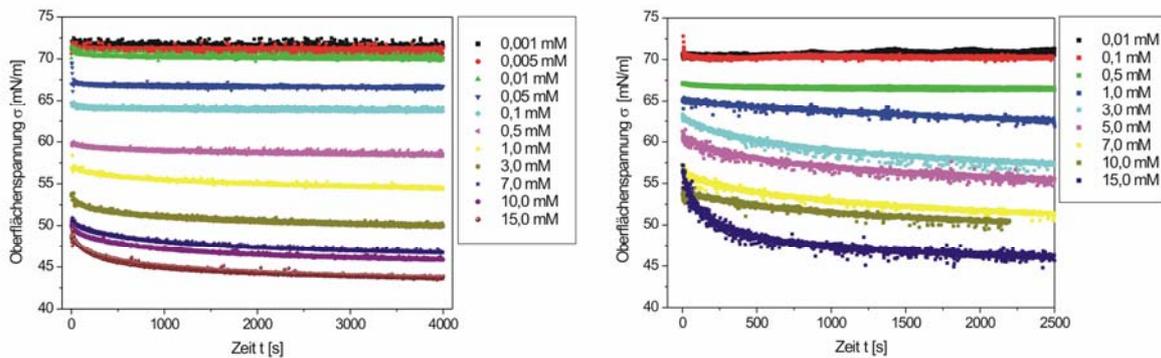


Abbildung 89: Zeitliche Änderung der Grenzflächenspannung (Wasser/Luft) für verschiedene Konzentrationen der wasserlöslichen Benzo-Klammern Ie (rechts) und If (links).

Für beide wasserlöslichen Klammern Ie und If ist eine große grenzflächenaktive Wirkung zu erkennen. Dabei fällt auf, dass die Abnahme der Oberflächenspannung für beide Systeme in der gleichen Größenordnung liegt. Dies ist auch nicht weiter verwunderlich, da bei beiden Molekülen lediglich das Gegenion ein anderes ist.

Auch hier ist es nun sinnvoll die Gleichgewichtsoberflächenspannung gegen den natürlichen Logarithmus der Konzentration aufzutragen (Abbildung 90).

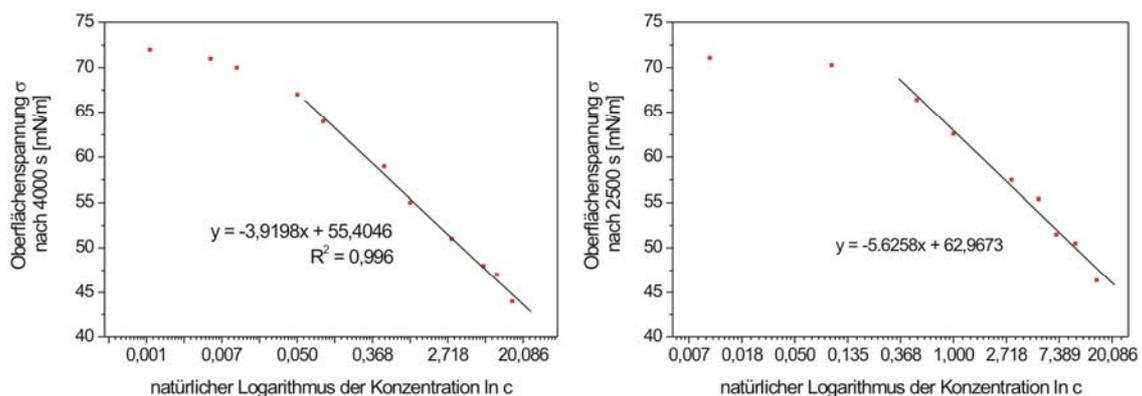


Abbildung 90: Änderung der Grenzflächenspannung in Abhängigkeit vom Logarithmus der Bulkphasenkonzentration ($\ln c$) für die Klammern Ie (rechts) und If (links).

In beiden Diagrammen zeigte sich nach einem flachen Beginn der Kurven eine nahezu lineare Abhängigkeit der Grenzflächenspannung von der Konzentration.

Innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereichs konnte kein Wendepunkt (oder zweites Plateau) in den Kurven beobachtet werden. Damit ist eine spontane Aggregatbildung, ähnlich der Mizellbildung bei „gewöhnlichen“ Tensiden, in dem hier untersuchten Konzentrationsbereich, auszuschließen. Die Bildung von mizellaren Aggregaten, bei weiterer Erhöhung der Konzentration ist, aufgrund der relativ hohen Konzentrationen die bisher verwendet wurden, nicht sehr wahrscheinlich, kann zum jetzigen Zeitpunkt aber auch nicht ausgeschlossen werden. Höhere Konzentrationen konnten aufgrund der geringen Mengen der zur Verfügung stehenden Klammern nicht vermessen werden. Möglicherweise spielen auch Verunreinigungen der Probe eine Rolle. Eine Aufreinigung der Proben ist jedoch aufgrund der geringen Mengen der Substanzen nur schwer möglich.

Aus der maximalen Steigung an jedem Punkt (Abbildung 90) der beiden Kurven kann, wie schon in Abschnitt 5.1.2.1, der Flächenbedarf pro Molekül ermittelt werden. Für die molekulare Klammer Ie ergibt sich ein Flächenbedarf von $0,94 \text{ nm}^2$. Dies stimmt wie schon für die wasserunlösliche Klammer Ia relativ gut mit den Dimensionen der Benzo-Klammer an der offenen Seite der Kavität (siehe Abbildung 62) überein. Für die molekulare Klammer If erhält man allerdings einen etwas geringeren Flächenbedarf von $0,73 \text{ nm}^2$. Ob die Ursache das deutlich kleinere Gegenion (Li^+ anstelle von tBuN^+) ist, müssen jedoch weitere Messungen erst noch bestätigen.

5.1.3.2 Gibbs-Filme von Benzophosphonatklammern

Wie in den vorangegangenen Untersuchungen gezeigt, reichern sich die wasserlöslichen Klammern an der Grenzfläche Wasser/Luft an und bilden einen Gibbs-Film. Diese Anreicherung wurde, am Beispiel der Klammer Ie, mit der BAM und der Aufnahme einer π/t und V/t Isotherme untersucht. Dazu wurden jeweils 1 ml einer 15 mmol/L Lösungen der Klammer in ein 30 ml Wasser gespritzt (an den Boden des Gefäßes). Unmittelbar nach dem Einspritzen wurde die Aufzeichnung gestartet. Aufgrund der sehr langen Messzeit musste das verdunstende Wasser ausgeglichen werden. Dies geschah mit der in Kapitel 3.3.1.2 beschriebenen Level-*O-matic*.

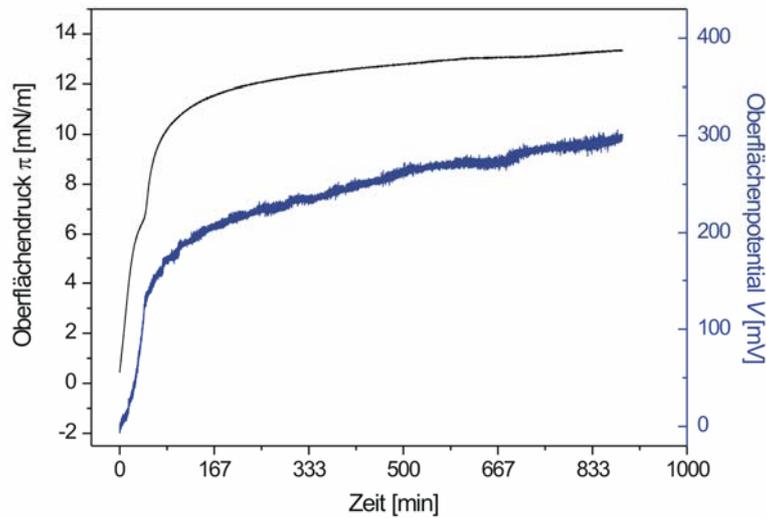


Abbildung 91: Zeitabhängiger Verlauf des Oberflächendrucks π und des Oberflächenpotentials V während der Anreicherung der wasserlöslichen Klammer Ie an der Grenzfläche Wasser/Luft. Konzentration von Ie in der Lösung: 0,45 mmol/L.

Es zeigte sich ein sehr schneller Anstieg sowohl des Oberflächendrucks π als auch des Oberflächenpotentials V in den ersten Minuten. Für beide Messgrößen nimmt nach ca. 90 Minuten die Steigung der Kurve deutlich ab. Verringerung im Anstieg. Der Oberflächendruck erreicht dabei nach spätestens 500 Minuten einem Plateauwert von ca. 13 mN/m. Dagegen erreicht das Oberflächenpotential auch nach sehr langen Messzeiten kein Plateau, sondern steigt bis zum Ende der Messung stetig an.

Der Wert des Oberflächendrucks am Ende der Messung entspricht einer Oberflächenspannung von ca. 59 mN/m ($72 \text{ mN/m} - 13 \text{ mN/m}$). Dieser Wert kann mit den Resultaten aus pendant-drop Messungen (siehe Abbildung 89 und Abbildung 90) verglichen werden. Es zeigte sich dabei ein ähnlicher Oberflächenspannungswert als bei einer Konzentration von 0,5 mmol/L. Bei einer eingespritzten Menge von 1 ml einer 15 mmol/L Lösung und dem Gesamtvolumen der wässrigen Phase von 30 ml resultiert gerade diese Konzentration, was für eine sehr gute Übereinstimmung beider Methoden spricht.

Das bei den pendant-drop Messungen der entsprechende Plateauwert sehr viel früher erreicht wurde ist nicht überraschend, da durch die unterschiedlichen Volumen/Oberflächen Verhältnisse, die Geschwindigkeit bis zum Erreichen des Plateauwertes nicht verglichen werden kann.

Das Oberflächenpotential liegt mit ca. 300 mV in der Größenordnung typischen, schwerlöslichen Monofilmen [252,253]. Im Vergleich zu dem Potential der wasserunlöslichen Pinzette IIIa (Abbildung 72) ist das Potential etwas geringer, was entweder an der unterschiedlichen Struktur oder an der weniger dichten Packung der Moleküle in Gibbs-Filmen (im Vergleich zu Langmuir Filmen) liegt.

Neben dem Oberflächendruck und dem Oberflächenpotential wurde die zeitliche Anreicherung der wasserlöslichen Klammer Ie auch mit Hilfe der BAM untersucht.

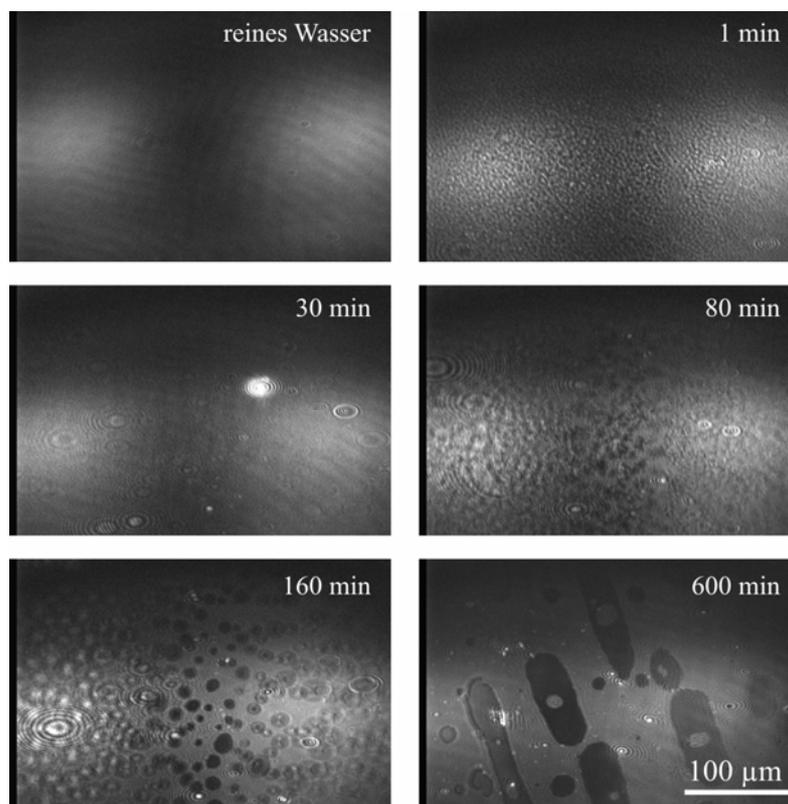


Abbildung 92: BAM-Aufnahmen für die wasserlösliche molekulare Klammer Ie während der Adsorption an die Wasseroberfläche.

Die Bilder in Abbildung 92 zeigen sehr deutlich die Anreicherung der molekularen Klammer an der Wasseroberfläche. Unmittelbar nach dem Einspritzen der konzentrierten Klammer-Lösung kommt es schon zu einer Veränderung der Wasseroberfläche. Bereits nach einer Minute sind sehr kleine Strukturen zu erkennen, die jedoch innerhalb der ersten 10 Minuten wieder verschwinden. Ursache sind höchstwahrscheinlich Verwirbelungen, die beim Einspritzen entstehen. In der Zeit von 30 bis 80 Minuten treten dann die ersten Aggregate an der Oberfläche auf.

Zuerst als separate kreisrunde Strukturen (hier nicht dargestellt), bilden sie schnell eine „vernetzte Struktur“ (80 Minuten). Nach 120 Minuten ähnelt die Struktur einem zweidimensionalen Schaum, wie er häufig bei der Expansion schwerlöslicher Monoschichten beobachtet wird. Der Film besteht dabei aus vielen Löchern (wahrscheinlich im flüssig expandiertem Zustand), umgeben von dem Molekülfilm (wahrscheinlich im flüssig kondensiertem Zustand).

Im Verlauf der Messung scheint es nicht zu einer weiteren Anreicherung der molekularen Klammern zu kommen, da die Löcher der Schicht nicht geschlossen werden. Dies deutet darauf hin, dass das Adsorptionsgleichgewicht für die in der Bulkphase vorherrschende Konzentration erreicht ist, also keine weiteren Moleküle an die Oberfläche adsorbieren können. Ein Vergleich mit dem Oberflächendruck scheint dieses zu bestätigen.

Obwohl sich im Laufe der Messung keine geschlossene Schicht ausbildete, kommt es zu einer strukturellen Veränderung der Gibbs-Schicht. In dem letzten Bild der Abbildung 92 sind die Anzahl der Löcher sehr viel geringer geworden, ihre Größe aber deutlich angestiegen. Dies erinnert an die Ostwald-Reifung [254] von Schaumblasen oder Kolloiden und vermutlich liegt ein ähnlicher Prozess auch hier vor. Die länglichen Strukturen der Löcher können mit einer lateralen Bewegung der Oberfläche während der Filmbildung erklärt werden.

Da für solche Untersuchungen eine relativ große Materialmenge (1ml einer 15 mmol/L Lösung entspricht ca. 16 mg der Klammer Ie) eingesetzt werden muss, wurden nur einige wenige dieser Versuche durchgeführt.

5.1.3.3 Einfluss verschiedener molekularer Gäste auf die Grenzflächenaktivität der wasserlösliche Klammer Ie

Die Arbeitsgruppe von Professor Klärner zeigte, dass die Klammer Ie eine Reihe verschiedener N-Alkylpyridiniumsalze komplexieren kann [195]. Ob dies zu einer Veränderung der Grenzflächenaktivität der Klammer führt, wurde in einer ersten Untersuchung an der Benzo-Klammer Ie und dem wasserlöslichem Gast N-Methylnicotinamid geprüft (Abbildung 93).

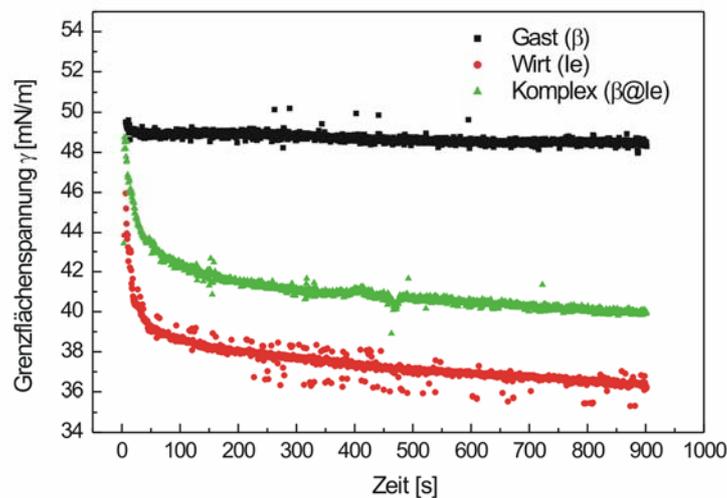


Abbildung 93: Einfluss eines molekularen Gastes auf die zeitliche Änderung der Grenzflächenspannung für eine wässrige Lösung der Klammer Ie bei einer Konzentration von jeweils 0,5 mmol/L. Äußere Phase: Dodecan; Tropfenphase: wässrige Lösung

Obwohl der reine Gast nahezu kein grenzflächenaktives Verhalten zeigte, hatte er einen großen Einfluss auf die Grenzflächenaktivität der Klammer. So ist der Abfall der Grenzflächenspannung für den Komplex deutlich geringer, als für die reine Klammer, was darauf schließen lässt, dass der amphiphile Charakter der molekularen Klammer tatsächlich durch den Gast verringert wird.

Schematisch kann die Verringerung der Grenzflächenaktivität, ausgelöst durch die Komplexbildung des Gastmoleküls, mit einem molekularen Taucher beschrieben werden (siehe Abbildung 94).

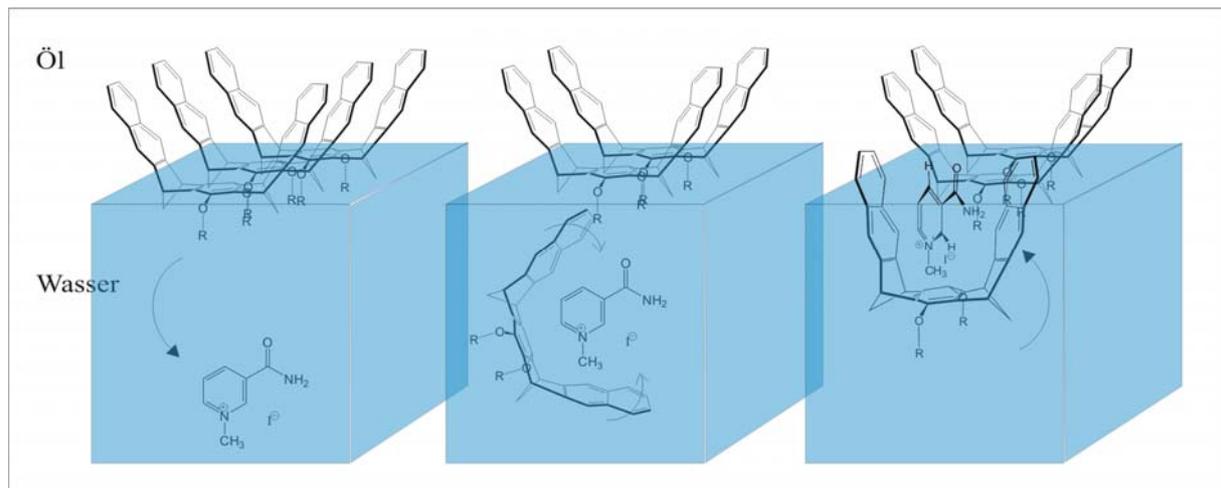


Abbildung 94: Schematische Darstellung der Komplexbildung von N-Methylnicotinamid durch die wasserlösliche Klammer Ie (R = Phosphonat).

Der amphiphile Charakter des wasserlöslichen Rezeptors ist stark ausgeprägt und somit befindet er sich bevorzugt an der Grenzfläche zu einem unpolaren Medium. Da jedoch ein ständiger Austausch mit Molekülen in der wässrigen Bulkphase stattfindet, kann es sehr schnell zu einer Komplexbildung wasserlöslicher Gastmoleküle kommen.

Durch die Komplexbildung des polaren Gastes zwischen den lipophilen Seitenarmen wird der unpolare Anteil der Klammer deutlich verringert. Die Verringerung des amphiphilen Charakters und damit auch der Grenzflächenaktivität, sorgt für ein teilweises Abtauchen des Komplexmoleküls. Gegen ein vollständiges Abtauchen der Moleküle spricht die, wenn auch sehr viel geringere, Grenzflächenaktivität des Komplexes, die in den Messungen beobachtet wurde (Abbildung 93).

5.1.3.4 Grenzflächenrheologische Untersuchungen

Die dehnreologischen Messungen schlossen sich unmittelbar an die Messungen der Oberflächenspannung an, wobei der schon ausgebildete Tropfen verwendet wurde. Damit sollte gewährleistet werden, dass sich das System im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Anschließend wurde der Tropfen durch Zu- bzw. Abpumpen einer gewissen Flüssigkeitsmenge in Schwingung versetzt und die sinusförmige Änderung der Grenzflächenspannung (berechnet aus der sich ändernden Tropfenkontur) gegen die Änderung der Tropfenoberfläche (ebenfalls aus der Kontur) aufgezeichnet. Bei konstanter Amplitude (dA/A) von 1% wurde jeweils die Frequenz f von 0,005 bis 5 Hz variiert.

Der Verlauf der Tropfenoberfläche und der Oberflächenspannung, in Abhängigkeit von der Zeit, ist für die Klammer If in der Abbildung 95, beispielhaft an einer ausgesuchten Konzentration (1 mmol/L) und Frequenz (ca. 1 Hz) und Amplitude (1 %), dargestellt.

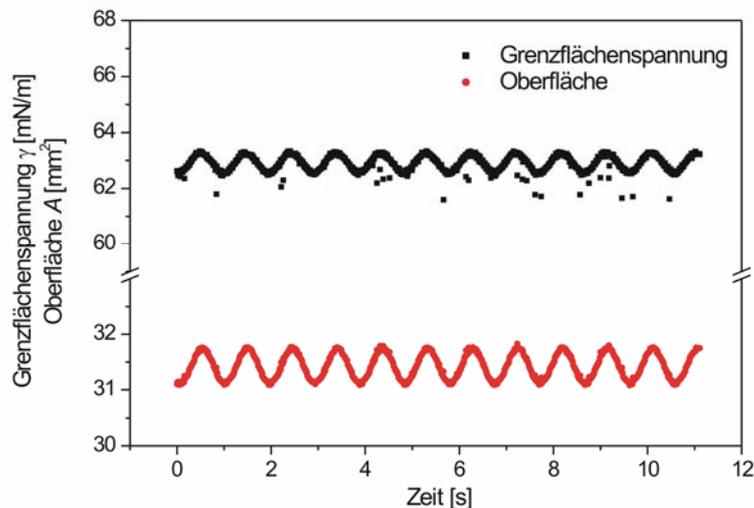


Abbildung 95: Sinusförmiger Verlauf der Tropfenoberfläche und der phasenverschobenen Oberflächenspannung, bei einer Konzentration (If) vom 1 mmol/L, einer Frequenz von ca. 1 Hz und einer Amplitude von 0,1%.

Aus dem Phasenverschiebungswinkel δ zwischen der Schwingung der Tropfenfläche und der Oberflächenspannung, können die dehnrheologischen Größen wie E' (der Realteil beschreibt den elastischen Anteil der Dehnelastizität) und E'' (der Imaginärteil beschreibt den viskosen Anteil der Dehnelastizität) bestimmt werden. Durch die Auftragung dieser Moduln gegen die jeweilige Schwingungsfrequenz erhält man ein Frequenzspektrum. Dies ist für verschiedene Konzentrationen der Klammer If gemacht worden. Die Ergebnisse der einzelnen Frequenztests sind im Anhang aufgeführt (Anhang A 6). Sie zeigen, dass der elastische Anteil für einen weiten Konzentrationsbereich über dem viskosen Anteil liegt.

Ein solches festkörperartiges Verhalten der Grenzfläche war auch in einer Faltenbildung der Tropfenoberfläche zu sehen.

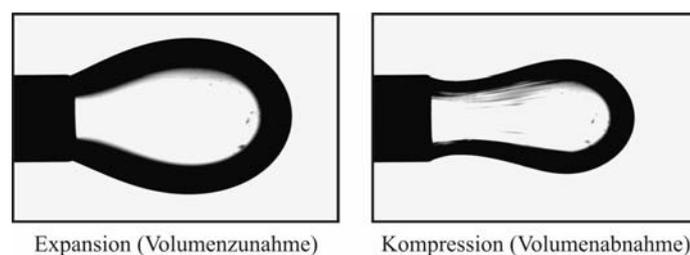


Abbildung 96: Bilder eines expandierten und komprimierten Tropfens an der Wasser/Dodecan Grenzfläche mit der Klammer If in der wässrigen Phase. $c(I_f) = 3 \text{ mmol/L}$.

Die einzelnen Frequenztests werden nun zusammengefasst. Da es bei hohen Frequenzen (> 3 Hz) zu Messartefakten aufgrund von Trägheitseffekten der Bulkphase kommt, wurde nur Frequenzen bis 3 Hz berücksichtigt. Abbildung 97 zeigt die frequenzabhängige Veränderung des Speichermoduls für verschiedene Konzentrationen.

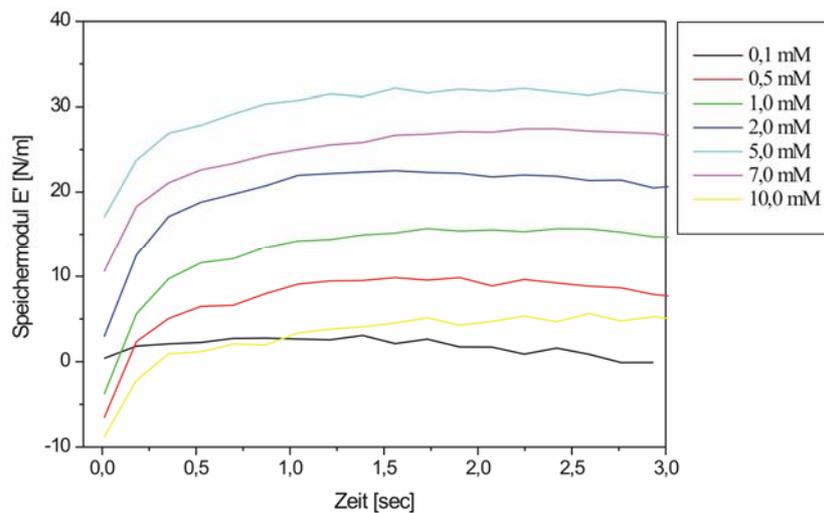


Abbildung 97: Speichermodul E' als Funktion der Frequenz an der Grenzfläche Wasser/Luft für verschiedene Konzentrationen der Klammer I_f .

Bei geringen Frequenzen (bis ca. 1 Hz) steigt der Speichermodul mit steigender Frequenz kontinuierlich an und erreicht bei ca. 2 bis 3 Hz ein Plateau. Wie im Anhang zu sehen ist, fällt der Speichermodul bei hohen Frequenzen wieder, was jedoch auf die oben beschriebenen Messartefakte zurückzuführen ist. Anhand der Abbildung 97 ist keine eindeutige Konzentrationsabhängigkeit zu erkennen.

Für eine bessere Darstellung wird nur eine Frequenz betrachtet. In Abbildung 98 ist der jeweilige Speichermodul E' gegen die Konzentration der Lösung, für eine Frequenz von 1 Hz, aufgetragen.

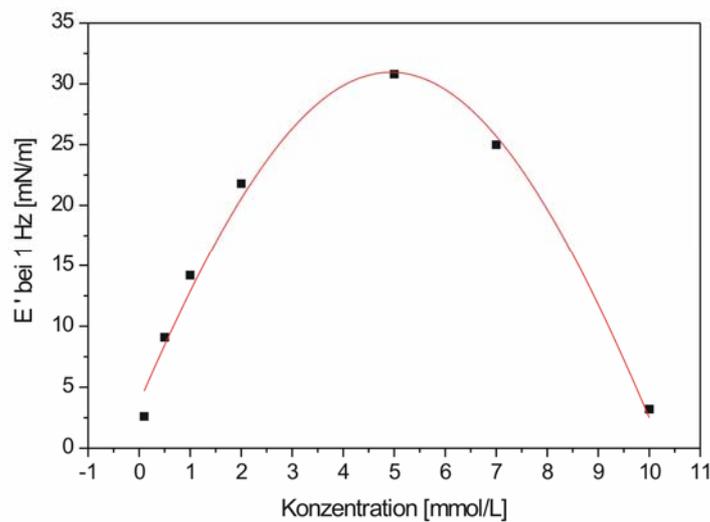


Abbildung 98: Speichermodul E' als Funktion der Konzentration von If, an Wasser/Luft, bei 1 Hz.

Nun ist deutlich zu erkennen, dass der Speichermodul der wässrigen Lösungen im mittleren Konzentrationsbereich ein Maximum aufweist. Dies ist ein für wässrige Tensidlösungen bekanntes Phänomen, worauf schon in den Grundlagen (Kapitel 2.2.1.3) eingegangen wurde. Für sehr geringe Konzentrationen führt eine Oberflächenvergrößerung nur zu einer geringfügigen Vergrößerung der Oberflächenspannung und daher zu kleinen Elastizitätswerten. Hohe Tensidkonzentrationen führen ebenfalls zu geringen Elastizitäten, da aufgrund der kurzen Diffusionswege der Tenside die Oberflächenbelegung (während der Expansion und Kompression der Tropfenoberfläche) annähernd unverändert bleibt.

5.1.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Es wurden die Eigenschaften einer Vielzahl von Klammern und Pinzetten untersucht. Dabei wurde sowohl das Verhalten an der Luft/Wasser, als auch an der Öl/Wasser Grenzfläche untersucht.

Die wichtigsten Fragestellungen waren:

- Wie orientieren sich die Rezeptoren auf der Wasseroberfläche?
- Zeigen verschiedene Rezeptorstrukturen (d.h. verschiedene polare Gruppen und Grundgerüste) unterschiedliches Verhalten auf der Wasseroberfläche? Ist eine Systematik in dem Verhalten zu erkennen?
- Führt die Komplexierung von Gastmolekülen (hier TCNB) zu einer Veränderung im Verhalten auf der Oberfläche?
- Kann eine Langmuir Schicht der Rezeptoren auf einen festen Träger übertragen werden? Wie gut ist die Übertragungsqualität bzw. welche Verteilung haben die Rezeptoren auf dem festen Träger? Ändert sich die Orientierung der Rezeptoren?
- Kann auch auf einem festen Träger eine Unterscheidung zwischen den reinen Rezeptoren und den entsprechenden Komplexen mit TCNB gemacht werden?
- Wie ändert sich die Grenzflächenaktivität der molekularen Klammern oder Pinzetten mit steigender Konzentration? Bilden sich mizellare Aggregate?
- Inwieweit wird die Grenzflächenaktivität der molekularen Klammern und Pinzetten durch die polaren Gruppen oder eine veränderte Gerüststruktur verändert.
- Wird die Grenzflächenaktivität durch die Komplexierung molekularer Gäste verändert.
- Welche rheologischen Eigenschaften zeigen die molekularen Klammern bzw. Pinzetten an der Grenzfläche.

Experimente zum Kompressionsverhalten schwerlöslicher Filme an der Wasser/Luft Grenzfläche lieferten Erkenntnisse zur Orientierung der Moleküle an der Grenzfläche:

- Die Moleküle sind im komprimierten Zustand mit den aromatischen Seitenarmen in Richtung Luft orientiert. Dies ist für den späteren Einsatz als chemische Sensoren von großer Bedeutung, da durch eine solche Ausrichtung der Moleküle die Kavität für eine Gastkomplexierung zugänglich ist.
- Polare Reste haben keinen Einfluss auf den Platzbedarf der molekularen Klammer I. Somit scheinen sie die Orientierung an der Wasseroberfläche nicht zu verändern.

- Verschiedene Spacergrößen werden durch den experimentellen Platzbedarf hervorragend wiedergegeben. Dies spricht ebenfalls für eine aufgerichtete Position der Rezeptoren im komprimierten Zustand.
- Verschiedene aromatische Seitenarme zeigen unterschiedliche „Lift-off“-Flächen. Dies spiegelt die unterschiedliche Anordnung von Klammern und Pinzetten bei großer zur Verfügung stehender Fläche wieder. Der Platzbedarf der Moleküle im komprimierten Zustand wird hingegen nicht beeinflusst.
- Temperaturabhängige Messungen der π/A Isotherme am Beispiel der Klammer Ia, zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem typischen Verhalten amphiphiler Moleküle. Es sind jedoch auch einige Besonderheiten aufgetreten, die zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht vollständig geklärt werden konnten.

Von großem Interesse war die selektive Komplexierung elektronenarmer Gastmoleküle an der Wasser/Luft Grenzfläche.

- Die Komplexierung von TCNB hat keinen Einfluss auf das Phasenverhalten der molekularen Klammern Ia-d.
- Für die molekulare Pinzette III kann hingegen ein deutlicher Einfluss von TCNB festgestellt werden. Unterschiede zwischen dem reinen Rezeptor (IIIa) und dem entsprechenden Komplex (TCNB@IIIa) zeigen sich in der π/A Isotherme, der V/A Isothermen und den BAM-Aufnahmen.

Mit Hilfe der LB Technik können Schichten der molekularen Pinzette III und deren Komplex mit TCNB erfolgreich auf einen festen Träger (z.B. Glas) übertragen werden.

- AFM Aufnahmen zeigten eine homogene Bedeckung des festen Trägers, sowie deutliche Unterschiede zwischen der Monoschicht der reinen Pinzette und dem entsprechenden Komplex mit TCNB.
- Es kann auch eine erfolgreiche Beschichtung eines Glaträgers erreicht werden. Die gemessenen UV-Vis Spektren waren jedoch von so geringer Intensität, dass keine zuverlässige Unterscheidung zwischen Rezeptor und Komplex möglich ist.
- Mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie kann eine eindeutige Unterscheidung zwischen der reinen Pinzette (IIIa) und des Komplexes (TCNB@IIIa) getroffen werden. Der Komplex zeigt eine Emissionsbande, deren Lage mit der in Chloroform nahezu übereinstimmt. Die hohe Intensität der Bande ist für eine zukünftige Online-Erfassung der Komplexierung auf festen Träger von großem Vorteil.

Aufgrund der amphiphilen Struktur der Klammern und Pinzetten reichern sich diese auch in Form von Gibbs-Filmen an Grenzflächen an. Für wasserunlösliche Rezeptoren wurde die Grenzflächenaktivität an der Öl/Wasser Grenzfläche, für wasserlösliche Rezeptoren an der Wasser/Öl bzw. Wasser/Luft Grenzfläche untersucht. Als Methode kam dabei im Wesentlichen die Konturenanalyse am hängenden Tropfen zum Einsatz.

- Sowohl wasserunlösliche als auch wasserlösliche Rezeptoren sind stark grenzflächenaktiv.
- Bei gleich bleibendem Grundgerüst hängt die Grenzflächenaktivität entscheidend von den polaren Substituenten ab. Dabei steht das Verhalten im Einklang mit den HLB-Werten der jeweiligen Rezeptoren.
- Der Einfluss der Struktur des aromatischen Grundgerüsts auf die Grenzflächenaktivität kann nicht durch einen Vergleich mit den HLB-Werten erklärt werden. Scheinbar spielen auch noch andere Einflüsse, wie z.B. die Struktur der Seitenarme und Unterbrechungen im aromatischen System eine Rolle.
- Konzentrationsabhängige Messungen in organischen Lösungen (Toluol) deuten an, dass sich bei relativ hohen Konzentrationen Aggregate bilden. Ob diese in Form inverser Mizellen vorliegen, konnte nicht abschließend geklärt werden.
- Messungen an wasserlöslichen Klammern zeigen jedoch keine Tendenz zur Mizellbildung.

Neben der Grenzflächenspannung wurden auch die dehnrheologischen Eigenschaften der Grenzfläche, für verschiedene Konzentrationen, an einem Beispiel (Ie) untersucht.

- Für die meisten der untersuchten Konzentrationen liegt der elastische Anteil deutlich über dem viskosen Anteil. Zudem wurde in Videoaufnahmen eine Faltenbildung auf der Tropfenoberfläche beobachtet, was ebenfalls die festkörperartige Grenzfläche bestätigt.
- Der elastische Anteil des Dehnmoduls nimmt bis zu einer Frequenz von ca. 3 Hz mit steigender Frequenz zu.
- Für die Konzentrationsabhängigkeit des Speichermoduls zeigte sich, dass ein maximaler Speichermodul für einen mittleren Konzentrationsbereich auftritt. Sowohl bei niedrigen (<2 mmol/L) als auch bei hohen Konzentrationen (>7 mmol/L) ist der Speichermodul deutlich geringer, als an seinem Maximalwert (ca. 30 mN/m) bei einer Konzentration von ca. 5 mmol/L.

5.2 Magnetisch schaltbare Polymere

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung und Charakterisierung magnetisch schaltbarer Polymermembrane und Hohlkapseln. Ansatzpunkt, um solche schaltbaren Systeme herzustellen, war die Kombination eines bekannten Polymers (in unserem Fall ein Polysiloxan) mit einem magnetisch steuerbaren Material (in unserem Fall Magnetit-Nanopartikel). Dabei wurden im Wesentlichen drei Strategien verfolgt und diese Methoden anschließend auf Ihre Vor- und Nachteile untersucht. Sie sind schematisch in der nachfolgenden Abbildung dargestellt.

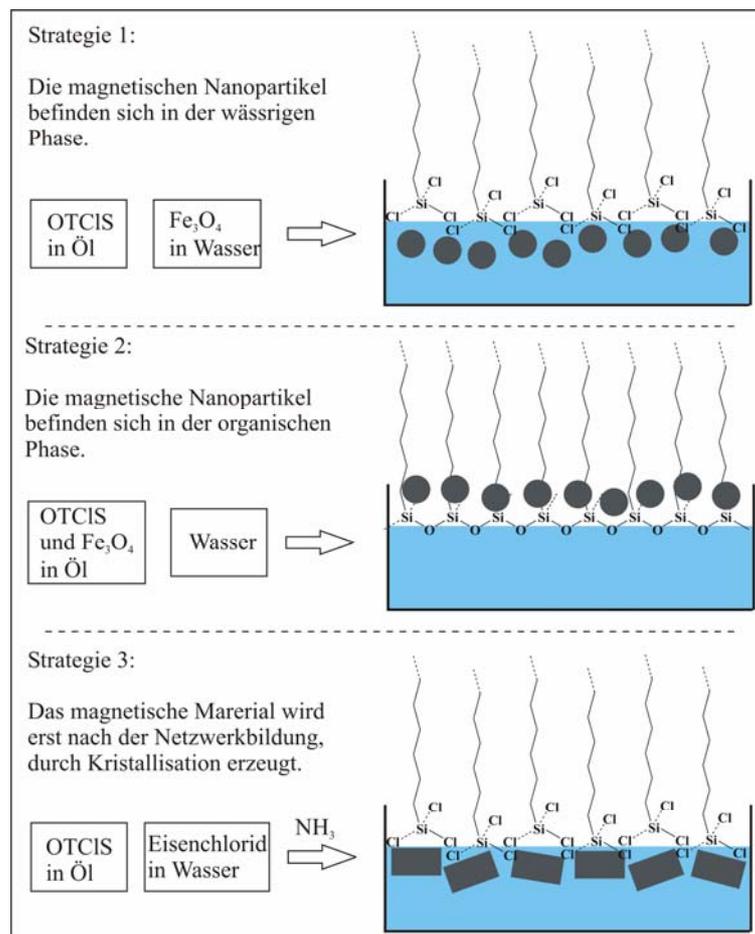


Abbildung 99: Schematische Darstellung der drei untersuchten Methoden zur Herstellung magnetisch schaltbarer Polymermembrane.

Aufgrund der Eigenschaften des Netzwerkbildners (OTCIS) befindet sich dieser immer in einem organischen, wasserfreien Lösungsmittel. Die Grenzflächenpolykondensation beginnt spontan beim Kontakt mit der wässrigen Phase, das heißt die gewünschte Polymermembran entstehen durch das Aufbringen der organischen Phase auf die wässrige Phase automatisch. Je nach Strategie befindet sich nun das magnetische Material (Nanopartikel oder Kristallite) in der wässrigen oder organischen Phase.

Die erste Strategie baut auf die Arbeiten meiner Diplomarbeit auf [32]. Dabei kann die Netzwerkbildung sowohl an der Grenzfläche Ferrofluid/Öl, als auch an der Grenzfläche Ferrofluid/Luft erfolgen. Durch die Herstellung des Polymernetzwerkes oberhalb einer magnetischen Flüssigkeit kann eine sehr hohe Konzentration magnetischen Materials eingesetzt werden. Für die Herstellung von Kapseln bedeutet dies, dass eine sehr große Menge des magnetischen Materials im Inneren der Kapsel vorliegt. Dadurch sollte eine effektive Schaltung schon bei sehr geringen Magnetfeldern möglich sein. Will man jedoch die Kapsel oder Membran für bestimmte Inhaltsstoffe schaltbar durchlässig machen, so besteht die Gefahr, dass auch das magnetische Material oder deren Stabilisierungsmoleküle (z.B. Fettsäuren) mit freigesetzt werden.

Um dies zu verhindern wurde in einer zweiten Strategie versucht, die magnetischen Nanopartikel ausschließlich in dem Polymernetzwerk einzulagern. Dies soll durch die Kombination der Monomere und Nanopartikel in einem organischem Lösungsmittel und anschließendem Kontakt dieser Mischung mit der wässrigen Phase erreicht werden. Wird ein schnell verdampfendes organisches Lösungsmittel verwendet bildet sich die Membran an der Wasser/Luft Grenzfläche und alle in dem Lösungsmittel befindlichen magnetischen Nanopartikel sollten in die Polymermembran eingebaut werden. Für nicht verdampfende Lösungsmittel (z.B. p-Xylol) bildet sich die Membran an der Grenzfläche Wasser/Öl, wobei nur ein Teil der magnetischen Nanopartikel eingebaut würde. In beiden Fällen hätte man aber vermieden, dass sich magnetisches Material in der wässrigen Phase befindet. Zudem kann durch einen Austausch der organischen Phase die überschüssigen Nanopartikel leicht entfernt werden.

In einer dritten Strategie wird das magnetische Material erst nach dem vollständigen Ausbilden des Netzwerkes hergestellt. Dazu wird das Polymer auf einer wässrigen Eisenchloridlösung aufgespreitet und das System nach erfolgter Polymerisation einer Ammoniakatmosphäre ausgesetzt. Dadurch soll es zu einer zeitlich und örtlich, kontrollierten Kristallisation von Magnetit unterhalb der Polymermembran kommen.

Neben der Untersuchung dieser drei Strategien ist es zwangsläufig nötig auch die beiden Einzelkomponenten (Polysiloxannetzwerk und magnetische Nanopartikel), insbesondere auf ihr Verhalten an der Grenzfläche, zu charakterisieren.

5.2.1 Charakterisierung des Polysiloxannetzwerkes

Die Untersuchung der Polysiloxannetzwerke ist schon seit langem Gegenstand der Forschung [13, 32, 239-241]. An dieser Stelle soll auf diese Ergebnisse aufgebaut werden und weitere Methoden zur Charakterisierung vorgestellt werden. Dabei stehen besonders die Eigenschaften im Vordergrund, die für die Bildung schaltbarer Membranen und Kapseln von Bedeutung sind. Die Ergebnisse dienen primär als Referenz für die Beurteilung des Einflusses magnetischer Nanopartikel, auf die Eigenschaften solcher Netzwerke.

5.2.1.1 Ergebnisse scherrheologische Untersuchungen am Rheometer RFS II.

Die scherrheologischen Eigenschaften der reinen Polysiloxannetzwerke wurde von Husmann sehr ausführlich untersucht [13, 255]. In Abbildung 100 sind der zweidimensionale Speichermodul μ' und Verlustmodul μ'' in Abhängigkeit von der Zeit, der Kreisfrequenz und der Deformationsamplitude aufgetragen. Von ihm wurden eine Reihe solcher Messungen zur Untersuchung verschiedenster Einflüsse, wie Monomerstruktur, Monomerkonzentration, organischer Lösungsmittel, pH-Werte, Tenside in der wässrigen Lösung usw. durchgeführt. Die wichtigsten Erkenntnisse dieser Untersuchungen sind nachfolgend zusammengefasst:

- Für OTCIS hat sich eine Konzentration von 0,1 mmol/L und die in Abbildung 100 verwendeten Messbedingungen (für Kreisfrequenz ω und Deformationsamplitude γ) als optimal erwiesen. Je geringer die eingesetzte Monomerkonzentration ist, desto länger ist der Zeitraum bis zum Erreichen des Gelpunktes. Zudem verringern sich die Endelastizitäten der ausgebildeten Membranen mit abnehmender Monomerkonzentration. Dies spricht dafür, dass die Vernetzungsdichte aufgrund des geringeren Angebotes an Monomermolekülen geringer wird. Es scheint eine Schwellenkonzentration zu geben, unterhalb derer nicht mehr genügend Moleküle zum Aufbau eines gelartigen Films vorhanden sind.
- Für die in Abbildung 100 beschriebenen Konzentration und Versuchsbedingungen findet der Sol-Gel Übergang für OTCIS nach ca. 500 sec statt. Nach ca. 2 Stunden erreichen beide Moduln annäherungsweise konstante Werte und die Vernetzung gilt als abgeschlossen. Der Speichermodul ist deutlich größer als der Verlustmodul. Hieran zeigt sich die ausgeprägte Dominanz der elastischen über den viskosen Eigenschaften.

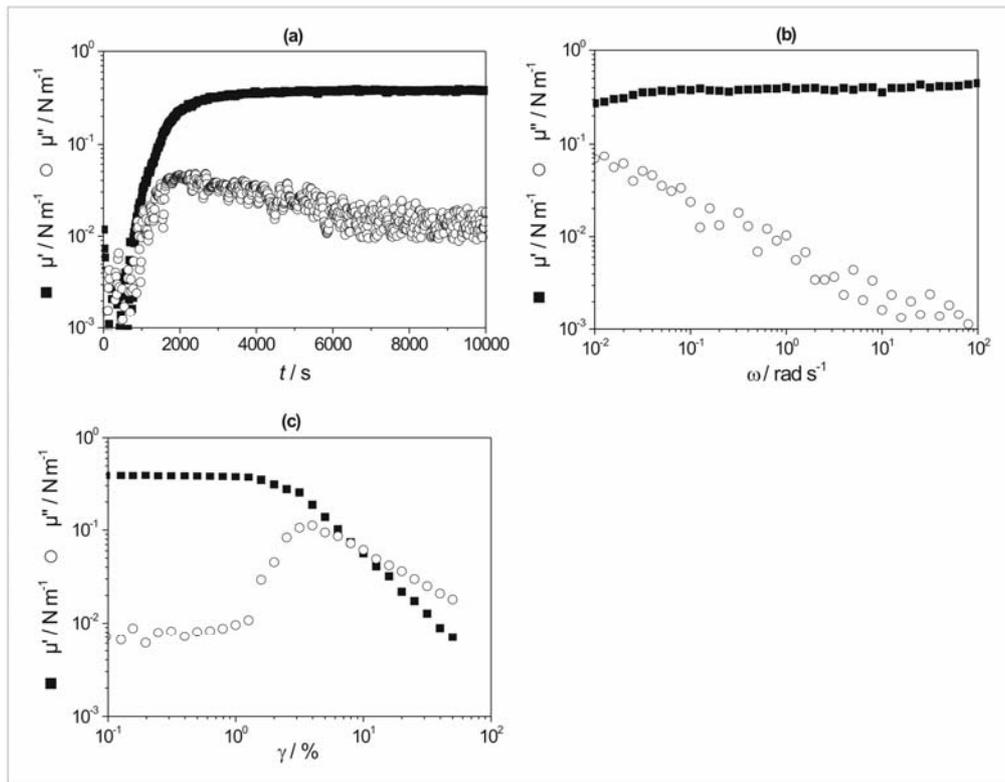


Abbildung 100: Netzwerkbildung mit OTCIS ($c = 0,1 \text{ mmol/L}$) an der Phasengrenze p-Xylol/Wasser. Der zweidimensionale Speichermodul μ' und Verlustmodul μ'' als Funktion der Reaktionszeit t (a), der Funktion der Kreisfrequenz ω (b) und der Deformationsamplitude γ (c). (a) Oszillationszeitentest bei $\omega = 1 \text{ rad/s}$ und $\gamma = 0,025 \%$. (b) Oszillationsfrequenztest bei $\gamma = 0,2 \%$. (c) Oszillationsamplitudentest bei $\omega = 1,0 \text{ rad/s}$ [13].

- Der flache Kurvenverlauf von μ' während des gesamten Frequenzbereiches weist auf einen permanent und durchgängig vernetzten Film hin, bei dem Relaxationsprozesse kaum von Bedeutung sind. Dies unterstützt die Annahme, dass eine chemisch vernetzte Membran vorliegt.
- Der Verlustmodul steigt mit abnehmender Frequenz und liefert somit einen Hinweis auf die Existenz von temporären Verknüpfungen innerhalb des Netzwerkes. Ursache könnten langkettige Segmente sein, die bei kurzer Belastung verhaken, bei länger andauernder Belastung aber voneinander abgleiten können.
- Der Wert der kritischen Deformation beträgt etwa 1 bis 2%. Oberhalb dieser Deformation gehen die elastischen Eigenschaften und somit die Werte des Speichermoduls stark zurück. Ursache ist eine irreversible Veränderung der Filmstruktur. Die geringeren Werte (im Vergleich zu dreidimensionalen kautschukelastischen Stoffen) sind zum einen auf den sehr dünnen Polymerfilm an der Grenzfläche zurückzuführen, weisen aber auch auf kurze, elastisch effektive Ketten und folglich auf ein dicht verknüpftes Netzwerk hin [13].

- Bei Verwendung des Trimethoxysilans tritt die gewünschte Netzwerkbildung an der Öl-Wasser Grenzschicht nicht auf. An der Wasser/Luft Grenzfläche ist eine Katalyse durch Säuren, Basen oder Fluoriden nötig, um elastische Filme auszubilden.
- Bei Verwendung von p-Xylol wird ein härterer Film ausgebildet als bei der Verwendung von Dodecan. Eine Erklärung hierfür könnte in der molekularen Struktur des hydrophoben Lösungsmittels liegen, da p-Xylol sich vermutlich nicht zwischen den Alkylketten des Netzwerkes einlagert. Bei Lösungsmitteln, mit einer den Alkylketten ähnlichen Struktur (z.B. Dodecan), kann eine solche Einlagerung zur Aufweitung der Netzwerkestruktur und damit zu weicheren Filmen führen.
- Säuren und geringe Konzentrationen von Basen beschleunigen die Polymerisation, wobei der Plateauwert von μ' nicht beeinflusst wird. Daraus lässt sich eine rein katalytische Wirkung ohne Einflussnahme auf die Membranstruktur ableiten. Sehr hohe Konzentrationen von Basen sorgen für eine Zerstörung des Netzwerkes durch Filmabbauprozesse ($\text{Si-O-Si} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Si-OH} + \text{Si-O}^-$).
- Hohe Tensidkonzentrationen verhindern die Ausbildung einer elastischen Membran. Sehr niedrige Tensidkonzentrationen können die Vernetzungsgeschwindigkeit jedoch erhöhen [255].

Nachfolgend werden die von mir erhaltenen Ergebnisse vorgestellt. Sie wurden zum Teil mit anderen Methoden und bei anderen Versuchsbedingungen erhalten und ergänzen so die bisherigen Ergebnisse. Zudem liefern sie zusätzliche Erkenntnisse über die Bildung und Eigenschaften der Polysiloxanmembran.

- Messungen an Siliconöl

Husmann hatte nachweisen können, dass die Netzwerkbildung auch an der Grenzfläche Wasser-Siliconöl stattfindet [13]. Diese Untersuchungen wurden von KOVELA, im Rahmen ihrer Diplomarbeit [256], für ein Siliconöl mit einer Viskosität von 350 mPa·s wiederholt und auf einen größeren Konzentrationsbereich des Monomers (OTCIS) ausgeweitet. Für eine Konzentration von 0,1 mmol/L zeigt Abbildung 101 den Vergleich zwischen den beiden Lösungsmitteln p-Xylol und Siliconöl.

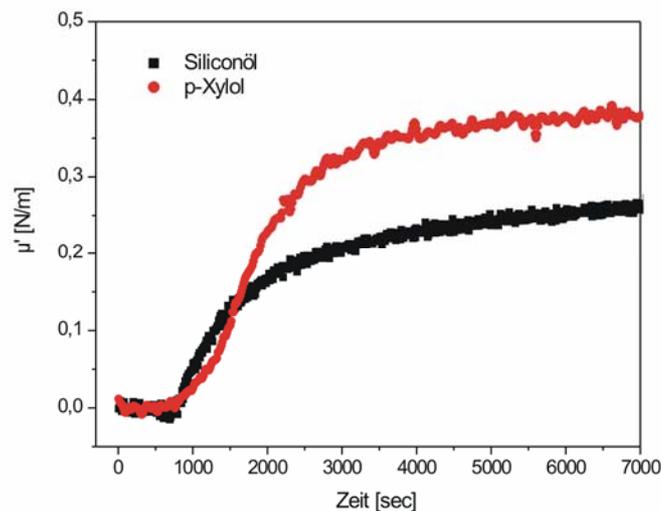


Abbildung 101: Oszillationszeittest bei $\omega=1$ rad/s und $\gamma=0,025\%$. Netzwerkbildung mit OTCIS ($c=0,1$ mmol/L) an der Phasengrenze p-Xylol/Wasser und Siliconöl/Wasser. Der zweidimensionale Speichermodul μ' als Funktion der Reaktionszeit t

Die Ergebnisse stimmen sehr gut mit den früheren Resultaten überein. Trotz der etwas höheren Viskosität des verwendeten Siliconöls (350 mPa s im Vergleich zu 200 mPa s) wurde keine Verzögerung im Erreichen des Sol-Gel Punkts beobachtet. Es zeigte sich auch hier, dass mit p-Xylol ein härterer Film ausgebildet wird. Die nachfolgende Abbildung 102 zeigt den Einfluss der Monomerkonzentration in Siliconöl für einen Bereich von 0,1 mmol/L bis 60 mmol/L.

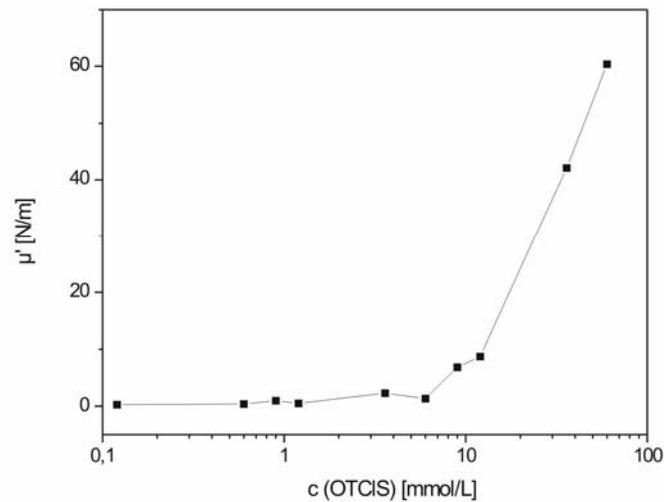


Abbildung 102: Zweidimensionaler Speichermodul nach ca. 7000 Sekunden als Funktion der Monomerkonzentration (OTCIS) in Silikonöl.

Es zeigte sich, dass die Netzwerkeigenschaften (hier in Form des Speichermoduls) für einen weiten Konzentrationsbereich unabhängig von der eingesetzten Monomerkonzentration sind. Dies ist besonders für die großtechnische Herstellung von Kapseln (z.B. als Mikrokapsel mit dem Emulsionsverfahren) von Bedeutung, wo die lokalen Konzentrationsverhältnisse nicht immer exakt eingestellt werden können. Ab einer Konzentration von ca. 9 mmol/L steigt der Speichermodul (μ') deutlich an. Wie optische Beobachtungen bestätigen, kommt es bei hohen Monomerkonzentrationen zu einem 3D-Wachstum des Polymerfilms, wodurch deutlich sichtbar dickere Schichten entstehen.

5.2.1.2 Ergebnisse scherrheologischer Untersuchungen am Torsionspendel

Die bisherigen scherrheologischen Erkenntnisse zur Netzwerkbildung und Netzwerkeigenschaften wurden durch Untersuchungen am Torsionspendel erweitert. Da hiermit auch die Anfänge der Netzwerkbildung untersucht werden können, waren sie eine ideale Ergänzung zu den Untersuchungen am RFS II Scherrheometer.

Ein großes Problem bei der Interpretation der Daten stellt die Vergleichbarkeit der Deformationen da. Die Untersuchungen am RFS-II (siehe dazu die Abbildung 100) zeigen einen linear-viskoelastischen Bereich (LVE-Bereich) für das reine Netzwerk bis zu einer Deformation von maximal 2 % [13]. Oberhalb dieses Wertes werden die Netzwerkstrukturen offensichtlich zerstört.

Aus diesem Grund ist auch in den Versuchen mit dem Torsionspendel die maximale Deformation von Bedeutung, die sich aus der Maximalauslenkung des Pendels ergibt.

Die vom Gerätehersteller Sinterface^{xxv} angegebene minimale Auslenkung von $0,5^\circ$ entspricht, für die verwendete Geometrie des Torsionspendels (Berechnung siehe Anhang A 7), einer Deformation von 2,7 bis 3,6 %. was außerhalb des LVE-Bereichs der Polysiloxannetzwerke liegt. Voruntersuchungen diesbezüglich haben ergeben, dass keine zusätzliche Schwingungsdämpfung durch ein sich gebildetes Netzwerk zu messen war. Wahrscheinliche Ursache ist eine Zerstörung der Netzwerkestruktur durch die zu starke Auslenkung zu Beginn der jeweiligen Messung. Aus diesem Grund musste eine geringere Auslenkung gewählt werden, wobei die Anforderung der Apparatur bezüglich einer auswertbaren Funktion (mit 8 auswertbaren Schwingungen) weiterhin erfüllt werden musste. Die nachfolgende Abbildung zeigt die gedämpften Schwingungen an der reinen Grenzfläche p-Xylol/Wasser Grenzfläche für verschiedene Auslenkungswinkel.

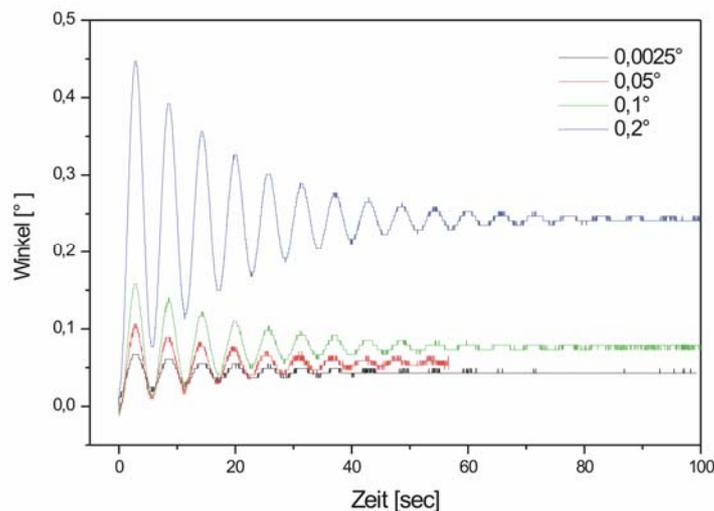


Abbildung 103: Gedämpfte Schwingungen aufgenommen mit dem Torsionspendel ISR1 der Firma Sinterface an der Grenzfläche p-Xylol/Wasser für verschiedene Auslenkungswinkel.

Aus den dargestellten Schwingungen, den Anmerkungen des Herstellers und Vergleiche zwischen erhaltenen Elastizitäten und Viskositäten für verschiedene Auslenkwinkel (hier nicht mit aufgeführt) lässt sich schließen, dass eine sinnvolle Auswertung nur bis zu einem Auslenkwinkel von mindestens $0,2^\circ$ ausreichend gute Werte liefert. Bei noch kleinerer Startauslenkung ist die Analyse von 8 Schwingungen nicht mehr möglich. Eine Auslenkung um $0,2^\circ$ entspricht einer Deformation von 1,1 bis 1,4 % was im LVE-Bereich der untersuchten Netzwerke liegen sollte.

^{xxv} Sinterface, Interfacial Shear Rheometer ISR, Operation Manual, Version 1.1

Somit konnte im Bezug auf den maximalen Auslenkwinkel ein Kompromiss zwischen den Anforderungen der untersuchten Netzwerke und den Anforderungen der Messapparatur gefunden werden. Alle nachfolgenden Untersuchungen wurden mit einer maximalen Auslenkung von $0,2^\circ$ durchgeführt. Abbildung 104 zeigt die gedämpften Schwingungen in Abhängigkeit von der Zeit exemplarisch für eine Monomerkonzentration von nur $3,3 \mu\text{mol/L}$ ($50 \mu\text{L}$, einer 1mM Lösung in 15ml p-Xylol).

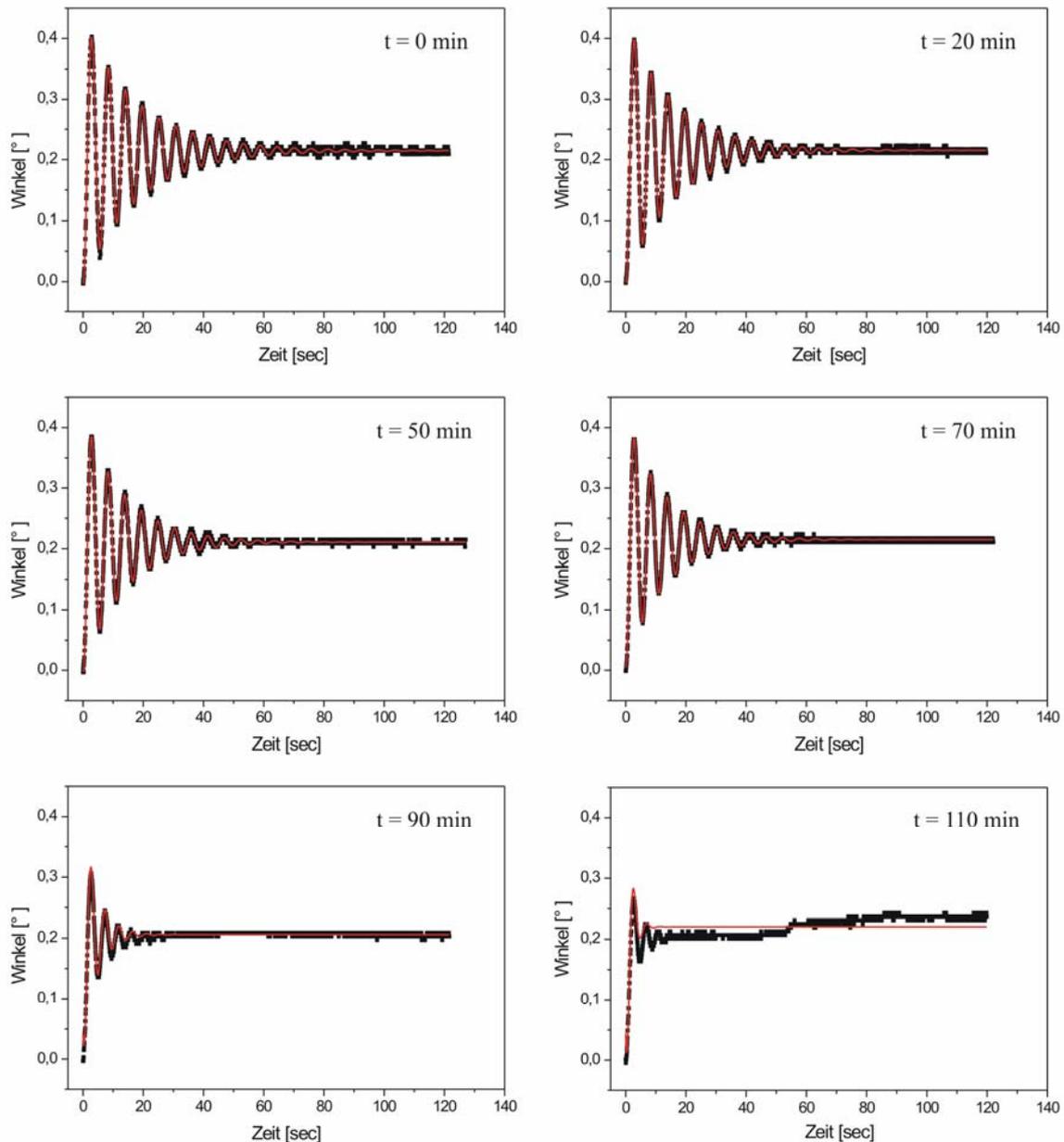


Abbildung 104: Zeitlicher Verlauf der gedämpften Schwingung des Torsionspendels während der Netzwerkbildung an der Grenzfläche p-Xylol/Wasser, bei einer Monomerkonzentration von $c(\text{OTCIS}) = 3,3 \mu\text{mol/L}$.

In den ersten 70 min ist kein Einfluss der Grenzflächenpolymerisation auf die Dämpfung der Schwingung zu erkennen. Erst nach einer Reaktionszeit von 70 min kommt es zu einer deutlichen Zunahme der Dämpfung, die dann jedoch relativ schnell (innerhalb von weiteren 40 min) stark ansteigt. Nach insgesamt 110 min ist die Dämpfung so stark, dass keine vernünftige Schwingung mehr zu erkennen ist.

Wie in der Beschreibung der Messmethode dargestellt (siehe Kapitel 3.6.4), kann aus der Dämpfung der Schwingung die Grenzflächenelastizität und Grenzflächenviskosität ermittelt werden. Dies ist für die gedämpften Schwingungen in Abbildung 104 gemacht worden und die erhaltenen Viskositäten und Elastizitäten sind in Abbildung 105 zusammengefasst.

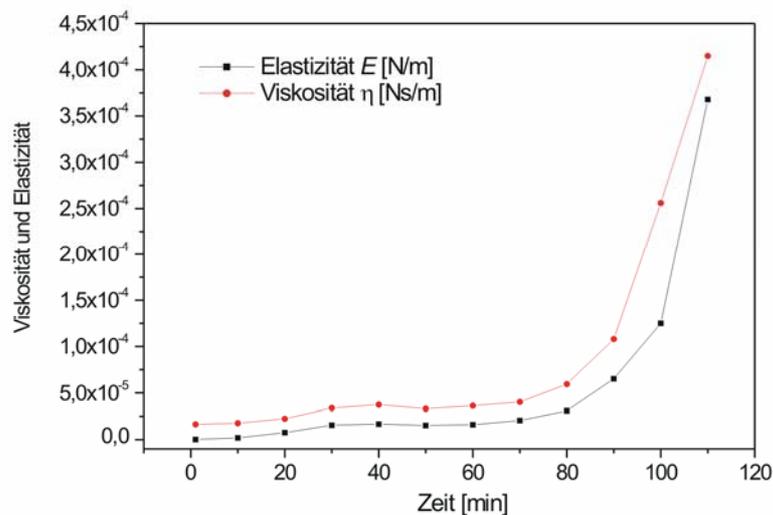


Abbildung 105: Darstellung der Elastizität und Viskosität der Grenzfläche p-Xylol/Wasser in Abhängigkeit von der Zeit. Die Konzentration von OTCIS in der organischen Phase betrug 3,3 $\mu\text{mol/L}$.

Nach ca. 20 min erhöht sich die Viskosität und Elastizität des Systems zum ersten Mal. Diese sehr geringe Veränderung ist für die verwendete Konzentration reproduzierbar und konnte teilweise auch bei den anderen Konzentrationen beobachtet werden. Ursache für den geringen Anstieg könnte die Adsorption der Monomermoleküle an die Grenzfläche sein. Ab ca. 80 min kommt es dann zu einem starken Anstieg der Viskosität und Elastizität. Ab ca. 110 min ist, wie erwähnt, die Dämpfung der Grenzschicht so stark, dass der Messbereich des Gerätes überschritten ist und die Messung abgebrochen werden musste. Anhand der Abbildung 105 ist ebenfalls zu erkennen, dass die Elastizität geringfügig niedrigere Werte als die Viskosität aufweist. Gegen Ende der Messung deutet sich ein Schnittpunkt beider Kurven an, was bedeuten würde, dass ab diesem Zeitpunkt das elastische Verhalten gegenüber dem viskosen Verhalten überwiegen würde.

Der Vergleich mit weiteren Konzentrationen zeigte ein ähnliches Verhalten, wobei die Abweichungen zwischen den Werten der Elastizität und der Viskosität sehr gering sind. In Abbildung 106 ist der zeitliche Anstieg der Elastizität und Viskosität für verschiedene Konzentrationen dargestellt.

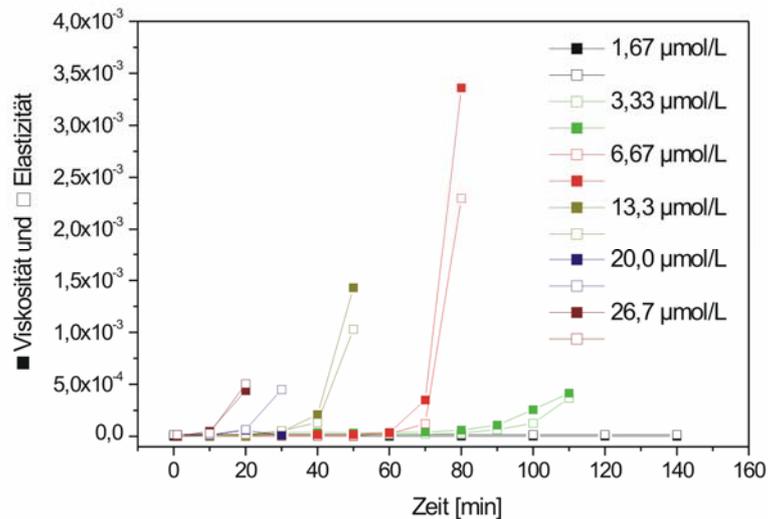


Abbildung 106: Zeitabhängige Veränderung der Viskosität und Elastizität der Grenzfläche p-Xylol/Wasser während der Netzwerkbildung für unterschiedliche Konzentration des Monomers OTClS

Mit steigender Konzentration des Monomers im p-Xylol erfolgt der Anstieg der Viskosität und Elastizität schneller (d.h. nach kürzerer Zeit), was nicht verwunderlich ist.

Auffällig ist, dass es nicht zu einem kontinuierlichen Anstieg der Elastizität und Viskosität kommt, wie es z.B. durch eine Adsorption amphiphiler Moleküle an die Grenzfläche erfolgen würde. Vielmehr ist über einen gewissen Zeitraum hinweg keine Veränderung in der Elastizität und Viskosität erkennbar, bis dann ein sehr schneller Anstieg beider Werte zu beobachten ist. Ein solches Verhalten spiegelt sehr gut die Vorstellung über die Netzwerkbildung wieder (siehe Perkolationstheorie in Kapitel 2.4.2), wonach es beim Übergang von einem Sol zu einem Gel tatsächlich zu einer sprunghaften Änderung der Eigenschaften kommen sollte. Dies spricht dafür, dass mit dieser Methode tatsächlich der Sol-Gel Übergang der Netzwerkbildung direkt beobachtet werden kann.

Durch die starke Dämpfung der sich aufbauenden Monoschicht kommt es irgendwann zu einem Versagen der Messmethode. Die Zeit bis dahin hängt natürlich stark von der Monomerkonzentration ab, was anschaulich in der nachfolgenden Abbildung dargestellt ist.

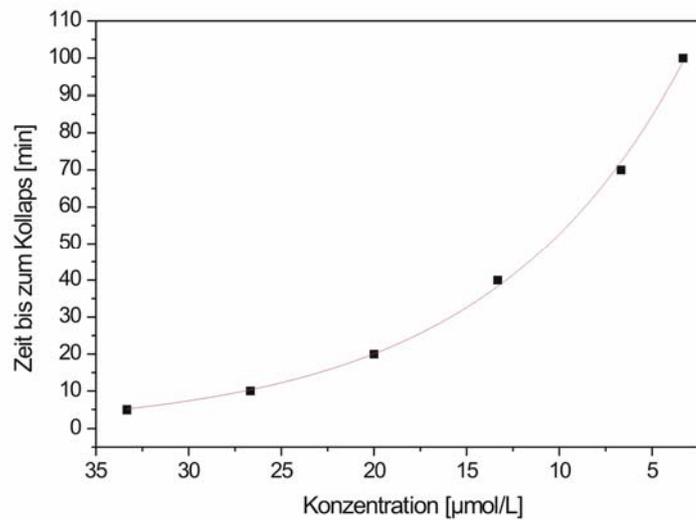


Abbildung 107: Einfluss der Konzentration des Monomers OTCIS auf das Versagen der Methodik des Torsionspendels ausgelöst durch die zu starke Dämpfung eines Polysiloxannetzwerkes an der Grenzfläche p-Xylol/Wasser

Die Abhängigkeit zwischen der Zeit bis zum Versagen der Methode und der Konzentration kann durch eine Exponentialfunktion zweiter Ordnung beschrieben werden. Unter der Annahme, dass die Dämpfung der Torsionsschwingung durch die Netzwerkbildung an der Grenzfläche verursacht wird, ist die Zeit bis zum Versagen der Messmethode umgekehrt proportional zur Geschwindigkeit der Reaktion. In dem Fall hängt auch die Geschwindigkeit der Netzwerkbildung exponentiell von der Konzentration der Monomere in der Lösung ab. Mit Hilfe der Methode der Anfangsgeschwindigkeit ergibt sich bei der Auftragung des Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeit (bzw. $1/t$) gegen den Logarithmus der Konzentration, für ein einfaches Geschwindigkeitsgesetz ein linearer Zusammenhang [257,258]:

$$\lg v = \lg k + a \lg[A] \quad (102)$$

Aus der Steigung der Geraden kann dann die Reaktionsordnung erhalten werden. Dies wurde für die Werte in Abbildung 107 gemacht (siehe Anhang A 9). Da dort jedoch keine lineare Abhängigkeit beobachtet wurde, scheinen die ablaufenden Prozesse nicht durch ein einfaches Geschwindigkeitsgesetz beschreibbar zu sein. Höchstwahrscheinlich spielt bei den geringen Konzentrationen die eingesetzt wurden, die Diffusion der Monomere an die Grenzfläche eine entscheidende Rolle bei der Geschwindigkeit der Netzwerkbildung.

Für Konzentrationen unter $1,7 \mu\text{mol/L}$ war auch für sehr lange Messzeiten von über $600 \text{ min}^{\text{xxvi}}$ kein Anstieg der Viskosität oder Elastizität mehr zu beobachten. Bei der Beurteilung dieses Ergebnisses kann ein Vergleich mit der Flächenbelegung im Falle eines geschlossenen Netzwerkes hilfreich sein. Durch Untersuchungen der Kleinwinkel-Röntgenreflektion ist bekannt, dass die $\text{C}_{18}\text{-Si}$ Gruppe in einer dicht gepackten Monoschicht einen Platzbedarf von ca. $0,21 \text{ nm}^2$ hat, was einer Anzahl von ca. 5 Molekülen pro nm^2 entspricht (siehe Kapitel 4.3.4). Bei einer Konzentration von $1,7 \mu\text{mol/L}$ stehen weitaus weniger Moleküle pro Flächeneinheit zur Verfügung, als für die Bildung eines geschlossenen Netzwerkes notwendig sein sollte (zur Berechnung siehe Anhang A 8). Dies erklärt, warum es bei der Konzentration von $1,7 \mu\text{mol/L}$ auch nach sehr langer Wartezeit zu keinem Anstieg in der Elastizität und Viskosität kommt. Bei einer Konzentration von $3,3 \mu\text{mol/L}$ kann eine solche Belegung gerade noch erreicht werden und bei dieser Konzentration ist auch ein Anstieg der Elastizität und Viskosität zu beobachten, wenn auch nach sehr langer Wartezeit. Ein Vergleich zwischen dem Molekül OTCIS und dem weitaus weniger reaktiven Molekül OTMeS sollte weitere Erkenntnisse zur Ursache des Anstiegs der Grenzflächenviskosität und -elastizität liefern. Wie schon in den Grundlagen beschrieben, findet unter den gewählten Bedingungen (Raumtemperatur, pH 7) bei den OTMeS Molekülen keine Netzwerkbildung statt. Abbildung 108 zeigt die Elastizität und Viskosität exemplarisch für eine Monomerkonzentration von $20,0 \mu\text{mol/L}$, sowohl für OTMeS als auch für OTCIS.

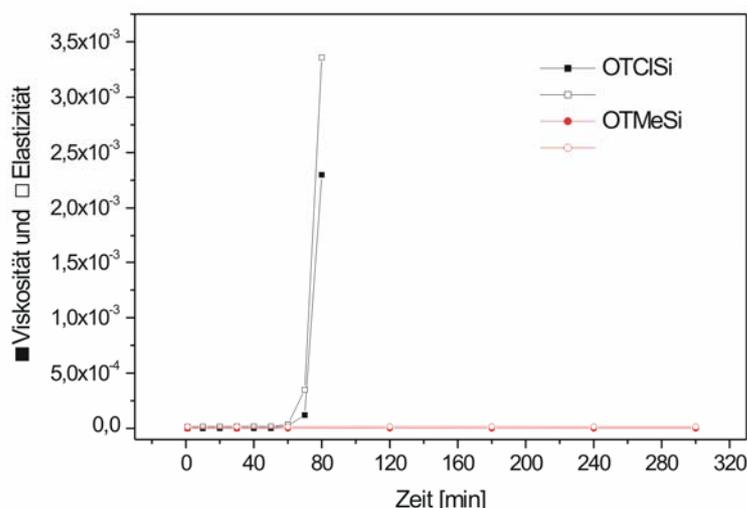


Abbildung 108: Zeitlicher Verlauf der Elastizität und Viskosität für OTMeS und OTCIS bei einer Konzentration von jeweils $20,0 \mu\text{mol/L}$ für die Grenzfläche p-Xylol/Wasser.

^{xxvi} Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist in Abbildung 106 die Messung nur für eine Messzeit von 140 min dargestellt

Da es bei OTMeS zu keiner Erhöhung der Elastizität und Viskosität kommt, liefert dieses Experiment ein weiteres Indiz dafür, dass der Anstieg der Elastizität und Viskosität durch die Grenzflächenpolymerisation verursacht wird und nicht allein durch die Adsorption grenzflächenaktiver Moleküle zustande kommt. Ursache für das Ausbleiben des Anstiegs bei OTMeS ist vermutlich seine weitaus geringere Befähigung zur Polymerisation.

Berücksichtigt werden muss jedoch eventuell auch eine verringerte Grenzflächenaktivität des Methoxysilans im Vergleich zum Chlorsilan. Aufgrund der ähnlichen polaren und unpolaren Anteile der beiden Moleküle sollte dieser Einfluss aber eine eher untergeordnete Rolle spielen. Weitere Sicherheit in dieser Frage könnten Grenzflächenspannungsmessungen der beiden Moleküle an der Grenzfläche p-Xylol/Wasser bringen. Wenn die dynamische Grenzflächenspannung bei beiden Verbindungen ungefähr gleich schnell abfällt, ist der Einfluss der Adsorption auf das unterschiedliche Verhalten am Torsionspendel auszuschließen.

5.2.1.3 Ergebnisse zur Untersuchung der Grenzflächenspannung und des Kontaktwinkels am Konturenanalyegerät OCA 20.

Die Charakterisierung der reinen Polysiloxannetzwerke mit der Konturenanalyse hängender Tropfen wurde ebenfalls schon in vorherigen Arbeiten [13] und [32] ausführlich durchgeführt. Die dort erhaltenen Resultate und Schlussfolgerungen werden an dieser Stelle kurz vorgestellt. Ergänzend dazu werden neue Ergebnisse zu Messungen an liegenden Kapseln präsentiert.

- Einfluss der Netzbildung auf die Grenzflächenspannung an hängenden Tropfen
Abbildung 109 zeigt die in [13] durchgeführte Bildung hängender Polysiloxankapseln anhand der zeitlichen Änderung der Grenzflächenspannung^{xxvii} (Wasser/Dodecan) für verschiedene OTCIS Konzentrationen in der organischen Phase.

^{xxvii} Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass die zur Konturenanalyse verwendete Gleichung nach Ausbildung einer festkörperartigen Polymerhülle um den Tropfen nicht mehr gilt.

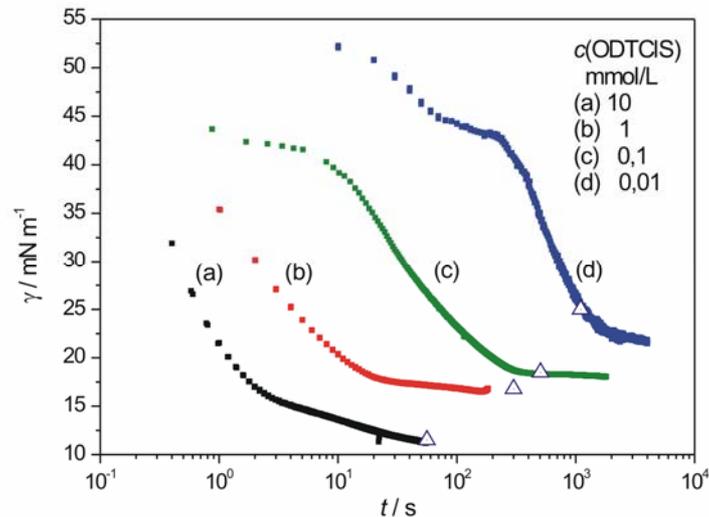


Abbildung 109: Die dynamische Grenzflächenspannung γ als Funktion der Reaktionsgeschwindigkeit t für vier unterschiedliche Monomerkonzentrationen. (Äußere Phase: OTCIS in Dodecan; Tropfenphase: Wasser) Die Dreiecke markieren die durch scherrheologische Experimente ermittelten Zeitpunkte des Sol-Gel Übergangs [13].

Spätere Untersuchungen im Rahmen meiner Diplomarbeit [32] bestätigten diesen Verlauf. Die von Husmann gemachten Untersuchungen mit der Konturenanalyse (Abbildung 109) und ein Vergleich der Daten mit den scherrheologischen Untersuchungen (Abbildung 100) lassen folgende Schlussfolgerungen zu:

- Bei niedrigen Monomerkonzentrationen entsprechen die Anfangswerte der Grenzflächenspannung annähernd denen des reinen Dodecan/Wasser Systems (52,46 mN/m) [259]. Folglich ist die frisch entstandene Grenzfläche des hängenden Tropfens zu Beginn der Messung annähernd unbelegt.
- Je größer die eingesetzte Monomerkonzentration ist, desto schneller erfolgt ein Absinken der Werte und das Erreichen eines Plateaus. Dies stimmt mit den scherrheologischen Messungen überein.
- Der Plateauwert wird durch eine Erhöhung der Konzentrationen nur geringfügig verringert. Da die Makromoleküle weder in der Ölphase, noch in der Wasserphase löslich sind, wird auch bei geringen Konzentrationen die Grenzfläche so lange mit reaktionsfähigen Molekülen aufgefüllt, bis die maximale Belegung erreicht ist. Die Ergebnisse am Scherrheometer (Abbildung 100), als auch die von mir erhaltenen Ergebnisse am Torsionspendel (Abbildung 106) bestätigen dies.

- Die durch die scherrheologischen Untersuchungen erhaltenen Zeiten des Sol-Gel Übergangs stimmen nicht mit dem Erreichen der Plateauwerte in Abbildung 109 überein. Dies wird durch Veränderung der Netzwerkbildung von einer reaktionskontrollierten Polymerisation bei hohen Monomerkonzentrationen, zu einer diffusionskontrollierten Polymerisation bei niedrigen Monomerkonzentrationen erklärt. Dies würde auch erklären, warum für die Resultate am Torsionspendel (Abbildung 107) nicht durch ein „einfaches“ Geschwindigkeitsgesetz beschrieben werden können.

Von mir wurden nun ergänzende Messungen an liegenden Tropfen durchgeführt. Die liegenden Tropfen, bzw. Kapsel sind für spätere Anwendungen (z.B. als Schalter oder künstliche Muskeln von weitaus größerem praktischem Nutzen als hängende Systeme.

- Liegender Tropfen und Kapseln auf einer hydrophoben Unterlage (Teflon).

Die Untersuchung liegender Tropfen und Kapseln brachte einige Probleme mit sich. So war die Auswertung der Kontur des Tropfens mit der standardmäßig für liegende Tropfen einzusetzende Software OCA20 (der Firma Dataphysics) nur bedingt möglich. Die Tropfenkontur wurde teilweise nicht erkannt, was besonders auf schlechte Kontraste und Probleme bei der Fokussierung des Dreiphasenpunktes zurückzuführen ist. Eine Verschlechterung der Kontraste wird im Wesentlichen durch die äußere Flüssigkeit und den darin erhaltenen Monomeren verursacht^{xxviii}.

In den meisten Untersuchungen wurde Teflon als Unterlage für den wässrigen Tropfen verwendet, was zwar einen hohen Kontaktwinkel zur Folge hatte, aufgrund der herstellungsbedingten Rauigkeit aber auch die Fokussierung des Dreiphasenpunktes erschwerte. Spätere Untersuchungen an Si-Wavern erleichterten die Fokussierung und das Fitten der Kontur erheblich, hatten aber auch einen sehr kleinen Kontaktwinkel des unpolymerisierten Wassertropfens zur Folge. Auf diese Ergebnisse wird weiter unten noch eingegangen. Daneben erschwerte auch die Polymerisation der Siloxane die automatische Erkennung der Tropfen- bzw. Kapselkontur.

^{xxviii} Testmessungen verschiedener Flüssigkeiten und Festkörpern an Luft konnten sehr viel besser durchgeführt werden.

Aufgrund der erwähnten Schwierigkeiten wurden in weiten Teilen der Untersuchungen auf die automatische Konturerkennung verzichtet und die Dimensionen der Tropfen und Kapseln manuell ausgemessen (zur Beschreibung siehe Kapitel 3.1.2). Die manuelle Auswertung lieferte jedoch ebenfalls kaum aussagekräftige Resultate. Für Konzentrationen von $0,1 \mu\text{mol/L}$ bis $10 \mu\text{mol/L}$ ist eine deutliche Tropfenformveränderung nicht zu beobachten und die Ergebnisse sind darüber hinaus auch nur schwer zu reproduzieren [256]. Für höhere Konzentrationen ($0,1 \text{ mmol/L}$ bis 1 mmol/L) war die Deformation der Kapseln teilweise so stark, dass eine sichere manuelle Auswertung nicht immer möglich war. Exemplarisch sind für diese Konzentrationen einige Bilder der liegenden Tropfen bzw. Kapseln zu verschiedenen Zeiten, in der nachfolgenden Abbildung 110 dargestellt.

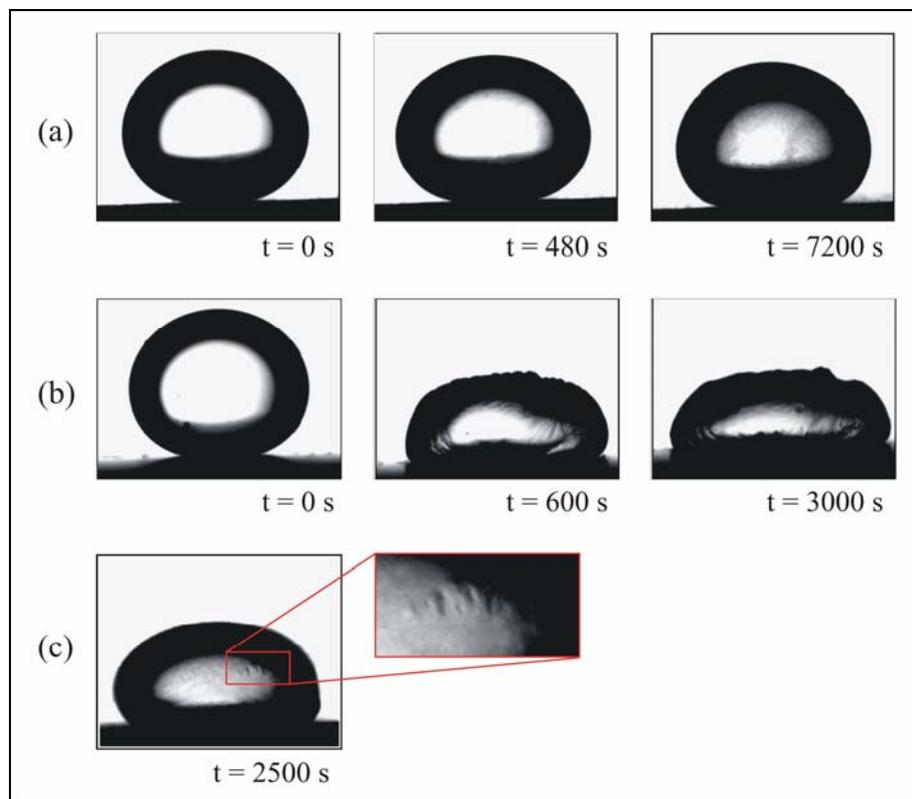


Abbildung 110: Tropfen- bzw. Kapselformveränderung mit der Zeit für verschiedene Monomerkonzentrationen in n-Dodecan. $c(\text{OTCIS}) = 0,1 \text{ mmol/L}$ (a), $= 0,5 \text{ mmol/L}$ (b), $= 1,0 \text{ mmol/L}$ (c). $V(\text{Tropfen}) = 10 \mu\text{L}$

Die zeitliche Änderung der Form ist für alle drei untersuchten Konzentrationen deutlich zu erkennen. Für die geringste Konzentration von $0,1 \text{ mmol/L}$ (Abbildung 110 a) kommt es mit wachsender Polymerisationszeit zu einer zunehmenden Deformation. Bei höheren Monomerkonzentrationen zeigt sich hingegen schon nach sehr kurzer Zeit eine starke Abplattung der Kapsel mit deutlicher Faltenbildung auf der Oberfläche. Anhand dieser Bilder wird ebenfalls deutlich, warum die Bestimmung des Kontaktwinkels keine aussagekräftigen Resultate lieferte.

Trotz der offensichtlich sehr starken Formveränderung (Abbildung 110 b) ist kaum eine Änderung der Kontaktwinkel zu erkennen. Ursache dafür ist, dass nach der Polymerisation die Grenzfläche nicht mehr als flüssig angesehen werden kann, sondern festkörperartiges Verhalten zeigt.

Wird die Konzentration des Silans in der organischen Phase weiter erhöht, scheint sich überraschender Weise die Deformation wieder zu verringern. Dies ist eventuell mit der hohen Reaktionsgeschwindigkeit bei der Kapselbildung zu erklären. Dadurch bildet sich sehr schnell eine dicke Kapselhülle, die eine weitere Anlagerung der Monomere und damit auch eine weitere Veränderung der Kapselform verhindert.

Die nachfolgende Abbildung 111 zeigt den Einfluss des Lösungsmittels (Dodecan und p-Xylol) auf die Kapselform.

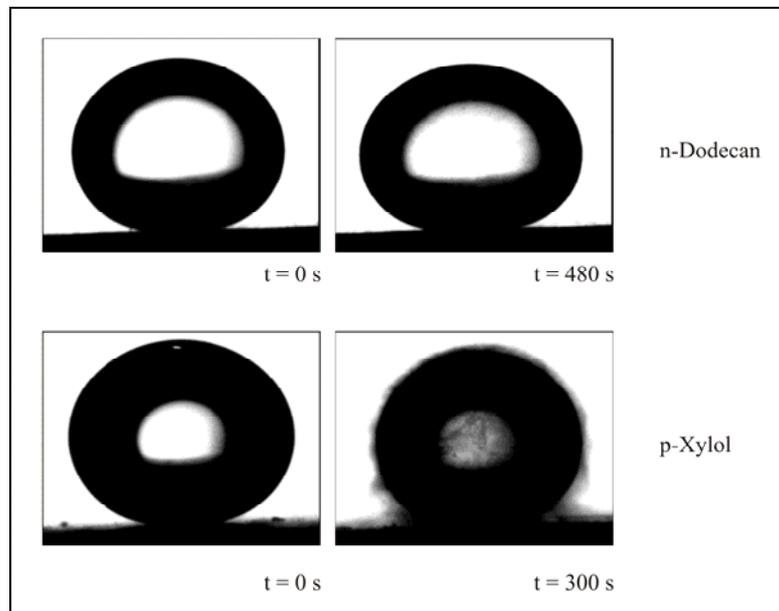


Abbildung 111: Tropfen- bzw. Kapselformveränderung mit der Zeit für zwei verschiedene organische Phasen. $c(\text{OTCIS}) = 0,1 \text{ mmol/L}$. $V(\text{Tropfen}) = 10 \mu\text{L}$

Es ist ein deutlicher Einfluss des Lösungsmittels auf die Struktur der sich bildenden Membran festzustellen. Dieses Phänomen zeigte sich auch in den scherrheologischen Daten [13]. Auf der einen Seite ist die geometrische Ähnlichkeit zwischen dem OTCIS Molekülen und dem Lösungsmittelmolekül von großer Bedeutung [260]. Auf der anderen Seite spielt der Wassergehalt in dem Lösungsmittel eine große Rolle, da ein größerer Wassergehalt die Hydrolyse der Silanmoleküle in der Lösung begünstigt. Die noch in der Lösung entstandenen Silanole bilden Oligomere, die durch ihre Adsorption an der Wasseroberfläche Inhomogenität bei der Bildung des Polymer Netzwerkes verursachen können.

Abschließend lässt sich festhalten, dass es viele Ursachen und Mechanismen gibt, die auf die Verformung eines Wassertropfens während der Verkapselung mit Polyorganosiloxanen einen Einfluss haben. Dabei spielen die Geschwindigkeit der Monomeradsorption, die Polymerisationszeit, der Polymerisationsgrad, die Temperatur und die Art des Lösungsmittels eine Rolle. Bei liegenden Tropfen spielt zudem noch die Benetzung der festen Unterlage mit beiden Lösungsmitteln, sowie mögliche Wechselwirkungen der festen Unterlage mit den Monomermolekülen eine wichtige Rolle.

Die Schwierigkeiten bei der Interpretation der Ergebnisse sind zum großen Teil mit der gewählten Messmethodik zu begründen. Es wurde eine hydrophobe Oberfläche als Auflage des Wassertropfens gewählt. Dieser benetzt die Oberfläche somit kaum, was einen großen Kontaktwinkel, bzw. eine kleine Oberfläche zur Folge hat. Die Ergebnisse zeigen, dass mit dieser Methodik eine objektive automatische Auswertung nahezu unmöglich war und auch bei einer manuellen Auswertung nur bedingt aufschlussreiche Ergebnisse erhalten wurden.

- Liegender Tropfen und Kapseln auf einer hydrophilen Unterlage (Si-Waver).

Die Verwendung einer hydrophilen Unterlage (z.B. Si-Waver) bietet den Vorteil einer glatteren, besser reflektierenden Oberfläche, was die Messungen des Kontaktwinkels erleichtert. Ein Wassertropfen benetzt eine solche Oberfläche sehr gut, was zu einem geringen Kontaktwinkel führt. Eine vollständig mit Polyorganosiloxan umgebenen Kapsel sollte hingegen die Oberfläche schlecht benetzen, was einen sehr großen Kontaktwinkel zur Folge hätte. Die zu beobachteten Effekte sollten somit sehr viel größer sein, als bei der Verwendung einer hydrophoben Oberfläche. In ersten Tests wurde versucht, die Polymerisation durch das langsame Absinken eines Wassertropfens in einer organischen Phase zu erreichen. Die Ergebnisse waren jedoch schwer zu reproduzieren, was wesentlich mit der sehr hohen Viskosität des Siliconöls (1000 mPa·s) zusammenhängt.

Deshalb wurden hängende Kapseln gebildet, die nach der Polymerisation vorsichtig von einer dünnen Nadel abgelöst wurden. So konnte ein Siliconöl mit einer Viskosität von 350 mPa·s verwendet werden. Die optimale Größe der Kapsel betrug 10 µL. Der Grad der Polymerisation und damit die Stabilität der Kapselhülle werden sowohl durch die Wartezeit bis zum Abtrennen des Tropfens bzw. der Kapsel, als auch durch die Monomerkonzentration gesteuert.

Abbildung 112 zeigt die Abhängigkeit der gemessenen Kontaktwinkels von den jeweiligen Monomerkonzentrationen auf einer Teflon- bzw. einer Siliziumplatte. Darunter sind exemplarische Tropfenbilder für die verschiedenen Polymerisierungsgrade abgebildet. Im Gegensatz zu den Messungen auf Teflon, die für alle Konzentrationen einen ähnlichen Kontaktwinkel liefern^{xxix}, sind die Kontaktwinkelmessungen auf der Siliziumoberfläche sehr viel aussagekräftiger.

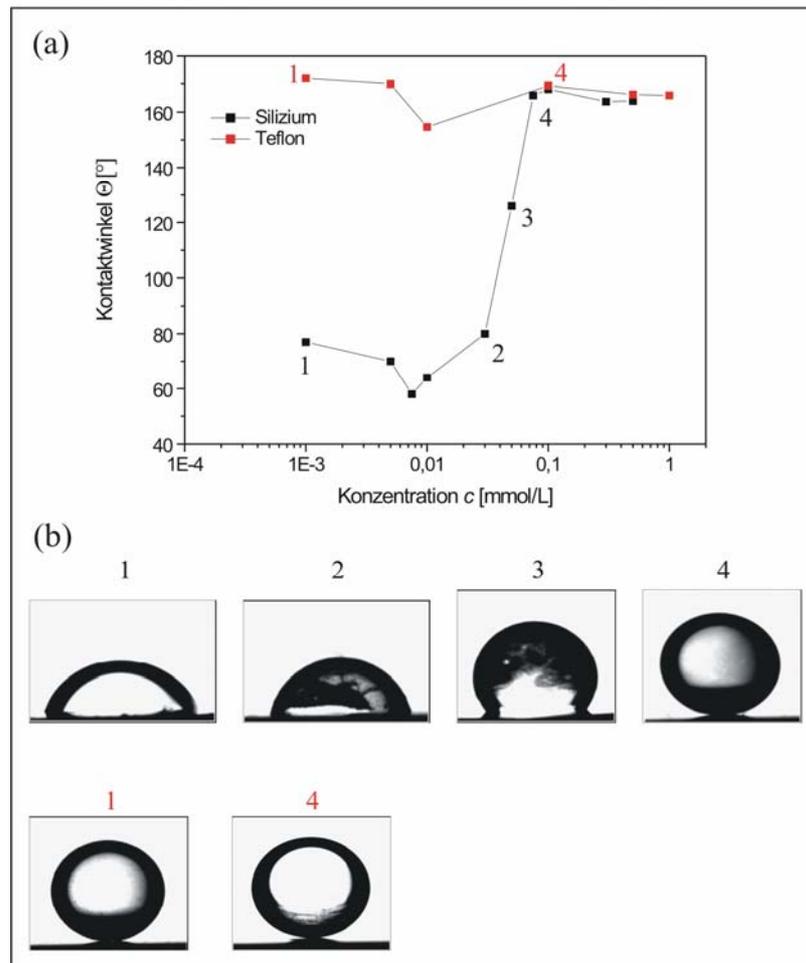


Abbildung 112: Die Kontaktwinkel (a) und Tropfen bzw. Kapselform auf Teflon- bzw. Si-Waver für unterschiedliche OTCIS Konzentrationen in Siliconöl.

Für die fünf niedrigsten Monomerkonzentrationen hat der Tropfen einen ähnlichen Kontaktwinkel wie für die reinen Lösungsmittel ($78,7^\circ$). Ein eventuell gebildetes Netzwerk ist noch sehr dünn bzw. weitmaschig und zerreißt beim Kontakt mit der hydrophilen Oberfläche. Mit Erhöhung der Konzentration auf $0,05$ mmol/L kommt es ebenfalls noch zu einem Zerreißen der Kapsel. Die Kapsel behält aber zumindest im oberen Bereich ihre fast kugelförmige Gestalt (Bild 3).

^{xxix} Sowohl der reine Wassertropfen als auch die jeweiligen Kapseln benetzten die hydrophobe Teflonoberfläche nicht.

Die Stabilität des Netzwerkes scheint nun groß genug zu sein, um die Abplattung der Kapseln auf der Oberfläche zu verringern. Mit weiterer Zunahme der Konzentration (ab 0,075 mmol/L Bild 4) wird letztendlich ein Kontaktwinkel von ca. 170° erreicht. Die gebildeten Kapseln sind nun so stabil, dass sie nahezu undeformiert auf dem hydrophilen Träger liegen. Der überraschend hohe Wert des Kontaktwinkels lässt auf einen starken hydrophoben Charakter des Polymernetzwerkes schließen. Es ist auffällig, dass ein hydrophiler Tropfen auf einer hydrophoben Unterlage den gleichen Kontaktwinkel hat, wie die hydrophobe Kapsel auf einer hydrophilen Unterlage.

Nun wurden die aus den rheologischen Messungen gewonnenen Elastizitätsmoduln mit den gemessenen Kontaktwinkeln verknüpft. Dazu musste die in den rheologischen Messungen eingesetzten Konzentrationen auf die sehr viel geringere Grenzfläche des Tropfens umgerechnet werden.

$$\Gamma = \frac{cVN_A}{A} \quad (103)$$

Γ ist die Konzentration bezogen auf die jeweilige Grenzfläche, c die Bulkphasenkonzentration, V das Volumen der jeweiligen Bulkphase, N_A die Avogadro-Konstante und A der Grenzfläche. Die Fläche der Tropfen wurde durch die Software SCA 20 berechnet, und die Fläche für die rheologischen Untersuchungen aus der Geometrie ermittelt. Die Korrelation des Elastizitätsmoduls und des Kontaktwinkels ist in Abbildung 113 gezeigt.

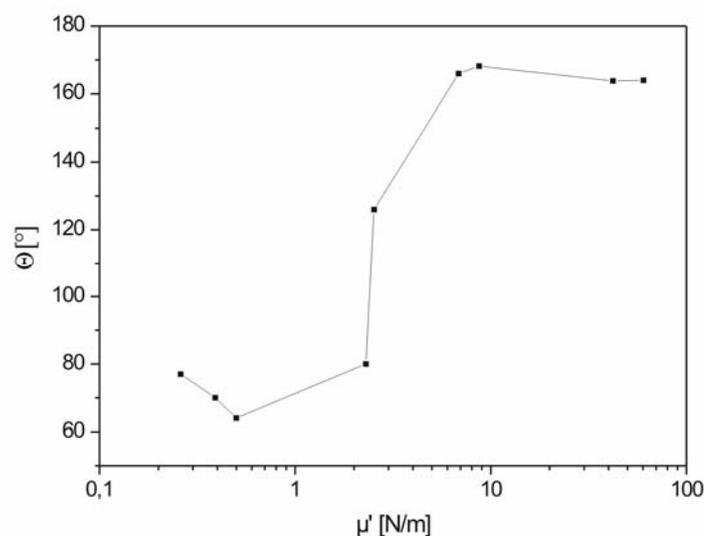


Abbildung 113: Korrelation zwischen dem Elastizitätsmodul (aus Abbildung 102) und dem Kontaktwinkel (aus Abbildung 112).

Mit Hilfe dieser Auftragung ist es nun möglich, durch die Kenntnis des Speichermoduls der ebenen Polymermembran, Aussagen über die Fähigkeit des Netzwerkes zur Bildung stabiler Kapseln zu treffen. Es zeigt sich, dass es erst ab einem Speichermodul von ca. 3 N/m zu einem Anstieg des Kontaktwinkels kommt. Eine ausreichend stabile Kapsel wird erst bei Elastizitätsmoduln von über 6 N/m erhalten.

5.2.1.4 Ergebnisse dehnreologischer Untersuchungen am Konturenanalysegerät OCA20.

Neben scherrheologischen Untersuchungen wurden auch dehnreologische Untersuchungen an oszillierenden Tropfen durchgeführt. Dabei wurde ein wässriger Tropfen in einer monomerhaltigen Phase (n-Dodecan) erzeugt und bei einer konstanten Amplitude (von 1,4 -1,7%) und konstanten Frequenz (von 1 Hz) die Tropfenoberfläche sinusförmig oszilliert. Aus der sinusförmigen Änderung der gemessenen Grenzflächenspannung wird der Speicher- (E') und Verlustmodul (E'') für die biaxiale Dehnung erhalten. Durch die zeitliche Änderung der Moduln (bei konstanter Frequenz und Amplitude) kann der zeitliche Ablauf der Netzbildung verfolgt werden. Dies ist in Abbildung 114 für verschiedene Monomerkonzentrationen dargestellt.

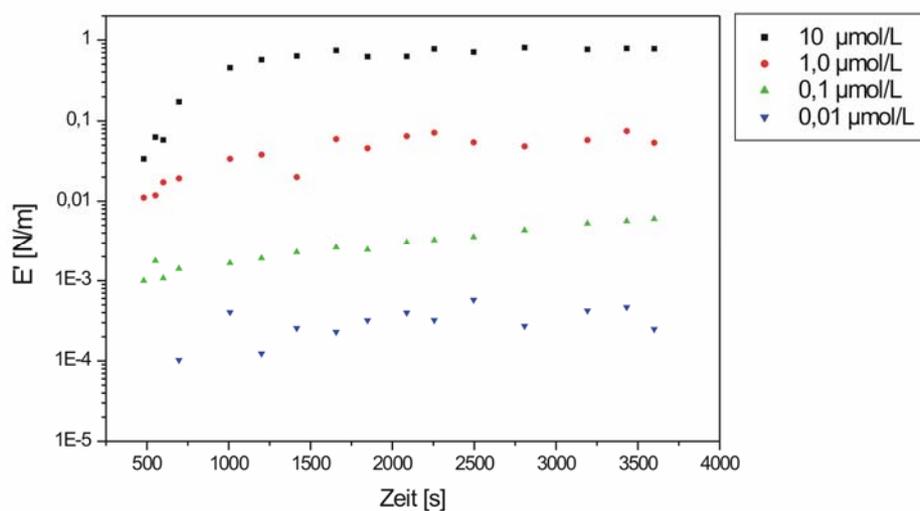


Abbildung 114: Oszillationszeittests bei $\omega = 0,63$ rad/s, und $dA/A = 1,4 - 1,7$ %. Netzbildung mit unterschiedlichen Monomerkonzentrationen (OTCIS) an der Phasengrenze Dodecan/Wasser. Der zweidimensionale Speichermodul als Funktion der Reaktionszeit t bei der biaxialen Dehnung eines oszillierenden Tropfens

Wie auch schon bei den scherrheologischen Untersuchungen, konnte auch hier der Anstieg des Speichermoduls mit der Zeit beobachtet werden. Dieser Anstieg spiegelt das Fortschreiten der Netzbildung wieder und ist sehr stark abhängig von der eingesetzten Konzentration.

Ein Vergleich mit den scherrheologischen Untersuchungen zeigte eine gute Übereinstimmung zumindest im grundsätzlichen Verlauf der Kurven und der Konzentrationsabhängigkeit der Speichermoduln. Für gewöhnlich liegen die Dehnmoduln von Gibbs Fimen (z.B. bei Tensidmonoschichten) in Bereich von wenigen mN/m [261]. Die hier erhaltenen Werte sind jedoch viel größer und liegen damit auch quantitativ in der gleichen Größenordnung wie in den scherrheologischen Untersuchungen.

Trotz qualitativer Übereinstimmung, scheint es sowohl Unterschiede im zeitlichen Verlauf als auch in den Absolutwerten der Moduln, zwischen beiden rheologischen Methoden (Scherrheologie am RFS II und Dehnrheologie am OCA 20) zu geben. Auf die Zusammenhänge zwischen Dehn- und Scherrmodul für zweidimensionale Netzwerke wurde schon in Kapitel 3.6.6 eingegangen. Darüber hinaus haben in unserem Fall die Abweichungen zwischen beiden Methoden aber auch apparative und experimentelle Gründe. Auf die Probleme, die sich bei der Untersuchung der Netzwerkbildung an der Grenzfläche eines hängenden Tropfens mit Hilfe der Konturenanalyse ergeben, wurde schon hinreichend in den Kapiteln 3.1.2 und 3.1.3 eingegangen. Daneben konnte aus praktischen und apparativen Gründen keine einheitlichen Versuchsbedingungen sowohl in Bezug auf die Grenzflächenkonzentrationen Γ , als auch auf die übrigen Versuchsbedingungen (wie Kreisfrequenz, Deformation usw.) zwischen beiden Methoden geschaffen werden.

Die Bildung eines chemischen Netzwerkes mit festkörperartigem Verhalten wurde während der Oszillation auch rein optisch sehr gut deutlich. So konnte beim Komprimieren der ausgebildeten Kapsel eine Faltenbildung beobachtet werden. Die ist beispielhaft in Abbildung 115 dargestellt.

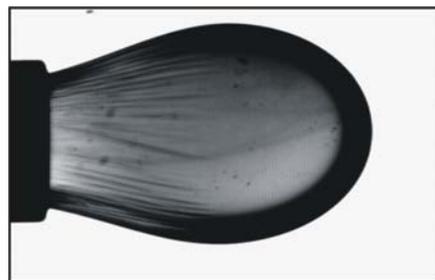


Abbildung 115: Optische Aufnahme einer hängenden Kapsel. Es ist eine Faltenbildung an der Tropfenoberfläche zu erkennen.

Die Faltenbildung ist ausschließlich nach erfolgter Polymerisation zu beobachten, tritt also nicht an den flüssigen Grenzflächen auf. Eine solche Faltenbildung bestätigt, das festkörperartige Verhalten des Polysiloxannezwerkes.

5.2.1.5 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Ergebnisse bestätigen die Resultate vorheriger Untersuchungen von Husman [13] sehr gut.

- An der p-Xylol/Wasser Grenzfläche bilden sich sehr viel stabilere Netzwerke aus, als an der Silikonöl/Wasser Grenzflächen. Dies zeigt sich in größeren elastischen Anteilen.
- In Silikonöl ist der elastische Anteil des Netzwerkes in einem weiten Konzentrationsbereich (bis ca. 6 mmol/L) unabhängig von der Monomerkonzentration. Erst bei sehr hohen Monomerkonzentrationen (> 6 mmol/L) steigt der elastische Anteil des Netzwerkes sehr stark an.

Die Netzwerkbildung konnte auch mit dem Torsionspendel nachgewiesen werden.

- Dabei werden im Gegensatz zum Scherrheometer (RFS 20) die ersten Momente bis zur Netzwerkbildung untersucht.
- Es kann eine deutliche Konzentrationsabhängigkeit der Zeit bis zur Netzwerkbildung beobachtet werden.

Die Netzwerkbildung konnte nicht nur am hängenden sondern auch am liegenden Tropfen beobachtet werden.

- Durch die Grenzflächenpolymerisation war eine deutliche Faltenbildung zu beobachten.
- Es ist ein deutlicher Einfluss des Lösungsmittels auf die Gestalt der Kapselwand zu erkennen.
- Auf einer hydrophoben Oberfläche (Teflon) ist am liegenden Tropfen bzw. an der liegenden Kapsel keine Kontaktwinkelbestimmung möglich.
- An hydrophilen Oberflächen ist die Kapselbildung und die Kapseleigenschaften sehr gut durch die Veränderungen der Kontaktwinkel messbar. Dabei zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen der Kapselstabilität und der Monomerkonzentration bzw. der Polymerisationszeit.
- Es ist ebenfalls eine sehr gute Korrelation zwischen dem Kontaktwinkel (als Maß für die Kapselstabilität) und dem Speichermodul (in Abhängigkeit von der Konzentration und der Reaktionszeit) zu erkennen.

Die dehnreologische Ergebnisse stimmen mit den scherrheologischen Resultaten sehr gut überein.

- Es kommt zu einem deutlichen Anstieg des elastischen Anteils des Dehnmoduls während der Polymerisation. Somit stimmt der qualitative Verlauf mit den scherrheologischen Resultaten überein.
- Der Anstieg ist sehr stark von der Monomerkonzentration abhängig, was ebenfalls mit den scherrheologischen Daten übereinstimmt.
- Die erhaltenen Werte sind zudem sehr viel größer, als für flüssige Grenzflächen (z.B. bei Tensidmonoschichten) üblich und liegen auch quantitativ in der gleichen Größenordnung wie in den scherrheologischen Untersuchungen. Dabei muss beachtet werden, dass, bedingt durch den unterschiedlichen Versuchsaufbau, unterschiedliche Monomerkonzentrationen und Deformationsamplituden verwendet wurden.

5.2.2 Charakterisierung der Ferrofluide

Die in dieser Arbeit eingesetzten magnetischen Nanopartikel wurden hinsichtlich Ihrer Größe und Dispersität im Wesentlichen mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung untersucht. Als zusätzliche Methoden wurden die elektroakustische Spektroskopie (an einer Probe in Wasser und einer in TBME) und die Rasterkraft Mikroskopie (an einer Probe in Chloroform) verwendet. Die Stabilität der Partikelsuspensionen gegenüber Verdünnung mit dem reinen Lösungsmittel wurde ebenfalls mittels dynamischer Lichtstreuung sowohl an Ferrofluiden in Chloroform und TBME, als auch an wässrigen Ferrofluiden untersucht.

Ziel dieser Arbeit war der Einbau magnetischer Nanopartikel in ein zweidimensionales Polysiloxannetzwerkes, um auf diese Weise magnetisch schaltbar, ultradünne Membranen und steuerbare Kapseln herzustellen. Da die Bildung dieses Netzwerkes an der Ober- bzw. Grenzfläche zu Wasser erfolgte, ist das Verhalten der reinen magnetischen Partikel an diesen Grenzflächen von großer Bedeutung. So wurde durch Messungen der Grenz- und Oberflächenspannung das Adsorptionsverhalten untersucht. Messungen der Oberflächendehnelastizität dienen primär dazu, die späteren Ergebnisse, die bei der Kombination dieser Partikel mit dem Polysiloxannetzwerk erhalten wurden, besser zu interpretieren. Sie geben aber ebenfalls Auskunft über Adsorptions- und Dispersionseigenschaften der Nanopartikel bzw. der freien Fettsäuren. Untersuchungen der π -A Isothermen liefern Informationen über das Verhalten unlöslicher magnetischer Nanopartikel an der Wasseroberfläche.

Diese Untersuchungen dienten im Wesentlichen als Referenz für die nachfolgenden Untersuchungen zu schlatbaren Polymermembranen an der Wasseroberfläche.

Zu guter Letzt wurden die Eigenschaften der reinen magnetischen Partikel auf äußere Magnetfelder untersucht. Auch diese Untersuchungen sollten ursprünglich nur als Referenz für die späteren Untersuchungen mit dem Polysiloxannetzwerk dienen, brachte jedoch auch neuartige und überraschende Erkenntnisse.

5.2.2.1 Partikelgrößenbestimmung

- Dynamische Lichtstreuung von magnetischen Nanopartikeln in verschiedenen Lösungsmitteln (Probe I – VI)

Einfluss der Auswertemethode: Wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben, liefert die Messung der dynamischen Lichtstreuung eine Autokorrelationsfunktion. Dies ist exemplarisch für ein Ferrofluid in Chloroform und eine $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Suspension in Wasser in dargestellt.

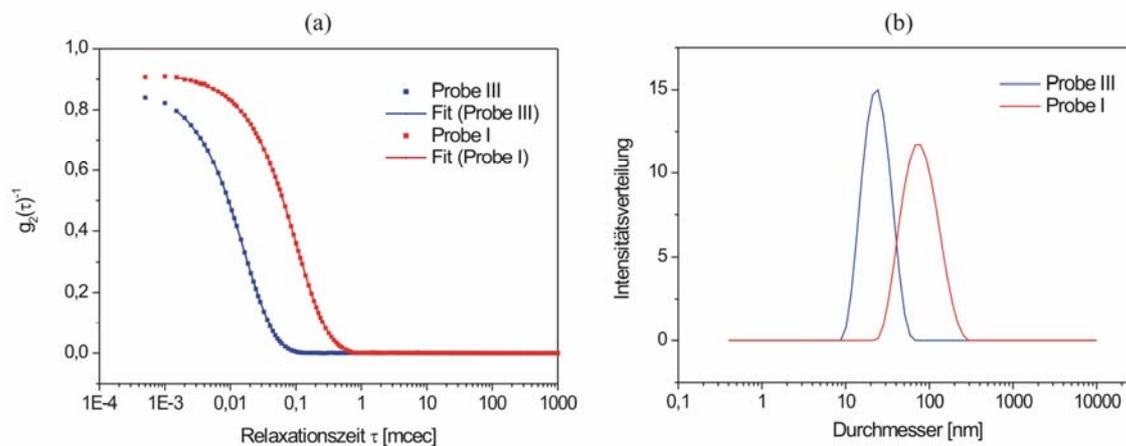


Abbildung 116: (a) Autokorrelationsfunktion und entsprechender CONTIN-Fit (Dispersion Technology Software 5.0, Malvern Instruments Ltd.) für die Proben I und III. (b) Mit der CONTIN-Methode berechnete Partikelgrößenverteilungen aus A. Der Feststoffanteil beträgt jeweils 1 g/L

Der Abfall der Autokorrelationsfunktion findet umso eher statt, je kleiner die streuenden Teilchen in der Lösung sind. Somit ist schon anhand der Abbildung 116a zu erkennen, dass die Partikel in der wässrigen Probe I deutlich größer sein sollten, als die Partikel in Probe III (in Chloroform). Durch den Vergleich der experimentellen Autokorrelationsfunktion mit einer theoretischen Korrelationsfunktion kann die Partikelgrößenverteilung erhalten werden. Sie ist mit der Auswertsoftware des Geräteherstellers (Dispersion Technology Software 5.0 der Firma Malvern Instruments Ltd.) unter Verwendung der CONTIN-Methode errechnet worden und ist in Abbildung 116b dargestellt.

Die Autokorrelationsfunktion der Streuintensität kann jedoch auf verschiedene Weisen analysiert werden. Die drei wesentlichen Methoden, die auch in der verwendeten Gerätesoftware eingesetzt werden, sind der Cumulanten-Fit, der Exponenten-Fit und der CONTIN-Fit. Nachfolgend soll kurz vorgestellt werden, inwieweit die einzelnen Auswertemethoden bei der Berechnung des hydrodynamischen Radius einer Partikelsuspension von einander abweichen.

Dazu wurden die experimentellen Autokorrelationsfunktionen aus Abbildung 116 mit den drei oben erwähnten Methoden ausgewertet. Die so erhaltenen mittleren, hydrodynamischen Radien sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

Tabelle 13: Vergleich der drei verschiedenen Auswertemethoden. Dargestellt ist der jeweilige mittlere hydrodynamische Radius für die beiden Suspensionen aus Abbildung 116.

Probe	CONTIN	exponential	cumulant
I	85,5	74,93	69,24
III	24,8	22,89	22,09

Anhand dieser Tabelle ist gut zu erkennen, dass es zu deutlichen Abweichungen zwischen den einzelnen Methoden kommt, wobei die CONTIN Methode die jeweils höchsten Werte liefert. Aus diesem Grund ist es notwendig, immer die zur Berechnung der Partikeldurchmesser verwendete Methode anzugeben. Sollen Veränderungen der Probe (sei es gewollt, oder ungewollt) anhand von Veränderungen im Teilchendurchmesser untersucht werden, ist es zudem notwendig, immer die gleiche Auswertemethode zu verwenden.

Abhängigkeit von der Gewichtung: Wie schon in Kapitel 3.2.1 beschrieben, kann die beim CONTIN Verfahren erhaltene intensitätsgewichtete Verteilung auch in eine volumengewichtete oder anzahlgewichtete Verteilung umgerechnet werden.

Die nachfolgende Abbildung zeigt exemplarisch die drei möglichen Verteilungen für die Probe II-V bei einem Feststoffanteil der magnetischen Partikel von jeweils 1 g/L.

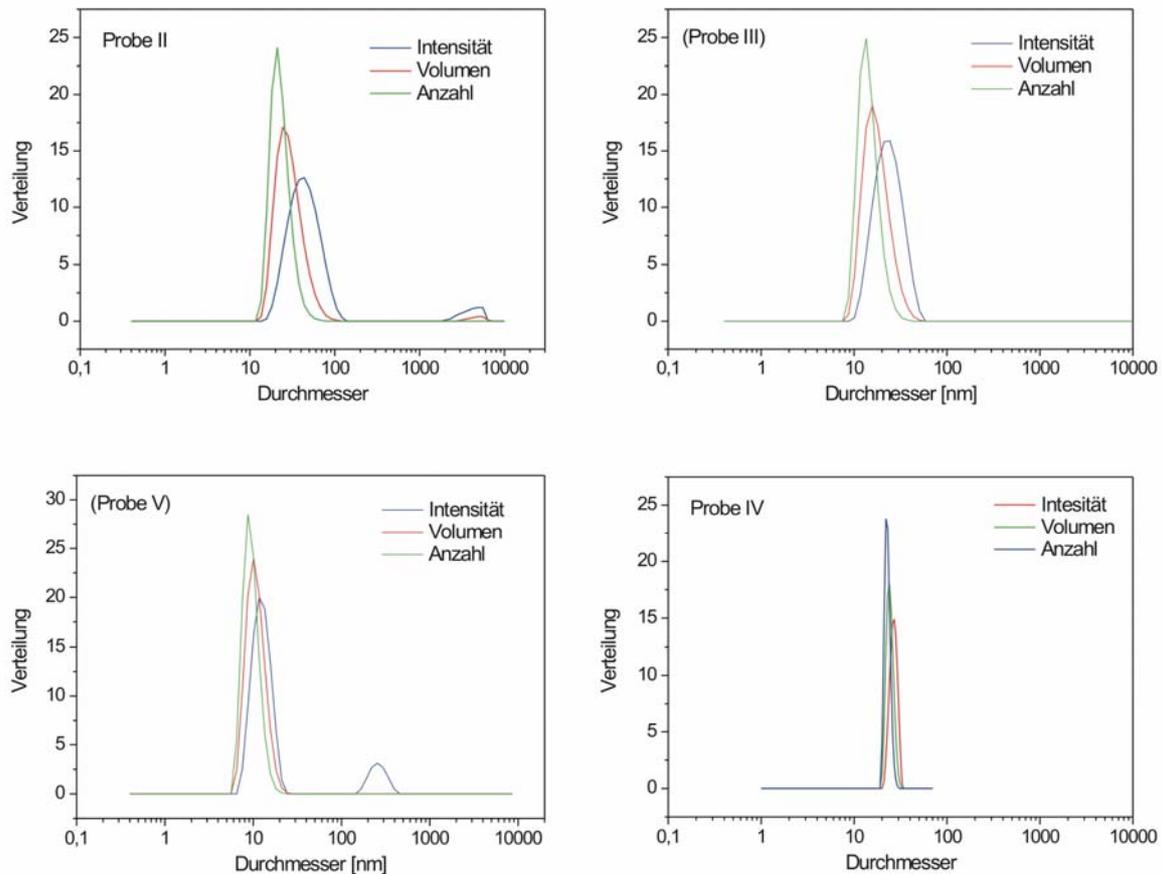


Abbildung 117: Vergleich der Größenverteilung und des mittleren hydrodynamischen Durchmessers (z-average) für drei verschiedene Gewichtungen am Beispiel zweier Partikeldispersionen (Probe II, III, IV und V). Feststoffanteil war jeweils 1 g/L.

Somit ist es auch hier sehr wichtig immer die Art der Verteilung anzugeben und bei vergleichenden Messungen nicht zu verändern.

Einfluss der Verdünnung: Die dynamische Lichtstreuung macht sich die zeitliche Änderung der Streuintensität, ausgelöst durch die thermische Bewegung der zu untersuchenden Teilchen, zunutze. Der daraus berechnete hydrodynamische Radius ist somit nicht nur von dem Partikeldurchmesser und der Viskosität der Lösung abhängig, sondern auch von Interaktionen zwischen den Partikeln, wenn diese die Beweglichkeit (und damit die Änderung der Streuintensität) beeinflussen. Generell wird eine verdünnte Probe angenommen, bei der Teilchen-Teilchen Wechselwirkungen keine Rollen spielen sollen. Um auszuschließen, dass bei den hier untersuchten Proben solche Wechselwirkungen den erhaltenen Wert des hydrodynamischen Radius verfälschen, wurden die Proben sukzessive verdünnt und untersucht, ob es zu einer Veränderung des erhaltenen Teilchendurchmessers kommt. Dies ist beispielhaft für eine Dispersion von Fe_3O_4 in TBME (Probe D) in der nachfolgenden Abbildung dargestellt.

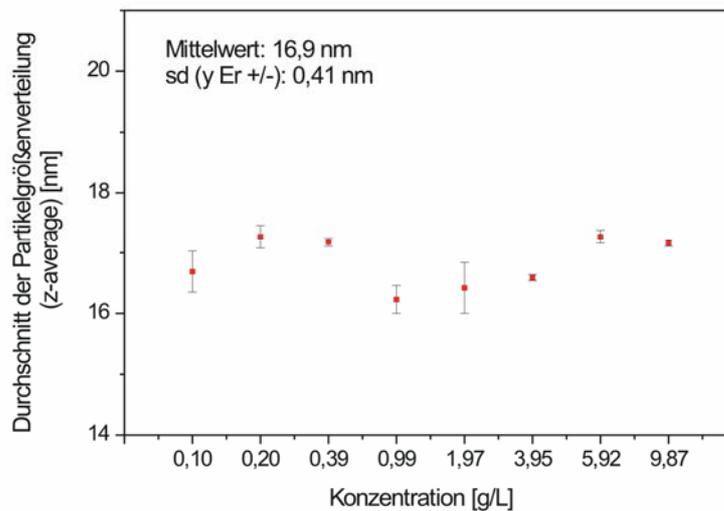


Abbildung 118: Mittlerer hydrodynamischer Durchmesser in Abhängigkeit von der Konzentration [g/L] für die Probe IV. Dargestellt ist der jeweilige Mittelwert aus mindestens 5 Messungen (rote Quadrate) mit der entsprechenden Standardabweichung (schwarze Balken) und der Mittelwert samt Standardabweichung über alle Konzentrationen.

Die Abbildung zeigt den jeweiligen Mittelwert (mit Standardabweichung) aus mindestens 5 Messungen für verschiedene Feststoffkonzentrationen. Die Abweichung vom Mittelwert (ca. 17 nm) beträgt nur $\pm 0,4$ nm und es ist keine konzentrationsabhängige Tendenz des Teilchendurchmessers zu erkennen. Dies spricht dafür, dass die Teilchen-Teilchen Interaktion bei der Bestimmung des hydrodynamischen Durchmessers keine Rolle spielt. Da mit dem jeweils reinen Lösungsmittel verdünnt wurde, nimmt die Konzentration an stabilisierender Fettsäure mit zunehmender Verdünnung ab. Somit konnte durch diese Versuchsreihe auch sichergestellt werden, dass die eingesetzten magnetischen Dispersionen über einen weiten Konzentrationsbereich stabil sind.

Einfluss der Temperatur: Für den weiteren Einsatz der Ferrofluide ist die Stabilität gegenüber Temperaturveränderungen ebenfalls von Interesse. Abbildung 119 zeigt den mittleren, hydrodynamischen Durchmesser der Nanopartikel in der wässrigen Probe I für einen Temperaturbereich von 5 -53°C. Es zeigte sich keine Veränderung des Partikeldurchmessers innerhalb des untersuchten Temperaturbereichs, was für die Stabilität der eingesetzten Lösung spricht.

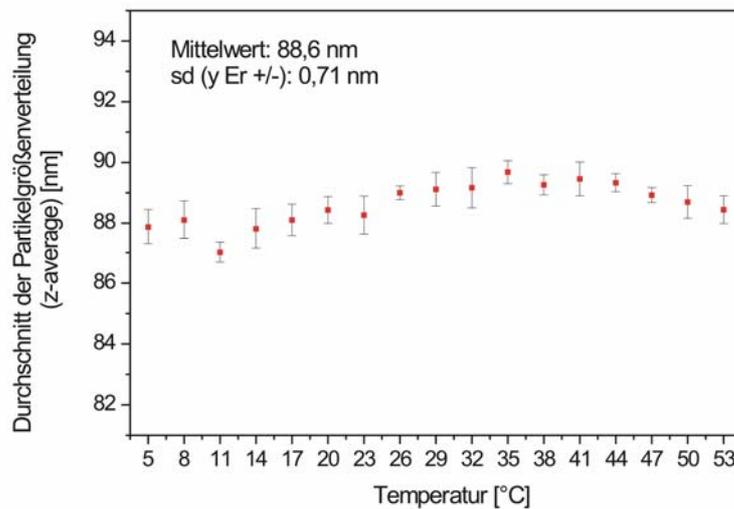


Abbildung 119: Mittlerer, hydrodynamischer Durchmesser in Abhängigkeit von der Temperatur für die Probe II. Dargestellt ist der jeweilige Mittelwert aus mindestens 5 Messungen (rote Quadrate) mit der entsprechenden Standardabweichung (schwarze Balken) und der Mittelwert samt Standardabweichung über alle Temperaturen. Die Feststoffkonzentration betrug 1 g/L

Für entsprechende Suspensionen in organischen Lösungsmitteln konnte ebenfalls keine Temperaturabhängigkeit des Partikeldurchmessers festgestellt werden, wobei die Ergebnisse hier nicht aufgeführt sind.

Einfluss des Lösungsmittels: Schon in den vorherigen Abbildungen ist der große Einfluss der verschiedenen Lösungsmittel auf den gemessenen Partikeldurchmesser deutlich geworden. In der nachfolgenden Tabelle sind die mittleren, hydrodynamischen Durchmesser (z-average) verschiedener Dispersionen magnetischer Nanopartikel in unterschiedlichen Lösungsmitteln zusammengestellt.

Tabelle 14: Vergleich der mittleren hydrodynamischen Partikeldurchmesser mit der cumulanten Methode (z-average), für verschiedene Suspensionen magnetischer Nanopartikel.

Probe	z-average
I	83,4
II	43,4
III	22,1
IV	16,4
V	31,2
VI	20,8

Die Daten der Tabelle 14 zeigen, dass das Lösungsmittel einen großen Einfluss auf den mittleren, hydrodynamischen Durchmesser hat.

Die Unterschiede zwischen den verschiedenen organischen Lösungsmitteln sind relativ gering. Im Vergleich zu den Proben III-VI scheinen die Nanopartikel in den wässrigen Proben (I und II) jedoch einen deutlich größeren Partikeldurchmesser zu haben. Für die Probe II kann dies neben einer größeren Hydrathülle auch auf die notwendige doppelte Adsorptionsschicht der Fettsäuremoleküle zurückgeführt werden. Für die Probe I liegt hingegen keine Stabilisierung durch Laurinsäure vor. Darüber hinaus kann der größere Durchmesser auch durch eine unterschiedliche Herstellungsweise und/oder durch einen Aggregationsprozess der Teilchen erklärt werden.

- Korrelation der Lichtstreudaten mit anderen Methoden

Die erhaltenen Lichtstreudaten decken sich weitestgehend mit Werten aus entsprechender Literatur [233-235]. Dennoch wurden weitere Methoden zur Bestimmung der Partikeldurchmesser eingesetzt.

Messungen mit Hilfe der akustischen Spektroskopie (AS) lieferten ebenfalls Aussagen über den Durchmesser der magnetischen Nanopartikel. Aufgrund der benötigten Menge von ca. 50 ml wurden diese Untersuchungen nur an zwei Proben durchgeführt (Probe II und IV). Die Ergebnisse sind in Abbildung 120 dargestellt.

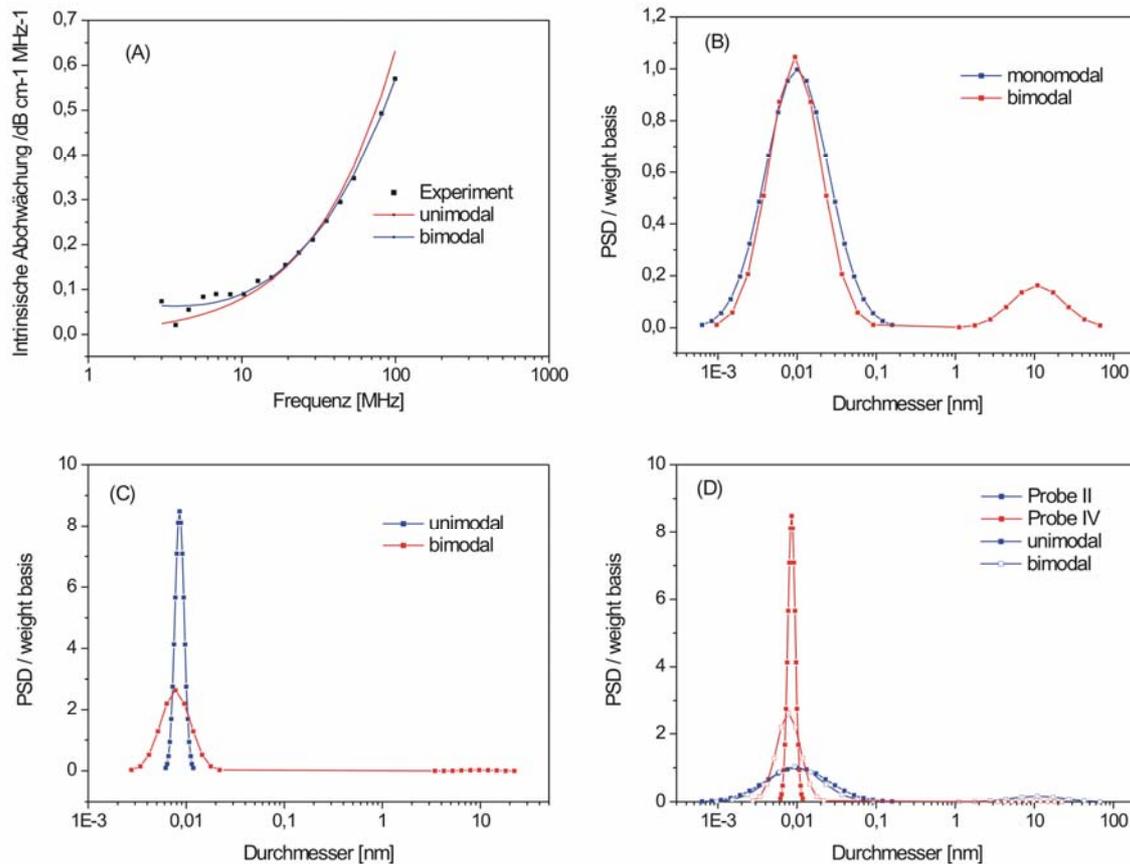


Abbildung 120: (A) Experimentelle (schwarze Quadrate) und theoretische Schallabschwächungsspektren (rote und blaue Linien) für die Probe II. (B) Partikelgrößenverteilung (PSD) für eine monomodale (blau) und eine bimodale (rot) Verteilung für die Probe II erhalten aus dem Abschwächungsspektrum (A). (C) Partikelgrößenverteilung (PSD) für eine monomodale und eine bimodale Verteilung für die Probe IV. (D) Vergleich der Partikelgrößenverteilungen für die Probe II und die Probe IV

Die erhaltenen Daten können mit den Ergebnissen der DLS verglichen werden.

Tabelle 15: Vergleich der Partikeldurchmesser aus DLS und AS.

Probe	Mittlerer Partikeldurchmesser [nm]	
	DLS	AS
II	43,4	15,0
IV	16,4	8,5

Die Partikeldurchmesser sind bei der AS deutlich geringer als bei der DLS. Dies kann jedoch mit den unterschiedlichen Messprinzipien erklärt werden. Bei der akustischen Spektroskopie resultiert die Abschwächung der Schallwellen im Wesentlichen aus Wechselwirkungen mit dem harten, magnetischen Kernmaterial der Nanopartikel (Eisenoxid) und nicht durch die umgebende organische Hüllschicht (Fettsäure).

Somit hat, im Gegensatz zur DLS, die Hüllschicht kaum einen Einfluss auf den resultierenden Partikeldurchmesser, was die geringeren Werte im hydrodynamischen Durchmesser erklärt.

Eine weitere Methode, um die Größe der eingesetzten magnetischen Nanopartikel abzuschätzen, war die AFM. In den nachfolgenden Abbildungen sind beispielhaft die AFM Aufnahmen (inklusive Höhenprofil) der Probe IV dargestellt. Abbildung 121 zeigt die unregelmäßige Verteilung der Nanopartikel in einzelnen Agglomeraten (linkes Bild) und die Vergrößerung eines Agglomerats, in der die einzelnen Nanopartikel zu erkennen sind (rechtes Bild).

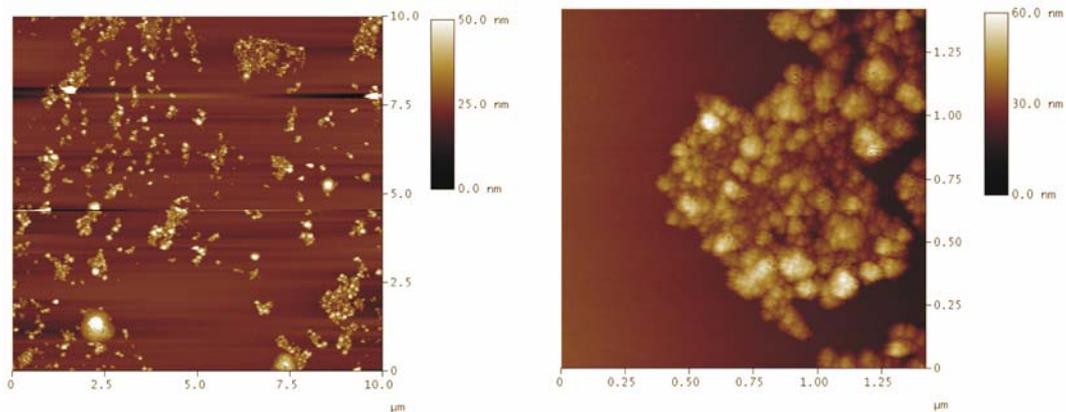


Abbildung 121: Verteilung magnetischer Nanopartikel der Probe IV auf einem Si-Wafer nach Auftropfen und Verdampfen des Lösungsmittels

Die unregelmäßige Verteilung ist durch den Herstellungsprozess der Probe zu erklären. Es wurden einige Tropfen der Partikeldispersion (Probe IV) auf einen Si-Wafer aufgetropft und die Verdunstung des Lösungsmittels abgewartet. Die eigentliche Messung erfolgte dann wie in Kapitel 3.4.3 beschrieben. Somit ist die sehr geringe und inhomogene Belegung der Oberfläche nicht verwunderlich, zumal das verdampfende Lösungsmittel die Bildung von Agglomeraten begünstigt. Anhand der vergrößerten Darstellung eines solchen Agglomerats sind die einzelnen Nanopartikel sehr gut zu erkennen. Die Größe der Nanopartikel kann am besten mittels eines Höhenprofils ermittelt werden. Dies ist an drei verschiedenen Stellen gemacht worden (Abbildung 122). Die Höhenprofile geben die Schichtdicken wieder, aus denen sich unter Annahme kugelförmiger Teilchen der Durchmesser abschätzen lässt.

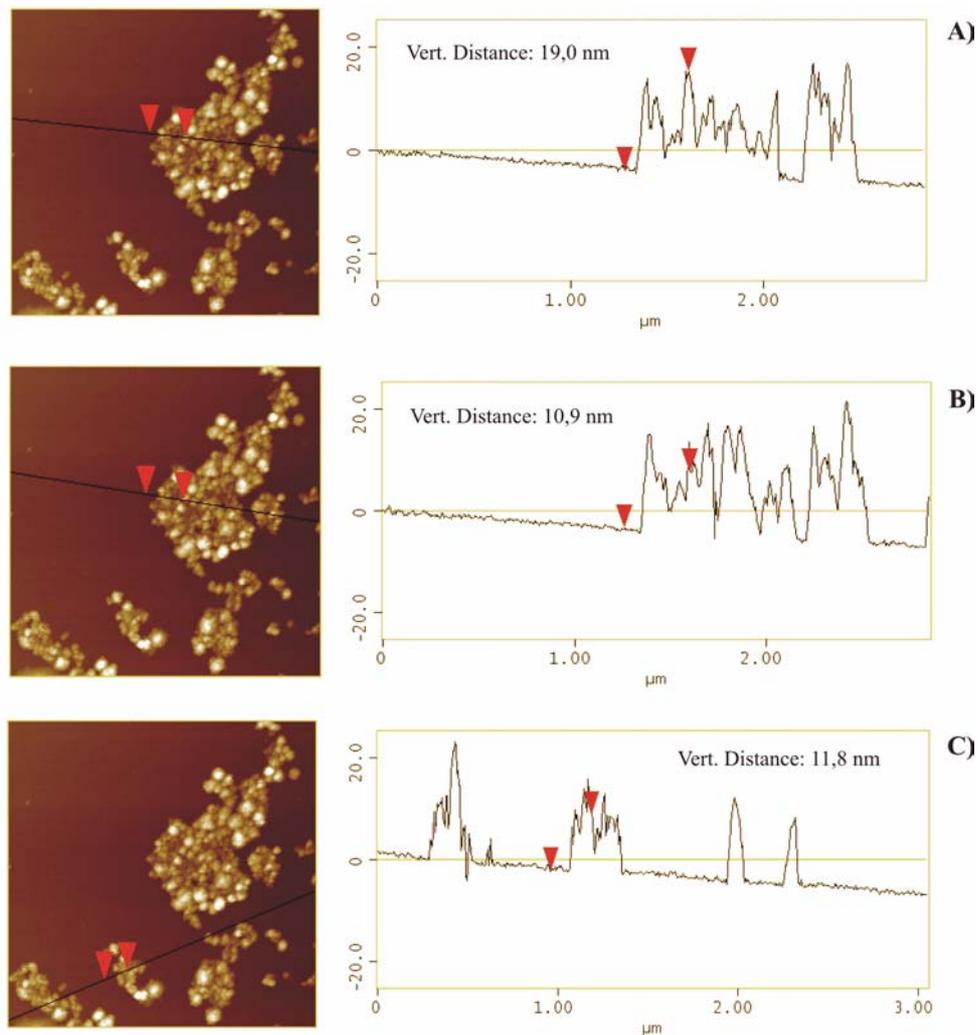


Abbildung 122: AFM Bilder und ihre daraus ermittelten Höhenprofile entlang der jeweils markierten Strecke

Aus Abbildung 122A konnte so ein maximal möglicher Partikeldurchmesser von ca. 20 nm ermittelt werden. Da es sich wahrscheinlich um keine glatten 2D-Schichten handelt und prinzipiell auch Multischichten vorliegen können, ist von einem deutlich geringeren Teilchendurchmesser auszugehen. Dies wird auch durch die Höhenprofile B) und C) der Abbildung 122 bestätigt, wonach die Schichtdicke und damit der Partikeldurchmesser 11 - 12 nm sein sollte.

Der Vorteil der AFM ist, dass keine Annahmen über die physikalischen Eigenschaften der Nanopartikel gemacht werden müssen und nicht ein hydrodynamischer Durchmesser, sondern die konkreten Dimensionen der Partikel zumindest in Bezug auf die Höhe, wiedergegeben werden (siehe dazu auch Kapitel 3.4.3). Nachteilig ist die notwendige Probenpräparation, wodurch Veränderungen z.B. durch Aggregation der Nanopartikel nie auszuschließen sind.

Vergleichen wir nun die Partikelgrößen, die mit den einzelnen Methoden erhalten wurden: Unter Berücksichtigung, dass sich bei der DLS sowohl die organische Hüllschicht, als auch die Hydrathülle am stärksten auf den gemessenen Partikeldurchmesser auswirkt, ist im Rahmen der jeweiligen Messgenauigkeiten eine sehr gute Übereinstimmung mit den anderen Messmethoden festzustellen. Der deutlich größere Teilchendurchmesser, der mit der DLS erhalten wurde, ist damit zu erklären. Da die DLS die schnellste und (im Sinne der Probenpräparation) am wenigsten aufwendige Methode ist, wurde sie im weiteren Teil der Arbeit zur Charakterisierung der Systeme eingesetzt.

5.2.2.2 Zetapotential

Neben der Partikelgröße ist das Zetapotential ein wichtiges Kriterium für die Stabilität einer Dispersion. Die nachfolgende Abbildung zeigt das Zetapotential eines elektrostatisch stabilisierten Ferrofluids (Probe I) für 50 aufeinander folgende Messungen.

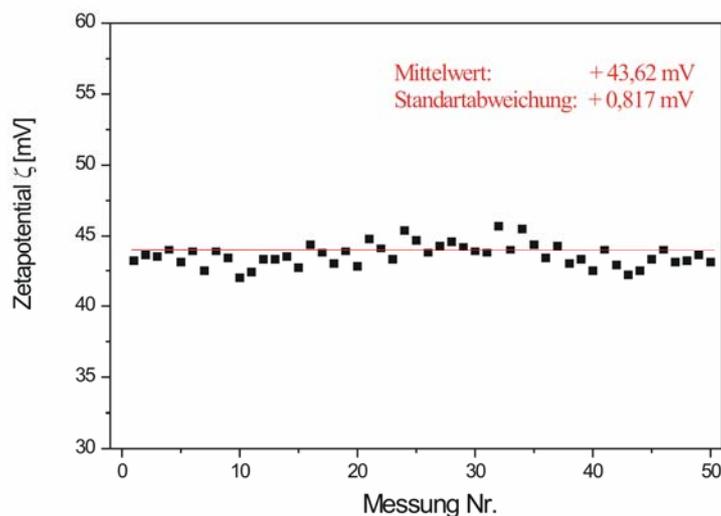


Abbildung 123: Zetapotential für die Probe I. Dargestellt ist der jeweilige Wert für 25 Messungen (schwarze Quadrate) und der Mittelwert samt Standardabweichung über alle Messungen (rote Linie). Die Feststoffkonzentration betrug 0,35 g/L.

Der hohe Wert des Zetapotentials von +43,6 mV spricht für die Stabilität des Systems und in der Praxis waren die Ferrofluide über Monate stabil. Das positive Zetapotential der Partikel ist für die Anreicherung der Nanopartikel unterhalb einer Monoschicht von großer Bedeutung, worauf im Kapitel 5.2.3 eingegangen wird.

5.2.2.3 UV-Vis Spektroskopie

Bei der Charakterisierung der Nanopartikel Suspensionen mittels DLS wurde davon ausgegangen, dass keine Adsorption der Probe im Wellenlängenbereich des verwendeten Lasers (630 nm) auftritt. Ansonsten hätte diese bei der Bestimmung der hydrodynamischen Radien berücksichtigt werden müssen. Um dies zu prüfen, wurden verschiedene Nanopartikel Suspensionen bei verschiedenen Konzentrationen untersucht. Exemplarisch sind die UV-Vis Spektren und das jeweilige konzentrationsabhängige Verhalten der Adsorption bei einer bestimmten Wellenlänge (290 nm), sowohl für die Probe II als auch für die Probe III in Abbildung 124 und Abbildung 125 dargestellt. Dazu wurden entsprechende Stammlösungen mit einem Feststoffanteil von $A = 112 \text{ g/L}$ (Probe II) bzw. $A = 80 \text{ g/L}$ (Probe III) wie in der Abbildung angegeben verdünnt. Anhand der Diagramme ist deutlich zu erkennen, dass für beide Proben keine nennenswerte Adsorption bei der Wellenlänge von 630 nm auftritt.

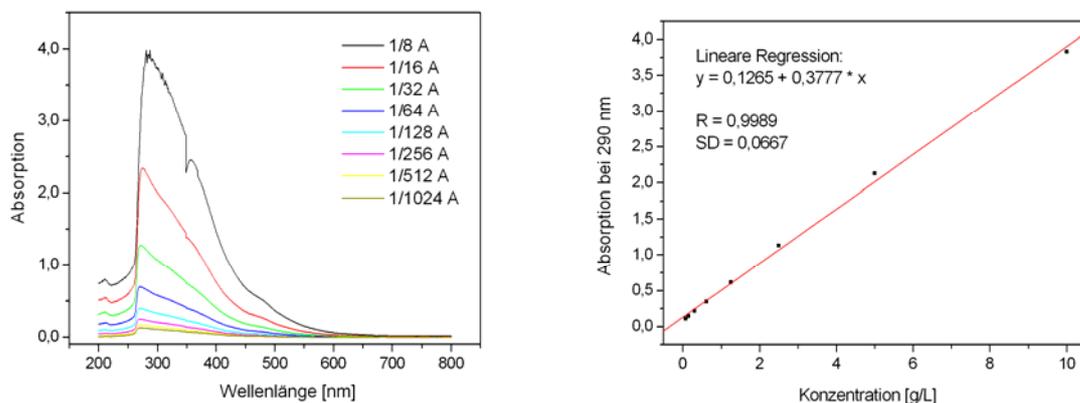


Abbildung 124: UV-Vis Spektrum (links) und Absorption bei 290 nm (rechts) in Abhängigkeit von der Konzentration für eine Dispersion magnetischer Nanopartikel (Probe III)

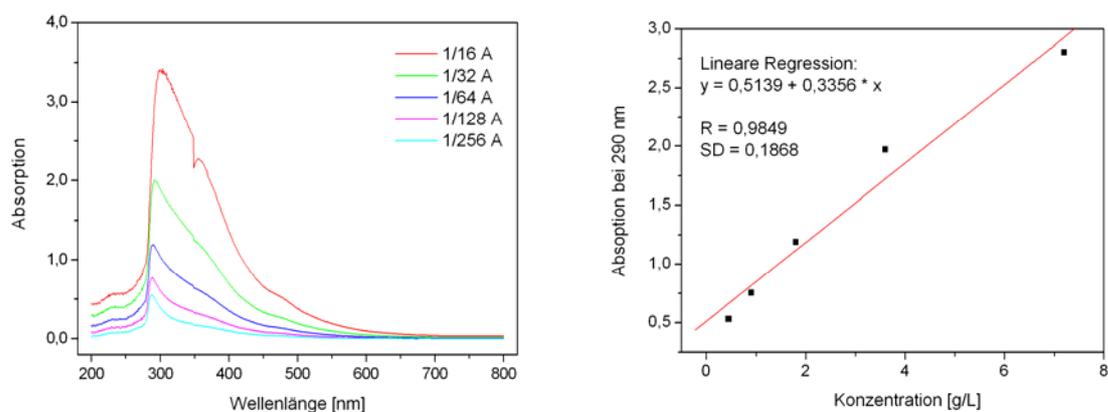


Abbildung 125: UV-Vis Spektrum (links) und Absorption bei 290 nm (rechts) in Abhängigkeit von der Konzentration für eine Dispersion magnetischer Nanopartikel (Probe II)

Unabhängig vom Lösungsmittel zeigen die Ferrofluide ein Absorptionsmaximum bei ca. 290 nm. Dies stimmt mit den Daten aus der Literatur zur UV-Vis Absorption von Fe(III)/Fe(II)-Nanopartikel überein [262 , 263]. Die Ursache für die Bande ist die Oberflächen-Plasmon-Resonanz, bei der ganze „Schwärme“ von oberflächennahen Elektronen der Nanopartikel gleichzeitig angeregt werden [264]. Für die genauen Ursachen der Oberflächen-Plasmon-Resonanz und den optischen Eigenschaften von Metall- und Metalloxid Nanopartikel soll auf einschlägige Literatur verwiesen werden [115,265].

Wie zu erwarten steigt die Adsorption mit steigender Konzentration der magnetischen Nanopartikel, wobei sich die Steigung zwischen beiden Proben nur geringfügig unterscheidet. Mit zunehmender Konzentration müssen neben der reinen Absorption auch noch Reflektions-, Streuungs- und Beugungsverluste berücksichtigt werden. Bei sehr hohen Konzentrationen sind diese Effekte an einer deutlichen Streuung der Spektren im Wellenlängenbereich von 300 bis 350 nm zu erkennen (siehe Anhang A 10).

5.2.2.4 Grenzflächeneigenschaften

Die eingesetzten magnetischen Suspensionen enthielten in den meisten Fällen Laurinsäure, um eine Aggregation der magnetischen Nanopartikel zu verhindern. Aufgrund der amphiphilen Natur der Laurinsäure reichert sich diese an der Grenzfläche Wasser/Öl oder Wasser/Luft an, was zu einer Abnahme der Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung führt.

Die Bestimmung der Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung erfolgte mit der Konturenanalyse-Methode. Die Tensiometrie z.B. mit der Wilhelmy-Platten Methode wurde nicht verwendet, da die Eisenoxid Nanopartikel zu einer Beschädigung der metallischen Bauteile hätten führen können. Die Konturenanalyse bot die Möglichkeit, alle Bauteile die mit der Probe in Kontakt kamen, notfalls ohne große Kosten auszutauschen (Einwegnadeln, Teflonschlauch, Einwegspritzen usw.).

- Oberflächenspannung an der Wasser/Luft Grenzfläche

In den nachfolgenden beiden Diagrammen ist die dynamische Oberflächenspannung für verschiedene Konzentrationen der Probe I dargestellt.

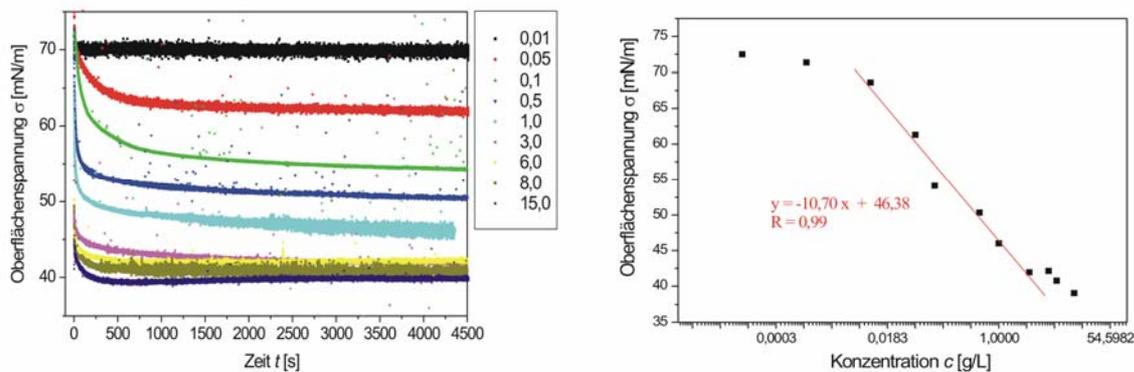


Abbildung 126: (a) Dynamische Oberflächenspannung für verschiedene Konzentrationen der wässrigen Proben I. (b) Gleichgewichtsoberflächenspannung in Abhängigkeit von der Konzentration für Probe I. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden für die zwei geringsten Konzentrationen keine Kurven in (a) dargestellt.

Anhand der Diagramme ist die deutliche Abnahme der Oberflächenspannung sowohl mit der Zeit, als auch mit zunehmender Konzentration zu erkennen. Ursache dürfte im Wesentlichen die Adsorption der ungebundenen Laurinsäure an die Tropfenoberfläche sein, aber auch die Adsorption ganzer Nanopartikel ist nicht auszuschließen. Der Verlauf der Oberflächenspannung gegen den Logarithmus der Konzentration spricht zudem gegen das Vorliegen einer cmc innerhalb des Konzentrationsbereichs.

Aus der Steigung der Kurve (γ gegen $\ln c$) kann zwar mit Hilfe der Gibbs-Adsorptionsisotherme die Oberflächenkonzentration in g/m^2 berechnet werden. Da jedoch die molare Konzentration der Laurinsäure in den entsprechenden magnetischen Suspensionen unbekannt war, konnte nicht die zur Verfügung stehende Fläche pro adsorbiertem Molekül (bzw. Nanopartikel) berechnet werden.

- Grenzflächenelastizität an der Grenzfläche Wasser/Luft

Für eine Reihe von Konzentrationen wurden neben der Oberflächenspannung auch die Oberflächendehnmoduln der Nanopartikel Suspensionen bestimmt. Dabei wurde wie bei den molekularen Klammern (Kapitel 5.1.3.2) vorgegangen und bei einer konstanter Amplitude (dA/A) von 1%, jeweils die Frequenz f von 0,005 bis 5 Hz variiert. Die jeweiligen Frequenzspektren sind für die verschiedenen Konzentrationen der Probe II (Nanopartikel in Wasser mit Laurinsäure als Stabilisator) im Anhang aufgeführt (Anhang A 11).

Es ist zu erkennen, dass für die meisten Konzentrationen E' deutlich über E'' liegen. Zudem kommt es bis zu einer Frequenz von ca. 3 Hz zu einer kontinuierlichen Zunahme von E' mit steigender Frequenz. Im Bereich von 3-5 Hz stellt sich dann entweder ein Plateau ein, oder aber E' sinkt wieder. Wie schon in Kapitel 3.6.5 angesprochen, haben bei hohen Frequenzen auch Bulkeffekte einen Einfluss auf das Verhalten des oszillierenden Tropfens, so dass die Ergebnisse bei Frequenzen oberhalb von 3 Hz schwer zu interpretieren sind.

In Abbildung 127 sind diese Ergebnisse nun zusammengefasst. Abbildung 127a zeigt die frequenzabhängige Veränderung des Speichermoduls für verschiedene Konzentrationen. In Abbildung 127b ist dann der jeweilige Speichermodul E' , bei einer Frequenz von 1 Hz, gegen die Konzentration der Lösung aufgetragen.

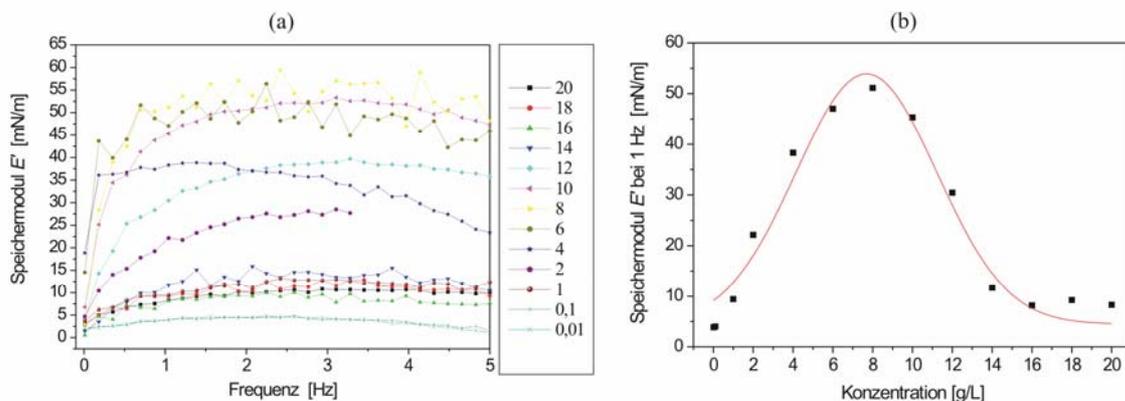


Abbildung 127: Speichermodul E' als Funktion der Frequenz (a) und als Funktion der Konzentration bei 1 Hz (b), an der Grenzfläche Wasser/Luft für verschiedene Konzentrationen der Probe II.

Anhand der Abbildung 127a ist keine klare Korrelation des Speichermoduls E' mit der Konzentration festzustellen. Erst wenn die E' -Werte für eine bestimmte Frequenz (hier 1 Hz.) gegen die Konzentration aufgetragen werden, wie in Abbildung 127b gemacht, wird deutlich, dass der Speichermodul der wässrigen Lösungen, im mittleren Konzentrationsbereich ein Maximum aufweist. Dies ist ein bekanntes Phänomen, worauf schon bei den molekularen Klammern in Kapitel 5.1 eingegangen wurde.

- Grenzflächenspannung an der Wasser/Luft Grenzfläche

Neben der Wasser/Luft Grenzfläche ist auch das Verhalten der magnetischen Suspensionen an der Wasser/Öl Grenzfläche entscheidend. Wie schon in Kapitel 4.4 angesprochen, kann es zu einem Austausch von Laurinsäure zwischen dem wässrigen Ferrofluid und der organischen Phase kommen. Dies sollte einen erheblichen Einfluss auf die Grenzflächenspannung haben.

In Abbildung 128 ist die dynamische Grenzflächenspannung für die Grenzfläche Wasser/Dodecan bei verschiedenen Konzentrationen der wässrigen Suspension (Probe I) dargestellt.

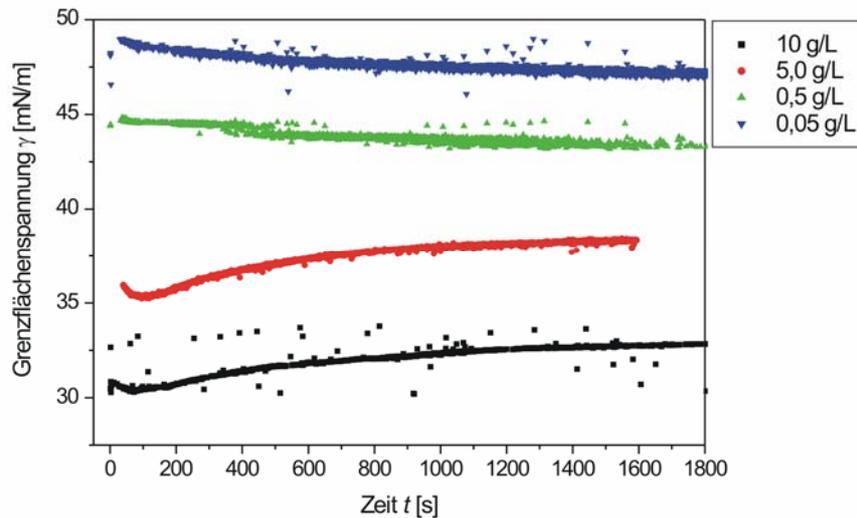


Abbildung 128: Dynamische Grenzflächenspannung an der Öl-Wasser Grenzfläche (liegender Tropfen) für verschiedene Konzentrationen der wässrigen Probe I. Öl = Dodecan

Es kommt, wie auch schon an der Wasser/Luft Grenzfläche, zu einer Abnahme der Grenzflächenspannung mit steigender Konzentration der magnetischen Nanopartikel, was mit der höheren Konzentration der Laurinsäure auch verständlich ist.

Betrachtet man jedoch den zeitlichen Verlauf der Grenzflächenspannung, fallen deutliche Unterschiede zu dem Verhalten an der Wasser/Luft Grenzfläche auf. Bei höheren Konzentrationen der Laurinsäure kommt es mit der Zeit zu einem Anstieg der Grenzflächenspannung. Eine mögliche Erklärung könnte die gute Löslichkeit der Laurinsäure in der organischen Phase sein. Durch die Diffusion der Laurinsäure aus der wässrigen Tropfenphase in die umgebene, organische Phase kommt es zu einer Verarmung innerhalb des Tropfens. Da die Konzentration in der organischen Phase aufgrund deren großen Volumens relativ gering bleibt, kommt es zu dem beobachteten Anstieg der Grenzflächenspannung.

Bei den Messungen am liegenden Tropfen wurde aus oben genannten Gründen (siehe Kapitel 5.2.1.3) keine automatische Konturerkennung durchgeführt, sondern nach festgelegten Zeitabständen ein Photo des Tropfens aufgenommen und manuell ausgewertet.

Daraus wurden die Verhältnisse h/b zu Beginn und am Ende der jeweiligen Messreihe für die einzelnen Ferrofluidkonzentrationen ermittelt (Abbildung 129).

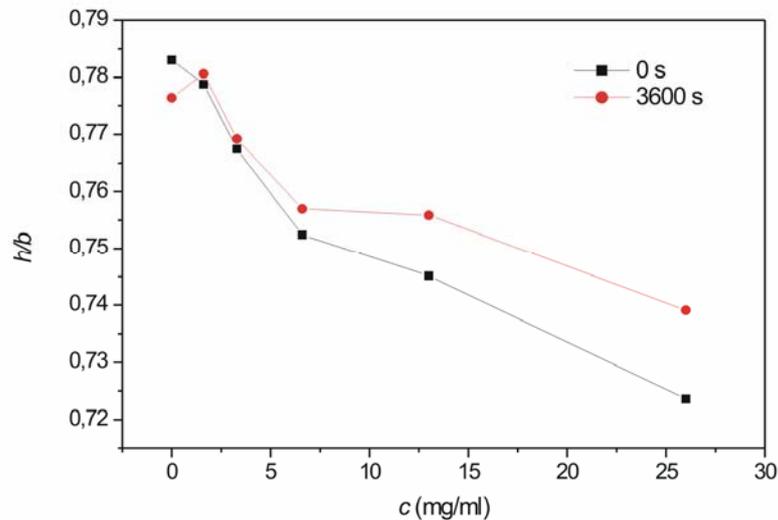


Abbildung 129: Auftragung von h/b gegen Ferrofluidkonzentration ohne Zusatz von OTCIS

Wie erwartet nimmt der h/b Wert des liegenden Tropfens mit zunehmender Feststoffkonzentration ab. Vergleicht man nun die jeweilige h/b Werte zum Zeitpunkt $t = 0$ s mit denen nach $t = 3600$ s, so fällt auf, dass die h/b Werte und damit auch die Grenzflächenspannung im Laufe der Zeit zunimmt. Somit werden die Ergebnisse der pendant-drop Messungen bestätigt.

5.2.2.5 Ordnung in 2 Dimensionen

Für die Bildung magnetisch schaltbarer, chemisch vernetzter Polymere an flüssigen Grenzflächen, ist die Verteilung des schaltbaren Materials (in unserem Fall magnetische Nanopartikel), innerhalb des Netzwerkes von entscheidender Bedeutung. An dieser Stelle wurde die Verteilung wasserunlöslicher Nanopartikel an der Wasser/Luft Oberfläche ohne chemisches Netzwerk untersucht, um die erhaltenen Ergebnisse später dann mit der Verteilung innerhalb eines chemischen Netzwerkes zu vergleichen.

- Videoverstärkende Mikroskopie:

In ersten Vorversuchen wurde das Verhalten der Nanopartikel auf der Wasseroberfläche mit der Videoverstärkenden Mikroskopie untersucht. Dazu wurde eine Nanopartikel Suspension in einem schnell verdampfenden Lösungsmittel (hier Chloroform) auf einer Wasseroberfläche (Fläche $19,6 \text{ cm}^2$ ca. 3 cm dick) aufgespreitet.

Das Lösungsmittel diente dabei im Wesentlichen als Spreitungshilfsmittel, und sollte eine homogene Verteilung der Nanopartikel gewährleisten. Die Untersuchungen zeigten jedoch, dass sich mit Chloroform einzelne Linsen bildeten. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels lagern sich die Nanopartikel zu größeren, mit dem bloßen Auge sichtbaren, Aggregaten zusammen. Wurde jedoch tert.-Butylmethylether (MTBE) als Lösungsmittel eingesetzt, konnte (makroskopisch) eine gleichmäßige Verteilung der Nanopartikel auf der Wasseroberfläche erreicht werden. Für unterschiedliche Konzentrationen^{xxx} sind die mikroskopischen Aufnahmen der Schichten in Abbildung 130 dargestellt.

Die Bilder zeigen, dass sich die magnetischen Partikel zu größeren Strukturen zusammenlagern und keine homogene Verteilung der Nanopartikel auf der Wasseroberfläche auftritt.

Bei sehr geringen Oberflächenkonzentrationen sind die magnetischen Nanopartikel zu makroskopischen Fäden verbunden (Bild A). Diese sind untereinander zu einem Netzwerk verknüpft. Zwischen den einzelnen Maschen befindet sich entweder die reine Wasseroberfläche, oder eine nicht zu erkennende Menge magnetischer Nanopartikel.

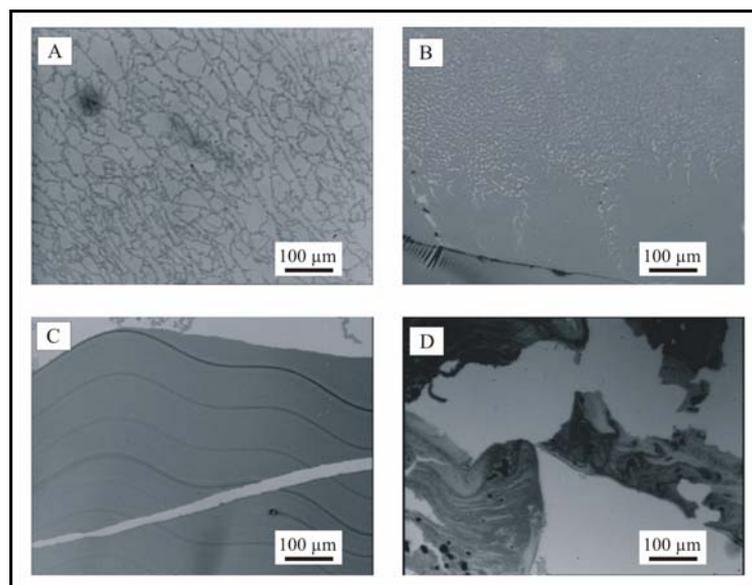


Abbildung 130: Mikroskopische Aufnahmen der Strukturen magnetischer Nanopartikel (Probe IV) auf der Wasseroberfläche bei verschiedenen Konzentrationen: A = 0,1 g/L, B = 1 g/L, C = 10 g/L, D = 50 g/L

^{xxx} Bei gleichem aufgespreitetem Volumen (2 µL), ergibt sich bei steigender Konzentration der eingesetzten Lösung auch eine steigende Oberflächenbelegung.

Mit zunehmender Konzentration bilden sich dann immer mehr Bereiche mit einer geschlossenen Schicht magnetischen Materials (Bild B und C) neben einer nahezu unbelegten Wasseroberfläche. Innerhalb der geschlossenen Schicht (in Bild C) sind einzelne fadenförmige Strukturen zu erkennen, die durch eine erhöhte Konzentration magnetischer Nanopartikel innerhalb der Schicht entstehen.

Sie sind mehr als 2 mm lang, haben aber nur einen Durchmesser von ca. 5 μm und sind zudem noch im relativ gleichmäßigen Abstand über die Schicht verteilt. Die Strukturen entstehen wahrscheinlich beim Verdampfen des organischen Lösungsmittels. Die Wellenform kann durch die Bewegungen der wässrigen Phase erklärt werden.

Die ungleichmäßige Belegung der Nanopartikel (besonders in Bild D) kann mehrere Ursachen haben:

- Das verdampfende Lösungsmittel sorgt für eine lokale Aufkonzentration der Nanopartikel.
- Die magnetischen Anziehungskräfte zwischen den Nanopartikeln bewirken die Bildung langkettiger Aggregate.
- Die Spreitung der stabilisierenden Fettsäuremoleküle kann zu einer Destabilisierung und Aggregation der magnetischen Nanopartikel führen.

- π/A Isotherme

Um eine effektive magnetische Schaltung an der Grenzfläche zu erreichen, ist die Konzentration des magnetischen Nanopartikel so groß wie möglich zu wählen. Dabei ist es aber ebenso wichtig eine definierte und reproduzierbare Packung der Nanopartikel zu gewährleisten. Eine einfache und elegante Methode die Oberflächenkonzentration kontrollierbar einzustellen, ist die Kompression der Schicht mit Hilfe der Langmuir Filmwaage (siehe Kapitel 3.3.1). Nach einigen Vorversuchen ergab sich, bei einer Konzentration von 0,4 g/L (der Ferrofluid-Probe IV) eine ideale Aufspreitungsmenge von 800 μL . Nach einer Wartezeit von 10 min wurde die gebildete Schicht dann mit einer Geschwindigkeit von 10 mm^2/min komprimiert. In Abbildung 131 sind drei Kompressionsisotherme für eine solche Nanopartikelschicht dargestellt.

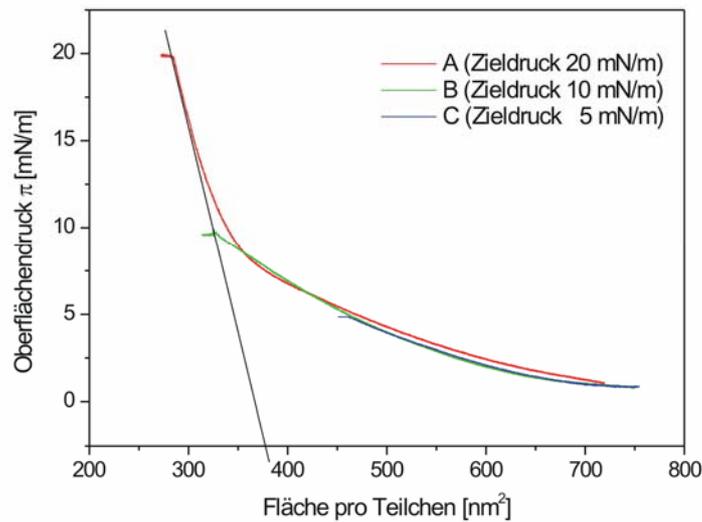


Abbildung 131: Darstellung dreier Kompressionsisotherme von Nanopartikel-Monoschichten bis zu verschiedenen Oberflächendrücken (A = 5 mN/m, B = 10 mN/m, C = 20 mN/m).

Die drei Kompressionsisothermen verlaufen nahezu deckungsgleich was für eine sehr gute Reproduzierbarkeit spricht. Wie weiter unten noch angesprochen wird, konnte die optische Untersuchung der Schicht nicht mit der BAM durchgeführt werden. Aus diesem Grunde wurden zu verschiedenen Oberflächendrücken, also bei verschiedenen Oberflächenkonzentrationen und damit auch bei verschiedenen, dicht gepackten Nanopartikel ein Teil der Schicht, mittels LB-Technik, auf einem Si-Waver übertragen.

- π -A und AFM

Die Ergebnisse zu den Untersuchungen der LB-Schichten, mittel der AFM, sind in der nachfolgenden Abbildung 132 dargestellt.

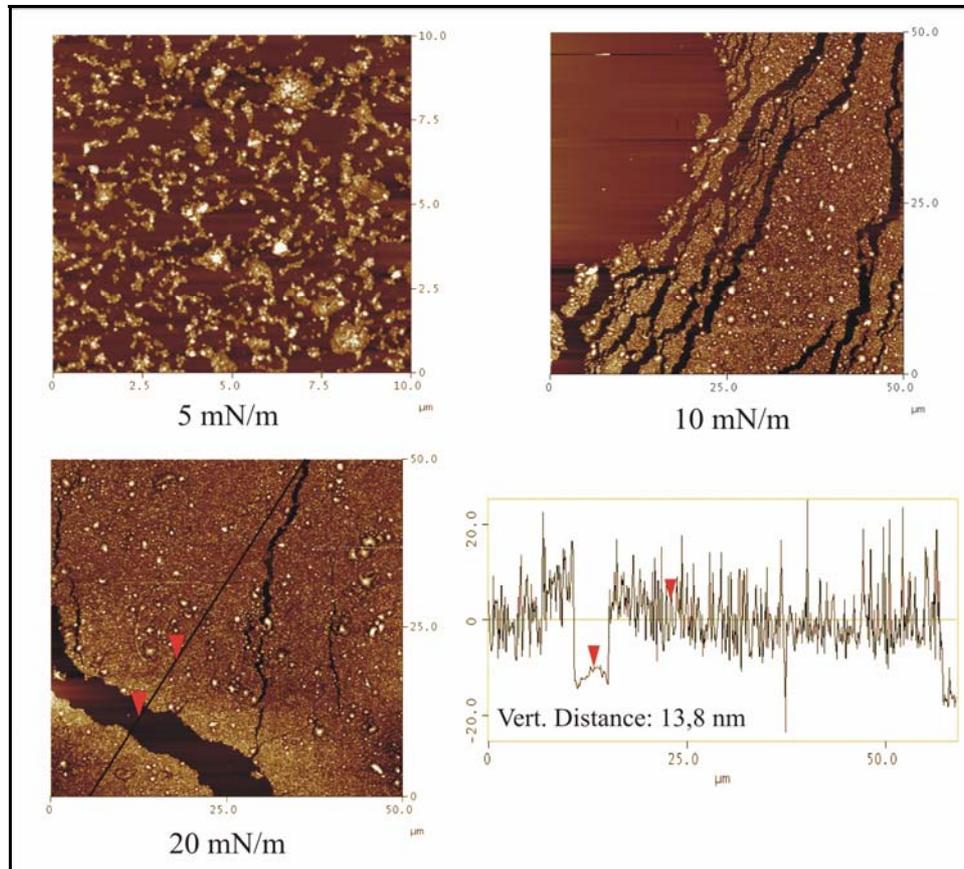


Abbildung 132: AFM Aufnahme und Höhenprofil verschiedener Schichten magnetischer Nanopartikel (Probe III). Die Oberfläche wurde mittels LB-Technik bei verschiedenen Oberflächenendrücken auf einen Si-Waver übertragen. Übertragungswinkel war 45° .

Bei einem Oberflächenendruck von 5 mN/m sieht man, dass sich die einzelnen Nanopartikel zu Aggregaten mit fraktaler Gestalt zusammenlagern. Sie sind jeweils wenige Mikrometer groß und gleichmäßig über den Si-Waver verteilt. Ein vergrößerter Ausschnitt einer solchen Schicht ist im Anhang A 12 aufgeführt. Mit zunehmender Kompression bilden sich dann jedoch immer mehr Bereiche mit einer dicht gepackten Nanopartikelschicht, und bei einem Oberflächenendruck von 20 mN/m ist bereits eine nahezu geschlossene Schicht auf dem festen Träger zu erkennen. Über den gesamten Waver (ca. 1 cm^2) zeigen sich nur vereinzelte Risse in der Schicht, die wahrscheinlich bei der LB-Übertragung entstanden sind.

Aus dem Höhenprofil in Abbildung 132 ist eine Schichtdicke von ca. 14 nm zu entnehmen. Dies lässt auf eine Bedeckung der Oberfläche mit einer Monolage der Nanopartikel schließen, wobei aus den Aufnahmen auch zu erkennen ist, dass vereinzelt größere Aggregate vorliegen.

Neben dem Höhenprofil kann auch die Analyse der Rauigkeit Informationen über die Verteilung der Nanopartikel auf der Oberfläche liefern. Abbildung 133 zeigt die dreidimensionale Struktur einer komprimierten Schicht ($\pi = 20 \text{ mN/m}$) und die berechnete mittlere Rauigkeit^{xxxii} innerhalb des markierten Bereichs.

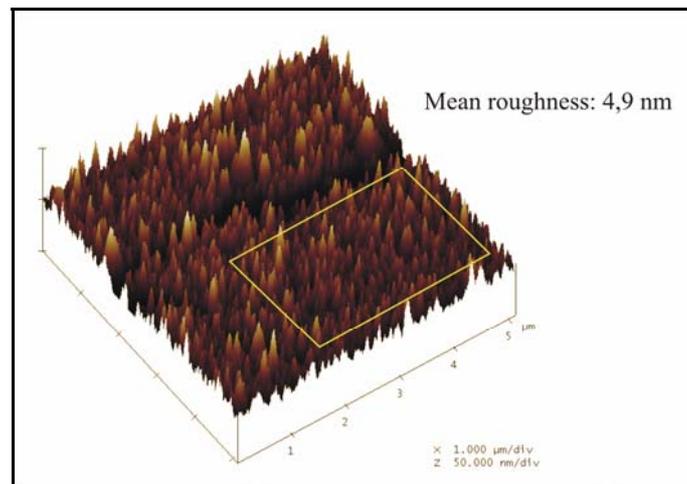


Abbildung 133: Dreidimensionale Darstellung des Profils einer Schicht magnetischer Nanopartikel (Probe III). Die Oberfläche wurde mittels LB-Technik bei einem Oberflächendruck von 20 mN/m auf einen Si-Wafer übertragen. Übertragungswinkel war 45°. Die angegebene Rauigkeit wurde für den markierten Bereich berechnet.^{xxxii}

Nimmt man einen mittleren Radius der Nanopartikel von 14 nm und einen Spitzendurchmesser von 6 nm an, so ergibt sich eine theoretische, minimale Rauigkeit einer idealen, dicht gepackten Schicht von 4,1 nm. Dies ist etwas geringer als die Rauigkeit, die mittels AFM-Messungen erhalten wurde (4,9 nm), was auf Fehlstellen und Multilagen innerhalb der Schicht schließen lässt. Weitere Berechnungen zeigten, dass nur wenige solcher Abweichungen von der idealen Schicht die leicht erhöhte Rauigkeit erklären würde. So würde z.B. ein Anteil von 8 %, mit einem Höhenunterschied von 28 nm (entspricht in etwa der doppelten Schichtdicke) ausreichen, um die gemessene Rauigkeit zu erklären.

^{xxxii} Die mittlere Rauigkeit wurde mit der Software Nanoscope 5.31R1 der Firma Digital Instruments berechnet.

- π -A und UV-Vis

Durch die LB Technik konnten nicht nur Si-Waver (für die AFM Untersuchungen), sondern auch Glasträger mit Nanopartikel beschichtet werden. Die beschichteten Träger wurden anschließend mit Hilfe der UV-Vis Spektroskopie untersucht. Dabei ist sowohl der Einfluss der Kompression^{xxxii}, als auch ein Vergleich mit den Spektren der in Abschnitt 5.2.2.3 vorgestellten Verdünnungsreihe von Interesse. In der Abbildung 134 sind die UV-Vis Spektren der beschichteten Glasträger für die jeweiligen Oberflächendrücke dargestellt. Daneben sind die entsprechenden Werte der Absorption bei einer Wellenlänge von 300 nm gegen den Oberflächendruck aufgetragen.

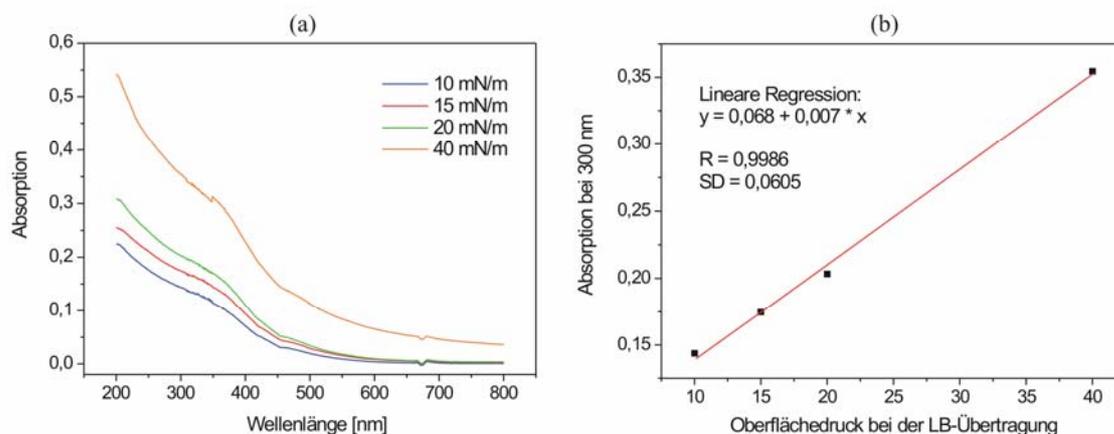


Abbildung 134: (a) UV-Vis Spektrum für Monoschichten der Probe III auf einem Glasträger. Die Beschichtung erfolgte mittels LB-Technik bei unterschiedlichen Oberflächendrücken π . (b) Absorption bei 300 nm als Funktion des Oberflächendrucks entsprechend der Spektren aus (a).

Die Absorption steigt mit steigendem Oberflächendruck an. Dies ist auch verständlich, da mit steigendem Oberflächendruck die Partikel immer stärker zusammen geschoben werden und so die Oberflächenkonzentration steigt. Die nahezu lineare Abhängigkeit der Absorption vom jeweiligen Oberflächendruck (Abbildung 134b), spricht für die Qualität und Reproduzierbarkeit der Schichtübertragung mittels LB-Technik. Vergleicht man nun die erhaltenen Spektren mit denen in Lösung (Abbildung 124), sind deutliche Unterschiede zu erkennen.

^{xxxii} Als Maß für die Kompression wird der Oberflächendruck benutzt, bei dem die jeweilige Schicht auf den Glasträger übertragen wurde.

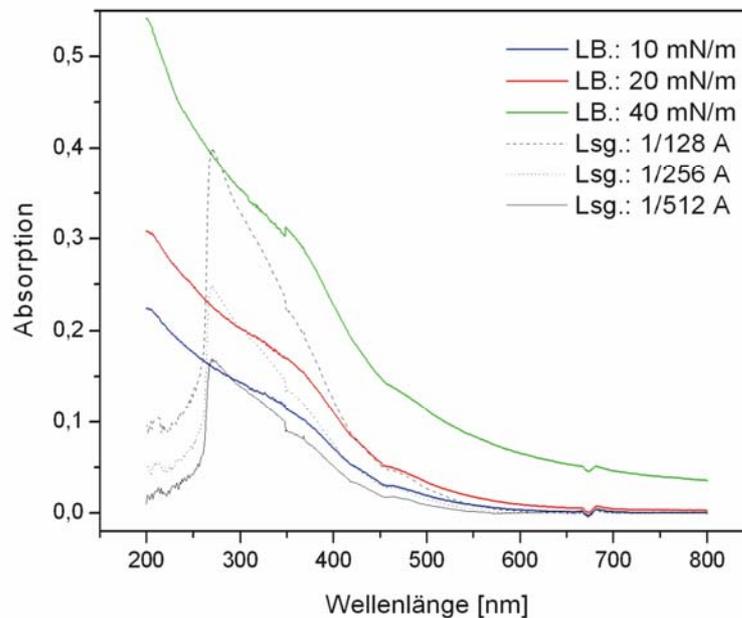


Abbildung 135: Vergleich der Adsorptionsspektren von LB Schichten (farbige Kurven) mit ausgewählten Konzentrationen aus Abbildung 124 (schwarze Kurven)

Die Form der Spektren weicht deutlich von den Spektren in der Lösung ab. Dies ist auch nicht weiter verwunderlich, da die absorbierenden Teilchen bei der LB-Technik erst zu einer Schicht komprimiert und anschließend auf einen Glasträger fixiert werden. Dadurch wird sowohl die chemische Umgebung, als auch die Beweglichkeit der Teilchen verändern, was Einfluss auf das Absorptionsspektrum hat.

- π/A und BAM

Die BAM ist hervorragend geeignet, um die Verteilung wasserunlöslicher, organischer Moleküle auf der Wasseroberfläche zu untersuchen. Für dünne Schichten magnetischer Nanopartikel war sie jedoch ungeeignet, da die Reflektionen des eingestrahlt Laserlichts zu stark und zu ungleichmäßig waren. Dargestellt ist eine solche Aufnahme in Abbildung 136.

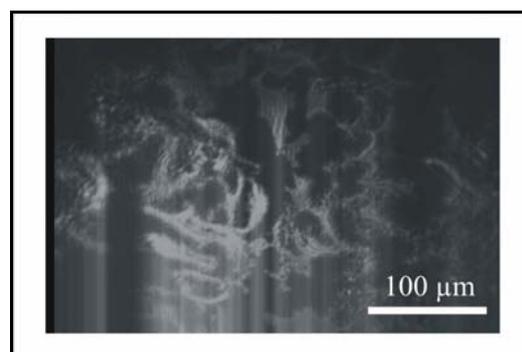


Abbildung 136: Exemplarische Aufnahme der Verteilung magnetischer Nanopartikel (Probe IV an der Wasseroberfläche nach Verdunsten des Lösungsmittels bei einem Oberflächendruck von ca. 5 mN/m)

Durch die starke Reflektion der magnetischen Nanopartikel wurden einige Bereiche der Oberfläche sehr hell und andere Bereiche zu dunkel abgebildet. Dennoch ist eine sehr inhomogene Oberflächenbelegung mit festkörperartigen, ungleichförmigen Strukturen und scharfen Kanten zu erkennen. Weitere Aussagen über die Struktur der Oberfläche sind kaum möglich, da die Qualität der Bilder sehr schlecht war.

5.2.2.6 Ordnung in magnetischen Feldern

Bei ausreichend starkem Magnetfeld richten sich die magnetischen Teilchen entlang der Feldlinien aus. Das Verhalten magnetischer Dispersionen in drei Dimensionen ist schon lange Gegenstand zahlreicher Forschungen [266 a-f]. Hier soll nun das Hauptaugenmerk auf Strukturen an Grenzflächen (also in 2 Dimensionen) gelegt werden. Die Bildung bzw. Übertragung solcher Strukturen auf feste Träger hat zudem den Vorteil, dass nach dem Verdampfen des Lösungsmittels (z. B. Chloroform) die Nanopartikel bzw. ihre Aggregate auf dem festen Träger fixiert sind. Dadurch behalten sie ihre, durch das Magnetfeld aufgezwungene Orientierung, was die anschließende Untersuchung vereinfacht. Jedoch ist der Einfluss des festen Trägers und/oder des verdampfenden Lösungsmittels auf die sich bildenden Strukturen wahrscheinlich nicht unerheblich und zudem auch schwer vorherzusagen.

- Horizontales Magnetfeld

Für ein horizontales Magnetfeld (bezogen auf den festen Träger) ist die Präparation in Abbildung 137 dargestellt.

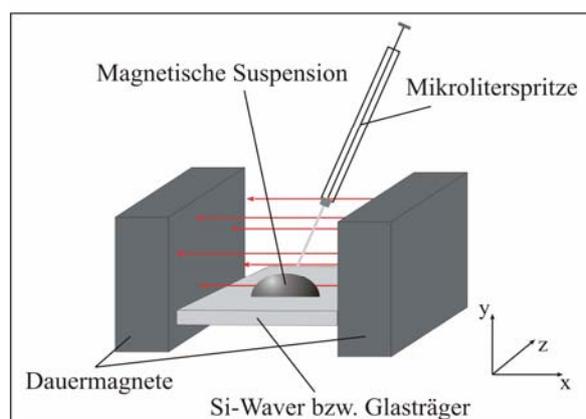


Abbildung 137: Schematische Darstellung der Präparation geordneter Schichten magnetischer Nanopartikel entlang horizontal verlaufender Magnetfeldlinien.

Auf diese Weise wurden sowohl Glasträger als auch Si-Waver beschichtet und anschließend mittels optischer Mikroskopie und AFM untersucht.

Entsprechend der Versuchsanordnung sollte das Magnetfeld in der Mitte der Auftropfstelle zumindest in z- und y-Richtung weitestgehend homogen sein. Dies konnte durch Messungen mit einer Hall-Sonde bestätigt werden. Die Feldstärke im Zentrum der Versuchsanordnung betrug ca. 50 mT.

In Abbildung 138 sind Aufnahmen einer solchen Nanopartikelschicht mit und ohne Einfluss eines äußeren Magnetfeldes dargestellt.

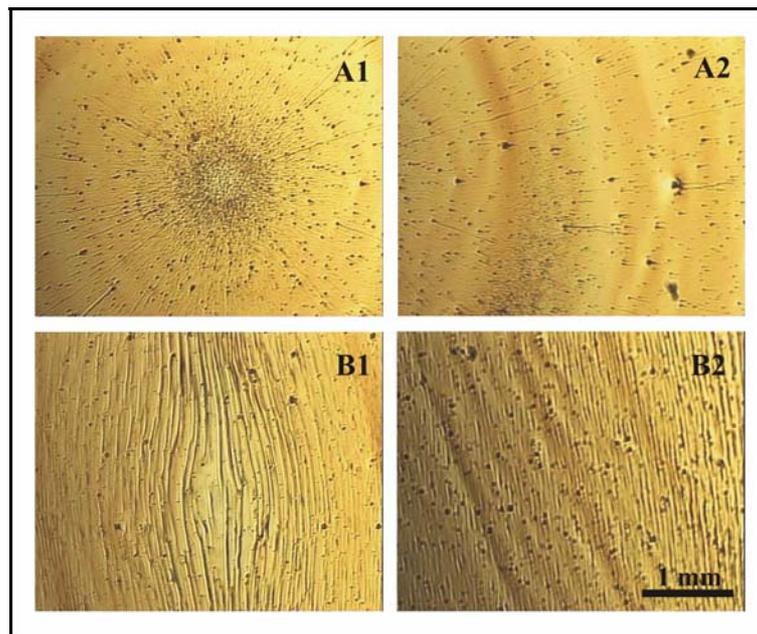


Abbildung 138: Orientierung magnetischer Nanopartikel (Probe III) auf einer Glasoberfläche in Abwesenheit (A1 und A2) und Anwesenheit (B1 und B2) eines Magnetfeldes (ca. 50 mT). Aufgenommen mit einem long distance Mikroskop (nach Verdunsten des Lösungsmittels)

Ein Teil der magnetischen Partikel lagert sich zu Aggregaten zusammen, die als schwarze Kugeln zu erkennen sind. Daneben zeigt die Schicht Areale verschieden starker Braunfärbung. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um Reste der ursprünglichen Nanopartikel.

Ohne ein äußeres Magnetfeld verteilen sich die Ferrofluide radial um die Auftropfstelle. Die Abstände zwischen den dunklen Arealen lassen sich durch das Auftropfen und anschließende Verdampfen des Lösungsmittels erklären.

In Anwesenheit eines äußeren Feldes orientieren sich die magnetischen Partikel tatsächlich entlang der Magnetfeldlinien und bilden dabei Aggregate bis zu einer Länge von einigen Millimetern. Sobald das Lösungsmittel verdampft ist, wird diese Struktur auch beim Abschalten des Magnetfeldes beibehalten, da das Material auf der Glasoberfläche fixiert ist.

In der nachfolgenden Abbildung sind entsprechende Anordnungen magnetischer Nanopartikel in sehr viel besserer Auflösung dargestellt. Sie wurden auf einem Si-Wafer hergestellt und anschließend mittels AFM untersucht.

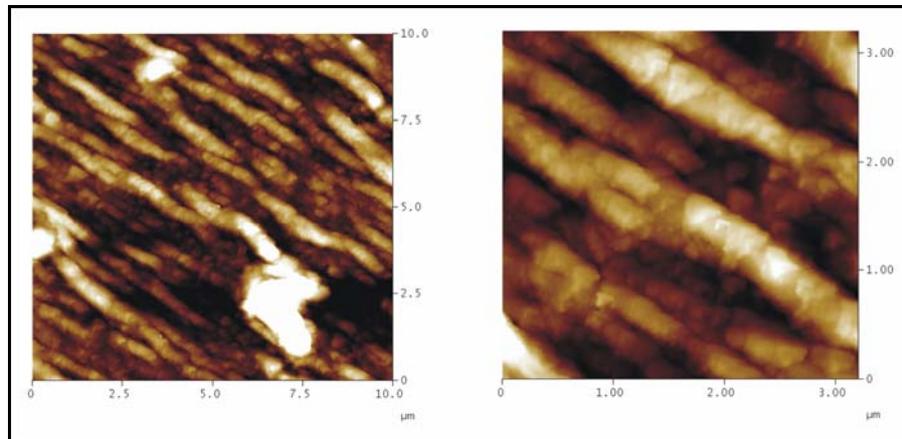


Abbildung 139: AFM Aufnahmen der Orientierung magnetischer Nanopartikel (Probe III) auf einer Silizium Oberfläche, nach Verdunsten des Lösungsmittels und durch die Wirkung eines Magnetfeld (50 mT).

Die länglichen Strukturen sind aus kleineren Strängen mit einer Länge von 5 μm aufgebaut. In der vergrößerten Darstellung der Abbildung 139, sind keine einzelnen Nanopartikel mehr zu erkennen, was auf ein „Verschmelzen“ der einzelnen Nanopartikel schließen lässt. Ursache ist nicht die Magnetfeldstärke, denn innerhalb der Suspension, d.h. bei Vorhandensein des Lösungsmittels, sind die gebildeten Aggregate reversibel. Somit muss die Fixierung auf den festen Träger und die zunehmende Konzentration der Nanopartikel, durch das Verdampfen des Lösungsmittels, entscheidend sein.

Unter der Annahme eines kreisförmigen Querschnitts der Stränge kann deren Breite, wie schon bei den vorherigen AFM Bildern, aus der Höhe ermittelt werden.

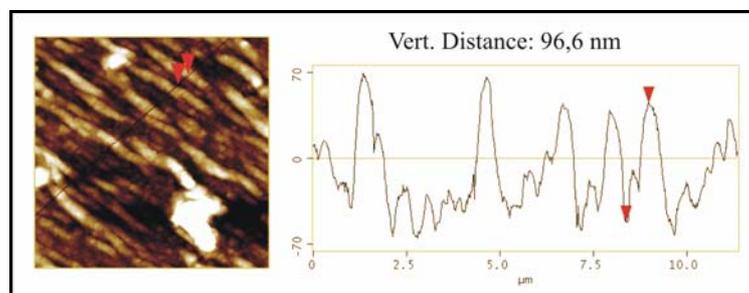


Abbildung 140: Höhenprofil entlang der markierten Linie. Die Aufnahme entspricht der aus Abbildung 139.

Anhand dieser und weiterer, hier nicht aufgeführter Höhenprofile, konnte ein Durchmesser der einzelnen Aggregate von ca. 97 nm ausgemacht werden.

- Vertikales Magnetfeld

Neben der Ausrichtung in einem horizontalen Magnetfeld ist auch die Ordnung der magnetischen Nanopartikel unter der Wirkung eines vertikalen Magnetfeldes von Interesse. Bei ausreichend hoher Partikelkonzentration und Magnetfeldstärke, bilden sich in einem Ferrofluid symmetrische Spitzen entlang der Magnetfeldlinien aus, deren Anzahl und Höhe im Wesentlichen von der Magnetfeldstärke und der Oberflächenspannung abhängen [267a].

Dieses als Rosensweig- oder Stachelinstabilität bezeichnete Phänomen, wird in vielen Arbeitsgruppen (hauptsächlich in der Physik) weltweit untersucht [267a-d]. Ein Großteil dieser Forschungen beschäftigt sich mit der theoretischen Beschreibung der Bildung, Anzahl und Verteilung der Stacheln, wobei der Schwerpunkt bisher auf die Beschreibung der Stacheln, aus der Flüssigkeit heraus, gelegt wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurde nun die Verteilung der Nanopartikel auf einem festen Träger, nach dem Verdampfen des Lösungsmittels und bei einer Magnetfeldstärke von ca. 80 mV untersucht. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 141 dargestellt. Die daran anschließende Abbildung 142 zeigt zwei Aufnahmen der eingetrockneten Struktur.

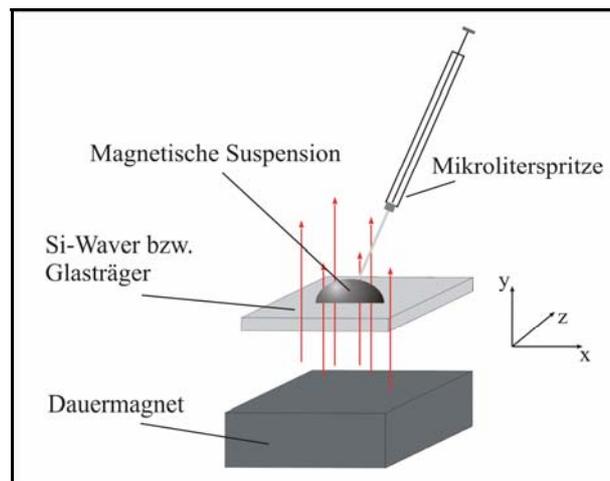


Abbildung 141: Schematische Darstellung der Präparation der Rosensweig Instabilität entlang vertikal verlaufender Magnetfeldlinien.

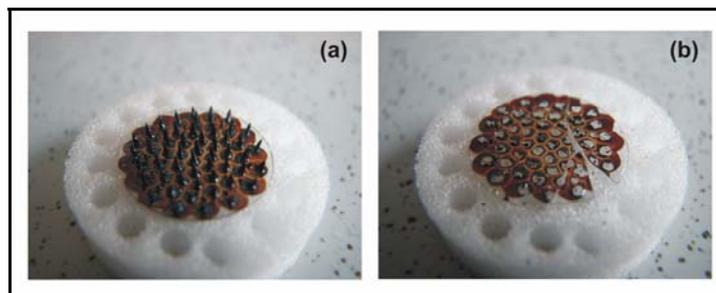


Abbildung 142: Fotografie der Rosensweig Instabilität an einer Glasoberfläche nach Verdampfen des Lösungsmittels (TBME) für (a) intakte Stachel und (b) nach dem Abbrechen der Stacheln. Die Magnetfeldstärke betrug ca. 80mT.

Im linken Bild der Abbildung 142 sind die Rosensweig Stacheln zu erkennen, die auch nach dem Ausschalten des Magnetfeldes intakt bleiben. Das rechte Bild zeigt die Struktur nachdem die Spitzen vorsichtig abgebrochen wurden. Es fällt auf, dass an der Position der Spitzen nun Löcher innerhalb der eingetrockneten Nanopartikelschicht vorliegen. Aufgrund dieser Aufnahmen wurde zuerst davon ausgegangen, dass in den Löchern gar kein magnetisches zu finden sei.

Mikroskopische Aufnahmen, zuerst rein optisch, anschließend jedoch auch mit der REM, zeigten jedoch völlig unerwartete Strukturen im Innern dieser Löcher (Abbildung 143).

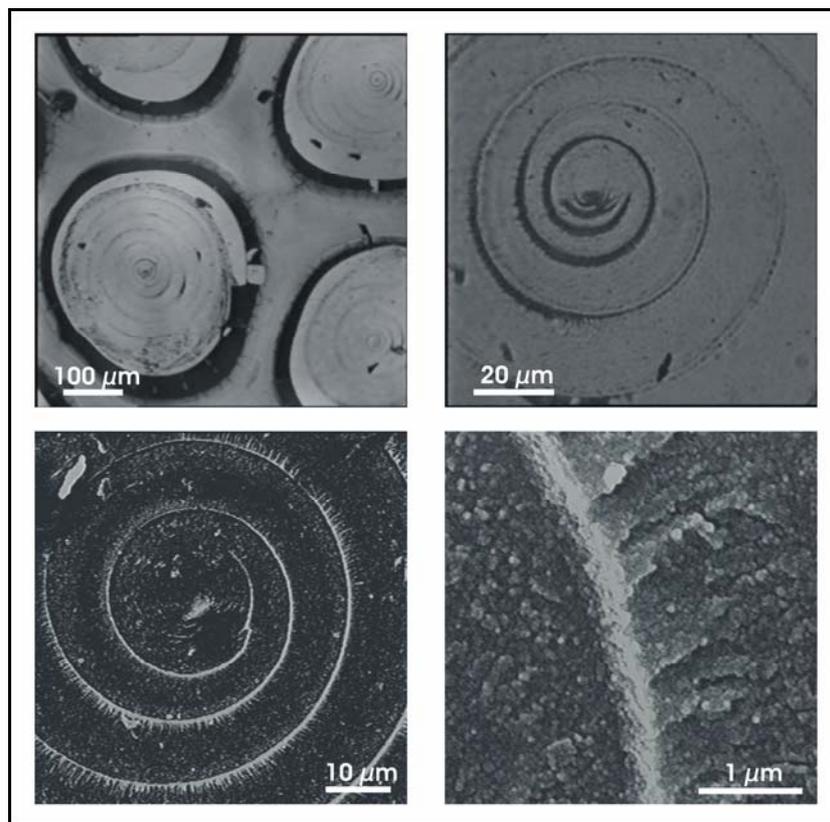


Abbildung 143: Aufnahmen der Struktur im Innern der Rosensweig Stacheln an einer Glasoberfläche nach Verdampfen des Lösungsmittels und Abtrennen der Stacheln. Die oberen beiden Bilder zeigen Aufnahmen mit der optischen Mikroskopie. Die unteren beiden Bilder zeigen aufnahmen mit der Elektronenmikroskopie.

Sowohl in den Bildern der optischen Mikroskopie (die beiden oberen Bilder) als auch in denen der REM (die beiden unteren Bilder), ist deutlich eine spiralförmige Anreicherung magnetischen Materials im Innern jedes der Löcher zu erkennen. Vereinzelt zeigen sich größere Bruchstücke, die durch das Abbrechen der Spitzen verursacht wurden, aber es ist eine sehr einheitliche und symmetrische Strukturierung in nahezu jedem der Löcher zu erkennen.

Bei einer genauen Untersuchung einer Vielzahl solcher Mikroskopiebilder fiel auf, dass einige der Spiralen rechtsdrehend und einige linksdrehend sind^{xxxiii}. Eine statistische Auswertung ergab, dass keine der beiden Drehrichtungen überwiegt. Zudem ist die Drehrichtung völlig zufällig über die Probe verteilt.

Der Durchmesser der Spiralarme konnte mit etwa 400-500 nm bestimmt werden, wobei die Gesamtlänge einer Spirale mehrere Millimeter betragen kann. In den REM Aufnahmen ist zudem eine Verästelung des magnetischen Materials senkrecht zum Spiralarm zu erkennen.

Warum es zu dieser spiralförmigen Anordnung im Innern der Spitzen kommt und warum die Drehrichtung der Spiralen variiert, konnte nicht abschließend geklärt werden. Wie schon in Kapitel 4.2.3.2 beschrieben, stehen bei der Bildung der Stacheln magnetische Kräfte im Gleichgewicht mit der Gravitationskraft und der Oberflächenspannung. Zur Erklärung der hier beobachteten Strukturen muss zusätzlich noch die Verdunstung des Lösungsmittels berücksichtigt werden, was die Beschreibung erheblich komplizierter macht. Im Rahmen dieser Arbeit konnte nicht weiter auf diese Problematik eingegangen werden, sie wird jedoch Gegenstand zukünftiger Forschungen sein.

^{xxxiii} Zur Beschreibung der Drehrichtung bezieht man sich auf das Zentrum der Spirale und betrachtet den Verlauf von innen nach außen.

5.2.2.7 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die in diesem Kapitel erhaltenen Ergebnisse sollen hier noch mal kurz zusammengefasst werden:

Die verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Partikeldurchmesser (DLS, AFM, AS) bestätigte die in der jeweiligen Literatur angegebenen Partikeldurchmesser für die verschiedenen, eingesetzten Ferrofluide.

- Die mit der DLS erhaltenen hydrodynamischen Durchmesser sind deutlich größer als die Partikeldurchmesser, die mit den beiden anderen Methoden erhalten werden. Berücksichtigt man jedoch die unterschiedlichen physikalischen Prinzipien der drei Methoden sind die Unterschiede einleuchtend.
- Die wässrigen Ferrofluide (Probe I und II) zeigen deutlich größere hydrodynamische Durchmesser, als die Ferrofluide auf der Basis von organischen Lösungsmitteln.
- Der hydrodynamische Durchmesser ist in einem weiten Bereich unabhängig von der Konzentration sowie der Temperatur.
- Die magnetischen Nanopartikel (Probe I) sind bei einem pH-Wert von ca. 3 durch eine positive Oberflächenladung (Zetapotential ca. +40 mV) stabilisiert.

Das Ferrofluid II zeigt eine deutliche Grenzflächenaktivität.

- An der Grenzfläche Wasser/Luft ist eine Abnahme der Oberflächenspannung sowohl mit der Zeit als auch mit zunehmender Konzentration zu erkennen. Ursache dürfte im Wesentlichen die Adsorption der ungebundenen Laurinsäure an die Tropfenoberfläche sein, aber auch die Adsorption ganzer Nanopartikel ist nicht auszuschließen.
- An der Grenzfläche Wasser/Öl kommt es im Laufe der Messzeit zu einer Erhöhung der Grenzflächenspannung. Ursache dürfte die gute Löslichkeit der Fettsäure in der organischen Phase sein.
- Das oben beschriebene Verhalten am hängenden Tropfen kann auch am liegenden Tropfen beobachtet werden.
- Dehnrheologische Untersuchungen zeigen, dass der Speichermodul mit steigender Frequenz zunimmt. Zudem zeigte sich ein Maximum des Speichermoduls im mittleren Konzentrationsbereich.

Die magnetischen Nanopartikel der Probe III und IV lassen sich an der Wasser/Luft Grenzfläche zu Monolagen ordnen.

- Mikroskopiebilder zeigen, dass sich, je nach Partikelkonzentration, verschiedene selbstassoziierte Formen bilden. Bei ausreichend hoher Konzentration können große Bereiche (mm^2) einer geschlossenen Schicht mit festkörperartigem Verhalten beobachtet werden.
- Die Kompression und Übertragung solcher Monoschichten mittels LB-Technik ist erfolgreich. Der Oberflächendruck kann dabei als Maß für die Herstellung unterschiedlich dicht gepackte Schichten benutzt werden.
- Die Charakterisierung der Schichten und die Bestimmung der Schichtdicke gelingt mittels AFM Aufnahmen. Diese bestätigten, dass es sich um Monolagen der einzelnen Nanopartikel handelte.
- Die Übertragung der Langmuir-Filme gelingt auch auf Glaträger, sodass auch eine optische Untersuchung möglich ist. Es zeigt sich eine sehr gute Korrelation zwischen den erhaltenen UV-Vis Spektren und dem jeweils herrschenden Oberflächendruck bei der Schichtübertragung. Dies spricht für die gute Übertragungsqualität und spiegelt die Abhängigkeit des Oberflächendrucks von der Packungsdichte wieder.

Die magnetischen Nanopartikel lassen sich durch den Einsatz äußerer Magnetfelder an festen Oberflächen strukturieren.

- Entlang eines horizontalen Magnetfeldes bilden sich längliche Aggregate deren Durchmesser durchschnittlich nur ca. 100 nm beträgt, deren Länge jedoch mehr als 10 μm betragen kann.
- Durch die Wirkung eines vertikalen Magnetfeldes bilden sich so genannte Rosensweig Stacheln aus. Im Innern dieser Stacheln konnte eine spiralförmige Anordnung beobachtet werden. Die Dicke der Spiralarme betrug dabei nur ca. 400 nm bei einer Länge von mehreren Millimetern. Die Ursache für die spiralförmige Anreicherung der Nanopartikel ist bisher jedoch noch nicht abschließend geklärt.

5.2.3 Strategie 1: Bildung zweidimensionaler Polysiloxan-Netzwerke auf wässrigen Ferrofluiden

Wie schon beschrieben, besteht die Möglichkeit den Polymerfilm sowohl an der Luft-Wasser Grenzfläche, als auch an der Grenzfläche zwischen der wässrigen und der organischen Phase zu erzeugen. Die vorherigen Untersuchungen (Kapitel 5.2.1) zeigten, dass die Polymerisation an der Öl/Wasser Grenzfläche sehr viel einfacher durchzuführen war, homogenere Schichten und reproduzierbarere Ergebnisse lieferte, als an der Luft/Wasser Grenzfläche. Deshalb wurde in diesem Teil der Arbeit im Wesentlichen die Polymerisation an der Öl/Wasser Grenzfläche durchgeführt. Als organische Phase wurden p-Xylol, n-Dodecan oder Toluol eingesetzt.

5.2.3.1 Scherrheologische Untersuchungen

Die scherrheologischen Untersuchungen dienten dazu, den Einfluss der magnetischen Nanopartikel und deren Stabilisierungsmoleküle (Laurinsäure) auf die Bildung und die Eigenschaften der Polysiloxannetzwerke zu untersuchen. Dazu wurden Messungen sowohl an Suspensionen mit nicht stabilisierten magnetischen Teilchen durchgeführt (Probe I und VII in Tabelle 6), als auch an solchen, in denen die Partikel durch Laurinsäure stabilisiert waren (Probe II). Zur Ausbildung des Polymerfilms auf den verschiedenen wässrigen Ferrofluiden, wurden die gleichen Methoden und Konzentrationen (an OTCIS) verwendet, wie bei der Charakterisierung des Polysiloxannetzwerkes auf reinem Wasser. Die Beschreibung der Probenpräparation ist an entsprechender Stelle in Kapitel 4.2.4. zu finden.

- Laurinsäure stabilisiertes Ferrofluid

In der nachfolgenden Abbildung sind Oszillationszeittests für verschiedene Konzentrationen der Ferrofluidprobe II dargestellt. Bei allen untersuchten Konzentrationen konnte ein Anstieg im Speichermodul mit der Zeit beobachtet werden, was für die Bildung des Netzwerkes auch bei sehr hohen Konzentrationen (20 g/L) spricht (Abbildung 144).

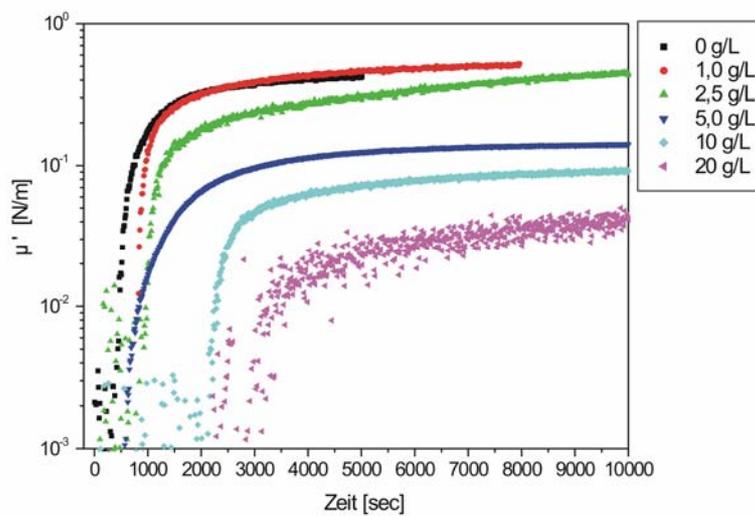


Abbildung 144: Oszillationszeittest bei $\omega = 1 \text{ rad/s}$ und $\gamma = 0,025 \%$. Netzwerkbildung von OTCIS ($c = 0,1 \text{ mmol/L}$) an der Phasengrenze p-Xylol/Wasser für unterschiedliche Konzentrationen an Laurinsäure stabilisierten Fe_3O_4 Nanopartikeln.

Bis zu Konzentrationen von 1 g/L ist nahezu keine Beeinflussung der Netzwerkbildung festzustellen. Ab einer Konzentration der magnetischen Nanopartikel von $2,5 \text{ g/L}$, findet eine Verzögerung im Anstieg des Speichermoduls statt. Jedoch wird immer noch ein ähnlich hoher Wert des Speichermoduls erreicht, wie bei reinem Wasser. Dies spricht zwar für eine Verlangsamung der Netzwerkbildung, aber die endgültigen rheologischen Eigenschaften des Netzwerkes haben sich noch nicht verändert.

Die Verlangsamung der Netzwerkbildung ist wahrscheinlich auf die überschüssige Laurinsäure innerhalb der wässrigen Phase zurückzuführen. Da sich die Laurinsäure an der Grenzfläche befindet, wird die Adsorption der Monomere (OTCIS) an die Grenzfläche und damit die gesamte Netzwerkbildung verlangsamt. Wenn die Adsorption der Laurinsäure an die Grenzfläche reversibel, die Adsorption der Silanmonomere jedoch irreversibel verläuft, wird die Laurinsäure im Laufe der Grenzflächenpolymerisation von der Grenzfläche verdrängt. Dies würde erklären, warum der Plateauwert des Speichermoduls bis zu einer Konzentration von $2,5 \text{ g/L}$ nicht wesentlich durch die Ferrofluide verändert wird.

Ab Konzentrationen von 5 g/L wird sowohl der Anstieg des Speichermoduls verlangsamt, als auch ein sehr viel niedrigerer Plateauwert erreicht. Trotz der Annahme einer Verdrängung der Laurinsäure durch die irreversibel adsorbierten Monomere, kommt es bei hohen Konzentrationen zu einer Beeinflussung der Eigenschaften des ausgebildeten^{xxxiv} Netzwerkes.

^{xxxiv} Bei einer Messzeit von 4000 sec ist von einer vollständigen Polymerisation auszugehen.

Eventuell sorgt die hohe Konzentration der Laurinsäure dafür, dass es zu einem zumindest teilweisen Einschluss von Fettsäuremolekülen in das Netzwerk kommt. Dies hätte dann eine Aufweitung der Netzwerkmaschen und damit einer Verringerung des Speichermoduls zur Folge.

Eine weitere Erklärung für die negative Beeinflussung der Netzwerkbildung durch die Ferrofluide könnte auch eine Reaktion der Monomere mit der Laurinsäure der Ferrofluide sein. Eine solche Reaktion würde dann zu einer Verringerung der „aktiven“ Silankonzentration führen, was ebenfalls die verschlechterten Netzwerkeigenschaften erklären würde.

Trotz der unterschiedlichen Ansätze haben beide Erklärungsversuche gemeinsam, dass sie als Verursacher für die verschlechterten Netzwerkeigenschaften die stabilisierende Fettsäure ansehen. Um unsere Vermutung zu untermauern, wurden die Bildung und Eigenschaften des Polysiloxannetzwerkes auch auf elektrostatisch stabilisierten Ferrofluiden bzw. auf unstabilmisierte magnetische Suspensionen untersucht.

- Ferrofluide ohne Laurinsäure

In Abbildung 145 sind Oszillationszeittests sowohl für die Probe I als auch für die Probe VII bei verschiedenen Konzentrationen dargestellt.

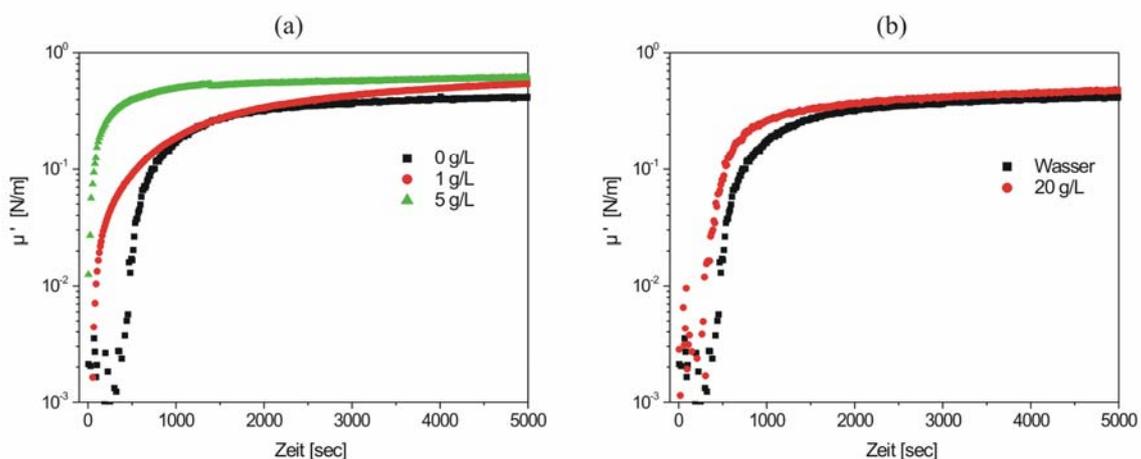


Abbildung 145: Oszillationszeittest bei $\omega = 1 \text{ rad/s}$ und $\gamma = 0,025 \%$. Netzwerkbildung von OTCIS ($c = 0,1 \text{ mmol/L}$) an der Phasengrenze p-Xylol/Wasser für unterschiedliche Konzentrationen an magnetischen Material:

a) elektrostatisch stabilisierte $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanopartikel (Probe I); b) unstabilmisierte Fe_3O_4 Partikel im μm Bereich (Probe VII).

Für die Probe I, in der die Nanopartikel elektrostatisch stabilisiert sind, ist kein negativer Einfluss der magnetischen Nanopartikel auf die Netzwerkbildung zu erkennen (Abbildung 145a). Vielmehr scheinen die Nanopartikel die Polymerisation sogar zu begünstigen, da es mit steigender Konzentration zu einem schnelleren Anstieg des Speichermoduls kommt. Auch die Plateauwerte des Speichermoduls werden durch die Nanopartikel leicht erhöht. Dies bestätigt die Vermutung, dass die negative Beeinflussung der Polymerisation auf die freie Laurinsäure und nicht auf die Nanopartikel zurückzuführen ist.

Warum aber begünstigen die magnetischen Nanopartikel die Netzwerkbildung? Von Polymersystemen ist bekannt, dass feste Partikel der Elastizitätsmodul erhöhen können [268]. Ein ähnlicher Prozess könnte auch in diesem Fall der Grund für die Begünstigung der Netzwerkbildung sein. Dagegen spricht jedoch, dass es im Wesentlichen nur zu einer Beschleunigung der Netzwerkbildung kommt, die endgültigen Eigenschaften des Netzwerkes jedoch kaum verändert werden. Eine bessere Erklärung kann der veränderte pH-Wert der Probe I liefern. Für die nötige elektrostatische Stabilisierung wurde in der Stammlösung dieser Probe (enthält 5 g/L magnetisches Material) ein pH-Wert von ca. 4 eingestellt. Die enthaltene Säure (HCl) katalysiert die Netzwerkbildung, was die beobachtete Beschleunigung der Netzwerkbildung erklären würde.

Für die Suspension unstabiler Partikel ist nahezu kein Effekt zu erkennen (Abbildung 145b). Der Speichermodul steigt zwar geringfügig früher an, als für reines Wasser, aber auf den Plateauwert haben die magnetischen Teilchen keinen Einfluss. Da die Partikel nun unstabilisiert vorlagen, musste die Messung unmittelbar nach deren Dispersion (mit Ultraschall) begonnen werden. Im Laufe der Messung kam es dennoch zu einem Absinken eines Großteils des magnetischen Materials. Eine mögliche Ursache für die fehlende Beeinflussung der Netzwerkbildung könnte somit auch das Fehlen der magnetischen Teilchen an der Grenzfläche sein, so dass diese gar nicht in die Polymermembran eingebaut werden.

5.2.3.2 Polymerisation an hängenden und liegenden Tropfen

In Kapitel 5.2.1 und 5.2.2 wurde schon auf die grenzflächenaktiven Eigenschaften der beiden reinen Komponenten (Fe_3O_4 Ferrofluid in Wasser (Probe II) und OTCIS in p-Xylol, n-Dodecan oder Toluol) eingegangen. Es zeigte sich, dass sowohl die Laurinsäure in der wässrigen Nanopartikel Suspension, als auch das Chlorsilan in der organischen Phase an die Grenzfläche adsorbieren. An dieser Stelle sollen nun die Eigenschaften beider Komponenten gemeinsam untersucht werden.

Wie schon in Kapitel 5.2.1 wurde auch in den nachfolgend gezeigten Untersuchungen der wässrige Tropfen direkt in der Monomerlösung ausgebildet und so gefüllte, hängende oder liegende Kapseln hergestellt. Dies hat den Nachteil, dass der Gleichgewichtszustand zwischen der wässrigen Nanopartikel Suspension und dem organischen Lösungsmittel vor der Reaktion mit OTCIS nicht erreicht ist. So kommt es zu einer konkurrierenden Adsorption zwischen der Laurinsäure in der wässrigen Phase und dem Chlorsilan in der organischen Phase. Zudem ist die Löslichkeit der Laurinsäure in den verwendeten organischen Phasen besser als in Wasser, so dass auch die Diffusion der Laurinsäure aus der wässrigen Phase in die organische Phase berücksichtigt werden muss.

Eine Alternative wäre zuerst die Gleichgewichtseinstellung eines wässrigen Ferrofluidtropfens in dem organischen Lösungsmittels abzuwarten, bevor das Monomer hinzu gegeben wird. Es zeigte sich jedoch, dass bei einer solchen Vorgehensweise keine homogene Verteilung des Monomers in der organischen Phase erreicht wird. Die so entstandenen Kapseln hatten keine axisymmetrische Gestalt mehr, was zum Versagen der Messmethode führte. Aus diesem Grund wurde, trotz der erwähnten Schwierigkeiten, auf die erste Methode zur Untersuchung der Verkapselung zurückgegriffen.

Abbildung 146 zeigt die Änderung der Grenzflächenspannung während der Polymerisation für eine Monomerkonzentration von 0,1 mmol/L und drei verschiedenen Konzentrationen magnetischer Nanopartikel.

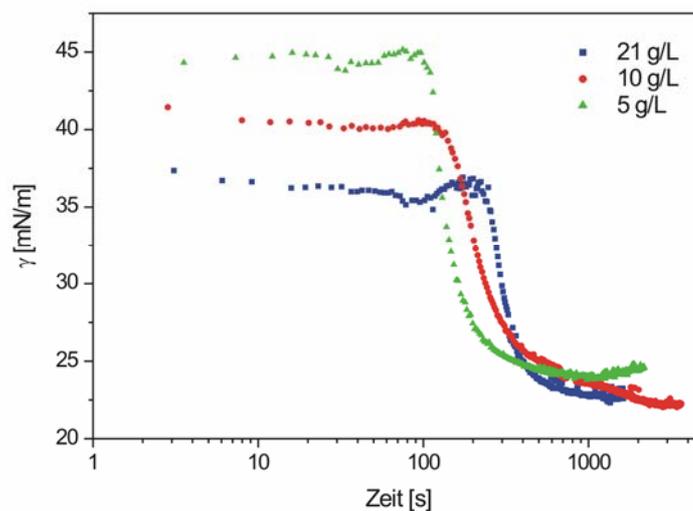


Abbildung 146: Zeitliche Änderung der Grenzflächenspannung für hängende Tropfen. Äußere Phase: OTCIS ($c = 0,1$ mmol/L) in n-Dodecan. Tropfenphase: Ferrofluid (Probe I) mit verschiedenen Konzentrationen in Wasser.

Die Kurvenverläufe und besonders der Zeitpunkt und Wert des Plateaus, weichen nur geringfügig von dem des reinen Wassertropfens ab [13]. Dies bestätigt abermals den geringen Einfluss, der magnetischen Nanopartikel auf die Eigenschaften der ausgebildeten Membran.

Es ist jedoch auch zu erkennen, dass es im Vergleich zum reinen Wassertropfen (siehe Abbildung 109) deutlich später, zu einem Abfall der Grenzflächenspannung kommt. Die Verzögerung der Polymerisation konnte schon bei den vorangegangenen scherrheologischen Messungen beobachtet werden und ist mit einer Adsorptionshemmung der Monomeren durch die Laurinsäure zu erklären.

Der Anfangswert der Grenzflächenspannung hängt sehr stark von der Konzentration der magnetischen Nanopartikel ab. Da zu Beginn der jeweiligen Messungen noch keine Adsorption der Monomere stattgefunden hat, kann sich der Einfluss der unterschiedlichen Nanopartikel-Konzentrationen (und damit auch die Konzentration der freien Laurinsäure) voll entfalten. Der Endwert der jeweiligen Messungen wird hingegen kaum von der Konzentration der Nanopartikel beeinflusst.

Durch die Bildung einer geschlossenen Polysiloxanhülle um den Tropfen, wird die Laurinsäure, die zu Beginn der Messung die Grenzflächenspannung noch wesentlich beeinflusst hatte, von der Grenzfläche verdrängt. Die erhaltenen Grenzflächenspannungswerte werden deshalb nach erfolgreicher Polymerisation, ausschließlich durch die Eigenschaften der festkörperartigen Membran bestimmt.

Betrachtet man die drei Kurven in Abbildung 146 genauer, so ist für alle drei Nanopartikel-Konzentrationen ein geringfügiger Anstieg der Grenzflächenspannung zu erkennen, bevor es zu dem starken Abfall kommt. Bei der Untersuchung der reinen Ferrofluide wurde ebenfalls ein Anstieg der Grenzflächenspannung beobachtet (siehe Abschnitt 5.2.2.4). Dort wurde das Phänomen mit der guten Löslichkeit der Laurinsäure in der organischen Phase erklärt. Da jetzt jedoch auch noch grenzflächenaktive Silan-Moleküle in der organischen Phase vorliegen kommt es zu zwei konkurrierenden Effekten, was letztendlich zu dem starken Abfall der Grenzflächenspannung führt. Die gute Löslichkeit der Laurinsäure in der organischen Phase hat noch eine weitere Konsequenz. Mit der Zeit kommt es zu einer Verarmung der Laurinsäure innerhalb des wässrigen Ferrofluidtropfens. Diese Verarmung kann soweit gehen, dass die Nanopartikel destabilisiert werden, aggregieren und schließlich innerhalb der Kapsel ausfallen. Dies ist für den liegenden Tropfen in Abbildung 147 zu erkennen, zeigte sich aber auch für den hängenden Tropfen (siehe Anhang A 14).

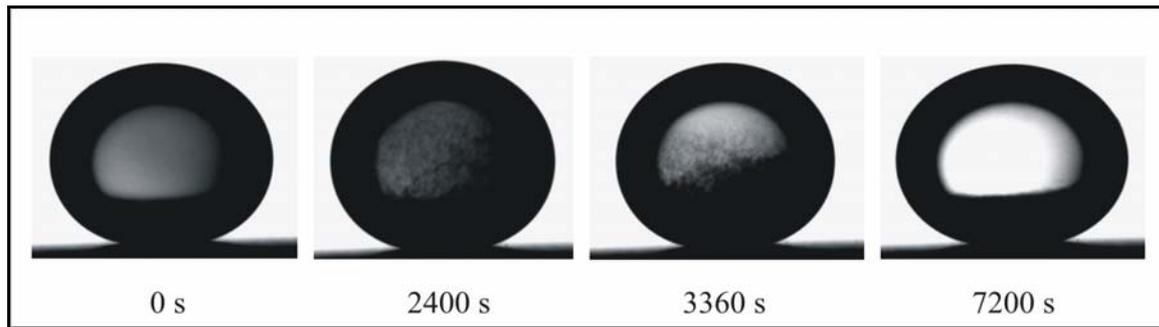


Abbildung 147: Hängender Tropfen der Probe II in Dodecan: $c(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 0,5 \text{ g/L}$; $c(\text{OTCIS}) = 0,01 \text{ mmol/L}$.

Die Destabilisierung der Nanopartikel mit der Zeit, ist gut zu erkennen. Nach ca. 2400 Sekunden sind erste Aggregate der magnetischen Partikel zu erkennen, die sich dann mit zunehmender Zeit auf den Boden des Tropfens bzw. der sich langsam bildenden Kapsel ansammeln. Erste Vorversuche zeigten, dass die Destabilisierung durch die Verkapselung mit OTCIS vermieden, oder zumindest verzögert werden kann. Dies spricht dafür, dass die Diffusion der Fettsäure durch ein Polysiloxannetzwerk (als Kapselwand) deutlich eingeschränkt wird.

5.2.3.3 Dehnrheologische Untersuchungen am oszillierenden Tropfen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse dehnrheologischer Untersuchung des Polysiloxannetzwerkes an der Grenzfläche Wasser/n-Dodecan unter dem Einfluss wässriger Fe_3O_4 Nanopartikel (Probe II) vorgestellt. Diese werden mit den Ergebnissen an reinem Wasser verglichen, auf die schon in Kapitel 5.2.1 eingegangen wurde. Die jeweiligen Speicher- und Verlustmoduln sind im Anhang A 15 aufgeführt. Die nachfolgende Abbildung zeigt den Vergleich der Speichermoduln für reines Wasser und für ein wässriges Ferrofluid mit unterschiedlichem Feststoffanteil. Für alle drei Ferrofluidkonzentrationen ist, ebenso wie bei Wasser, ein Anstieg des Speichermoduls E' zu beobachten. Es zeigt sich jedoch eine deutliche Verringerung des Speichermoduls mit zunehmender Ferrofluidkonzentration, was dafür spricht, dass das gebildete Netzwerk an Stabilität verliert.

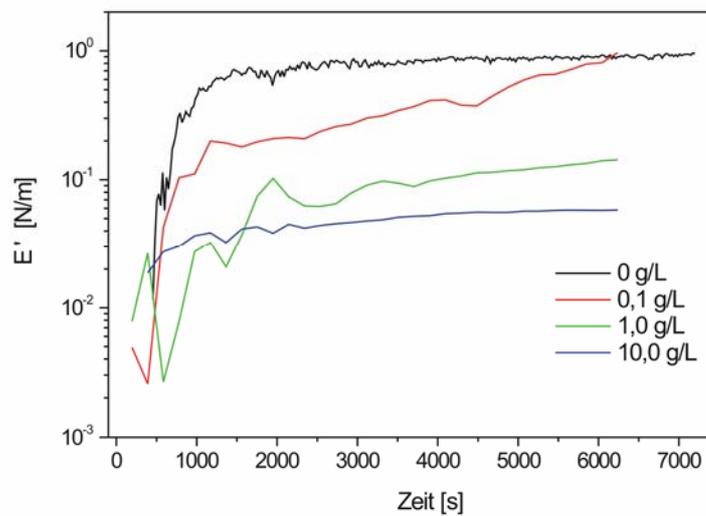


Abbildung 148: Einfluss der Ferrofluidkonzentration auf die zeitlichen Änderung des Speichermoduls der zweidimensionalen Dehnelastizität während der Bildung eines Polysiloxannetzwerkes an der Grenzfläche Dodecan-/Ferrofluid II. $c(\text{OTCIS}) = 0,01 \text{ mmol/L}$, $\omega = 0,63 \text{ rad/s}$, $dA/A = 1,4 - 1,7 \%$

Den gleichen, negativen Einfluss der Ferrofluide auf die Netzwerkbildung und Stabilität konnte auch in den scherrheologischen Ergebnissen beobachtet werden (siehe Abbildung 144), wobei dort die Effekte etwas geringer waren. Im Gegensatz zu den scherrheologischen Untersuchungen, findet bei den Untersuchungen in der biaxialen Dehnung auch nach 6000 Sekunden noch ein geringer Anstieg des Speichermoduls statt. Über die Ursache für diesen Anstieg kann jedoch zum jetzigen Zeitpunkt nur spekuliert werden.

Auf Unterschiede zwischen den scherrheologischen und dehn rheologischen Messmethoden in Bezug auf die Bulkphasen- und Grenzflächenkonzentrationen, sowie in Bezug auf unterschiedliche Art und Stärke der jeweiligen Deformation wurde schon eingegangen. Sowohl die unterschiedliche Geometrie der Schicht (nun liegt eine gekrümmte Polymerschicht vor), als auch die unterschiedlich starke Deformation^{xxxv} könnte zu einer geringfügigen Zerstörung der Membran führen. Durch das Nachpolymerisieren an so entstandenen Rissen (Selbstheilung des Netzwerkes) kann es zu einer Verdickung der Kapselhülle kommen, die den Anstieg des Speichermoduls erklären würde.

Zudem sei noch mal daran erinnert, dass bei der Methode des oszillierenden Tropfens ebenso wie bei dem hängenden Tropfen die Analyse aus der Tropfenkontur erfolgt und die dazu verwendeten Annahmen (z.B. einer flüssigen Grenzschicht) hier nicht mehr exakt gelten.

^{xxxv} Die Deformation γ ist bei den Dilatationsexperimenten mit 1,4 - 1,7 % deutlich stärker als bei den scherrheologischen Experimenten.

5.2.3.4 Kompressionsisotherme

In der Literatur findet sich eine Vielzahl von Untersuchungen zum Kompressionsverhalten verschiedenster schwerlöslicher Monoschichten unterhalb wässriger Magnetofluidе [269a-d]. In den meisten Fällen werden dabei Fettsäuren und Phospholipide als Monolayer verwendet und die Anreicherung der Nanopartikel an diesen Monolayern untersucht. In dieser Arbeit sollen solche Untersuchungen auf die Polysiloxan-Monoschichten angewendet werden. Dazu wurde das entsprechende Ferrofluid als Subphase vorgelegt, darauf dann die Monomerlösung aufgespreitet und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels die Monoschicht komprimiert. Zudem wurden ebenfalls LB Schichten hergestellt und mittels UV-Vis Spektroskopie untersucht. Aufgrund des benötigten Volumens des verwendeten Troges (ca. 350 ml) und weil die Beeinflussung durch freie Fettsäuren vermieden werden sollte, wurden die Untersuchungen an einem elektrostatisch stabilisierten Ferrofluid (Probe I) durchgeführt. Dabei wurden die Untersuchungen von Kang et al. [269d] als Grundlage verwendet und auf Polysiloxanschichten ausgeweitet.

- π/A und V/A Isotherme

In der nachfolgenden Abbildung sind nun die π/A und V/A Isothermen der OTCIS-Monoschicht sowohl auf Wasser, als auch auf einer Suspension von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanopartikeln dargestellt. Sowohl die π/A als auch die V/A Isothermen zeigen deutlich den Einfluss der magnetischen Nanopartikel.

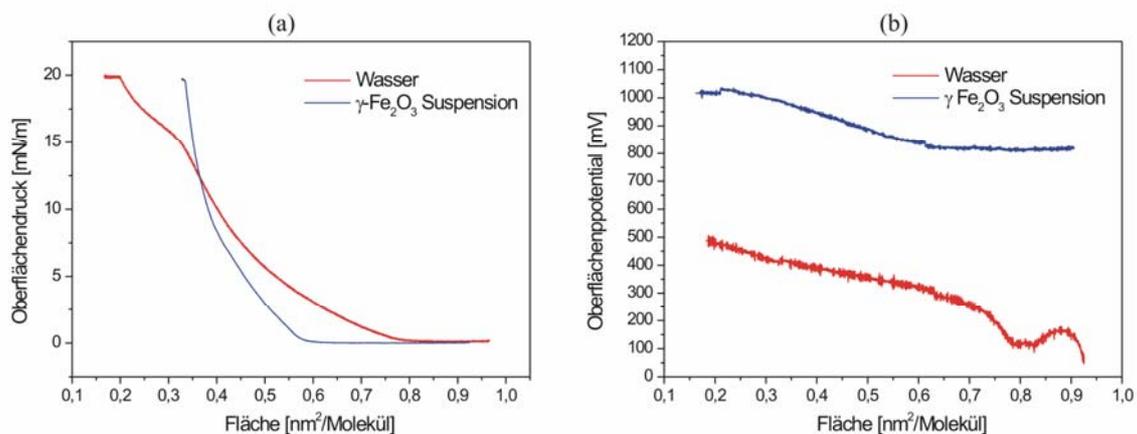


Abbildung 149: π/A und V/A Isothermen einer OTCIS-Monoschicht auf Wasser (mit HCl auf pH 4 eingestellt) und einer $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Suspension (0,35 g/L ebenfalls mit pH 4).

Wird anstelle der reinen Wasserphase ein Ferrofluid als Subphase unter dem Polysiloxannetzwerk verwendet, zeigt die π/A Isotherme eine deutlich geringere „Lift-off“-Fläche (Abbildung 149 a).

Dagegen ist der Flächenbedarf pro Molekül im komprimierten Zustand, bei der Verwendung des Ferrofluids deutlich größer als bei reinem Wasser. Zumindest in dem Punkt zeigen die π/A Isotherme der Polysiloxanschicht ein ähnliches Verhalten, wie die Monoschichten von Fettsäuren [269d].

Um den katalytischen Einfluss des niedrigen pH-Werts der wässrigen Ferrofluide (pH von ca. 4) als Ursache auszuschließen, wurde auch die reine wässrige Phase mit Salzsäure (HCl) auf den gleichen pH-Wert eingestellt. Somit kommt der erhöhte Platzbedarf durch Wechselwirkungen zwischen den Kopfgruppen des Polymers mit den Nanopartikeln zustande. Ursache könnte eine Aufweitung des Netzwerkes durch den Einbau der Nanopartikel in die „Maschen“ des Netzwerkes sein. Die Messmethode ist jedoch diesbezüglich nicht aussagekräftig genug. In den rheologischen Eigenschaften des Netzwerkes ist keine Beeinflussung festgestellt worden, was gegen eine Aufweitung des Netzwerkes spricht.

Durch die Nanopartikel in der Subphase kommt es auch zu einer Veränderung des Oberflächenpotentials. Ohne die Nanopartikel zeigt die Polysiloxanschicht Oberflächenpotentiale von ca. 500 mV, was ein typischer Wert für schwerlösliche Monolayer aus organischen Molekülen ist [251-253]. Durch die Nanopartikel steigt das Oberflächenpotential auf einen ungewöhnlich hohen Wert von bis zu 1000 mV an. Ein solcher Anstieg wurde in [269d] für eine Arachidinsäure-Monoschicht nicht beobachtet. Verantwortlich für den Anstieg wird wahrscheinlich die Adsorption der Nanopartikel an der Unterseite der Polymerschicht sein. Warum dieser Effekt nicht auch bei der Arachidinsäure [269d] auftrat, kann zum jetzigen Zeitpunkt nicht erklärt werden. Weitere Untersuchungen an verschiedenen Monoschichten, sowie der Einsatz zusätzlicher Messmethoden, sollen die Adsorption der Nanopartikel bestätigen und neue Erkenntnisse über die ablaufenden Prozesse und Einflussgrößen geben.

- UV-Vis Spektroskopie von LB-Schichten

Ähnlich wie in [269d] beschrieben, wurde eine Polysiloxan/ γ -Fe₂O₃-Schicht auf einem Glasträger (mittels LB-Technik) hergestellt. Das Prinzip ist in Abbildung 150 grafisch dargestellt.

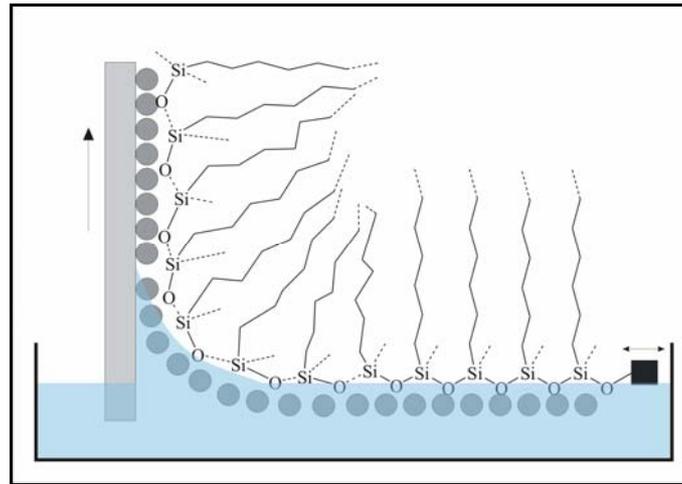


Abbildung 150: Schematische Zeichnung der Schichtübertragung. Nach diesem Schema werden neben der Polysiloxanschicht auch die darunter befindlichen Nanopartikel ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) übertragen.

Nach diesem Schema sollte es beim Transfer der Monoschicht auch zu einer Übertragung der darunter liegenden Nanopartikel kommen. Dass ein solcher Transfer der Nanopartikel möglich ist, konnte für Arachidinsäure-Monoschichten, durch die Aufnahme von UV-Vis Spektren, Magnetisierungskurven und FTIR Spektren bestätigt werden [269d]. Wir haben uns in dieser Arbeit auf die Aufnahme von UV-Vis Spektren unterschiedlich vieler Schichten beschränkt. (Abbildung 151).

Die Schichtübertragung erfolgte bei einem Oberflächendruck von 20 mN/m, einer Übertragungsgeschwindigkeit von 1 mm/min und einem Übertragungswinkel von 45° .

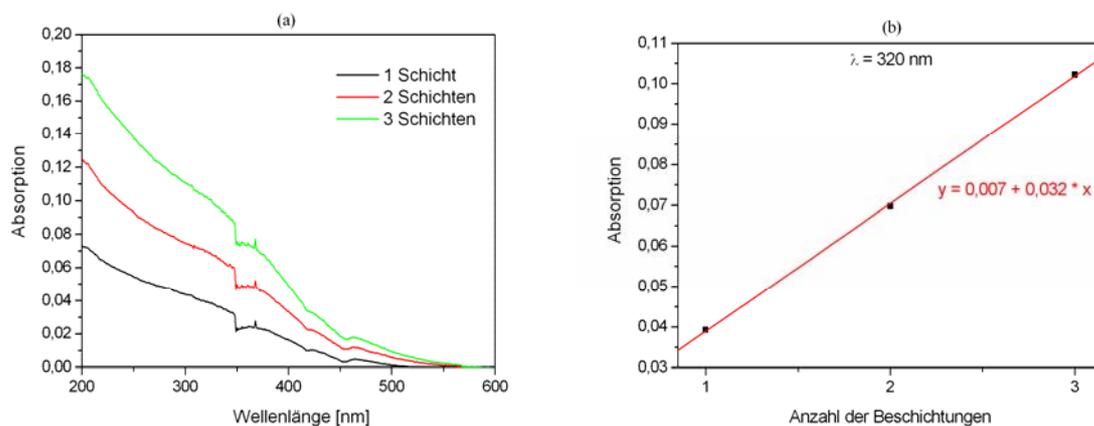


Abbildung 151: (a) UV/Vis Spektren von LB-Schichten von OTCIS/ $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanokomposit mit 1, 2 und 3 Beschichtungen. (b) Absorption bei 320 nm in Abhängigkeit von der Anzahl der Beschichtungen. Übertragungsdruck $\pi = 20$ mN/m, Übertragungsgeschwindigkeit = 1 mm/min, Übertragungswinkel = 45°

Die Form der erhaltenen Spektren unterscheidet sich kaum von denen der Arachidinsäure/Magnetit-Kompositschicht [269d], obwohl anstelle von Arachidinsäure eine Polysiloxanschicht verwendet wurde. Scheinbar wird das Absorptionsspektrum ausschließlich durch die magnetischen Nanopartikel bestimmt.

Die organische Trennschicht zwischen den einzelnen Nanopartikelschichten beeinflusst dieses Spektrum offenbar nicht. Auch der Anstieg der Absorption (bei 320 nm), in Abhängigkeit von der Anzahl der Schichten, stimmt gut mit den Resultaten aus [269d] überein. Da wir den gleichen Oberflächendruck ($\pi = 20$ mN/m) zur Herstellung der LB-Schichten verwendet haben, scheint sich nahezu die gleiche Menge magnetischen Materials an den beiden unterschiedlichen Monoschichten (OTCIS oder Arachidinsäure) angelagert zu haben.

Messungen an den drei Molekülen Stearinsäure, Stearylamin und Stearylalkohol sollten Aufschluss darüber geben, ob die Kopfgruppe der Monoschichtmoleküle einen Einfluss auf die Anreicherung der Nanopartikel unterhalb dieser Monoschichten hat. Im Anhang A 16 sind die Isothermen für die drei Moleküle sowohl auf Wasser (bei pH 4) als auch auf dem Ferrofluid (ebenfalls pH 4) dargestellt. Es zeigte sich für alle drei Moleküle eine Vergrößerung des Platzbedarfs unter dem Einfluss der Nanopartikel, wie er ja auch schon in [269d] beschrieben wurde. Dabei ist der Effekt für das Stearylamin am größten und für die Stearinsäure am geringsten. In Abbildung 152 sind nun die π/A Isothermen und die UV-Vis Spektren (LB-Layer bei 30 mN/m) für die drei Moleküle zusammengefasst.

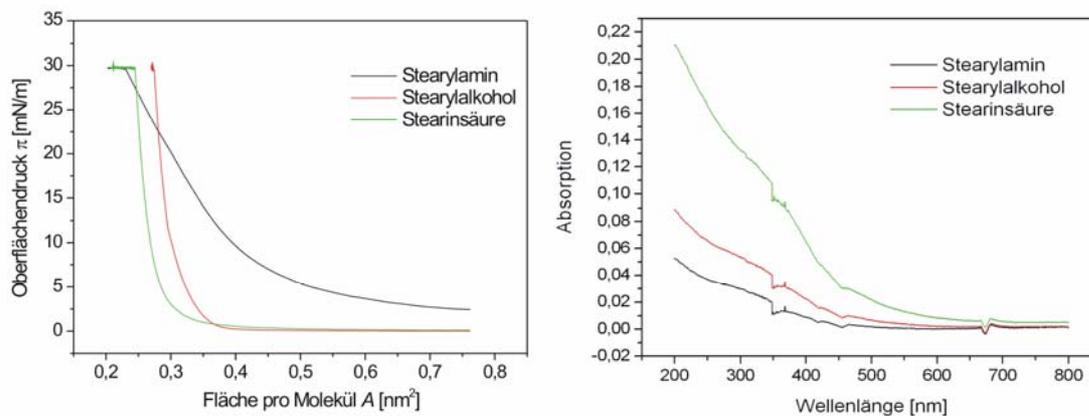


Abbildung 152: a) π/A Isotherme und b) UV-Vis Spektren der LB-Schicht für die drei Stearyl-derivate, Stearinsäure, Stearylalkohol und Stearylamin. Übertragungsdruck $\pi = 30$ mN/m, sonstige Einstellung siehe Abbildung 151.

Es zeigte sich ein deutlicher Einfluss der Kopfgruppe sowohl in den π/A Isothermen, als auch in den UV-Vis Spektren. Der Unterschied in den π/A Isothermen (Abbildung 152a) ist nicht allein auf die unterschiedlichen Monoschichtmoleküle zurückzuführen, da sich die π/A Isothermen der drei Moleküle auf reinem Wasser deutlich weniger stark unterscheiden, als auf dem Ferrofluid. Noch deutlicher ist dieser Unterschied bei den UV-Vis Spektren der jeweiligen LB-Schichten zu beobachten (Abbildung 152b).

Demnach ist die Konzentration der magnetischen Nanopartikel unterhalb der Stearinsäureschicht am größten und an der Stearylamin-Schicht am geringsten. Offensichtlich wird die Anreicherung durch die Ladung, bzw. Partialladung der Kopfgruppen stark beeinflusst. Da die Nanopartikel in dem verwendeten Ferrofluid ein positives Zetapotential von ca. +40 mV haben, ist es verständlich, dass sie sich vermehrt an der negativen Stearinsäure-Monoschicht anlagern und nicht an der positiven Stearylamin-Monoschicht. Dafür spricht ebenfalls, dass die Anreicherung für die Stearylalkoholschicht zwischen den beiden Extremen von Säure und Amin liegt.

5.2.3.5 Untersuchungen an magnetischen Feldern

Die Deformation eines hängenden oder liegenden Tropfens bzw. einer Kapsel durch äußere Magnetfelder, wurde schon ausführlich im Rahmen meiner Diplomarbeit untersucht [32]. Der Versuchsaufbau ist für den hängenden und liegenden Tropfen in Abbildung 24 dargestellt. Dabei befand sich das magnetische Material im Innern der Tropfen. Als äußere Phase wurde Dodecan mit unterschiedlichen Mengen des Momomers (OTCIS) benutzt, so dass die Kapselhülle an der Grenzfläche der Tropfen ausgebildet wird. Die Fe_3O_4 Partikel waren unstabilisiert, so dass es zur Aggregation und Sedimentation des magnetischen Materials innerhalb des Tropfens bzw. der Kapsel kam. Durch die Wirkung eines äußeren Magnetfeldes, kam es zu einer Orientierung der magnetischen Teilchen entlang der Feldlinien und die dadurch auftretende Deformation konnte Anhand der gemessenen Grenzflächenspannung ausgewertet werden. Dabei zeigten sich folgende Abhängigkeiten:

- Die Deformation nimmt mit zunehmendem Anteil des magnetischen Materials zu.
- Die Deformation nimmt mit zunehmendem Grad der Polymerisation, d.h. stabiler werdender Kapselhülle ab.
- Je nach Stabilität der Kapselhülle und dem Grad der Deformation konnte eine reversible Deformation oder ein Zerreißen der Kapselwand erreicht werden.

Daneben führte das magnetische Feld zu einer Aggregation der Teilchen entlang der Feldlinien. Durch äußere Magnetfelder in der Größenordnung von wenigen Millitesla, konnten diese stäbchenförmigen Aggregate im Innern der Kapseln leicht orientiert und bewegt (z.B. rotiert) werden. Dies könnte die Entwicklung von Mikro- und Nanomaschine möglich machen. Auf diese Ergebnisse aufbauend sollten nun die Untersuchungen auf Ferrofluide mit stabilisierten, magnetischen Nanopartikeln (Probe II) ausgeweitet werden.

- Hängende Tropfen

Für die Untersuchungen an hängenden Tropfen wurde die organische Phase in einer Küvette vorgelegt. Die Konzentration des Monomers (OTCIS) betrug immer 0,05 mmol/L. Als Tropfenphase wurden unterschiedliche Konzentrationen der Probe II verwendet. Nach der Ausbildung des Tropfens begann die Adsorption und Grenzflächenpolymerisation der Monomere, was zur Ausbildung der Kapselhülle führte.

Der Verlauf der Grenzflächenspannung während der Polymerisation ist in Abschnitt 5.2.3.2 beschrieben und diskutiert worden. Die Untersuchung der Deformation durch ein äußeres Magnetfeld erfolgte 2000 Sekunden nach der Tropfenbildung, so dass die Grenzflächenpolymerisation weitestgehend abgeschlossen war.

In Abbildung 153 sind exemplarisch einige Bilder solcher Kapseln mit unterschiedlicher Konzentration an magnetischen Nanopartikeln gezeigt. Dargestellt ist jeweils ein Bild mit und ohne die Wirkung eines äußeren Magnetfeldes. Die Feldstärke betrug für alle Messungen ca. 30 mT.

c (Fe ₃ O ₄) [g/L]	Feld aus	Feld an
1		
3		
6		
12		
25		

Abbildung 153: Exemplarische Bilder hängender Kapseln (Polymerisationszeit von 2000 Sekunden) mit und ohne äußeres Magnetfeld für 5 verschiedene Konzentrationen der Probe II (Tropfenphase). Äußere Phase ist Dodecan mit OTCIS (0,05 mmol/L). B = ca. 30 mT.

Die Bestimmung der Grenzflächenspannung der Kapseln mit und ohne äußeres Magnetfeld ermöglicht eine quantitative Aussage über die Wirkung des magnetischen Feldes. Dies ist in Abbildung 154, für vier der oben dargestellten Magnetitkonzentrationen dargestellt.

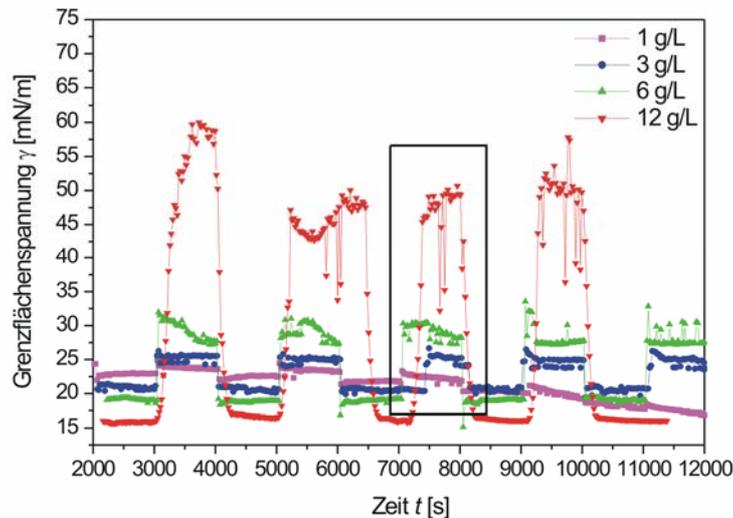


Abbildung 154: Grenzflächenspannung (Toluol-Wasser) während der reversiblen Deformation einer Kapsel durch ein Magnetfeld; $B = \text{ca. } 30 \text{ mT}$, $c(\text{OTClS}) = 0,05 \text{ mmol/L}$, Beginn der Aufnahme nach der Kapselbildung.

Die ersten 1000 Sekunden in Abbildung 154 zeigen den linearen Grenzflächenspannungsverlauf nach der Ausbildung des Polymernetzwerkes. Entgegen der Ergebnisse in Abbildung 146 ist nun ein deutlicher Unterschied zwischen den verschiedenen Magnetitkonzentrationen zu erkennen. Dies mag mit der geringeren Konzentration an Monomer (im Vergleich zu den Messungen in Abbildung 146) zusammenhängen, wodurch die Polymerhülle weniger stark ausgeprägt ist. Dadurch wird der Einfluss der unterschiedlichen Magnetitkonzentration nicht vollständig durch die sich bildende Kapselhülle überlagert.

Nach den ersten 1000 Sekunden wurde das äußere Magnetfeld eingeschaltet, was zu einer Deformation der Kapsel führte. In der Abbildung 154 ist dies an einem sprunghaften Anstieg der Grenzflächenspannung zu erkennen. Für die Dauer des eingeschalteten Feldes (1000 Sekunden) bleibt die scheinbare Grenzflächenspannung relativ unverändert. Daraus lässt sich folgern, dass die Kapsel nach dem Einschalten des Feldes augenblicklich deformiert wird und sich der Deformationsgrad, auch für die Dauer des eingeschalteten Feldes, nicht weiter verändert. Dies wird durch Videoaufnahmen bestätigt, in der die sprunghafte Deformation zu sehen ist. Der Wert der Grenzflächenspannung ist im weiteren Verlauf der Einwirkzeit des Magnetfeldes konstant. Demnach bildet sich nach der ersten schnellen Deformation der Kapsel sehr schnell ein neues Kräftegleichgewicht aus, wodurch die Form der Kapseln stabil bleibt.

Wird nun das Magnetfeld wieder abgeschaltet, kommt es zu einem sprunghaften Abfall der Grenzflächenspannung auf den ursprünglichen Wert. In dem gewählten Konzentrationsbereich verläuft die Deformation somit vollständig reversibel.

Es ist deutlich zu erkennen, dass bei konstanter Magnetfeldstärke die Deformation der Kapseln wie zu erwarten, mit steigender Magnetitkonzentration ansteigt. Dies ist in der nachfolgenden Abbildung für den markierten Bereich in der Abbildung 154 nochmals quantifiziert.

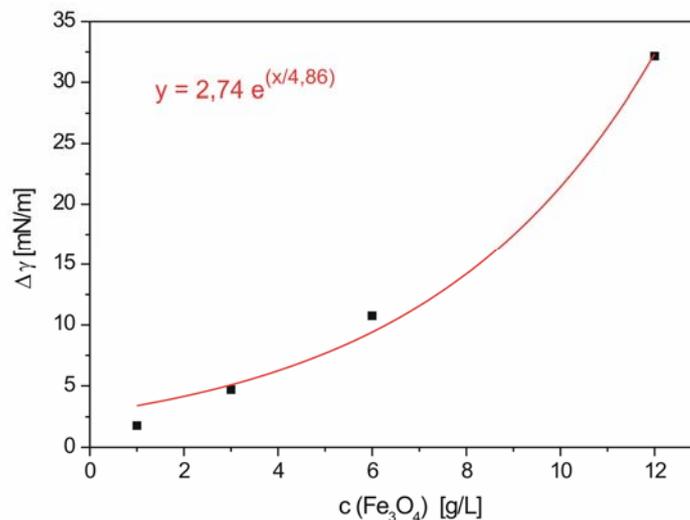


Abbildung 155: Abhängigkeit der Kapseldeformation (Änderung der scheinbaren Grenzflächenspannung aus der Abbildung 154 wird als Maß für die Deformation verwendet) von der Magnetitkonzentration innerhalb der Kapsel.

- Liegende Tropfen bzw. Kapseln.

Auch bei liegenden Kapseln ist die Deformation durch die Wirkung eines äußeren Magnetfelds sehr gut zu erkennen.

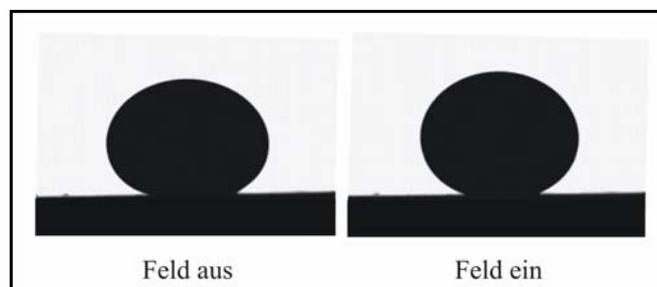


Abbildung 156: Exemplarische Bilder einer liegenden Kapsel (Polymerisationszeit von 2000 s) mit und ohne äußeres Magnetfeld. Tropfenphase: Fe₃O₄ Nanopartikel (26 g/L) in Wasser (Probe I) Äußere Phase: OTCIS (0,05 mmol/L) in Dodecan. Feste Phase: Teflon

Wie schon in den vorangegangenen Abschnitten, wurde auch hier das Verhältnis von Höhe und Breite (h/b) als Maß für die Deformation verwendet. Durch die Wirkung des Magnetfeldes kommt es zu einer Streckung des Tropfens senkrecht nach oben. Dies führt zu einem Anstieg des Verhältnisses h/b .

Der Grad eines solchen Anstiegs ist somit als Maß für die Deformation zu verwenden. Dies ist in Abbildung 157 für den zeitlichen Verlauf der Kapselbildung dargestellt.

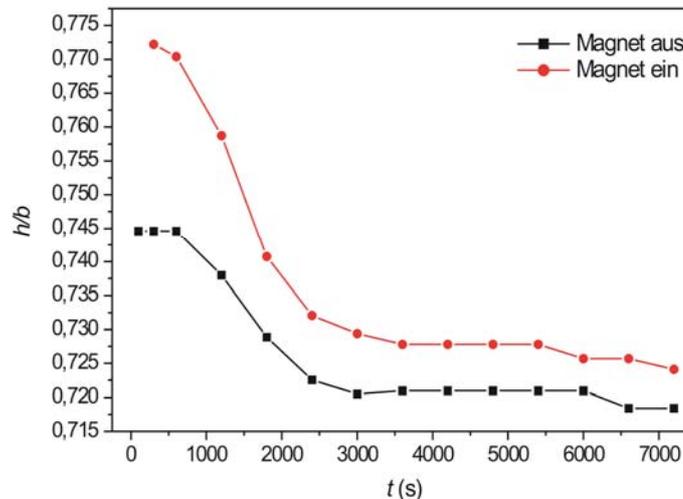


Abbildung 157: Verhältnis von h/b als Maß für die Deformation eines liegenden Tropfens während der Kapselbildung. Tropfenphase: Probe II (13 g/L). Umgebene Phase: OTCIS (0,01 mmol/L) in Dodecan. Magnetfeldstärke: 30 mT.

In den ersten 2500 Sekunden kommt es zu einer Abnahme der h/b Werte und dies unabhängig davon, ob ein äußeres Magnetfeld an- oder ausgeschaltet ist. Ursache für die Abnahme ist die Netzwerkbildung. Sie sorgt auch dafür, dass die Differenz beider h/b Werte, d.h. der Grad der Deformation im Laufe der Zeit kleiner wird. Wie zu erwarten setzt das bildende Netzwerk der Deformation einem Widerstand entgegen, so dass sich die Wirkung des Magnetfeldes im Laufe der Zeit verringert.

Nach ca. 2500 Sekunden zeigen beide h/b Kurven ein Plateau. Und auch die Differenz zwischen den Werten mit Feld und ohne Feld bleibt konstant. Ab diesem Zeitpunkt ist wahrscheinlich die Bildung der Kapsel beendet. Dennoch ist auch im weiteren Verlauf der Messung eine Differenz zwischen den h/b Werten mit und ohne Magnetfeld zu beobachten. Da sich diese Differenz jedoch nicht weiter verringert kann man davon ausgehen, dass die Deformation der ausgebildeten Kapsel, reversibel und ohne Beeinträchtigung der Polymermembran verläuft. Somit werden die Resultate der Messungen am hängenden Tropfen bestätigt.

In der nachfolgenden Abbildung ist nun der Grad der Deformation (aus dem Verhältnis der Tropfenform mit und ohne Magnetfeld) in Abhängigkeit der Magnetitkonzentration aufgetragen.

Diese Auftragung ist sowohl für den unverkapselten Tropfen (zum Zeitpunkt $t = 0$) als auch für die vollendete Kapsel (zum Zeitpunkt $t = 7200$ s) dargestellt.

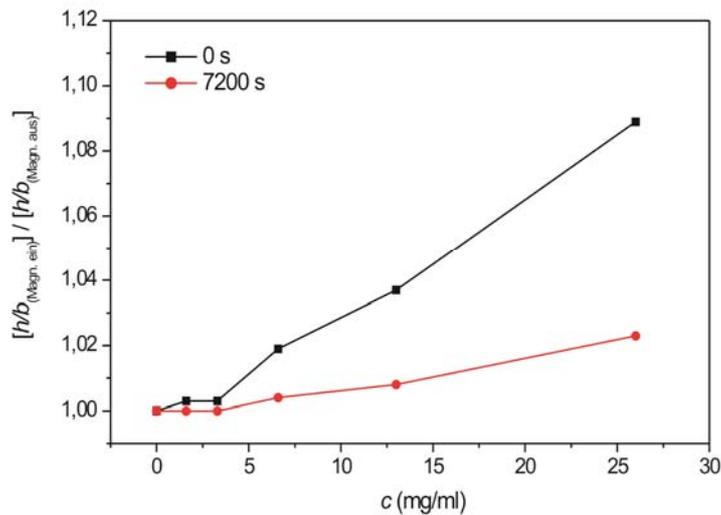


Abbildung 158: Grad der Deformation durch ein magnetisches Feld (30 mT) zu Beginn (0 s) und nach beendeter Polymerisation (7200 s) für verschiedene Fe_3O_4 Konzentrationen. $c(OTCIS) = 0,01$ mmol/L.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Deformation durch die Wirkung des Magnetfeldes mit steigender Magnetitkonzentration zunimmt und das sowohl für den unpolymerisierten, wässrigen Tropfen als auch für die ausgebildete Kapsel. Dabei ist die Deformation der Kapsel grundsätzlich geringer als die Deformation des Tropfens, wobei der Einfluss der Kapselwand mit steigendem Magnetitgehalt immer deutlicher wird. Dies liegt aber hauptsächlich daran, dass bei sehr geringen Magnetitkonzentrationen die Deformation, sowohl für den Tropfen, als auch für die Kapsel sehr gering ist und damit die Unterschiede nicht mehr erkennbar werden.

5.2.3.6 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die in diesem Kapitel erhaltenen Ergebnisse sollen hier noch mal kurz zusammengefasst werden:

In scherrheologischen Untersuchungen hat das Ferrofluid II einen, wenn auch nur geringen, negativen Einfluss auf die Netzwerkbildung und die Eigenschaften der Polysiloxane.

- Ein verzögerter Anstieg des Speichermoduls deutet auf eine Verlangsamung der Polymerisation hin. Dies kann mit der Adsorption der freien Laurinsäure und der dadurch hervorgerufenen Diffusionshemmung der Monomere (OTCIS) an die Grenzfläche erklärt werden.
- Der Plateauwert des Speichermoduls wird bei geringen Fettsäurekonzentrationen nicht beeinflusst, was mit der irreversiblen Adsorption der Polysiloxane und mit der Verdrängung der Fettsäure von der Grenzfläche erklärt werden kann. Bei hohen Ferrofluidkonzentrationen ist eine Verringerung des Plateauwertes (des Speichermoduls) zu erkennen. Bei sehr hohen Konzentrationen wird die Netzwerkbildung somit deutlich beeinträchtigt.
- Ohne Laurinsäure scheinen die magnetischen Partikel die Netzwerkbildung zu beschleunigen. Zudem stabilisieren die Partikel das chemische Netzwerk, wenn auch nur geringfügig. Ursache kann jedoch auch der geringere pH-Wert der wässrigen Ferrofluide (Probe I) sein.

Die Polymerisation an hängenden und liegenden Tropfen der Probe II führt zur Bildung von Hohlkapseln, die mit magnetisch schaltbarem Material gefüllt sind.

- Die Adsorption der Monomere und die daraus resultierende Polymerisation verringert die Grenzflächenspannung erheblich.
- Die Laurinsäure sorgt ebenfalls für eine Verringerung der Grenzflächenspannung. Der Einfluss der Laurinsäure wird jedoch durch die Grenzflächenpolymerisation überlagert.
- An der Öl/Wasser Grenzfläche kann die Löslichkeit der Laurinsäure in der organischen Phase zu einer Destabilisierung der magnetischen Nanopartikel führen.

Die dehnreologischen Ergebnisse zeigen ein ähnliches Verhalten wie die scherrheologischen Resultate.

- Mit steigender Magnetitkonzentration kann ebenfalls eine Verlangsamung der Polymerisation und eine Verringerung der Endelastizität des Netzwerkes beobachtet werden.
- Der Einfluss der Ferrofluidkonzentration auf die Verschlechterung der Netzwerkeigenschaften ist größer als bei den scherrheologischen Messungen.

Durch die Bildung einer ultradünnen Polysiloxanschicht auf einem elektrostatisch stabilisierten Ferrofluid können magnetische Nanokomposite erzeugt werden.

- Die Nanopartikel haben einen großen Einfluss, sowohl auf die π/A -, als auch auf die V/A Isotherme der Monoschicht.
- Die erzeugte Schicht kann mittels der LB-Technik erfolgreich auf einen Glasträger übertragen werden.
- Die UV-Vis Spektren der hergestellten Nanokomposite stimmen gut mit den Resultaten aus der Literatur [269d] überein. Die optischen Eigenschaften scheinen somit kaum durch die Art der Monoschicht beeinflusst zu werden.
- Das Ausmaß der Anreicherung der Nanopartikel unterhalb eines Monofilms hängt hingegen stark von der Art des Monofilms, genauer gesagt von der Ladung (bzw. Elektronendichte) der Kopfgruppen ab. Dies zeigten Untersuchungen an Stearylamin, Stearylalkohol und Stearinsäure.

Die Wirkung eines äußeren Magnetfeldes bewirkt eine deutliche Deformation gefüllter Kapseln.

- Die Deformation wird mit steigender Konzentration der Nanopartikel verstärkt und mit zunehmender Netzwerkbildung, d.h. stabileren Kapselwänden verringert.
- Bei geeigneter Wahl der Kapselwandeigenschaften und Magnetitkonzentrationen konnte eine reversible Deformation ohne erkennbare Zerstörung der Kapselwand erreicht werden.

5.2.4 Strategie 2: Kombination magnetischer Nanopartikel und Organosilane in organischen Lösungsmitteln.

Eine weitere Möglichkeit magnetisch schaltbare Polymermembrane herzustellen war die Kombination beider Komponenten in dem organischen Lösungsmittel. Dieses kann dann in Kontakt mit der wässrigen Phase gebracht werden, wodurch die Polymerisation eingeleitet wird. Ziel dieses Kapitels war es zunächst festzustellen, welchen Einfluss die magnetischen Partikel auf die Netzwerkbildung haben, wenn sie sich mit dem Monomeren in der organischen Phase befinden. Dies ist im Wesentlichen im Abschnitt 5.2.4.5 beschrieben worden. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass es umgekehrt aber auch zu einer Beeinflussung der magnetischen Partikel durch die Monomermoleküle kam, was dann ebenfalls ausführlich untersucht wurde (Abschnitt 5.2.4.1). Zu guter letzt wurde mit diesen Systemen versucht, magnetisch schaltbare Membranen und Kapseln herzustellen, was Gegenstand der letzten beiden Abschnitte dieses Kapitels ist (Abschnitt 5.2.4.6 und 5.2.4.7).

5.2.4.1 Wechselwirkung des Trichlorsilans mit magnetischen Nanopartikel

Die ersten Versuche, die magnetischen Nanopartikel mit dem Monomer OTCIS zu kombinieren, ergaben entmutigende Resultate. Bei der Zugabe des Silans zu einer Suspension magnetischer Nanopartikel (in MTBE) kam es innerhalb weniger Stunden zur Bildung eines rotbraunen Niederschlages (vermutlich $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), was auf eine Destabilisierung der magnetischen Suspension schließen lässt. Aus diesem Grund wurde der Einfluss des Silans auf die magnetischen Partikel systematisch untersucht, wobei das Verhältnis von Magnetit zu OTCIS in einem weiten Bereich variiert wurde.

In Tabelle 16 sind die Konzentrationsverhältnisse $c_{\text{OTCIS}}/c_{\text{Magn.}}$ zusammengestellt, die für die jeweiligen Untersuchungen verwendet wurden.

Die Untersuchungen erfolgten im Wesentlichen mit der dynamischen Lichtstreuung und der UV-Vis Spektroskopie. Ein Großteil dieser Ergebnisse ist ebenfalls in [270] nachzulesen.

Tabelle 16: Untersuchte Mischungen mit ihren jeweiligen Konzentrationen an Ferrofluid und Silan (OTCIS) in MTBE.

Probe	Konzentration [g/L]		Verhältnis $c_{OTCIS}/c_{Magn.}$
	Magnetit [$c_{Magn.}$]	Silan [c_{OTCIS}]	
<u>Serie A: Konstante Konzentration von OTCIS</u>			
A1	3,95	0,026	0,00655
A2	1,97	0,026	0,01313
A3	0,99	0,026	0,02612
A4	0,39	0,026	0,06631
A5	0,20	0,026	0,1293
<u>Serie B: Konstante Konzentration magnetischer Nanopartikel</u>			
B1	0,75	0	0
B2	0,75	0,00349	0,00465
B3	0,75	0,00698	0,00931
B4	0,75	0,01397	0,01863
B5	0,75	0,01746	0,02328
B6	0,75	0,02793	0,03724
B7	0,75	0,03685	0,04913
B8	0,75	0,06983	0,09311

5.2.4.2 Einfluss des Verhältnisses $c_{OTCIS}/c_{Magn.}$ auf den mittleren, hydrodynamischen Durchmesser der magnetischen Nanopartikel in tert.-Butylmethylether (MTBE).

In den nachfolgenden beiden Abbildungen ist der Einfluss des Konzentrationsverhältnisses ($c_{OTCIS}/c_{Magn.}$) auf den Partikeldurchmesser der Nanopartikel dargestellt. Die jeweiligen Partikeldurchmesser wurden mit Hilfe der Kumulanten-Methode erhalten.

Dabei bezieht sich Abbildung 159 auf die in Tabelle 16 dargestellte Serie A, bei der die Konzentration an OTCIS konstant ist und die Menge an magnetischen Nanopartikel kontinuierlich verringert wird. In der daran anschließenden Abbildung 160 ist der Einfluss einer steigenden OTCIS Menge bei gleich bleibender Magnetit-Konzentration dargestellt (Serie B). Beide Diagramme zeigen, dass es nach Zugabe des Monomers (OTCIS) zu einem Anstieg des hydrodynamischen Durchmessers kommt, wobei sowohl die Geschwindigkeit des Anstiegs, als auch der resultierende Absolutwert stark von den Verhältnissen $c_{OTCIS}/c_{Magn.}$ abhängt.

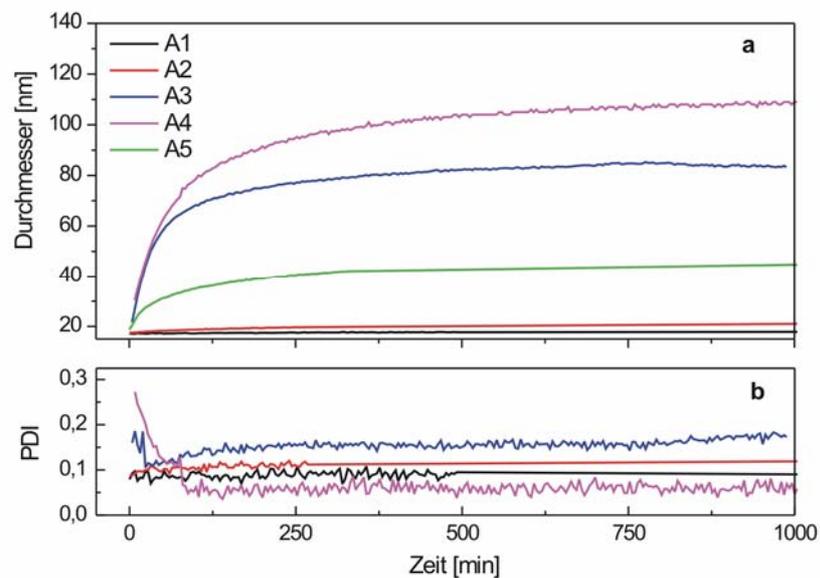


Abbildung 159: Veränderung des hydrodynamischen Durchmessers (a) und des Polydispersitätsindex PDI (b) magnetischer Nanopartikel in MTBE (Probe IV) nach Zugabe von OTCIS als Funktion der Zeit. Einfluss der Konzentration der magnetischen Nanopartikel bei konstanter Silankonzentration (siehe Serie A in Tabelle 16)

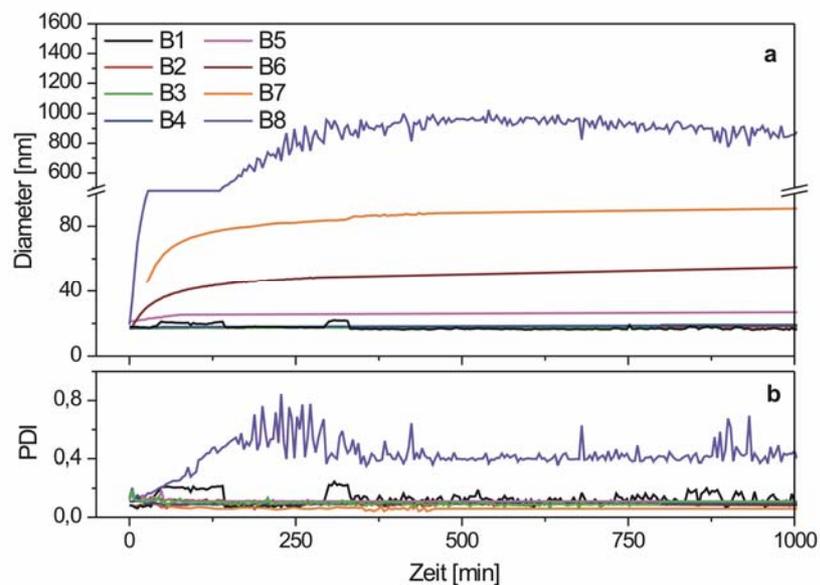


Abbildung 160: Veränderung des hydrodynamischen Durchmessers (a) und des Polydispersitätsindex PDI (b) magnetischer Nanopartikel in MTBE (Probe IV) nach Zugabe von OTCIS als Funktion der Zeit. Einfluss der Konzentration von OTCIS bei konstanter Magnetitkonzentration (siehe Serie B in Tabelle 16)

Nach ca. 250 min erreichen die gemessenen Werte ein Plateau und der neu „eingestellte“ Durchmesser der Nanopartikel ist über einen sehr langen Zeitraum (mindestens mehrere Wochen) weitestgehend stabil. Eine Messung am Beispiel der Probe B7 ergab eine Erhöhung des hydrodynamischen Durchmessers nach 5 Wochen um 8,1 % auf einen Wert von ca. 93 nm gegenüber einem Wert von 86 nm nach 400 min. Es scheint somit, dass sich nach einer Wartezeit von ca. 6 Stunden erneut ein stabiles System gebildet hat. Damit sind wir nun in der Lage, allein aus dem Verhältnis $c_{OTCIS}/c_{Magn.}$ stabile magnetische Nanopartikel mit maßgeschneidertem Durchmesser herzustellen. Dies wird in Abbildung 161 nochmals verdeutlicht, in der der hydrodynamische Durchmesser (nach 24 Stunden) in Abhängigkeit von dem Verhältnis $c_{OTCIS}/c_{Magn.}$ dargestellt ist.

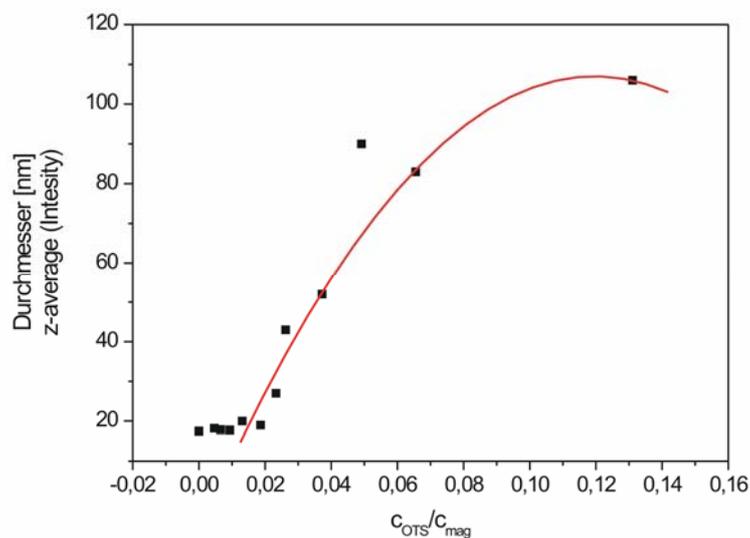


Abbildung 161: Veränderung des mittleren hydrodynamischen Durchmessers als Funktion des Konzentrationsverhältnisses $c_{OTCIS}/c_{Magn.}$. Dargestellt ist der jeweilige hydrodynamische Durchmesser nach einer Wartezeit von 24 Stunden für die Probe IV.

Demnach kommt es ab einem Verhältnis von 0,02 zu einer erkennbaren Vergrößerung des hydrodynamischen Durchmessers. Bis zu diesem Wert scheint sich der Durchmesser nicht zu verändern. Oberhalb dieses Verhältnisses erfolgt dann jedoch ein rapider Anstieg des Durchmessers, der durch ein Polynom 2- Grades der Form

$$\text{Durchmesser[nm]} = -8,11 + 1,92 \cdot \frac{c_{OTCIS}}{c_{Magn}} - 0,008 \cdot \left(\frac{c_{OTCIS}}{c_{Magn}} \right)^2$$

beschrieben werden kann.

Wie schon in Kapitel 3.2.1 erwähnt, können auch andere Veränderungen in der Probe (z.B. Wechselwirkungen zwischen den Teilchen oder Veränderung der Viskosität der Lösung) zu einem scheinbaren Anstieg des hydrodynamischen Durchmessers führen. Solche Veränderungen werden für gewöhnlich durch einen so genannten Interaktionsparameter berücksichtigt. Um eine Veränderung des Interaktionsparameters auszuschließen wurde zusätzlich zum Partikeldurchmesser auch die Streuintensität in Abhängigkeit von der (Alterungs-)Zeit untersucht. Die Streuintensität sollte bei einem tatsächlich steigenden Partikeldurchmesser ebenfalls ansteigen, wohingegen sie durch eine Veränderung des Interaktionsparameters nicht beeinflusst wird. In Abbildung 162 ist die Streuintensität gegen die Reaktionszeit für die beiden Versuchsreihen (A und B) dargestellt.

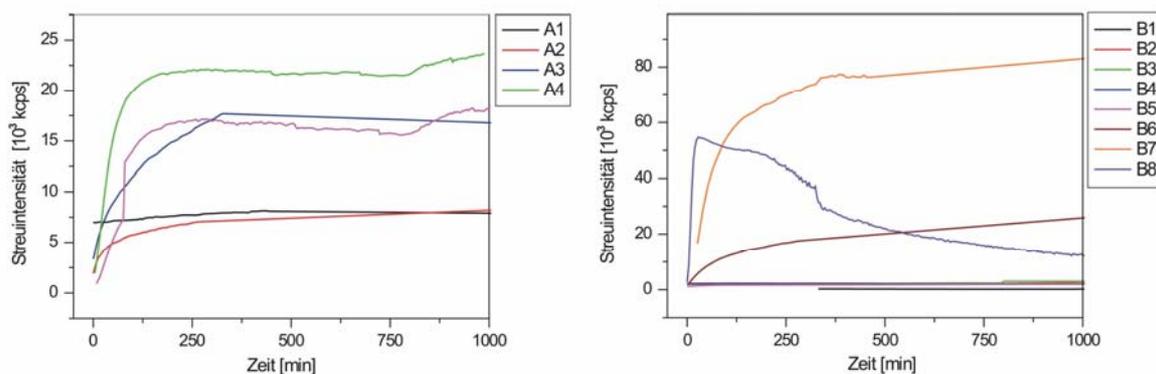


Abbildung 162: Streuintensität in Abhängigkeit von der (Alterungs-)Zeit für verschiedene Konzentrationen an magnetischen Nanopartikeln (Reihe A) und verschiedenen Konzentrationen an OTCIS (Reihe B)

Der Anstieg der Streuintensität oberhalb eines Schwellenwertes für das Verhältnis $c_{OTCIS}/c_{Magn.}$ bestätigt die Ergebnisse in Abbildung 161. Somit spiegelt der Anstieg im hydrodynamischen Durchmesser tatsächlich eine Vergrößerung des Partikeldurchmessers wieder und wird nicht durch die Veränderung des Interaktionsparameters ausgelöst. Zudem zeigt sich auch für die meisten Proben nach gewisser Zeit ein Plateauwert in der Streuintensität. Nur für die Probe B8 kommt es zu einem sehr schnellen Anstieg der Streuintensität, die dann jedoch langsam wieder abfällt. Dieser Abfall der Streuintensität ist ein deutliches Indiz für die Destabilisierung der Probe und tatsächlich lässt sich bei dieser Probe ein Ausflocken und anschließendes Absinken von rotbraunem Eisenoxid beobachten. Zum Ende dieser Versuchsreihe wurde geprüft, inwieweit sich die jeweiligen Suspensionen wie ideale Mischungen verhalten. Dazu wurde in einer Reihe von SLS Experimenten die zeitlich gemittelte Intensität der Streustrahlung gemessen und die erhaltenen Werte für verschiedene Reaktionszeiten mit dem idealen R^3 -Verhalten verglichen.

Die zeitlich gemittelte Intensität der Streustrahlung ergibt sich aus den Fluktuationen der Teilchen innerhalb der Lösung. Die Streuintensität der Partikel gegenüber der Streuintensität der umgebenen Phase wird als „excess scattering intensity“ beschrieben und ergibt sich nach [271] durch:

$$I = \frac{4\pi R^3 G}{3} \left(\frac{\partial n}{\partial \phi} \right)^2 (1 + B\phi)^{-1} \quad (104)$$

In dieser Gleichung ist G eine Gerätekonstante, n der Brechungsindex der äußeren Phase (in unserem Fall MTBE), R entspricht dem Teilchenradius, ϕ beschreibt den Volumenanteil, und B steht für den zweiten Virialkoeffizienten. Wenn es sich bei den untersuchten Systemen um ideale Mischungen handelt, ist der Quotient $\left(\frac{\partial n}{\partial \phi} \right)$ konstant und B vernachlässigbar. Dann vereinfacht sich die Gleichung 104 zu folgender Proportionalität, wobei K eine Konstante ist:

$$I = K \cdot R^3 \quad (105)$$

Der Vergleich der gemessenen Streuintensität mit dieser Gleichung ist für zwei untersuchte Proben exemplarisch in Abbildung 163 dargestellt.

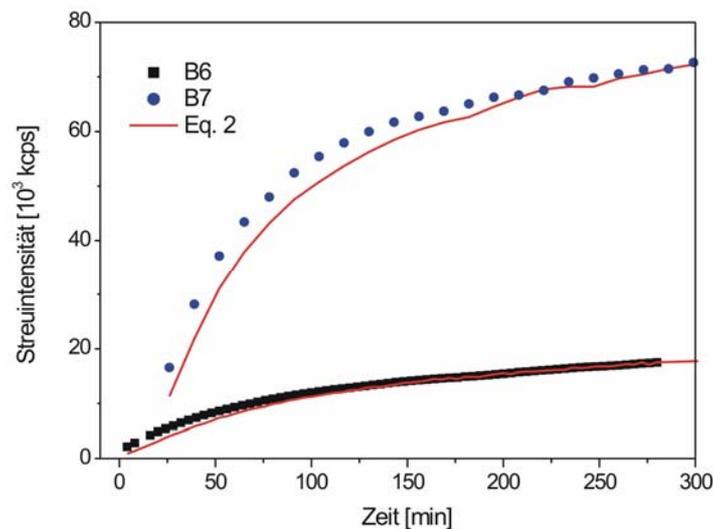


Abbildung 163: Streuintensität als Funktion der Zeit. Die roten durchgezogenen Linien entsprechen den Berechnungen nach Gleichung 105.

Die dargestellten Kurven lassen sich sehr gut nach Gleichung 105 ($I \propto R^3$) beschreiben, was die oben gemachten Annahmen einer idealen Mischung unterstützt.

5.2.4.3 Untersuchung des Einflusses von OTCIS auf die Struktur magnetischer Nanopartikeln mit Hilfe der AFM

Um die Ergebnisse der dynamischen Lichtstreuung im Hinblick auf den Partikeldurchmesser zu unterstützen, wurden AFM Aufnahmen durchgeführt. Die jeweiligen Proben wurden dabei aus der organischen Lösung (MTBE) auf einen Si-Waver übertragen, indem dieser mit einem mechanischen Dipper aus der Lösung gefahren wird (siehe die Beschreibung des LB-Trogs in Kapitel 3.3.3). Untersucht wurde eine ausgewählte Mischung von OTCIS und magnetischer Nanopartikel (B7). Abbildung 164 zeigt ein Höhenbild (a), ein Phasenbild (b) und das Höhenprofil (c) für diese Mischung. Für einen Vergleich dieser Bilder mit den Bildern des reinen Ferrofluids sei auf Kapitel 5.2.2 verwiesen.

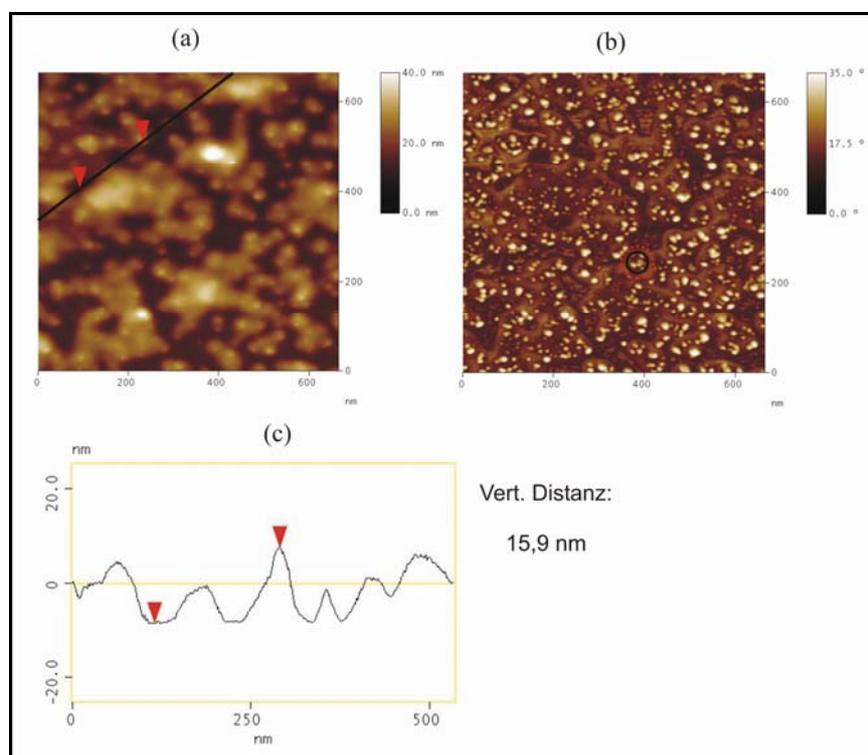


Abbildung 164: Ergebnisse aus AFM-Messungen der Probe B7 nach der Übertragung auf eine Siliziumoberfläche: (a) Abbild der Höhe; (b) Abbild der Phase (c) Höhenprofil entsprechend (a)

Anhand der AFM-Aufnahmen kann man deutlich den Effekt des Silans erkennen. Das Abbild der Höhe ist nicht sehr aussagekräftig. Es sind kaum Unterschiede zwischen den magnetischen Nanopartikeln und dem umgebenen Polymer zu erkennen. Im Phasen-Bild sind die magnetischen Nanopartikel jedoch als sehr helle Flecken deutlich zu erkennen. Grund dafür sind die Unterschiede in den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Nanopartikel und der Siliziumoberfläche, wodurch sich der Phasenkontrast zwischen den Nanopartikeln und der Umgebung deutlich erhöht.

Sie sind in den meisten Fällen in Clustern von einigen wenigen Partikeln angeordnet. Diese Cluster umgibt ein Material, das selbst nur einen sehr geringen Phasenkontrast zeigt (schwarzer und roter Kreis in Abbildung 164b). Dies ist wahrscheinlich die Polyorganosiloxanschicht, die sich kaum von der Siliziumoberfläche unterscheidet.

Um die beobachteten Bilder erklären zu können muss man eine Vorstellung darüber bekommen, welche Prozesse beim Anstieg des Partikeldurchmessers ablaufen und welchen Einfluss die Übertragung der Teilchen auf den festen Träger hat. Ein „Mechanismus“, der die möglichen Prozesse schematisch zusammenfasst, wurde in [270] vorgeschlagen und ist in Abbildung 165 dargestellt.

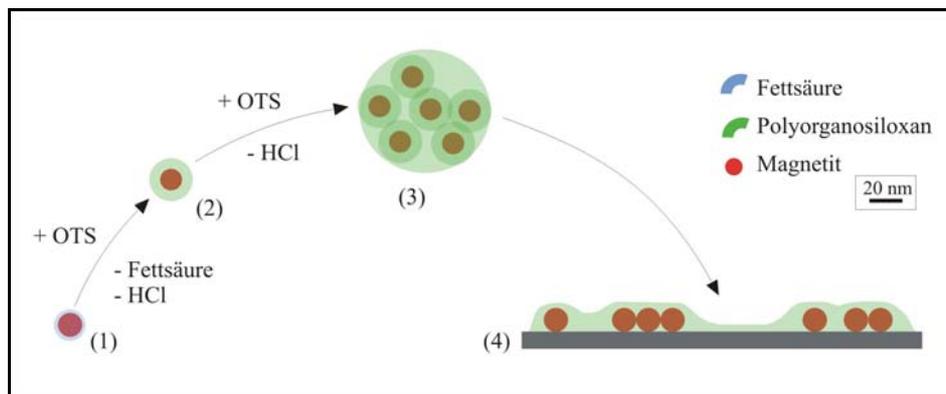


Abbildung 165: Möglicher Mechanismus beim Partikelwachstum durch OTCIS und der Übertragung auf einen festen Träger (Erklärung siehe Text).

In Lösung ist vorstellbar, dass die einzelnen Nanopartikel durch eine Polysiloxanschicht umhüllt werden. Im ersten Schritt könnte ein Austausch der Fettsäurehüllschicht durch eine Siloxan-Monoschicht erfolgen. Dies hätte dann keinen oder nur einen geringen Einfluss auf den hydrodynamischen Durchmesser der Partikel. Im weiteren Verlauf und bei höheren Siloxankonzentrationen könnte es dann zu Bildung von Polysiloxan-Mehrfachschichten und somit zu einer dickeren Polymerschicht um die einzelnen Teilchen kommen (2). Dies würde vielleicht eine Erhöhung der hydrodynamischen Durchmesser auf ca. 40 nm erklären. Als Ursache für einen hydrodynamischen Durchmesser von mehr als 100 nm ist jedoch wahrscheinlicher, dass mehrere Einzelpartikel innerhalb einer Polymermatrix eingebettet werden und so größere Cluster (3) bilden. Diese Vorstellung erklärt nicht nur den sehr großen hydrodynamischen Durchmesser, sondern wird auch durch die AFM-Aufnahmen (Abbildung 164) gestützt. Die geringe Aussagekraft des Höhenbildes kann mit dem Transfer auf den festen Träger erklärt werden (4). Bei der Übertragung und Trocknung der Schicht verteilt sich die Hüllschicht flach auf den festen Träger. In dem Fall ist verständlich, dass aus dem Höhenprofil kaum Informationen erhalten wurden.

5.2.4.4 Einfluss von OTCIS auf das UV/Vis Spektrum von Ferrofluiden

In diesem Kapitel wurde untersucht, wie sich das UV-Vis Spektrum eines Ferrofluids (Probe IV) durch die Zugabe von OTCIS verändert. Tabelle 17 zeigt die verschiedenen Mischungen von OTCIS und Magnetit der untersuchten Proben.

Tabelle 17: Konzentrationen der Fe₃O₄-Nanopartikel und OTCIS-Monomere in den untersuchten Ferrofluiden.

Konzentration [g/L]		Verhältnis
Magnetit [<i>c_{Magn.}</i>]	Silan [<i>c_{OTCIS}</i>]	<i>c_{OTCIS}</i> / <i>c_{Magn.}</i>
0,257	0,039	0,1518
0,184	0,039	0,2120
0,110	0,039	0,3545
0,037	0,039	1,0541
0,257	0,097	0,3774
0,184	0,097	0,5272
0,110	0,097	0,8818
0,037	0,097	2,6216

Die Veränderung des Absorptionsspektrums nach Zugabe des Monomers (OTCIS), zeigen die in Abbildung 166 aufgeführten Diagramme für vier verschiedene Ferrofluidkonzentrationen.

Die absoluten Werte der Adsorption hängen im Wesentlichen von der Absolutmenge der Fe₃O₄ Nanopartikel in den Suspensionen ab.^{xxxvi} Aus diesem Grunde wurden nicht die Verhältnisse, sondern die Absolutkonzentrationen der beiden einzelnen Komponenten angegeben. Nach der Zugabe des Monomers (OTCIS) kommt es zu einem zeitabhängigen Anstieg der Adsorption in einem Wellenlängenbereich von 300 bis 400 nm.

Dabei bilden sich aus der typischen breiten Bande (siehe [263]) zwei Banden bei 315 und 360 nm aus. Diese beiden Banden gehen jedoch relativ schnell wieder in eine Bande bei ca. 340 nm über. Die Veränderung des UV-Vis Spektrums wird offensichtlich von den Monomermolekülen verursacht, wobei zwei Prozesse eine Rolle spielen können.

^{xxxvi} Im Gegensatz zum hydrodynamischen Durchmesser bei der DLS, der in einem weiten Konzentrationsbereich unabhängig von der Konzentration ist (siehe Kapitel 5.2.4.2)

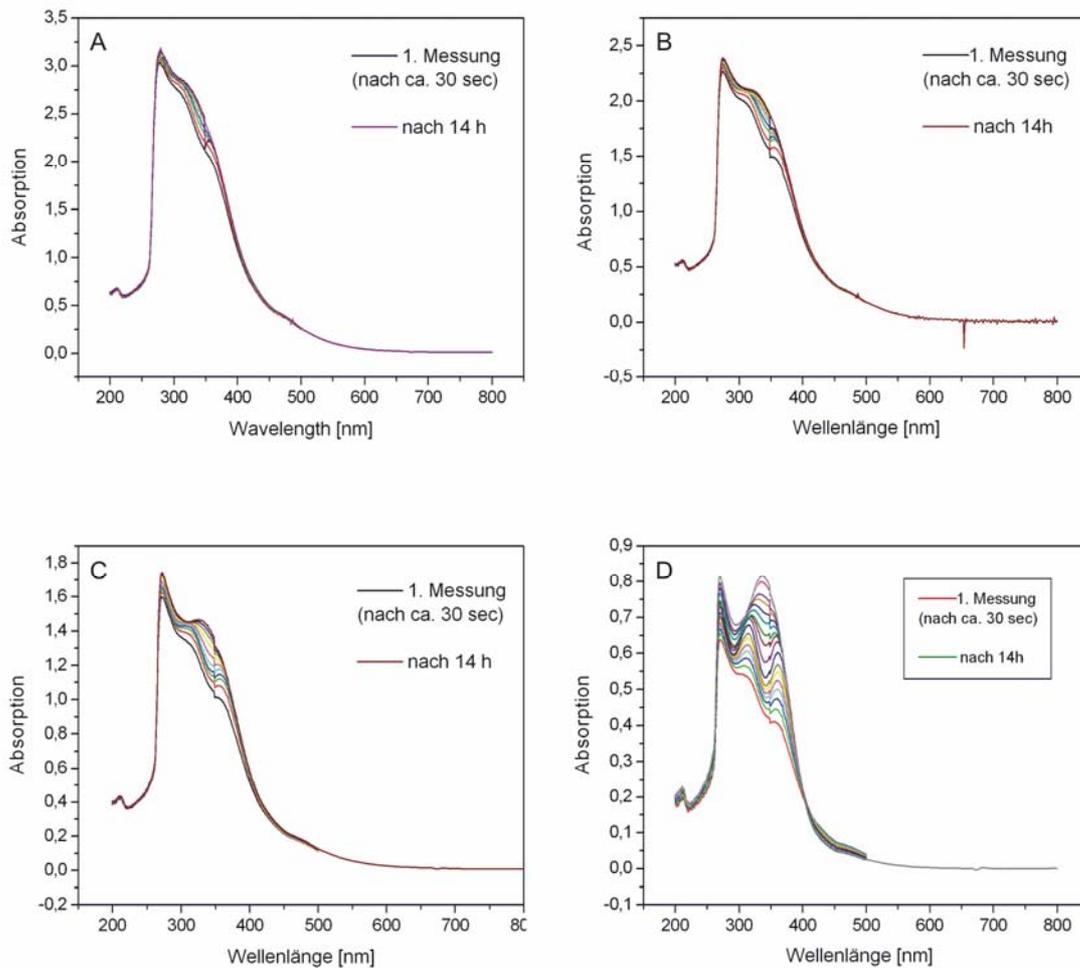


Abbildung 166: UV-Vis Absorptionsspektren von Ferrofluiden in TBME (Probe IV) in Abhängigkeit von der Zeit. Dabei wurde die Menge an dem Monomer konstant gehalten ($c(\text{OTCIS}) = 0,039\text{g/L}$) und der Anteil der Nanopartikel verändert: $c(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 0,257(\text{A})$, $0,184(\text{B})$, $0,110(\text{C})$ und $0,037\text{ g/L}(\text{D})$.

Zum einen bildet sich eine Polymerhülle um die Nanopartikel, wodurch sich die chemische Umgebung der für die Absorption relevanten Partikeloberfläche verändert. Diese Änderung der chemischen Umgebung verändert die Oberflächen-Plasmon-Resonanz und dadurch das UV-Vis Spektrum der Nanopartikel (siehe dazu auch Abschnitt 5.2.2.3). Die zweite Ursache könnte ein teilweises Auflösen des Magnetit-Nanopartikels sein. Durch die stattfindende Polymerisation an der Partikeloberfläche (bzw. an Spuren von Wasser an der Partikeloberfläche) wird HCl freigesetzt. Dies kann bei ausreichend viel Wasser in der Nähe der Partikel zu einer Auflösung des Magnetits führen.

Eine solche Auflösung wurde schon in [263] beschrieben. Dort zeigte sich die Auflösung des Magnetitkerns, jedoch lediglich in einer Abnahme des UV-Vis Spektrums und nicht in einer Veränderung des Spektrums der Absorption für bestimmte Wellenlängen, wie sie in der Abbildung 166 dargestellt ist.

Dies spricht dafür, dass die Veränderung der Umgebung durch die Bildung der Polymerhülle einen weitaus größeren Effekt hat, als die Auflösung des Magnetikerns.

Betrachten wir nun die vier Spektren etwas genauer. Mit zunehmendem Anteil an OTCLIS wird auch die Veränderung des UV-Vis Spektrums immer deutlicher, wobei sich der Betrag der Absorptionzunahme nicht verändert. Dies mag damit zusammenhängen, dass bei der Herstellung der Proben nicht die Menge an OTCLIS erhöht wurde, sondern lediglich die Menge an magnetischen Nanopartikeln verringert wurde (siehe Tabelle 17). Dies wird besonders deutlich, wenn aus den Spektren die zeitliche Änderung der Adsorption für eine ausgewählte Wellenlänge für verschiedene Konzentrationen der magnetischen Nanopartikel dargestellt wird (Abbildung 167).

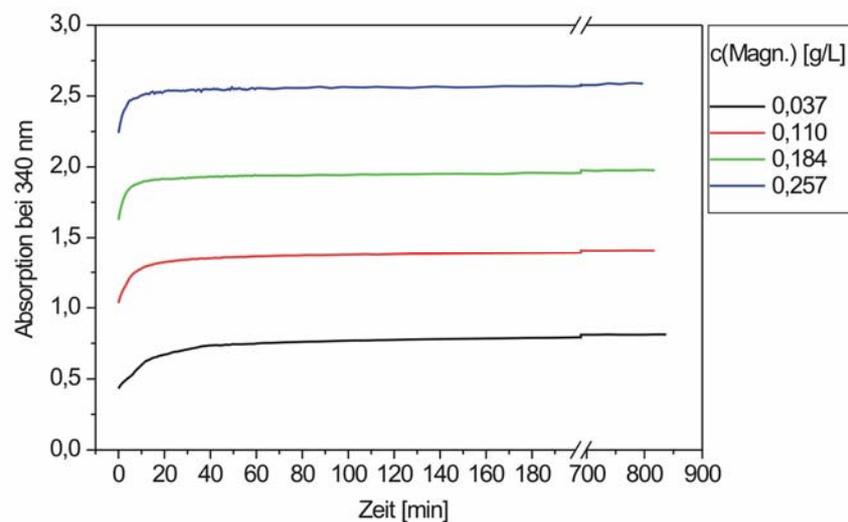


Abbildung 167: Zeitliche Änderung der Absorption bei einer ausgesuchten Wellenlänge für verschiedene Magnetitkonzentrationen (Probe IV) nach Zugabe des Silans ($c(\text{OTCLS}) = 0,0388 \text{ g/L}$).

Wie schon in Abbildung 166 sieht man auch hier, dass zum einen die Kurven mit steigendem Anteil der Nanopartikel bei höherem Absolutwert beginnen und zum anderen durch die Zugabe von OTCLIS zu einem Anstieg der jeweiligen Absorption mit der Zeit kommt. Es ist aber auch sehr deutlich zu erkennen, dass der Anstieg der Absorption unabhängig von der Menge der magnetischen Nanopartikel ist. Die Wirkung des Monomers in Abbildung 166, tritt nur deshalb mit geringer werdender Menge an Magnetit besser zu Tage, weil sie bei einer großen Menge von Fe_3O_4 von dessen Adsorption überlagert wird. Die eigentliche Veränderung durch die Monomere ist jedoch für alle vier Proben konstant.

In der Abbildung 168 ist nun der Grad des Anstiegs^{xxxvii} für zwei verschiedene Monomerkonzentrationen und gegen die Konzentration der magnetischen Nanopartikel dargestellt.

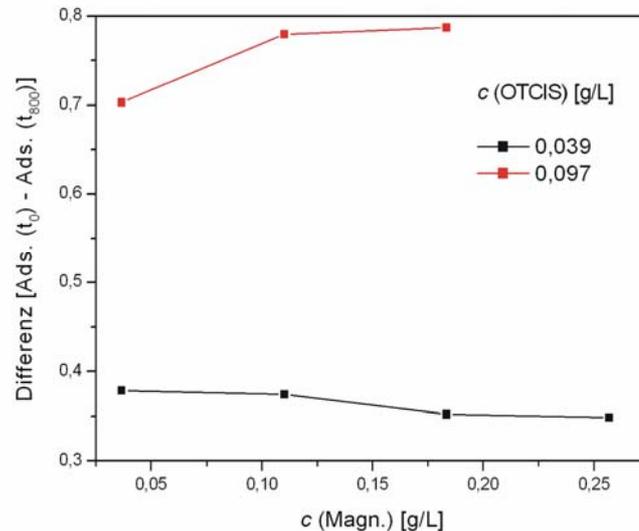


Abbildung 168: Absorptionsanstieg (zwischen $t = 0$ und $t = 800$ min) für eine Wellenlänge von 340 nm in Abhängigkeit von der Magnetitkonzentration für zwei verschiedene Silan-Konzentrationen

Anhand dieser Abbildung ist nun deutlich zu erkennen, dass die Veränderung der Adsorptionskurve sehr stark von der OTCIS-Konzentration abhängt, die Magnetitkonzentration jedoch keinen signifikanten Einfluss auf den Anstieg der Adsorption hat. Der Einfluss der Monomerkonzentration ist leicht verständlich und schon weiter vorne diskutiert. Warum hat aber nun die Magnetitkonzentration keinen Einfluss auf den relativen Anstieg der Adsorption (hier bei der ausgewählten Wellenlänge von 340 nm)? Eine Erklärung könnte sein, dass die Nanopartikel in einem sehr großen Überschuss vorliegen. In dem Fall würde die Monomerkonzentration auch bei dem größten untersuchten Verhältnis $c_{OTCIS}/c_{Magn.}$ noch nicht ausreichen, um alle Nanopartikel zu beeinflussen. Eine Vergrößerung der Monomerkonzentration würde zu einer deutlichen Vergrößerung der „veränderten“ Nanopartikel führen, was den großen Effekt der Monomerkonzentration erklärt. Bei einer Veränderung der Partikelkonzentration würde sich jedoch die Anzahl der „veränderten“ Nanopartikel nicht verändern, sondern lediglich deren Anteil unter der Gesamtzahl der Partikel abnehmen. Dies würde die Ergebnisse der Abbildung 166 erklären.

^{xxxvii} Der Anstieg der Adsorption durch die Monomere ergibt sich aus der Differenz zwischen der Adsorption vor der Zugabe der Monomere und der Adsorption 800 min nach der Zugabe.

5.2.4.5 Polymerisation einer Mischung aus Ferrofluid und OTCIS an ebenen Grenzflächen.

In dem vorherigen Abschnitt wurde untersucht, welchen Einfluss das Monomer (OTCIS) auf die magnetischen Nanopartikel hat. Nun soll geprüft werden, inwieweit die magnetischen Nanopartikel die Netzwerkbildung der Siloxane beeinflussen, wenn sich beide schon vor Beginn der Polymerisation in der organischen Phase befinden. Dazu wurden scherrheologische Messungen an der Grenzfläche Wasser/Luft und Wasser/Öl durchgeführt. Schichten an der Wasser/Luft Grenzfläche wurden zudem mikroskopisch und nach Übertragung auf einen festen Träger auch mit der AFM untersucht.

- Scherrheologische Untersuchungen

Die nachfolgenden Abbildungen zeigen den zeitlichen Anstieg des zweidimensionalen Speichermoduls während der Bildung des Polysiloxannetzwerkes für verschiedene Konzentrationen magnetischer Nanopartikel. Die Monomerkonzentration (OTCIS) betrug bei allen Messungen 0,1 mmol/L. Alle Oszillationszeittests wurden bei $\omega = 1$ rad/s und $\gamma = 0,025$ % durchgeführt.

Im ersten Diagramm (Abbildung 169) wurde als organische Phase MTBE verwendet, wodurch die Untersuchung der Netzwerke an der Wasser/Luft Grenzfläche möglich war. Dadurch, dass das Lösungsmittel sehr schnell verdunstet, müssen sich die magnetischen Nanopartikel vollständig innerhalb des Netzwerkes befinden.

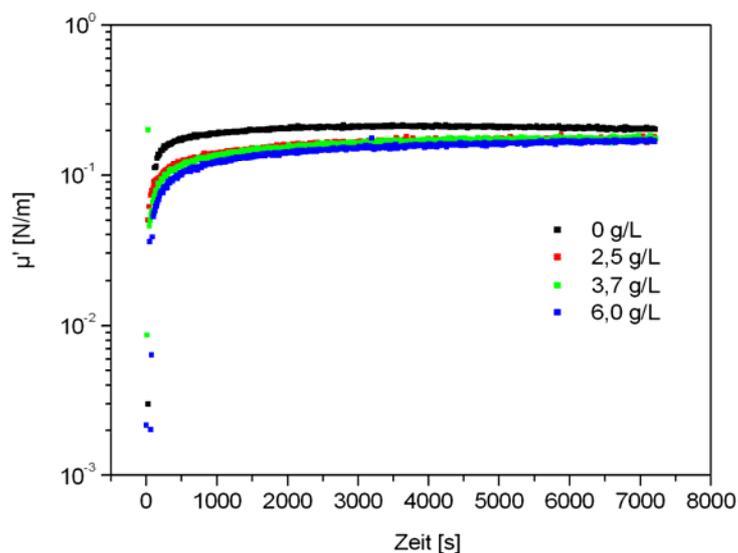


Abbildung 169: Bildung des Polysiloxannetzwerkes an der Grenzfläche Wasser/Luft unter dem Einfluss verschiedener Konzentrationen magnetischer Nanopartikel. $c(\text{OTCIS})$ in MTBE = 0,1 mmol/L

Anhand der Abbildung 169 ist kein großer Einfluss der magnetischen Nanopartikel auf die Netzwerkbildung und -eigenschaften zu beobachten.

Das Erreichen des Plateaubereichs (als Anhaltspunkt für die Beendigung der Netzwerkbildung) wird durch die Nanopartikel geringfügig verlangsamt. Auch der Absolutwert des Speichermoduls am Plateau ist etwas geringer (von 0,20 N/m auf 0,17 N/m). Beide Effekte sind jedoch sehr gering, so dass zumindest in dem hier untersuchten Konzentrationsbereich eine große Beeinflussung der Netzwerkbildung durch die magnetischen Nanopartikel an der Wasser/Luft Grenzfläche ausgeschlossen werden kann.

Zur Untersuchung der Netzwerke an der Wasser/Öl Grenzfläche wurde p-Xylol eingesetzt (Abbildung 170). In dem Fall sind die magnetischen Nanopartikel in der organischen Phase enthalten und gelangen nur durch Diffusion an die Grenzfläche.

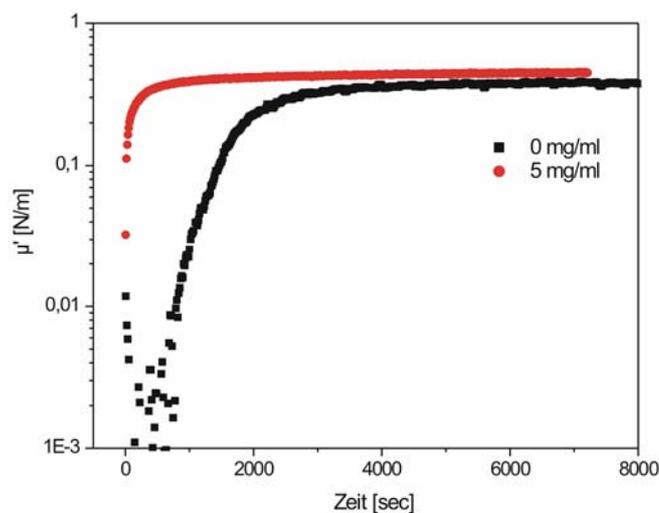


Abbildung 170: Bildung des Polysiloxannetzwerkes an der Grenzfläche Wasser/p-Xylol unter dem Einfluss von magnetischer Nanopartikel (Probe V) in der organischen Phase.

An der p-Xylol/Wasser Grenzfläche wird eine Beschleunigung der Netzwerkbildung durch die Nanopartikel beobachtet. Mögliche Ursachen könnten Spuren von Wasser an der Oberfläche der Metalloxide sein. Dieses Wasser könnte zur Bildung von Silanole und Oligomere innerhalb der organischen Phase führen, welche deutlich grenzflächenaktiver sind als die ursprünglichen Chlorsilane. Dadurch ließe sich erklären warum die Netzwerkbildung deutlich beschleunigt wird und die endgültigen Eigenschaften des Netzwerkes hingegen kaum beeinflusst werden.

- Untersuchungen von LB-Schichten

Nachfolgend soll der Einfluss der magnetischen Nanopartikel auf die Eigenschaften des Polysiloxannetzwerkes mit Hilfe von Kompressionsisothermen und AFM-Aufnahmen vorgestellt werden. Dazu wurden unterschiedliche Mischungen der beiden Komponenten (Fe_3O_4 -Nanopartikel und OTCIS) in MTBE hergestellt und jeweils 800 μL der reinen Stammlösungen bzw. der entsprechenden Mischungen auf eine Wasseroberfläche aufgespreitet. Die Konzentration der Stammlösungen beträgt 0,4 g/L für die Fe_3O_4 -Nanopartikel und 0,1mmol/L für OTCIS. Die anschließende Kompression wurde bis zu einem vorher gewählten Oberflächendruck (20 mN/m) durchgeführt. Die erhaltenen π/A Isothermen sind in der nachfolgenden Abbildung 171 dargestellt. Bei den dort angegebenen Mischungsverhältnissen handelt es sich um Volumenprozent der jeweiligen Stammlösung. Da sich die Molverhältnisse der beiden Komponenten für jede der Mischungen unterscheiden, konnte die zur Verfügung stehende Fläche des Troges nicht in $\text{nm}^2/\text{Molekül}$ bzw. $\text{nm}^2/\text{Nanopartikel}$ angegeben werden. Um dennoch einen sinnvollen Vergleich der einzelnen Mischungen anstellen zu können, wurde die Absolutfläche des Troges angegeben.

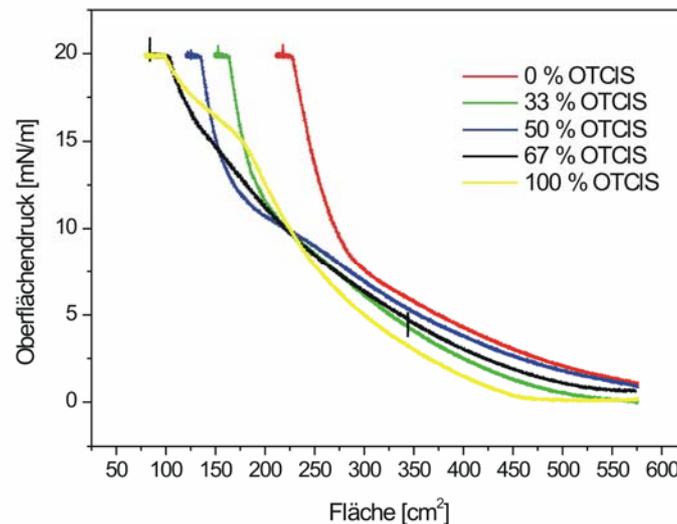


Abbildung 171: π/A Isothermen für verschiedene Anteile von OTCIS. Angegeben sind die Volumenprozent der Silanstammlösungen: $c_{\text{Stamm}}(\text{OTCIS}) = 0,1\text{mmol/L}$, $c_{\text{Stamm}}(\text{Nanopartikel}) = 0,5\text{ g/L}$

Vom reinen Polysiloxannetzwerk über die verschiedenen Mischungen, bis zur Schicht der reinen Nanopartikel kommt es zu einer deutlichen Veränderung der Isotherme. In dem Diagramm ist der fließende Übergang zwischen den Isothermen sehr gut zu erkennen. Dies deutet darauf hin, dass beide Komponenten nahezu unbeeinflusst voneinander vorliegen, es also zu keiner wesentlichen Veränderung der Eigenschaften der Einzelkomponenten kommt.

Bei einem Oberflächendruck von 20 mN/m werden die Schichten der jeweiligen Mischungen auf Si-Waver übertragen. Diese wurden anschließend mittels AFM untersucht. Die erhaltenen Aufnahmen sind für die reine Polysiloxanschicht, die reine Schicht magnetischer Nanopartikel und einer 1:1 Mischung beider Komponenten in der nachfolgenden Abbildung 172 dargestellt.

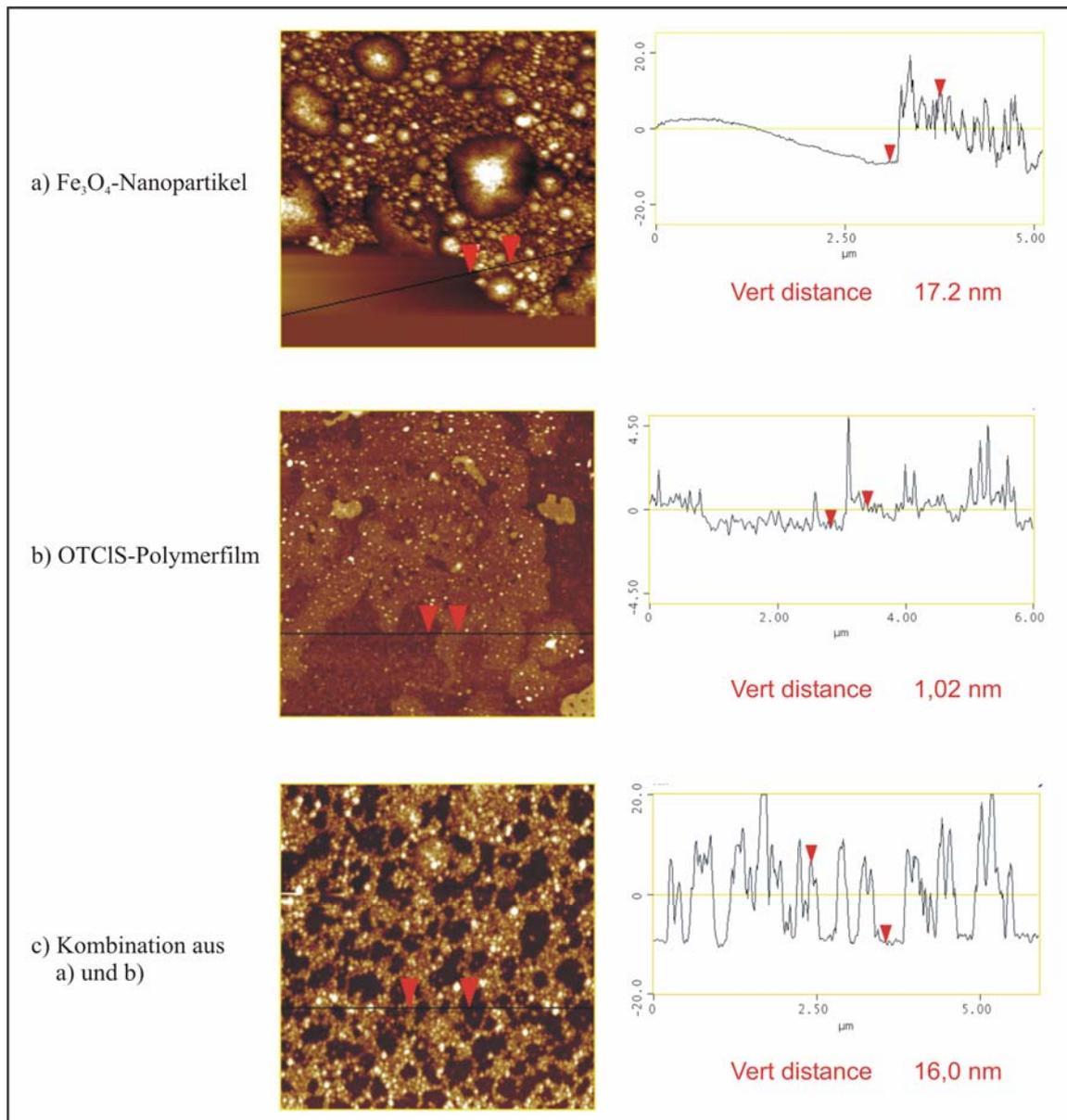


Abbildung 172: AFM Höhenaufnahmen und Höhenprofile verschiedener LB-Schichten bei einem Übertragungsdruck von 20 mN/m und einer Übertragungsgeschwindigkeit von 1 mm/Minute: a) Reine Magnetit Nanopartikel; b) reines Polysiloxan; c) Mischung beider Komponenten (im Mischungsverhältnis 1 zu1).

Auf die Strukturen und das Höhenprofil der reinen Nanopartikel wurde schon in Abschnitt 5.2.2.5 eingegangen.

Die AFM-Aufnahmen der reinen Polysiloxanschicht zeigt eine ungleichmäßige, fließende Struktur mit abgerundeten Kanten, was auf einen flüssigkeitsähnlichen Zustand hindeutet.

Bei einem Oberflächendruck von 20 mN/m, bei dem die Schicht aufgetragen wurde, war dies auch zu erwarten (siehe dazu auch Kapitel 2.2.2). Die Schicht hat eine Höhe von etwas mehr als 1 nm, was jedoch deutlich kleiner ist als die Kettenlänge der aufgerichteten C18 Kette (ca. 2,3 nm). Dies deutet darauf hin, dass die Ketten noch nicht aufgerichtet sind, was bei einem relativ geringen Oberflächendruck von 20 mN/m ebenfalls nicht verwundert.

Die Schicht der Mischung zeigt eine völlig andere Struktur, wie die der beiden Einzelkomponenten. Die Verteilung der magnetischen Nanopartikel ähnelt der Struktur eines zweidimensionalen Schaums (siehe Abbildung 9) und erstreckt sich über einen weiten Bereich der Schicht (siehe Anhang A 18). Ob sich das Polysiloxan ebenfalls entlang dieser Strukturen befindet und die einzelnen Löcher unbelegt sind, oder ob sich der Polymerfilm auch innerhalb der Löcher befindet, kann anhand dieser Untersuchungen nicht abschließend geklärt werden. Das Höhenprofil in Abbildung 172 c) spricht für Letzteres, da die beobachtete Höhe gerade um die Dicke der Siloxanschicht (ca. 1 nm) gegenüber der Höhe der reinen Nanopartikelschicht verringert wurde. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass eine Höhendifferenz von 1 nm an die Grenzen der Messgenauigkeit der AFM Messung geht, was eine sichere Aussage allein aufgrund dieser Höhendifferenz nicht möglich macht. Eventuell könnten die Energie Dispersive Röntgenspektroskopie (englisch: energy dispersive X-ray spectroscopy; kurz EDX genannt) in Kombination mit REM Untersuchungen Aufschluss über die Zusammensetzung innerhalb der einzelnen Bereiche der netzwerkartigen Struktur geben.

5.2.4.6 Polymerisation an gekrümmten Oberflächen: Hängende und liegende Tropfen.

Im diesem Abschnitt sind die Versuche aufgeführt, magnetisch schaltbare Netzwerke auf der Oberfläche eines liegenden Tropfens auszubilden. Dazu wurden sowohl die beiden Einzelkomponenten (Fe_3O_4 -Nanopartikel, als auch OTCIS) als auch deren 1:1 Mischung auf reine Wassertropfen aufgespreitet. Abbildung 173 zeigt exemplarisch die zeitliche Änderung der Tropfenform nach dem Aufspreiten. Die entsprechenden Konzentrationen sind der Abbildungsunterschrift zu entnehmen. Aufgespreitet wurde jeweils $2 \times 2 \mu\text{L}$ der entsprechenden Lösungen in Chloroform.

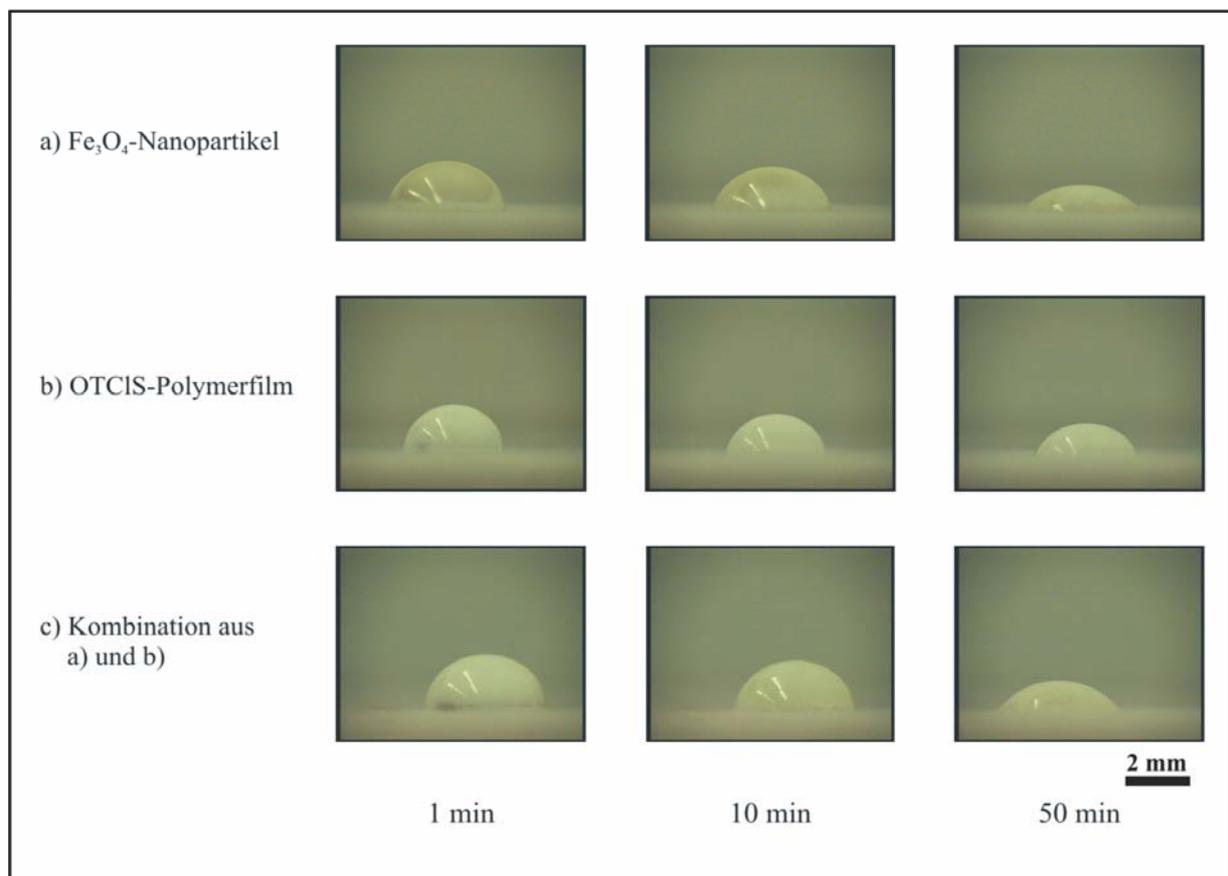


Abbildung 173: Bildreihe liegender Tropfen zu verschiedenen Zeiten nach dem Aufspreiten von a) dem reinen Ferrofluid (Probe III mit $c(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 0,7\text{g/L}$), b) einer reinen Lösung des Monomers ($c(\text{OTCIS}) = 0,01 \text{ mmol/L}$) und c) einer entsprechenden Mischung beider Komponenten mit den jeweiligen Konzentrationen ($c(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 0,35\text{g/L}$ und $c(\text{OTCIS}) = 0,01 \text{ mmol/L}$). Spreitungshilfsmittel war jeweils Chloroform. Aufgespreitet wurde jeweils $2 \times 2 \mu\text{L}$.

Wie die Bilder zeigen, kommt es im Laufe der Zeit zu einem Abflachen des Tropfens. Dies ist jedoch nicht allein durch die grenzflächenaktiven Eigenschaften der gespreiteten Moleküle zurückzuführen. Besonders im weiteren Verlauf der Beobachtung überwiegt der Einfluss der Verdunstung auf die Veränderung der Tropfenform.

Dies macht die Auswertung der Tropfenform bezüglich seiner Höhe und Breite schwierig. Zudem wurden keine reproduzierbaren Ergebnisse erhalten. Vergleicht man die Tropfenform für die drei verschiedenen Proben nach einer Minute miteinander, ist ebenfalls kein eindeutiger Unterschied zu erkennen. Der reine Wassertropfen (hier nicht dargestellt) wird zwar durch das Aufspreiten deformiert, jedoch ist zwischen den drei Lösungen kein signifikanter Unterschied festzustellen.

Zusätzlich zu diesen Schwierigkeiten wurden auch Inhomogenitäten an der Tropfenoberfläche beobachtet. Die nächste Abbildung zeigt dies exemplarisch für eine reine Nanopartikel Suspensionen, tritt aber auch bei Mischungen mit OTCIS auf.

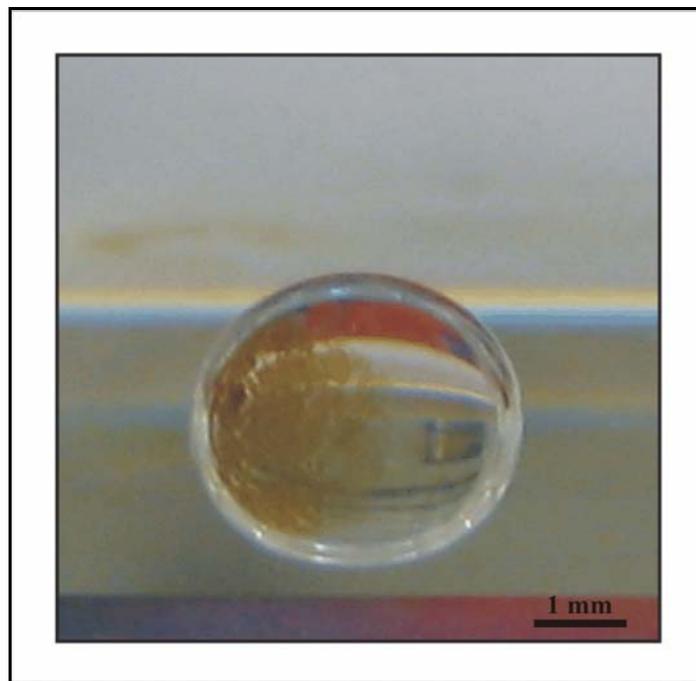


Abbildung 174: Foto eines liegenden Wassertropfens mit inhomogener Verteilung magnetischen Materials auf dessen Oberfläche. Aufgespreitet wurden $2 \times 2 \mu\text{L}$ des reinen Ferrofluids (Probe III mit $c(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 7\text{g/L}$).

Erklären lässt sich dies damit, dass sich nach dem Verdunsten des Lösungsmittels makroskopische Aggregate (sowohl des Polysiloxannetzwerkes, als auch der Nanopartikel) bilden. Dies zeigt sich nicht nur an liegenden Tropfen, sondern ist auch bei hängenden Tropfen zu beobachten (siehe Abbildung 175).

5.2.4.7 Untersuchungen an magnetischen Feldern

Die Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften der Ferrofluid/Polymer Kompositschichten konnte nur qualitativ durchgeführt werden, da im Rahmen dieser Arbeit keine Möglichkeit bestand, eine Magnetisierungskurve der Nanopartikel bzw. der Nanopartikel-Komposite aufzunehmen.

Bezogen auf die in Abschnitt 5.2.4.1 durchgeführten Untersuchungen konnte durch rein optische Beobachtungen keine Veränderung der magnetischen Eigenschaften der Ferrofluide durch die Wirkung der Polysiloxane festgestellt werden.

Bezogen auf die Erzeugung schaltbarer Membranen muss jedoch gesagt werden, dass die einsetzbaren Konzentrationen der magnetischen Partikel in dem zweidimensionalen Polymernetzwerk sehr gering waren. Somit war es mit den zur Verfügung stehenden Magnetfeldern (max. ca. 400m T) schwer, eine deutlich sichtbare Deformation zu erreichen. Abbildung 175 zeigt beispielhaft die Deformation eines hängenden Tropfens in einem inhomogenen Magnetfeld. Aufgespreitet wurden 2 μL eines Ferrofluids in Chloroform ($c(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 7\text{g/}$), wobei kein OTCIS eingesetzt wurde.

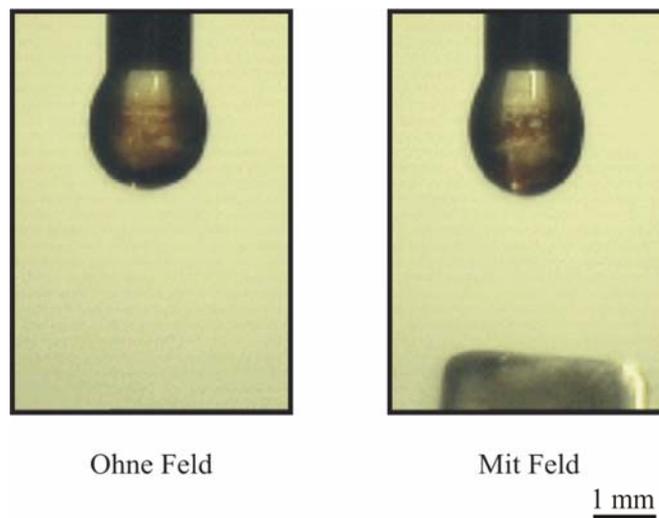


Abbildung 175: Einfluss eines inhomogenen Magnetfeldes (ca. 200 mT) auf die Form eines hängenden Tropfens. Tropfenphase: Wasser. Äußere Phase: Luft. Aufgespreitet wurden 3x2 μL des reinen Ferrofluids (Probe III mit $c(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 7\text{g/L}$).

In dem rechten Bild der Abbildung 175 ist der verwendete Dauermagnet unterhalb des Tropfens zu erkennen. Die Deformation erfolgte vertikal nach unten und wird umso stärker je geringer der Abstand zwischen Magnet und Tropfen ist. Wurde anstelle des reinen Ferrofluids (Probe IV) eine Mischung mit OTCIS verwendet, wurde keine Deformation mehr beobachtet.

Durch die sich ausbildende Polymerhülle um den Wassertropfen waren die magnetischen Kräfte nicht mehr stark genug, um eine sichtbare Deformation zu erreichen.

Neben der schon angesprochenen inhomogenen Verteilung der jeweiligen Polymer- bzw. Nanopartikel-Schichten auf gekrümmten Oberflächen war es zudem der apparative Aufbau, der es unmöglich machte reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Ein Problem war die geringe Menge an Substanz (Ferrofluid und Monomer) die aufgespreitet werden musste, damit es nicht zu einem Abreißen des Tropfens kam. Dies machte die Kontrolle der Oberflächenkonzentration nahezu unmöglich. Das zweite Problem war die Erzeugung ausreichend starker Magnetfelder, um eine messbare Deformation der Tropfen bzw. Kapseln zu erreichen. Die zur Verfügung stehenden Elektromagneten konnten die notwendige Magnetfeldstärke nicht erreichen, so dass ein Dauermagnet manuell an den Tropfen herangeführt werden musste (siehe Abbildung 175). Dies brachte jedoch erhebliche Probleme bei der Reproduzierbarkeit.

Untersuchungen zur Deformation an ebenen Grenzflächen brachten einige apparative Vereinfachungen und durch die Möglichkeit der Kompression (siehe Abschnitt 3.3.1), konnte eine höhere und homogenere Verteilung der Nanopartikel erreicht werden. Dennoch waren wir auch hierbei nicht in der Lage, mit den zur Verfügung stehenden Magnetfeldern, eine ausreichende starke Deformation sichtbar zu machen.

5.2.4.8 Zusammenfassung der Ergebnisse

Bei der Kombination beider Komponenten (Fe_3O_4 Nanopartikel und OTCIS Moleküle) kommt es zu Wechselwirkungen zwischen beiden Komponenten.

- Der hydrodynamische Durchmesser der Nanopartikel (gemessen mit der DLS) steigt durch die Zugabe der Silanmoleküle.
- Durch die geeignete Wahl der Konzentrationsverhältnisse ($c_{\text{OTCIS}}/c_{\text{Magn.}}$) lassen sich Suspensionen mit gezielter Partikelgröße herstellen, die dann für mehrere Monate relativ stabil sind.
- Bei zu hoher Monomerkonzentration kann es zu einer Destabilisierung der Ferrofluide kommen.
- Die optischen Eigenschaften der Nanopartikel werden ebenfalls durch die Zugabe der Silanmoleküle beeinflusst.

Die Fähigkeit des Monomers (OTCIS) zur Netzwerkbildung bleibt trotz der magnetischen Nanopartikel erhalten.

- Die rheologischen Eigenschaften des Polysiloxannetzwerkes werden durch die Nanopartikel (im untersuchten Konzentrationsbereich) nur unwesentlich beeinflusst.

Es lassen sich zweidimensionale, ultradünne Filme unterschiedlicher Mischungsverhältnisse beider Komponenten erzeugen.

- Es zeigte sich ein stetiger Übergang im Verlauf der Kompressionsisotherme für verschiedene Mischungsverhältnisse.
- Auf einer ebenen Wasseroberfläche scheint eine homogene Verteilung vorzuliegen.
- Es lassen sich LB-Schichten dieser ultradünnen Filme erzeugen.
- AFM-Aufnahmen zeigen eine strukturelle Veränderung des Mischfilms (Kompositschicht), im Vergleich zu den Strukturen der beiden Einzelkomponenten.

Die Netzwerkbildung an der Wasser/Luft Grenzfläche ist an gekrümmten Oberflächen nicht reproduzierbar.

- Die aufgespreitete Menge der jeweiligen Lösungen ist bei der kleinen Tropfenoberfläche und einem schnell verdampfenden Lösungsmittel schwer zu quantifizieren und zu reproduzieren.
- Es bilden sich Inhomogenitäten auf der Tropfenoberfläche, sowohl bei den beiden Einzelkomponenten, als auch bei deren Mischungen.
- Bei liegendem Tropfen sind die Einflüsse der Trägeroberflächen und das Verdunsten des Wassers stärker als die Einflüsse der Netzwerkbildung bzw. der Adsorption der grenzflächenaktiven Stoffe (Silanole, Fettsäuren, Nanopartikel).
- Bei hängendem Tropfen kommt es leicht zu einem Abfallen des Tropfens.

Der Einfluss äußerer Magnetfelder auf die Mischfilme an der Grenzfläche Wasser/Luft ist nur schwer zu untersuchen und benötigt starke Magnetfelder.

- Es zeigte sich kein Einfluss eines äußeren Magnetfeldes auf das Verhalten der Filme im Hinblick auf die rheologischen Eigenschaften, den Kompressionsisothermen, oder den Strukturen in LB-Schichten (AFM).
- Eine Deformation an liegenden und hängenden Kapseln konnte nur mit starken Magnetfeldern (ab ca. 200 mT) erreicht werden. Da dafür nur Dauermagneten eingesetzt werden konnten, waren die Resultate schwer zu quantifizieren und zu reproduzieren.

5.2.5 Strategie 3: Kristallisation magnetischer Partikel unter einem Polysiloxan- netzwerk

Gemäß der Reaktionsgleichung aus Kapitel 4.2.4, erfolgt die Kristallisation von Magnetit (Fe_3O_4) aus einer wässrigen Lösung von Eisen(II)- und Eisen(III)chlorid, unter der Einwirkung einer Base. In diesem Teil der Arbeit wurde untersucht, inwieweit die Bildung magnetischer Kristallite unterhalb eines Polysiloxannetzwerkes realisiert werden kann. Dazu wurde ein Polysiloxanetzwerk auf einer entsprechenden Eisenchloridlösung hergestellt. Anschließend wurde der Raum über der Grenzschicht mit Ammoniakgas (NH_3) befüllt. In Abbildung 176 ist das Prinzip schematisch dargestellt.

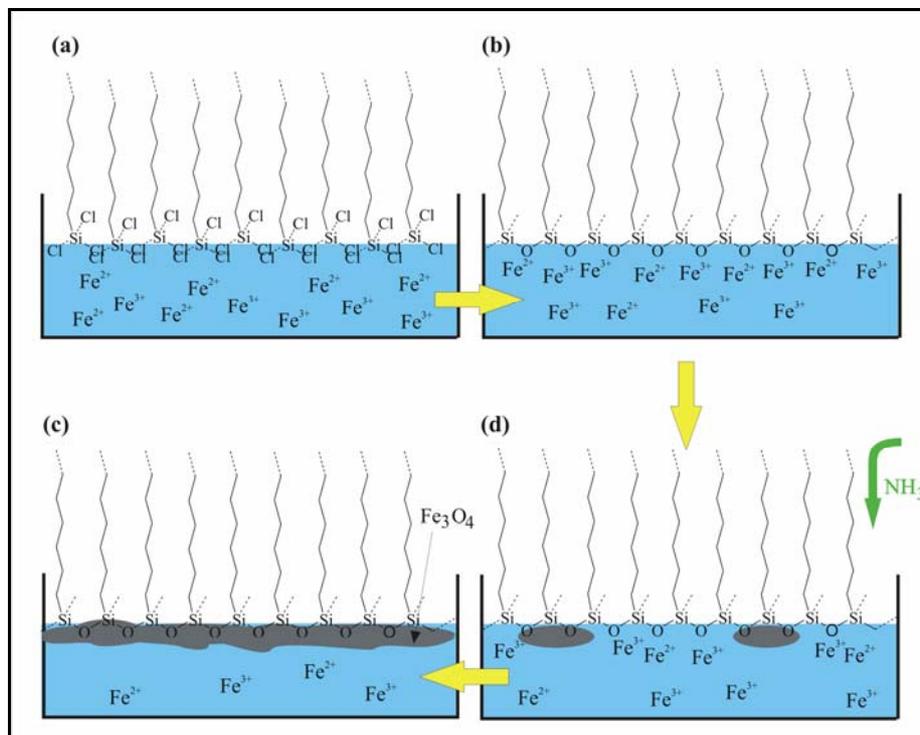


Abbildung 176: Schematische Darstellung der Kristallisation von Magnetit unterhalb eines Polysiloxanetzwerkes. (a) Aufspreiten des Monomers; (b) Polymerisation und Anreicherung der Eisenionen; (c) Bildung erster Kristallisationskeime; (d) Wachsen dieser Keime bis zu einer geschlossenen Schicht.

Zwei wichtige Annahmen in diesem Schema sollten die Kristallisation unterhalb der Polymermembran begünstigen. Zum einen müsste es aufgrund der negativen Partialladung der Polymerschicht zu einer Anreicherung der Eisenionen unterhalb dieser Schicht kommen. Zum anderen sollten die Ammoniakkonzentration und damit auch der pH-Wert an der Grenzschicht am größten sein.

Die Methode bietet zudem die Möglichkeit, das Fortschreiten der Kristallisation durch die Entfernung des Ammoniaks aus dem Gasraum zu kontrollieren.

Ausgehend von den Konzentrationsangaben bei der Synthese nach Khalafalla [233] wurden die Eisenchloridlösungen entsprechend unseren Anforderungen verdünnt. Die jeweiligen Konzentrationen sind in Tabelle 18 zusammengefasst.

Tabelle 18: Untersuchte wässrige Eisenchloridlösungen.

Konzentration [mol/L]		Verdünnung gegenüber [233]	Proben Nr.
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		
0,6038	0,8878	1/2	A
0,3019	0,4439	1/4	B
0,1501	0,2220	1/8	C
0,0755	0,1110	1/16	D
0,0377	0,0555	1/32	E
0,0189	0,0278	1/64	F
0,0094	0,0139	1/128	G

Die benötigte Menge Ammoniakgas (NH_3) im Gasraum wurde durch eine entsprechende Menge Ammoniaklösung (3,5%ig) bereitgestellt, die in den Proberaum gegeben wurde. In den durchgeführten rheologischen Messungen wurde die jeweilige Menge an Ammoniak im Gasraum durch die Befeuchtung einer Abdeckung erzeugt.

Die Bestimmung der NH_3 -Konzentration erfolgte mit Hilfe von Dräger-Diffusionsröhrchen (ISO 9001). Dabei ist wichtig, dass die jeweiligen Bedingungen (Mengen und Konzentration an Ammoniaklösung, Volumen des Proberaums, Art der Verteilung der Ammoniaklösung, Menge an restlicher wässriger Phase im Proberaum, Temperatur usw.) bei den Bestimmungen der NH_3 Menge in Vergleichsexperimenten mit denen in den entsprechenden Kristallisationsversuchen weitestgehend übereinstimmen.

5.2.5.1 Scherrheologische Messungen

Die Bildung einer Magnetitschicht unterhalb eines Polysiloxannetzwerkes sollte die rheologischen Eigenschaften des Netzwerkes beeinflussen. Um dies zu untersuchen, wurden rheologische Messungen an der Grenzfläche durchgeführt, während die Kristallisation durch die Zugabe von Ammoniakgas eingeleitet wurde.

Die Kristallisation hängt von einer Reihe von Parametern ab. Dazu zählen die Ammoniakkonzentration im Gasraum, die Konzentration der Eisenionen in der wässrigen Lösung, die Dicke des Polymernetzwerkes (d.h. die Konzentration an OTCIS in der aufgespreiteten Ether-Phase), sowie die Reaktionsdauer. Aufgrund der Ergebnisse von Kapitel 5.2.1 wurden alle nachfolgenden Messungen mit 1 ml einer Monomerkonzentration von 0,1 mmol/L in tert.-Butylmethylether durchgeführt. Vor der Zugabe des Ammoniaks wurde die vollständige Bildung des Polysiloxannetzwerkes abgewartet und mittels eines Oszillationszeittests bei $\omega = 1$ rad/s und $\gamma = 0,025$ % kontrolliert. Erst nach Beendigung der Polymerisation wurde dann die Wirkung des Ammoniaks mit den gleichen Messeinstellungen (d.h. Oszillationszeittest bei $\omega = 1$ rad/s und $\gamma = 0,025$ %) untersucht. Dadurch konnte auch der Einfluss der Eisen(II)- und Eisen(III)chloride auf die Grenzflächenpolymerisation bestimmt werden. Dies ist in der Abbildung 177 dargestellt.

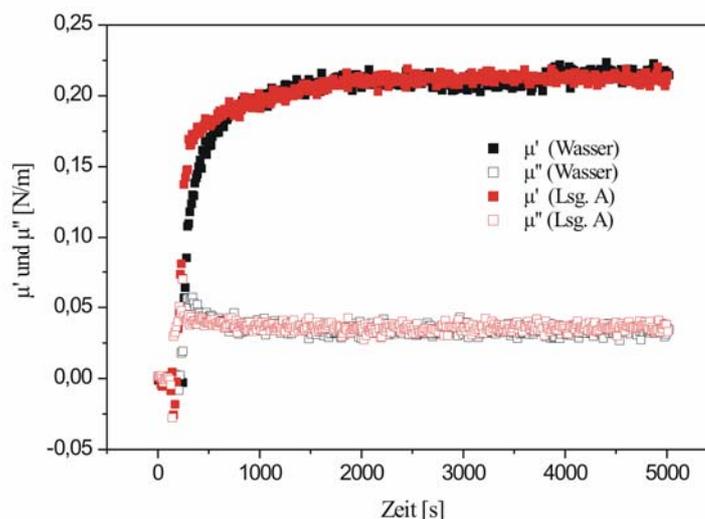


Abbildung 177: Oszillationszeittest bei $\omega = 1$ rad/s und $\gamma = 0,025$ %. Einfluss von Eisen (II)- und Eisen (III)-Ionen auf die Netzbildung von OTCIS ($c = 0,1$ mmol/L, $V = 100$ μ L) an der Phasengrenze Luft/Wasser. Der zweidimensionale Speichermodul μ' und Verlustmodul μ'' als Funktion der Reaktionszeit t .

Die Eisen(II)- und Eisen(III)ionen haben ohne die Zugabe von Ammoniak, selbst bei der höchsten verwendeten Konzentration (Probe A), keinen merklichen Einfluss auf die Grenzflächenpolymerisation.

Sowohl der Speicher- (μ'), als auch der Verlustmodul (μ'') werden weder in Bezug auf den erreichten Plateauwert, noch in Bezug auf den zeitlichen Verlauf der Kurven von den Ionen beeinflusst.

Der Einfluss von Ammoniak auf das rheologische Verhalten (μ' und μ'') ist in der nachfolgenden Abbildung gezeigt.

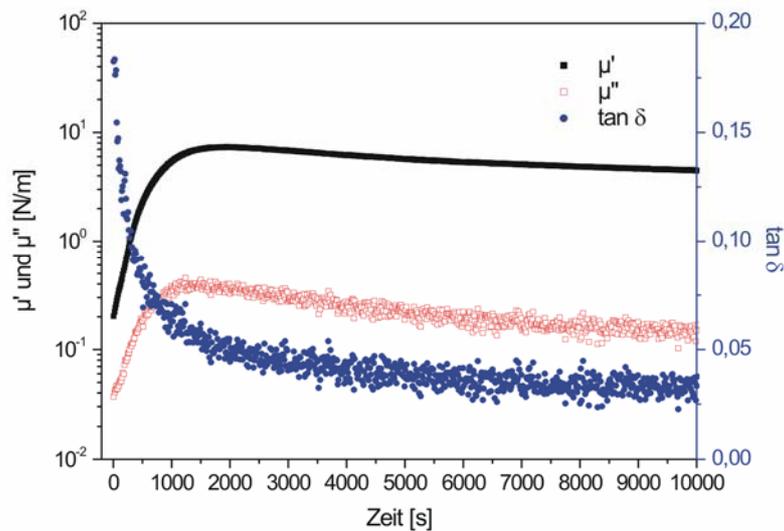


Abbildung 178: Einfluss von Ammoniak (ca. 700 ppm) auf die rheologischen Eigenschaften des OTCIS-Netzwerkes ($c = 0,1 \text{ mmol/L}$) an der Phasengrenze Luft/Eisenchloridlösung B. Der zweidimensionale Speichermodul μ' und Verlustmodul μ'' als Funktion der Reaktionszeit t .

Durch die Wirkung des Ammoniaks kommt es zu einem Anstieg beider Moduln, wobei der Speichermodul (μ') sehr viel stärker ansteigt als der Verlustmodul μ'' . Dies lässt darauf schließen, dass die Kristallisation von Magnetit unterhalb und eventuell auch innerhalb der Polymerschicht zu einer Verfestigung der Polymerschicht führt, wobei die elastischen Eigenschaften des Netzwerkes deutlich zunehmen. Die Zunahme des elastischen Anteils der Polysiloxan-Magnetit-Schicht kann noch deutlicher durch die Abnahme von $\tan \delta$ festgestellt werden. Der $\tan \delta$ verläuft von anfänglich 0,18 bis zu einem Plateauwert von 0,03-0,04, was auf eine deutliche Zunahme der elastischen Eigenschaften durch die Kristallisation unterhalb des Netzwerkes hinweist.

Anfänglich gab es große Probleme bei der Reproduzierbarkeit der Methode, da die tatsächliche Ammoniakkonzentration innerhalb der Messzelle nur schwer gleich bleibend eingestellt werden konnte. Wie jedoch Abbildung 179 zu entnehmen ist, konnte nach einiger Optimierung der Einfluss von Ammoniak relativ gut reproduziert werden.

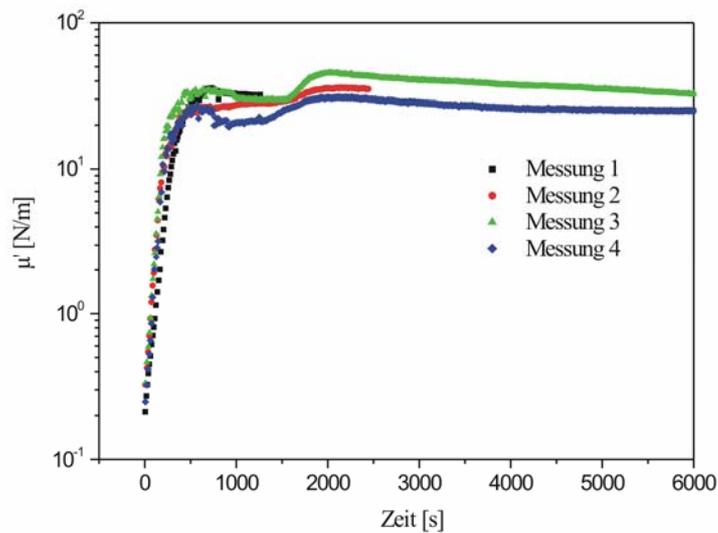


Abbildung 179: Einfluss von Ammoniak (ca. 1200 ppm) auf die rheologischen Eigenschaften des OTCIS-Netzwerkes ($c = 0,1 \text{ mmol/L}$) an der Phasengrenze Luft/wässrige Lösung B. Der zweidimensionale Speichermodul μ' und Verlustmodul μ'' als Funktion der Reaktionszeit t für verschiedene Messungen.

Die nachfolgende Abbildung 180 zeigt nun den Einfluss verschiedener Ammoniakkonzentrationen auf das rheologische Verhalten des ausgebildeten Polysiloxannetzwerkes.

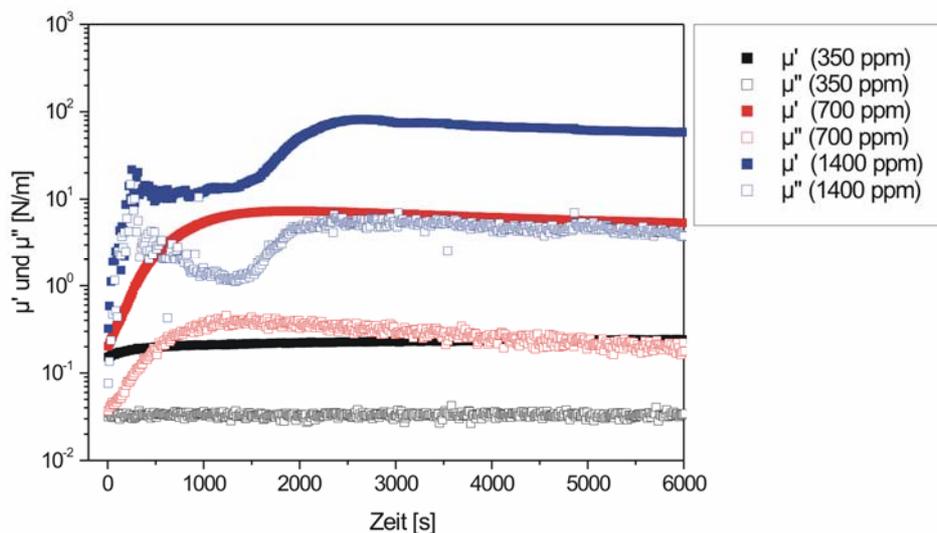


Abbildung 180: Einfluss unterschiedlicher Ammoniakkonzentrationen auf die rheologischen Eigenschaften des OTCIS-Netzwerkes ($c = 0,1 \text{ mmol/L}$) an der Phasengrenze Luft/Eisenchloridlösung B. Der zweidimensionale Speichermodul μ' und Verlustmodul μ'' als Funktion der Reaktionszeit t .

Wie schon weiter oben beschrieben, kommt es durch die Kristallisation zu einem Anstieg des Speicher- und Verlustmoduls.

Wie zu erwarten steigt der Wert des resultierenden Anstiegs mit steigender Ammoniakkonzentration an. Aus Gründen der besseren Übersicht sind die entsprechenden $\tan \delta$ Werte nicht mit aufgeführt (siehe Anhang A 19), aber auch sie zeigen, dass der elastische Anteil für alle drei Ammoniakkonzentrationen im Verlaufe der Kristallisation weiter zunimmt. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde in allen nachfolgenden Untersuchungen eine Ammoniakkonzentration von ca. 1200 ppm verwendet.

Nun war die Frage, ob der Anstieg der Speichermoduln tatsächlich durch die Bildung der Magnetitkristalle verursacht wird, oder ob allein die Base aufgrund ihrer katalytischen Wirkung die Polykondensationsreaktion und dadurch die Netzwerkeigenschaften beeinflusst. Dies wurde an einem Polymernetzwerk auf reinem Wasser untersucht (siehe Abbildung 181).

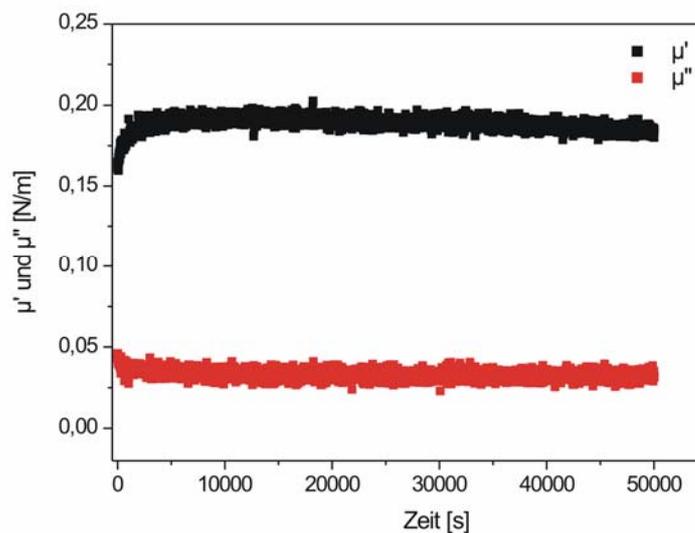


Abbildung 181: Einfluss von Ammoniak (ca. 3600 ppm) auf die rheologischen Eigenschaften des OTCIS-Netzwerkes ($c = 0,1$ mmol/L) an der Phasengrenze Luft/Wasser ohne Kristallisation von Magnetit. Der zweidimensionale Speichermodul μ' und Verlustmodul μ'' als Funktion der Reaktionszeit t .

Es zeigte sich selbst bei sehr hoher Ammoniakkonzentration kaum eine Veränderung des Speicher- und Verlustmoduls. Dabei sollte noch einmal daran erinnert werden, dass die Wirkung des Ammoniaks wie in allen Experimenten, auf ein zuvor ausgebildetes Netzwerk untersucht wurde. Deshalb war die Polymerisation vor Beginn der obigen Messung schon weitestgehend beendet was erklärt, warum kein Effekt der Base mehr beobachtet werden konnte.

Die deutliche Wirkung des Ammoniaks bei der Verwendung wässriger Eisenchloridlösungen ist somit ausschließlich auf die Kristallisation von Magnetit unterhalb des chemischen Netzwerkes zurückzuführen.

Optische Untersuchungen der Membran nach Beendigung der Messungen zeigen, dass die Schicht bei mechanischem Druck sehr stabil aber auch spröde ist (Abbildung 182). Beim Aufbrechen der Schicht bleiben, relativ große Stücke erhalten, die ein festkörperartiges Verhalten zeigen.

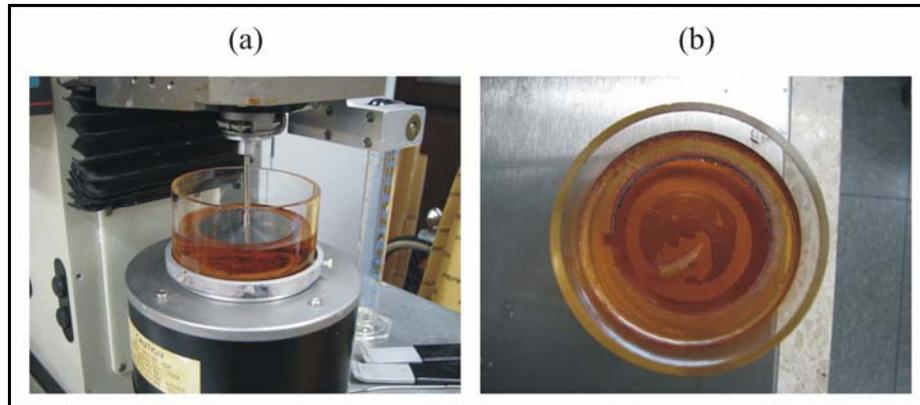


Abbildung 182: Foto der Apparatur (a) und der ausgebildeten Polymer/Magnetit Schicht (b, von oben). Die Aufnahmen wurden nach 6000 sec eines Oszillationszeittests (siehe Abbildung 180) erstellt und zeigen das Polysiloxannetzwerk mit darunter gebildeten Kristallen (vermutlich Magnetit). Verwendet wurde die Probe C, eine Konzentration des Monomers (OTCIS) von 0,1 mmol/L und eine Ammoniak Konzentration von ca. 1200 ppm.

An Abbildung 182b ist deutlich ein Stück der Polymer/Kristall Kompositschicht zu erkennen. Dass die Kristallisation tatsächlich bevorzugt an der Oberfläche stattfindet, zeigt noch einmal eindrucksvoll eine vergrößerte Aufnahme einer solchen Schicht, die jedoch bei höherer Ammoniakkonzentration hergestellt wurde (siehe dazu auch Abschnitt 5.2.5.3).

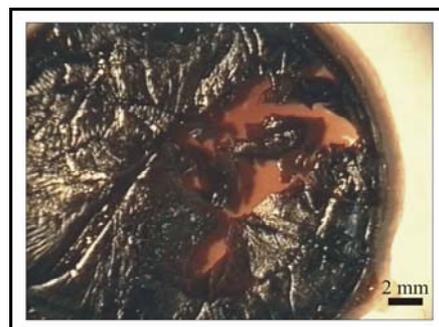


Abbildung 183: Vergrößerte Darstellung einer Polymer/Magnetitschicht. Verwendet wurde die Probe B, eine Konzentration des Monomers (OTCIS) von 0,1 mmol/L und eine Ammoniak Konzentration von ca. 3600 ppm.

Es ist eine geschlossene, tiefschwarze Schicht aus Polymer- und Magnetitkristallen zu erkennen, die sich an der Oberfläche gebildet hat. Eine Kristallisation in der darunter liegenden Bulkphase wird weitestgehend verhindert. Lediglich eine geringe Veränderung der Farbe (von hellgelb zu orange) deutet daraufhin, dass auch in der Bulkphase die Kristallisation begonnen hat.

In Abbildung 184 ist nun der Einfluss der Eisenchlorid-Konzentrationen dargestellt. Die Messungen begannen unmittelbar nach der Zugabe von Ammoniak (Konzentration im Gasraum ca. 1200 ppm).

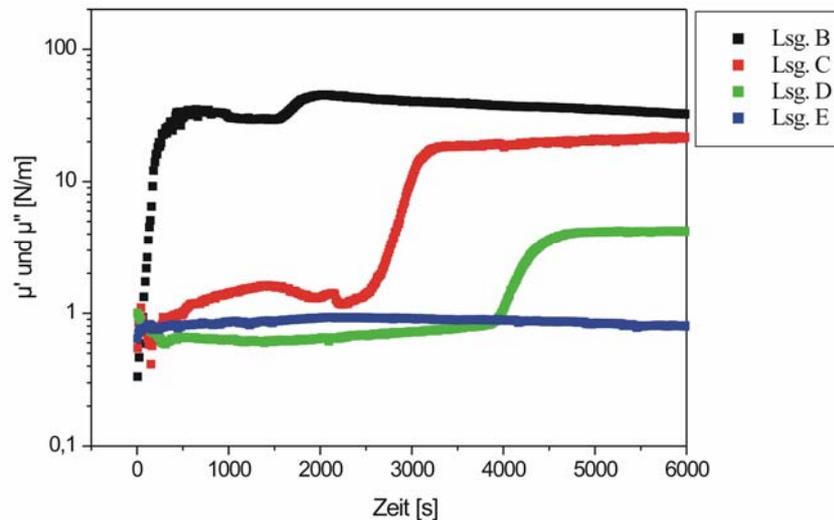


Abbildung 184: Einfluss von Ammoniak (ca. 1200 ppm) auf die rheologischen Eigenschaften des OTCIS-Netzwerkes ($c = 0,1 \text{ mmol/L}$) an der Phasengrenze Luft/wässrige Lösung. Der zweidimensionale Speichermodul μ' als Funktion der Reaktionszeit t für unterschiedliche Eisenchloridkonzentrationen. Die jeweiligen Konzentrationen sind Tabelle 18 zu entnehmen.

Der Einfluss der Kristallisation steigt mit steigender Konzentration an Eisenionen an. Zudem hat die Konzentration einen deutlichen Einfluss auf die zeitliche Komponente des Anstiegs. Bei hoher Konzentration (Lösung B) kommt es direkt nach Zugabe des Ammoniaks zu einem starken Anstieg des Speichermoduls (μ'). Mit geringer werdender Konzentration der Eisenionen findet der Anstieg von μ' immer später statt, was für eine verlangsamte Bildung der Magnetischicht spricht. Neben dem Zeitpunkt des Anstiegs ändert sich auch der Plateauwert und die Steigung von μ' (bis zum Erreichen des Plateaus) mit der Veränderung der Eisenionen Konzentration. Die verringerte Steigung von μ' mit zunehmender Verdünnung spricht für eine Verlangsamung des Kristallwachstums. Der mit fallender Eisenionen Konzentration geringer werdende Speichermodul (μ') lässt darauf schließen, dass die Magnetischicht dünner bzw. weniger dicht ist.

Die Resultate bestätigen somit, dass auch mit steigender Eisenchloridkonzentration die Kristallisation beschleunigt wird und im größeren Ausmaß stattfindet, was auch zu erwarten war.

5.2.5.2 Oberflächendruck π und Oberflächenpotential V

Eine weitere Methode die Kristallisation unterhalb des Polymernetzwerkes zu untersuchen, war die Bestimmung des Oberflächendrucks und Oberflächenpotentials. Zuerst wurde untersucht, welchen Einfluss die Eisenchlorid-Ionen auf die π/A Isotherme einer OTCIS Monoschicht haben. Dazu wurden neben Wasser, zwei verschiedene Konzentrationen der Eisenchloridlösung als Subphase für die OTCIS Monoschicht verwendet (Abbildung 185).

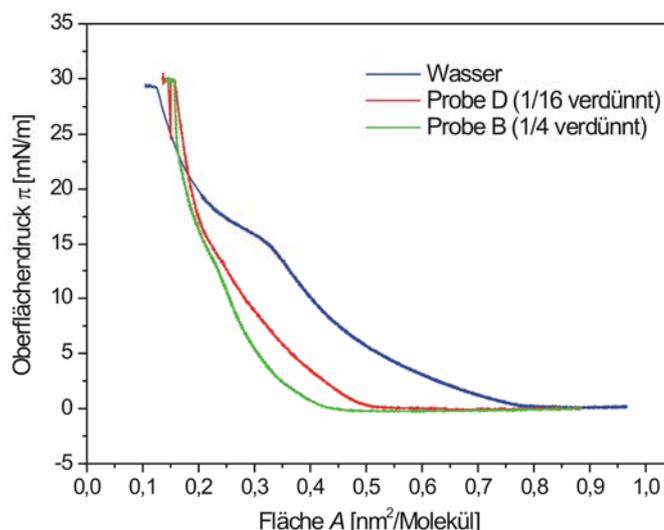


Abbildung 185: π/A Isothermen einer OTCIS-Monoschicht auf Wasser und Eisenchloridlösungen verschiedener Konzentration.

Mit steigender Ionen-Konzentration verringert sich die „Lift-off“-Fläche von ca. $0,80 \text{ nm}^2$ auf $0,35 \text{ nm}^2$ und die Isothermen verlaufen immer steiler. Dagegen ist der minimale Platzbedarf der Moleküle der Polymerschicht unabhängig von der Eisenchlorid-Konzentration. Dieses Verhalten kann mit den elektrostatischen Wechselwirkungen der Ionen mit den Kopfgruppen der Organosiloxamolekülen erklärt werden. Dadurch rücken die Monoschichtmoleküle näher zusammen, was die geringere „Lift-off“-Fläche und den steileren Verlauf der Isotherme erklärt.

Im Gegensatz zu ähnlichen Untersuchungen an Fettsäuren [272 , 273], oder Octadecyldimethyl(3-trimethoxysilylpropyl)ammoniumchlorid [13], zeigte sich bei dem OTCIS-Netzwerk keine Verringerung des Platzbedarfs durch den Einfluss der zwei- und dreiwertigen Ionen. Bei den Fettsäuren wird der Abstand der Moleküle durch die elektrostatische Abstoßung der Kopfgruppen bestimmt. Durch die Wechselwirkung der Kopfgruppen mit den Ionen der Subphase kann ein Teil der Kopfgruppenladung abgeschirmt werden, wodurch die Fettsäuremoleküle näher zusammenrücken können [272].

Der Effekt ist jedoch nicht ausschließlich auf elektrostatische Wechselwirkungen zurückzuführen, wie sich in Studien einwertige Ionen zeigte [274].

Bei den hier vorliegenden Polysiloxannetzwerken hingegen werden die Einzelmoleküle durch kovalente Bindungen verknüpft. Deren Abstand ist somit durch die Bindungslänge bestimmt und kann auch durch zusätzliche Ionen in der Subphase nicht weiter verringert werden. Dies erklärt den unveränderten Platzbedarf der Polysiloxanschicht in komprimierten Zustand.

Neben dem Einfluss der Ionen kann auch der veränderte pH-Wert der wässrigen Phase von Bedeutung sein. Durch die Eisenchloride erhält die wässrige Phase einen leicht sauren pH-Wert (für die in Abbildung 185 eingesetzten Lösungen wurde ein pH-Wert von 3,4 gemessen). Auf die säurekatalytische Beschleunigung der Polymerisation wurde schon an verschiedenen Stellen dieser Arbeit eingegangen (z.B. Kapitel 4.3.3), sodass die beobachteten Veränderungen in der π/A Isotherme des Monofilms auch mit der Veränderung des pH-Wertes zusammenhängen können.

Im nächsten Experiment sollte nun geprüft werden, welchen Einfluss die Kristallisation auf den Oberflächendruck bzw. das Oberflächenpotential hat. Dazu wurde über einer wässrigen Eisenchloridlösung eine komprimierte Polysiloxanschicht mit einem definiertem Oberflächendruck (30 mN/m) erzeugt. In dem Gasraum über der komprimierten Schicht wurde anschließend die Ammoniakatmosphäre erzeugt und der Verlauf des Oberflächendrucks und Oberflächenpotentials, in Abhängigkeit von der Zeit (π/t und V/t Isotherme) verfolgt.

Die Messungen der π/t Isotherme brachten keine auswertbaren Ergebnisse. Mit der Methode nach Wilhelmy (siehe Kapitel 3.1.1) konnte über den gesamten Kristallisationsprozess keine signifikante Veränderung des Oberflächendrucks festgestellt werden. Lediglich die Streuung der Werte nahm stark zu. Ursache war wahrscheinlich das festkörperartige Verhalten der Polymerschicht. Während der Kompression kommt es quasi zu einer Einpolymerisation der Wilhelmy-Platte (Filterpapier). Die anschließende Kristallisation unterhalb der Polymerschicht, hatte somit keinen Einfluss mehr auf die Kraft die auf die Wilhelmy-Platte wirkt, wodurch sich auch der angezeigte Oberflächendruck nicht mehr änderte.

Zur Ermittlung der V/t Isotherme wurde die zeitliche Veränderung des Oberflächenpotentials unmittelbar nach Zugabe des Ammoniaks aufgezeichnet. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abbildung 186 zu sehen.

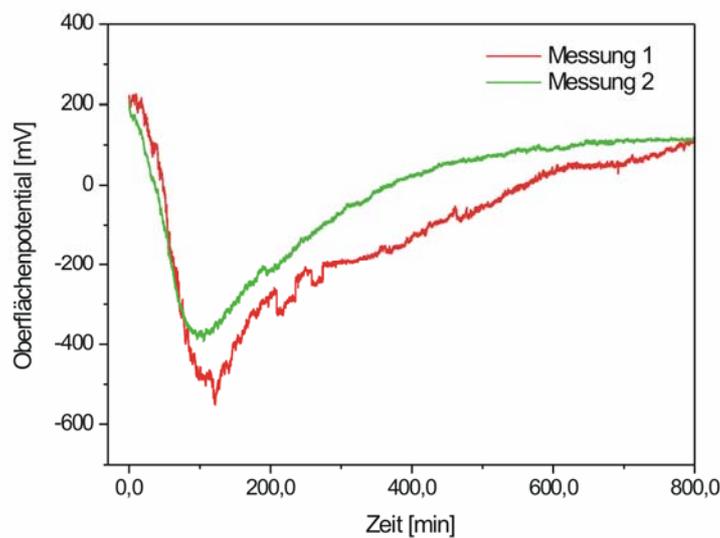


Abbildung 186: Änderung des Oberflächenpotentials in Abhängigkeit von der Zeit während der Kristallisation von Magnetit unterhalb einer Polysiloxanschicht. Dargestellt sind die V/t Isothermen zweier Messungen auf Probe D; Der Oberflächendruck der Polysiloxanschicht war 30 mN/m. Die Menge an NH_3 im Gasraum war ca. 1000 ppm.

Die V/t Kurven zeigen für zwei verschiedene Messungen einen ähnlichen Verlauf. Der Anfangswert des Oberflächenpotentials (ca. +200 mV) wird durch die komprimierte Polysiloxanschicht verursacht. Unmittelbar nach der Zugabe des Ammoniaks in den Gasraum kommt es zu einem starken Abfall des Oberflächenpotentials und es werden Werte bis zu -550 mV erreicht. Die Abnahme des Oberflächenpotentials könnte mit der Anreicherung der positiven Eisenionen (und natürlich auch der Chlorid-Anionen) unterhalb der Monoschicht zusammenhängen. Dies würde zu einer inhomogenen Verteilung der Ionen in der Bulkphase führen, wodurch sich eventuell das effektive Dipolmoment zwischen beiden Kondensatorplatten umkehrt. Warum es jedoch erst nach der Zugabe des Ammoniaks zu einer Anreicherung von Ionen an die Grenzfläche kommen sollte, kann nicht abschließend geklärt werden. Vermutlich kommt es durch die basische Wirkung des Ammoniaks zu einer Verstärkung der negativen Ladungen (bzw. Partialladungen) in der Polysiloxanschicht.

Nach ca. 1,5 h kommt es zu einem langsamen Anstieg des Oberflächenpotentials und nach ca. 16 Stunden wird wieder ein Potential von +100 mV erreicht. Die geringe Geschwindigkeit des Potentialanstiegs spricht dafür, dass die ablaufende Kristallisation die Ursache für diesen Anstieg ist.

5.2.5.3 Mikroskopische Untersuchungen

Wie schon weiter oben gezeigt wurde, führt die Kristallisation von Magnetit zu einer leicht erkennbaren Schwarzfärbung, zuerst der Grenzfläche, dann aber auch der ganzen Bulkphase. Somit liefert schon die optische Beobachtung, mittels einer herkömmlichen Videokamera viele Informationen über die Kristallisationsgeschwindigkeit und den Kristallisationsgrad. Zudem konnte so der Einfluss der verschiedenen Parameter (Ionen-, Ammoniak- und OTCIS-Konzentration) auf einfache Weise untersucht werden. Mikroskopische Aufnahmen (VEM, und BAM) der erzeugten Schichten sollten darüber hinaus Informationen über deren Struktur liefern.

- Aufnahmen mit der Video-Kamera

In dieser Versuchsreihe wurde die Kristallisation anhand der Verdunkelung der Eisenchloridlösungen auf einem Objektträger verfolgt. Die Proben wurden dabei mittels einer Digitalkamera im Auflichtverfahren von oben beobachtet. Die NH_3 -Konzentration im Versuchsvolumen betrug für alle Messungen ca. 1100 ppm. Die zeitabhängige Kristallisation wurde simultan an drei verschiedenen Eisenkonzentrationen untersucht.

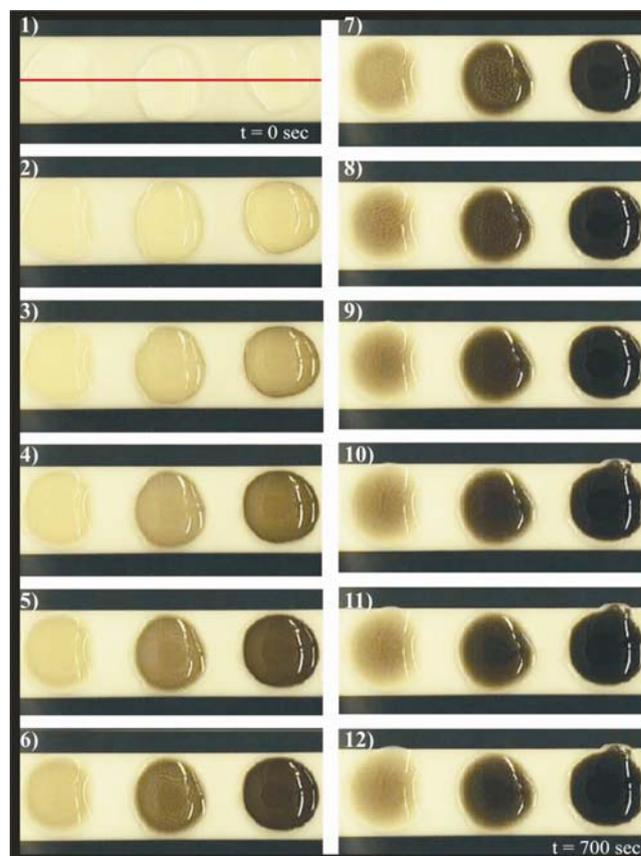


Abbildung 187: Optische Aufnahmen zur zeitabhängigen Kristallisation von Magnetit aus drei verschiedenen Eisenchloridlösungen durch das Einbringen von Ammoniak (1100ppm). Dargestellt sind von links nach rechts, die Proben C, D und E ohne ein Polysiloxannetzwerk auf der Flüssigkeitsoberfläche.

In Abbildung 187 ist die zeitlich zunehmende Verdunkelung der Eisenchloridlösungen deutlich zu erkennen. Somit kann die fortschreitende Kristallisation des Magnetits durch die Wirkung des Ammoniakgases deutlich beobachtet werden.

Die Eisenchlorid-Konzentration hat dabei einen sehr großen Einfluss, sowohl auf die Geschwindigkeit der Kristallisation, als auch auf das Ausmaß der Kristallisation über die Messzeit (z.B. nach 700 sec). Um dies zu quantifizieren werden die Graustufen der Bilder entlang einer horizontalen Achse (rote Linie) ausgewertet. Um dabei einen sinnvollen Vergleich zwischen verschiedenen Konzentrationen zu ermöglichen, ist es entscheidend, dass die Kameraeinstellungen (z.B. Vergrößerung und Helligkeit) nicht verändert werden. Die Abbildung 188 zeigt den zeitlichen Graustufenverlauf für die Messungen der drei oben gezeigten Konzentrationen.

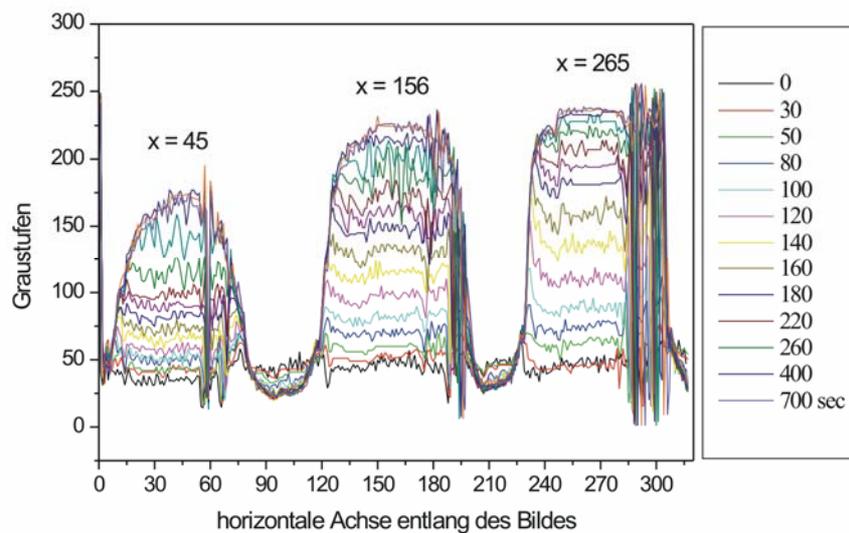


Abbildung 188: Darstellung der Graustufen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Die Graustufen ergeben sich aus der Graustufenanalyse entlang einer festgelegten Linie (siehe Abbildung 187). Als Datenquelle dienen die Bilder in der Abbildung 187 und zusätzliche nicht aufgeführte Bilder dieser Messreihe.

Aus diesem Graustufenverlauf ist nun die Berechnung der Graustufen-Zunahme für jede der drei Konzentrationen in Abhängigkeit von der Zeit möglich. Dazu wurden die Graustufenwerte im Zentrum jedes Tropfens gegen die Zeit aufgetragen (Abbildung 189).

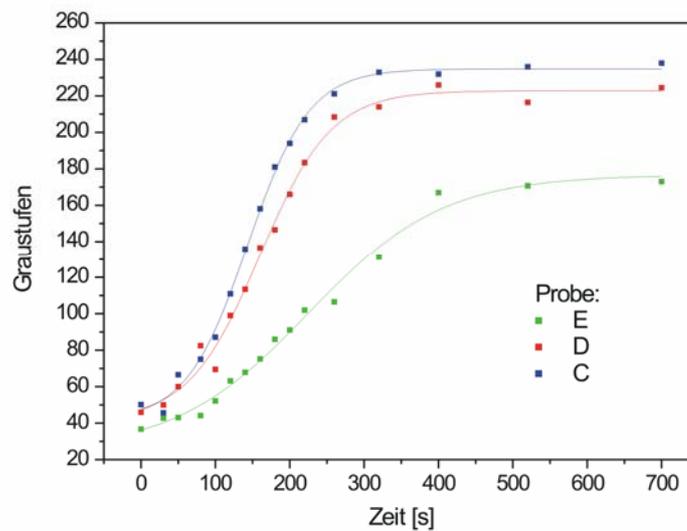


Abbildung 189: Anstieg der Graustufen in Abhängigkeit von der Zeit für drei verschiedene Eisenchlorid-Konzentrationen, ohne Polymerfilm auf der Flüssigkeitsoberfläche.

Es ist deutlich zu erkennen, dass der Graustufenwert mit steigender Eisenchlorid-Konzentration schneller ansteigt und sich auch schneller ein Plateau ausbildet.

Darüber hinaus ist der maximal erreichbare Graustufenwert bei der geringsten Konzentration deutlich geringer als bei den beiden anderen Konzentrationen. Demnach ist die Kristallisation so gering, dass keine vollständige Kristallisation mehr erreicht wird. Die beiden hohen Konzentrationen Probe C und D zeigen nahezu den gleichen maximalen Graustufenwert. Dies hängt damit zusammen, dass mit der optischen Erkennung der Graustufen ab einer gewissen Schwarzfärbung der weitere Verlauf der Kristallisation nicht mehr unterschieden werden kann. Es könnte jedoch möglich sein, dass aus der Steigung der Graustufenkurve (als Maß für die Kristallisationsgeschwindigkeit) Unterschiede zwischen den Konzentrationen erkennbar werden. Darauf wird im weiteren Verlauf dieses Abschnittes noch eingegangen.

Nun wurde geprüft welchen Einfluss ein Polysiloxannetzwerk auf die Kristallisation hat. Dazu wurde das Monomer (OTCIS) auf die jeweilige wässrige Phase aufgespreitet und 15 min zwecks Polymerisation gewartet. Die Oberflächenkonzentration betrug, wenn nicht anders angegeben, ca. 3 Moleküle/nm², was einem Oberflächendruck von ca. 20 mN/m entspricht. In Abbildung 190 ist der zeitliche Anstieg der Graustufen wiederum für die Proben E, C und D dargestellt, wobei nun die drei Flüssigkeiten mit dem OTCIS Film belegt sind. Zum besseren Vergleich sind zusätzlich noch die jeweiligen Messungen aus Abbildung 189 (ohne OTCIS) mit aufgeführt.

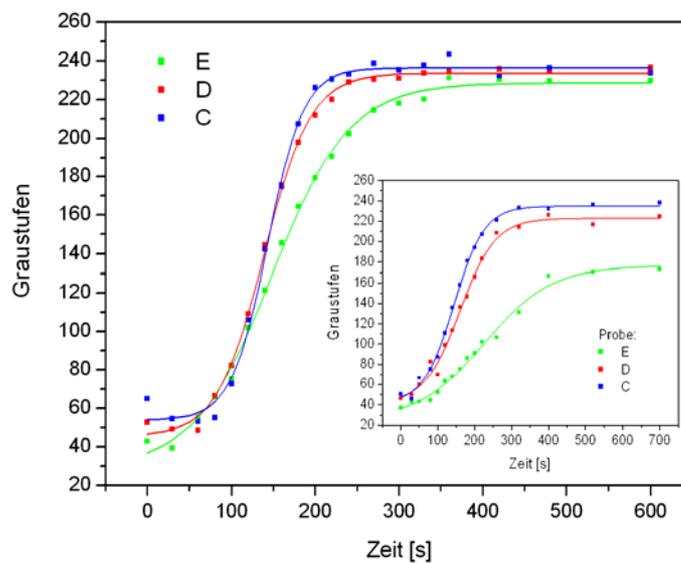


Abbildung 190: Anstieg der Graustufen in Abhängigkeit von der Zeit für drei verschiedene Eisenchloridkonzentrationen. Der Polymerfilm auf der Flüssigkeitsoberfläche hat eine Oberflächenbelegung von ca. 3 Molekülen/nm² (entspricht einem Oberflächendruck von ca. 20 mN/m). Das kleine Diagramm dient zum Vergleich und entspricht der Abbildung 189.

Scheinbar wird der Anstieg der Kurven durch die Polymerschicht gering verzögert (um ca. 50 Sekunden). Diese Verzögerung ist für alle drei Konzentrationen im Rahmen der Messungenauigkeiten gleich. Dies stützt die Vermutung, dass die Polymerschicht ein Eindringen des Ammoniaks in die wässrige Phase verlangsamt.

Im weiteren Reaktionsverlauf kommt es zu einem deutlich steileren Anstieg der Graustufen gegenüber dem Verlauf ohne einen Polymerfilm auf der Flüssigkeitsoberfläche. Darüber hinaus ist der Einfluss der Ionenkonzentration deutlich geringer und alle Kurven verlaufen sehr ähnlich und auf einem ähnlich hohen Graustufen-Niveau. Dies kann mit der Anreicherung der Eisenionen an die Polymerschicht und damit auch in die Nähe der Wasser/Luft (mit NH₃) Grenzschicht erklärt werden. Durch die Erhöhung der lokalen Konzentration erhöht sich die Kristallisationsgeschwindigkeit. Gleichzeitig wird der Einfluss der Bulkkonzentration verringert, da sich die Ionen durch die Polysiloxanschicht vermehrt an der Grenzfläche anlagern. Die beobachteten Effekte sind zwar relativ gering, aber aufgrund der guten Reproduzierbarkeit und der Übereinstimmung bei verschiedenen Konzentrationen durchaus signifikant.

Neben den drei bisher vorgestellten Konzentrationen wurden die Messungen auch für höhere Eisenchlorid-Konzentration wiederholt und die entsprechenden zeitlichen Graustufenverläufe sind in der Abbildung 191 zusammengefasst.

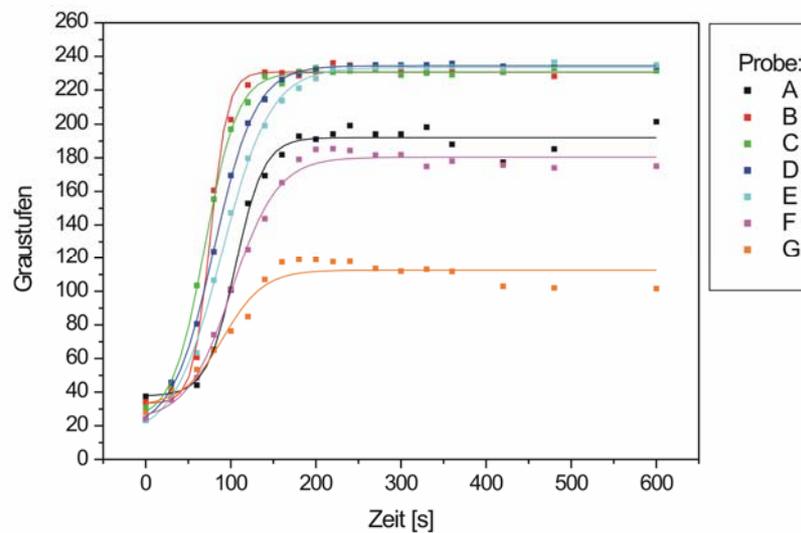


Abbildung 191: Anstieg der Graustufen in Abhängigkeit von der Zeit für sieben verschiedene Eisenchloridkonzentrationen. Der Polymerfilm auf der Flüssigkeitsoberfläche hat eine Oberflächenbelegung von ca. 3 Molekülen/nm² (entspricht einem Oberflächendruck von ca. 20 mN/m).

Für sehr geringe Konzentrationen Probe G und F stellt sich die maximal erreichbare Graustufe nicht mehr ein. Dies bedeutet, dass bei zu niedrigen Konzentrationen an Eisenionen keine vollständige Kristallisation mehr möglich ist. Darauf wurde schon eingegangen.

In dem Konzentrationsbereich bis Probe E steigt der Grad der Kristallisation mit steigender Konzentration nahezu linear an (siehe Anhang A 20). Anschließend gibt es einen gewissen Bereich in dem wie schon angesprochen, der Wert der maximalen Graustufe nahezu unabhängig von der Eisenchloridkonzentration ist. Überraschenderweise nimmt die maximal erreichte Graustufe und damit der Grad der Kristallisation bei sehr hohen Konzentrationen (Probe A) wieder ab. Erklärt werden kann dies mit einem geringer werdenden pH-Wert mit steigender Eisenchloridkonzentration. Somit reicht die Menge Ammoniakgas nicht mehr für eine vollständige Kristallisation aus. Wird die Ammoniakkonzentration erhöht, findet auch bei der Probe A eine vollständige Kristallisation statt. Jedoch ist dann die Differenzierung der anderen Proben kaum noch möglich.

Neben dem Plateauwert gibt es noch zwei weitere Charakteristika in den Graustufenverläufen. Dieses ist einerseits die Zeit bis zum jeweiligen Plateauwert und zum anderen die maximale Steigung der Kurven. Beide Eigenschaften können als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit angesehen werden. Da zudem beide auch die gleiche Konzentrationsabhängigkeit zeigen, wurde zur Auswertung die Steigung der jeweiligen Kurven verwendet. Abbildung 192 zeigt nun die erhaltene Steigung gegen die jeweilige Konzentration (bzw. gegen den Probennahme) aufgetragen.

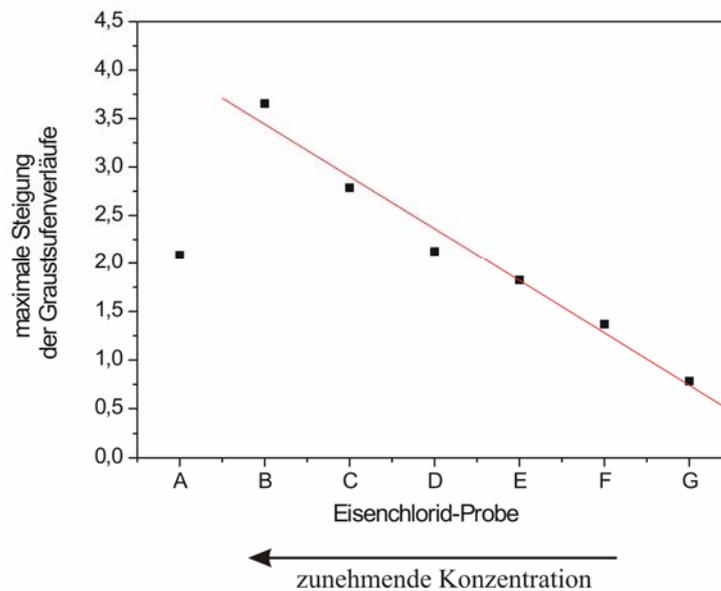


Abbildung 192: Einfluss der Konzentration (siehe dazu die Tabelle 18) auf die Kristallisationsgeschwindigkeit. Als Maß für die Kristallisationsgeschwindigkeit diente hier die maximale Steigung der gemessenen Graustufenverläufe aus der Abbildung 191.

Die maximale Steigung der Graustufenkurve erhöht sich linear mit steigender Konzentration der Eisenionen. Dies spricht dafür, dass auch die Kristallisationsgeschwindigkeit linear mit der Eisenionenkonzentration zunimmt. Einzige Ausnahme bildet wiederum die höchste Konzentration (Probe A), bei der die Kristallisationsgeschwindigkeit wieder abnimmt.

- Aufnahmen mit dem BAM

Um die Bildung erster Kristallite aufzuklären ist die Brewsterwinkel-Mikroskopie (BAM) prinzipiell eine geeignete Methode. Der Vorteil der BAM ist ihre große Empfindlichkeit gegenüber sehr geringe Veränderungen im Brechungsindex der Flüssigkeitsoberfläche. Folglich sollten wir so in der Lage sein, die Bildung erster Mikrokristallite nachzuweisen und deren Wachstum zu studieren. Die hohe Empfindlichkeit der Methode ist jedoch auch ihr größter Nachteil. Da schon sehr geringe Brechungsindex-Unterschiede ein deutliches Signal hervorrufen, führen größere Unterschiede, wie sie durch die anorganischen Kristallite ausgelöst werden, schnell zu einer Überblendung des Detektors. In der nachfolgenden Abbildung sind beispielhaft BAM-Bilder einer sich bildenden Kristallschicht, unter einer Polysiloxanmembran dargestellt. Dazu wurde eine Polysiloxanschicht mit einem Oberflächendruck von 20 mN/m auf einer Eisenchloridlösung hergestellt (zur π/A Isotherme siehe Abbildung 185) und anschließend in dem umgebenen Gasraum eine Ammoniakatmosphäre erzeugt.

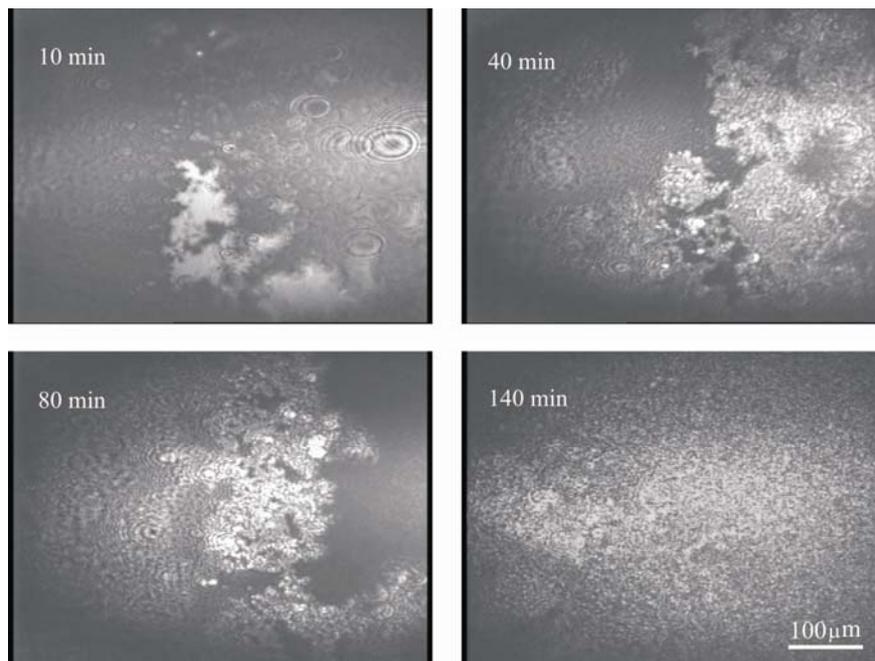


Abbildung 193: Zeitliche Veränderung der Oberfläche während der Kristallisation unterhalb eines Polysiloxannetzwerkes. $c(\text{OTClS}) = 0,1 \text{ mmol/L}$, $\pi = 30 \text{ mN/m}$, Probe C, Ammoniakkonzentration wurde nicht bestimmt.

Anhand der BAM Aufnahmen sind die sich bildenden Kristallite zu erkennen. Dabei sind zu Beginn der Kristallisation zwar deutliche Unterschiede zur Kristallisation an der reinen wässrigen Oberfläche, d.h. ohne Polysiloxanschicht, zu erkennen (siehe Anhang A 21). Die Bildqualität der Aufnahmen nimmt jedoch mit zunehmender Kristallisationsdauer immer mehr ab und gegen Ende der Messungen ist kein Unterschied zwischen der Kristallisation mit und ohne Polymerschicht zu erkennen. Neben der schlechten Bildqualität durch die zu starken Reflexionen der Magnetitkristallite traten auch technische Probleme bei der Verwendung des Ammoniaks auf. So musste apparatebedingt der gesamte Messraum des BAM mit einer ausreichend großen Menge (ca. 1200 ppm) Ammoniak gefüllt werden. Da bei einer dauerhaften Einwirkung eine Beschädigung der Bauteile nicht ausgeschlossen werden konnte, wurde auf weitere Untersuchungen mit der BAM verzichtet.

- Aufnahmen mit dem VEM

Am Ende dieses Kapitels möchte ich noch einige Aufnahmen der Polymer/Magnetit Schicht vorstellen, die mit Hilfe der VEM entstanden sind. Sie geben einen Eindruck von der Struktur der gebildeten Schichten. Hergestellt wurden diese Schichten direkt in der Vertiefung eines Objektträgers, durch Aufspreiten einer geringen Menge Monomerlösung, auf eine Eisenchloridlösung. Anschließend wurde die Kristallisation eingeleitet.

Der Nachteil dieser Prozedur ist, dass sowohl die Herstellung der Polymermembran, als auch die anschließende Kristallisation sehr schwer zu reproduzieren ist.

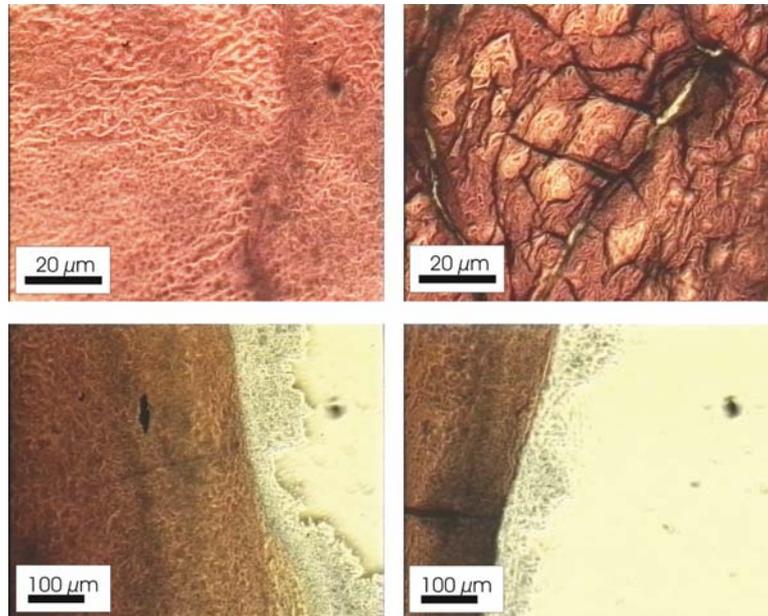


Abbildung 194: Mikroskopische Aufnahmen einer Polysiloxanmembran oberhalb einer wässrigen Lösung mit kristallisiertem Magnetit.

Die beiden oberen Aufnahmen der Abbildung 194 zeigen eine zerklüftete Struktur der Polymer/Magnetit Schicht mit vielen Rissen und Unebenheiten. Das Erscheinungsbild kommt jedoch teilweise durch die geringe Tiefenschärfe des Mikroskops zustande, wodurch erhöhte Strukturen nicht mehr scharf abgebildet werden. Ursache für die starke Rauigkeit kann die Bildung des chemischen Netzwerkes sein, welches unter den hier gewählten Bedingungen^{xxxviii} nur schwer als homogene Schicht herzustellen war. Einen größeren Effekt wird wahrscheinlich aber die Kristallisation haben, da sie zu einer Versteifung des Netzwerkes führt (siehe rheologische Ergebnisse) und so zur Bildung von Rissen und Unebenheiten beiträgt. Die beiden unteren Bilder zeigen noch einmal die Polysiloxanschicht, sowohl oberhalb der sich gebildeten Magnetitschicht, als auch auf dem umgebenen Glasträger. Beim Spreiten der OTCIS-Lösung wurde jedoch teilweise die umgebende Glasschicht mitbenetzt und somit bildete sich auch dort das Polysiloxannetzwerk. Diese Kante, wo ein Übergang von der Magnetitschicht (braun) zum Glasträger (farblos) stattfindet, ist in den Aufnahmen deutlich zu erkennen.

^{xxxviii} Eine Kompression der Schicht, wie in einem Langmuir Trog, ist nicht möglich. Die Oberflächenkonzentration musste deshalb allein durch das Auftropfen der Lösung erreicht werden.

5.2.5.4 Einfluss eines äußeren Magnetfeldes

Abbildung 195 zeigt die Deformation einer Polymer/Magnetit Schicht bei der Annäherung eines Dauermagneten. Die an der Probe wirkende Magnetfeldstärke ergibt sich aus der Stärke des Feldes direkt am Magneten und dessen Abstand von der Oberfläche^{xxxix}.

Die Stärke der Deformation ist somit ebenfalls sehr stark vom Abstand des Dauermagneten abhängig. Dabei konnte der Abstand h zwischen Dauermagnet und Probenoberfläche direkt an einem skalierten Stativ abgelesen werden.

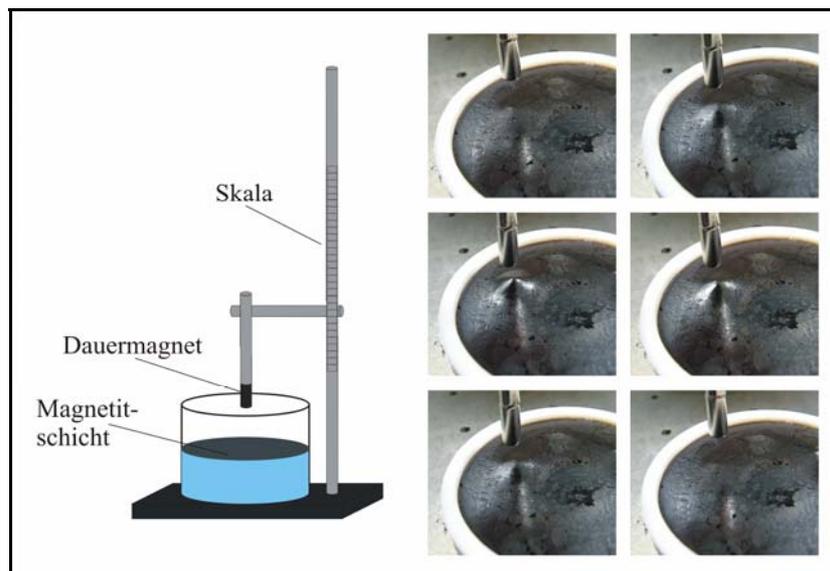


Abbildung 195: Reversible Deformation einer durch Kristallisation gebildete Polymer/Magnetit Schicht durch die Wirkung eines äußeren magnetischen Feldes. $c(\text{OTCIS}) = 0,1 \text{ mmol/L}$, $\pi = \text{ca. } 30 \text{ mN/m}$, Probe C, Ammoniakkonzentration = ca. 1200 ppm.

Trotz der sehr großen Deformation zeigte sich zwischen dem ersten und dem letzten Bild keine Veränderung der Schicht (wie z.B. Risse), was auf einen reversiblen Vorgang schließen lässt. Wird die Feldstärke durch die Annäherung des Magneten an die Schicht weiter erhöht, findet eine Zerstörung der Schicht und ein plötzlicher Sprung des magnetischen Materials an den Dauermagneten statt. Dies ist in der nachfolgenden Abbildung dargestellt.



Abbildung 196: Bruch der Schicht und Anspringen der magnetischen Probe an den Dauermagneten

^{xxxix} Die Stärke des Magnetfeldes in Abhängigkeit vom Abstand wurde mit der Hall-Sonde gemessen und ist in Abbildung 50 (Kapitel 3.7.5) angegeben.

Das beobachtete Anspringen ist typisch für magnetische Flüssigkeiten und findet auch statt, wenn keine Polymermembran auf der Flüssigkeit gebildet wurde.

Ein systematischer Vergleich der notwendigen Magnetfeldstärken Tabelle 19 zeigt jedoch, dass die Polymermembran der Deformation und damit auch dem Anspringen der Flüssigkeit an den Magneten entgegenwirkt. Angegeben ist der Abstand zwischen dem Dauermagneten und der Grenzschicht, bei dem das magnetische Material anspringt. Verglichen werden verschiedene Konzentrationen an Eisen(II)- und Eisen(III)chlorid in der wässrigen Phase und verschiedene Konzentrationen des Polysiloxans bei jeweils gleicher Ammoniakkonzentration (1200 ppm).

Tabelle 19: Einfluss der Menge magnetischen Materials^{x1} und der Stabilität der Polysiloxanmembran^{x2} auf die Deformation einer Magnetit/OTCIS Schicht durch ein äußeres Magnetfeld. Dargestellt ist der jeweilige Abstand bei dem es zu einem Zerreißen der Oberfläche kommt.

		Abstand h bei dem es zum Anspringen der Flüssigkeit kommt [cm]	
Eisenchlorid-Probe	Γ (OTCIS) [Moleküle/nm²]	Ohne Polymerfilm	Mit Polymerfilm
A	3,8	2,5	1,9
B	3,8	2,0	1,4
C	3,8	1,3	0,85 ± 0,5
C	7,6	1,3	0,65 ± 0,5
C	15,2	1,3	0,45 ± 0,5

Diese Untersuchungen bestätigen eindeutig die Voraussagen. Eine höhere Konzentration an Eisenionen führt zu einer höheren Konzentration magnetischen Materials. Dadurch wirken stärkere magnetische Kräfte auf die Probe, wodurch die Schicht schon bei größerem Abstand zum Magneten anspringt.

Dagegen sorgt die erhöhte Konzentration an Monomer für die Bildung einer stabileren Polymermembran, was den Widerstand für eine Deformation erhöht. Dies hat zur Folge, dass der Magnet näher an die Grenzfläche herangeführt werden muss, bevor es zum Zerreißen des Grenzflächenfilms kommt.

^{x1} Bei gleichbleibender Ammoniakmenge (1200 ppm) ist dies eine Funktion der Eisenchloridkonzentration.

^{x2} Bei gleichbleibender Fläche und Reaktionszeit (3600 s) ist dies eine Funktion der aufgespreiteten Menge.

5.2.5.5 Zusammenfassung der Ergebnisse

In diesem Teil der Arbeit wurde das magnetische Material direkt unterhalb eines schon bestehenden Netzwerkes hergestellt. Dadurch konnte eine hohe Konzentration des magnetischen Materials erreicht werden, ohne zusätzliche Stoffe (z.B. Fettsäuren zur Stabilisierung) verwenden zu müssen. Zudem lieferten die Ergebnisse wertvolle Erkenntnisse für zukünftige Untersuchungen in Hinblick auf die Biomineralisierung von Magnetit unterhalb von schwerlöslichen Monofilmen.

Nachdem erste Test gezeigt hatten, dass eine Kristallisation von Magnetit unterhalb des Netzwerkes zu realisieren ist, war die erste Frage in wieweit die Kristallisation die rheologischen Eigenschaften des Polysiloxannetzwerkes beeinflussen.

- Ohne Ammoniak haben die Eisen- bzw. Chlorid-Ionen nahezu keinen Einfluss auf die Bildung und die Eigenschaften des Polysiloxannetzwerkes. Auch NH_3 alleine bewirkt keine Veränderung einer schon ausgebildeten Polymermembran.
- Die Kristallisation von Magnetit unter dem Netzwerk führt zu einer erheblichen Erhöhung der Stabilität der schon ausgebildeten Grenzschicht, wobei sich der elastische Anteil der Schicht erheblich erhöht.
- Die auftretende Vergrößerung des Speichermoduls ist sowohl abhängig von der Ammoniak Konzentration als auch von der Eisenionen Konzentration.

Im Anschluss daran wurde untersucht inwieweit die Kristallisation mit Hilfe des Oberflächendrucks π und des Oberflächenpotentials V charakterisiert werden kann.

- Auf die Kompressionsisotherme des Polysiloxannetzwerkes haben die Ionen den erwarteten Einfluss. Sie sorgen für eine stärkere Anziehung zwischen den Monomereinheiten und somit zu einem späteren Anstieg des Oberflächendrucks. Auf den Platzbedarf pro Monomermolekül im komprimierten Zustand haben die Ionen jedoch keinen Einfluss.
- Die Kristallisation unterhalb des komprimierten Netzwerkes bewirkt eine deutliche Änderung des Oberflächenpotentials, wobei wahrscheinlich mehrere Prozesse (Veränderungen an dem Polymernetzwerk, Veränderung des pH-Wertes, Veränderungen durch die Kristallisation) eine Rolle spielen. Für den Oberflächendruck konnte hingegen keine Veränderung festgestellt werden.

Optische Untersuchungen der Kristallisation lieferten viele Erkenntnisse über den Einfluss der verschiedenen Parameter (Eisenchloridkonzentration, Polysiloxannetzwerk) auf die Geschwindigkeit der Kristallisation

- Mit steigender Ionenkonzentration steigt sowohl die Geschwindigkeit, als auch der Grad der Kristallisation. Ab einer minimalen Eisenchloridkonzentration findet keine vollständige Kristallisation mehr statt.
- Durch das Polysiloxannetzwerk wird der Beginn der Kristallisation verzögert. Dies deutet darauf hin, dass die Diffusion des Ammoniakgases in die wässrige Phase durch das Polysiloxannetzwerk behindert wird.
- Die anschließende Kristallisation verläuft jedoch schneller, als wenn kein Netzwerk auf der Grenzfläche vorhanden ist. Zudem verringert sich der Einfluss der Bulkkonzentration der Eisenionen. Beides deutet auf eine Anreicherung der Ionen unterhalb der Polymermembran hin.

Zum Schluss wurden erste Untersuchungen zur Magnetfeld induzierten Deformierbarkeit der erzeugten Magnetit-Siloxanschichten durchgeführt.

- Prinzipiell ist die Deformation der Membran durch äußere Felder sowohl reversibel als auch irreversibel möglich.
- bei gleich bleibender Magnetfeldstärke ist die Stärke der Deformation proportional zur Menge des magnetischen Materials, sowie umgekehrt proportional zur Stabilität des Polysiloxannetzwerkes.

Wesentliches Ziel dieser Arbeit war es magnetisch schaltbare Membrane herzustellen, weswegen eine möglichst hohe Konzentration an magnetischem Material erreicht werden sollte. Die Ergebnisse zeigen das große Potential der direkten Kristallisation unter einem Polymernetzwerk. Das Ziel zukünftiger Arbeiten sollte sein, die durchgeführten Versuche zu optimieren und so eine möglichst dünne Schicht magnetischen Materials unterhalb des Netzwerkes zu erreichen, ohne dass dabei auch in der Bulkphase eine Kristallisation einsetzt. Dazu muss das Verhältnis von Eisenionen und Ammoniak optimiert werden. Unter Umständen ist es auch von Vorteil die Ammoniakatmosphäre nach gewünschter Reaktionsdauer zu entfernen.

Zudem ermutigen die Ergebnisse, Forschungen auf dem Gebiet der Biomineralisierung von ferromagnetischen Nanopartikeln durchzuführen. Die entwickelten Methoden zur Untersuchung dieser Schichten sollen dabei als Grundlage zur weiteren Verbesserung dienen.

6 Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigte sich mit molekularen Klammern und Pinzetten sowie magnetisch schaltbaren ultradünnen Polymernetzwerken. Dabei haben wir uns hauptsächlich auf das Verhalten dieser Systeme an flüssigen Grenzflächen konzentriert, wobei eine Vielzahl an Verfahren zum Einsatz kam. Zur Bestimmung der Grenzflächenspannung wurden im Wesentlichen die Wilhelmy Waage und die Konturenanalyse verwendet. Untersuchungen an der ebenen Wasser/Luft Grenzfläche erfolgten mit der Langmuir und Langmuir-Blodgett (LB) Technik, sowie der Brewsterwinkel-Mikroskopie (BAM) und der Kelvin-Sonde. Die rheologischen Messungen der Grenzflächenfilme wurden an einem Scherrheometer mit einer speziellen 2D Couette Geometrie, einem Torsionspendel und mit der Methode des oszillierenden Tropfens durchgeführt. Die eingesetzten magnetischen Nanopartikel (in Form von Ferrofluiden) wurden mit der Dynamischen Lichtstreuung (DLS), der Akustospektrometrie, sowie der Rasterkraft- und Rasterelektronenmikroskopie (AFM bzw. REM) charakterisiert.

6.1 Molekulare Klammern und Pinzetten als synthetische Rezeptoren an flüssigen und festen Grenzflächen

Die in der Arbeitsgruppe von Professor Klärner an der Universität Duisburg-Essen synthetisierten Klammern und Pinzetten eignen sich aufgrund ihrer rigiden Struktur und ihrer elektronischen Eigenschaften hervorragend als Rezeptoren für elektronenarme Aromate [179-181]. Der Prozess der molekularen Erkennung wurde bisher in organischen oder wässrigen Lösungsmitteln untersucht. Durch den Einbau polare Substituenten erhalten die molekularen Klammern und Pinzetten amphiphile Eigenschaften und bilden monomolekulare Filme an flüssigen Grenzflächen. Die molekularen Klammern und Pinzetten mit Phosphonat-Resten sind wasserlöslich und bilden Gibbs-Filme. Alle anderen hier untersuchten Rezeptoren sind schwer- bis gar nicht in Wasser löslich und bilden Langmuir-Filme auf der Wasseroberfläche aus.

Eine der wesentlichen Fragestellungen dieser Arbeit war nun, wie sich die molekularen Klammern und Pinzetten auf der Oberfläche orientieren und ob ihre Rezeptoreigenschaften auch an der Grenzfläche beibehalten werden. Wir konnten erstmals für eine Vielzahl unterschiedlicher Rezeptormoleküle bestätigen, dass sich die offene Seite der Kavität in Richtung der Luft orientiert.

Eines der wesentlichen Indizien für diese Orientierung, ist die sehr gute Übereinstimmung zwischen dem gemessenen Platzbedarf (aus π/A Isothermen) und der Struktur der Spacereinheit (Benzol oder Naphthalin) der Moleküle. Nachdem die Eigenschaften der reinen Klammern und Pinzetten an der Wasseroberfläche untersucht wurden, sollte geprüft werden, ob es zu einer Veränderung dieser Eigenschaften durch eine Gastkomplexierung kommt. Eine solche Veränderung konnte für die meisten der untersuchten Klammern nicht festgestellt werden. Lediglich für die Pinzette IIIa, die für das Gastmolekül (TCNB) die höchste Komplexbildungskonstante aufwies, zeigte sich die Komplexbildung in einer deutlichen Veränderung der untersuchten Eigenschaften. Neben einer veränderten π/A und V/A Isotherme, zeigt sich die Komplexbildung auch in einer veränderten Struktur in den BAM Aufnahmen. So wurde für den Komplex TCNB@IIIa eine optische Anisotropie innerhalb der Monoschicht beobachtet, nicht jedoch für die reine Pinzette.

Eine wichtige Voraussetzung für die Herstellung eines chemischen Sensors ist die Übertragung der Rezeptormoleküle auf einen festen Träger, sowie die Signalgebung für eine Wirt-Gast Wechselwirkung an dieser festen Oberfläche. Bezogen auf die hier untersuchten Klammern und Pinzetten bedeutet dies, dass die offene Seite der Kavität, auch nach der Übertragung auf einen festen Träger, noch frei zugänglich sein muss. Dies sollte gerade durch die oben beschriebene Orientierung der Moleküle auf der Wasseroberfläche und den Einsatz der LB-Technik möglich sein. Für die molekulare Pinzette (IIIa) konnten wir zeigen, dass eine LB-Übertragung möglich ist und sich geschlossene Schichten auf einem festen Träger herstellen lassen. Zudem gelang es uns mittels Fluoreszenzspektroskopie auch auf einem Glasträger eine eindeutige Unterscheidung zwischen dem reinen Rezeptor (IIIa) und dem entsprechenden Rezeptor-Gast Komplex (TCNB@IIIa) zu erreichen. Das dabei auftretende Signal stimmt sehr gut mit entsprechenden Resultaten in Chloroform überein, ist sehr intensiv und zudem charakteristisch für die Komplexbildung von TCNB. Dies ist ein wichtiges Resultat für eine zukünftige Online-Signalerfassung der Komplexbildung an festen Trägern.

Aufgrund der amphiphilen Eigenschaften der Klammern und Pinzetten sollten diese grenzflächenaktiv sein, und die Ober- bzw. Grenzflächenspannung herabsetzen. In dieser Arbeit konnte die Grenzflächenaktivität erstmals nachgewiesen werden und wurde an einer Reihe von Klammern und Pinzetten systematisch untersucht. Dabei zeigte sich ein starker Einfluss verschiedener polarer Substituenten, wobei eine quantitative Übereinstimmung mit den entsprechenden HLB-Werten beobachtet wurde.

In diesem Zusammenhang war die Bestimmung des konzentrationsabhängigen Verhaltens der Oberflächenspannung von großem Interesse. Die erhaltenen Resultate lieferten erste Anhaltspunkte für das Auftreten von mizellaren Aggregaten. Welche Form diese Aggregate haben ist zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht geklärt. Zudem fehlt noch ein zweifelsfreier Nachweis der Aggregate mit weiteren Methoden, so dass zum jetzigen Zeitpunkt lediglich Indizien für eine solche Aggregatbildung bei hohen Konzentrationen vorliegen.

Neben den wasserunlöslichen Klammern und Pinzetten wurden in wenigen Untersuchungen auch wasserlösliche Klammern (mit Phosphonat-Resten) untersucht. Diese zeigten ebenfalls eine deutliche Grenzflächenaktivität. Eines der wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchung war, dass die Grenzflächenspannung durch Komplexierung eines wasserlöslichen Gastmoleküls beeinflusst wurde. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass die Messung aufgrund der geringen Menge zur Verfügung stehenden Substanz nur einmal durchgeführt werden konnte, also noch nicht als gesichert angesehen werden kann. Falls sich in zukünftigen Untersuchungen dieses Verhalten bestätigen sollte, bietet sich jedoch so eine weitere sehr einfache Möglichkeit die Komplexierung biologisch relevante Moleküle zu untersuchen. Zudem könnte auch eine mögliche Komplexierung wasserunlöslicher Moleküle an der Phasengrenze Wasser/Öl durch die Änderung der Grenzflächenspannung detektierbar werden.

6.2 Ferrofluide und Polysiloxane

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Herstellung und Charakterisierung von Nanopartikel/Polymer-Komposite an Grenzflächen. Dabei lag ein Hauptaugenmerk auf der Beurteilung der rheologischen Eigenschaften des Netzwerkes und wie diese Eigenschaften durch die magnetischen Partikel beeinflusst werden. Eines der Anwendungsgebiete solcher Systeme könnten magnetisch schaltbare Kapseln sein, die ihre Inhaltsstoffe gezielt (an einem bestimmten Ort und zu einer bestimmten Zeit) freisetzen.

Aufgrund der Ergebnisse vorherigen Arbeiten [13, 32] wurde Octadecyltrichlorsilan zur Herstellung ultradünner Netzwerke an der Wasser/Luft bzw. Wasser/Öl Grenzfläche verwendet und diese mit magnetischen Nanopartikeln (in Form von Ferrofluiden) kombiniert. Die Charakterisierung der reinen Polysiloxane bestätigte die Resultate vorheriger Arbeiten [13] sehr gut. Zudem konnten erstmals neue Verfahren zur Charakterisierung eingesetzt werden. Die daraus erhaltenen Informationen erweiterten das Wissen über die Abläufe bei der Grenzflächenpolymerisation.

So lieferten Untersuchungen am Torsionspendel Informationen über die Anfänge der Netzbildung. Messungen des Kontaktwinkels liegender Kapseln auf einer hydrophilen Unterlage brachten interessante Resultate zur Stabilität der Kapselhülle. Durch die systematische Untersuchung mit unterschiedlichen Polymerisierungsgraden konnte erstmals eine Korrelation der Kapselstabilität mit rheologischen Parametern an ebenen Filmen hergestellt werden.

In Bezug auf die Partikelgröße der Nanopartikel konnten die Literaturangaben [232-234] im Wesentlichen bestätigt werden. Je nach Lösungsmittel wurde mit der dynamische Lichtstreuung ein hydrodynamischer Durchmesser von 20 – 80 nm erhalten, wobei in allen Fällen eine enge monodisperse Verteilung erreicht wurde. Dabei zeigte sich eine sehr gute Stabilität der eingesetzten Suspensionen, sowohl gegen Temperatur- als auch gegen Konzentrationsveränderung.

In Untersuchungen an flüssigen Grenzflächen zeigten wässrige Ferrofluide eine starke konzentrationsabhängige Abnahme der Oberflächenspannung im Vergleich zu reinem Wasser. Ursache ist jedoch ausschließlich die, zur Stabilisierung der Nanopartikel, eingesetzte Fettsäure, die sich an der Oberfläche anreichert. Dies wird durch Messungen an elektrostatisch stabilisierten Ferrofluide bestätigt, die keine Abnahme der Grenzflächenspannung zeigten.

Wasserunlösliche Ferrofluide konnten erfolgreich auf der Wasseroberfläche aufgespreitet und komprimiert werden. So ließen sich geschlossene Monolagen der Nanopartikel herstellen und mittels LB-Technik auf einer festen Unterlage übertragen. Untersucht wurden diese Schichten anschließend mit der AFM und es zeigte sich eine gute Korrelation des Bedeckungsgrades mit dem Oberflächendruck bei der LB-Übertragung.

In magnetischen Feldern zeigte sich, dass eine Anordnung der Nanopartikel entlang der Feldlinien möglich ist. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels ließen sich so stabile Aggregate der Nanopartikel herstellen, die nur wenige hundert Nanometer dick sind, aber eine Länge von mehreren Mikrometern haben. Ein weiteres eher zufällig erhaltenes Resultat bezieht sich auf die Bildung so genannter Rosensweigstacheln. Wir konnten erstmals zeigen, dass sich nach dem Verdampfen des Lösungsmittels eine innere Struktur der Stacheln nachweisen lässt. So zeigten mikroskopische Untersuchungen am Boden der Stacheln eine spiralförmige Verteilung der magnetischen Nanopartikel auf dem festen Träger.

6.3 Magnetisch schaltbare Polysiloxannetzwerke

Wie schon angesprochen war es Aufgabe dieser Arbeit verschiedene Ansätze für die Herstellung schlagbarer Polymermembranen und Kapseln zu entwickeln und zu bewerten. Zur Herstellung der schaltbaren Polymere wurden drei verschiedene Strategien eingesetzt und auf ihre Vor- und Nachteile hin untersucht.

In der ersten Strategie wurde, aufbauend auf den Ergebnissen meiner Diplomarbeit [32], versucht das Netzwerk an der Grenzfläche zu einem wässrigen Ferrofluid auszubilden. Dabei zeigte sich in zahlreichen rheologischen Untersuchungen, anhand des Verlaufs von Speicher- und Verlustmodul, dass die Netzwerkbildung durch die magnetischen Partikel nicht beeinflusst wird. Lediglich bei der Verwendung von Ferrofluiden mit stabilisierenden Fettsäuren kam es zu einer Verzögerung der Netzwerkbildung, da die an der Grenzfläche adsorbierte Fettsäure die Adsorption der Silanmonomere behindert. Bei sehr hohen Fettsäurekonzentrationen wurden zudem auch die rheologischen Eigenschaften des fertig ausgebildeten Netzwerkes negativ beeinflusst, was sich im Wesentlichen in einer Verringerung des Speichermoduls zeigte.

Durch die Bildung einer ultradünnen Polysiloxanschicht auf einem elektrostatisch stabilisierten Ferrofluid konnten magnetische Nanokomposite erzeugt werden und diese auch erfolgreich auf einen festen Träger übertragen werden. Dies wurde durch AFM Aufnahmen und UV-Vis Spektren bestätigt, die mit ähnlichen Untersuchungen in der Literatur [268a] übereinstimmten. In Zukunft sollen Röntgenstreuexperimente wertvolle Informationen über die Kinetik der Nanopartikel Adsorption (unterhalb verschiedener Monoschichten), über eventuelle Fernordnungen innerhalb der Kompositschichten und zur Elektronendichteverteilung und Rauigkeit der Schichten liefern. Solche Messungen wurden teilweise schon durchgeführt, sind jedoch noch nicht vollständig ausgewertet.

Der Vorteil dieser ersten Strategie war die große Menge magnetischer Nanopartikel, die eingesetzt werden konnte. Dadurch konnte schon durch vergleichsweise geringe magnetische Flussdichten (ca. 20 mT) eine starke Deformation der Systeme (z.B. hängende oder liegende Kapseln) erreicht werden. Durch die Variation der Menge an magnetischen Material, sowie der Stabilität der Kapselhülle lassen sich, je nach möglichem Einsatzgebiet, verschiedene Kapseleigenschaften gezielt herstellen. Ist die Kapselwand relativ dünn ist eine reversible Deformation möglich. Bei dickeren und damit stabileren Kapselwänden konnten die Kapseln durch äußere Magnetfelder bewegt werden.

Ein großer Nachteil solcher gefüllten Kapseln ergibt sich jedoch bei einer kontrollierten Freisetzung von Wirkstoffen, da die Gefahr besteht, dass neben dem gewünschten Wirkstoff auch die Nanopartikel bzw. die sie stabilisierende Fettsäure freigesetzt werden. Dies könnte verhindert werden, wenn die magnetischen Nanopartikel ausschließlich innerhalb der Polymermembran einbaut werden. Damit beschäftigte sich die zweite Strategie.

Dazu wurden beide Komponenten (Nanopartikel und Monomer) in der organischen Phase gemischt. Zur Netzwerkbildung wurde diese Mischung dann in Kontakt mit der wässrigen Phase gebracht. Bereits in ersten Vorversuchen zeigte sich, dass hohe Konzentrationen des Monomers zu einer Destabilisierung der Ferrofluide führten. Untersuchungen mit der dynamischen Lichtstreuung zeigten, dass es ab einem gewissen Anteil des Monomers in einer Mischung beider Komponenten zu einem starken Anstieg des Partikeldurchmessers kommt. Durch systematische Variation der Konzentrationen konnte festgestellt werden, dass sich je nach Konzentrationsverhältniss ($c_{\text{OTCIS}}/c_{\text{Magn.}}$) unterschiedlich große Partikel erzeugen ließen, die, nach einer entsprechenden Wachstumsphase, über mehrere Wochen stabil waren. Ein Wachstum der Partikel von anfänglich ca. 20 nm auf am Ende mehr als 100 nm lässt vermuten, dass mehrere Nanopartikel innerhalb einer Polymermatrix eingebettet werden [270]. Dadurch sollte sowohl eine Stabilisierung der Nanopartikel als auch eine Funktionalisierung möglich werden, was interessante Anwendungen ermöglichen könnte.

Wir waren in der Lage an der ebenen Wasseroberfläche ultradünne Kompositfilme mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen beider Komponenten (Polymer und Nanopartikel) zu erzeugen. Makroskopisch schien eine homogene Verteilung der Nanopartikel vorzuliegen. AFM Aufnahmen, nach erfolgreicher LB-Übertragung, zeigten jedoch eine eher schaumartige Verteilung auf dem festen Träger. Die rheologische Untersuchungen (2D Couette) solcher Kompositfilme zeigten, dass die Netzwerkeigenschaften des Polysiloxans durch die Nanopartikel nur unwesentlich beeinflusst werden.

Im Gegensatz zu ebenen Oberflächen traten bei der Herstellung der Kompositschichten an gekrümmten Oberflächen erhebliche Schwierigkeiten auf. Bis zum jetzigen Zeitpunkt war es uns nicht möglich, eine homogene Verteilung der beiden Komponenten an gekrümmten Wasser/Luft Grenzflächen zu erzeugen.

Zudem muss gesagt werden, dass die Schaltbarkeit von Membranen und Kapseln mit dieser Strategie nur schwer zu realisieren war und zudem starke Magnetfelder ($> 200 \text{ mT}$) erforderte. Ursache dafür war die relativ geringe Konzentration an magnetischem Material innerhalb des Netzwerkes. Die Konzentration konnte jedoch nicht beliebig erhöht werden, da es wie schon angesprochen zur gegenseitigen Wechselwirkung der Einzelkomponenten kam.

Eventuelle Einsatzmöglichkeiten der hergestellten Schichten liegen somit eher bei der Datenspeicherung. In zukünftige Arbeiten zur Herstellung und Charakterisierung von Nanopartikelkomposite sollten zusätzliche Untersuchungsmethoden eingesetzt werden. Dazu zählt im Wesentlichen die Aufnahme von Magnetisierungskurven solcher LB-Schichten. Nur so lässt sich zweifelsfrei nachweisen, dass es sich bei den übertragenen Nanopartikeln tatsächlich um ferromagnetische Partikel handelt. Daneben würden weitere AFM-Messungen bei der Verbesserung der Übertragungsqualität und bei der Visualisierung der Verteilung der Nanopartikel innerhalb der organischen Schicht helfen.

In der dritten Strategie wurde untersucht, inwieweit die Bildung magnetischer Kristallite an der Unterseite eines Polysiloxannetzwerkes realisiert werden kann. Dazu wurde das Polysiloxannetzwerk auf einer entsprechenden Eisenchloridlösung hergestellt. Anschließend wurde der Raum über der Grenzschicht mit Ammoniakgas (NH_3) befüllt.

Nachdem erste Test gezeigt hatten, dass eine Kristallisation von Magnetit unterhalb des Netzwerkes zu realisieren ist, war die erste Frage in wieweit die Kristallisation die rheologischen Eigenschaften des Polysiloxannetzwerkes beeinflusst. Zeitabhängige Messungen des Speicher und Verlustmoduls während der Kristallisation zeigten, dass die Kristallisation zu einer erheblichen Erhöhung der Stabilität der schon ausgebildeten Grenzschicht führt, wobei sich der elastische Anteil der Schicht erheblich erhöht.

Zudem führt die Wirkung des Ammoniaks zu einer deutlichen Veränderung des Oberflächenpotentials. Nach anfänglichen + 200 mV für die reine Polysiloxanschicht fällt das Oberflächenpotential unmittelbar nach Zugabe des Ammoniaks in den Gasraum auf fast - 600 mV, um dann über mehrere Stunden wieder langsam anzusteigen. Dabei spielen wahrscheinlich mehrere Prozesse, wie Veränderungen an dem Polymernetzwerk, die Veränderung des pH-Wertes und die einsetzende Kristallisation eine Rolle. Für den Oberflächendruck konnte hingegen keine Veränderung festgestellt werden, was mit dem festkörperartigem Verhalten der Polymermembran erklärt wurde.

Optische Untersuchungen zeigten, dass es eine optimale Eisenionen-Konzentration gibt, bei der die Geschwindigkeit der Kristallisation am höchsten ist. Bei zu hohen Konzentrationen sorgt der erniedrigte pH-Wert der Lösung zu einer Verlangsamung der Ammoniakwirkung.

In den Untersuchungen wurde ein deutlicher Einfluss des Polysiloxannetzwerkes auf die Kristallisation festgestellt. So wurde zum einen die Kristallisation verzögert, was mit einer Behinderung der Ammoniakdiffusion durch die Polymermembran erklärt werden kann. Zum anderen kam es aber auch zu einer Anreicherung der Ionen unterhalb der Polymermembran.

Dadurch wurde sowohl die Kristallisation beschleunigt, als auch der Einfluss der Bulkkonzentration verringert.

Die Magnetfeld induzierte Deformation der erzeugten Magnetit/Polymer Kompositschichten war sowohl reversibel als auch irreversibel möglich. Die für die Deformation eingesetzten Magnetfelder betragen zwischen 20 und 100 mT. Zudem konnte gezeigt werden, dass die Stärke der Deformation erwartungsgemäß proportional zur Menge des magnetischen Materials, sowie umgekehrt proportional zur Stabilität des Polysiloxannetzwerkes ist.

Die Ergebnisse zeigten, dass eine hohe Konzentration des magnetischen Materials unterhalb der Polymermembran ausgebildet werden kann, ohne zusätzliche Stoffe (z.B. Fettsäuren) zur Stabilisierung verwenden zu müssen. Das Ziel zukünftiger Arbeiten sollte es nun sein, die durchgeführten Versuche zu optimieren und so eine möglichst dünne Schicht magnetischen Materials unterhalb des Netzwerkes zu erreichen, ohne dass dabei auch in der Bulkphase eine Kristallisation einsetzt. Dazu muss das Verhältnis von Eisenionen und Ammoniak weiter optimiert werden. Unter Umständen ist es auch von Vorteil die Ammoniakatmosphäre nach gewünschter Reaktionsdauer zu entfernen. Zudem ermutigen die Ergebnisse, Forschungen auf dem Gebiet der Biomineralisierung von ferromagnetischen Nanopartikeln durchzuführen. Die entwickelten Methoden zur Untersuchung dieser Schichten sollen dabei als Grundlage für weitere Verbesserung dienen.

7 Summary

This thesis deals with molecular clips and tweezers as well as magnetic switchable ultra thin polymer networks. In this connection we basically concentrated on the behaviour of these different systems on liquid interfaces, whereas a vast number of different measuring techniques were used. In order to determine the interfacial tensions we used the Wilhelmy plate method and the axisymmetric drop shape analysis of pendant and sessile drops. Tests on the flat water/air interface were carried out by the Langmuir and Langmuir-blodgett technique, as well as the Brewster's angle microscopy (BAM) and the Kelvin probe. The rheological measurements of the interfacial films were carried out with a sherrheometer (RFS II) with special 2D couette geometry, a torsion pendulum and an oscillated drop instrument. The used magnetic nanoparticles (in terms of ferrofluid) were characterized by dynamical light scattering (DLS), acoustic spectrometry, as well as atomic force (AFM) and the scanning electron microscopy (SEM).

7.1 Molecular clips and tweezers as synthetical receptors on liquid and solid interfaces

Molecular clips and tweezers from the working group of Professor Klärner (University Duisburg-Essen) are interesting because of their supramolecular properties like self-assembling and molecular recognition of small electron-deficient guest molecules. So far these specific host-guest-relationships were extensively studied in organic or aqueous solutions. Because of their hydrophilic and hydrophobic chemical groups, the molecular clips and tweezers, studied here, have distinct surface active properties. The molecular clips and tweezers with two phosphonate moieties are water soluble and create gibbs-films. All other researched receptor molecules are hardly or not at all soluble in water and create Langmuir-films on the water surface. One important question of this work was how the molecular clips orientate on the surface and whether their receptor properties can also be maintained on the surface.

For the first time we could confirm for a large number of different receptor molecules that the open side of the cavitation orientates towards air. One of the essential indications for the orientation of the molecules is the very good consistence between the measured spatial areas of the molecules (from π/A isotherms) and the size of the spacer units of clips and tweezers (benzene and naphthalene).

After the characteristic of the pure clips and tweezers on the water surface has been examined, now it should be tested whether a change of these characteristics emerges by guest complexation. Such a change could not be noticed for most of the clips. Merely for the tweezer IIIa the complexation of TCNB emerged in a clear change of the researched characteristics. Beside a changed π/A and V/A isotherms the complexation was also observed by the BAM images. Furthermore for the complex TCNB@IIIa an optical anisotropy of the monolayer was determined, but not for the pure tweezers.

An important requirement for the production of a chemical sensor is the transfer of the receptor molecules on a solid surface, as well as the signal transmission for a host-guest interaction on this surface. In respect to the tested clips and tweezers this means that the open site of cavity must be free accessible even after the transmission on the solid surface. This should be especially possible by the above mentioned orientation of the molecules perpendicular to the water surface and the application of the LB-technique. For the molecular tweezer (IIIa) we could show that a LB-transmission is possible and dense layers can be produced on a solid surface. In this context we achieved a clear difference between the pure receptor (IIIa) and the according complex (TCNB@IIIa) by means of fluorescence spectroscopy on a glass surface. The occurred signal conforms to the according results in chloroform and is very intensive and furthermore characteristically for the complexation of TCNB. This is an important result for a prospective online signal gathering during the complexation on the interface.

Due to the amphiphilic structure the clips and tweezers have distinct surface active properties and decrease the interfacial tension. In this work the interfacial activity could be proved for the first time and was systematically tested in a row of clips and tweezers. In this process a strong influence of different polar substitutes was obtained, whereas a quantitative conformance with the according HLB values was observed. One in this connection important research was the determination of the concentration dependent behaviour of the surface tension. The obtained results gave a first evidence for the appearance of micellar units.

Beside the non-water soluble clips and tweezers in a few examinations water soluble clips were also tested. These molecules showed a clear interfacial activity. One of the considerable results of this research was that the interfacial tension was influenced by complexation of a water soluble guest molecule (N-Methylnicotinamide). In this process we have to consider that the measurements could be carried out only one time due to the low quantity of the substance provided. If future researches confirm these characteristics, then we have a simple method to test the complexation of biological relevant molecules.

7.2 Magnetic nanoparticles and polysiloxane

The second aim of this work was the preparation and characterisation of nanoparticles/polymer composite at interfaces. In this connection the main focus was the evaluation of the rheological characteristics of the network and how the network is influenced by the magnetical particles.

Due to the results of the previous works [13, 32] octadecyltrichlosilane was used for the preparation of ultrathin networks on water/air and water/oil respectively and these polymer membranes were combined with magnetic nanoparticles (from ferrofluids).

The characterisation of the pure polysiloxanes confirmed the results of previous works [13] very well. Additionally, we could use new techniques for the characterisation and the received information advanced the knowledge about the interfacial polymerisation. The research with a torsion pendulum provided information about the beginning of the network creation. Measurements of the contact angle of sessile capsules on a hydrophile surface delivered interesting results for the stability of the capsule shell. By systematic researches with different degree of polymerisation, we were able to find a correlation of the capsule stability and rheological parameters of flat films.

In reference to the particle size on the nanoparticles the literature data could be confirmed [232,234]. By dynamic light scattering we obtained a hydrodynamic diameter from 20 to 80 nm, depending on the solvent. However, in all cases a monodisperse distribution and a very good stability against temperature and concentration changes are reached.

In surface tension measurements the aqueous lauric acid stabilized ferrofluid showed a strong concentration dependent decrease of the surface tension in comparison to pure water. However, the decrease was only caused by the fatty acid molecules in the suspension which were used for stabilize the nanoparticles. This is confirmed by measurements with electronic stabilised ferrofluid which showed no decrease on the interfacial tension.

For measurements at water/oil interfaces we obtained a time dependent increase of the interfacial tension. We explained this result by a diffusion process of the fatty acid. This is confirmed through an observed destabilization of an aqueous ferrofluid inside an organic liquid (e.g. dodecane) for a long time waiting period (more than 5 h).

Water insoluble ferrofluids could be spread onto the water surface and compressed by a Langmuir film balance. Thereby close and dense monolayers of the nanoparticles were prepared and by means of the LB- technique transmitted on different solid substrates. After that, these layers were examined by AFM and UV-Vis. We determined a good correlation between the covering degree of the nanoparticle onto the solid surface and the corresponding surface pressure at the LB-transmission.

The reaction of ferrofluids in magnetic fields is the object of investigation of many workgroups. Our aim was the fixation of magnetic field induced structures on solid surfaces by evaporation of the liquid. With this method we were able to prepare stable aggregates which are only a few hundred nanometres thick with a length of several micrometers. An accidentally obtained result refers to the formation of magnetic induced spikes. We could show that during the vaporization of the solvent an inner structure of the spikes appears and microscopic researches show a spiral distribution of the magnetic nanoparticles inside the spikes onto the surface.

7.3 Magnetic switchable polymer network

As mentioned before one aim of this thesis was the preparation of switchable polymer membranes and capsules. For this aim we used three different strategies and examined their advantages and disadvantages.

In the first strategy on the basis of the results of my diploma thesis we prepared the network on the interface to an aqueous ferrofluid. In numerous rheological studies we could declare that the magnetic particles did not influence the network formation. Merely at the usage of ferrofluids with fatty acids stabilised nanoparticles a time delay of the network creation was observed. The reason for this delay was the adsorption of the fatty acids at the interface which decelerate the adsorption of the silane monomers. At very high fatty acids concentrations furthermore the rheological characteristics of the completed network were negatively influenced. This was good to see at a reduced store modulus.

By the creation of an ultra thin polysiloxane layer onto an electrostatic stabilised ferrofluid we were able to prepare nanocomposite compounds and to transmit such layers on a solid surface. These were confirmed by AFM and UV-Vis measurements and agree with similar researches in the literature [268a].

In future x-ray scattering experiments could deliver useful information about the kinetics of the nanoparticles adsorption, about packing parameters of the different components within the composite layers and about the electron density distribution and roughness of these layers. In parts these were already carried out, however, they are not completely evaluated.

The advantage of that first strategy was the huge quantity of magnetic nanoparticles which could be used. Thus already by a comparable low magnetical flux density (about 20 mT) a strong deformation of the systems could be achieved. By the variation of the amount of magnetic material as well as the stability of capsules shell we could prepare different capsule characteristics according to the field of application. If the capsule shell is relatively thin a reversible deformation is possible. In case of thick shells the capsules are more stable and could be moved by exterior magnetic fields.

An important disadvantage of that method occurs at a controlled release of active agents. If the magnetic material is inside the capsule there is the danger that beside the desired active agents also the nanoparticles or fatty acids disappear.

This could be prevented if the magnetic nanoparticles are exclusively built within the polymer membranes. This is what the second strategy is about. In this strategy both components (nanoparticles and monomers) were mixed in the organic phase. For the network formation these mixtures were brought in contact with the aqueous phase. In first tests we observed an influence of the nanoparticles by the monomer molecules (OTClS) which could lead to the destabilization of the ferrofluid. Analysis by dynamic light scattering showed that a certain proportion of monomers in a mixture led to an increase of the hydrodynamic diameter of the nanoparticles. By systematic variation of the concentrations one could note that according to the different concentrations different particle sizes could be created. After the growth phase these particles are stable for many weeks.

A growth of particles of initially about 20 nm up to more than 100 nm suggests that various nanoparticles are embedded within a polymer matrix. By that a stabilisation of nanoparticles as well as a functionalisation should be possible, which could enable interesting applications.

We were also able to create ultrathin composite layers of different mixture of both components (polymer and nanoparticles). Macroscopically a homogeneous distribution of nanoparticles seemed to be there. However, after a successful LB- transmission of such films AFM images showed a rather foam-like distribution on the solid surface.

The rheological examination of such composite films showed that the network characteristic of the polysiloxan network was not influenced by the nanoparticles materially.

The preparation of nanoparticle/polymer composite layers on curved surfaces (sessile or pendant drops) brings considerable difficulties. So far it has not been possible to create a homogeneous contribution of both components on the surface of sessile or pendant drops. Additionally we have to say that the ability to switch such membranes and capsules with magnetic fields was hardly to realize by this method and furthermore required strong magnetic fields (> 200 mT). The reason was a relatively low concentration of magnetic material within the network. However the nanoparticle concentration could not be increased arbitrarily because of the further discussed interactions of the components.

Therefore possible applications of the produced composite layers are rather the storage of data than the deformation of membranes. In future works for the production and characterisation of nanoparticles composites additional research methods should be used. This basically includes the recording of magnetic curves of such LB- layers. Only this way one can prove without doubt that the transmitted nanoparticles are really ferromagnetic.

The third strategy deals with the creation of magnetic crystallites and how this can be directly achieved below a polysiloxan network. For this purpose a polysiloxan network was created on an appropriate ferric and ferrous chloride solution. After that the space above the polymer layer was filled with ammonia gas (NH_3). After first tests have shown that a crystallization of magnetite below the network is realisable, the first question was, whether and when yes, how the crystallization influences the characteristics of the polysiloxan network. Time-sweep measurements of the storage and loss modulus during the crystallization have shown that the crystallization led to a considerable increase of the elastic proportion of the layer.

Furthermore the crystallization led to a considerable change of the surface potential. The surface potential of the compressed polymer surface was 200 mV and therefore in typical range of organic compounds. After the addition of NH_3 the surface potential decreased currently up to a value of -600 mV and rose again very slowly over several hours. Probably there are various processes, like changes in the structure of the polymer network, change of the pH value and changes by the crystallization which play a role. However for the surface pressure no change could be noticed. One can explain this with the solid-like behaviour of the polymer surface.

Optical researches have shown that there is an optimal iron concentration where the speed of the crystallization is the highest. In case the concentration is too high the resulting low pH value (approx. 3) of the solvent serves for a slowdown of the basic effect of the NH_3 gas.

These researches have also shown a clear influence of the polymer network on the crystallization process. This way on the one hand the crystallization was delayed which can be explained by the polymer membranes. But on the other hand the negative charge of the polymer network resulted in an enrichment of ions under the membrane. By this the crystallization was accelerated as well as the influence of bulk concentration was avoided.

It was possible to control the magnetic field induced deformations of the created composite layers reversible as well as irreversible. As expected the strength of deformation was proportional to the quantity of the magnetic material as well as inversely proportional to the stability of the polysiloxane network.

The results showed that a high concentration of the magnetic material below the polymer membranes can be created without additional substances. Prospective aims should be the achievement of magnetic layers below the network as thin as possible. For this purpose the proportion of iron ions and ammonia has to be optimized. Possibly it can be an advantage to remove the ammonia atmosphere according the desired length of reaction. Furthermore the results encourage researches on the area of the bio mineralization of ferromagnetic particles. The developed methods for the examination of these layers should provide a basis for further improvements.

8 Anhang

8.1 Anhang zu den Grundlagen:

Anhang A 1: HLB-Werte ausgewählter Struktureinheiten nach [49].

Hydrophile Gruppen		Hydrophobe Gruppen	
Gruppe	HLB-Wert	Gruppe	HLB-Wert
-OSO ₃ ⁻	12,5	-CH ₃	0,658
-SO ₃ ⁻	12,25	-CH ₂ -	0,475
-COO ⁻	12,66	=CH-	0,402
-COOH	2,1	-CH-	0,295
-COOCH ₃	1,62	-Phenyl	2,231
-OH (frei)	1,12	-Phenylen	2,048
-OCH ₃	0,644	-Naphthyl	3,475
-OC ₂ H ₅	0,170	-Naphthylen	3,292
-O- (Ether)	1,3		
-CONH- (Amid)	2,136		

Anhang A 2: Berechnung der HLB-Werte der verwendeten molekularen Klammern und Pinzetten

Die Berechnung erfolgt nach Gleichung 7 (Kapitel 2.1.3.3) mit den aus Anhang A 1 erhaltenen HLB-Inkrementen.

Das Grundgerüst der molekularen Klammern setzt sich aus einer bestimmten Anzahl aromatischer und aliphatischer Inkremente zusammen. So setzt sich das Grundgerüst der Benzo-Klammer aus zwei Naphthylen- und einem Phenylen- Inkrement zusammen, die über je eine -CH₂- und zwei -CH- Einheiten verbunden sind. Die HLB-Werte der hydrophilen Grundgerüste ergeben sich damit aus der jeweiligen Summe der Inkrementwerte:

$$(I): \quad -(2 \cdot 3,29 + 1 \cdot 2,048 + 2 \cdot 0,475 + 4 \cdot 0,295) = -10,76$$

$$(II): \quad -(3 \cdot 3,29 + 0 \cdot 2,048 + 2 \cdot 0,475 + 4 \cdot 0,295) = -12,00$$

$$(III): \quad -(3 \cdot 3,29 + 0 \cdot 2,048 + 4 \cdot 0,475 + 8 \cdot 0,295) = -14,03$$

$$(IV): \quad -(2 \cdot 3,29 + 1 \cdot 2,048 + 4 \cdot 0,475 + 8 \cdot 0,295) = -12,89$$

8. Anhang

Die Berechnung für die verschiedenen polaren Substituenten erfolgt analog:

(a): $7 + (0,9 - 0,658) = 7,24$

(b): $7 + (-0,475 + 1,62 - 0,475) = 7,67$

(c): $7 + (2,14 - 2,231) = 6,91$

(d): $7 + (-0,475 + 2,1) = 8,63$

Für die verschiedenen hydrophilen Grundgerüste und polaren Gruppen sind die erhaltenen HLB-Werte noch einmal zusammengefasst:

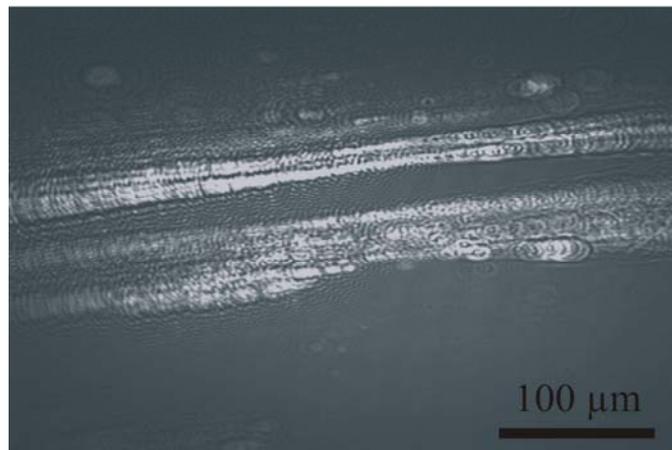
Tabelle 20: Berechnung der HLB-Werte der verschiedenen Fragmente der molekularen Klammern und Pinzetten

Grundgerüst	HLB-Wert	Substituent	HLB-Wert
I	-10,76	(a)	7,24
II	-12,00	(b)	7,67
III	-14,13	(c)	6,91
IV	-12,89	(d)	8,63

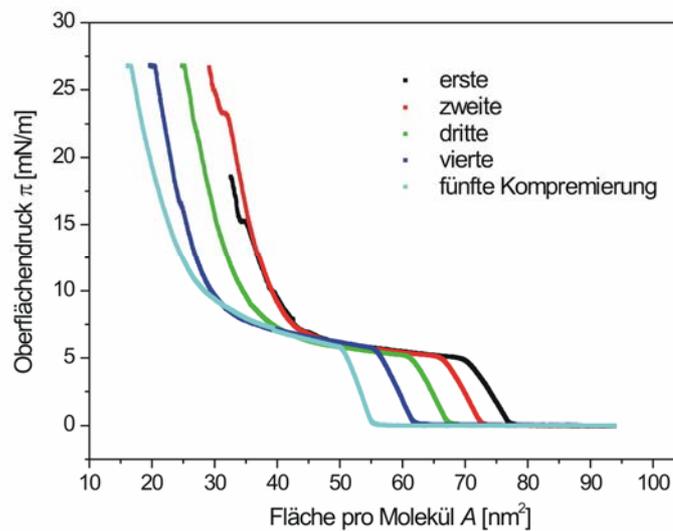
8.2 Anhang zu den Ergebnisse der molekularen Klammern

Anhang A 3: BAM Aufnahme einer Langmuir Schicht der Benzoklammer Ia.

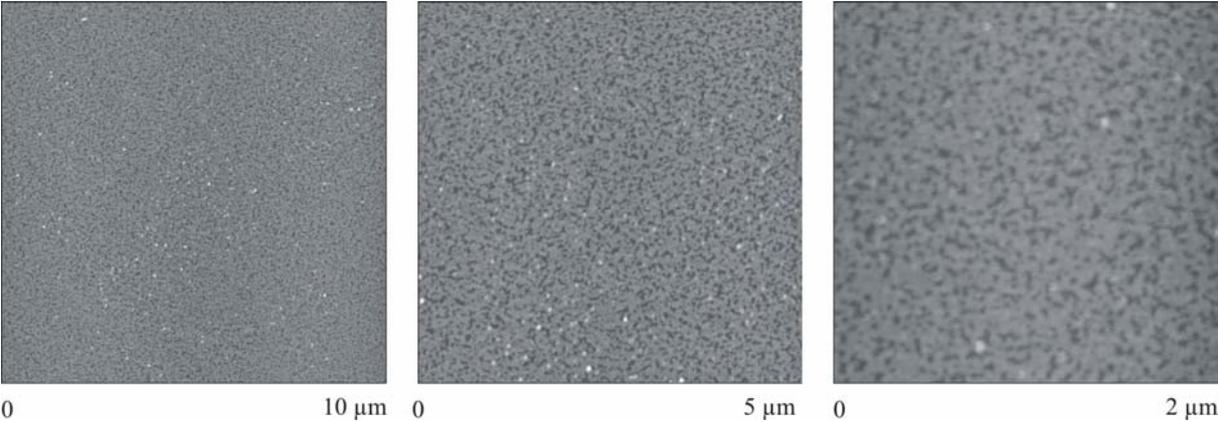
Da die Schicht über den maximalen Oberflächendruck hinaus komprimiert wurde, bildeten sich Multilagen.



Anhang A 4: Einfluss der Kompression auf die π/A Isotherme:

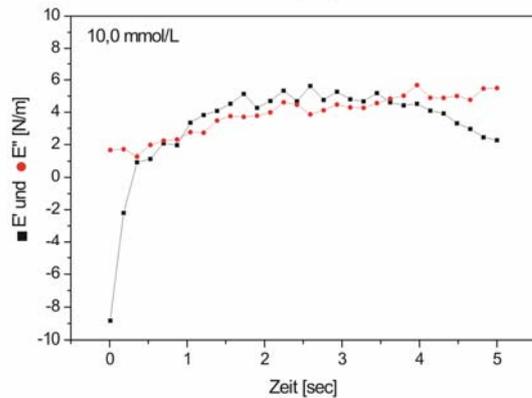
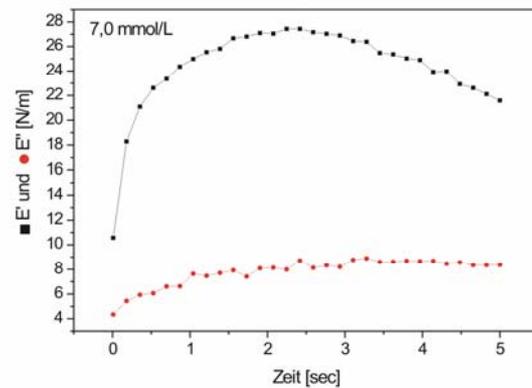
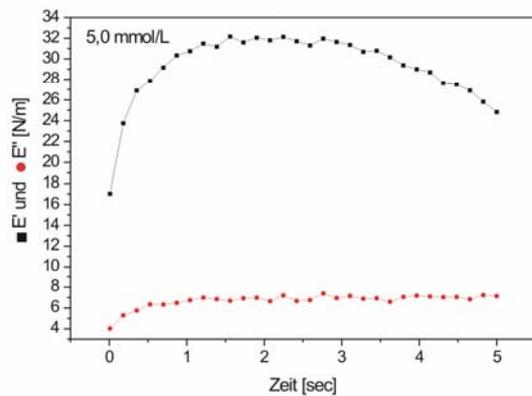
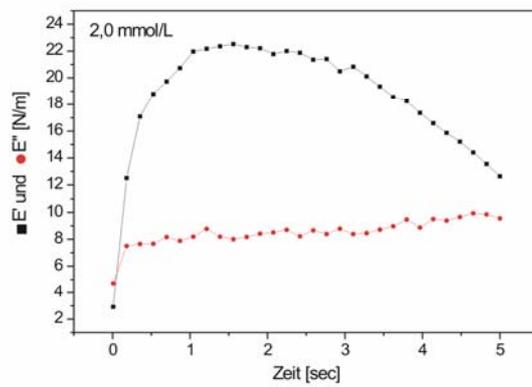
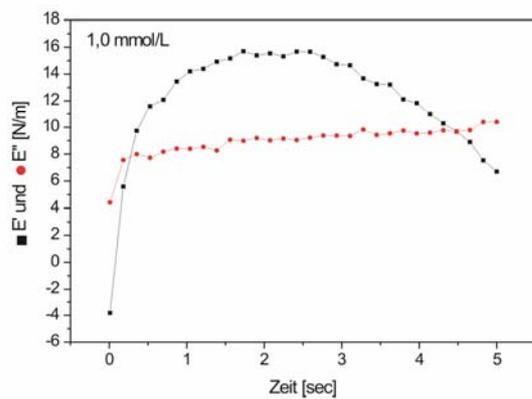
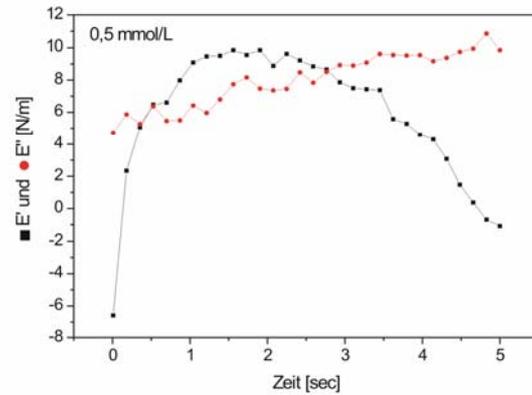
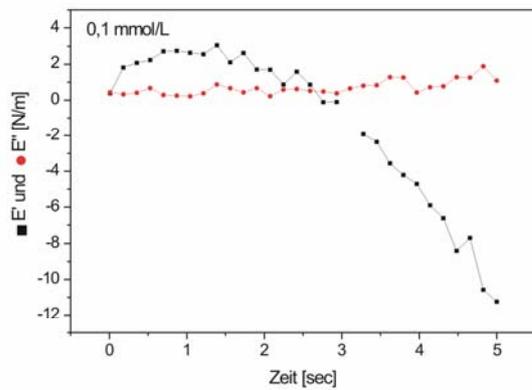


Anhang A 5: AFM Aufnahmen der LB Schicht der Pinzette IIIa für verschiedene Vergrößerungen:



8. Anhang

Anhang A 6: Darstellung der Speicher- und Verlustmoduln in Abhängigkeit der Frequenz für verschiedene Konzentrationen der wasserlöslichen Klammer If.



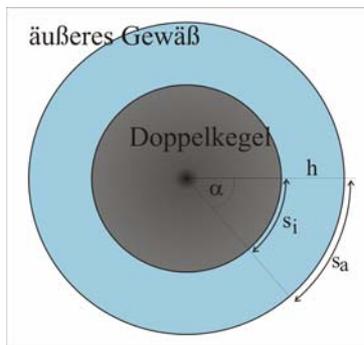
8.3 Anhang zu den Ergebnisse der magnetisch schaltbaren Polysiloxanschichten

8.3.1 Anhang zur Charakterisierung des Polysiloxannetzwerkes

Anhang A 7: Berechnung der Deformation aus der Auslenkung des Torsionspendels:

Formel:

Aus dem Zweiplattenmodell (siehe auch Kapitel 2.3) ergibt sich die Deformation γ aus der Dicke der Probe h und der gescherten Länge s :



$$\gamma = \frac{s}{h}$$

Bezogen auf die Geometrie des Torsionspendels ergibt sich die gescherte Länge durch den Auslenkwinkel α

$$s = \frac{\alpha}{360^\circ} \cdot U$$

wobei der innen liegenden Doppelkegel ausgelenkt wird.

Daten des Torsionspendels:

d(äußeres Gefäß) = 50 mm

d(Doppelkegel) = 66 mm

⇒ Spaltbreite = 8 mm

⇒ U (innen) = 157,08 mm

⇒ U (außen) = 207,35 mm

Berechnung der Deformation:

α [°]	1,0°	0,5°	0,2°
s_i [mm]	0,436	0,218	0,087
s_a [mm]	0,576	0,288	0,115
γ_i [%]	7,2	2,7	1,1
γ_a [%]	5,5	3,6	1,4

8. Anhang

Anhang A 8: Berechnung der Oberflächenbelegung am Torsionspendel:

Daten des Torsionspendels:

Spaltbreite = 8 mm

Eingesetzte Lösungen:

Gesamtvolumen der organische Phase (p-Xylol): 15 ml

Zugegebenes Volumen der Monomerlösung: 25 bis 400 μL

Konzentration der zugegebenen Monomerlösung: $c(\text{OTClS}) = 1 \text{ mmol/L}$

Annahme:

Es wird für die Berechnung der Oberflächenbelegung angenommen, dass alle Monomermoleküle aus der organischen Phase an die Grenzfläche wandern. Die Anzahl der Moleküle pro Flächeneinheit ergibt sich aus der Gesamtoberfläche und der Gesamtzahl der Moleküle in der organischen Phase. Auf Korrekturen, die berücksichtigen das kreisförmige Moleküle eine Fläche nicht vollständig ausfüllen können wurde in diesem Zusammenhang verzichtet, da die angestellten Berechnungen nur eine grobe Abschätzung liefern sollten.

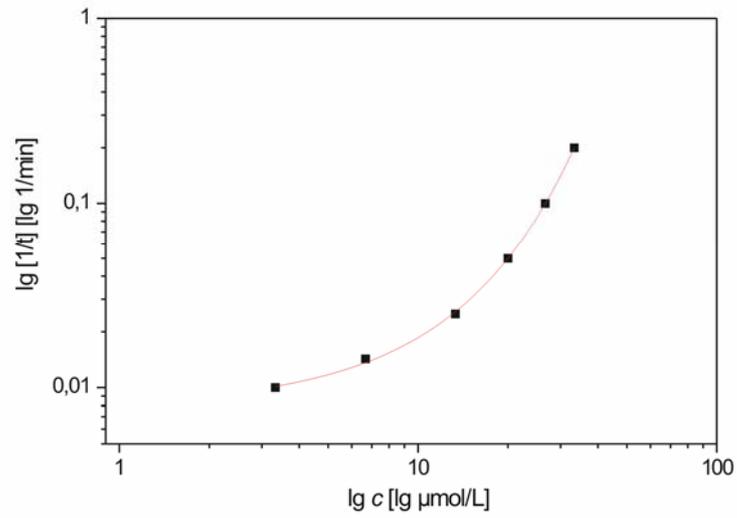
Die Berechnung der maximalen Anzahl an Molekülen pro Flächeneinheit ist für die eingesetzten Konzentrationen in der nachfolgenden Tabelle aufgelistet.

Volumen [μL]	25	50	100	200	300	400
c (Stammlsg.) [mmol/L]	1	1	1	1	1	1
c [$\mu\text{mol/L}$]	1,667	3,333	6,667	13,333	20,000	26,667
V [ml]	15	15	15	15	15	15
n [$\mu\text{mol/L}$]	0,025	0,050	0,100	0,200	0,300	0,400
N_A [1/mol]	6,02E+23	6,02E+23	6,02E+23	6,02E+23	6,02E+23	6,02E+23
Anzahl	1,51E+16	3,01E+16	6,02E+16	1,20E+17	1,81E+17	2,41E+17
Oberfläche [mm^2]	5830,8	5830,8	5830,8	5830,8	5830,8	5830,8
Oberfläche [nm^2]	5,83E+15	5,83E+15	5,83E+15	5,83E+15	5,83E+15	5,83E+15
Oberflächenbelegung [Teilchen/nm^2]	2,6	5,2	10,3	20,7	31,0	41,3

8. Anhang

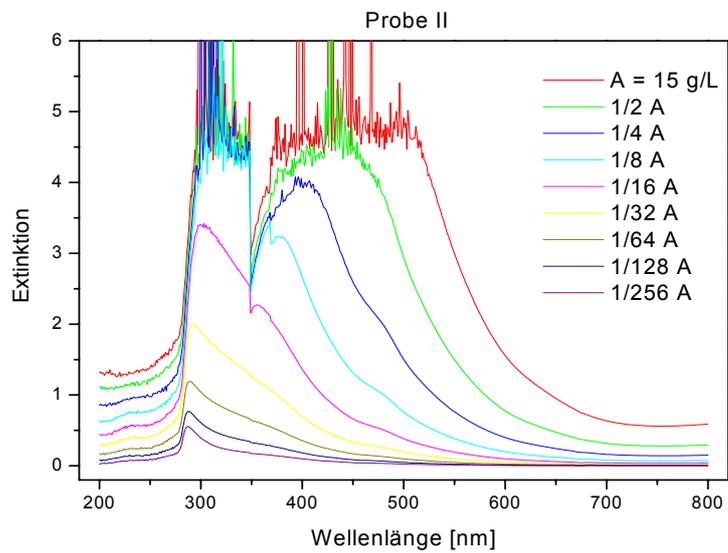
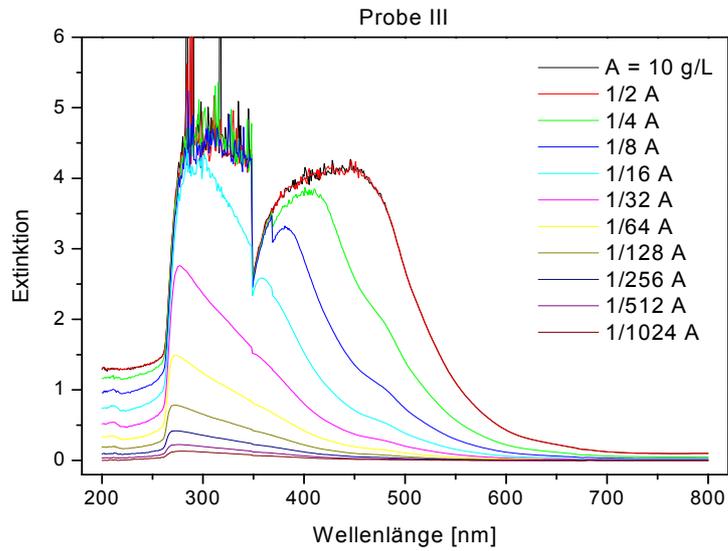
Anhang A 9: Auftragung von $\lg(1/t)$ gegen $\lg c$ zur Ermittlung der Reaktionsordnung, für die Polymerisation von OTClS, an der Wasser/p-Xylol Grenzfläche.

Die verwendeten Werte stammen aus Abbildung 107.



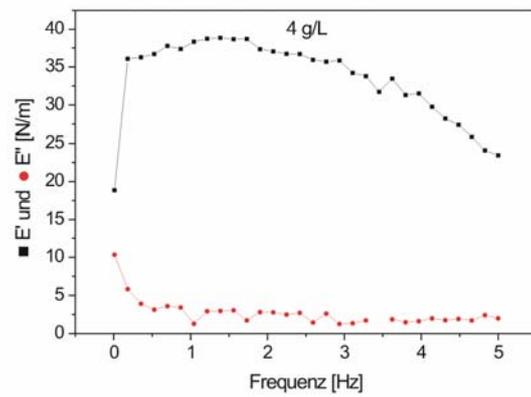
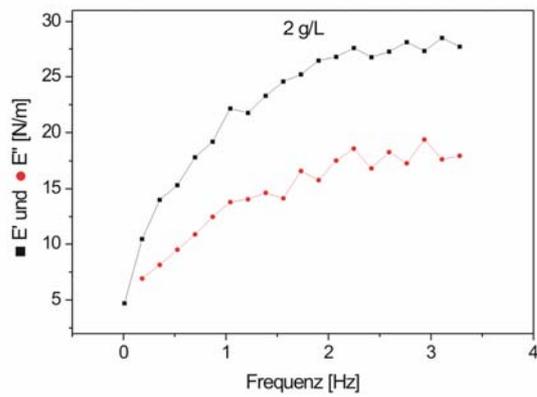
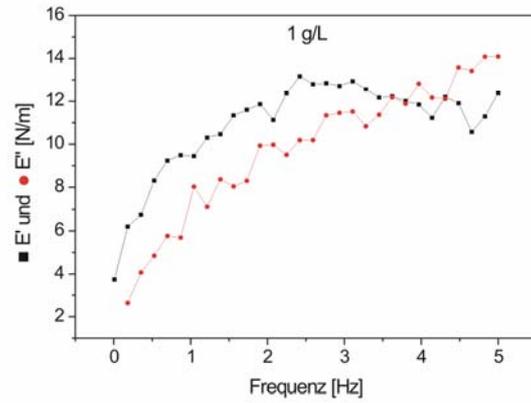
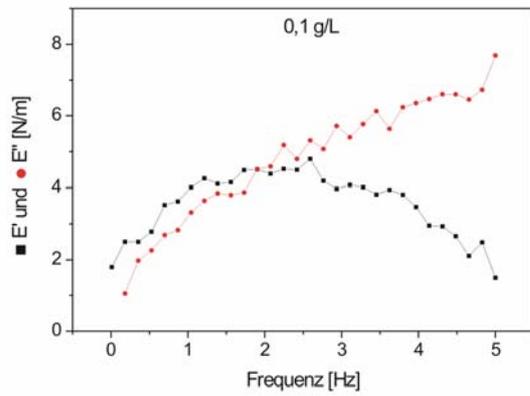
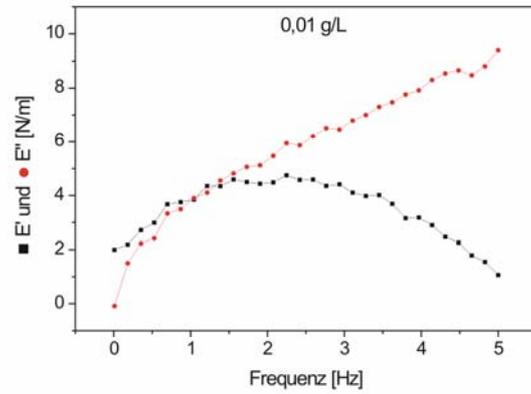
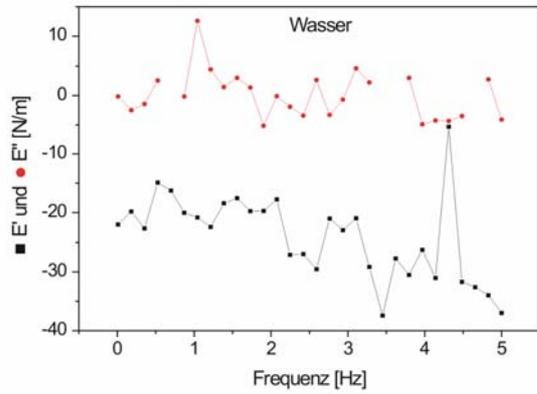
8.3.2 Anhang zu Charakterisierung der Ferrofluide

Anhang A 10: UV-Vis Spektrum die beiden Ferrofluid-Proben II und III bei verschiedenen Feststoffkonzentrationen.

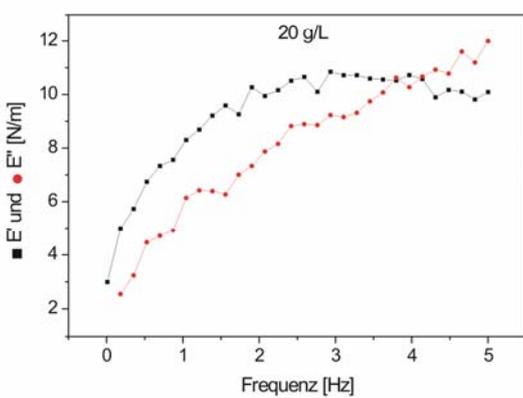
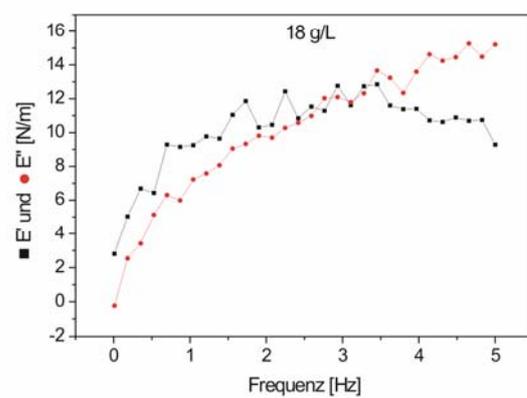
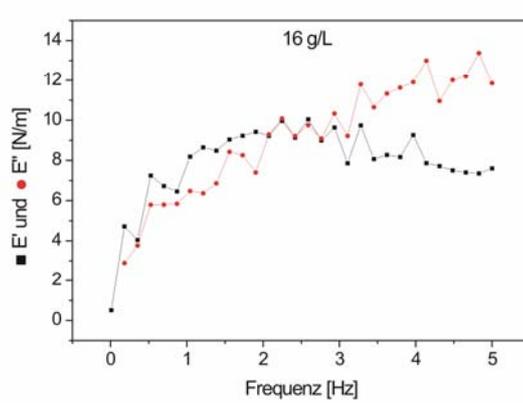
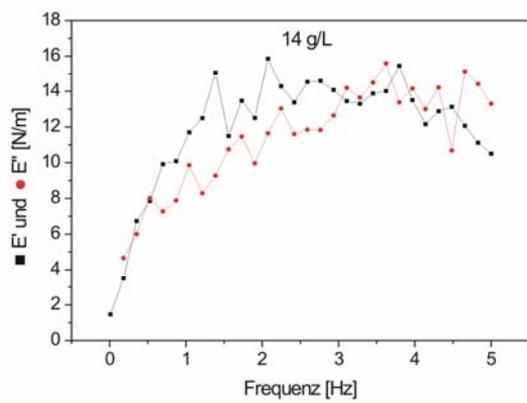
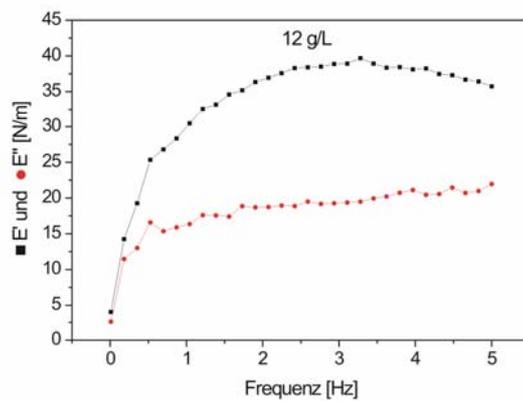
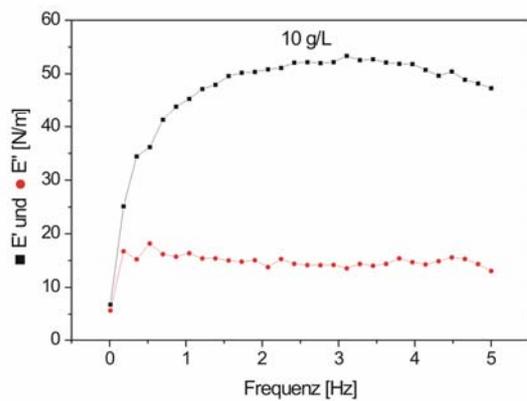
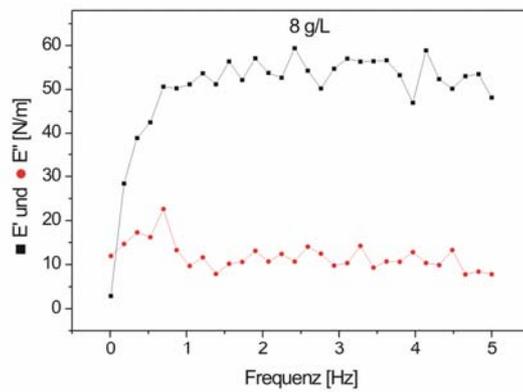
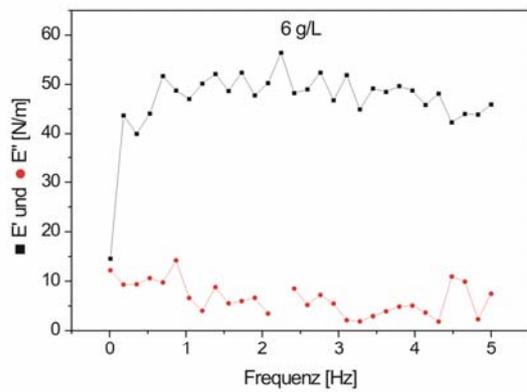


8. Anhang

Anhang A 11: Dehnrheologische Untersuchungen - Frequenztests für verschiedene Konzentrationen der Probe II.

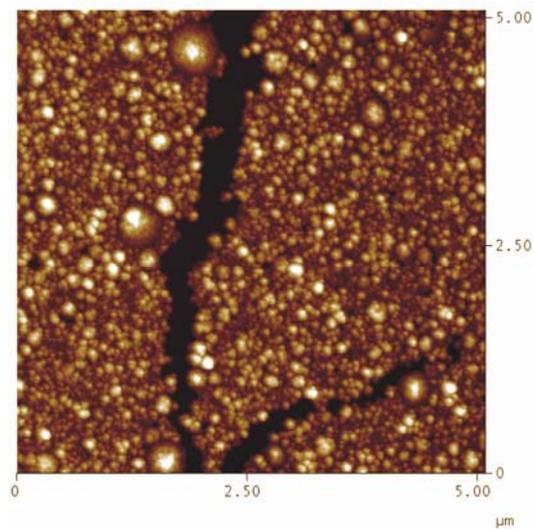


8. Anhang

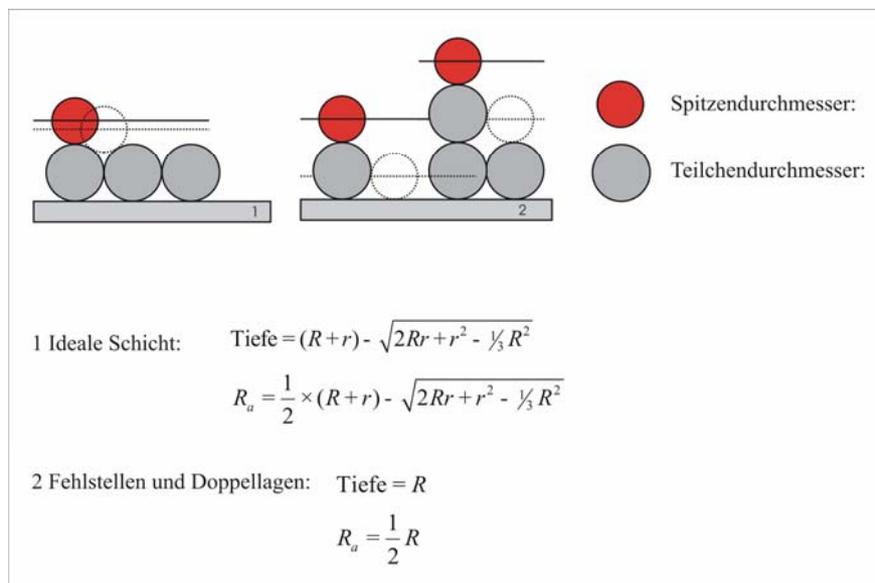


Anhang A 12: Vergrößerte AFM Aufnahme einer Schicht magnetischer Nanopartikel (Probe III).

Die Oberfläche wurde mittels LB-Technik auf einen Si-Wafer übertragen. Der Oberflächen-
druck betrug 20 mN/m, der Übertragungswinkel war 45°, die Übertragungsgeschwindigkeit
war 1 mm²/min.

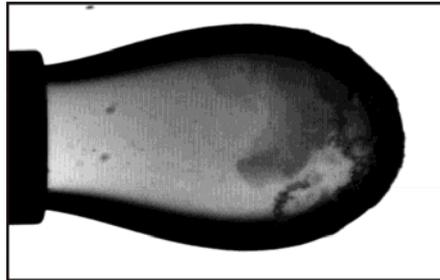


Anhang A 13: Schematische Darstellung zur theoretischen Berechnung der Rauigkeiten.

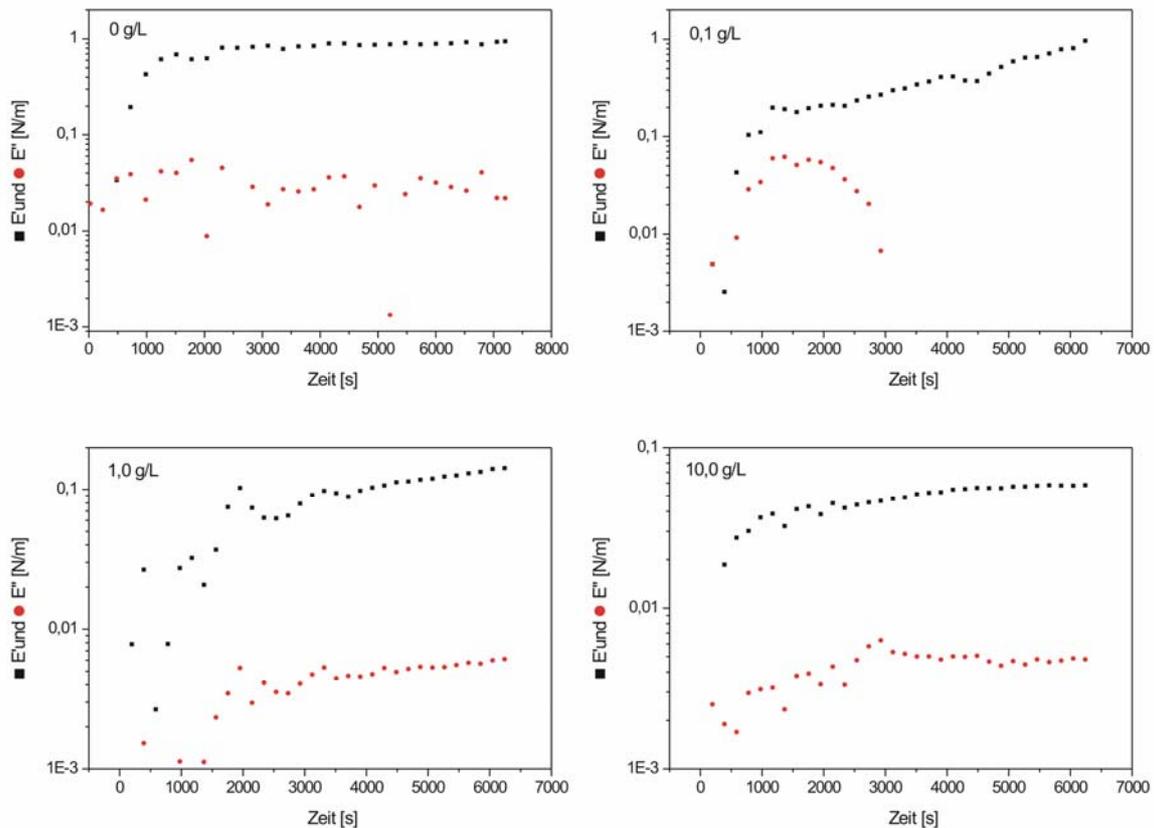


8.3.3 Anhang zu Strategie 1: Bildung zweidimensionaler Polysiloxan-Netzwerke auf wässrigen Ferrofluiden.

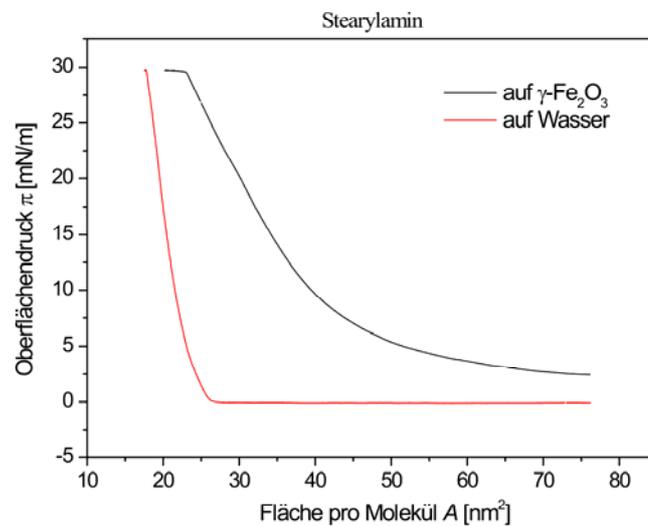
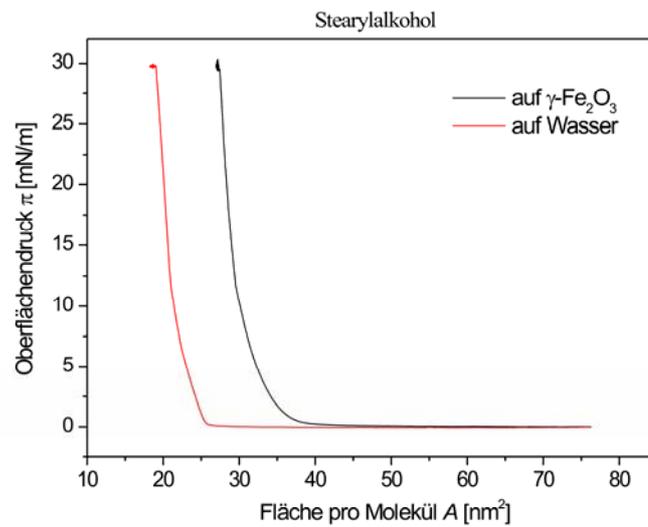
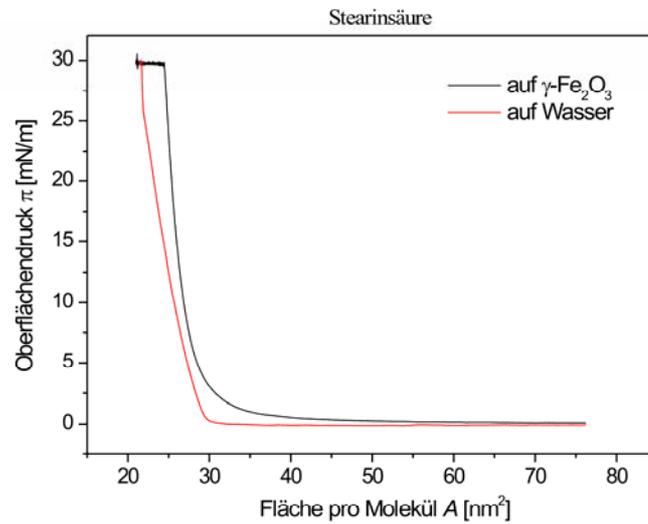
Anhang A 14: Darstellung eines wässrigen Ferrofluidtropfens in Dodecan nach 7200 Sekunden. Hängender Tropfen der Probe II in Dodecan: $c(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 0,5 \text{ g/L}$; $c(\text{OTCIS}) = 0,01 \text{ mmol/L}$



Anhang A 15: Dehnrheologische Messungen zur Grenzflächenpolykondensation an hängenden Ferrofluidtropfen (Probe II) bei unterschiedlichen Fe_3O_4 Konzentrationen. $c(\text{OTCIS}) = 0,01 \text{ mmol/L}$, $\omega = 0,63 \text{ rad/s}$, $dA/A = 1,4 - 1,7 \%$



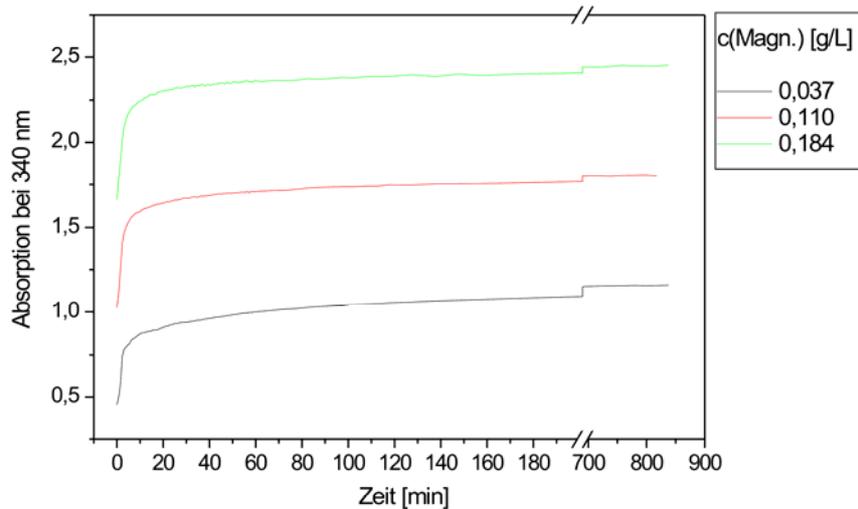
Anhang A 16: π/A Isotherme von Stearinsäure, Stearylamin und Stearylalkohol sowohl auf Wasser (angesäuert auf pH = 4) als auch auf der Ferrofluidprobe I mit $c(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3) = 0,35\text{g/L}$ (ebenfalls pH 4).



8.3.4 Anhang zu Strategie 2: Kombination magnetischer Nanopartikel und Organosilane in organischen Lösungsmitteln

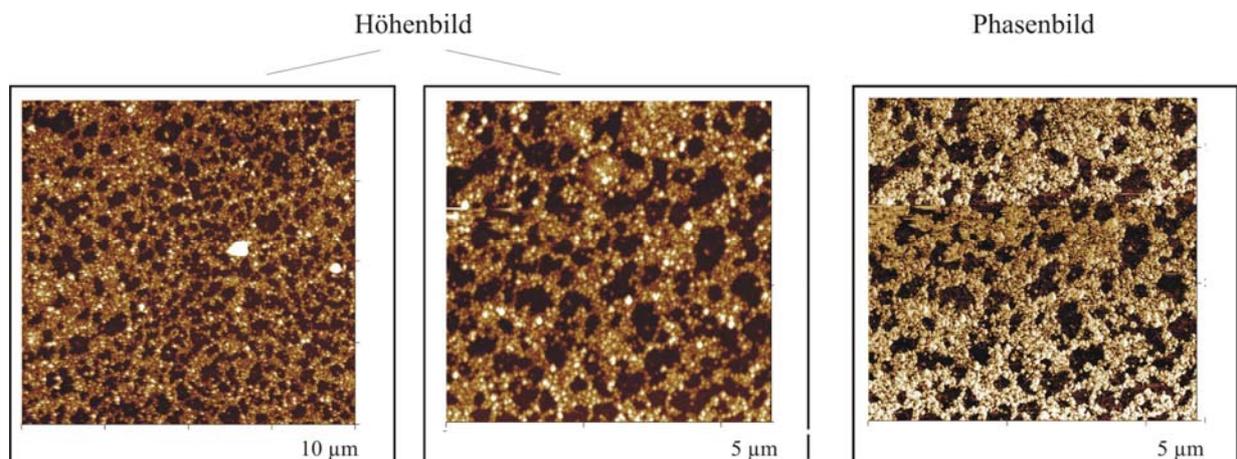
Anhang A 17: Zeitliche Änderung der Absorption bei einer ausgesuchten Wellenlänge und für verschiedene Magnetitkonzentrationen ($c(\text{OTClS}) = 0,097 \text{ g/L}$).

Ausgelöst wird der Anstieg durch ebenfalls in der Suspension vorhandenes Silan.



Anhang A 18: Darstellung der AFM-Aufnahmen einer Nanopartikel/Polysiloxan Kompositschicht.

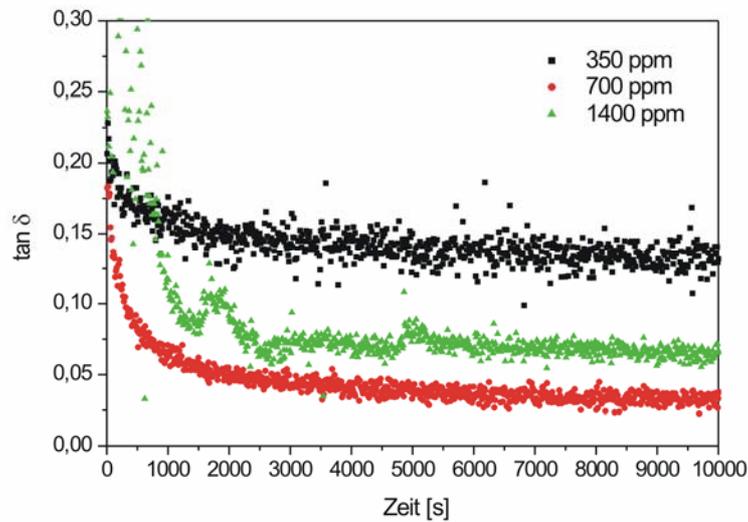
Hergestellt wurde diese Kompositschicht durch das Aufspreiten von 80 μL einer 1 zu 1 Mischung, aus einem Ferrofluid (Probe IV, $c(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 0,7 \text{ g/L}$) und einer Silanlösung ($c(\text{OTClS}) = 1 \text{ mmol/L}$ in TBME) auf die Wasseroberfläche, Kompression der Monoschicht auf einen Oberflächendruck von 20 mN/m und Übertragung der komprimierten Schicht auf einen Si-Waver bei einer Übertragungsgeschwindigkeit von 1 mm/min und einem Übertragungswinkel von 45° .



8.3.5 Anhang zu Strategie 3: Kristallisation magnetischer Partikel unter einem Polysiloxannetzwerk

Anhang A 19: Einfluss unterschiedlicher Ammoniakkonzentrationen auf die rheologischen Eigenschaften des OTCIS-Netzwerkes ($c = 0,1 \text{ mmol/L}$) an der Phasengrenze Luft/Eisenchloridlösung B.

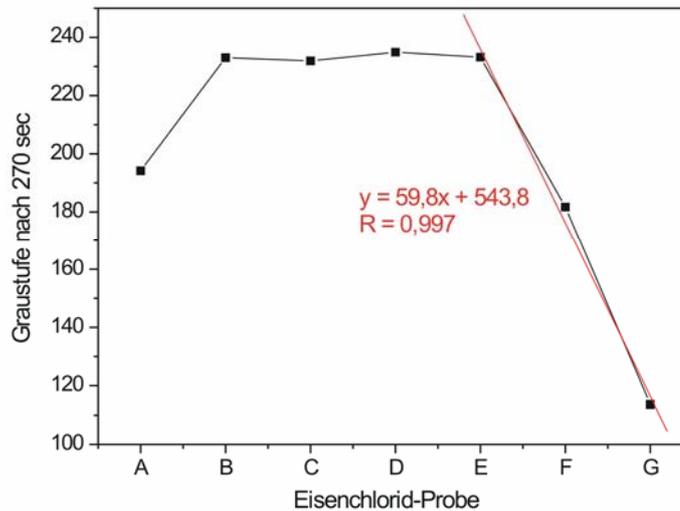
Oszillationszeittest bei $\omega = 1 \text{ rad/s}$ und $\gamma = 0,025 \%$. Dargestellt ist der $\tan \delta$ als Maß für den elastischen und viskosen Anteil des Netzwerkes als Funktion der Reaktionszeit.



8. Anhang

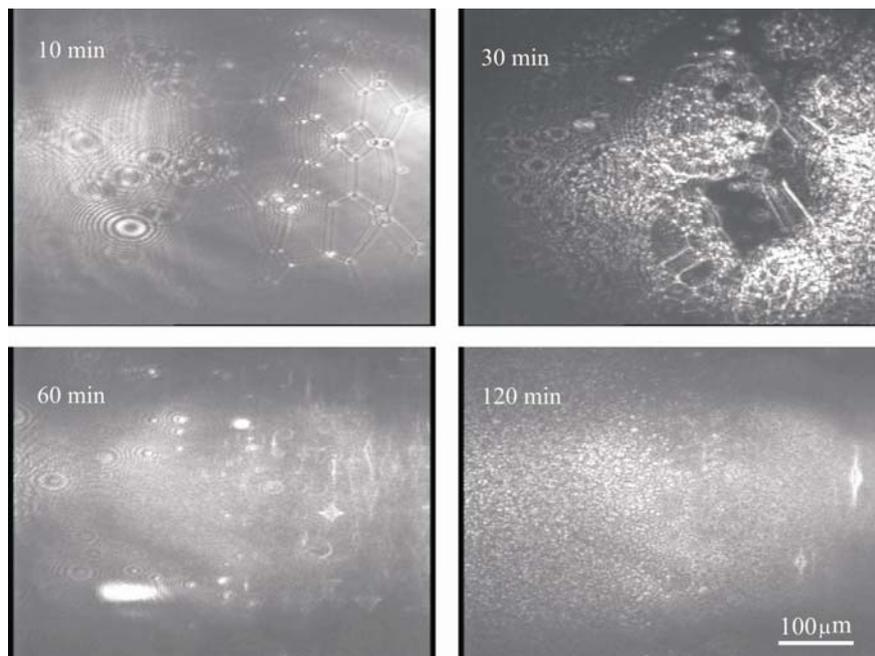
Anhang A 20: Einfluss der Eisenionenkonzentrationen auf die Kristallisation von Magnetit.

Dargestellt ist der jeweilige Graustufenwert nach 270 Sekunde als Maß für den Grad der Kristallisation.



Anhang A 21: BAM-Aufnahmen zur Kristallisation von Magnetit.

Dargestellt ist die zeitliche Veränderung der wässrigen Oberfläche (Probe C) während der Kristallisation, ohne Polymernetzwerk. Die Ammoniakkonzentration wurde nicht bestimmt.



9 Liste der Variablen und Abkürzungen

9.1 Chemikalien und Apparaturen

CHCl ₃	Chloroform	ADSA	Axisymmetric Drop Shape Analysis
MTBE	Methyl-tert-butylether	BAM	Brewsterwinkel-Mikroskopie
OTCIS	Octadecyltrichlorsilan	CPD	Kontakt-Potential-Differenz
OTMeS	Octadecyltrimethoxysilan	DLS	Dynamische Lichtstreuung
TCNB	Tetracyanobenzol	ISR	Interfacial Shear Rheometer
NAD	Nicotinsäureamid-Adenin-Dinucleotid	REM	Raster Elektronen Mikroskopie
AFM	Atomic Force Microscopy	VEM	video enhanced microscopy

9.2 Große lateinische Buchstaben

<i>A</i>	Fläche		Oberflächendehnelastizitätsmodul
<i>B</i>	Magnetische Flussdichte	<i>E_r</i>	Elastizität des Torsionsdrahtes
<i>C</i>	Kapazität	<i>E_e</i>	elektrisches Feld des einfallenden Lichtstrahls
CMC	kritische Mizellbildungskonzentration	<i>E_g</i>	elektrisches Feld des gebrochenen Lichtstrahls
<i>D</i>	Deformation	<i>E_r</i>	elektrisches Feld des reflektierten Lichtstrahls
	Diffusionskoeffizient	<i>F</i>	Kraft
<i>E</i>	Elastizität	<i>F_r</i>	Reibkraft an der Wasseroberfläche
	elektrische Feldstärke	<i>G</i>	Gibbs'sche Energie
	Extinktion	<i>G[*]</i>	komplexer Schubmodul
\bar{E}	Elektrischer Feldvektor	<i>G'</i>	Speichermodul
<i>E[*]</i>	komplexe Elastizität		

9. Liste der Variablen und Abkürzungen

G''	Verlustmodul	R^2	Korrelationskoeffizient
$G(\Gamma)$	Relaxationsrate	R_p	p-Komponente der Reflektionsmatrix
HLB	Hydrophilic-Lipophilic-Balance	R_s	s-Komponente der Reflektionsmatrix
H	magnetische Feldstärke	R_p^w	Reflektionskoeffizient bezogen auf reines Wasser
H_s	geometrischer Parameter	$R(\varphi)$	Rayleigh-Verhältnis
I	Stromstärke	S	Speitungskoeffizient
	Lichtintensität		Entropie
I_r	Trägheitsmoment	T	Temperatur
I_0	Intensität des einfallenden Strahls		Transmission
I_r	Intensität des reflektierten Strahls	U	innere Energie
K	Kumulant		Plattenumfang
K_a	Komplexbildungskonstante	V	Volumen
LVE	linear viskoelastischer Bereich	V	Spannung
M	Molmasse	V_w	Oberflächenpotential von Wasser
M	Drehmoment	V_M	Oberflächenpotential der filmbedeckten Oberfläche
	Magnetisierung	ΔV	Oberflächenpotentialänderung
N_a	Avogadrokonstante	W	Arbeit
PDI	Polydispersitätsindex		
Q	Ladung		
R	Gaskonstante		
	Reflektivität		
R_a	Rauhigkeit		

9.3 Kleine lateinische Buchstaben

a	Abklingzeit	n_1	Brechungsindex des Mediums 1
c	Konzentration	n_2	Brechungsindex des Mediums 2
c_{off}	offset	n_i	Stoffmenge
d	Durchmesser Abstand	p	Belegungswahrscheinlichkeit Druck
et al.	et alii (lateinisch für: und andere)		Umsatzparameter
f	Frequenz	p_0	molekularer Druck
f_0	Resonanzfrequenz	Δp	Krümmungsdruck
f_V	Verlustfaktor	p_c	Perkolationsschwelle
g	Erdbeschleunigung Autokorrelationsfunktion	r_{xy}	Reflektionskoeffizient
g	gasanaloger Zustand	r	Radius
h	Plattenabstand	r_a	äußerer Zylinderradius
k	Boltzmann-Konstante	r_i	innerer Zylinderradius
le	flüssig-expandierter Zustand	r_{ij}	Krümmungsradius
lc	flüssig-kondensierter Zustand	t	Zeit
m	Steigung einer Gerade magnetisches Moment	t_0	Phasenverzögerung
		v	Geschwindigkeit
		y_0	Amplitude der Sinusfunktion

9.4 Große griechische Buchstaben

Γ	Grenzflächenüberschusskonzentration Relaxationsrate
----------	--

9.5 Kleine griechische Buchstaben

$\alpha(\theta_2)$	Winkel des reflektierten Strahls		kritischer Exponent
	Polarisierbarkeit		Chemisches Potential
$\beta(\theta_2)$	Winkel des gebrochenen Strahls		Oberflächenscherelastizitätsmodul
γ	Grenzflächenspannung	μ'	zweidimensionaler Speichermodul
	Deformation	μ''	zweidimensionaler Verlustmodul
γ_0	Deformationsamplitude		magnetische Permeabilität des Vakuums
$\dot{\gamma}$	Scherrate	μ_0	
δ	Phasenverschiebung		relative Permeabilität des Mediums
ε	Dehnung	μ_r	
	molarer Extinktionskoeffizient	ν	Frequenz
ε_M	lokale Dielektrizitätskonstante	π	Oberflächendruck
ε_0	Dielektrizitätskonstante des Vakuums	π_s	Spreitungsdruck
		σ	Oberflächenspannung
ζ	Zetapotential	ρ	Dichte
η	dynamische Viskosität	ρ_N	Teilchenzahldichte
η^*	komplexe Viskosität	σ_D	Zugspannung
η'	Realteil der komplexe Viskosität	τ	Zeitintervall
η''	Imaginärteil der komplexe Viskosität		Fluktuationszeit
			Schubspannung
θ	Kontaktwinkel	φ	Phasenverschiebung
θ_B	Brewsterwinkel	φ_z	Winkel bezüglich der Dipolachse
λ	Wellenlänge	χ	magnetische Suszeptibilität
μ	Dipolmoment	ω	Kreisfrequenz
	Querkontraktionszahl		

10 Literaturverzeichnis

- [1] G. G. Roberts, in G. G. Roberts (ed.), Langmuir-Blodgett Films, Plenum Press, New York, **1990**.
- [2] W. Hoppe, W. Lohmann, H. Markl and H. Ziegler, Ed.; Biophysik; 2. Auflage; Spriger-Verlag; Berlin, **1982**.
- [3] I. J. Langmuir; *J. Am. Chem. Soc.*; **1848**, 39; 1917.
- [4] D. J. Tabor; *J. Coll. Interf. Sci.* **75**, 1980, 240.
- [5] H. Kuhn, D. Möbius, H. Bücher, in A. B. W. Rossiter and R. C. Baetzold (ed.), Investigations of Surfaces and Interfaces, Vol. IXB, John Wiley & Sons, Inc., **1993**.
- [6] H.D. Dörfler, *Grenzflächen und Kolloidchemie*, 1. Auflage, VCH, Weinheim, **1990**.
- [7] V. L. Davidon, D. B. Sittman, R. M. Hyde, „Intensivkurs Biochemie“, Urban & Schwarzenberg, München, **1996**.
- [8] G. E. M. Tovar, „*Biomimetische Grenzflächen mittels hierarchisch strukturierter Systeme zur molekularen Erkennung*“, Habilitation, Stuttgart, **2004**.
- [9] D. Leckband, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.*, **2000**, 29, 1.
- [10] J. Kendrew, „The Encyclopaedia of Molecular Biology“, Blackwell Science, Oxford, **1994**.
- [11] C.A. Finch, „Microencapsulation“, Ullman’s Encyclopaedia of Industrial Chemistry, A16,VCH, Weinheim, **1990**.
- [12] R. Voigt, Pharmazeutische Technologie, 7. Auflage, Ullstein Mosby Verlag, Berlin, **1993**.
- [13] M. Husmann, „Polyorganosiloxanfilme zwischen fluiden Phasen“, Dissertation, Essen, **2001**.
- [14] H. Rehage, „*Zweidimensionale Netzwerke*“, Habilitation, Bayreuth, **1988**.
- [15] A. Burger, H. Leonard, H. Rehage et al., *Macromolecular Chemistry and Physics*, **1995**, 196, 1.
- [16] H. Rehage, B. Achenbach, M. Husmann: „*Ultrathin Cross-linked Polyorganosiloxane Networks at Interfaces between Fluids: Structure, Properties and Preparative Prospectives*“ in „Wiley Polymer Networks Group Series 2“ herausgegeben durch B.T. Stokke, John Wiley & Sons Ltg. **1999**, 443.
- [17] R. Wiltshcko, W. Wiltshcko, *Magnetic orientation in animals*, Springer Verlag, Heidelberg, **1995**.
- [18] A. Komeili, L. Zhuo, K. Newman, *Science*, 311, **2006**, 242.
- [19] D. Schüler, *Magnetoreception and Magnetosomes in Bacteria, Microbiology Monographs*; Springer, Berlin **2006**.
- [20] Matsushita Electric Industrial Co.
- [21] E. Blums, A. Cebers, M. M. Majorov, *Magnetic fluids.*, De Gruyter, Berlin, **1996**.
- [22] M. Lonnemark, et al., *Acta Radiol*, **1989**, 30, 193.
- [23] D. T. Kehagias, A. D. Gouliamos, V. Smyrniotis, L. J. Vlahos, *J. Magn. Reson Imaging*, **2001**, 14, 595.
- [24] A. Jordan, et al., *Int. J. Hyperthermia*, **1997**, 13, 587.
- [25] A. S. Lübbe, C.Alexiou, C Bergemann; *Journal of Surgical Research* 95, **2001**, 200.
- [26] J. W. M. Bulte, I. D. Duncan, J. A. Frank, *J. Cereb. Blood Flow Metab.*, **2002**, 22, 899.
- [27] R. J. Franklin, et al., *Neuroreport*, **1999**, 10, 3961.
- [28] S. Cerdan, H. R. Lotscher, B. Kunnecke, J. Seelig, *Magn. Reson. Med.*, **1989**, 12, 151.
- [29] R. Weissleder, et al., *Nat. Med.*, **2000**, 6, 351.
- [30] M. Zrínyi, L. Barsi, A. Büki, *Polymer Gels and Networks*, **1997**, 5, 415.

- [31] M. Zrinyi, *Colloid Polym Sci*, **2000**, 278, 98.
- [32] P. Degen, „Verhalten von Polysiloxankapseln im magnetischen Feld“, Diplomarbeit, Essen **2001**.
- [33] P. Degen, S. Peschel, H. Rehage, *Colloid Polym Sci.*, accepted
- [34] C.A. Finch: “Microencapsulation”, Ullman’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, A16 (VCH, Weinheim, 1990), 575-588
- [35] M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken, *Chemische Reaktionstechnik*, 2. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1992**.
- [36] M. J. Rosen, *CHEMTECH*, **1993**, 23, 30.
- [37] F. M. Menger, C. A. Littau, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10083.
- [38] P. Renouf, et al., *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 1357.
- [39] R. Oda, I. Huc, S. J. Candau, *Chem Commun.* **1997**, 2105.
- [40] R. Zana, H. Levy, D. Papoutsi, G. Beinert, *Langmuir* **1995**, 11, 3694.
- [41] K. Esumi, M. Goino, Y. Koide, *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, 183, 539.
- [42] W. C. Griffin, *J. Soc. Cosmet. Chem.* 1, **1949**, 1, 311.
- [43] J. T. Davies, *Proc. 2. Intern. Congr. Surface Activity*, London, **1957**, 1, 426.
- [44] G. Brezesinski, H.-J. Mögel, *Grenzflächen und Kolloide*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **1993**
- [45] I. J. Lin, L. Marszall, *Tenside Detergents*, **1978**, 15, 243.
- [46] J. C. McGowan, *Tenside Surf. Det.*, **1990**, 27, 229.
- [47] J. C. McGowan, *J appl. Chem.*, **1954**, 4, 41.
- [48] J. C. McGowan, A. Mellors, *Molecular Volumes in Chemistry and Biology*, Ellis Horwood, Chichester, **1986**, 88, 72.
- [49] R. Sowada, J.C. McGowan; *Tenside Surf. Det.* 29, **1992**, 2, 109.
- [50] A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, 4th Ed., John Wiley and Sons, New York **1982**.
- [51] A. Burger, „Ultradünne Polymernetzwerke und Mikrokapseln als Modellsystem“, Dissertation, Universität Bayreuth, **1994**.
- [52] M. J. Schick, *Nonionic Surfactants - Physical Chemistry*, 23th, Marcel Dekker, INC., New York, **1982**.
- [53] O. Senkel, A. V. Makievski, D. O. Grigoriev et al., *Chemie Ingenieur Technik*, **1999**, 71, 104.
- [54] V.B. Fainerman, A.V. Makievski, R. Miller, *Colloids Surf.*, **1994**, 87, 61.
- [55] R. Miller, J. B. Li, M. Bree et al., *Thin Solid Films*, **1998**, 327, 224.
- [56] M. J. Rosen; *Surfactants and Interfacial Phenomena*, Wiley and Sons, New York, **1978**.
- [57] J. W. Gibbs; *Trans. Conn. Acad.*, **1878**, 3, 343.
- [58] A. Passerone, E. Ricci, „High Temperature Tensiometry“ in *Studies in Interface Science: Drops and Bubbles in Interfacial Research*, D. Möbius, R. Miller, Elsevier, New York, **1998**.
- [59] A. Pockels, *Nature*, **1891**, 43, 437.
- [60] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **1917**, 57, 1848.
- [61] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 85th, Chemical Rubber Company, Cleveland, **2004**.
- [62] I. R. Peterson, *Phys. Chem.*, **1991**, 95, 1417.
- [63] A. M. Bibo, C. M. Knobler and I. R. Peterson, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 5591.
- [64] G. A. Overbek and D. Möbius, *J. Phy. Chem.*, 97, **1993**, 7999.

- [65] G. Gaines, *Insoluble Monolayers at the Liquid-Gas-Interfaces*, Interscience, New York, **1966**.
- [66] H. Steinbach, C. Sucker, *Kolloid-Z u. Z Olymere*, **1974**, 250, 812.
- [67] H. M, McConnell, *Annu. Rev. Phy. Chem.*, **1991**, 42, 95.
- [68] C. M. Knobler, *Physical review letters*, **1991**, 67, 704.
- [69] V. T. Moy, D. J. Keller, H. E. Gaub and H. M. McConnel, *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90, 3198.
- [70] S. Hénon, J. Meunier, *Rev. Sci. Instrum.* **1991**, 62, 936
- [71] D. Hönig, D. Möbius; *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 4590
- [72] D. Vollhardt, *Advances in Colloid and Interface Science*, **1999**, 79, 19.
- [73] D. Vollhardt, U. Gehlert, *Tenside Surf. Det.*, **1996**, 33, 197.
- [74] R. Johan, „Thermodynamic, Morphological and Structural Properties of Dissociated Fatty Acid Monolayers at the Air-Water Interface”, Dissertation, Potsdam, **2001**.
- [75] P. Degen, H. Rehage, F.-G. Klärner et al., *Colloid Polym Sci*, **2005**, 284, 44.
- [76] T. Reda, H. Hermel, H.-D. Höltje, *Langmuir*, **1996**, 12, 6452.
- [77] B. Achenbach; „Untersuchung ultradünner Filme mit Hilfe der Brewsterwinkel-Mikroskopie, Dissertation, Essen, **2002**.
- [78] R. Winter, F. Noll, *Methoden der Biophysikalischen Chemie*, Teubner Studienbücher, Stuttgart, **1998**.
- [79] W. M. Kulicke, *Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen*, Hüthig & Wepf Verlag, Basel, **1986**.
- [80] Z. Sobotka, *Rheology of Materials and Engineering Structures*, Elsevier Verlag, Amsterdam, **1984**.
- [81] U. Zorll, *Thomas Mezger: Das Rheologie Handbuch*, Vincentz, Honnover, **2000**.
- [82] M. Pflaumbaum, „Rheologische Untersuchungen an viskoelastischen Tensidsystemen“, Dissertation, Essen, **2002**.
- [83] H. Giesekus, *Phänomenologische Rheologie*, Springer Verlag, Berlin, **1994**.
- [84] H. Rehage, B. Achenbach, M. Geest, H. W. Siesler, *Colloid Polym. Sci.* **2001**, 279, 597.
- [85] A. Walter, „Rheologische Methoden zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften von Polyamid-Mikrokapseln“, Dissertation, Essen, **1999**.
- [86] A. Walter, H. Rehage, H. Leonhard, *Colloid And Polymer Science*, **2000**, 278, 169.
- [87] P. J. Flory, *Journal of Chemical Physics*, **1941**, 9, 660.
- [88] G. Pieper, „Systematische Untersuchung des scher- und dehnreologischen Verhaltens ultradünner Grenzflächenfilme und Mikrokapseln“, Dissertation, Essen, **1996**.
- [89] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, 1st, Academic Press, San Diego **1990**.
- [90] D. Stauffer, *Introduction to Percolation Theory*, 1st, Taylor & Francis Pres, London, **1985**.
- [91] W. H. Stockmayer., *J. Chem. Phys.*, **1943**, 11, 45.
- [92] D. Stauffer, A. Aharony, *Perkolationstheorie*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [93] J. Sjöblom, et al., *Langmuir*, **1995**, 11, 2652.
- [94] E. Martin, J.P. Wilcoxon, *Phys. Rev. Lett.*; 61; **1988**, 2620.
- [95] J. F. Joanny, *Physica B*, **1989**, 156 & 157, 381.
- [96] H. H. Winter, *Polymer Engineering and Science*, **1987**, 22, 1698.
- [97] A. A. Collyer, D. W. Clegg, *Rheological Measurement*, 1st, Elsevier Press, New York, **1988**.
- [98] D. Stauffer, A. Coniglio, M. Adam, *Advances in Polymer Science*, **1979**, 44, 103.
- [99] P. G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, New York, **1979**.

10. Literaturverzeichnis

- [100] H. Venohr, "Rheologische Untersuchungen zur Netzwerkbildung von Gelen am Beispiel des Systems Gelatine, Wasser" Dissertation, Duisburg, **1999**.
- [101] A. D. Robertson, *Trends in Biochem. Sci.* **2002**, *27*, 521.
- [102] H. Dugas, *Bioorganic Chemistry*, Springer, New York, **1996**.
- [103] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91.
- [104] E. P. Kyba, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2564.
- [105] D. J. Cram, J. M. Cram, *Science*, **1974**, *183*, 803.
- [106] E. Fischer, *Chem. Ber.*, **1894**, *27*, 2985.
- [107] J. Falbe, M. Regitz, *Römpp Chemie-Lexikon A-Z*, 9. Aufl., Thieme Verlag, **2001**.
- [108] M. M. Conn, G. Deslongchamps, J. Demendoza, J. Rebek, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 3548.
- [109] C. A. Hunter, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 101.
- [110] M. Rinaudo, A. Domard, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6360.
- [111] A.N. Shipway, E. Katz, I. Willner, *Chem. Phys. Chem.* **2000**, *1*, 18.
- [112] J. F. Stoddart, D. Philip, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1242.
- [113] L.W. Kirenski, *Magnetismus*, Verlag Chemie GmbH, Leibnitz, **1969**.
- [114] J. Grehn, *Metzler Physik*, 2. Auflage, J.B. Metzlersche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, **1991**.
- [115] D. Meschede, *Gerthsen Physik*, 23. Auflage, Springer, Heidelberg, **2006**.
- [116] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 2. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1996**.
- [117] B. Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Band 2-Elektromagnetismus, 8. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, **1999**.
- [118] H. H. J. Girault, D. J. Schiffrin, B. D. V. Smith, *J. Coll. Int. Sci.*, **1984**, *101*, 257
- [119] P. Chen, et al., „Axisymmetric Drop Shape Analysis (ADSA) and its Application" in D. Möbius, R. Miller, *Studies in Interface Science: Drops and Bubbles in Interface Research*, Elsevier, New York **1998**, 61.
- [120] D. Y. Kwok, D. Vollhardt, R. Miller, D. Li, A. W. Neumann, *Colloids and Surfaces A*, **1994**, *878*, 51.
- [121] Q. Jiang, J. E. Valentini, Y. C. Chiew, *J. Coll. Int. Sci.*, **1995**, *174*, 268.
- [122] R. Walkenhorst, „Statische und dynamische Lichtstreuung an Polyelektrolytlösungen“, Dissertation, Bielefeld, Cuvillier Verlag, Göttingen **1995**
- [123] D. Meschede, *Gerthsen Physik*, 23. überarbeitete Auflage, Springer, Heidelberg **2006**
- [124] P. A. Tipler, *Physics for scientists and engineers (dt.)*, 3. korrigierter Nachdr. der 1. Aufl., Spektrum Akad. Verl., Heidelberg **2000**
- [125] R. Winter, F. Noll, *Methoden der Biophysikalischen Chemie*, B. G. Teubner, Stuttgart **1998**
- [126] Th. Philipps, „Statische und dynamische Lichtstreuung von hochmolekularen Lösungen und Suspensionen“, Dissertation, Duisburg **1991**
- [127] E. D. Koppel, *J. Chem. Phys.*, **1972**, *57*, 4814.
- [128] S. W. Provencher, *J. Chem. Phys.*, **1976**, *64*, 2772
- [129] S. W. Provencher, *Comput. Phys. Commun.*, **1982**, *27*, 213
- [130] User manual nano series, Malvern Instruments Ltd., **2004**
- [131] P. Degen, T. Optenhostert, H. Rehage, et al., *Langmuir*, **2007**, *23*, 11611
- [132] Quantachrome GmbH, Produktbeschreibung DT-100 Acoustic Spectrometer, **2004**

10. Literaturverzeichnis

- [133] A. S. Dukhin, P. J. Goetz (Dispersion Technology Inc.), *Ultrasound for Characterizing Colloids*, Elsevier, New York, **2002**
- [134] G. Gaines, *Insoluble Monolayers at the Liquid-Gas Interface*, Wiley, New York **1966**
- [135] P. Tippmann-Krayer, H. Möhwald, *Thin Solid Films*, **1992**, 242,577
- [136] T. M. Fischer, R. F. Bruinsma, C. M. Knobler, *Phys. Rev. E*, **1994**, 50 (N1), 413
- [137] A.E. Schulman, E.K. Rideal, *Proc. Roy. Soc.* **1931**, 130, 259
- [138] D. Vollhardt, R. Wüstneck, L. Zastrow, *Coll. Int. Sci.*, **1978**, 256, 973
- [139] J.O.M. Brockis, K.T. Jeng, *Adv. Coll. Int. Sci.*, **1990**, 33, 1
- [140] J.T. Davies, E.K. Rideal, *Interfacial Phenomena*, Academic Press, No.2, New York **1963**
- [141] C.D. Kinloch, A.I. McMullen, *J. Sci. Instr.*, **1959**, 36, 347
- [142] Nanofilm Technologie GmbH, „Manual Kelvin Probe SPI“, Göttingen **2002**
- [143] I. Langmuir, V. J. Schäfer; *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 57, 1007
- [144] S. Uredat; „Brewsterwinkelmikroskopie an Öl/Wasser-Grenzflächen“, Dissertation, Berlin **1998**
- [145] S. Uredat, G.H. Findenegg; *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, **1998**,142, 323
- [146] C. M. Knobler, *Physical review letters*, **1991**, 67, 704
- [147] V. T. Moy, D. J. Keller, H. E. Gaub, H. M. McConnel, *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90, 3198
- [148] D. Hönic, „Molekular organisierte Filme: laterale Struktur und optische Eigenschaften“, Dissertation, Göttingen **1994**
- [149] D. Vollhardt, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **1999**, 79, 19.
- [150] D. Brewster, *Philos. Trans. Roy. Soc.*, **1815**, 105, 125.
- [151] B. Achenbach, „Untersuchung ultradünner Filme mit Hilfe der Brewsterwinkel-Mikroskopie“, Essen **2002**
- [152] H. G. Tompkins, *A user's guide to ellipsometry*, Academic Press, London **1993**
- [153] S. Siegel, D. Hönic, D. Vollhardt, D. Möbius, *Journal of Physical Chemistry*, **1992**, 96, 8157.
- [154] R. D. Allen, J. F. Travis, N. S. Allen, H. Yilmaz, *Cell Motil.*, **1981**, 1, 275.
- [155] R. D. Allen, D. G. Weiss, *Spektrum der Wissenschaft* , **1987**, 4, 76.
- [156] D. M. Shotton, *J. Cell. Sci.*, **1988**, 89, 129.
- [157] S. Inoué, *Video Microscopy*, Plenum, New York **1986**
- [158] K. Radomsky, „ Untersuchung von Phospholipidvesikeln in Gegenwart von kationischen Tensiden mit Hilfe der Video-Kontrastverstärkungs-Mikroskopie“, Diplomarbeit, Universität Essen, **2001**.
- [159] C. Penz, „ *Wirkungsmechanismus siloxanbasierender Schauminhibitoren in Mineralöl*“, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, **2005**
- [160] R. A. Murie, *American Laboratory*, **1983**, 15, 16
- [161] W. G. Hyzer, Industrial Research& Development, **1982**, 200
- [162] G. Binning, C.F. Quade, CH. Gerber. *Phys. Rev. Lett.*, **1986**, 56, 930
- [163] G. Binning, H. Rohrer, CH. Gerber, E. Weibel. *Phys. Rev. Lett.*, **1982**, 49, 57
- [164] Y. Martin, H. K. Wickramasinghe. *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, 50, 1455
- [165] O. Marti, B. Drake, P. K. Hansma. *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 484
- [166] R. Miller, R. Wüsteneck, J. Krägel, G. Kretzschmar; *Colloids and Surfaces A*, 111, **1995**, 75.

10. Literaturverzeichnis

- [167] Angabe der Mitarbeiter des Arbeitskreises von Professor Niemeyer, Technische Universität Dortmund, Lehrstuhl für Chemische Biologie.
- [168] A. Vasilliev, „*Struktur, Dynamik, und Ordnung ultradünner Schichten aus Goldnanoclustern*“, Dissertation, Universität Essen, **2004**
- [169] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Festkörperphysik*, Oldenbourg 2001
- [170] L. Reimer, „*Scanning Electron Microscopy. Physics of Image Formation and Microanalysis*“, Springer, Berlin **1998**.
- [167] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart, **1995**.
- [172] A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley Verlag, New York, **1976**
- [173] P. Becker, *Emulsion: Theory and Practice*, Krieger Verlag, New York, **1966**
- [174] T. S. Jiang, J. D. Chen, J. C. Slattery; *Journal of Colloid and Interface Science*, 96, 1, **1983**, 7
- [175] Sinterface, Gerätebeschreibung des Interfacial Shear Rheometer ISR1 der Firma, Version 1.1, **2005**, Seite 34, (vom Autor leicht verändert).
- [176] J. Krägel et al., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **1995**, 98, 127
- [177] T. Frømyr, F. K. Hansen, A. Kotzev, A. Laschewsky, *Langmuir*, **2001**, 17, 5256
- [178] K. Kölln, „Morphologie und mechanische Eigenschaften von Zellulosefasern“, Dissertation, Kiel, **2004**.
- [179] D. H. Bola, U. Seifert, J. C. Shillock, *Physical Review E*, **1993**, 48, 4274.
- [180] M. Kamieth, U. Burkert, P. S. Corbin et al., *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, 2741
- [181] F.-G. Klärner, J. Panitzky, D. Preda et al., *J. Mol. Model*, **2000**, 6, 318
- [182] F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner, Stuttgart **1989**
- [183] F. Diederich, B. Felber, *Proc. Natl. Acad. Sci*, **2002**, 99, 4778
- [184] A. V. Davis, R. M. Yeh, K. N. Raymond, *Proc. Natl. Acad. Sci*, **2002**, 99, 4793
- [185] M. Mulder, J. Huskens, D. N. Reinhoudt, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, 2, 3409
- [186] C. W. Chem, H. W. Whitlock, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 4921
- [187] S. C. Zimmerman, *Top. Curr. Chem.* **1993**, 165, 71
- [188] R. P. Sijbesma, R. J. M. Nolte, *Top. Curr. Chem.* **1995**, 175, 26.
- [189] J. A. A. W. Elemans, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, 39, 3419
- [190] F.-G. Klärner, J. Benkhoff, R. Boese, et al., *Angew. Chem.*, **1996**, 108, 1195
- [191] J. Benkhoff, R. Boese, F.-G. Klärner, *Liebigs Ann./Recueil*, **1997**, 501.
- [192] F.-G. Klärner, J. Panitzky, D. Bläser et al., *Tetrahedron* **2001**, 57, 3673
- [193] F.-G. Klärner, B. Kahlert, R. Boese et al., *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 3363
- [194] C. Jasper, „*Selektive Komplexierung von N-Alkylpyridiniumsalzen: NAD⁺-Erkennung in Wasser*“, Diplomarbeit, Marburg **2001**
- [195] C. Jasper, T. Schrader, J. Panitzky et al., *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1411
- [196] F.-G. Klärner, U. Burkert, M. Kamieth et al., *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 1700
- [197] M. Kamieth, F.-G. Klärner, *J. Prakt. Chem.* **1999**, 34, 245.
- [198] F.-G. Klärner, B. Kahlert, *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 919.

10. Literaturverzeichnis

- [199] M. Kamieth, F.-G. Klärner, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3497.
- [200] S. C. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1373.
- [201] J. Panitzky: „*Supramolekulare Eigenschaften von Klammermolekülen*“, Dissertation, Universität Essen, **2001**, Essen (237)
- [202] Die semiempirischen (AM1 und PM3), *ab initio*- und DFT-Berechnungen sowie MMFF94-Kraftfeldrechnungen wurden im Arbeitskreis von Professor Klärner unter Verwendung des Programmpaketes SPARTAN 5.1.3 durchgeführt.
- [203] F.-G. Klärner, U. Burkert, M. Kamieth et al., *J. Phys. Org. Chem.* **2000**, *13*, 604.
- [204] C. Verhaelen, „*Kontrolle chemischer Reaktionen mittels molekularer Pinzetten*“, Dissertation, Essen, **2007**.
- [205] F.-G. Klärner, J. Polkowska, J. Panitzky et al., *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 1405.
- [206] F. Marchioni, A. Juris, M. Lobert et al., *New J. Chem.* **2005**, *29*, 780.
- [207] M. A. Fox, M. Chanon, *Photoinduced Electron Transfer, Part A*, Elsevier, Amsterdam, **1998**.
- [208] M Fokkens, „Wasserlösliche molekulare Klammern und Pinzetten zur Komplexierung von biorelevanten Molekülen“, Dissertation, Marburg **2005**.
- [209] C. T. Lauhon, J. W. Szostak, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1246
- [210] M. G. Rossmann, D. Moras, K. W. Olsen, *Natur*, **1974**, *250*, 194
- [211] S. Ramaswamy, M. El Ahmad, O. Danielsson et al., *Protein Sci.* **1996**, *5*, 663.
- [212] M. Fokkens, C. Jasper, T. Schrader et al., *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 477
- [213] T. Opptenhostert, Posterpräsentation, *1. Zsigmondy Kolloquium*, Mainz **2004**.
- [214] S. Odenbach, *Physik in unserer Zeit*, **2001**, *32.3*, 122
- [215] K. Stierstadt, *Magnetische Flüssigkeiten - flüssige Magnete*, Phys. Bl. 46, München **1990**
- [216] S. S. Papell, U.S. Patent Nr.3, 215, 572, **1965**
- [217] S. S. Papell, *Space Daily*, **1963**, *211*, 11.
- [218] R. E. Rosensweig, J. N. Nestor, R. S. Timmis, *Alche-i. Chem. Eng. Ser.*, **1965**, *5*, 104
- [219] W. H. Bragg, F. R. S. Cavendish, *Phil. Mag.*, **1915**, *30*, 305
- [220] R. M. Carnell, U. Schwertmann, *The iron oxides*, VCH Weinheim **1996**
- [221] E. Hasmonay, A. Bee, J.-C. Bacri, R. Perzynski, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 6421
- [222] A. Bee, R. Massart, S. Neveu, *J. Magnetism and Magnetic Materials*, **1995**, *149*, 6
- [223] E. Blums, A. Cebers, M. M. Majorov, „Magnetic fluids“, De Gruyter, Berlin **1996**
- [224] K. E. Van Holde, W. C. Johnson, P. S. Ho, *Physical Biochemistry*, *38*, **2004**, 156
- [225] A. Harada, S. Cammas, K. Kataoka, *Macromolecules*, **1996**, *29*, 6183
- [226] M. Rinaudo, A. Domard, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6360
- [227] R. F. Schmidt, D. Thews, *Physiologie des Menschen*, Springer Verlag **1990**
- [228] G. A. Samara and A. A. Giardini, *Phys. Rev.*, **1969**, *186(2)*, 577.
- [229] Th. Hähndel, A. Nethe, H. D. Stahlmann, *Forum der Forschung*, **1997**, *3*, 53.
- [230] Bergmann-Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Band 2-Elektromagnetismus, 8. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin **1999**.
- [231] R. E. Rosensweig, „Fluid Dynamics and Science of Magnetic Liquids“, In: *Advances in Electronics and Electron Physics*, Vol. 48, **1979**.
- [232] R. E. Rosensweig, „Ferrohydrodynamics“, Dover Publications, Mineola **1997**.

10. Literaturverzeichnis

- [233] S. E. Khalafalla, G. W. Reimers, *IEEE Transactions on Magnetics*, **1980**, *16*, 455
- [234] Y. S. Kahn et al., *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 9341
- [235] F. C. Meldrum, N. A. Kotov, J. H. Fendler, *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 4506
- [236] J. Sjöblom, G. Stakkestad, H. Ebeltoft et al., *Langmuir*, **1995**, *11*, 2652.
- [237] J. Sjöblom, H. Ebeltoft, A. Bjorseth et al., *J. of Dispersion Science and Technology*, **1994**, *15*, 21.
- [238] M. Linden, J. P. Slotte, J. B. Rosenholm, *Langmuir*, **1996**, *12*, 4449.
- [239] S. W. Barton, A. Goudot, F. Rondelez, *Langmuir*, **1991**, *7*, 1029.
- [240] S. R. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 5852.
- [241] A. Ulman, *Advanced Materials*, **1990**, *2*, 573.
- [242] A. Ulman, *Chemical Reviews*, **1996**, *96*, 1533
- [243] A. Ulman, *Advanced Materials*, **1990**, *2*, 573
- [244] B. L. Kropman, D. H. A. Blank, H. Rogalla, *Thin Solid Films*, **1998**, *327*, 185
- [245] T. Nakagawa, K. Ogawa, *Langmuir*, **1994**, *10*, 525
- [246] R. Resch, M. Grasserbauer, G. Friedbacher et al., *Applied Surface Science*, **1999**, *140*, 168
- [247] F.-G. Klärner, B. Kahlert, A. Nellesen et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 4831
- [248] J. A. Schröter, R. Plehnert, C. Tschierske, *Langmuir*, **1997**, *13*, 796
- [249] H. D. Dörfler, W. Rettig, *Colloid Polym Sci*, **1980**, *258*, 415.
- [250] V. B. Fainerman, D. Vollhardt, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 10436
- [251] J. G. Petrov, T. D. Andreeva, D. G. Kurth et al., *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 14102.
- [252] A. Ahluwalia, R. Piolanti, D. De Rossi, *Langmuir*, **1997**, *13*, 5909.
- [253] O. N. Oliveira, C. Bonari, *Langmuir*, **1997**, *13*, 5920.
- [254] W. Ostwald, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **1900**, *34*, 495.
- [255] M. Husmann „Rheologische Eigenschaften ultradünner Netzwerke“, Diplomarbeit, Universität Essen **1997**.
- [256] I. Koleva, „Struktur und Dynamik zweidimensionaler Netzwerke und Mikrokapseln“, Diplomarbeit, Universität Dortmund, **2007**.
- [257] P. W. Atkins, „Physikalische Chemie“, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **1996**.
- [258] E. Fitzer, W. Fritz, „Technische Chemie. Eine Einführung in die Chemische Reaktionstechnik“, 3. Auflage, Springer-Verlag, **1989**.
- [259] Y. T. Touhami, G. H. Neale, V. Hornof et al., *Colloids and Surfaces A*, **1996**, *112*, 31
- [260] J. Gun, J. Sagiv, *J. of Colloid and Interface Science*, **1986**, *112*, *2*, 115
- [261] Angaben der Firma DataPhysics Instruments GmbH.
- [262] S. Basu, D. Chakravorty, *J. Non-Cry. Solids*. **2006**, *352*, 380.
- [263] A. Shukla, P. Degen, H. Rehage, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 8056.
- [264] K. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao et al., *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 668
- [265] Ch. P. Poole, F. J. Owens, *Introduction to Nanotechnology*, Interscience, **2003**
- [266] a) Y. L. Raikher et al., *Physical Review E*, **2002**, *66*, 2
b) A. Vorobiev, et al., *Physica B*, **2000**, *276*, 694
c) R. E. Rosensweig, et al., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2005**, *289*, 192
d) V. S. Mendeleev, A. O. Ivanov, *Physical Review E*, **2004**, *70*, 5

10. Literaturverzeichnis

- e) M. Henneberg, et al., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2005**, 289, 268
f) J.C. Bacri, D. Salin, *Journal de Physique Lettres*, **1982**, 43, 649
- [267] a) A. Lange, *Europhysics Letters*, **2001**, 55.3, 327
b) R. Richter, J. Blasing, *Review of Scientific Instruments*, **2001**, 72.3, 1729
c) R. Friedrichs, A. Engel, *European Physical Journal B*, **2000**, 18, 329
d) R. Friedrichs, A. Engel, *Europhysics Letters*, **2003**, 63, 826
- [268] M. Wloka, „Polyorganosiloxanfilme zwischen fluiden Phasen“, Dissertation, Essen, 2001.
- [269] a) Y. S. Kang; D. K. Lee; C. S. Lee, *J. Phys. Chem. B.*, **2002**, 106, 3941
b) Y. S. Kang; D. K. Lee, *J. Phys. Chem. B.*, **2002**, 106, 7267
c) W. K. Chan; D. K. Chang; R. Bhat et al., *IEEE Electron DeVice Lett.* **1989**, 10, 417.
d) D. M. Shah; W. K. Chan; R. Bhat et al. *Appl. Phys. Lett.* **1990**, 56, 2132
- [270] P. Degen, A. Shukla, U. Boetcher, H. Rehage, *Colloid Polym Sci*, **2007**, online publication.
- [271] Cazabat, A. M.; Langevin, P. *Eur. Chem. Phys.* 1981, 74: 3148
- [272] B. B. Sauer, H. Yu, M. Yazdanian et al., *Langmuir*, **1990**, 6, 236
- [273] A. Gericke, H. Hühnerfuss, *Thin Solid Films*, **1994**, 245, 74
- [274] M. Yazdanian, H. Yu, G. Zografí, *Langmuir* 1990, 6 1093