

Synthese und kolloidchemische Untersuchung von zweidimensionalen Mikrogelen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

Technische Universität Dortmund

Fakultät Chemie und Chemische Biologie

von

Malika Seghaoui

Dortmund

2019

Diese Arbeit entstand im Zeitraum von November 2015 bis Juni 2019 am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II der Technischen Universität Dortmund.

1. Gutachter: Prof. Dr. Heinz Rehage
2. Gutachter: Prof. Dr. Claus Czeslik

*Persönlichkeiten werden nicht durch schöne Reden geformt, sondern
durch Arbeit und eigene Leistung.*

Albert Einstein, deutscher Physiker

Für Rabie

Danksagung

Ohne die Unterstützung zahlreicher Personen und Institutionen hätte diese Arbeit in dieser Form nicht realisiert werden können. Für die vielfältig erfahrene Hilfe möchte ich mich an dieser Stelle sehr herzlich bedanken.

Mein besonderer Dank gilt zunächst meinem Doktorvater Prof. Dr. Heinz Rehage, der mir die Durchführung meiner Arbeit am Lehrstuhl der Physikalischen Chemie ermöglicht und meine Arbeit stets mit viel Verständnis unterstützt hat. Ich bedanke mich für die sehr gute Betreuung sowie die vielen hilfreichen Anregungen und Gespräche.

Herrn Prof. Dr. Claus Czeslik danke ich vielmals für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Weiterhin möchte ich mich bei Frau Monika Meuris für die Durchführung der REM- und TEM-Aufnahmen und bei Herrn Alexander Kononov für die Unterstützung bei der Durchführung der AFM-Messungen bedanken.

Bei meinen lieben Kollegen des AK Rehage möchte ich mich für die stets gute und angenehme Arbeitsatmosphäre und die Hilfsbereitschaft bedanken. Besonders danken möchte ich hierbei Herrn Dr. Patrick Degen, Frau Dr. Elena Zwar, Frau Dr. Anja Unverfehrt und Herrn Simon Egger für die vielen fachlichen Anregungen, wertvollen Diskussionen und die ausgeprägte Hilfsbereitschaft.

Frau Dr. Elena Zwar, Frau Dr. Anja Unverfehrt, Frau Fatiha Seghaoui und Frau Karima Seghaoui danke ich für die konstruktive Kritik und das Korrekturlesen einiger Kapitel dieser Arbeit.

Einen ganz besonderen Dank möchte ich auch meiner Familie aussprechen, die mich in jeder Hinsicht unterstützt. Besonders möchte ich meiner Schwester Frau Dr. Ouarda Seghaoui für ihre ausgeprägte Hilfsbereitschaft und Unterstützung danken. Weiterhin möchte ich meiner Freundin Hilla Khelwati, die mich all die Jahre durch mein Studium begleitet hat und immer für mich da war, danken.

Ein ganz besonderer Dank geht an meinen Mann, der wichtigste Mensch in meinem Leben, der mich ständig durch seine Liebe unterstützt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	6
2	Theoretischer Hintergrund	10
2.1	Grenzflächenphänomene ^[22]	10
2.1.1	Oberflächen- und Grenzflächenspannung ^[22]	10
2.1.2	Grenzflächenspannung an gekrümmten Grenzphasen ^[22]	12
2.1.3	Grenzflächenaktive Substanzen (Amphiphile Moleküle) ^[22]	12
2.1.4	Gibbs´sche Adsorptionsschicht ^[22]	13
2.1.5	Schwerlösliche Monoschichten ^[22]	16
2.1.6	Filmpolymerie monomolekularer Schichten	17
2.1.7	Grenzflächenpolymerisation	20
2.2	Perkolationstheorie ^[39]	22
2.3	Mikrogele	25
2.3.1	Janus-Partikel	27
2.4	Emulsionen ^[22]	29
2.4.1	DLVO-Theorie	32
2.4.2	Emulsionsstabilisierung durch Feststoffe (Pickering-Emulsionen) ^[22]	34
2.4.3	Emulsionsstabilisierung durch Janus-Partikel (2D-Mikrogele)	35
2.5	Rheologie	37
2.6	Siliconchemie ^[38, 114, 115]	40

3	Methoden und Experimentelle Durchführung	47
3.1	Herstellung der Lösungen und verwendete Chemikalien	47
3.1.1	Berechnung der Monomerkonzentration	49
3.1.2	Aufreinigung und Trocknung von <i>n</i> -Dodecan	49
3.2	Herstellung der Mikrogel-stabilisierten Emulsionen	50
3.2.1	Herstellung der Emulsionen mittels eines Dispergiergerätes	51
3.2.2	Mikrofluidikverfahren	51
3.3	Konturanalyseverfahren	54
3.3.1	<i>Pendant Drop</i> -Methode	54
3.4	Methoden zur Charakterisierung von Monoschichten	56
3.4.1	Langmuir-Filmwaage	56
3.4.2	Wilhelmy-Waage ^[22]	58
3.4.3	Oberflächenpotentialsonde	60
3.4.4	Brewsterwinkel-Mikroskopie (BAM)	62
3.5	Rheologische Methoden	66
3.5.1	Rheometer	66
3.5.2	<i>Oscillating-Pendant-Drop</i>	75
3.6	Mikroskopische Methoden	77
3.6.1	Lichtmikroskop	78
3.6.2	Rasterelektronenmikroskop (REM)	79
3.6.3	Transmissionselektronenmikroskop (TEM)	82
3.6.4	Rasterkraftmikroskop (AFM)	83
3.6.5	Ellipsometrie	85
3.7	Ergänzende Methoden	88
3.7.1	Dichtemessungen	88
3.7.2	Viskositätsmessungen	88

4	Ergebnisse und Diskussion	89
4.1	Bestimmung des Konzentrationsbereichs für die 2D-Mikrogelbildung	89
4.1.1	Netzwerkbildung an der Wasser/ <i>n</i> -Dodecan-Grenzphase	91
4.1.2	Netzwerkbildung an der Wasser/Luft-Grenzphase	95
4.1.3	Vergleich von OTS mit weiteren Silanverbindungen	98
4.2	Verhalten an der Wasser/Öl-Grenzphase (Grenzflächenspannung)	110
4.3	Mikroskopische Untersuchungen der 2D-Mikrogele	115
4.3.1	Einfluss der Monomerkonzentration	115
4.3.2	Kompressionsisothermen der Mikrogelschichten	122
4.3.3	Mischfilme von 2D-Mikrogelen und Tensiden	133
4.4	Ergänzende Mikroskopische Methoden	135
4.4.1	TEM	135
4.4.2	REM	136
4.4.3	AFM	139
4.4.4	Ellipsometrie	140
4.5	Oberflächenpotential	141
4.6	Untersuchungen von 2D-Mikrogelen an Emulsionströpfchen (gekrümmte Grenzflächen)	144
4.6.1	Mikroskopische Untersuchung der Emulsionsstabilität	144
4.6.2	Rheologische Untersuchungen	153
4.6.3	Dehnrheologische Untersuchungen (<i>Oscillating-Pendant-Drop</i>)	161
5	Zusammenfassung und Ausblick	164
6	Summary and Outlook	167
8	Anhang	179

Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit werden zum ersten Mal die Synthese und die Eigenschaften „zweidimensionaler Mikrogele“ („2D-Mikrogele“ bzw. „Mikrogelpartikel“) beschrieben. Ein 2D-Mikrogel ist ein ultradünnes Polymernetzwerk mit kolloidaler Dimension an der Phasengrenzfläche, welches chemisch quervernetzt ist. Derartige neue amphiphile Systeme besitzen ein großes Potenzial bezüglich der Entwicklung von schaltbaren Membranen, neuen Tensiden und Emulgatoren, Nanocarriers, „Janus-beads“, Mikrokapseln und anderen kolloiden „Controlled-release“-Systemen. Die 2D-Mikrogele wurden durch die Polymerisation von amphiphilen Monomeren an der Grenzfläche zwischen Öl und Wasser hergestellt. Als amphiphile Monomere wurden *n*-Octadecyltrichlorsilan oder andere ähnliche Silanverbindungen verwendet. Die auf diese Weise hergestellten Mikrogelpartikel können auch als „Janus-Partikel“ bezeichnet werden, da sie eine hydrophile und eine hydrophobe Oberfläche aufweisen. Aufgrund dieses asymmetrischen Aufbaus ist zu erwarten, dass diese Mikrogele zur Emulsionsstabilisierung dienen könnten. Bei der Untersuchung der Eigenschaften dieser speziellen Mikrogele lag daher ein besonderer Schwerpunkt auf der Anwendbarkeit dieser Partikel zur Stabilisierung von Emulsionen. Zunächst wurde mittels der Rheologie und der Tensiometrie die Schwellenkonzentration (bzw. kritische Grenzflächenkonzentration Γ_0) der Silane bezüglich des zweidimensionalen Sol-Gel-Übergangs bestimmt. Die Schwellenkonzentration ist die Konzentration, unterhalb der sich kein geschlossener Film, sondern zweidimensionale Mikrogele ausbilden (Mikrogelbereich). Für die Herstellung der Mikrogele wurde eine Grenzflächenkonzentration von 1 Molekül/nm² gewählt. Zur Charakterisierung dieser kolloidalen Systeme wurde eine breite Palette unterschiedlicher Messmethoden verwendet. Mittels Brewsterwinkel-Mikroskopie, Videomikroskopie und der Elektronenmikroskopie (REM, TEM) wurden die ultradünnen Mikrogele sowohl an der Wasser/Luft- als auch an der Wasser/Öl-Grenzphase visualisiert. Es konnte beobachtet werden, dass sich zweidimensionale, fraktale Aggregate bildeten. Die Herstellung derartiger Strukturen wird von der Perkolationstheorie und entsprechenden Computersimulationen für solche makromolekularen Systeme vorhergesagt. Die fraktalen Mikrogele bestehen aus selbstähnlichen kleinen Scheibchen. Die Untersuchung der Grenzflächenspannung von Flüssig/flüssig-Grenzflächen zeigte, dass bei Belegung der Grenzfläche mit 2D-Mikrogelen eine deutliche und signifikante Abnahme der Grenzflächenspannung zu beobachten ist. Mittels einer Mikrofluidik-Apparatur und eines Dispergiergerätes wurden die Emulsionen hergestellt und mikroskopisch und rheologisch untersucht. Die 2D-Mikrogele zeigten dabei einen emulsionsstabilisierenden Effekt. Bemerkenswert war, dass die Emulsionen dominierende elastische Eigenschaften zeigten.

Abstract

For the first time, the synthesis and properties of „two-dimensional microgels” („2D-microgels” or „microgel particles”) are described. A 2D-microgel is a chemically cross-linked, ultrathin polymer network at an interface with a colloidal dimension. Such new amphiphilic systems have great potential for the development of switchable membranes, new surfactants and emulsifiers, nanocarriers, Janus beads, microcapsules and other colloidal „controlled-release” systems.

The 2D-microgels were produced by the polymerization of amphiphilic monomers at the interface between oil and water. As amphiphilic monomers *n*-octadecyltrichlorosilane or similar silane compounds were used. Due to their ambivalent surface, the microparticles produced this way can be called "janus particles" because one side is hydrophilic while the other one is hydrophobic. Therefore, it is to be expected that these microgel particles could be used for emulsion stabilization. As a result, the investigation of the properties of these special microgels was focused on the applicability of these particles for the stabilization of emulsions in particular.

First, rheology and tensiometry were used to determine the threshold concentration (or critical interfacial concentration Γ_0) of the silanes in terms of the two-dimensional sol-gel transition. The threshold concentration is the minimal concentration at which closed films are formed. Below this concentration microgels can be obtained (microgel range). Thus, an interfacial concentration of 1 molecule/nm² could be used for the preparation of the microgels. A wide range of different methods was used to characterize these colloidal systems.

Using Brewster angle microscopy, optical microscopy and electron microscopy (SEM, TEM), the ultra-thin microgels were visualized at the water/air as well as at the water/oil interface. It could be observed that two-dimensional fractal aggregates were formed. The production of those structures can be predicted by percolation theory and corresponding computer simulations of the macromolecular systems. The fractal microgels consist of self-similar small disks. The investigation of the interfacial tension of liquid/liquid interfaces showed a significant decrease of the interfacial tension when 2D-microgels are applied to the interface.

Using a microfluidic apparatus and a dispersing device, emulsions were prepared and examined microscopically and rheologically. The 2D-microgels showed an emulsion stabilizing effect. It was remarkable that the emulsions showed dominant elastic properties.

1 Einleitung und Motivation

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung und Untersuchung „zweidimensionaler Mikrogele“ (2D-Mikrogele bzw. Mikrogelepartikel), die an flüssigen Grenzflächen hergestellt werden. Derartige amphiphile Systeme sind neu und besitzen ein großes Potenzial bezüglich der Entwicklung von schaltbaren Membranen, neuen Tensiden und Emulgatoren, Nanocarriern, „Janus-beads“, Mikrokapseln und anderen kolloidalen „Controlled-release“-Systemen. Innovative, schaltbare Systeme sind zurzeit für die Entwicklung künstlicher Muskeln, Speichermedien für Medikamente oder weicher Ventile und Aktoren von großem Interesse [1].

Bisherige Veröffentlichungen konzentrieren sich auf die Synthese, Eigenschaften und Funktionen von dreidimensionalen Mikrogele (3D-Mikrogele). Ein 3D-Mikrogele ist ein chemisch oder physikalisch quervernetztes Polymernetzwerk mit fluider innerer Phase. Es hat eine kolloide Dimension von 1 nm bis 10 μm [2]. Zu 3D-Mikrogele gibt es bereits zahlreiche Veröffentlichungen [2–4]. Diese finden im Alltag bereits Anwendung wie z. B. als Superabsorber in diversen Hygieneartikeln, als Kontaktlinsenmaterialien oder als Sensoren [5]. In dieser Arbeit werden zum ersten Mal die Synthese und die Eigenschaften zweidimensionaler Mikrogele beschrieben. Ein 2D-Mikrogele ist ein ultradünnes Polymernetzwerk mit kolloidaler Dimension an der Phasengrenzfläche, welches chemisch oder physikalisch quervernetztes ist. Es muss allerdings darauf hingewiesen werden, dass die zwischen der Phasengrenze entstehenden Mikrogele in der Realität nicht ideal zweidimensional sind. Es handelt sich hier um ultradünne Schichten. Diese können auch als scheibchenförmige Teilchen verstanden werden.

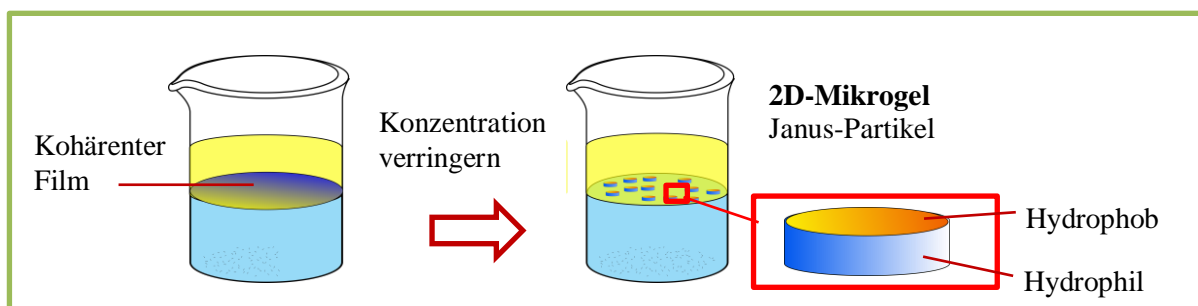


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Synthese von zweidimensionalen Mikrogele an der Grenzfläche zwischen der Öl- und der Wasserphase. Die Synthese erfolgt über die Polykondensation von *n*-Octadecyltrichlorsilan oder anderen amphiphilen Monomeren.

Derartige spezielle Aggregate können auch als Janus-Partikel bezeichnet werden, da sie eine hydrophile und eine hydrophobe Oberfläche aufweisen. Als Janus-Partikel werden sowohl in natürlichen Systemen [6] als auch in den Materialwissenschaften unsymmetrische Teilchen bezeichnet, die zwei unterschiedliche Seiten aufweisen. Bei der inhomogenen Oberfläche kann es sich dabei neben der Polarität um die chemische Zusammensetzung, die Farbe oder eine andere Eigenschaft handeln. Die Namensgebung „Janus“ geht auf den doppelgesichtigen römischen Gott der Türen und Tore zurück. *De Gennes* betonte in seinem Nobelvortrag im Jahre 1991 die Bedeutung solcher asymmetrischen Partikel und prägte damit den Begriff „Janus-Partikel“. Seitdem hat die Forschung an derartigen Partikeln stark zugenommen [7]. Es wurden bereits verschiedene Formen wie z. B. sphärische, zylindrische, scheibchenförmige und viele weitere exotische Formen wie z. B. Schneemann oder Hamburger detailliert untersucht [8]. Am weitesten verbreitet sind kugelförmige Janus-Partikel die eine inhomogene Oberfläche aufweisen. Auch für die Herstellung der Partikel wurde bereits eine Reihe von Methoden untersucht. Die Herstellung erfolgt dabei auf der Basis von organischen, anorganischen oder Hybridmaterialien. Die Synthese reicht von einfachen Polymermischungen über Mikrophasentrennung von Terblockpolymeren in Substanz bis hin zu Immobilisierungsmethoden [8]. Dabei wird immer von symmetrischen Partikeln ausgegangen. Janus-Partikel sind für Anwendungen in vielen Bereichen vielversprechend.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Eigenschaften dieser speziellen Mikrogele näher untersucht, wobei ein besonderer Schwerpunkt auf der Anwendbarkeit dieser Partikel zur Stabilisierung von Emulsionen lag. Schon im Jahr 1988 berichteten Casagrande und Veyssié über physikochemische Untersuchungen an Janus-Glaskugeln mit partiell hydrophober Oberfläche [9, 10]. Sie untersuchten die Anordnung der Kugeln an der Wasser/Öl-Grenzfläche. Die Fähigkeit der Teilchen zur Stabilisierung von Emulsionen wurde von Anfang an als bemerkenswert eingestuft. Janus-Partikel zeigten ein völlig anderes Verhalten als homogene Teilchen. Im Jahre 2001 untersuchten Binks und Flechter das Verhalten von Janus-Partikeln und ihre Benetzbarkeit an der Grenzfläche [11]. Sie berechneten, dass die Oberflächenaktivität eines kugelförmigen Janus-Partikels an einer Wasser/Öl-Grenzfläche bis zu dreimal höher ist als die eines homogenen Partikels, was zu einer verstärkten Adsorption an der Grenzfläche führt [11]. Diese Partikel kombinieren auf eine einzigartige Weise den sogenannten Pickering-Effekt, der für Partikel bekannt ist, mit der Amphiphilie klassischer Tenside. In den letzten Jahren sind mehrere Publikationen erschienen, die die bemerkenswert hohe Adsorptionskraft von Janus-Partikeln an Grenzflächen beschreiben [12–14].

Walter und Hoffmann berichten in einer aktuellen Publikation über die Anwendung von sphärischen Janus-Partikeln als Stabilisatoren für die Emulsionspolymerisation [15].

Sie stellten fest, dass ein Janus-Partikel eine wesentlich größere Oberfläche stabilisiert als übliche Stabilisatoren. Bei nicht-sphärischen nanoskopischen Janus-Partikeln ist die Literatur auf sehr wenige Beispiele beschränkt.

Nonomura et al. zeigten, dass die Form der scheibchenförmigen Partikel die Selbstorganisation der Partikel beeinflusst [16, 17]. Rossmly berichtete ebenfalls, dass die Morphologie der durch Janus-Partikel stabilisierten Emulsionen von den geometrischen Eigenschaften der Partikel abhängig ist [18]. Weiterhin zeigten Brown et al., dass amphiphil gekrümmte Scheiben eine Wasser/Luft-Grenzfläche verzerren, was zu anisotropen Kräften zwischen den Scheiben führt [19]. Diese Ergebnisse implizieren, dass die selbstorganisierten Strukturen der oberflächenaktiven Partikel nicht nur durch die Benetzbarkeit, sondern auch durch die Formen des Partikels geregelt werden. Dieses einzigartige Verhalten ist charakteristisch für scheibchenförmige oberflächenaktive Partikel und nicht mit den Beobachtungen für kugelförmige Janus-Partikel vergleichbar [20].

Weiterhin veröffentlichten Nonomura et al. auf theoretischen Berechnungen basierende Ergebnisse über den Effekt der scheibchenförmigen „Janus-beads“ an der Wasser/Öl-Grenzfläche [20]. Sie berechneten die Adsorptionsenergie von stark oberflächenaktiven Janus-Scheiben. Die Berechnungen zeigten, dass die Adsorptionsenergie der Janus-Scheiben um mehrere Größenordnungen größer sein kann als die herkömmlicher Tenside. Die vielversprechenden Vorhersagen machen Janusstrukturen als eine neue Klasse zukünftiger Tenside hochinteressant, die von großem wissenschaftlichen und industriellen Interesse sind.

Müller und Mitarbeiter beschrieben die Synthese und die Lösungseigenschaften von platten- und scheibchenförmigen Janus-Partikeln, die eine innere vernetzte Polybutadien-Schicht und zwei verschiedene Außenseiten aus Polystyrol und Poly(tert-Butylmethacrylat) enthalten [8]. Sie untersuchten die Grenzflächenspannung von Flüssig/flüssig-Grenzflächen (Wasser/Öl), die als Modellsystem für die Emulsionsstabilisierung dienen. Die Janus-Partikel zeigen eine deutliche und signifikante Abnahme der Grenzflächenspannung im Vergleich zu ihren linearen, unvernetzten Blockterpolymer-Vorläufern und sind daher effizientere Stabilisierungsmittel. Die Abnahme war dabei abhängig vom Durchmesser der Partikel [21].

Die 2D-Mikrogele wurden durch die Polymerisation von amphiphilen Monomeren an der Grenzfläche zwischen Öl und Wasser hergestellt. Für die hier durchgeführten Synthesen wurde das reaktive Monomer *n*-Octadecyltrichlorsilan (OTS) oder ein anderes Silan zunächst in *n*-Dodecan gelöst, nach Zugabe der Wasserphase fand eine sofortige Grenzflächenpolymerisation statt (vgl. Abbildung 1). Die Grenzflächenpolymerisation lief über eine Hydrolyse und eine anschließende Polykondensation ab. Die verwendete Methode bietet eine relativ einfache Herstellung von Janus-Partikeln im Vergleich zu herkömmlichen Methoden. Es wurden zunächst geeignete Parameter ausgewählt.

Insbesondere wurde mittels der Rheologie und der Tensiometrie die Schwellenkonzentration (bzw. kritische Grenzflächenkonzentration Γ_0) der Silane bezüglich des zweidimensionalen Sol-Gel-Übergangs bestimmt. Die Schwellenkonzentration ist die Konzentration, unterhalb der sich keine geschlossene Membran bzw. Film an der Grenzfläche ausbildet. Wurde OTS unterhalb der Schwellenkonzentration eingesetzt, bildeten sich anstelle von kohärenten Filmstrukturen zweidimensionale Mikrogele (vgl. Abbildung 1). Der Konzentrationsbereich, in dem sich Mikrogele bilden, wird hier als Mikrogelbereich bezeichnet.

Zur Charakterisierung dieser kolloidalen Systeme wurde eine breite Palette unterschiedlicher Messmethoden verwendet. Mittels Brewsterwinkel-Mikroskopie, Videomikroskopie und der Elektronenmikroskopie (REM, TEM) wurden die ultradünnen Mikrogele visualisiert. Zur Bestimmung der Dicke wurde die Ellipsometrie verwendet. Im zweiten Teil der Arbeit wurde überprüft, ob die hergestellten 2D-Mikrogele einen emulsionsstabilisierenden Effekt aufweisen. Die Herstellung der Emulsionen erfolgte dabei auf zwei verschiedene Weisen mittels einer Mikrofluidik-Apparatur und einem Dispergiergerät. Die Emulsionen wurden mikroskopisch und mittels rheologischer Methoden auf Veränderungen untersucht.

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Grenzflächenphänomene^[22]

Die in dieser Arbeit hergestellten 2D-Mikrogele und durchgeführten Experimente fanden hauptsächlich an der Grenzfläche zwischen zwei nicht mischbaren Phasen statt. Der oft verwendete Begriff „Grenzfläche“ stellt nur eine im mathematischen Sinne verstandene Ebene der Berührung zweier kondensierter Phasen dar. Es ist exakter, von der Grenzphase, auch Grenzflächenphase genannt, im Sinne von Gibbs zu sprechen. Die nach Gibbs definierte Grenzphase ist im mathematischen Sinne keine geometrische Fläche, sondern ein Zwischengebiet von einer spezifischen Dicke [22]. Diese Grenzphase besteht aus ein bis mehreren Moleküllagen. Jede kondensierte Phase hat einen Grenzflächenbereich, welcher einen besonderen Zustand des Systems darstellt und quantitativ durch die sog. Oberflächen- oder Grenzphasenkonzentration beschreibbar ist. Somit wird diese Grenzphase als Zweiphasengebiet behandelt, welches ein spezielles lokales Konzentrationsprofil ausbildet. Die Reaktionen an der Grenzphase weisen besondere Eigenschaften auf und unterscheiden sich von denen in der Volumenphase [22].

Eine Phase ist durch eine homogene chemische Zusammensetzung der Materie und konstante physikalische Parameter (wie z. B. Dichte, Brechungsindex etc.) gekennzeichnet. Die Kombination der Aggregatzustände der angrenzenden Phasen kann dabei fest, flüssig oder gasförmig sein. Es wird von der Oberfläche als Spezialfall der Grenzschicht gesprochen, wenn eine feste oder flüssige Phase an eine gasförmige Phase angrenzt [22]. In dieser Arbeit wurde ausschließlich an Grenzphasen zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten (Wasser/Öl) und an der Grenzphase von Wasser zur Luft (Wasser/Luft) gearbeitet. Es wird daher hauptsächlich auf diese beiden Fälle eingegangen. In diesem Kapitel werden insbesondere Grundbegriffe, Definitionen und wichtige Gleichungen der Grenzflächenchemie erläutert.

2.1.1 Oberflächen- und Grenzflächenspannung^[22]

Um den Begriff der Oberflächen- und Grenzflächenspannung zu erläutern, sei nochmals erwähnt, dass die Phasengrenze mathematisch als der Ort definiert ist, an dem sich mindestens eine physikalische Größe sprunghaft ändert. Diese Grenze ist in der Realität als eine zusätzliche Schicht mit einer geringen Dicke zu betrachten [22]. Die Oberflächenspannung σ (l/g) und die Grenzflächenspannung γ (s/l, s/g, g/l) sind neben der Dichte und der Viskosität wesentliche Eigenschaften einer Flüssigkeit. Sie beruhen auf dem Bestreben eines jeden Systems, den energieärmsten Zustand einzunehmen.

Abbildung 2 zeigt die vektorielle Betrachtung dieser Wechselwirkungen zwischen einzelnen Molekülen in der Volumenphase und der Grenzphase. Die Moleküle befinden sich in einem für sie spezifischen energetischen Zustand.

Um Moleküle aus der Volumenphase in die Grenzfläche zu bringen, ist Arbeit erforderlich. In der Volumenphase kompensieren sich die Wechselwirkungskräfte. In der Grenzphase ist eine Kompensation nicht möglich. Dort erfahren die Moleküle aufgrund von Kohäsionskräften eine Kraft, senkrecht zur Grenzfläche in Richtung der Volumenphase.

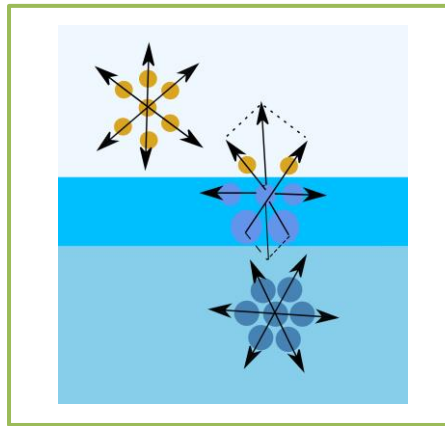


Abbildung 2: Vektorielle Darstellung der Ober- und der Grenzflächenspannung.

Die Vorgänge an der Phasengrenzfläche können mithilfe der Thermodynamik beschrieben werden. Bei Betrachtung der Vorgänge an der Phasengrenzfläche müssen Änderungen der thermodynamischen Größen auch in Abhängigkeit von der Größe der Grenzfläche betrachtet werden. Die freie Enthalpie G einer kondensierten Phase ist eine Funktion des Drucks p , der Temperatur T und der Grenzfläche A [22]. Das totale Differential der freien Enthalpie lautet wie folgt:

$$dG = (dG|\partial T)_{p,A}dT + (\partial G|\partial p)_{T,A}dp + (\partial G|\partial A)_{p,T}dA \quad (1)$$

Unter der Voraussetzung, dass isotherme und isobare Bedingungen herrschen, reduziert sich das Differential zu:

$$dG = (\partial G|\partial A)_{T,p}dA \quad (2)$$

Die partielle Ableitung der Änderung der freien Enthalpie nach der Grenzfläche kann unter den genannten Bedingungen als Grenzflächenspannung γ definiert werden.

$$\gamma = (\partial G|\partial A)_{T,p} \quad (3)$$

Die Dimension ist Energie pro Fläche (J/m^2) oder Kraft pro Länge (mN/m). Handelt es sich bei einer Phase um Luft, wird der Begriff Oberflächenspannung verwendet.

2.1.2 Grenzflächenspannung an gekrümmten Grenzphasen^[22]

Die quantitative Änderung der Krümmung einer Grenzphase, z. B. einer Blase, in Abhängigkeit von der in der Blase herrschenden Druckdifferenz wird durch die Young-Laplace-Gleichung unter Einbeziehung der Oberflächenspannung σ der Flüssigkeit beschrieben [22]. Durch die Existenz der Oberflächenspannung nimmt eine Flüssigkeit Kugelgestalt (Tropfen, Blasen) an, wenn keine anderen äußeren Kräfte, z. B. die Schwerkraft, mitwirken. Es bildet sich eine gekrümmte Grenzphase. Der Innendruck der Kugel (konkave Seite, $p_0 + \Delta p$) ist dabei stets größer als der Außendruck (konvexe Seite, p^0). Nach Young verhalten sich die Kräfte an gekrümmten Oberflächen proportional zum Mittelwert der Krümmung. In einem kugelförmigen Tropfen mit einem Radius r , beispielsweise einem kleinen Wassertropfen oder einer Gasblase in einer Flüssigkeit, herrscht aufgrund der Oberflächenspannung an der Flüssigkeit/Gas-Grenzphase ein um Δp erhöhter Druck:

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r} \quad (4)$$

Der Druckunterschied $\Delta p = p - p_0$ entspricht dem Krümmungsdruck. Wenn es sich nicht um eine Kugel handelt, sondern um eine beliebig gekrümmte Fläche, so lautet die Gleichung wie folgt:

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (5)$$

Dabei sind r_1 und r_2 die Hauptkrümmungsradien.

2.1.3 Grenzflächenaktive Substanzen (Amphiphile Moleküle)^[22]

Amphiphile sind grenzflächenaktive Substanzen, die an Ober- und Grenzflächen Adsorptionsschichten bilden oder in Volumenphasen zu Mizellkolloiden oder lyotropen Mesophasen aggregieren können. Im allgemeinen Sprachgebrauch werden sie als Tenside oder Detergenzien bezeichnet. Tenside haben vielseitige Eigenschaften und sind für vielfältige Anwendungen sehr interessant. Sie dienen nicht nur dem Waschen, sondern auch zur Herstellung von Textilien, Kosmetika, Nahrungsmitteln, Lacken und vielem mehr.

Die Wirkung eines grenzflächenaktiven Stoffes beruht auf dem besonderen Aufbau des Moleküls, der aus einem polaren und einem unpolaren Teil besteht. Sie bestehen aus einem hydrophoben Rest meist langkettiger Kohlenwasserstoffe und einer geladenen hydrophilen Kopfgruppe. Die Erniedrigung der Ober- und Grenzflächenspannung, das Emulgier- und Dispergiervermögen und die Erhöhung der Grenzflächenviskosität sind dabei wesentliche Eigenschaften.

Je nach Ladungsstruktur der Kopfgruppe wird zwischen anionaktiven Tensiden (Aniontenside), kationaktiven Tensiden (Kationtenside), amphoteren Tensiden (Amphotenside) und nichtionischen Tensiden (Niotenside) unterschieden. Die amphoteren Tenside haben in der Kopfgruppe sowohl eine negative als auch eine positive Ladung, die sich kompensieren.

Werden Tenside in Wasser gelöst, lagern sich diese aufgrund ihres bipolaren Aufbaus an der Wasser/Luft-Grenzfläche oder Wasser/Öl-Grenzfläche an. Wenn die Tenside in beiden Volumenphasen unlöslich sind, z. B. aufgrund einer nicht dissoziierenden hydrophilen Gruppe oder eines voluminösen hydrophoben Restes des Moleküls, können nur Adsorptionsprozesse und keine Desorptionsprozesse stattfinden. Aufgrund der Solvataion der hydrophilen Gruppe sind die Tenside bestrebt, auf einer Wasseroberfläche zu spreiten, wobei der polare Anteil in der Wasserphase gestreckt ist und der unpolare Molekülrest die Ölphase oder die Luftphase bevorzugt. Es bildet sich somit ein monomolekularer Film aus, der auch als Langmuir-Film bezeichnet wird. Auf die Thermodynamik und die Kinetik des monomolekularen Filmes wird in den nächsten Kapiteln näher eingegangen. Für den Fall, dass die Moleküle in einer Phase unlöslich sind, aber in der zweiten Phase löslich, finden sowohl Adsorptions- als auch Desorptionsprozesse statt. Die Moleküle sind dabei zwischen der Grenzschicht und der Volumenphase verteilt. Es kommt je nach Molekülstruktur zu einer Anreicherung oder Verarmung der Moleküle an der Oberfläche. Die im Falle einer Anreicherung gebildete Molekülschicht wird als Gibbs-Film bezeichnet.

2.1.4 Gibbs'sche Adsorptionsschicht^[22]

Die Gibbs'sche Adsorptionsschicht entsteht durch die Anreicherung von amphiphilen Molekülen an der Grenzfläche zwischen hydrophober und hydrophiler Phase. Es erfolgt solange eine Adsorption, bis sich ein thermodynamisches Gleichgewicht einstellt. Dabei findet eine dynamische Abnahme der Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung statt. Sobald die Grenzfläche komplett belegt ist, wird ein Gleichgewichtswert erreicht und die Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung nimmt kaum noch ab. Wenn sich alle Moleküle an der Grenzfläche befinden, zeigt das System ein Energieminimum. Es können sich keine weiteren Moleküle an der Grenzfläche anlagern. Bei Erhöhung der Tensidkonzentration lagern sich die überschüssigen Moleküle zu Aggregaten, sogenannten Mizellen, zusammen. In Mizellen ordnen sich die Tensidmoleküle in der wässrigen Phase so an, dass die polaren Gruppen nach außen ragen, während die unpolaren Alkylreste in das Innere der Mizellen zeigen. In organischen Lösungsmitteln erfolgt die Anordnung mit umgekehrter Orientierung (sogenannte inverse Mizellen).

Die Mizellbildung ist im Wesentlichen durch eine negative Bildungsentropie (ΔS_M) bei der Assoziatbildung zu erklären. Die teilweise Entsolvatisierung der Tensidmoleküle ist die Ursache für die Entropiezunahme des Systems.

Der größte Effekt der Entsolvatisierung kommt dem unpolaren Anteil der Tensidmoleküle zu (hydrophober Effekt). Die Konzentration der gelösten Moleküle hängt von ihrer Struktur ab. Das thermodynamische Gleichgewicht zwischen den Mizellen und den Tensiden in der Wasserphase ist stets im Austausch. Die minimale Konzentration, bei der die Mizellbildung zum ersten Mal einsetzt, wird als Mizellbildungskonzentration (CMC) bezeichnet. Die Mizellen können die Formen von Kugeln, Stäbchen oder Scheibchen annehmen. Neben der Oberflächen- und der Grenzflächenspannung zeigen auch andere Eigenschaften wie z. B. der osmotische Druck oder der Viskositätskoeffizient sprunghafte Änderungen im Bereich der CMC. Bei weiterer Erhöhung der Tensidkonzentration können sich lyotrope Flüssigkristalle und Gele bilden.

Die Gibbs'sche Adsorptionsgleichung beschreibt durch eine einfache thermodynamische Beziehung (Gleichung 6) den Zusammenhang zwischen der Menge des an der Phasengrenze adsorbierten Stoffes und der Grenzflächenspannung. Mithilfe dieser Gleichung ist es auch möglich, den Flächenbedarf pro Molekül an der Grenzfläche zu berechnen.

Nach Gibbs wird eine hypothetische Grenzfläche der Dicke Null eingeführt, um die Adsorption zu beschreiben.

Für die fiktive Grenzfläche erhält man für eine Volumenphase analog zu der Gibbs'schen Fundamentalgleichung folgende Gleichung:

$$dU^s = TdS^s + \gamma dA^s + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i^s \quad (6)$$

Dabei ist U die innere Energie, T die Temperatur, S die Entropie, μ_i das chemische Potenzial und n_i die Molzahl.

Die Differentiation von Gleichung (6) ergibt:

$$dU^s = TdS^s + S^s dT + \gamma dA^s + A^s d\gamma + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i^s + \sum_{i=1}^n n_i^s d\mu_i \quad (7)$$

Durch Gleichsetzen von Gleichung (6) und Gleichung (7) ergibt sich die Gibbs-Duhem-Gleichung:

$$S^s dT + A^s d\gamma + \sum_{i=1}^n n_i^s d\mu_i = 0 \quad (8)$$

Nach Division von Gleichung (8) durch die Fläche ergibt sich die allgemeine Form der Gibbs'schen Adsorptionsgleichung:

$$-d\gamma = \sum_{i=1}^n \frac{n_i^s}{A^s} d\mu_i \quad (9)$$

Für ein System aus den zwei Komponenten Lösungsmittel (1) und einem gelösten Stoff (2) gilt demnach:

$$-d\gamma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad (10)$$

Wird die Grenzfläche so gewählt, dass der Überschuss der Grenzflächenkonzentration des Lösungsmittels (Γ_1) Null beträgt, so ergibt sich:

$$\Gamma_2 = -\frac{d\gamma}{d\mu_2} \quad (11)$$

Für ideal verdünnte Lösungen gilt:

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2 \quad (12)$$

Damit ergibt sich die Gibbs'sche Adsorptionsgleichung:

$$\Gamma_s = -\frac{1}{RT} * \frac{d\gamma}{d \ln c} \quad (13)$$

Mithilfe dieser Gleichung kann aus Messungen der Grenzflächenspannung in Abhängigkeit von der Konzentration die jeweilige adsorbierte Menge an grenzflächenaktiver Substanz an der Phasengrenze berechnet werden. Die Grenzflächenüberschusskonzentration Γ_s erhält man aus der grafischen Darstellung der Gleichgewichtsoberflächenspannung gegen den natürlichen Logarithmus der Konzentration. Es gilt:

$$d\gamma = -RT * \Gamma_s * d \ln c \quad (14)$$

2.1.5 Schwerlösliche Monoschichten^[22]

Als schwerlösliche monomolekulare Filme oder Langmuir-Filme werden quasi zweidimensionale Schichtsysteme, welche aus nur einer Moleküllage bestehen, bezeichnet. Sie bilden sich durch einen Prozess der Spreitung aus einer auf eine flüssige Oberfläche aufgetragenen Volumenphase (Abbildung 3). Die Volumenphase kann dabei eine spreitende Flüssigkeit oder ein Festkörper sein, der mithilfe eines Spreitungshilfsmittels aufgebracht wird.

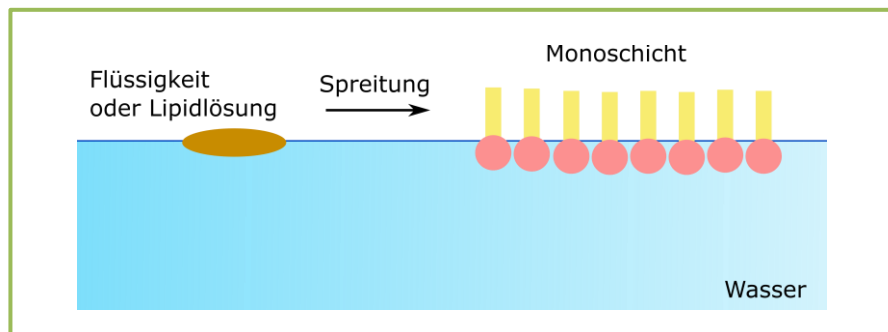


Abbildung 3: Schematische Darstellung einer durch Spreitung auf der Wasseroberfläche gebildeten Monoschicht. Die Spreitung kann durch eine Flüssigkeit oder einen Feststoff mithilfe eines Spreitungshilfsmittels erfolgen (Abbildung nach [22]).

Adsorptionsschichten an der flüssigen Grenzfläche entstehen aus dem Inneren der Volumenphase heraus durch Anreicherung von amphiphilen Molekülen an der Grenzphase, dabei stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der Volumen- und der Oberflächenphase ein. Zwischen den gespreiteten Monoschichten und dem sie tragenden Substrat, meist Wasser, herrscht kein Gleichgewicht. Es können ausschließlich Adsorptions-, jedoch keine Desorptionsprozesse stattfinden. Die Moleküle der Monoschicht sind bestrebt, durch Diffusion in die Substratphase zu desorbieren. Dem entgegen steht die sehr geringe Löslichkeit der gespreiteten Substanz. Dies bedeutet, dass bei schwerlöslichen bzw. unlöslichen Monoschichten die Monoschichtmoleküle weitestgehend im Substrat unlöslich sind und während des Messvorgangs von der Oberfläche der Filmwaage nicht desorbieren. Schon Mitte des 18. Jahrhunderts beobachtete Franklin, wie sich Öl freiwillig auf einer Wasseroberfläche in Form dünner Filme ausbreitete. Er nannte diesen Vorgang Spreitung und machte die ersten Untersuchungen hierzu. Er stellte fest, dass sich die physikalischen Eigenschaften der Wasseroberfläche, welche mit diesem dünnen Film bedeckt war, verändern. Quantitative Untersuchungen dieser Filme gehen auf Pockels [23] und Langmuir [24] zurück, die die Langmuir-Pockels-Filmwaage entwickelten.

Unter Spreitung wird der Prozess der selbstständigen Monofilmbildung auf einer festen oder flüssigen Subphase bezeichnet, welche zur monomolekularen Schicht führt.

Treibende Kraft für die Spreitung ist der Spreitungsdruck Π_s , auch als Gleichgewichtsspreitungsdruck bezeichnet.

$$\Pi_s = \sigma_{lg}^1 - (\sigma_{lg}^2 + \gamma_{1l}) \quad (15)$$

Der zweidimensionale Druck Π_s ergibt sich aus der Differenz der Oberflächenspannung σ_{lg}^1 des filmtragenden Substrates und der Summe der Oberflächenspannung σ_{lg}^2 der spreitenden Flüssigkeit und der Grenzflächenspannung γ_{1l} der neu entstehenden Grenzfläche zwischen Substrat und spreitender Flüssigkeit. Die Dimension des Spreitungsdrucks Π_s ist Kraft * Länge⁻¹, das heißt [mNm⁻¹]. Aus der Gleichung folgt, dass Spreitung dann eintritt, wenn der Spreitungsdruck positiv ist. Es sind somit Substrate mit hoher Oberflächenspannung wie z. B. Wasser und zu spreitende Substanzen mit niedriger Oberflächenspannung wie z. B. Fettsäuren geeignet. Die Oberflächeneigenschaften wie Oberflächenspannung, Oberflächenpotential, Oberflächenviskosität, Oberflächenelastizität u. v. m. der filmtragenden Flüssigkeit werden durch einen Oberflächenfilm entscheidend verändert.

Die Spreitungskinetik ist neben den thermodynamischen Bedingungen ebenfalls von Bedeutung, insbesondere für die Spreitung von festen Substraten auf flüssigen Substraten. Bei sehr geringen Spreitungsgeschwindigkeiten ist der Einsatz eines Spreitungshilfsmittels sinnvoll. Das Spreitungshilfsmittel sollte als Lösungsmittel einen positiven Spreitungsdruck haben und innerhalb weniger Minuten verdampfen. Weiterhin sollte es, wie die zu spreitende Substanz selbst, möglichst schwer in der Substratphase löslich sein. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass ein Teil des Spreitungshilfsmittels in das Substrat desorbiert oder in der Monoschicht verbleibt. Es ist daher sinnvoll, verschiedene Versuchsparameter zu variieren, um einen möglichen Einfluss des Spreitungshilfsmittels zu eliminieren.

2.1.6 Filmpolymorphie monomolekularer Schichten

Die Aggregatzustände der Volumenphase lassen sich wahrnehmen und in Gas, Flüssigkeit, kristalline Flüssigkeit und Festkörper unterscheiden. Ob solche polymorphen Zustände auch in Monoschichten als quasi zweidimensionale Erscheinungsform der Materie ähnliche oder vergleichbare polymorphe Zustände ausgebildet werden, ist nicht leicht zu beantworten und lässt sich anhand vieler Modelle diskutieren. Als Grundlage für diese Modelle dient der Verlauf der Π/A -Isotherme. Abbildung 4 zeigt den vereinfachten typischen Verlauf von Π/A -Isothermen einer Substanz.

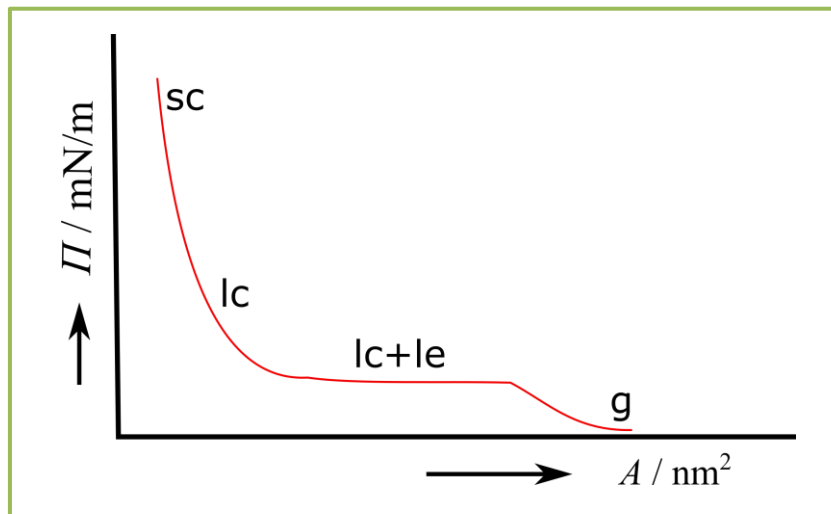


Abbildung 4: Vereinfachte Darstellung des Phasenverlaufs der Oberflächendruck (Π)/Flächen (A)-Isotherme einer schwerlöslichen Monoschicht. Abkürzungen: g gas-analog, lc flüssig-expandiert, le flüssig-kondensiert, sc fest-kondensiert.

Beim Komprimieren eines Monofilms an der flüssigen Grenzfläche können viele weitere Phasen auftreten als die vier aus den Volumensystemen bekannten Phasen [22]. Es ergeben sich komplizierte Phasenübergänge bei den einfachsten Systemen stäbchenförmiger Moleküle [25]. Abbildung 5 zeigt die von Cadenhead [26] vorgeschlagenen wichtigsten Filmzustände am Beispiel langkettiger amphiphiler Moleküle.

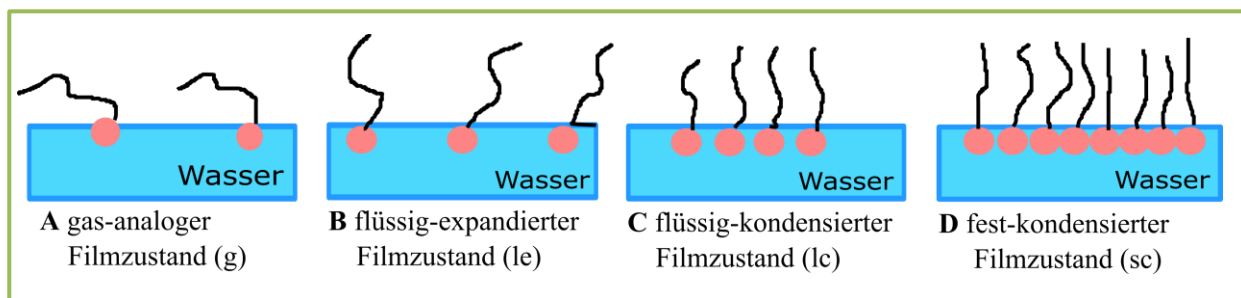


Abbildung 5: Filmzustände der einzelnen Bereiche der Π/A -Isotherme nach Cadenhead [26]. Der Kompressionszustand des Films nimmt von A nach D zu. Grundlage ist die verschiedenartige Orientierungsmöglichkeit der Alkylketten und deren Packungsdichte.

In diesem Modell wird vereinfacht von einer homogenen und nicht von einer domänenartigen, also mikroskopisch heterogenen Monoschicht ausgegangen. Mithilfe einer verschiebbaren Barriere können sich durch Kompression oder Expansion unterschiedliche zweidimensionale Phasen ausbilden. Die Charakterisierung der Phasen und Phasenübergänge erfolgt dabei meist durch die Aufstellung einer Π/A -Isotherme.

Der Zustand zu Beginn der Kompression wird als gas-analoger Zustand bezeichnet. In diesem Zustand sind die Kopfgruppen der amphiphilen Moleküle in der Wasseroberfläche fixiert und die unpolaren Ketten liegen auf der Wasseroberfläche aufgrund des großen Flächenangebots in mehr oder weniger zufälliger Anordnung verteilt vor. Im Vergleich zum dreidimensionalen Gaszustand ist der Bewegungsspielraum in der Wasseroberfläche aufgrund der fixierten Kopfgruppen wesentlich eingeschränkter. Während der Kompression bildet sich als zweite Phase der flüssig-expandierte Zustand. In diesem Zustand beginnen die Kohlenwasserstoffketten sich aufzurichten und zwischen den Kohlenwasserstoffketten ist noch ausreichend Platz. Der Zustand ähnelt dabei dem Zustand einer Flüssigkeit. Bei weiterer Kompression findet der Übergang in den flüssig-kondensierten Zustand statt. Sowohl der Übergang vom gas-analogen in den flüssig-expandierten als auch der Übergang vom flüssig-expandierten in den flüssig-kondensierten Zustand sind zweidimensionale Phasenumwandlungen und können thermodynamisch beschrieben werden. Der Übergangsbereich ist ein heterogenes Zweiphasengebiet, in dem die Mikrostrukturen beider Filmzustände nebeneinander vorliegen. Der Oberflächendruck steigt im Übergangszustand auch bei weiterer Kompression nicht an. Das Auftreten einer Phasenumwandlung 1. Ordnung an der Grenzfläche ist nur eine mögliche Ursache für einen Plateaubereich einer Π/A -Isotherme. Phasenübergänge höherer Ordnung oder die Bildung überkritischer Phasen können ebenfalls Ursachen für eine Plateaubildung sein. Weitere Gründe können die Faltung der Monoschicht oder eine teilweise Löslichkeit der Monoschichtmoleküle sein. Im flüssig-kondensierten Zustand kommt es zur weiteren Aufrichtung der Kohlenwasserstoffketten, bis sie weitestgehend senkrecht zur Wasseroberfläche orientiert sind. Bei nahezu kompletter Kompression liegt ein quasi-zweidimensionaler Kristall vor. Dieser Zustand wird als fest-kondensierter Zustand bezeichnet. Die Monoschichtmoleküle liegen in dichtester Packung vor. Sie entsprechen der Struktur und den Eigenschaften eines Festkörpers. In diesem Zustand beruhen die Kompressionseigenschaften auf der Kompressibilität der Kohlenwasserstoffketten. Wird die fest-kondensierte Phase weiterhin komprimiert, kommt es zum Filmkollaps.

Durch die erhöhte Kompression und die zunehmende Flächenverminderung „reißen“ die Kopfgruppen aus der Wasseroberfläche aus. Zunächst bilden sich Schollen und bei fortschreitendem Filmkollaps bilden sich ungeordnete Polyschichten aus. Diese Schichten besitzen keine reproduzierbaren Kompressionseigenschaften mehr. Durch temperaturabhängige Messungen der Kompressionsisothermen kann das Vorliegen eines 2D-Phasenübergangs 1. Ordnung belegt werden (genauere Details [22]).

Neben diesem Kettenmodell gibt es eine Reihe anderer Vorstellungen zur Interpretation der Mikrostruktur der Filmzustände. In diesem Rahmen kann nur auf einige kurz eingegangen werden. Sucker und Steinbach [27] entwickelten für den flüssig-kondensierten Filmzustand das sogenannte „Zwiebelschalenmodell“ der Kopfgruppe für homologe Fettsäuren.

Dieses Modell beschreibt den Übergang vom flüssig-expandierten Filmzustand in den kondensierten Film und geht von der Änderung in der Kopfgruppenhydratstruktur aus. Die Hydrathülle hat nach diesem Modell noch bis zum Erreichen des Übergangs von flüssig-expandiert zu flüssig-kondensiert den Haupteinfluss auf das Kompressionsverhalten des Films. Im Verlauf der Kompression des flüssig-expandierten Films wird die äußere Hydrathülle der Kopfgruppe abgedrängt. Erst dann werden die Kohlenwasserstoffketten für das Kompressionsverhalten wirksam. Quickenden und Tan [26] entwickelten das „Diskenmodell“ zur Beschreibung des flüssig-kondensierten und des fest-kondensierten Zustandes. Der Kompressionsvorgang wird durch Gummischeibchen simuliert. Im fest-kondensierten Filmzustand liegt eine dem realen Festkörper ähnliche Anordnung der Gummischeibchen mit verminderten Fehlstellen vor. Nach dem Diskenmodell liegt somit im flüssig-kondensierten Zustand eine festkörperartige Struktur mit mehr Fehlstellen vor als im fest-kondensierten Zustand.

2.1.7 Grenzflächenpolymerisation

Die Herstellung von ultradünnen Polymerfilmen ist aufgrund deren zahlreicher Anwendung von besonderem Interesse [28–30]. Ein Polymerfilm kann z. B. durch die Selbstorganisation von Amphiphilen an der Grenzfläche gebildet werden. Derartige Filme sind durch physikalische oder mechanische Wechselwirkungen wie Van-der-Waals-Kräfte, Wasserstoffbrückenbindungen, Coulombsche Kräfte und Verschlaufungen (Entanglements) stabilisiert. Es handelt sich hierbei um temporär vernetzte Filme. Um eine chemisch vernetzte Membran herzustellen, kann die Grenzflächenpolymerisation angewendet werden. Es handelt sich hierbei um eine permanente Vernetzung. Die Grenzflächenpolymerisation umfasst auch die Polykondensation und -addition.

Auch die Herstellung von den hier verwendeten zweidimensionalen Mikrogelen an der Phasengrenzfläche basiert auf dem Prinzip der Grenzflächenpolymerisation. Morgan und Kwolek führten schon in den 1950er Jahren erste Untersuchungen zu Polykondensationsreaktionen an der Phasengrenzfläche durch [31]. Das bekannteste synthetisierte Netzwerk mithilfe der Grenzflächenpolymerisation ist das Polyamid Nylon[®], das 1953 von Wallace Hume Carothers entwickelt wurde [32, 33]. Auch Rehage et al. synthetisierten eine Reihe von Netzwerken auf diese Weise, z. B. Netzwerke aus (Diacrylat-)Diestern, Polysiloxanen [34, 35] Polyacrylamiden [36] und Polyamiden [37].

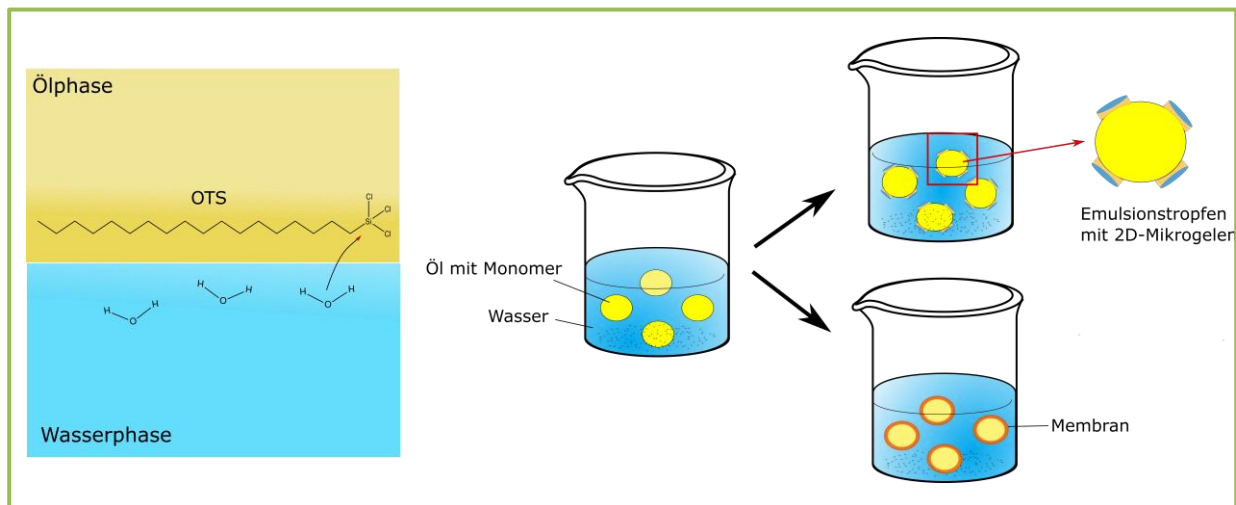


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Grenzflächenpolymerisation. **Links)** Die Grenzflächenpolymerisation von *n*-Octadecyltrichlorsilan (OTS) durch Hydrolyse und Polykondensation als Bsp. für eine Netzwerkbildung an der ebenen Grenzfläche. **Rechts)** Die Netzwerkbildung an einem Emulsionströpfchen zur Bildung von Kapseln oder Mikrogele-stabilisierten Emulsionströpfchen.

Das Prinzip der Grenzflächenpolymerisation (Abbildung 6) beruht auf der unterschiedlichen Löslichkeit von Vernetzer und Monomer. Diese befinden sich in ineinander unlöslichen Phasen. Neben der Voraussetzung, dass die reaktiven Komponenten nur in einem Medium löslich sein dürfen, kann die Grenzflächenpolymerisation dadurch begünstigt werden, dass die zur Reaktion beitragenden Moleküle grenzflächenaktiv sind. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt und die unerwünschte Diffusion von der Grenzphase in die Bulk-Phase wird durch die spontane Anreicherung der Amphiphile unterdrückt.

Weiterhin müssen Vernetzer und Monomer multifunktional sein, um ein chemisch verknüpftes Netzwerk zu erhalten. Auch lineare Polymere mit funktionellen Gruppen können an der Grenzphase quervernetzt werden. In dem dargestellten Fall ist der Vernetzter öllöslich und das lineare Polymer wasserlöslich.

In dem jeweils anderen Medium sind die Komponenten unlöslich. Die amphiphilen Moleküle reichern sich somit durch Diffusion oder andere grenzflächenspezifische Eigenschaften an der Grenzphase und polymerisieren zu einer ultradünnen Polymerschicht. Solche Grenzflächenpolymerisationen können mithilfe der Perkolationstheorie einfach mathematisch beschrieben werden [38, 39].

Mithilfe einer Mikrofluidikapparatur kann die Grenzflächenpolymerisation an einem Emulsionströpfchen erfolgen. Um die Tröpfchen kann sich so ein Netzwerk ausbilden oder die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten 2D-Mikrogele.

2.2 Perkolationstheorie ^[39]

Der Name „Perkolationstheorie“ wird vom lateinischen „*percolare*“ abgeleitet und hat die Bedeutung „durchdringen, durchsehen“ oder auch „eindringen“. Die Theorie beschäftigt sich allgemein mit der Entstehung und Beschreibung komplexer, meist ungeordneter Strukturen, die sich aus einfachen Bestandteilen zusammensetzen. Die ersten Modelle der Theorie wurden von P. J. Flory und W. H. Stockmayer während des zweiten Weltkrieges zur Beschreibung der Polymergelierung (Gele) entwickelt [40, 41]. Der Name „Perkolationstheorie“ wurde von S. R. Broadbent und J. M. Hammersley 1957 eingeführt [42]. In ihrer Veröffentlichung deuteten sie auf wichtige Fragestellungen der Perkolationstheorie hin: Unter welchen Bedingungen entstehen makroskopisch zusammenhängende komplexe Strukturen, die eine Verbindung zwischen meist räumlich entfernten Punkten oder Gebieten schaffen? Wann ist beispielsweise das Röhrensystem in einem porösen Medium so beschaffen, dass eine Flüssigkeit dieses Medium durchdringen kann?

Mit der Entwicklung der Computer in den 70er Jahren konnte die Theorie intensiver untersucht werden und etablierte sich als eigenständiges Forschungsgebiet. Die wesentlichen Methoden der Theorie sind die Entwicklung mathematischer Modelle, die Anwendung und Erweiterung von Verfahren der statischen Mechanik sowie die Simulation von Systemen auf einem Computer. Weiterhin sind die Physik der Polymere und die Chemie wichtige Bereiche der Theorie. Dies sind nur einzelne Anwendungsbeispiele der Theorie, die Anwendungsmöglichkeiten reichen über die Naturwissenschaften hinaus.

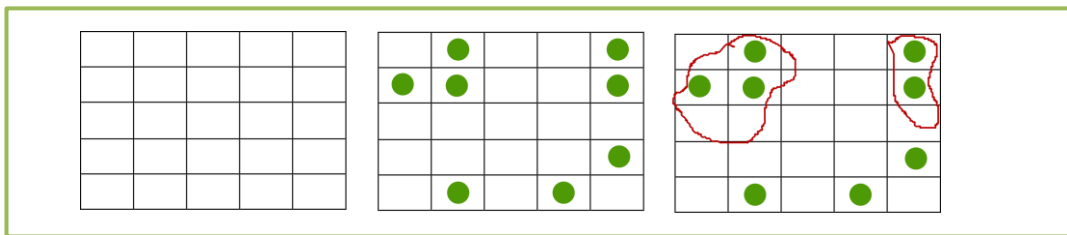


Abbildung 7 [In Anlehnung an [39]]: Definition von Perkolation und ihren Clustern. **Links**) Teile eines quadratischen Perkulationsgitters. **Mitte**) Einige Gitterplätze sind mit grünen Punkten besetzt. **Rechts**) Verbindung nächstbenachbarter besetzter Gitterplätze zu Clustern (rote Umrandung).

Das Modell beschreibt die Bildung zusammenhängender Gebiete, die als sogenannte „Cluster“ bezeichnet werden, und deren Wachstum bei zufallsbedingter Besetzung von Gitterplätzen (obere Abbildung 7). Eine zufällige Besetzung bedeutet, jeder Gitterplatz ist besetzt oder leer, unabhängig von dem Besetzungszustand seiner Nachbarn. Der Gittertyp des Perkulationsgitters kann je nach Anwendung als hexagonal, quadratisch, kubisch usw. gewählt werden.

Es wird angenommen, dass das Perkulationsgitter mit der Wahrscheinlichkeit p mit einem Punkt belegt ist und mit der Wahrscheinlichkeit $(1-p)$ frei ist.

Sobald p einen kritischen Wert p_c annimmt, ist ein Cluster zu beobachten, der von einer Seite des Perkolationsgitters bis zur anderen Seite reicht. Knapp oberhalb oder knapp unterhalb dieser kritischen Konzentration weisen die Systeme starke Änderungen ihrer Eigenschaften auf. Ein System kann z. B. unterhalb von p_c nichtleitend sein und oberhalb dagegen eine gute Leitfähigkeit aufweisen. Ein Beispiel für einen Cluster ist ein stark verzweigtes Makromolekül. Der Begriff Cluster ist mathematisch ein Graph bzw. eine Menge von Punkten. Diese Punkte werden als „Sites“ bezeichnet und die Verbindungslinien zwischen den Punkten als „Bonds“. Der Graph ist dabei in eine Ebene oder in den dreidimensionalen Raum eingebettet oder wird als Teil eines regulären Gitters aufgefasst. Manchmal werden den Sites oder Bonds des Clusters noch bestimmte Eigenschaften zugeschrieben, wie z. B. eine Dicke. Einem Cluster lässt sich eine Clusterdimension D zuordnen. Ist D nicht ganzzahlig, so handelt es sich bei dem Cluster um ein Fraktal.

Fraktale sind komplexe geometrische Figuren mit stark gebrochener Dimension, die Selbstähnlichkeit aufweisen, d. h., bei denen Teilfiguren eine verkleinerte Kopie der Gesamtfigur sind. Es sind stets feinere Strukturen erkennbar, egal wie stark der Vergrößerungsfaktor ist. Diese Eigenschaft unterscheidet Fraktale von den Objekten der "klassischen" Geometrie. Das in Abbildung 8 dargestellte Sierpinski-Dreieck ist ein Fraktal, welches eine selbstähnliche Teilmenge eines Dreiecks ist. Wird das Dreieck in vier zueinander kongruente und zum Ausgangsdreieck ähnliche Dreiecke, deren Eckpunkte die Seitenmittelpunkte des Ausgangsdreiecks sind, unterteilt, dann sind die Teilmengen des Fraktals in den drei äußeren Dreiecken skalierte Kopien des gesamten Fraktals. Das mittlere Teildreieck gehört dabei nicht zum Fraktal. Diese Aufteilung kann in den äußeren Teildreiecken fortgesetzt werden [43].

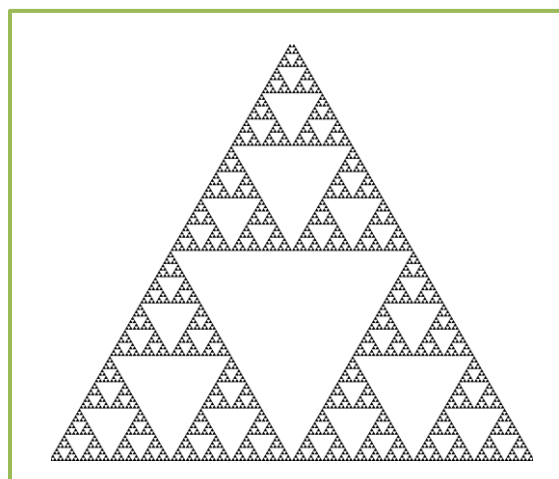


Abbildung 8. Darstellung eines Sierpinski-Dreiecks. Ein Fraktal, welches eine selbstähnliche Teilmenge eines Dreiecks ist.

Die Site- und Bond-Perkolation sind die einfachsten Perkulationsmodelle zur Erstellung von Clusterkonfigurationen. Sie sind rein statistischer Natur und können nicht die Kinematik der Entstehung von Clustern beschreiben. Das Wachstum eines Clusters wird aber durch andere Modelle beschrieben.

Polymernetzwerke am Gelpunkt

Die hier angewendete zweidimensionale Gelierung von trifunktionellen Monomeren kann mithilfe eines hexagonalen Perkulationsgitters beschrieben werden [38]. Abbildung 9 zeigt ein zweidimensionales, hexagonales Perkulationsgitter bei $p = p_c$ für eine Site- und eine Bond-Perkolation. Im Falle der hier verwendeten trifunktionellen Polyorganosiloxane steht jeder Gitterpunkt im Perkulationsgitter für eine R-Si-Gruppe. Jedes Si-Atom kann drei Siloxanbindungen ausbilden, daher besitzt jeder Gitterpunkt drei Nachbarn. Die Verbindungslinien zwischen den Punkten geben dabei die Si-O-Si-Bindung an.

Erzeugt man statistisch eine gewisse Anzahl aktivierter Monomere, welche jeweils zu einem ihrer nächsten Nachbarn eine Bindung bilden und diese nun ihrerseits die Polymerisation in der beschriebenen Weise fortsetzen, so erhält man unendliche Makromoleküle bzw. Cluster unterschiedlicher Form und Ausdehnung. In Computersimulationen können auch Abbrüche, Ringschlüsse und offene Kettenenden berücksichtigt werden.

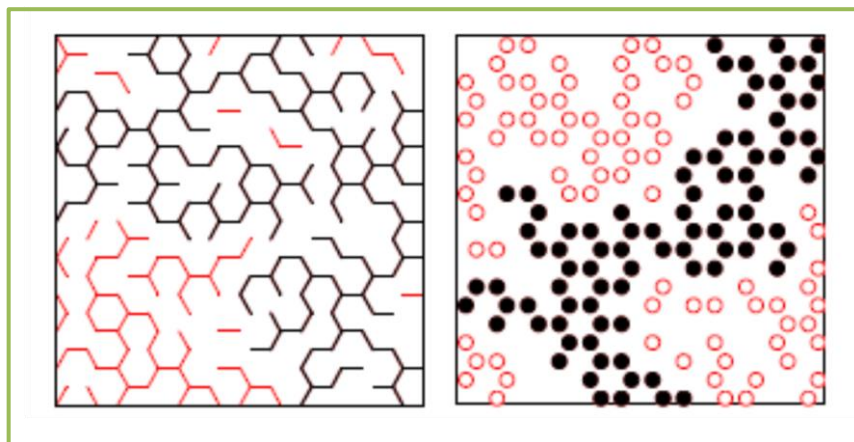


Abbildung 9: Zweidimensionales, hexagonales Perkulationsgitter bei $p = p_c$. **Rechts)** Bond-Perkolation. **Links)** Site-Perkolation. Schwarz dargestellte Kreise gehören zu dem „unendlichen“ Makromolekül (Abbildung aus [34]).

Bei der Bond-Perkolation sind am Anfang alle Gitterpunkte durch Monomere besetzt und nach dem Zufallsprinzip werden dabei Bindungen zwischen den Monomeren geknüpft (Abbildung 9, durchgezogene Linie). Das Verhältnis von bereits geknüpften Bindungen zur Gesamtzahl aller zur Verfügung stehenden Bindungen wird durch den Umsatzparameter p^{bond} angegeben. Die Ausbildung eines unendlichen Clusters (Gelpunkt) wird bei einem kritischen Wert von $p_c^{\text{bond}} = 65,3 \%$ erreicht [34, 44].

Bei der Site-Perkolation sind am Anfang alle Gitterpunkte leer. Sie werden danach nach dem Zufallsprinzip belegt. Sobald zwei benachbarte Gitterpunkte belegt sind, verbinden sie sich. In diesem Fall gibt der Umsatzparameter p^{site} den Anteil der besetzten Gitterplätze an. Die Ausbildung eines unendlichen Clusters wird hier bei einem kritischen Wert von $p_c^{\text{site}} = 69,8 \%$ erreicht [45]. Bei einer Sol-Gel-Umwandlung liegt ein System im Bereich $p < p_c$ als Sol vor und im Bereich $p > p_c$ liegt es als Gel (unendliches Netzwerk) vor. Für die Scherelastizität eines Polymers am Sol-Gel-Punkt gilt folgende Gleichung [46, 47]:

$$G = (p - p_c)^\mu$$

wobei p der Umsatzparameter ist und p_c der kritische Umsatzparameter am Sol-Gel-Punkt. μ steht für den kritischen Exponenten. Der Wert des kritischen Exponenten konnte mithilfe von Computersimulationen für verschiedene Fälle der Perkolation vorherbestimmt werden [48]. Die kritischen Exponenten sind dabei entscheidend vom Verhalten der untersuchten Systeme abhängig.

2.3 Mikrogele

Die ersten Mikrogelepartikel wurden vor über 70 Jahren von Staudinger und Husemann [49] hergestellt. Der Begriff Mikrogele wurde 1949 von Baker [50] eingeführt. Die ersten Mikrogele waren Poly(DVB)-Partikel, die in organischen Lösungsmitteln mit hoher Verdünnung hergestellt wurden. Die Mikrogeleforschung wuchs in den 1990er Jahren beträchtlich, nachdem Pelton und Chibante [51] 1986 die Herstellung von Poly(NIPAM)-Mikrogelepartikeln entwickelten (NIPAM ist N-Isopropylacrylamid). Seitdem wurden viele Arbeiten dazu veröffentlicht [3, 52–57].

Mikrogele sind kolloidale Partikel, die aus chemisch vernetzten dreidimensionalen Polymernetzwerken bestehen. Sie kombinieren die Eigenschaften typischer Kolloide mit der Reaktionsfähigkeit von Gelen [2, 58]. Um als Mikrogele klassifiziert zu werden, muss der Größenbereich der sphärischen Partikel innerhalb des allgemein akzeptierten Kolloidbereichs von 1 nm bis 10 μm liegen [59]. Mikrogele können in einem geeigneten Lösungsmittel oder infolge elektrostatischer Abstoßung zwischen geladenen Gruppen, die durch pH-induzierte Neutralisation erzeugt werden, aufquellen. Sie haben sowohl als Modellkolloide als auch für ihre potenziellen Anwendungen erhebliches Interesse hervorgerufen. Von großer Bedeutung sind sogenannte "smarte" oder "intelligente" Mikrogele, die auf eine Änderung eines äußeren Stimulus wie z. B. Temperatur [60, 61], pH-Wert [62–65], Ionenstärke [66, 67] oder elektrisches Feld [68, 69] mit einer abrupten und reversiblen Volumenänderung reagieren.

Durch ihre Eigenschaften wie Wasserspeicherkapazität, Elastizität, Weichheit, Biokompatibilität und ihre Fähigkeit, auf äußere Reize zu reagieren, haben sie viele Anwendungen. Sie finden z. B. Anwendung als Wirkstofftransportsysteme zur kontrollierten Medikamentenfreisetzung [70–73].

Mikrogele bieten einige Vorteile im Vergleich zu normalen partikulären Medikamententrägerdispersionen wie eine überlegene Kolloidstabilität, eine einfache Präparation, eine einfache Kontrolle der Partikelgröße und eine bequeme Funktionalisierung [74]. Weiterhin dienen sie als aktive Trägerpartikel für Katalysatoren [75] und als Sensoren und Aktuatoren im biomedizinischen Bereich [76–78].

Das Poly-N-Isopropylacrylamid zählt zu den am meisten untersuchten temperatursensitiven Polymeren. Das lineare Polymer besitzt eine untere kritische Mischungstemperatur (engl.: *lower critical solution temperature*, LCST) bei 32 °C in Wasser [79]. Quervernetzte Mikrogele weisen entsprechend eine Volumenphasenübergangstemperatur (VPTT) auf. Abbildung 10 zeigt das thermosensitive Quellverhalten eines PNIPAM-Mikrogels in Lösung beim Übergang von dem gequollenen in den kollabierten Zustand. Die starke Volumenabnahme ist durch den Ausschluss von Wasser aus dem Netzwerkinneren bedingt. Die Trübung beim Übergang von dem gequollenen in den kollabierten Zustand ist bedingt durch eine Änderung des Brechungsindexes.

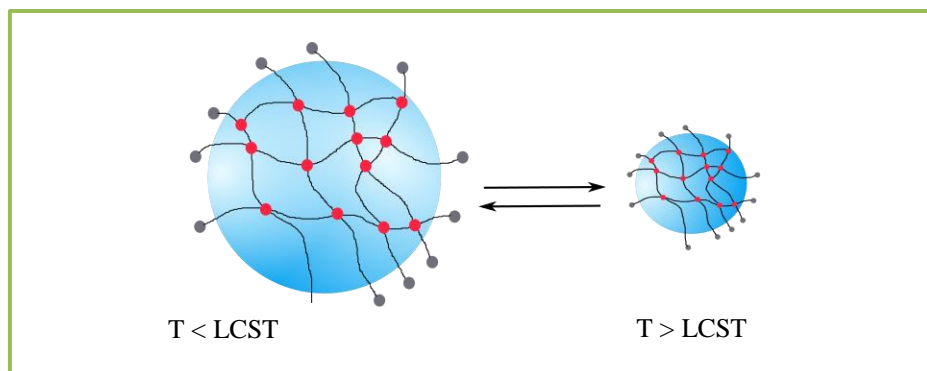


Abbildung 10: Volumenphasenübergang eines PNIPAM-Mikrogels.

Mikrogele werden üblicherweise durch eine „tensidfreie“ Emulsionspolymerisation, Fällungspolymerisation oder inverse Emulsionspolymerisation hergestellt. Die Kolloidstabilität bei einer „tensidfreien“ Emulsionspolymerisation (SFEP) beruht auf den geladenen Initiatorfragmenten, die sich an der Partikeloberfläche befinden. Streng genommen gilt SFEP für den Fall, dass Emulsionströpfchen (von Monomer in Wasser) während der Polymerisation vorhanden sind. Ein Beispiel ist die Herstellung von Polystyrol-Mikrogel [56]. Als „tensidfreie“ Fällungspolymerisation (SFPP) wird eine Polymerisation bezeichnet, wenn kein zugegebenes Tensid vorhanden ist.

Ein Beispiel hierfür ist die Herstellung von Poly(NIPAM)-Mikrogelen, bei denen das Monomer wasserlöslich ist, aber das Polymer über dem üblicherweise verwendeten Polymerisationstemperaturbereich unlöslich ist.

Sowohl bei der SFEP als auch bei der SFPP findet während des Partikelwachstums ein Aggregationsschritt statt, der zu einer größeren durchschnittlichen Partikelgröße führt, verglichen mit derjenigen, die erreicht worden wäre, wenn ein Tensid zugesetzt worden wäre. Der Fall, in dem ein Tensid zugesetzt wird, entspricht der Emulsionspolymerisation (EP) oder der Fällungspolymerisation (PP). Durch SFPP oder SFEP werden die Mikrogele mit der geringsten Dispersität hergestellt. Eine andere allgemeine Art der Polymerisation, die zur Herstellung von Mikrogelen verwendet wird, ist die inverse Emulsionspolymerisation (IEP). In diesem Fall erfolgt die Polymerisation in Wassertröpfchen, die in einer Ölphase (als Wasser-in-Öl-Emulsion) dispergiert sind. Der Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, dass wasserlösliche (oder wasserdispergierbare) Spezies während der Partikelbildung durch das Mikrogelnetzwerk eingekapselt werden können. Da die aus IEP erhaltene Teilchengröße mit der Größe der gebildeten Emulsionströpfchen zusammenhängt, neigt diese Technik dazu, eine breite Verteilung der Teilchengrößen im Bereich von Mikrometern zu erhalten. Die Größe der Teilchen kann durch das Herstellungsverfahren bestimmt werden. Poly(NIPAM)-Partikel konnten mit Mikrometergröße unter Verwendung der inversen Suspensionspolymerisation hergestellt werden [80]. Durch eine Emulsionspolymerisation oder Fällungspolymerisation können die kleinsten Mikrogelpartikel hergestellt werden. Eine andere Methode, solche Partikel mit einem Durchmesser von weniger als 100 nm herzustellen, ist die von Neyret und Vincent [80] zur Herstellung von Polyampholyt-Mikrogelen verwendete inverse Mikro-Emulsionspolymerisation.

2.3.1 Janus-Partikel

Janus war ein römischer Gott und der Pförtner des Himmels. Er war auch der Gott von Anfang und Ende. Janus wird oft als Doppelkopf dargestellt [81]. Seine symbolische Doppelköpfigkeit ist auch namensgebend für chemische Partikel, die zumeist aus zwei Regionen oder chemischen Funktionalitäten bestehen [82, 83]. Sie besitzen einen nicht-zentrosymmetrischen, polaren Aufbau. Eine Synthese der Partikel aus einem symmetrischen Material ist daher erschwert. De Gennes prägte in seinem Nobelvortrag 1991 den Begriff „Janus-Partikel“ und betonte die besondere Bedeutung dieser Partikel. Seitdem hat die Forschung an solchen asymmetrischen Partikeln rasant zugenommen. Es wird zwischen makroskopischen, mikroskopischen und nanoskopischen Partikeln unterschieden und diese nach ihrer Morphologie in mehrere Klassen eingeteilt [84].

Wie Abbildung 11 zeigt, unterscheidet man sphärische Partikel (3D), scheibchen- oder plättchenartige Partikel (2D) und stäbchenförmige bzw. zylinderartige Partikel (1D).

Die am weitesten verbreiteten Janus-Partikel sind Kügelchen, in denen eine Seite zum Beispiel polare und die andere Seite unpolare Eigenschaften aufweist.

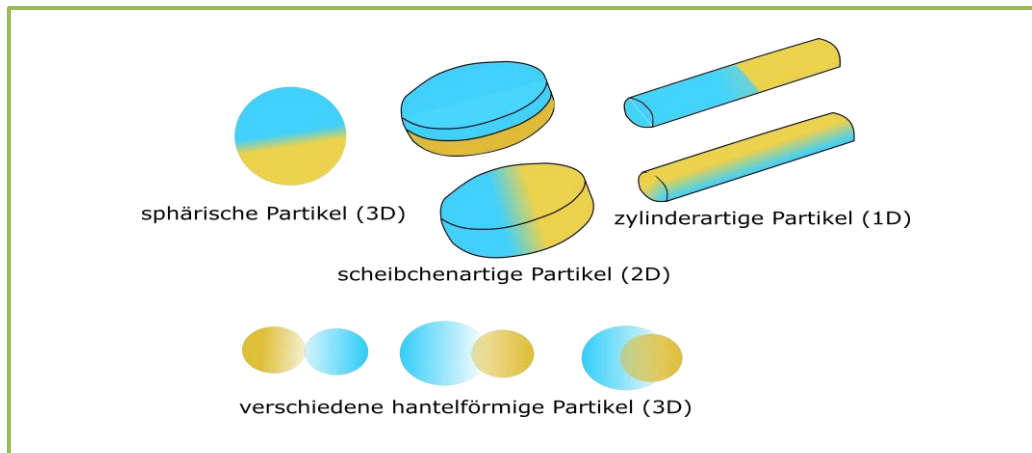


Abbildung 11: Verschiedene Typen von Janus-Partikeln.

Diesen Janus-Charakter findet man auch in der Natur wieder, z. B. in Proteinen. In vielen Pilzen sind sogenannte Hydrophobin-Proteine zu finden [85]. Diese Proteinklasse hat ein gemeinsames strukturelles Motiv, nämlich eine charakteristische Sequenz von acht Cysteinresten mit konservierten Abständen in ihrer primären Reihenfolge. Aufgrund dieses Musters sind Hydrophobine oberflächenaktive Proteine mit einer nicht-zentrosymmetrischen Anordnung der hydrophilen und hydrophoben Seiten. Infolgedessen durchlaufen diese Proteine Selbstmontageprozesse zu Aggregaten in wässriger Lösung.

Das Interesse an diesen Partikeln ergibt sich aus ihren faszinierenden hierarchischen Überstrukturen in der Lösung und aus der Tatsache, dass anspruchsvolle Probleme in der Materialwissenschaft, der Biomedizin und im Bereich hochspezifischer Sensoren mit diesen doppel-funktionalen Partikeln gelöst werden können.

Es gibt zahlreiche Möglichkeiten zur Herstellung von Janus-Partikeln. Die Selbstanordnung in Lösung oder Substanz ist der generelle Zugang zu Janus-Strukturen im Nanometerbereich, während oft technische Ansätze wie Mikrofluidikverfahren [86, 87] oder die Modifizierung von Materialoberflächen [88, 89] angewendet werden, um Janus-Teilchen im Mikrometerbereich zu erhalten. Die Herstellung der Janus-Partikel erfolgt dabei synthetisch und ausgehend von symmetrischen Materialien oder basierend auf natürlichen, polaren Strukturen, deren Grenzflächenspannung durch chemische Modifikation gezielt verändert wird.

Die Herstellung über natürliche, polare Strukturen spielt eher eine untergeordnete Rolle, weshalb hier nicht weiter darauf eingegangen wird. Über den synthetischen Weg können Janus-Partikel hergestellt werden, die sich spontan in situ bilden. Diese weisen hantelartige Morphologie auf und sind meist anorganischer Natur [90, 91].

Meist werden hierfür Edelmetalle wie Au mit Metalloxiden wie Fe_2O_4 kombiniert. Auch Polymer-basierte Janus-Partikel können auf diesem Wege hergestellt werden. Die Herstellung der Polymer-basierten Partikel ist sehr aufwändig und vergleichsweise teuer. Beispiele hierfür sind Dendrimere oder Triblock-Terpolymere. Die verschiedenen Dendrimer-Hemisphären werden separat synthetisch hergestellt und anschließend gekuppelt [92, 93]. Triblock-Terpolymere bilden je nach Zusammensetzung der einzelnen Polymerblöcke Janus-Partikel unterschiedlichster Morphologie durch Phasensegregation aus [94, 95]. Eine weitere Methode ist die Herstellung mithilfe der Mikrofluidik. Hierbei werden geschmolzene Polymere gezielt vereinigt und anschließend mit UV-Strahlung ausgehärtet [96, 97]. Die Herstellung kann auch mithilfe eines Maskierungsschrittes erfolgen [98, 99], bei dem ein Teil der Partikeloberfläche für ein Reagenz unzugänglich gemacht wird, sodass eine chemische Reaktion, eine Polymerisation oder ein Funktionalisierungsschritt auf dem anderen Teil der Partikeloberfläche erfolgen kann.

Alle Herstellungs-Methoden weisen Nachteile auf, wodurch eine wirtschaftliche Anwendung verhindert wird. Polymere Janus-Partikel im Speziellen sind aber wegen ihrer kostengünstigen und oft hochskalierbaren Synthese vielversprechende Kandidaten für Anwendungen in vielen Bereichen. Denkbare Anwendungen der Partikel sind sehr vielfältig, z. B. im biomedizinischen Bereich zur gezielten Pharmakotherapie [100]. Auch können diese im physikalischen Bereich wie z. B. zur Herstellung eines elektrisch schaltbaren Displays genutzt werden [86]. Sie können auch für katalytische Anwendungen wie z. B. als Nanoroboter verwendet werden [101, 102]. Eine weitere wichtige Anwendung ist die Stabilisierung von Emulsionen.

2.4 Emulsionen^[22]

Emulsionen sind disperse Systeme, in denen eine homogene flüssige Phase in einer anderen flüssigen Phase verteilt ist. Die Flüssigkeitskomponenten sind schlecht ineinander mischbar. Die feinverteilte flüssige Phase wird als disperse oder innere Phase bezeichnet, während die andere flüssige Phase als Dispersionsmittel oder auch als kontinuierliche beziehungsweise äußere Phase bezeichnet wird. Emulsionen werden nach Größe der Tröpfchen in Makro- und Mikroemulsionen unterteilt. Der Übergang zwischen Makro- und Mikroemulsionen wird als Miniemulsion bezeichnet [22].

Das Aussehen der Emulsionen wird durch die Größe der dispergierten Teilchen geprägt. Je nach Größe der Emulsionströpfchen erscheinen die Emulsionen milchig-trüb bis transparent. Die Trübung tritt als Folge der Lichtstreuung an den Emulsionströpfchen auf (Tyndalleffekt), wodurch die ursprüngliche Intensität des Lichtstrahls reduziert wird. In einer Makroemulsion haben die Tröpfchen eine Größe von $1 \mu\text{m}$. In dieser Dimension wird das Licht sehr stark gebrochen, es kommt daher zu trüben Emulsionen.

Die klaren Emulsionen hingegen werden als Mikroemulsionen bezeichnet und werden zu den kolloiddispersen Systemen gezählt. Sie besitzen Teilchengrößen im Nanometerbereich und liegen unterhalb der Längenwelle des sichtbaren Lichts. In einer Makroemulsion besitzen die Emulsionströpfchen eine relativ große Grenzflächenspannung und streben somit eine möglichst geringe Oberfläche zu der kontinuierlichen Phase an. Es kommt mit der Zeit zur Aggregation der Emulsionströpfchen und zum Verschmelzen der Tröpfchen zu größeren Tröpfchen (Koaleszenz). Diese führen zum Aufrahmen oder zur Sedimentation (vgl. Abb. 12).

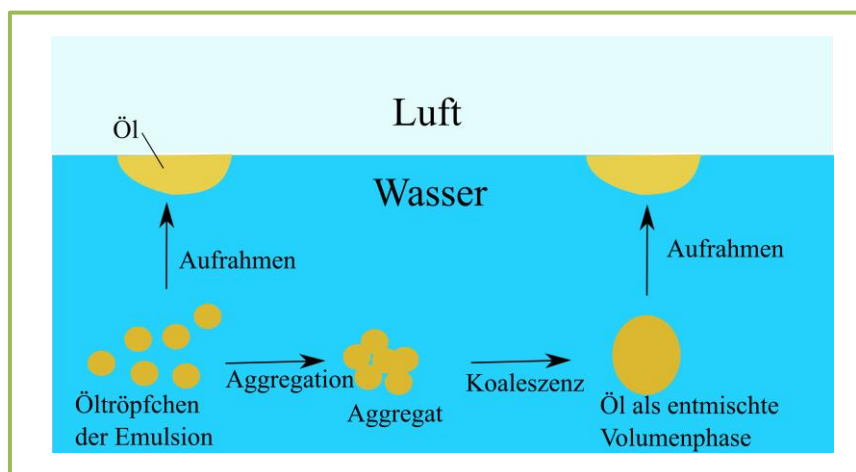


Abbildung 12: Mechanismus des Zerfalls (Destabilisierung) von Emulsionen durch Aggregatbildung und Koaleszenz [nach [22]].

Makroemulsionen sind somit thermodynamisch instabil. Sie können durch die Zugabe von grenzflächenaktiven Amphiphilen als Emulgatoren kinetisch stabilisiert werden. Die Anwendung der Emulsionen ist sehr vielfältig. Sie werden häufig in der Kosmetik oder in der Pharmazie als Cremes oder Salben eingesetzt. Aber auch bei den Lebensmitteln wie z. B. Mayonnaise oder Milch handelt es sich um Emulsionen. Mikroemulsionen sind hingegen thermodynamisch stabile Emulsionen, die sich spontan bilden. Grund dafür ist die geringe Grenzflächenspannung der dispersen Phase.

Je nachdem, ob das Wasser oder das Öl die äußere Phase bildet, werden die Emulsionen in zwei Typenklassen unterteilt (vgl. Abb. 13). Es wird zwischen Öl-in-Wasser- (O/W-Emulsionen) und Wasser-in-Öl-Emulsionen (W/O-Emulsionen) unterteilt. Bei O/W-Emulsionen liegt Wasser im Überschuss als kontinuierliche Phase vor und Öl in Form von kleinen Tröpfchen als disperse Phase. In W/O-Emulsionen hingegen liegt Öl als kontinuierliche Phase vor und Wasser als disperse. Weiterhin werden auch Tripelemulsionen O/W/O- oder W/O/W-Emulsionen beschrieben. Welcher Emulsionstyp sich bildet, ist abhängig vom Verhältnis der beiden Phasen zueinander und vom Charakter des Emulgators (Bancroft-Regel). Einen exotischen Typ stellen W/W-Emulsionen sowie O/O-Emulsionen dar.

Sie werden meist mit Block- oder Kammpolymeren sterisch stabilisiert [103]. W/W-Emulsionen spielen eine Rolle in biologischen Prozessen [103, 104].

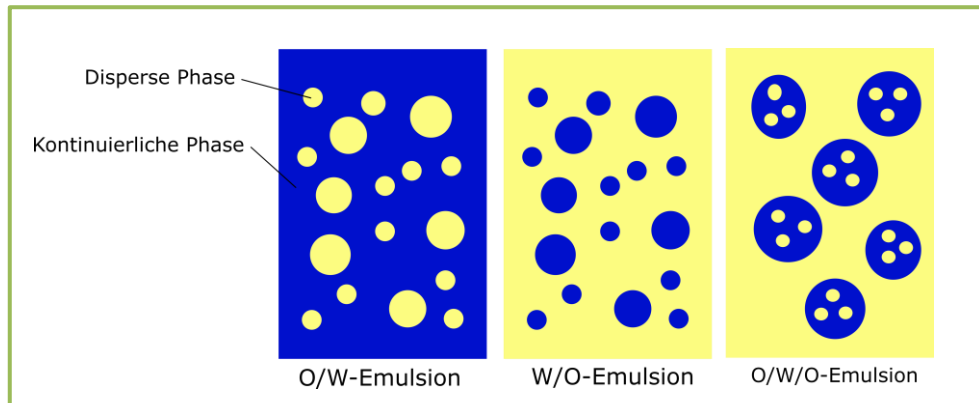


Abbildung 13: Schematische Darstellung verschiedener Emulsionstypen von Makroemulsionen: **Links)** O/W-Emulsion, **Mitte)** W/O-Emulsion, **Rechts)** O/W/O-Polyphasenemulsion.

Die Herstellung von Makroemulsionen beruht auf der Schaffung neuer Grenzflächen durch Schütteln, Rühren, Schlagen, turbulentes Vermischen, durch die Wirkung von Scherkräften oder durch Ultraschallbehandlung. Da neue Grenzflächen durch Emulgierung der zweiten Flüssigkeit geschaffen werden müssen, ist die Herstellung immer mit Energieaufwand verbunden. Die Herstellung ist immer mit einer Zerkleinerung der inneren Phase verknüpft. Der Zerteilungsprozess ist naturgemäß mit der Zuführung mechanischer oder chemischer Energie gekoppelt. Es gibt viele Prozesse, die in Emulsionen ablaufen können und unerwünschte Veränderungen ihrer Eigenschaften bewirken können. Zu den grundlegenden kinetischen Prozessen, die in Emulsionen ablaufen, gehören die Ostwaldreifung, die das Wachsen großer Tröpfchen auf Kosten der kleinen bezeichnet, die Koaleszenz und die Flockung.

Aber auch das Aufrahmen bzw. die Sedimentation durch die Gravitation, die Phaseninversion und das Brechen von Emulsionen führen zu negativen Veränderungen der Emulsion. Alle Prozesse führen zur Vergrößerung der Tröpfchen oder zur Phasentrennung.

Die aufgrund der Brown'schen Teilchenbewegung stattfindenden Kollisionen führen teilweise zu Aggregaten, die wiederum zu größeren Tröpfchen koaleszieren können. Es kommt zur Entmischung und, abhängig von dem Dichteverhältnis, zum Aufrahmen oder zur Sedimentation der dispergierten Tröpfchen.

Die Geschwindigkeit $\frac{dx}{dt}$, mit der die Teilchen aufrahmen bzw. sedimentieren, folgt dem Stokes'schen Gesetz:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2gr_p^2(\rho_p - \rho_M)}{9\eta_M} \quad (16)$$

Dabei ist r der mittlere Tröpfchendurchmesser der dispersen Phase, ρ_i und ρ_a stellen die Dichten der beiden Phasen dar. η ist die Viskosität der äußeren Phase und g die Erdbeschleunigung. Aus dem Gesetz folgt, dass durch eine Verringerung des Teilchendurchmessers der dispersen Phase eine Reduzierung des Dichteunterschieds und eine Erhöhung der Viskosität der äußeren Phase die Stabilität der Emulsion erhöht wird. Der Tröpfchendurchmesser hat dabei den größten Einfluss auf die Aufrahmggeschwindigkeit. Kleine Aufrahmggeschwindigkeiten bedeuten relativ stabile Emulsionen. Das Stokes-Gesetz geht von sphärischen Teilchen monomodaler Verteilung bei niedriger Konzentration ohne Teilchen-Teilchen-Wechselwirkung aus.

2.4.1 DLVO-Theorie

Die Stabilität einer ungeschützten Emulsion kann durch die von Derjaguin, Landau, Verwey, und Overbeek ausgearbeitete DLVO-Theorie für Dispersionskolloide beschrieben werden [105, 106]. Das Zusammenspiel von Van-der-Waals-Attraktionskräften und elektrostatischen Abstoßungskräften ist die Grundlage der Theorie. Zur elektrostatischen Stabilisierung müssen an der Oberfläche der Teilchen Ladungen vorhanden sein. Die Oberflächenladungen werden durch die Gegenionen kompensiert. Diese sitzen nicht direkt auf der Oberfläche, sondern bilden eine diffuse Ionenschicht um die Teilchen. Die Dispersion wird durch die Abstoßung zwischen den diffusen Ionenschichten stabilisiert. Die Dispersionen oder Emulsionen werden unter bestimmten Bedingungen instabil, da zwischen den Teilchen auch die attraktiven Van-der-Waals-Kräfte wirken. Sowohl Anziehungs- als auch Abstoßungsenergien sind Abstandsfunktionen der wechselwirkenden Teilchen. Die Van-der-Waals-Attraktionskräfte E_A werden mit sinkendem Abstand größer, während die elektrostatischen Abstoßungskräfte E_R vereinfacht betrachtet exponentiell mit dem Abstand fallen. Die Summe beider Wechselwirkungen ergibt die in Abbildung 14 dargestellte Potential-Abstandsfunktion.

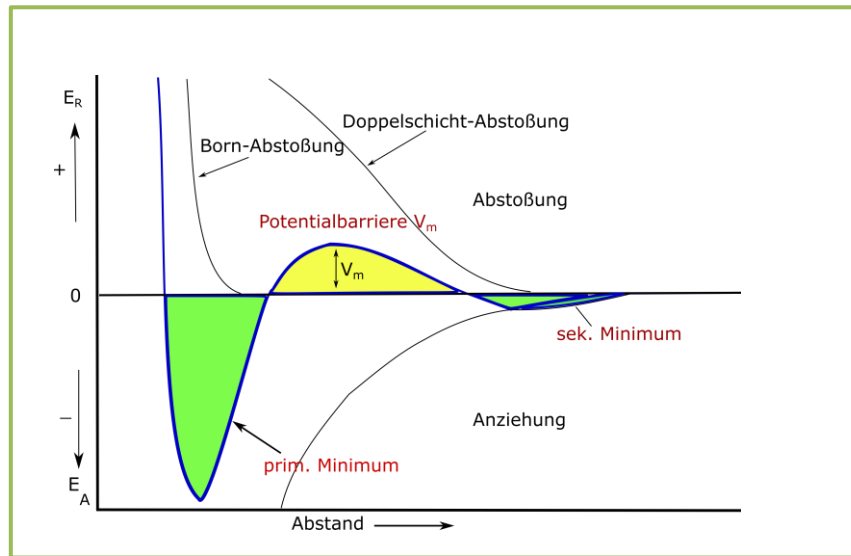


Abbildung 14: Schematische Darstellung des Verlaufs der Potentialkurve nach der DLVO-Theorie. Durch Überlagerung der elektrostatischen Abstoßungsenergie E_R und der Van-der-Waals-Anziehungsenergie E_A werden das primäre und das sekundäre Minimum gebildet. Eine starke Ausprägung der Potentialbarriere V_m kennzeichnet ein stabiles System.

Bei geringen Abständen entsteht das erste Minimum, in dem Koaleszenz stattfindet. Bei einem größeren Abstand bildet sich meist ein zweites Minimum, das mit reversibler Flokkulation der Teilchen verbunden ist. Bei einem stabilen System ist das dazwischenliegende Maximum V_m , die Potentialbarriere, stark ausgeprägt. Die Potentialbarriere liegt meist im Bereich der Debye-Länge. Für zwei gleich große Kugeln ergibt sich das elektrostatische Potential wie folgt:

$$V = \frac{32\pi\epsilon r k_B^2 T^2 \gamma^2}{e^2 z^2} \exp(-\kappa d_A) \quad (17)$$

Dabei gilt:

$$\gamma = \frac{\exp\left[\frac{ze\psi}{2kT}\right] - 1}{\exp\left[\frac{ze\psi}{2kT}\right] + 1} \quad (18)$$

Dabei sind k_B die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur, ϵ die Dielektrizitätskonstante, e die Elementarladung, z die Ladungszahl, d_A der Abstand zwischen den geladenen Emulsionströpfchen, κ der reziproke Debye-Hückel-Parameter und ψ das Potential sowie r der Kugelradius. Um die Potentialbarriere zu überwinden und in den Bereich des primären Minimums zu gelangen, benötigen die Teilchen ausreichend Energie.

Wird die Barriere überwunden, kommt es zur Koagulation. Wird die kritische Koagulationskonzentration erreicht, verschwindet diese Barriere komplett. Eine erweiterte Theorie des Modells ist das DLVOE-Modell von Lyklema. Es berücksichtigt im Vergleich zum DLVO-Modell die Auswirkungen des Dispersionsmediums auf die Teilchenwechselwirkung.

2.4.2 Emulsionsstabilisierung durch Feststoffe (Pickering-Emulsionen)^[22]

Neben Tensiden als Emulgatoren können Emulsionen ebenso durch den Zusatz bestimmter Stoffe stabilisiert werden. U. Pickering beschrieb 1907 [13], dass Feststoffpartikel einen emulsionsstabilisierenden Effekt haben, in dem kleine Teilchen, die von Wasser besser benetzt werden als von Öl, O/W-Emulsionen stabilisieren können. Diese Art von Emulsionen, welche durch Feststoffe stabilisiert sind, werden in der Literatur [107] als „Pickering-Emulsionen“ bezeichnet, obwohl der Effekt bereits 1903 von Walter Ramsden erkannt wurde [13, 108]. Der Feststoff sollte ein feinteiliges Pulver sein, die Feststoffteilchen sollten möglichst dicht gepackt sein und sie sollten eine möglichst raue Oberfläche aufweisen. Als Feststoffe werden z. B. Eisenoxide, Siliciumdioxide, Bariumsulfat und insbesondere Tonminerale verwendet. Weiterhin können auch kristalline organische Verbindungen wie Glycerinstearat verwendet werden. Die Stabilisierung von Makroemulsionen mithilfe von feinverteiltem Feststoff erfolgt aufgrund der Bildung eines stabilen, mechanisch widerstandsfähigen Films, welcher sich um die emulgierte Phase blättchenförmig in regelmäßiger Weise anordnet. Die unterschiedlichen Benetzungsverhältnisse an der Öl- bzw. an der wässrigen Phase spielen eine wichtige Rolle für den Stabilisierungsmechanismus (vgl. Abb. 15). Das Partikel wird zum größten Teil von den Tröpfchen benetzt, wenn der Kontaktwinkel des Partikels zur Grenzfläche gering ist. Es ist daher unwahrscheinlich, dass es zu einer Verschmelzung der Emulsionströpfchen kommt.

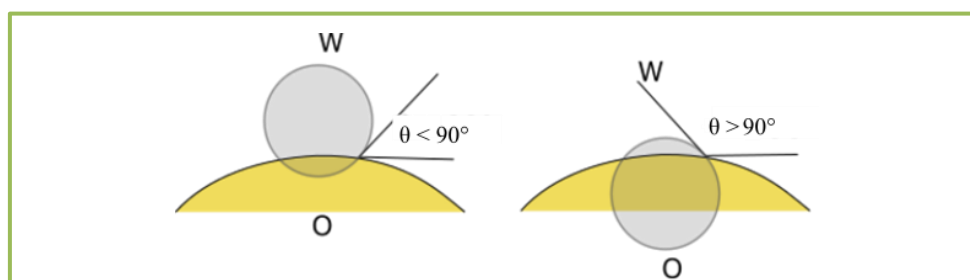


Abbildung 15 [Erstellt nach [22]]: Veränderung der Benetzbarkeit von Feststoffpartikeln an der Wasser/Öl-Grenzphase bei Kontaktwinkeln $\theta < 90^\circ$ und $\theta > 90^\circ$.

Die Energie der Bindung eines Partikels an eine Flüssigkeit/Flüssigkeit-Grenzfläche hängt nicht nur vom Kontaktwinkel θ , sondern auch von der Grenzflächenspannung γ ab. Die Energie ist auch quadratisch von dem Partikelradius r abhängig.

Größere Partikel sind damit prinzipiell schwerer aus der Grenzfläche zu entfernen. Angenommen, das Partikel ist klein genug, typischerweise kleiner als einige Mikrometer im Durchmesser, sodass die Wirkung der Schwerkraft vernachlässigbar ist, so wird die Energie E , die benötigt wird, um das Partikel aus der Grenzfläche zu entfernen, wie folgt angegeben [14]:

$$\Delta E = \pi r^2 \gamma_{OW} (1 \pm \cos \theta_{OW})^2 \quad (19)$$

Das Vorzeichen innerhalb der Klammer ist negativ für die Entfernung in die Wasserphase und positiv für die Entfernung in die Luft- oder Ölphase. Es konnte gezeigt werden, dass die Variation von E mit der Benetzbarkeit einen großen Einfluss auf die Fähigkeit von Partikeln unterschiedlicher Hydrophobie zur Stabilisierung von Emulsionen hat [14]. Für Winkel $< 90^\circ$ wird das Partikel leichter in Wasser entfernt als in Luft oder Öl, d. h., das Partikel ist relativ hydrophil und für $> 90^\circ$ relativ hydrophob. Partikel mit einem Kontaktwinkel um die 90° sind nur teilweise hydrophob und sind damit die besseren Stabilisatoren. Sie können sich besser an die Oberfläche der Tröpfchen binden, da sie von beiden Flüssigkeiten teilweise benetzbar sind. Die zur Stabilisierung erforderliche Energie ist dabei minimal [109].

Die Pickering-Emulsionen weisen besondere Eigenschaften auf. Pickering-Emulsionen mit Tonmineralen zeigen z. B. ein sehr verschiedenartiges Fließverhalten. Sie weisen sowohl Newton'sches Fließverhalten als auch thixotropes Fließverhalten auf. Weiterhin lassen sich Pickering-Emulsionen schwer „brechen“. Sie sind bezüglich ihrer Stabilität widerstandsfähig gegenüber Säure, Salzgehalt, Zusammensetzung der Ölphase etc. Diese Emulsionen können jedoch sehr hilfreich sein, wenn in kosmetischen oder pharmazeutischen Produkten Tenside zur Formulierung von Emulsionen vermieden werden sollen. Ein Beispiel für eine feststoffstabilisierte Emulsion ist homogenisierte Milch oder Mayonnaise.

2.4.3 Emulsionsstabilisierung durch Janus-Partikel (2D-Mikrogele)

Die Fähigkeit von Janus-Partikeln zur Stabilisierung von Emulsionen wurde schon sehr früh als bemerkenswert eingestuft. Es konnte gezeigt werden, dass die Stabilität der Pickering-Emulsionen durch die Verwendung von amphiphilen Janus-Partikeln aufgrund der höheren Adsorptionsenergie der Partikel an der Flüssigkeit/Flüssigkeit-Grenzphase verbessert werden kann [11]. Grund dafür ist, dass mit einem asymmetrisch aufgebauten Janus-Partikel die Benetzbarkeit der beiden Hemisphären gezielt eingestellt und somit ein stark verbessertes Grenzflächenverhalten erzielt werden kann [110]. Binks und Flechter berechneten, dass die Oberflächenaktivität eines kugelförmigen Janus-Partikels an einer Wasser/Öl-Grenzphase bis zu dreimal höher ist als die eines homogenen Partikels, was zu einer verstärkten Adsorption an der Grenzfläche führt [11]. Janus-Partikel kombinieren auf einzigartige Weise den sogenannten Pickering-Effekt, der für Partikel bekannt ist, mit der Amphiphilie klassischer Tenside.

Die im vorherigen Kapitel diskutierten Gleichungen gelten für sphärische Partikel. Im Folgenden soll auf die Stabilisierung mit den hier verwendeten scheibchenförmigen Janus-Partikeln eingegangen werden. Die Sachverhalte sind für scheibchenförmige Partikel etwas komplizierter als für sphärische Partikel, wenn sich das Partikel nicht komplett in der Grenzfläche befindet. Dieser Fall unterscheidet sich von dem einer Kugel in mindestens zwei wichtigen Punkten. Es gibt eine Winkelorientierung in Bezug auf die Grenzphase und die relativen Bereiche des Scheibenrandes im Vergleich zu ihren Flächen oder dem Seitenverhältnis [111].

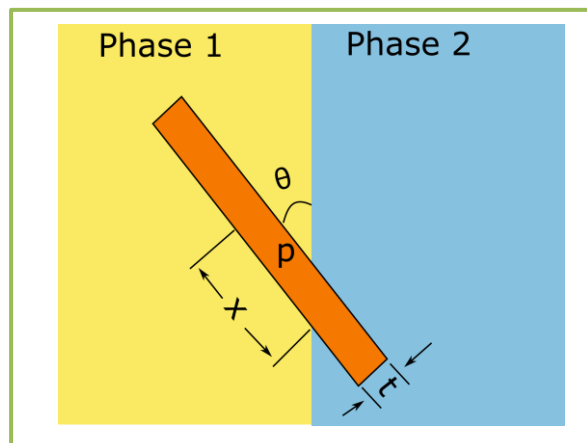


Abbildung 16: Scheibchenförmiges Partikel an der Grenzphase (Erstellt nach [111]).

Abbildung 16 zeigt ein zwischen zwei Phasen orientiertes scheibchenförmiges Partikel, welches sich in gekippter Anordnung zur Grenzphase befindet. Die Oberflächenenergie ist monoton, wenn das scheibchenförmige Partikel vollständig in Phase 1 oder Phase 2 ist. Das bedeutet, dass dann, wenn das Scheibchen in die Grenzphase von Phase 1 eintritt, es eine Kraft $\partial G = \partial x$ gibt, die sie direkt durch die Grenzphase in Phase 2 bewegt. Im Gegensatz zu einer Kugel gibt es in dieser Anordnung kein energetisches Minimum, das die Scheibe in der Grenzphase einfangen würde. Grund dafür ist, dass es keinen endlichen Kontakt der reinen Kontaktflächen gibt, der durch die scheibchenförmigen Partikel in der Grenze unterbrochen wird.

Wenn sich das Partikel komplett in der Grenzphase befindet, d. h., wenn $\theta = 0$ oder π ist, ist die Energiebilanz am günstigsten. In diesem Fall gilt Gleichung 20 für die Oberflächenenergie. Zur Vereinfachung wird dabei davon ausgegangen, dass die Oberflächenenergien für die Kante und die Flächen der Scheibe gleich sind. Für genauere Erläuterungen sei auf die Literatur verwiesen [111].

$$G = \pi R^2 [\gamma_{1p} + \gamma_{2p} - \gamma_{12}] \quad (20)$$

Eine ideale Anordnung der Grenzflächen des Partikels bewirkt, dass beide Grenzflächen-
spannungen γ_{1p} und γ_{2p} null sind und dadurch eine Stabilisierung der Phasen erfolgt.

2.5 Rheologie

Rheologie (gr.: *rheos* = Fluss) ist die Lehre vom Fließen. Sie beschäftigt sich mit dem Fließ- und Deformationsverhalten von Materie. Die Rheologie bewegt sich zwischen den beiden Modellvorstellungen einer idealviskosen Flüssigkeit und eines idealelastischen Festkörpers. Die Eigenschaften realer Systeme befinden sich zwischen beiden Grenzfällen und weisen viskoelastische Eigenschaften auf. An der Materie wird eine Kraft angelegt, um ein Fließen oder eine Deformation zu erreichen. Daraus resultiert eine Zug- oder eine Schubbeanspruchung, je nach Wirkungsrichtung der Kraft. Die Belastung kann durch unterschiedliche Deformationsarten erfolgen, wie z. B. durch Scherung, Dehnung, Kompression (vgl. Abb. 17) oder Torsion.

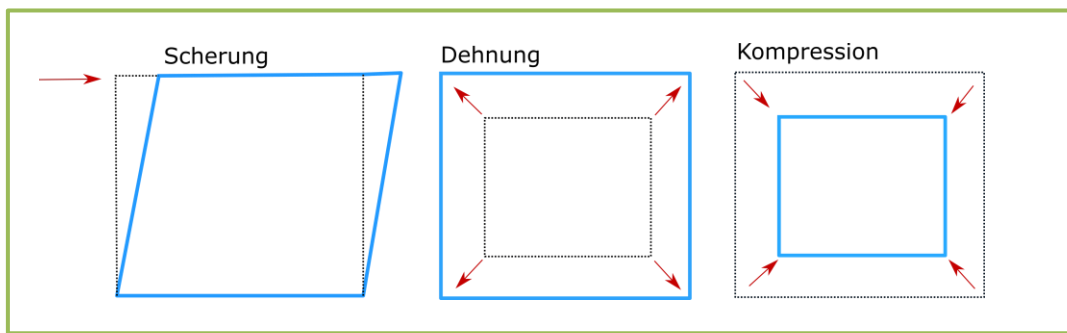


Abbildung 17: Unterschied zwischen Scherung, Dehnung und Kompression.

Bei Scherung erfolgt die Deformation durch Schubspannungen, die tangential zur Fläche wirken. Dabei ändert sich nur die Gestalt, die Größe bleibt erhalten [112]. Bei einer Belastung durch Dehnung wirken Zuspännungen und Kräfte senkrecht zur Fläche. Hierbei ändert sich die Gestalt nicht, es wird jedoch eine größere Fläche erzeugt [112]. Bei einer Kompression wird die Fläche durch Druckspannungen verkleinert.

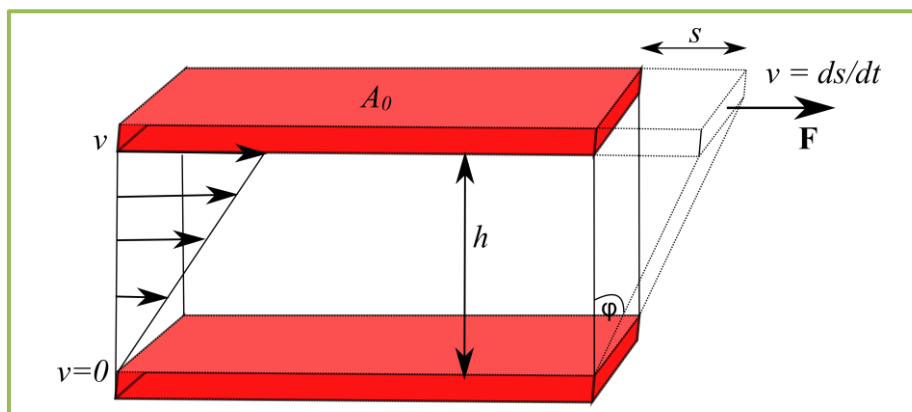


Abbildung 18: Schematische Darstellung des Zwei-Platten-Modells.

Rheologische Größen können anhand eines Zwei-Platten-Modells veranschaulicht werden (vgl. Abb. 18). Wenn die obere Platte mit der Fläche A [m²] durch die Kraft F [N] mit der Geschwindigkeit v [m/s] bewegt wird und die untere Platte unbeweglich ist, wird die Substanz zwischen den beiden Platten geschert. Zur Vereinfachung wird für eine Flüssigkeit eine laminare Strömung angenommen. Zudem wird angenommen, dass die Probe auf beiden Platten haftet, damit die Kraft vollständig auf die Probe übertragen wird. Die Geschwindigkeit v ist je nach Höhe der Ebene unterschiedlich. An der unbewegten Platte gilt $v = 0$ und an der bewegten Platte gilt $v = v_{\max}$. Mithilfe der Scherdeformation γ kann die Stärke der Deformation charakterisiert werden, wobei s die Auslenkung der oberen Platte ist [113].

$$\gamma = \frac{s}{h} \quad (21)$$

Der Geschwindigkeitsgradient ist definiert durch die Geschwindigkeit, mit der die Schichten gegeneinander verschoben werden. Er wird Scherrate $\dot{\gamma}$ genannt:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dh} = \frac{dy}{dt} \quad (22)$$

Die Schubspannung τ wird verwendet, um die auf die Probe einwirkende Spannung durch eine tangential angreifende Kraft zu beschreiben:

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (23)$$

Wie bereits erwähnt, können zwei Grenzfälle unterschieden werden. Zum einen idealviskoses (Dämpfermodell) und zum anderen idealelastisches Verhalten (Federmodell) (vgl. Abb. 19).

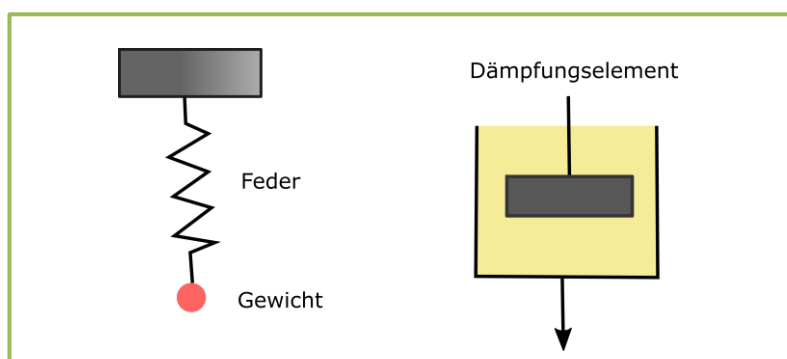


Abbildung 19: Links) Mechanisches Federmodell zur Beschreibung des idealelastischen Verhaltens. Rechts) Dämpfermodell zur Beschreibung des idealviskosen Verhaltens.

Wird an einer idealviskosen Flüssigkeit eine Kraft angelegt, so weicht diese aus und wird verformt. Die Verschiebung der parallelen Platten ist irreversibel. Dieses Fließverhalten wird oft als Newton'sches Fließverhalten bezeichnet. Das Verhalten von idealviskosen Flüssigkeiten wird mit dem Newton'schen Viskositätsgesetz (Gl. 24) beschrieben, wobei η für die Viskosität steht. Dieses Verhalten wird über ein Dämpfer-Element beschrieben.

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (24)$$

Wird ein Feststoff durch eine angelegte Kraft deformiert und kehrt nach dem Entfernen der Kraft ohne bleibende Verformung in seine Ausgangslage zurück, so wird von idealelastischem Verhalten gesprochen, welches von Hooke über ein Feder-Element beschrieben wird. Ein solches Verhalten zeigen Festkörper im Bereich kleiner Deformationen. Der Schermodul G ist durch das Verhältnis zwischen Schubspannung und Deformation gegeben:

$$G = \frac{\tau}{\gamma} \quad (25)$$

Weiterentwicklungen des Dämpfer-Modells nach Newton und des Federmodells nach Hooke sind das Kelvin-Voigt- und das Maxwell-Modell (vgl. Abb. 20).

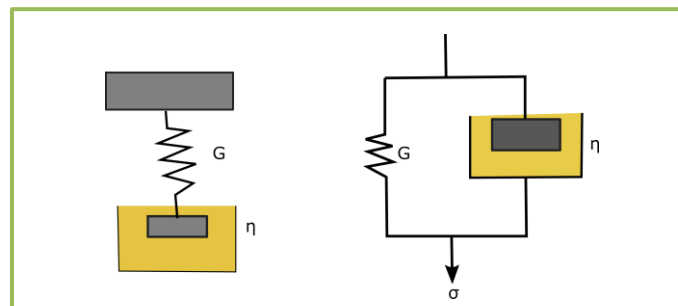


Abbildung 20: Links) Maxwell-Modell beschreibt das Verhalten einer viskoelastischen Flüssigkeit. Rechts) Kelvin-Voigt-Modell beschreibt das Verhalten eines viskoelastischen Festkörpers.

Das Kelvin-Voigt-Modell für viskoelastische Festkörper wird durch eine Parallelschaltung von Feder und Dämpfer beschrieben. Wird eine Kraft auf dieses System ausgeübt, so erfolgt eine sofortige Auslenkung der Feder, während der Dämpfer die Deformation abbremst. Bei Entlastung stellt sich die Feder zurück, was durch den Dämpfer zeitlich verzögert wird. Diese Deformation kennzeichnet eine Substanz als viskoelastischen Festkörper. Für die Gesamtschubspannung τ_K des Kelvin-Voigt-Modells gilt:

$$\tau_K = G\gamma + \eta \dot{\gamma} \quad (26)$$

Das Maxwell-Modell für viskoelastische Flüssigkeit wird durch eine Reihenschaltung von Feder- und Dämpfer-Elementen beschrieben. Bei Belastung verformt sich die Feder sofort, der Dämpfer reagiert zeitlich verzögert. Nach dem Ausschalten der Deformation stellt sich die Feder sofort zurück, aber der Dämpfer bleibt ausgelenkt. Die Größe der Rückstellung entspricht dem elastischen Anteil und die der bleibenden Deformation dem viskosen Anteil. Unter der Voraussetzung, dass die wirkende Schubspannung für beide Teilkomponenten gleich ist ($\tau = \tau_v = \tau_e$) und sich die Gesamtdeformation als Summe beider ergibt, gilt für das Maxwell'sche Gesetz:

$$\dot{\gamma} = \frac{\tau}{\eta} + \frac{\dot{\tau}}{G} \quad (27)$$

Bestimmte Stoffe können neben den genannten Fließeigenschaften eine Fließgrenze oder plastisches Fließverhalten aufweisen. In der Rheologie wird die Fließgrenze als die Kraft definiert, die aufgebracht werden muss, um einen Stoff zum Fließen zu bringen. Ein Beispiel für einen Stoff mit Fließgrenze ist Zahnpasta. Diese läuft erst nach dem Drücken aus der Tube. Substanzen mit einer Fließgrenze beginnen erst dann zu fließen, wenn die von außen wirkenden Kräfte größer sind als die internen Strukturkräfte [[113] S.54]. Dabei verhält sich die Substanz unterhalb der Fließgrenze wie ein elastischer Festkörper (reversible Deformation). Oberhalb der Fließgrenze beginnt der Stoff zu fließen. Dabei behält er die Verformung bei und kehrt nicht in den Ausgangszustand zurück (irreversible Deformation).

2.6 Siliconchemie^[38, 114, 115]

Der Begriff „Silicone“ leitet sich vom englischen „silicon keton“ ab aufgrund der ähnlichen Baueinheit. Einfache lineare Silikone sind nach dem Schema $(R_2SiO)_n$ aufgebaut und entsprechen somit formal einem Keton $R_2C=O$. Die ähnliche Baueinheit ist allerdings nur formal, die Bindungsverhältnisse des Kohlenstoffs und des Siliciums unterscheiden sich. Während Kohlenstoff mit Sauerstoff Einzelmoleküle bildet (C-O-Doppelbindung), ist eine Si-O-Doppelbindung bei Raumtemperatur instabil [114]. Silicium bildet mit Sauerstoff polymere Verbindungen, in denen Siliciumatome über Sauerstoffatome verknüpft sind und die nicht durch Sauerstoff gebundenen Valenzen des Siliciums durch mindestens eine organische Gruppe abgesättigt sind. „Silicone“ werden genauer als Polyorganosiloxane bezeichnet. Die Namensbildung beruht auf der Benennung der Si-O-Si-Bindung als Siloxanbindung.

Die Anwendung der Polyorganosiloxane ist sehr vielfältig. Sie sind seit der Entwicklung eines der bedeutendsten anorganischen Polymere für die Industrie. Sie weisen viele nützliche Eigenschaften wie Hydrophobie, Wärmeverträglichkeit und physiologische Verträglichkeit auf.

Sie werden beispielsweise in der Medizin und der Kosmetik als Bestandteile von Hautschutzsalben, Kontaktlinsen oder Implantaten verwendet. Eine andere verbreitete Anwendung ist die Verwendung von Silikonelastomeren im Baugewerbe als Dichtstoffe zum Füllen von Fugen. Weiterhin haben die Silanol-Gruppen eine wichtige Bedeutung in der Siliconchemie, diese können sowohl als Protonendonator als auch -akzeptor fungieren. Die Eigenschaften der Verbindungen werden hauptsächlich von der Funktionalität bestimmt. Die Funktionalität wird durch die Summe der frei gebliebenen Valenzen am Sauerstoff jeder Siloxan-Einheit bestimmt [116]. Die hier verwendeten funktionellen Gruppen werden wie folgt abgekürzt:

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

Je nach Anzahl und Art der organischen Gruppen, die an das Silicium gebunden sind, können sich die Eigenschaften stark unterscheiden. Die in dieser Arbeit verwendeten Gruppen werden im Folgenden genauer erläutert.

Eigenschaften der Siloxanbindung

Wie schon erwähnt, bildet Silicium mit Sauerstoff ketten- oder netzwerkartige Strukturen. Grund dafür ist, dass bei einer Si-O-Bindung Elektronen vom sp^3 -Hybrid des Siliciums auf die leeren p-Valenzorbitale des Sauerstoffs übertragen werden. Es bildet somit keine $p_\pi p_\pi$ -Bindungen, wie es beim Kohlenstoff der Fall ist. Der Kernabstand der Si-O-Bindung in Silikaten beträgt $1,60 \text{ \AA}$ und in Polymethylsiloxanen $1,64 \text{ \AA}$. Die Summe der kovalenten Bindungsradien nach Pauling beträgt $1,84 \text{ \AA}$ und ist somit höher. Abbildung 21 zeigt das Resonanzsystem für einen SiO_4 -Komplex, mit dem sich die Werte erklären lassen. Sind diese drei Formen im gleichen Verhältnis an der Resonanzstruktur beteiligt, dann beträgt der Kernabstand $1,63 \text{ \AA}$ und ist vergleichbar mit dem gemessenen Kernabstand [117].

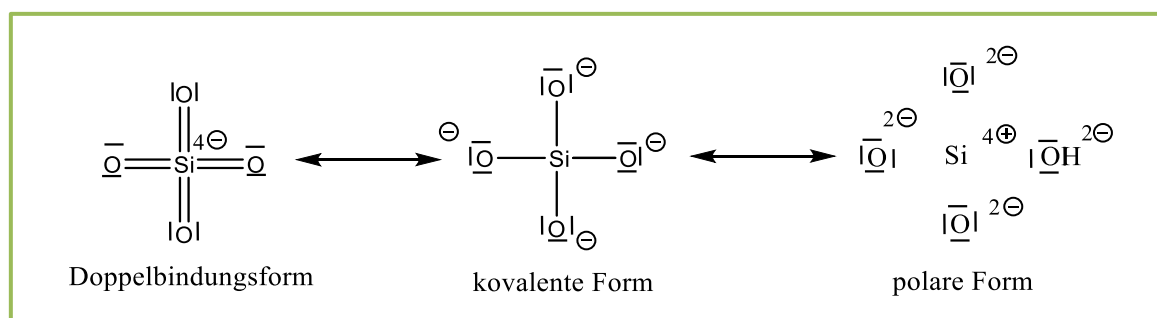
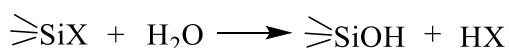


Abbildung 21: Mesomere Grenzstrukturen für einen SiO_4 -Komplex.

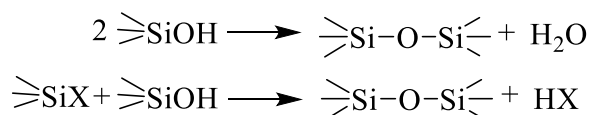
Die freien Elektronenpaare am Sauerstoff werden neben der sp^3 -p-Bindung teilweise auch auf die unbesetzten 3d-Orbitale des Siliciums übertragen. Dadurch kann der große Valenzwinkel am Siloxansauerstoff mit einem Wert von etwa 130° - 140° erklärt werden. Er ist ungefähr der arithmetische Mittelwert der Winkel einer kovalenten σ -Bindung (90°) und einer reinen Doppelbindung (180°).

Synthese von Polyorganosiloxanen

Die Polymerisation von Polyorganosiloxanen erfolgt über zwei Polymerisationsschritte. Der erste Schritt ist die Hydrolyse. Die Silanverbindungen reagieren mit Wasser zu Organosilanolen unter hydrolytischer Abspaltung der reaktiven Gruppe X:



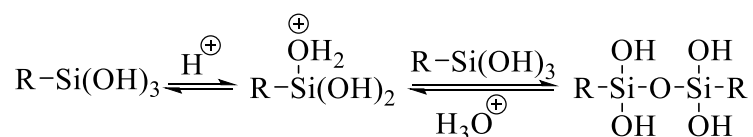
Die Hydrolysegeschwindigkeit ist abhängig von der reaktiven Gruppe X und steigt in der folgenden Reihenfolge: $-\text{Et} < -\text{OMe} < -\text{OAc} < -\text{Cl}$. Die in dieser Arbeit am meisten verwendeten Trichlorsilane haben demnach die höchste Hydrolysegeschwindigkeit. Der zweite Schritt ist die Polykondensationsreaktion. Die bei der Hydrolyse entstandenen Silanole reagieren mit einem anderen Silanmolekül oder mit einem reaktiven Silan weiter:



Die Reaktion der Siloxanbildung erfolgt spontan und meist bei Raumtemperatur mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit. Die Stabilität der Si-O-Bindungen, die durch mesomere Resonanzstrukturen besonders stabilisiert sind, ist der Grund für die Triebkraft der Reaktion. Sowohl die Hydrolyse als auch die Kondensationsreaktion kann meist basisch oder sauer katalysiert werden. Die Mechanismen hierzu werden in den folgenden Abschnitten erläutert. Die Untersuchungen zu den Mechanismen erfolgten hauptsächlich mit Tetraalkoxysilanen [38].

Saure Katalyse der Kondensation [38]

Das folgende Reaktionsschema zeigt die säurekatalysierte Kondensation von Alkylsilanolen, dabei steht R für die Kohlenwasserstoffreste:

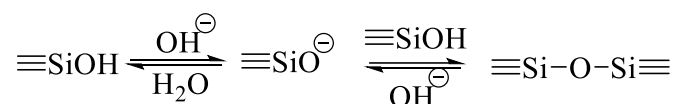


Im ersten Schritt wird die Hydroxylgruppe protoniert und wird damit eine leichte Abgangsgruppe für einen nukleophilen Angriff.

Im zweiten Schritt addiert sich das freie Elektronenpaar aus der Hydroxylgruppe eines anderen nicht protonierten Silanol-Moleküls an das Silicium-Atom. Im letzten Schritt wird das Siloxan über die Abspaltung eines H_3O^+ gebildet. Diese Reaktionen laufen über pentakoordinierte Intermediate und Übergangszustände.

Basische Katalyse der Kondensation

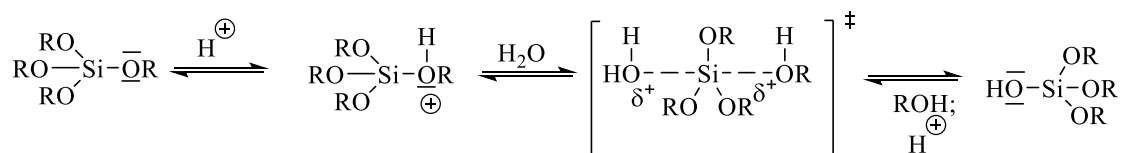
Das folgende Reaktionsschema zeigt die basenkatalysierte Kondensation von Alkylsilanolen:



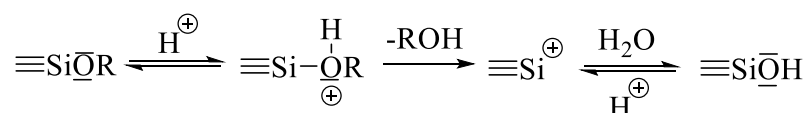
Im ersten Schritt wird das saure Silanol deprotoniert. Die Deprotonierung erfolgt dabei schneller als der darauffolgende Schritt. Es bildet sich ein Silanolat, welches ein sehr gutes Nukleophil ist und im nächsten Schritt ein weiteres Silanmolekül angreift. Unter Abspaltung eines Hydroxyl-Ions wird schließlich das Siloxan gebildet. Es wird vermutet, dass der Kondensationsschritt über ein pentakoordiniertes Intermediat oder über einen entsprechenden Übergangszustand verläuft.

Saure Katalyse der Hydrolyse

Das folgende Reaktionsschema zeigt die säurekatalysierte Hydrolyse von Alkylsilanolen. Analog der säurekatalysierten Kondensation findet im ersten Schritt die Protonierung der Alkoxygruppe statt und anschließend wird die Abgangsgruppe durch ein Wassermolekül substituiert (nukleophile Substitution).



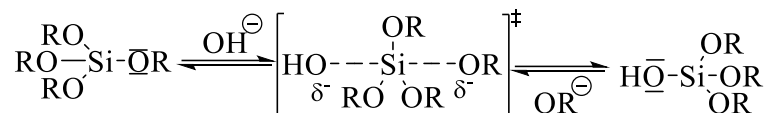
Die dissoziierten Protonen können allerdings nur von mäßigen bis starken Nukleophilen wie z. B. Alkoxy- oder Acetatgruppen abgefangen werden, nicht jedoch von schwachen nukleophilen Gruppen wie z. B. Halogeniden.



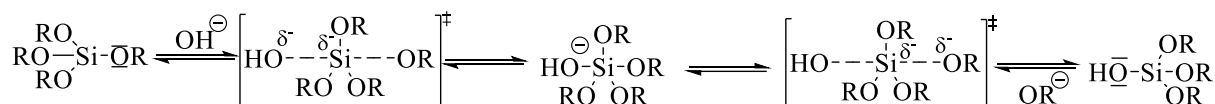
Ein anderer Mechanismus ist die Hydrolyse über ein Siliciumion als Zwischenstufe. Dies findet dann statt, wenn die positive Ladung am Siliciumatom durch elektronenschiebende Substituenten und durch ein geeignetes Lösungsmittel stabilisiert werden kann.

Basische Katalyse der Hydrolyse

Das folgende Reaktionsschema zeigt die basenkatalysierte Hydrolyse von Alkylsilanolen, die ebenfalls über eine nukleophile Substitution abläuft. Die Alkoxygruppe wird durch die Hydroxylgruppe abgespalten. Der S_N2-Si-Mechanismus der Reaktion läuft dabei über eine Inversion des Siliciumtetraeders. Im Vergleich zur sauren Katalyse können hier auch schwache Abgangsgruppen substituiert werden. Dieser Reaktionsmechanismus wird durch induktive Effekte und noch stärker durch sterische Faktoren beeinflusst.



Das nächste Reaktionsschema zeigt ebenfalls eine Möglichkeit, wie der Reaktionsmechanismus ablaufen kann. Dieser Mechanismus kann allerdings nur dann ablaufen, wenn die Ladung des Siliciumanions durch das Lösungsmittel ausreichend stabilisiert werden kann, wie z. B. durch Wasserstoffbrückenbindungen in Wasser.



Polyorganosiloxane an flüssigen Grenzphasen

In dieser Arbeit wurden die Polyorganosiloxane ausschließlich an der Flüssig/flüssig-Grenzphase gebildet. Zur Herstellung von zweidimensionalen Polyorganosiloxan-Netzwerken an der Grenzphase sind trifunktionelle *n*-Alkylsilane die strukturell einfachsten Organosilane, die sich eignen. Weiterhin sollten die Monomere amphiphile Eigenschaften aufweisen, um sich an der Phasengrenze anreichern zu können. Ein Beispiel für ein geeignetes Organosilan ist das in dieser Arbeit intensiv untersuchte *n*-Octadecyltrichlorsilan. Es bildet sich eine hoch geordnete, dicht gepackte, monomolekulare Schicht. Die spontane Adsorption und die starke Van-der-Waals-Anziehung unter den Alkylketten sind die treibende Kraft der Ausbildung eines solchen Netzwerkes [118, 119].

n-Octadecyltrimethoxysilan (ODMS)

n-Octadecyltrimethoxysilan (ODMS) kann durch Aufspreiten an der Phasengrenze Wasser/Luft einen monomolekularen Film ausbilden [120]. An der Phasengrenze Wasser/Öl oder an Hydroxylgruppen-reichen Festkörperoberflächen bildet sich laut bisherigen Veröffentlichungen nur mithilfe einer katalytischen Vorhydrolyse ein Netzwerk [34]. Sjöblom et al. [44, 121] und Lindén et al. [122] untersuchten die Filme an der Wasser/Luft-Grenzphase mithilfe von Kompressionsisothermen und Oberflächenpotentialisothermen.

Die Ergebnisse zeigten eine starke pH-Abhängigkeit des Polymerisationsverhaltens und der Eigenschaften der gebildeten Filme. Mithilfe der Kompressionsisothermen konnten auf neutraler Wasserphase gas-analoge, flüssig-analoge und festkörper-analoge Phasen nachgewiesen werden und es konnte gezeigt werden, dass die Reaktion durch saure oder basische Katalyse beschleunigt werden kann. Oberflächenpotentialisothermen zeigten, dass der an der Grenzphase gebildete Film abhängig von der Bildung in saurer oder basischer Umgebung positiv oder negativ geladen ist. Erklären lässt sich das mit der Protonierung und Deprotonierung freier Hydroxylgruppen [122].

n-Octadecyltrichlorsilan (OTS)

OTS kann sowohl an der Wasser/Luft- als auch an der Wasser/Öl-Grenzphase einen monomolekularen Film ausbilden. Weiterhin ist auch eine Polymerisation an Festkörperoberflächen möglich [34]. Im Vergleich zu ODMS zeigen Kompressionsisothermen an der Wasser/Luft-Grenzphase die Polymerisation von Grenzflächenfilmen bereits an der neutralen Wasserphase [123]. Die Reaktion wird aber in einer sauren Wasserphase beschleunigt und es wird ein ausgeprägteres Polymerisationsverhalten festgestellt. Weiterhin deuten die komprimierten Filme auf eine dicht gepackte Monoschicht hin. Aus Ergebnissen der Kleinwinkelröntgenreflexion und der Ellipsometrie an Silicium-Siliciumdioxid-Substraten (Si-SiO₂) berechnete Wassermann [124] eine Filmdicke von $(20 \pm 3) \text{ \AA}^2$ und einen Platzbedarf einer R-Si-Gruppe von $(21 \pm 3) \text{ \AA}^2$. Es bleiben keine Si-Cl-Bindungen zurück, die Hydrolyse verläuft somit vollständig. Es ist auch von einer vollständigen Kondensation auszugehen. Abbildung 22 zeigt die von Ulman [117, 125, 126] vorgeschlagene Struktur des Siloxanfilms. Er schloss aus den Ergebnissen von Wassermann, dass die Alkylketten der Monoschicht nur einen Neigungswinkel von $< 15^\circ$ besitzen dürfen.

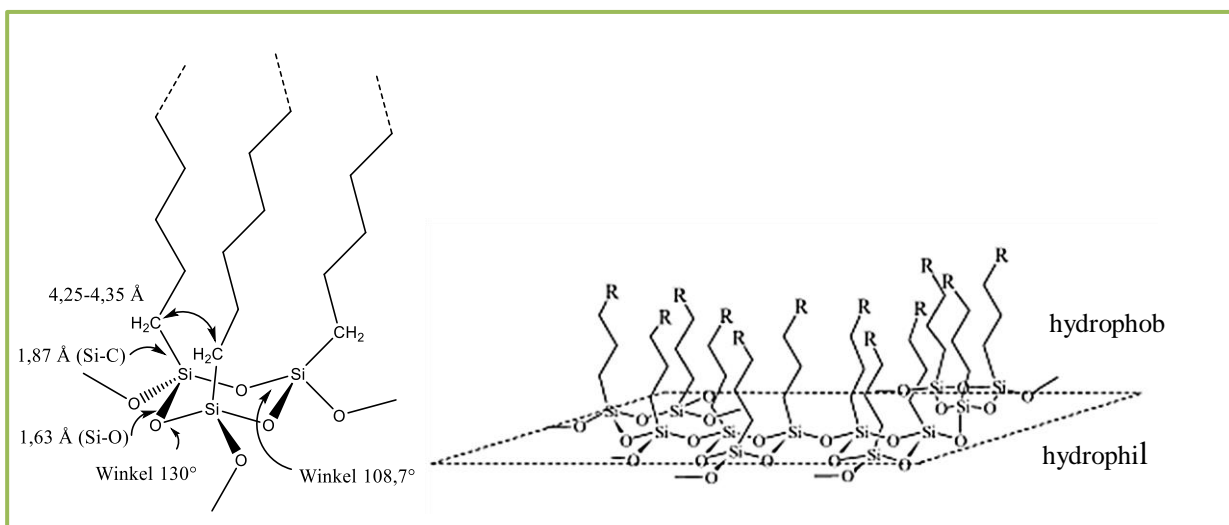


Abbildung 22: Links) Cyclisches Trimer als wesentliche Baueinheit der Siloxanfilme. Rechts) Möglicher Strukturausschnitt des Polyorganosiloxanfilms (R = C₁₅H₃₁) (Erstellt nach [117]).

Aufgrund des geringen Neigungswinkels wird von einer Sesselkonformation ausgegangen. Die Struktur zeigt ein cyclisches Trimer als wesentliche Baueinheit der Siloxanfilme. An den Siliciumatomen des Sechsrings sind die Alkylreste in axialer Richtung verbunden. Sie bilden eine hexagonale Packung. Eine OTS-Polymerisation ist auch an Festkörperoberflächen möglich. Dies erfolgt bei oxidischen Festkörperoberflächen (z. B. SrTiO_3) durch Physisorption [127] und an hydroxylgruppenreichen Festkörperoberflächen (z. B. Glimmer) durch Chemisorption [128]. Resch et al. untersuchten mithilfe von AFM-Aufnahmen an Glimmer das Wachstum hochgeordneter Polyoctadecylsiloxan-Monoschichten in Abhängigkeit der Reaktionszeit.

Feuchte Lösungsmittel zeigten schon zu Beginn der Reaktion große Inseln mit fraktaler Gestalt. Es wird daher vermutet, dass die im feuchten Lösungsmittel gebildeten Oligomere schneller als monomere Silanolmoleküle an die Phasengrenze adsorbieren und polymerisieren können. In dieser Arbeit wurde ausschließlich trockenes Lösungsmittel verwendet.

Im Falle der Ausbildung einer Polyoctadecylsiloxan-Monoschicht durch Physisorption an SrTiO_3 -Substraten zeigten sich in den AFM-Aufnahmen große Ähnlichkeiten mit den Wachstumsprozessen von chemisorbierten Polyoctadecylsiloxan-Filmen [127].

3 Methoden und Experimentelle Durchführung

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der verwendeten Methoden erläutert und die Durchführung der Experimente beschrieben. In Kapitel 3.1 wird die allgemeine Vorbereitung der Lösungen zur Synthese der Mikrogelpartikel an ebenen Wasser/Luft- und Wasser/Öl-Grenzphasen sowie an gekrümmten Grenzphasen beschrieben. In den Abschnitten der einzelnen Messmethoden werden entsprechende Präparationstechniken detailliert erläutert. Die Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten Lösungen und durchgeführten Messungen erfolgten alle bei Raumtemperatur.

3.1 Herstellung der Lösungen und verwendete Chemikalien

Alle verwendeten Silane und Lösungsmittel wurden in einer Glovebox unter Argonatmosphäre und minimaler Luftfeuchtigkeit aufbewahrt und alle verwendeten Lösungen wurden in dieser Glovebox hergestellt.



Abbildung 23: Glovebox zur Lagerung der Chemikalien und Herstellung der Lösungen unter Argonatmosphäre.

Für die Messungen waren nur geringe Konzentrationen erforderlich, die Herstellung der Silan-Lösung erfolgte daher für jede Messung durch Verdünnung einer Stammlösung. Die Stammlösungen wurden für jede Messung neu angesetzt und aufgrund des Einflusses des Lösungsalters auf die Polymerisation der Silane, insbesondere von OTS, innerhalb von 30 min verwendet. Alle verwendeten Lösungsmittel waren wasserfrei ($\geq 99\%$). Das verwendete *n*-Dodecan wurde mit einem speziellen Verfahren aufgereinigt und getrocknet (s. Kapitel 3.1.2). Grund dafür war, dass das kommerziell erhältliche *n*-Dodecan an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzfläche nicht den Literaturwert der Grenzflächenspannung von 52 mN/m [129] hatte und somit nicht den Reinheitsanforderungen entsprach. Die folgenden Tabellen zeigen die verwendeten Lösungsmittel und Silane mit Herstellerangaben sowie zugehörige Spezifikationen. Die dort aufgeführten Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Tabelle 1: Verwendete Lösungsmittel und Spezifikationen.

Lösungsmittel	Hersteller	Spezifikation
Chloroform	Sigma Aldrich	Wasserfrei $\geq 99\%$
<i>n</i> -Hexan	Sigma Aldrich	Wasserfrei $\geq 99\%$
<i>p</i> -Xylol	Sigma Aldrich	Wasserfrei $\geq 99\%$
1,2,4-Trichlorbenzol	Sigma Aldrich	Wasserfrei $\geq 99\%$
Glycerin	Merck	Wasserfrei zur Synthese

Tabelle 2: Verwendete Silane und Spezifikationen.

Silane	Summenformel	Hersteller	Spezifikation
<i>n</i> -Octadecyltrichlorsilan (OTS)	$C_{18}H_{37}Cl_3Si$	ABCR	< 3% C18 Isomere
<i>n</i> -Octadecyltrimethoxysilan (ODMS)	$C_{21}H_{46}O_3Si$	ABCR	97%, 5-10% C18 Isomere
<i>n</i> -Hexadecyltrichlorsilan (HDTS)	$C_{16}H_{33}Cl_3Si$	ABCR	95 %
<i>n</i> -Tetradecyltrichlorsilan (TTS)	$C_{14}H_{29}Cl_3Si$	ABCR	97 %
<i>n</i> -Decyltrichlorsilan (DTS)	$CH_3(CH_2)_9SiCl_3$	ABCR	97 %
Phenyltrichlorsilan (PhTS)	$C_6H_5Cl_3Si$	ABCR	97 %
<i>n</i> -Octyltrichlorsilan	$CH_3(CH_2)_7SiCl_3$	ABCR	98 %
Methyltriethoxysilan (MTES)	$C_7H_{18}O_3Si$	ABCR	98 %
Propyltrimethoxysilan (PMTS)	$CH_3CH_2CH_2Si(OCH_3)_2$	ABCR	98 %
Dichlordimethylsilan (DMS)	$C_2H_6Cl_2Si$	ABCR	98 %

Synthese der Mikrogele an ebenen Grenzphasen

Bei der Synthese der Mikrogele an ebenen Grenzphasen wurde für die wässrige Phase stets reines Wasser verwendet und für die Synthese an der Wasser/Luft-Grenzphase wurden Chloroform und *n*-Hexan als Spreitungshilfsmittel verwendet. Das Monomer wurde im Spreitungshilfsmittel gelöst und auf der Wasseroberfläche gespreitet. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels entstanden, je nach Konzentration, ein Film oder Mikrogele an der Wasser/Luft-Grenzphase. Für die Präparation von Filmen zwischen zwei Flüssigkeiten wurde das Monomer in *n*-Dodecan oder einem Gemisch aus *para*-Xylol und 1,2,4-Trichlorbenzol gelöst. Die ebenen Membranen wurden dann durch vorsichtiges Überschichten der wässrigen Phase mit der Monomerlösung hergestellt.

3.1.1 Berechnung der Monomerkonzentration

Für die Bildung der Mikrogelpartikel durch Grenzflächenpolymerisation muss die Monomerkonzentration unter dem Schwellenwert liegen. Eine richtige Einstellung der Monomerkonzentration an der Grenzfläche ist somit notwendig. Da bei den verschiedenen Experimenten nicht nur die Fläche der Membran, sondern auch das Volumenverhältnis der beiden Phasen variiert, kann als Näherung die Grenzflächenkonzentration Γ verwendet werden [34]. Sie ist ein Maß für die Zahl der Moleküle, die sich an der Grenzfläche befinden. Dabei wird angenommen, dass jedes in der Lösung vorhandene Molekül an der Grenzfläche adsorbiert und eine Netzwerkbildung eingeht. Für die Grenzflächenkonzentration Γ gilt:

$$\Gamma = \frac{cVN_A}{A_0} \quad (28)$$

Dabei ist c die Monomerkonzentration, V das Volumen der Phase, in der das Monomer gelöst wurde, N_a die Avogadro-Konstante und A_0 die Grenzfläche. Für die Berechnung der Grenzflächenkonzentration bei der Herstellung der ebenen Filme am 2D-Scherrheometer wird eine Fläche zwischen dem inneren Becherrand und dem Stempel von 2190 mm² verwendet. Für die Berechnung der Grenzflächenkonzentration an Emulsionströpfchen mit einem Durchmesser von 300 µm werden die Parameter einer Kugel angewendet.

3.1.2 Aufreinigung und Trocknung von *n*-Dodecan

Die herkömmlichen in der Literatur beschriebenen Aufreinigungsverfahren wie das Ausschütteln mit Schwefelsäure und nachfolgender Destillation waren wenig wirksam. Insbesondere länger-kettige Alkane sind nach der Behandlung licht- und luftempfindlich, was bei längerer Lagerung zur Veränderung der Eigenschaften führt. Das kommerzielle *n*-Dodecan wurde nach folgendem sehr effektiven Verfahren gereinigt:

Als Erstes wurde das *n*-Dodecan durch schwefelsäurehaltige Säulen gefiltert. Es wurden zwei ca. 50 cm lange Säulen parallel aufgestellt. Das Kieselgel wurde in technischer konzentrierter Schwefelsäure aufgeschlämmt und anschließend wurden beide Säulen damit befüllt. Die Säulen wurden dabei bis 10 cm unter dem Rand gefüllt und der Inhalt gelegentlich mit einem Glasstab umgerührt. Es wurde für genügend Säure gesorgt und für ca. 1 Std. zum Einwirken stehen gelassen. Nach der Einwirkzeit wurde die Schwefelsäure abgelassen und die Säule mit dem aufzureinigenden Lösungsmittel gefüllt und gefiltert. Der Vorgang wurde an einer frisch angesetzten Säule wiederholt. Bei diesem Verfahren werden Alkene, Alkine, Aromaten sowie sauerstoff- oder stickstoffhaltige Verbindungen durch Sulfonierung, Protonierung, Komplexbildung und Adsorption an die stationäre Matrix gebunden. Der Verbrauch der Säulenbelegung ließ sich an einer fortschreitenden Gelb- bis Braunfärbung verfolgen.

Das eluierte *n*-Dodecan enthielt Schwefeldioxid, das durch Schütteln mit einer 1%igen Kaliumpermanganatlösung und einer 1%igen Kaliumcarbonatlösung entfernt wurde. Es wurden 2-3 ml der sodaalkalischen Kaliumpermanganatlösung zu dem gesäulten *n*-Dodecan gegeben und ausgeschüttelt. Bei eventueller Schaumbildung wurde mit ultrareinem Wasser gewaschen. Das *n*-Dodecan wurde dann 2 Std. über Natriumsulfat getrocknet und über ein Papierfilter abfiltriert. Zur Entfernung noch vorhandener Spurenverunreinigungen wurde zum Abschluss über eine lange Säule mit hochaktivem Aluminiumoxid filtriert. Das Eluat wurde in mit Piranha-Säure gereinigten Flaschen aufgefangen und eingefroren. Die zu benutzenden Mengen an *n*-Dodecan wurden aufgetaut und unter Argonatmosphäre gelagert. Die Werte der Grenzflächenspannung entsprachen den Literaturwerten und veränderten sich bei Aufbewahrung im Gefrierfach auch nach mehreren Monaten nicht. Auch bei Luftzutritt veränderte sich die Grenzflächenspannung nicht. In Tabelle 3 sind die verwendeten Chemikalien aufgelistet.

Tabelle 3: Verwendete Chemikalien für die Aufreinigung von *n*-Dodecan.

Chemikalie	Hersteller	Spezifikation
Konz. Schwefelsäure	Sigma Aldrich	Technisch
Kaliumpermanganat	Sigma Aldrich	zur Analyse
Kaliumcarbonat	Sigma Aldrich	zur Analyse
Aluminiumoxid	Sigma Aldrich	zur Analyse

3.2 Herstellung der Mikrogel-stabilisierten Emulsionen

Die Herstellung der Emulsionen wurde mit zwei verschiedenen Methoden durchgeführt. Bei der ersten Methode wurden die Emulsionen mit einem Dispergiergerät homogenisiert. Bei der zweiten Methode wurden die Emulsionströpfchen (gekrümmte Ebene) mittels der Mikrofluidik (vgl. Kapitel 3.2.2) hergestellt. Das Monomer wurde im Öl vorgelegt, dabei sollten sich die Mikrogele bzw. Membranen an der Grenzphase der kontinuierlichen und der dispersen Phase bilden. Unterhalb der Schwellenkonzentration sind Mikrogel-stabilisierte Emulsionen zu erwarten, dabei bilden sich Mikrogele um die Emulsionstropfen. Oberhalb der Schwellenkonzentration sind Kapselsuspensionen zu erwarten, dabei bilden sich Membranen um die Emulsionstropfen. Für beide Methoden wurde für die wässrige Phase ein basisches Wasser/Glycerin-Gemisch verwendet. Es bestand aus 0,5 Gew-% NaOH, 9,5 Gew-% H₂O und 90 Gew-% Glycerin. Es erfolgte eine Vermischung von Wasser und Glycerin durch Rühren für 30 min.

Die gemessene Viskosität des Gemisches betrug $\eta_{20^\circ} = 251$ mPas und die Dichte $\rho = 1,241$ g/cm³. Für die organische Phase wurde ein Gemisch aus *p*-Xylol ($\rho = 0,86$ g/cm³) und 1,2,4-Trichlorbenzol (TCB) ($\rho = 1,45$ g/cm³) verwendet. Für die Herstellung der Emulsionen bzw. Kapselsuspensionen wurden die Monomerkonzentration der Silane und die Volumenanteile der Phasen variiert.

3.2.1 Herstellung der Emulsionen mittels eines Dispergiergerätes

Für die Herstellung mit einem Dispergiergerät wurde ein Ultra-Turrax der Firma *Janke & Kunkel* verwendet. Die wässrige Phase wurde in einem Glasgefäß vorgelegt und während des Emulgierens dieser Phase wurde die Ölphase eingetropft. Für die Phasen waren gleiche Dichten erforderlich, damit es zu keiner schnellen Sedimentation oder Aufräumung der Phasen kommt. Für die Ölphase wurde ein Verhältnis von *p*-Xylol zu TCB von 36:64 genommen. Dies entspricht einer Dichte von $\rho = 1,24$ g/cm³. Die Bestimmung der exakten Dichte erfolgte nach der Biegeschwingemethode (s. Kapitel 3.7). Die Volumenanteile beider Phasen und die Monomerkonzentration von OTS wurden variiert, genauere Details hierzu sind im Kapitel Ergebnisse erläutert. Es resultierte ein Gesamtvolumen von 30 ml. Nach einer Wartezeit von ca. 3 Std. wurden die Phasen für 3 min mit 10000 Umdrehungen pro Minute homogenisiert. Mithilfe von DLS-Messungen wurden Größenbestimmungen der Emulsionströpfchen der reinen Phasen und bei Zugabe von verschiedenen Monomerkonzentrationen durchgeführt. Es konnte so die Größenverteilung der Emulsionströpfchen bestimmt und die Grenzflächenkonzentration für die Herstellung der Emulsionen optimiert werden. Für eine gute Reproduzierbarkeit wurde die Rührleistung und -dauer konstant gehalten. Die Vermessung im Rheometer erfolgte nach wenigen Minuten und die Beobachtung am Lichtmikroskop erfolgte zu verschiedenen Zeiten.

3.2.2 Mikrofluidikverfahren

In der Mikrofluidik werden zwei Techniken unterschieden. Bei der ersten Technik erfolgt die Emulgierung einer Phase in einer anderen nicht mischbaren Flüssigkeit mit nachfolgender Grenzflächenpolymerisation. Bei der zweiten Technik erfolgt eine direkte Polymerisation durch Projektionslithographie [130]. Die Emulgierung erfolgt durch die Ablösung einzelner Emulsionströpfchen bei einwirkenden Scherkräften durch die äußere Phase. Es kann dabei zwischen der Mikrokanalanordnung [131–133] und der Kapillaranordnung [134–136] unterschieden werden. Bei den Anordnungen können weitere Unterteilungen erfolgen.

Die Partikelgröße wird abhängig vom Mikrofluidik-System von verschiedenen Charakteristika beeinflusst. Die Tröpfchengröße wird anhand der Reynoldszahl und der Kapillanzahl am stärksten beeinflusst.

Für die Reynoldszahl Re gilt Gleichung 29, wobei η die Viskosität und ρ die Dichte der Flüssigkeit, v die mittlere Geschwindigkeit und D ein geräteabhängiger Parameter, oft der Kapillardurchmesser, ist.

$$Re = \frac{\rho v D}{\eta} \quad (29)$$

Mit der Grenzflächenspannung σ gilt für die Kapillarzahl C_a :

$$C_a = \frac{\eta v}{\sigma} \quad (30)$$

Zur Untersuchung der Mikrogel-stabilisierten Emulsionströpfchen ist eine enge Größenverteilung der Emulsionströpfchen notwendig. Nur so kann die Konzentration der Silane zur Bildung von Mikrogelpartikeln eingestellt werden. Emulsionströpfchen im Mikrometerbereich können mittels einer vereinfachten T-förmigen Mikrofluidik-Apparatur hergestellt werden [134, 135]. Die Größe der Emulsionströpfchen ist von vielen Parametern abhängig, wie der Reynoldszahl, der Kapillarzahl, der Grenzflächenspannung, dem Geschwindigkeitsverhältnis und dem Verhältnis der Viskositäten und Dichten der beiden Phasen sowie den Schlauch- und Nadelradien [135]. Werden die Geometrieparameter, die Art der Phasen und die Fließgeschwindigkeit der inneren Phase konstant gehalten, so ist der Tröpfchenradius nur noch von der Geschwindigkeit der äußeren Phase und der Grenzflächenspannung abhängig.

3.2.2.1 Messprinzip und Aufbau

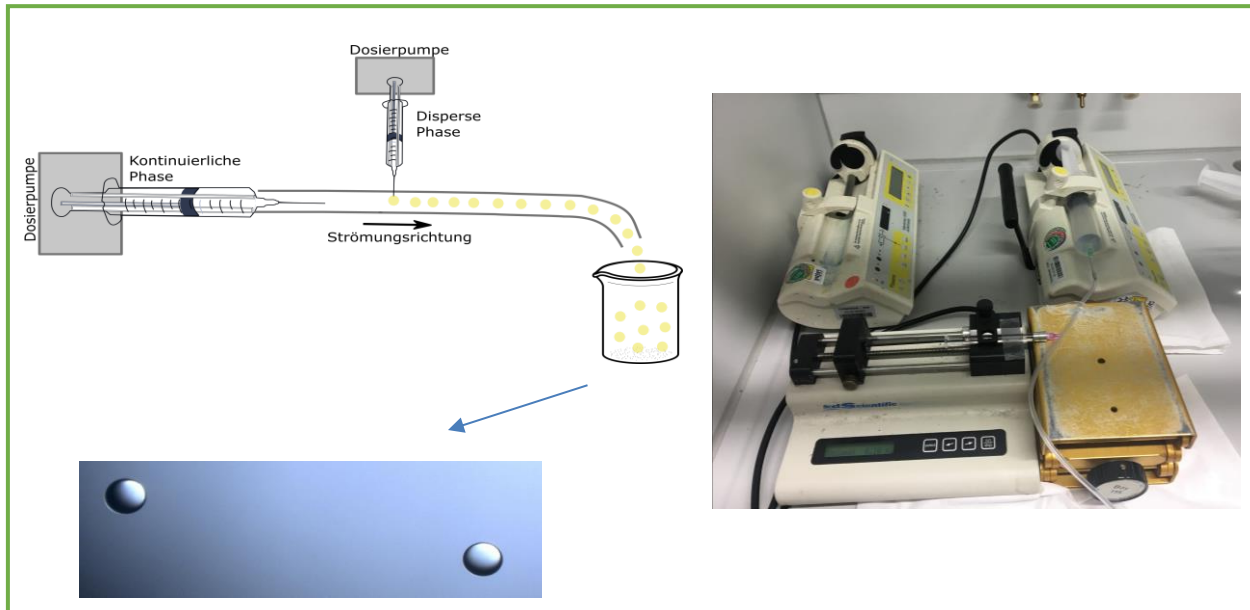


Abbildung 24: Links) Schematische Darstellung der Mikrofluidik-Methode. Die kontinuierliche Phase wird über eine Spritze mithilfe einer Dosierpumpe eingeleitet. Die disperse Phase wird senkrecht zur Fließrichtung durch eine Kanüle gepumpt. Lichtmikroskop-Bild zeigt Emulsionströpfchen mit einem Durchmesser von ca. 300 μm . Rechts) Fotografische Darstellung des Aufbaus der verwendeten Mikrofluidik-Apparatur.

Die Herstellung der Emulsionströpfchen mithilfe einer Mikrofluidik-Apparatur erfolgt nach dem Prinzip der T-förmigen Querströmung [134]. Der Aufbau ist einfach und besteht aus zwei automatischen Dosierpumpen und einem PVC-Schlauch (vgl. Abbildung 24). Die Wasserphase wird als äußere, kontinuierliche Phase mit definierter Fließgeschwindigkeit durch einen PVC-Schlauch mit einem Innendurchmesser von 2 mm geleitet. Die Dosierung erfolgt dabei mit einer Dosierpumpe von *Fresenius*. Dabei wird die äußere Phase aus einer 50 ml-Einmalspritze in den PVC-Schlauch eingeleitet. Die Ölphase, die innere Phase (disperse Phase), ist in einer 1-ml-*Hamilton*-Spritze mit einer Kanüle von 80 μm Innendurchmesser enthalten und wird orthogonal dazu mit einer Dosierpumpe von *Scientific* eingeleitet. Es wurden Emulsionströpfchen bzw. Kapseln mit 300 μm Durchmesser hergestellt, die entsprechenden Geschwindigkeiten zur Herstellung dieser Tröpfchengröße wurden empirisch ermittelt. Die Fließgeschwindigkeit der äußeren Phase lag bei 270 ml/h und war höher als die Fließgeschwindigkeit der inneren Phase von $v = 0,4$ ml/h. Es war so eine Ablösung der einzelnen Emulsionströpfchen durch die einwirkenden Scherkräfte möglich. Die gebildeten Emulsionströpfchen bzw. Mikrokapselfen wurden in einem Glasbehälter gesammelt. Für die Phasen wurden gleiche Dichten eingestellt, sodass die Partikel in der äußeren Phase schwebten und sich nicht sofort durch Sedimentation oder Aufrahmung verformten.

Die Mikrogelpartikel konnten so durch Diffusion des in der Ölphase gelösten Silans, welches sich aufgrund seiner Grenzflächenaktivität an der Phasengrenzfläche anlagert, an den Emulsionströpfchen entstehen. Neben den gleichen Dichten war auch eine hochviskose kontinuierliche Phase erforderlich für ein gleichmäßiges Abscheren der dispersen Phase in kleine Tröpfchen. Die Emulsionen wurden unmittelbar nach der Herstellung für die Messungen verwendet. Für alle untersuchten Systeme wurde als äußere Phase eine hochviskose Glycerin/Wasser-Mischung (90 % Glycerin-9,5 % Wasser-0,5 % NaOH) verwendet. Um die Dichte des Öls, in der das entsprechende Silan gelöst wurde, an die des Glyceringemisches anzupassen, wurde ein *p*-Xylol ($\rho = 0,86 \text{ g/cm}^3$)/1,2,4 -Trichlorbenzol ($\rho = 1,45 \text{ g/cm}^3$)-Gemisch im Verhältnis von 36:64 Vol.-% verwendet.

3.3 Konturanalyseverfahren

3.3.1 *Pendant Drop*-Methode

Theoretischer Hintergrund [22]

Mithilfe der *Pendant-Drop*-Methode ist die Untersuchung von Tensidfilmen an gekrümmten Oberflächen möglich. Die Methode beruht auf der geometrischen Ausmessung eines am Kapillaraustritt hängenden Flüssigkeitstropfens. Aus der Kontur des Tropfens, die sich axissymmetrisch mit z als Symmetrieachse verhält, kann die Oberflächenspannung bzw. Grenzflächenspannung anschließend bestimmt werden (vgl. Abb. 25).

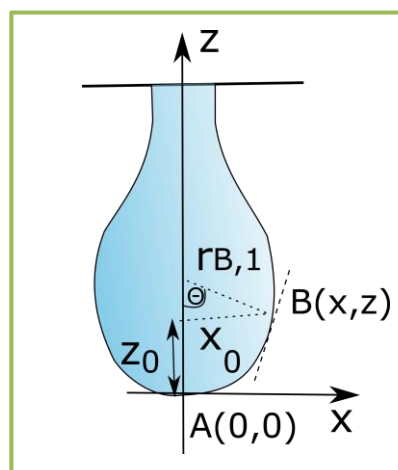


Abbildung 25: Schematische Darstellung des hängenden Tropfens bei der *Pendant-Drop*-Methode. Aus der Kontur des Tropfens wird die Oberflächenspannung ermittelt.

Die exakte Form des Tropfens wird durch das Gewicht, seine Benetzungseigenschaften und durch die Grenzflächenspannung beeinflusst. Die Form des hängenden Tropfens wird durch das Gleichgewicht von Gravitationskraft G und der ihr entgegenwirkenden Oberflächenspannung γ bestimmt. Um eine Beziehung zwischen der Grenzflächenspannung und der Kontur des Tropfens herzustellen, wird die Druckdifferenz von zwei ausgewählten Punkten, A und B, aus dem Tropfenprofil bestimmt. Es gilt:

$$p_A - p_B = \Delta\rho g z_0 \quad (31)$$

mit dem an den Punkten A und B jeweils herrschenden Druck p_A und p_B , mit der Dichtedifferenz beider Phasen $\Delta\rho$, der Erdbeschleunigung g und dem Höhenunterschied z_0 . Nach Young und Laplace kann der am Punkt A und B herrschende Druck durch die jeweiligen Hauptkrümmungsradien $r_{A,B}$ ausgedrückt werden:

$$p_A - p_B = \gamma \left(\frac{1}{r_{1,B}} + \frac{1}{r_{2,B}} - \frac{1}{r_{1,A}} - \frac{1}{r_{2,A}} \right) \quad (32)$$

Da der Tropfen eine Symmetrieachse besitzt, gilt $r_A = r_{A,1} = r_{A,2}$ und somit können Gleichung 31 und 32 wie folgt zusammengefasst werden:

$$\Delta\rho g z = \gamma \left(\frac{1}{r_{B,2}} + \frac{1}{r_{B,1}} - \frac{1}{r_A} \right) \quad (33)$$

Die Auswertung erfolgt dabei komplett durch die Messsoftware. Diese basiert meist auf einer Integration von Gleichung 33 und der Angleichung des theoretischen Profils an das tatsächliche Tropfenprofil.

Aufbau

Die Messungen erfolgten an einem *Pendant-Drop*-Tensiometer OCA20 der Firma *Dataphysics Instruments GmbH*. Abbildung 26 zeigt eine Skizze des verwendeten Geräts. Das Gerät besteht aus einem justierbaren xyz-Tisch. Weiterhin besteht es aus einer homogenen Lichtquelle, einer yz-Halterung, einer computergesteuerten Dosiereinrichtung und einer CCD-Kamera. Das Tropfenvolumen kann mithilfe einer piezogesteuerten Dosiereinheit zwischen der Mikroliterspritze und der Kapillare sinusförmig variiert werden. Der Tropfen wird seitlich mit einer Lichtquelle beleuchtet. Dabei wird die Tropfenkontur im Gegenlicht mit einer CCD-Kamera aufgenommen. Die Kamera hat eine Bildrate von 360 Bildern pro Sekunde. Die Auswertung der Bilder erfolgt mit der Software *SCA2*.

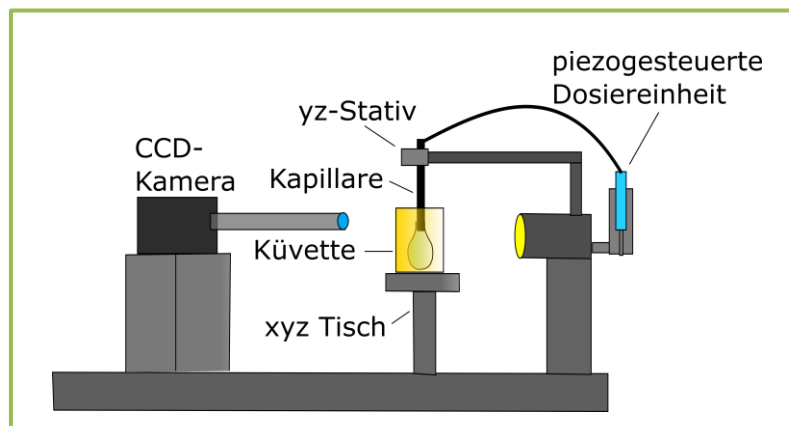


Abbildung 26: Skizze einer *Pendant-Drop*-Apparatur zur Bestimmung der Ober- und Grenzflächenspannung.

Experimentelle Durchführung

Die durchgeführten Messungen erfolgten an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzphase. Aufgrund der geringeren Dichte von $0,75 \text{ g/cm}^3$ wurde *n*-Dodecan als äußere Phase verwendet. Die Monomere wurden in *n*-Dodecan gelöst und 3 ml wurden als äußere Phase in eine Glasküvette gefüllt. Mit einer *Hamilton*-Spritze wurde ein $20\text{-}\mu\text{l}$ -Wassertropfen in die Küvette getropft. Der Tropfen wurde manuell oder mithilfe der Dosiereinheit erzeugt. In der Software mussten die für die Auswertung nötigen Dichten der beiden Phasen und der äußere Durchmesser der Kanüle eingetragen werden, bevor die Messung erfolgte.

3.4 Methoden zur Charakterisierung von Monoschichten

3.4.1 Langmuir-Filmwaage

Aufbau und Messprinzip der Apparatur

Eine Langmuir-Filmwaage, auch Pockels-Langmuir-Waage genannt, dient zur Herstellung und Untersuchung zweidimensionaler schwerlöslicher Monoschichten amphiphiler Moleküle (Langmuir-Film). Die Grundlagen zu schwerlöslichen Monoschichten wurden schon in Kapitel 2.1.5 erläutert. Abbildung 27 zeigt den schematischen Aufbau der hier verwendeten Filmwaage *BAMI* der Firma *Nima Technology*. Diese besitzt eine maximale Fläche von 783 cm^2 und kann durch zwei Barrieren auf eine Fläche von 265 cm^2 komprimiert werden (Kompressionsmaximum). Die Filmwaage besteht aus einem rechteckigen, temperierbaren Trog aus Polytetrafluorethylen (PTFE). PTFE ist stark hydrophob und chemisch inert. Der Trog wird mit der Trägerflüssigkeit, in diesem Fall ausschließlich Wasser, befüllt. An den Enden des Troges befinden sich die beweglichen Schubbarrieren.

Die der Monoschicht zur Verfügung stehende Fläche kann über die Schubbarrieren variiert werden. Wie der Trog besteht diese ebenfalls aus PTFE.

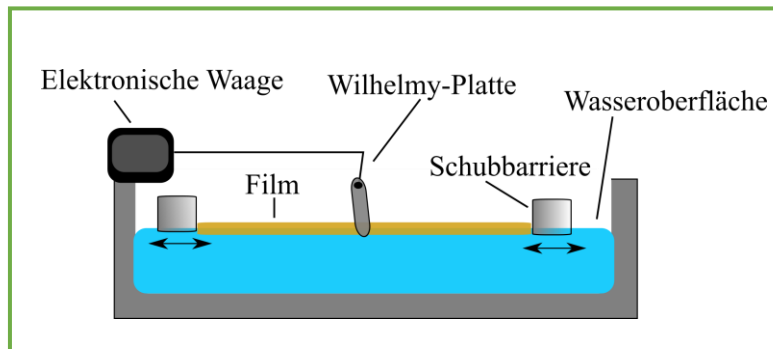


Abbildung 27: Skizze einer Langmuir-Filmwaage.

Die zu untersuchende Substanz wird auf die Wasseroberfläche bei vollständig geöffneter Schubbarrieren gespreitet. Nach der Spreitung sollte eine Wartezeit von 20 Minuten eingehalten werden, um sicherzustellen, dass das Lösungsmittel vollständig verdunstet ist. Anschließend werden die Moleküle durch die Bewegung der Schubbarrieren komprimiert. Der aus der Differenz der Oberflächenspannung des reinen Wassers und der filmbedeckten Wasseroberfläche durch die aufgespreiteten Moleküle entstehende Oberflächendruck Π kann mit einer Wilhelmy-Platte gemessen werden. Die hier verwendete Langmuir-Filmwaage war mit einem Brewsterwinkel-Mikroskop und einer Oberflächenpotentialsonde kombiniert, sodass die entstandenen Filme ergänzend zu den Π/A -Isothermen auch mikroskopisch und auf die elektrischen Eigenschaften untersucht werden konnten.

Von der Software wurden die Kompressionsisothermen als Textdatei erhalten. Bei der Auswertung sind drei Merkmale von Bedeutung. Das erste Merkmal ist die „Lift-Off“-Fläche. Dies ist die Fläche pro Molekül, ab der der Oberflächendruck das erste Mal ansteigt. Eine besondere Bedeutung hat der Plateau-Bereich. Dies ist der Oberflächenbereich und Flächenbereich, bei dem es zu einem Plateau in der Isotherme kommt. Ein weiteres Merkmal ist der minimale Platzbedarf, die Fläche, die bei höchstmöglicher Kompression pro Molekül zur Verfügung steht.

Experimentelle Durchführung:

Es wurden Π/A -Isothermen einer Konzentrationsreihe von verschiedenen Silanen vermessen. In diesem gewählten Konzentrationsbereich befinden sich die Monomermoleküle bei vollständiger Nutzung der zur Verfügung stehenden Oberfläche im gas-analogen Zustand. Die hier verwendeten Silane wurden zuerst in einem Spreitungshilfsmittel wie Chloroform und *n*-Hexan gelöst und anschließend wurden 20 μl der Lösung mittels einer Hamilton-Spritze auf die Wasseroberfläche gespreitet.

Nach 20 Minuten Wartezeit erfolgte eine kontinuierliche Kompression mit der geringstmöglichen Kompressionsgeschwindigkeit von 10 cm²/min. Es wurde eine geringe Geschwindigkeit gewählt, um mögliche Wellenbildungen zu vermeiden. Mit der *Nima*-Software *Trough* wurde der Oberflächendruck in Abhängigkeit der Fläche ermittelt und dokumentiert.

3.4.2 Wilhelmy-Waage ^[22]

Grundlagen und Messprinzip

Die Vertikalplattenmethode nach *Wilhelmy* (kurz: *Wilhelmy*-Methode) beruht auf der Messung der Kraft an einem dünnen Plättchen, das in Berührung mit der Oberfläche der zu untersuchenden Flüssigkeit gebracht wird. Dabei wird das Benetzungsgleichgewicht Festkörperplättchen/Flüssigkeit ausgenutzt. Es handelt sich um eine statische Methode.

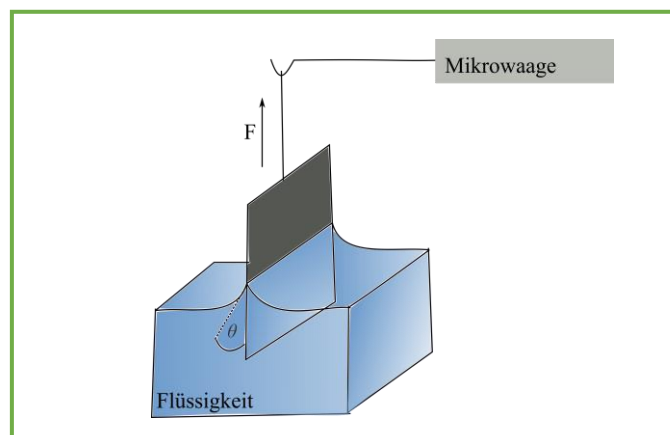


Abbildung 28: Vertikalplattenmethode nach *Wilhelmy* [nach [22]].

Abbildung 28 zeigt das Messprinzip der *Wilhelmy*-Methode. Das Plättchen wird so positioniert, dass seine Unterkante mit der Grenzfläche in gleicher Höhe liegt. Es wird das Gewicht der an der Platte hochgezogenen Flüssigkeit gemessen. Die damit verbundene Kraft wird durch eine Waage genau registriert. Unter Berücksichtigung der Masse des Plättchens wird die Kraft F_σ gemessen, mit der das benetzte Plättchen in die Flüssigkeit gezogen wird:

$$F_\sigma = U\sigma_{lg} \cos \theta \quad (34)$$

wobei U der Plättchenumfang, θ der Kontaktwinkel und σ_{lg} die Oberflächenspannung ist. Durch das Verwenden eines aufgerauten Platinplättchens ist erfahrungsgemäß der Kontaktwinkel $\theta = 0$.

Gleichung 34 vereinfacht sich dann zu:

$$\sigma_{lg} = \frac{F_{\sigma}}{U} \quad (35)$$

Wird die Grenzflächenspannung zweier nichtmischbarer Flüssigkeiten gemessen, so ist der Auftrieb des Plättchens in den beiden Flüssigkeiten zu berücksichtigen. Die Methode eignet sich besonders gut zur Messung von Π/A -Isothermen unlöslicher Monoschichten durch indirekte Messung des Oberflächendruckes Π .

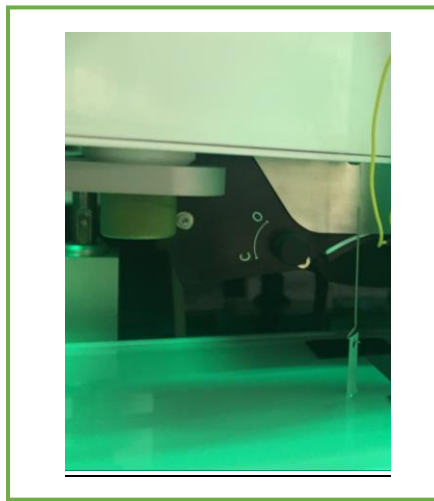


Abbildung 29: Verwendete *Wilhelmy*-Waage, bei der als Kraftaufnehmer ein Filterpapier verwendet wurde.

Abbildung 29 zeigt ein Foto der verwendeten *Wilhelmy*-Waage der Firma *NIMA Technology*. Als Kraftaufnehmer wurde ein Filterpapier (15 mm x 20 mm) verwendet. Die Verwendung eines Platinplättchens war nicht erforderlich, da bei den Aufnahmen der Isothermen nur relative Werte gemessen wurden.

3.4.3 Oberflächenpotentialsonde

Theoretischer Hintergrund

Bei einer Belegung der Wasseroberfläche mit amphiphilen Molekülen wird nicht nur die Grenzflächenspannung, sondern auch das Oberflächenpotential bzw. Grenzflächenpotential verändert. Das Grenzflächenpotential gibt Auskunft über die elektrischen Eigenschaften einer Monoschicht. Die Änderung der Potentialdifferenz durch die Belegung der Grenzfläche mit einem monomolekularen Film, das sogenannte Grenzflächenpotential ΔV , ist proportional zur Änderung der Normalkomponente der Gesamtdipoldichte $n\bar{\mu}$ der Grenzschicht und wird gegeben durch die Helmholtz-Gleichung [137]:

$$\Delta V = \frac{1}{\varepsilon_0 * \varepsilon_L} n\bar{\mu} \quad (36)$$

wobei n für die Moleküle pro Fläche, ε_0 für die Dielektrizitätskonstante des Vakuums, ε_L für die lokale, mittlere Dielektrizitätskonstante und $\bar{\mu}$ für die Normalkomponente des Dipolmoments pro Molekül steht. Die lokale Dielektrizitätskonstante ε_L von Wasser für die Grenzphase Monofilm/Wasser weicht deutlich von der des Wassers mit $\varepsilon_{H_2O} = 80$ ab. Ein Faktor für die Filmpotentialänderung während einer Belegung der Oberfläche mit amphiphilen Molekülen oder einer Kompression schwerlöslicher Monoschichten ist zum einen die Orientierungsänderung der hydrophoben Ketten und Kopfgruppen [138]. Weitere Gründe sind die Änderung der Hydratisierung der polaren Kopfgruppen und die Umorganisation der vicinalen Wasserschicht [138, 139].

Das gemessene Grenzflächenpotential schließt für geladene Kopfgruppen unter anderem das Potential der diffusen Gegenionenschicht ein [140]. Mit der Zahl der Moleküle pro Fläche $n = 1/A$ lässt sich die Gesamtdipolmomentänderung gegenüber der freien Wasseroberfläche berechnen. Sowohl ε_L als auch $\bar{\mu}$ können nicht direkt gemessen werden, es wird somit das effektive Dipolmoment μ definiert:

$$\mu = \frac{\bar{\mu}}{\varepsilon_L} \quad (37)$$

Mit dieser Definition wird die Helmholtz-Gleichung reduziert auf:

$$\mu = \varepsilon_0 \Delta V \frac{1}{n} = \varepsilon_0 \Delta V A \quad (38)$$

Aufbau der Apparatur und Messprinzip

Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen des Oberflächenpotentials erfolgten mittels einer Schwingplatten-Methode, auch Schwingkondensator-Methode genannt [141, 142]. Abbildung 30 zeigt eine schematische Darstellung des verwendeten Messgeräts *Kelvin Probe SP1* der Firma *Nanofilm Technologie*.

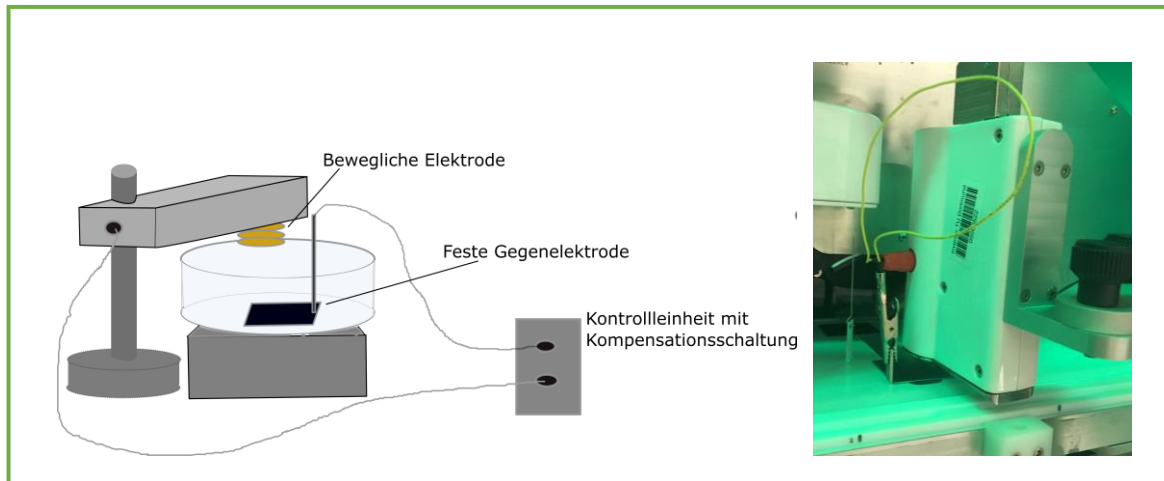


Abbildung 30: Links) Schematische Darstellung der Oberflächenpotentialsonde nach der Schwingkondensator-Methode. Rechts) Foto des verwendeten Messgeräts *Kelvin Probe SP1* der Firma *Nanofilm Technologie*.

Das Messverfahren ist auf Lord Kelvin zurückzuführen und wird als Parallel-Platten-Kondensator-Modell oder auch als Kontakt-Potential-Differenz bezeichnet. Es beruht auf der Messung der Oberflächenpotentialänderung. Diese Differenz ist eine Funktion der Adsorption, Orientierung, Änderung der Zusammensetzung und Wechselwirkung der Moleküle des Oberflächenfilms zwischen den beiden Elektroden. Das Messgerät besteht aus zwei Kondensatorplatten. Eine feste, unbewegliche Kondensatorplatte befindet sich in der Subphase der Messlösung und eine weitere schwingende Platte ca. 2 mm oberhalb der Grenzfläche. Die Schwingung erfolgt dabei sinusförmig mit einer Frequenz von 300 Hz. Die Schwingung der Elektrode im elektrischen Feld der Grenzfläche verursacht im Kondensator einen Strom. Dieser wird durch eine Regelelektronik vorzeicheninvertiert als Gegenspannung auf die feste Kondensatorplatte gesendet. Der Raum zwischen den Kondensatorplatten bleibt dadurch feldlos und die Gegenspannung bildet das eigentliche Messsignal. Aufgrund der feldlosen Messung ist es möglich, die Messungen unabhängig vom genauen Abstand (im Bereich von 1-4 mm) der Elektroden durchzuführen [143]. Das Oberflächenpotential von Wasser ist grundsätzlich nicht null. Bei der Durchführung der Messung wird die unbelegte Wasseroberfläche als Referenzsignal verwendet und auf null gesetzt.

Das Potential der Monoschicht ergibt sich dann aus der Differenz des experimentell bestimmten Grenzflächenpotentials der reinen Wasseroberfläche und dem Potential, das als Folge der Monofilmbeschichtung gemessen wird. Mithilfe des Potentialverlaufs bei einer Kompression eines Monofilms, der sogenannten V/A -Isothermen, können Rückschlüsse auf die Orientierung an der Substratoberfläche und somit auch auf vorhandene Phasenübergänge gezogen werden.

Experimentelle Durchführung

Die Messsonde wurde in dieser Arbeit mit einer Langmuir-Filmwaage kombiniert. Der Trog wurde zunächst mit destilliertem Wasser befüllt und die Elektroden wurden wie in Abbildung 30 platziert. Es wurde darauf geachtet, dass der Abstand der schwingenden Platte nicht größer als 3 mm zur Wasseroberfläche war. Als sich das Potential der Wasseroberfläche auf einen konstanten Wert einpendelte, wurde es auf null gesetzt. Erst dann erfolgte das Spreiten der Probenlösung auf der Wasseroberfläche. Analog den Oberflächendruckmessungen wurde eine Wartezeit von 20 min eingehalten, da ein Spreitungshilfsmittel verwendet worden ist. Nach Aufzeichnung des zeitlichen Verlaufs des Potentials wurden die erforderlichen Daten direkt von der Software als Textdatei ausgegeben.

3.4.4 Brewsterwinkel-Mikroskopie (BAM)

Die Brewsterwinkel-Mikroskopie wurde 1991 von Hénon und Meunier [22] und von Möbius et al. [22] zur Inspizierung der Morphologie von Monoschichten eingeführt und weiterentwickelt. Diese Methode ermöglicht neben der äußeren Gestalt auch die innere Struktur der Domänen der flüssig-kondensierten und der fest-kondensierten Phasen nachzuweisen. Mit dem Verlauf der Π/A -Isothermen lassen sich mehr Informationen aus den Messergebnissen erhalten. Über die Aussagen zur Orientierungsordnung in den Domänen lassen sich Zusammenhänge zwischen den thermodynamischen und den morphologischen Eigenschaften gewinnen. Der Vorteil dieser Methode gegenüber der Fluoreszenzspektroskopie ist die Beobachtung der Probensubstanz ohne Zugabe von Farbstoffen. Somit können evtl. Einflüsse des Farbstoffes vermieden werden.

Messprinzip

Die Brewsterwinkel-Mikroskopie beruht auf dem Phänomen, dass an der reinen Wasser/Luft-Oberfläche ohne Monoschicht der mit dem sogenannten Brewsterwinkel $\alpha = 53,1^\circ$ einfallende p -polarisierte Strahl nicht reflektiert wird. Ist allerdings die Oberfläche mit einer Monoschicht belegt, so ändert sich der Brechungsindex in der Wasseroberfläche und verursacht eine Änderung der Reflektivität.

Das Phänomen der vollständigen Brechung eines polarisierten Lichtstrahls unter einem bestimmten Einfallswinkel (Brewsterwinkel) auf einer Grenzfläche zwischen zwei Medien mit unterschiedlichem Brechungsindex wurde 1815 von Brewster [144] beschrieben. Folgendes Gesetz wurde von ihm experimentell abgeleitet:

$$\tan\theta_B = \frac{n_1}{n_2} \quad (39)$$

Mithilfe der Gleichung ist es möglich, aus den Brechungsindizes der beiden beteiligten Medien n_1 und n_2 und den Brewsterwinkel θ_B für ideale Systeme zu berechnen. Der Brewsterwinkel beträgt für die Phasengrenze Wasser/Luft $53,1^\circ$.

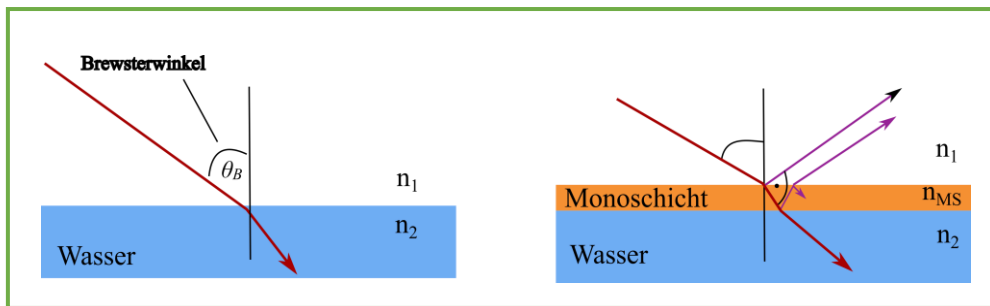


Abbildung 31: Messprinzip der Brewsterwinkel-Mikroskopie: **Links)** Auf der reinen Wasseroberfläche erfolgt vollständige Brechung des eingestrahlt Lichts bei einem Brewstereinkel von $53,1^\circ$. **Rechts)** Auf der mit Molekülen belegten Wasseroberfläche erfolgt partielle Reflexion des eingestrahlt Lichts.

Abbildung 31 zeigt den bereits beschriebenen Brewstereffekt. An der reinen Flüssigkeit/Luft-Grenzphase bzw. Flüssigkeit/Flüssigkeit-Grenzphase findet bei Einstrahlung von p -polarisiertem Licht unter dem Brewsterwinkel eine vollständige Brechung statt. Es tritt keine Reflexion auf und somit wird auch kein Signal am Detektor empfangen. Das beobachtete Bild erscheint schwarz. Wird auf der reinen Oberfläche eine Monoschicht gespreitet, so ändert sich der Brechungsindex der Phase und es kommt zu einer messbaren Änderung der Reflektivität [145–147]. Die Morphologie des Films ist dadurch sichtbar. Die expandierten Phasen werden dabei dunkel und die kondensierten Domänen hell dargestellt. Die Intensität des reflektierten Laserstrahls wird durch die Dicke der Grenzphase oder die Rauigkeit der realen Grenzfläche verursacht. Eine weitere Ursache ist die Anisotropie der Monoschicht. Die Intensität des reflektierten Strahls wird aufgrund der Anisotropie erhöht. Es können selbst minimale optische Veränderungen der Grenzfläche beobachtet werden, da die reine Wasseroberfläche kein Signal liefert und der Kontrast zum Hintergrund groß ist [22].

Aufbau

Abbildung 32 zeigt eine schematische Darstellung des verwendeten Brewsterwinkel-Mikroskops *Nanofilm UltraBAM* der Firma *Accurion GmbH*. Als Software wird *BAMIT V 2.0* der Firma *Nanofilm Technologie* verwendet.

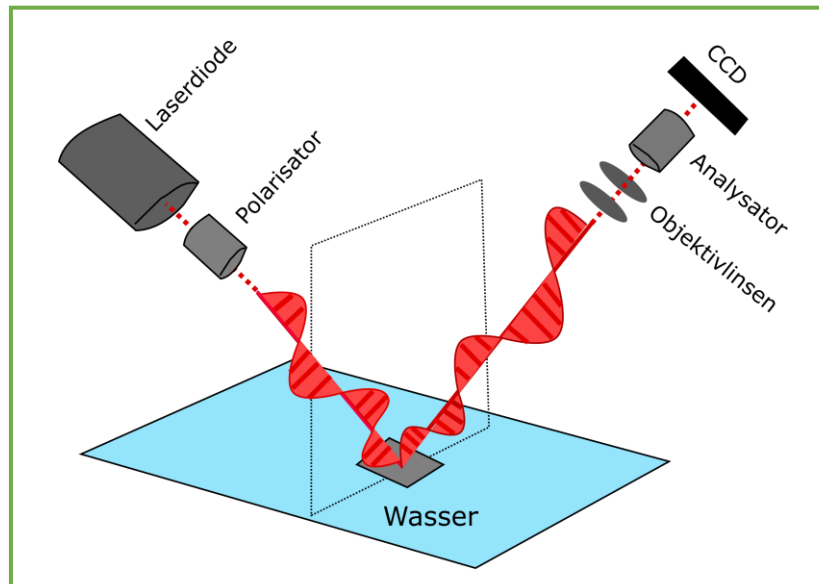


Abbildung 32: Schematische Darstellung des BAM-Aufbaus und des Messprinzips.

Als Lichtquelle dient ein Diodenlaser mit 30 mW, der monochromatisches Licht (630 nm) mit hoher Intensität erzeugt. Das erzeugte Licht wird mithilfe eines Kristallpolarisators *p*-polarisiert und damit die Wasser/Luft-Grenzphase im Brewsterwinkel mit einem parallelen Laserstrahl bestrahlt. Die reflektierten Strahlen werden von dem Objektiv des Mikroskops aufgenommen. Das Mikroskop besteht aus Objektivlinsen, einem Analysator und einer Digitalkamera. Die Einstellungen des Einfallswinkels und die Stellung der Detektionseinheit werden über zwei Goniometer gesteuert. Dies und die Stellung des Analysators können mit einer Genauigkeit von $0,1^\circ$ mit der Software eingestellt werden. Die laterale Auflösung des verwendeten Brewsterwinkel-Mikroskops beträgt ca. $2 \mu\text{m}$. Die vertikale Auflösung ist auf wenige Ångström genau. Dadurch kann über die Helligkeit und bei bekanntem Brechungsindex der Monoschicht die Schichtdicke eingeschätzt werden. Mit dieser Methode lassen sich Moleküllagen mit einer Schichtdicke unter einem Nanometer nachweisen. Sie ist daher gut geeignet, um die Bildung der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Mikrogelpartikel nachzuweisen und das Wachstum der Aggregate zu einem kohärenten Film zu studieren. Das Brewsterwinkel-Mikroskop ist mit der Langmuir-Filmwaage als eine Einheit entwickelt worden. Das BAM befindet sich oberhalb des Troges und eine Betrachtung der Oberfläche ist bei jeder Position der Schubbarriere möglich. Der Film befindet sich während der Kompression bzw. Expansion in Bewegung, die Beobachtung erfolgt daher nur an einer Stelle.

Experimentelle Durchführung

Die hier durchgeführten BAM-Aufnahmen erfolgten auf einer Trogoberfläche während einer Kompression der Filme oder auf einer Wasseroberfläche einer Schale ohne Kompression. Die BAM-Aufnahmen wurden immer bei gleicher Einstellung der Belichtungszeit (*exposure*, Geräte-Einheit) aufgenommen. Es wurde die höchste *Exposure*-Einheit eingestellt, da die ultradünnen Mikrogeloberflächen sonst nicht sichtbar wären. Die BAM-Bilder haben eine Größe von 720 x 400 μm .

Aufnahmen an der Wasser/Luft-Grenzphase

Wie bereits erwähnt, war das BAM mit einem Langmuir-Trog kombiniert, sodass die Monoschicht bzw. Mikrogelschicht während einer Kompression beobachtet werden konnte (Abbildung 33). Die Π/A -Isotherme konnte somit zur Interpretation der BAM-Bilder herangezogen werden, um Aussagen über die Phasenzustände zu machen. Die Präparation der untersuchten Filme wurde bereits in Kapitel 3.1 beschrieben.

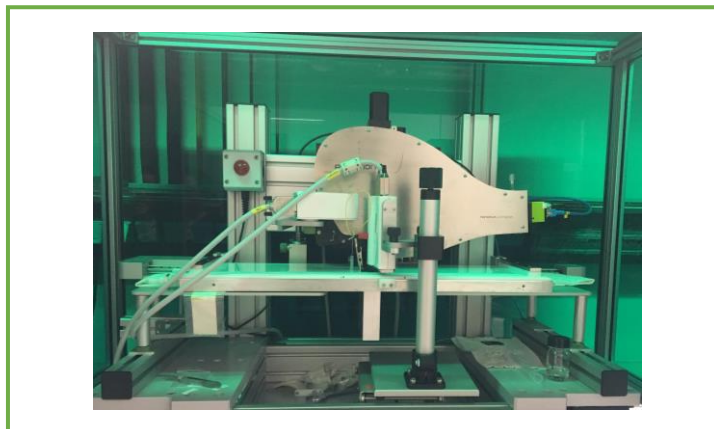


Abbildung 33: Verwendeter Messaufbau, bestehend aus einem BAM, der mit einem Langmuir-Trog kombiniert ist, und einer Oberflächenpotentialsonde.

Aufnahmen an der Wasser/Öl-Grenzphase (ohne Kompression)

Die Beobachtung der Proben mithilfe des hier verwendeten BAM ist nur auf einer Wasserphase und nicht auf einer Ölphase möglich. Um die Mikrogele zu beobachten, die an der Wasser/Öl-Grenzphase entstehen, wurde die Ölphase nach der Reaktionszeit entfernt. Die Präparation der Filme oder Mikrogele zwischen einer Wasser/Öl-Grenzphase waren auf einem Trog nicht möglich. Diese erfolgte daher in einer Glasschale mit einem Radius von 4,5 cm, in der die Ölphase nicht überlaufen konnte. Die Schale wurde mit 20 ml Wasser befüllt. Die Silane wurden in *n*-Dodecan gelöst und die silanhaltige *n*-Dodecan-Phase wurde dann aufgrund der geringeren Dichte ($0,75 \text{ cm}^3/\text{g}$) auf die Wasseroberfläche gefüllt. Dies erfolgte vorsichtig mit einer Pipette an der Glaswand, sodass die Ölphase auf die Wasseroberfläche spreiten konnte, ohne dass sich Öl-Tröpfchen in Wasser bildeten und sich dadurch Kapseln ausbilden konnten.

Nach der Phasenbeschichtung wurde 3 Std. bis zur Polymerisation von OTS gewartet. Für weniger reaktive Silane war die Reaktionsdauer länger. Die Synthese der Mikrogele an einer Wasser/Öl-Grenzphase war mit einer langen Wartezeit verbunden aufgrund der langsamen Diffusion der Monomere zur Grenzphase. Anschließend wurde die *n*-Dodecan-Phase vorsichtig abpipettiert und 3 bis 5 mal mit *n*-Hexan gewaschen, bis die Ölphase fast vollständig entfernt war. Zum Schluss wurde erneut 15 Minuten gewartet, damit die letzten Ölflecken verdampfen und nur die entstandenen Monoschichten auf der Wasseroberfläche zurückbleiben. Die Entfernung der Ölphase ohne Zerstörung der gebildeten ultradünnen Monoschicht bedarf viel Übung und Geschick. Für eine bessere Vergleichbarkeit der Aufnahmen in beiden Phasen wurden die Mikrogele auch für die Wasser/Luft-Grenzphase in einer Glasschale hergestellt und untersucht.

3.5 Rheologische Methoden

3.5.1 Rheometer

Funktionsprinzip und Messgeometrie der verwendeten Rheometer

Es wird kurz die Funktionsweise eines Rheometers erklärt und auf die hier verwendete Doppelspalt-Geometrie (3D-Geometrie) und die Double-Wall-Ring-Geometrie (2D-Geometrie) eingegangen. Doppelspalt-Messkörper sind konzentrische Zylinder (vgl. Abbildung 34) und wurden für Messungen von niederviskosen Flüssigkeiten entwickelt. Der Messkörper hat die Form eines Hohlzylinders und weist aufgrund der inneren und äußeren Oberfläche eine wesentlich vergrößerte Scherfläche auf. Ein Nachteil dieser Geometrie ist der zeitaufwändige Reinigungsprozess.

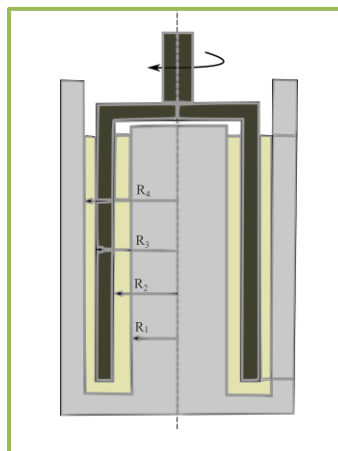


Abbildung 34: Schematische Darstellung Doppelspalt-Geometrie für Messungen von niederviskosen Flüssigkeiten.

Die 2D-Geometrie eignet sich zur Untersuchung von ebenen Membranen. Sie besteht aus einem Becher und einem bikonischen oder ringförmigen Messkörper (vgl. Abbildung 35). Der Antrieb erfolgt nach dem Searl-Prinzip. Dabei dreht sich der Messkörper und der Becher steht still. Die Kraftaufnahme erfolgt am unbeweglichen Probenbecher.

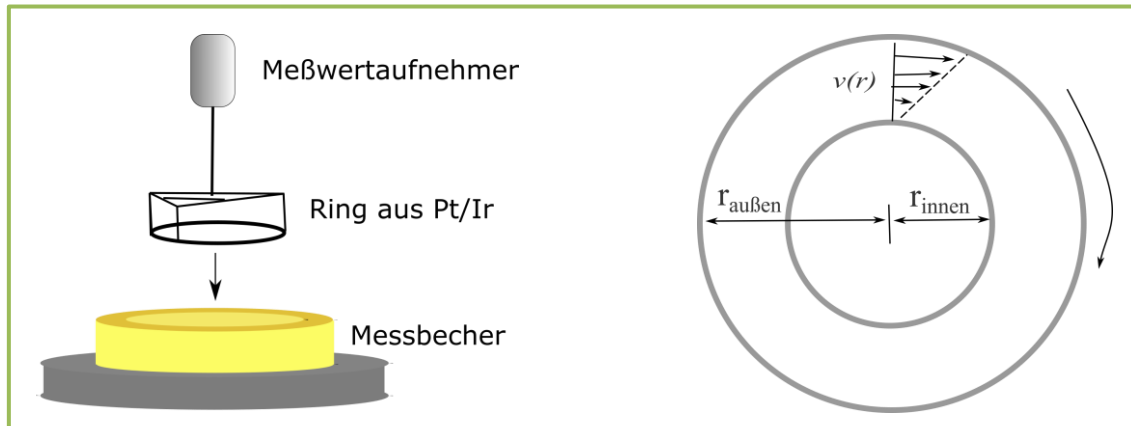


Abbildung 35: Links) Schematische Darstellung des zweidimensionalen Messsystems mit bikonischem Stempel zur Untersuchung ebener Netzwerke. Rechts) Strömungsprofil der 2D-Geometrie von oben.

Die hier verwendeten Rheometer werden über Vorgabe der Scherrate $\dot{\gamma}$ oder der Deformation γ gesteuert. Vom Betriebssystem werden die Drehzahl n und der Auslenkwinkel φ als Rohdaten vorgegeben. Es gilt:

$$\dot{\gamma} = C * n \quad (40)$$

$$\gamma = C * \varphi \quad (41)$$

C ist die Apparate-Konstante des entsprechenden Systems, es gehen z. B. der Kegelradius (C) und der Kegelwinkel (C^*) in die Konstante ein. Bei Vermessung einer Substanz wird der Scherung oder Deformation ein Widerstand entgegengebracht. Dieser wird in Form eines Drehmoments M vom Betriebssystem erfasst und in die Schubspannung τ umgerechnet. Es gilt:

$$\tau = C^* * M \quad (42)$$

Alle anderen Parameter werden aus diesen Messgrößen von der Rheometer-Software berechnet.

Die Messungen des Deformations- und Fließverhaltens werden in Form von Rotations-, Relaxations- und Oszillationsversuchen durchgeführt. In den nächsten Abschnitten werden diese Versuchsarten genauer erläutert.

Relaxationsversuche

Mittels Relaxationsversuchen kann elastisches Deformationsverhalten von Festkörpern nach Hooke und viskoelastisches Verhalten untersucht werden. Mithilfe von Relaxationsversuchen kann beobachtet werden, wie sich eine Substanz von einer Deformation zeitlich erholt. Zum Zeitpunkt t_0 wird die Probe zunächst einer konstanten Ruhedeformation ausgesetzt. Dies ist notwendig, um zuverlässige Ausgangsbedingungen zu schaffen. Zum Zeitpunkt t_1 wird die Deformation sprunghaft erhöht und während der gesamten Versuchsdauer aufrechterhalten (t_1-t_2). Als Resultat wird eine Schubspannungsrelaxationskurve $\tau(t)$ erhalten. Für die Schubspannung beim Relaxationsversuch gilt nach Maxwell:

$$\tau(t) = \gamma_0 * G * e^{-\frac{t}{t_R}} \quad (43)$$

$$t_R = \frac{\eta}{G} \quad (44)$$

Der Relaxationsmodul $G(t)$ ergibt sich zu:

$$G(t) = \frac{\tau(t)}{\gamma_0} \quad (45)$$

Idealviskose Substanzen relaxieren unmittelbar und vollständig nach dem Deformationssprung, während ein idealelastischer Festkörper seine Spannungen nicht abbauen kann und damit keine Relaxation zeigt. Idealelastisches Verhalten zeigt als Antwort auf den Relaxationssprung einen unmittelbaren Sprung der Schubspannung und die Schubspannungs-Zeit-Kurve verläuft nach dem Sprung konstant. Für idealviskoses Verhalten zeigt die Schubspannungs-Zeit-Kurve einen abrupten Abfall der Schubspannung im Bereich t_2-t_3 . Viskoelastische Flüssigkeiten relaxieren zeitlich verzögert in den Grundzustand, während viskoelastische Festkörper nur teilweise relaxieren. Die Schubspannungs-Zeit-Kurve fällt dabei exponentiell. Weiterhin lässt sich aus der Schubspannungs-Zeit-Kurve die Relaxationszeit λ_R bestimmen, die angibt, wie lange eine Substanz braucht, um sich von der Belastung zu erholen:

$$\lambda_R = \frac{\eta}{G} \quad (46)$$

In dieser Arbeit werden Relaxationstests durchgeführt, um die Grenze des linear viskoelastischen Bereichs (LVE-Bereich) zu bestimmen. Dies eignet sich aufgrund der Frequenzunabhängigkeit besser zur Bestimmung des LVE-Bereichs als ein Amplitudentest. Es wird für die Bestimmung nicht nur eine Relaxationskurve aufgenommen, sondern mehrere Relaxationskurven bei verschiedenen Deformationen. Innerhalb des viskoelastischen Bereichs verläuft $G(t)$ nach dem Hooke'schen Gesetz für alle Deformationen gleich. Außerhalb des LVE-Bereichs sind die Kurven nach unten verschoben.

Oszillationsversuche

Eine viskoelastische Substanz lässt sich mit einem Oszillationstest charakterisieren. Im Vergleich zu den anderen Tests erfolgt hier keine konstante Scherung, sondern eine periodische Belastung der Probensubstanz. Die Probe wird mit einer sinusförmigen Deformation (oder Schubspannung) belastet. Dabei wird die resultierende Antwortfunktion aufgenommen (Abbildung 36). Der Vorteil der oszillatorischen Belastung ist die zerstörungsfreie Untersuchung vorhandener Strukturen einer Probe und der Erhalt exakter Messergebnisse bei geringer Krafteinwirkung. Dies eignet sich daher besonders zur Untersuchung von Grenzflächenfilmen. Wird bei einer Probe eine sinusförmige Deformation angelegt, so gilt:

$$\gamma(t) = \gamma_A * \sin(\omega t) \quad (47)$$

Dabei ist γ_A [%] die Deformationsamplitude und ω [rad s⁻¹] die Kreisfrequenz. Beide Parameter können variiert werden. Die Oszillationstests müssen im LVE-Bereich durchgeführt werden, sodass eine obere Grenze für γ existiert.

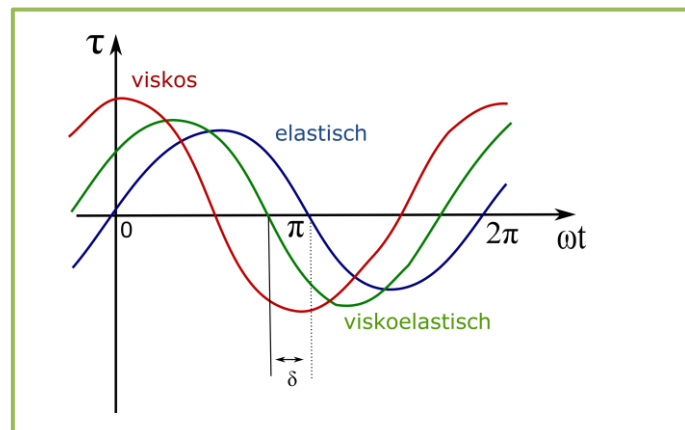


Abbildung 36: Zeitliche Verläufe der Schubspannung für idealviskose (rot), idealelastische (blau) und viskoelastische (grün) Substanzen bei Vorgabe einer sinusförmigen Deformation.

Für idealelastische Proben verlaufen Vorgabe- und Antwortkurve ohne Phasenverschiebung. Das bedeutet, dass die Antwortfunktion gemäß Gleichung 47 verläuft. Für idealviskose Proben verlaufen die Vorgabe- und Antwortfunktion in Phase mit dem Phasenverschiebungswinkel $\delta = \frac{\pi}{2}$, für die Antwortfunktion gilt somit:

$$\tau(t) = \tau_A * \sin\left(\omega * t + \frac{\pi}{2}\right) \quad (48)$$

Viskoelastische Substanzen weisen Phasenverschiebungswinkel zwischen 0 und $\frac{\pi}{2}$ auf. Die Antwortfunktion lautet:

$$\tau(t) = \tau_A * \sin(\omega t + \delta) \quad (49)$$

τ_A steht für die Schubspannungsamplitude. Da für Oszillationstests die Vorgabe periodisch erfolgt, gilt hier das Hooke'sche Gesetz in komplexer Form.

$$G^* = \frac{\tau(t)}{\gamma(t)} = \text{const.} \quad (50)$$

Die komplexe Viskosität $\eta^*(\omega, \gamma)$ wird als Verhältnis von Schubspannung τ zu Scherrate $\dot{\gamma}$ definiert:

$$\eta^* = \frac{\tau(t)}{\dot{\gamma}(t)} \quad (51)$$

Der komplexe Schermodul G^* setzt sich aus dem Speichermodul G' (Realteil) und dem Verlustmodul G'' (Imaginärteil) zusammen. Dabei ist i die imaginäre Einheit.

$$G^* = G' + iG'' \quad (52)$$

$$G' = \frac{\tau_A}{\gamma_A} \cos(\delta) \quad (53)$$

$$G'' = \frac{\tau_A}{\gamma_A} \sin(\delta) \quad (54)$$

Der Speichermodul beschreibt die elastischen Eigenschaften und damit die reversible Deformationsenergie einer Probe. Er ist ein Maß für die während des Scherprozesses in der Substanz gespeicherte Deformationsenergie [113]. Der imaginäre Teil der Gleichung wird als Verlustmodul G'' bezeichnet und stellt den viskosen Teil der Probe dar. Er gibt den Anteil der Energie an, der dissipiert und daher irreversibel in Wärme umgewandelt wird. Für zweidimensionale Systeme wird der Speichermodul G' mit μ' und G'' mit μ'' bezeichnet. Die Einheit ist nun nicht mehr [Pa] oder [N m^{-2}], sondern [N m^{-1}].

Entsprechend lässt sich auch in Analogie zum Newton'schen Viskositätsgesetz eine frequenzabhängige komplexe Viskosität η^* definieren:

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \quad (55)$$

Die komplexe Viskosität ist wie folgt mit dem komplexen Schermodul verknüpft:

$$|G| = \omega * |\eta^*| \quad (56)$$

In dieser Arbeit wurden drei verschiedene Oszillationstests zur Charakterisierung der Grenzflächenfilme durchgeführt: Zeittest, Frequenztest und Amplitudentest. In den folgenden Abschnitten werden diese Tests genauer erläutert.

Zeittest

Der Zeittest dient der Untersuchung der Zeitabhängigkeit der Speicher- und Verlustmoduln und liefert Informationen über die Kinetik der Netzwerkbildung. Die Amplitude der Auslenkung, die Frequenz und die Temperatur bleiben während der Messung jeweils konstant.

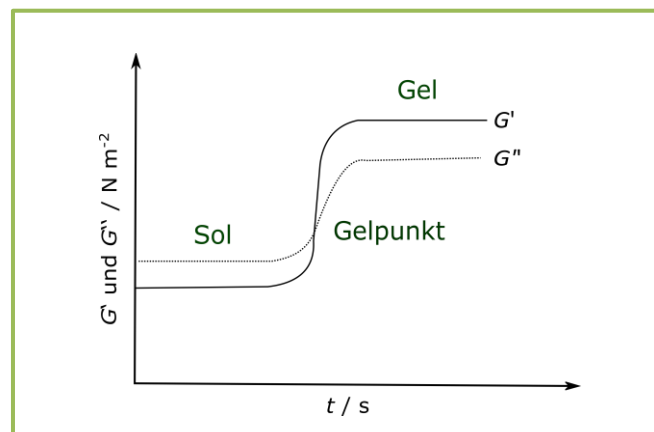


Abbildung 37: Skizze eines Oszillationszeittests, bei dem Informationen über die Netzwerkbildung erhalten werden. Für zweidimensionale Systeme wird der Speichermodul G' [N m^{-2}] mit μ' [N m^{-1}] und G'' [N m^{-2}] mit μ'' [N m^{-1}] bezeichnet.

Abbildung 37 zeigt den typischen Verlauf eines Oszillationszeittests. Der Bereich vor dem Schnittpunkt der Moduln wird als „Sol“ bezeichnet. Vor dem Schnittpunkt gilt in der Regel $G'' > G'$, wobei das viskose Verhalten dominiert. Zu diesem Zeitpunkt hat sich noch kein Netzwerk gebildet, sondern nur vereinzelte, nicht zusammenhängende Oligomere. Der Schnittpunkt der beiden Moduln ($G' > G''$) liefert den Gelpunkt t_g , der Tangens der Phasenverschiebung beträgt dann entsprechend eins:

$$\frac{G'}{G''} = \frac{\frac{\tau}{\gamma} \sin(\delta)}{\frac{\tau}{\gamma} \cos(\delta)} = \tan(\delta) \quad (57)$$

Der Speichermodul G' nimmt mit zunehmender (Polymerisations-)Zeit zu, bis schließlich nach dem Gelpunkt $G' > G''$ gilt und somit die elastischen Eigenschaften dominieren.

Der Zustand nach dem Gelpunkt wird als Gel bezeichnet. Ein Gel „ist ein kohärentes System aus mindestens zwei Komponenten, das charakteristische mechanische Eigenschaften eines Festkörpers aufweist und in dem sich sowohl die dispergierte Komponente als auch das Dispersionsmittel kontinuierlich über das gesamte System erstrecken“ [148]. Der zeitliche Endpunkt der Gelierung wird in Form eines Plateaus der Speicher- und Verlustmoduln angezeigt [35, 113].

Frequenztest

Der Oszillationsfrequenztest liefert wichtige Informationen über die Art eines Netzwerkes. Er gibt an, ob das Netzwerk permanent oder nur temporär vernetzt ist oder aus Verschlaufungen (Entanglements) besteht. Im Frequenztest wird die Kreisfrequenz $\omega = \omega(t)$ variiert und die Deformationsamplitude γ_0 konstant gehalten. Als Antwort erhält man die Abhängigkeit des Speichermoduls und des Verlustmoduls, der komplexen Viskosität und des Verlustfaktors $\tan \delta$ von der Kreisfrequenz. Abbildung 38 zeigt den schematischen Verlauf eines Frequenztests. Aus den Kurvenverläufen kann man bei kleinen Frequenzen Informationen über das Langzeitverhalten und bei höheren Frequenzen Informationen über das Kurzzeitverhalten erhalten. Permanente Netzwerke sind an konstant verlaufenden Speicher- und Verlustmoduln im Langzeitverhalten ($\omega \rightarrow 0$) zu erkennen, da sich bei einem chemisch vernetzten Polymer keine Bindungen lösen und zum Spannungsabbau beitragen können.

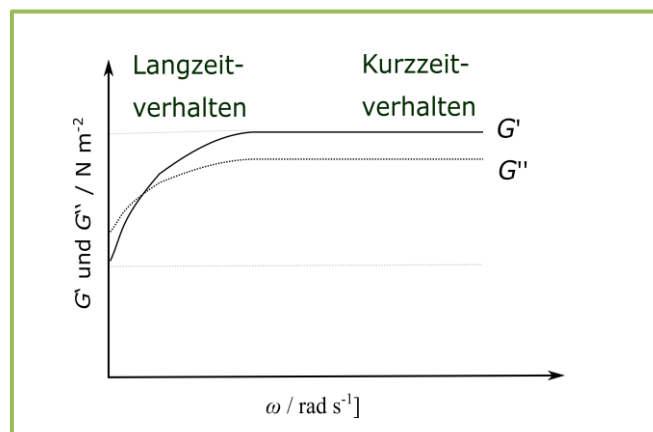


Abbildung 38: Skizze eines Oszillationsfrequenztests. Es werden Informationen über die Art des Netzwerkes erhalten.

Bei einem unvernetzten oder temporär vernetzten Netzwerk nimmt der Speichermodul zu kleinen Frequenzen hin ab. Der Abfall ist aber bei unvernetzten Netzwerken wesentlich stärker. Der Verlustmodul übersteigt schließlich den Speichermodul bei kleinen Frequenzen und der Schnittpunkt der beiden Moduln gibt dabei die Relaxationszeit λ_R an.

Amplitudentest

Der Oszillationsamplitudentest dient zur Ermittlung der Grenzen des linear-viskoelastischen Deformationsbereichs (LVE-Bereich). Es ist einer der wichtigsten rheologischen Tests, da nur in diesem Bereich die Gesetze nach Newton, Hooke und deren abgeleitete Modelle gelten und dieser somit vorab gemessen werden muss, um alle anderen Tests im LVE-Bereich durchführen zu können. Beim Amplitudentest wird eine konstante Kreisfrequenz vorgegeben und die Deformationsamplitude (oder Schubspannungsamplitude) variiert. Abbildung 39 zeigt den typischen Kurvenverlauf eines Amplitudentests. In der erhaltenen Kurve wird die Abhängigkeit des Speicher- und Verlustmoduls von der Deformation dargestellt.

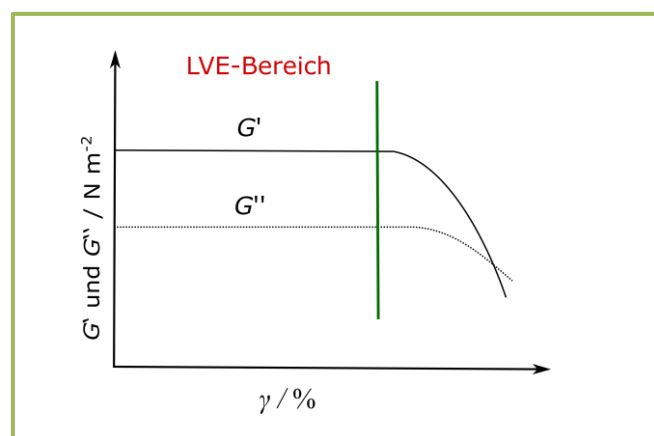


Abbildung 39: Skizze eines Oszillationsamplitudentests. Der Test dient zur Ermittlung der Grenzen des linear-viskoelastischen Bereichs.

Die Werte des Speichermoduls und des Verlustmoduls fallen ab einer kritischen Grenzamplitude (Ende LVE-Bereich) steil ab. Für Amplituden, die kleiner als dieser Wert sind, bleiben der Speichermodul und der Verlustmodul auf einem Plateauwert. In diesem Bereich bleibt die Struktur der Substanz unzerstört. Wird der LVE-Bereich überschritten, kann die Substanzstruktur verändert oder sogar zerstört werden. Die Größe des LVE-Bereichs ist charakteristisch.

Experimentelle Durchführung

Zur Untersuchung der rheologischen Eigenschaften der ebenen Membranen wurde ein *Discovery Hybrid Rheometer* (DHR) von TA Instruments verwendet (s. Abb. 40).



Abbildung 40: *Discovery Hybrid Rheometer (DHR)*

Der Probenbehälter war ein Trog aus Teflon und die Messgeometrie war ein Ring aus Platin/Iridium. Das DHR wurde über einen Searl-Antrieb gesteuert und war über ein Peltier-Element temperierbar. Die Empfindlichkeit ist mit einer minimalen Drehmomentaufnahme von $0,5 \cdot 10^{-9}$ Nm sehr hoch. Bei der Präparation im Probenbehälter wurden zuerst 20 ml der Phase mit der höheren Dichte, in diesem Fall die wässrige Phase, in den Messbecher gefüllt. Die Flüssigkeit sollte dabei bis zu einer in dem Behälter vorhandenen Kante eingefüllt werden, wodurch eine meniskusfreie Grenzfläche gewährleistet wird. Der Ring wurde dann in die Phasengrenzfläche positioniert. Es war zu beachten, dass die Position der Messgeometrie stets identisch ist, da unterschiedliche Platzierungen zu Änderungen der Moduln führen können. Danach wurden für Messungen an der Wasser/Öl-Grenzphase 10 ml der organischen Phase vorsichtig über die wässrige Phase geschichtet. Für Messungen an der Wasser/Luft-Grenzphase wurden 20 μ l der im Spreitungshilfsmittel gelösten Monomere auf die Oberfläche gespreitet. Zum Schutz vor Verdunstung wurde der Probenbehälter abgedeckt. Die Messung wurde sofort gestartet. Es wurden nacheinander ein Zeit-, ein Frequenz- und ein Amplitudentest durchgeführt. Wahlweise wurde auch ein Relaxationstest durchgeführt. Die Steuerung erfolgte mit der Software TRIOS, dort wurden die vorzugebenden Parameter vor dem Starten der Messung eingetragen. Die Ergebnisse wurden direkt von der Software ausgegeben.

Beim Zeittest werden die Kreisfrequenz ω und die Amplitude γ konstant gehalten. Die verwendete Amplitude ist von dem jeweiligen LVE-Bereich des Silan-Netzwerks abhängig. Für die meisten Messungen wurde eine Kreisfrequenz von 1 rad s^{-1} und eine Amplitude von 0,025 % eingestellt. Abhängig von der Monomerkonzentration des Silans dauerte es zwei Stunden bis mehrere Tage, bis ein Plateau im Zeittest sichtbar war und die Messung abgeschlossen war. Beim Frequenztest wird bei konstanter Amplitude im LVE-Bereich die Kreisfrequenz variiert. Es wurde eine Kreisfrequenz von $0,01 \text{ rad s}^{-1}$ bis 100 rad s^{-1} eingestellt. Beim Amplitudentest wurde bei konstanter Frequenz die Deformation schrittweise 0,001 % bis 100 % erhöht.

Beim Relaxationstest wird das Netzwerk für eine vorgegebene Zeit einem Deformationsprung γ_0 ausgesetzt. Bei den durchgeführten Messungen wurde die Deformation γ_0 von 180 s konstant gehalten und schrittweise erhöht.

3.5.2 Oscillating-Pendant-Drop

Mithilfe der *Oscillating-Pendant-Drop* Methode können neben der Untersuchung von Grenzflächenspannungen auch dehnreologische Größen an der Grenzphase untersucht werden. Bei der Methode erfolgt die Bestimmung der Oberflächenspannung eines hängenden Tropfens, dessen Volumen mit einer vorgegebenen Frequenz ν oszilliert. Die hervorgerufene Volumenänderung führt zur Änderung der Tropfenoberfläche und somit zur Änderung der Grenzflächenspannung (vgl. Abbildung 41).

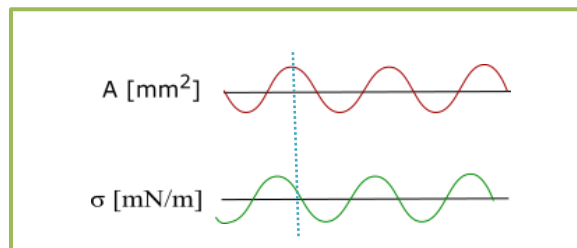


Abbildung 41: Sinusförmige Vorgabe der Deformation und die Oberflächenspannung als Antwortfunktion bei der *Oscillating-Pendant-Drop*.

Nach Gibbs besteht folgender Zusammenhang zwischen der Oberflächenelastizität E_s und der Änderung der Grenzflächenspannung σ mit der Fläche A [149].

$$E_s = \frac{d\sigma}{d\ln A} \quad (58)$$

Mit der Oszillation verbunden ändert sich der Verlauf der Tropfenoberfläche sinusförmig und kann wie folgt beschrieben werden:

$$A(t) = A_0 + \Delta A * \sin(\omega t + \varphi_A) \quad (59)$$

Dabei steht A_0 für die Fläche zum Anfangszeitpunkt, ΔA für die Flächenänderung und φ_A für die Phasenverschiebung. Weiterhin ändert sich die Oberflächenspannung σ sinusförmig:

$$\sigma(t) = \sigma_0 + \Delta \sigma * \sin(\omega t + \varphi_\sigma) \quad (60)$$

Für die Bestimmung des elastischen Oberflächenmoduls E_s folgt aus Gleichung 59 und 60:

$$E_s^*(\omega) = A \frac{\partial \sigma}{\partial A} = \Delta \sigma \frac{A_0}{\Delta A} * e^{i(\varphi_\sigma - \varphi_A)} \quad (61)$$

Die Gleichung 61 nach Gibbs gilt nur für Flüssigkeitsgrenzflächen mit rein elastischen Eigenschaften. Für Flüssigkeitsgrenzflächen mit elastischen und viskosen Anteilen gilt der komplexe Oberflächenmodul [149]:

$$E_s^*(\omega) = E'_s(\omega) + iE''_s(\omega) \quad (62)$$

Der hier definierte Dehnmodul E für eine Zugbelastung ist vergleichbar mit dem Schermodul für eine Scherung. E' ist der Speichermodul und gibt den reinen elastischen Anteil an und E'' ist der Verlustmodul und gibt den reinen viskosen Anteil an [149, 150]. Die Moduln stehen über die Querkontraktionszahl im Zusammenhang. Diese gibt das Verhältnis aus relativer Dickenänderung ($\Delta d/d$) zur relativen Längenänderung ($\Delta l/l$) durch eine äußere einwirkende Kraft an. Es gilt:

$$\mu = -\frac{\Delta d/d}{\Delta l/l} \quad (63)$$

Für uniaxiale Beanspruchungen gilt:

$$G = \frac{E}{2(1 + \mu)} \quad (64)$$

Bei den hier durchgeführten Messungen am oszillierenden Tröpfchen handelt es sich um eine biaxiale Dehnung. Diese kann wie folgt beschrieben werden:

$$E = 3 * G(1 + \mu) \quad (65)$$

Aufbau und experimentelle Durchführung

Die hier durchgeführten Messungen erfolgten mit dem schon im vorherigen Kapitel beschriebenen *Pendant-Drop-Tensiometer OCA20*, auch die Probenpräparation erfolgte analog. Das Tensiometer für die Oszillationsmessungen besaß zusätzlich eine Oszillationseinheit der Firma *Dataphysics*. Abbildung 42 zeigt den Aufbau der verwendeten Oszillations-Einheit. Über eine piezogesteuerte *Transducer*-Einheit erfolgte die sinusförmige Änderung des Tropfenvolumens. Die Einheit befindet sich oberhalb der Kapillare und wird mittels eines Piezo-Kristalls gedehnt. Es können Frequenzen bis zu 50 Hz vorgegeben werden. Weiterhin können das Tropfenvolumen und die Amplitude eingestellt werden.

Es wurden zuerst Videos des oszillierenden Tropfens aufgenommen, die mittels der *OCA*-Software ausgewertet worden sind. Die periodischen Änderungen von A und σ wurden detektiert und an die Sinuskurven angepasst. Die Änderungen von Oberfläche und Grenzflächenspannung müssen dabei ausreichend groß sein, um zuverlässige Ergebnisse zu erhalten [151]. Als Ergebnis wurden E^* , E' und E'' erhalten.

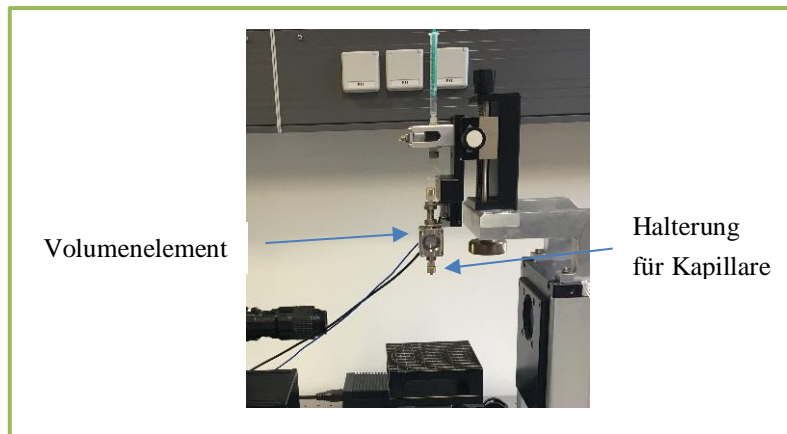


Abbildung 42: Fotografie des *Oscillating-Pendant-Drop*-Tensiometers.

3.6 Mikroskopische Methoden

Zur Untersuchung der an der Grenzphase hergestellten Mikrogele wurden unterschiedliche Mikroskopiearten verwendet. Um den Radius der Emulsionströpfchen zu bestimmen, wurde ein Lichtmikroskop verwendet. Weiterhin diente die Elektronenmikroskopie mit verschiedenen Betriebsarten zur Untersuchung von Strukturen, von Aggregationsverhalten und von Oberflächenbeschaffenheit. Es wurde die Rasterkraftmikroskopie (Atomic force microscopy, AFM), die Rasterelektronenmikroskopie (REM) [152] und die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) [153] verwendet. Die Charakterisierung mittels der Elektronenmikroskopie (REM und TEM) erfolgte durch Frau Monika Meuris am Elektronenmikroskopischen Zentrum der Technischen Universität Dortmund am Lehrstuhl für Biomaterialien und Polymerwissenschaften von Prof. Dr. Jörg Tiller. Grundlage der verwendeten optischen und elektronenmikroskopischen Methoden ist das Gesetz von Abbe. Es setzt die theoretisch mögliche Auflösung d in Beziehung zur Wellenlänge der verwendeten Strahlung λ . Es gilt:

$$d = \frac{\lambda}{2n \sin \alpha} \quad (66)$$

mit n = Brechungsindex des Mediums zwischen Objekt und Objektiv und α = der halbe Öffnungswinkel des Objektivs.

Die Wellenlänge des verwendeten Elektronenstrahls mit ca. 1,2 nm bei einer Energie von 10 keV ist sehr viel kleiner als die des optischen Lichtes mit 200-600 nm, die Elektronenmikroskopie weist daher ein deutlich besseres Auflösungsverhalten auf. Moderne Methoden der Mikroskopie, die sogenannte supraauflösende Mikroskopie (*superresolution microscopy*), können allerdings eine Überschreitung der Beugungsgrenze bzw. des Abbe-Limits ermöglichen.

3.6.1 Lichtmikroskop

Das grundsätzliche Funktionsprinzip der Lichtmikroskopie verschiedenster Art ist gleich. Hier wird ausschließlich das angewendete Prinzip der Durchlichtmikroskopie beschrieben. Bei dieser Methode wird das Licht durch das Präparat hindurchgeleitet, bevor es vom Objektiv des Mikroskops aufgefangen wird. Mithilfe von Linsen werden die Lichtstrahlen gebrochen, sodass ein optisch vergrößertes Zwischenbild, ein sog. „reelles Zwischenbild“, entsteht. Dieses reelle Zwischenbild des Objektivs wird dann mithilfe des Okulars, das wie eine Lupe wirkt, zu einem „virtuellen Zwischenbild“ vergrößert. Es entsteht so ein typischer Strahlengang, der für die Funktionsweise des Mikroskops herangezogen wird. Die folgende Abbildung 43 veranschaulicht den Strahlengang des Lichtmikroskops.

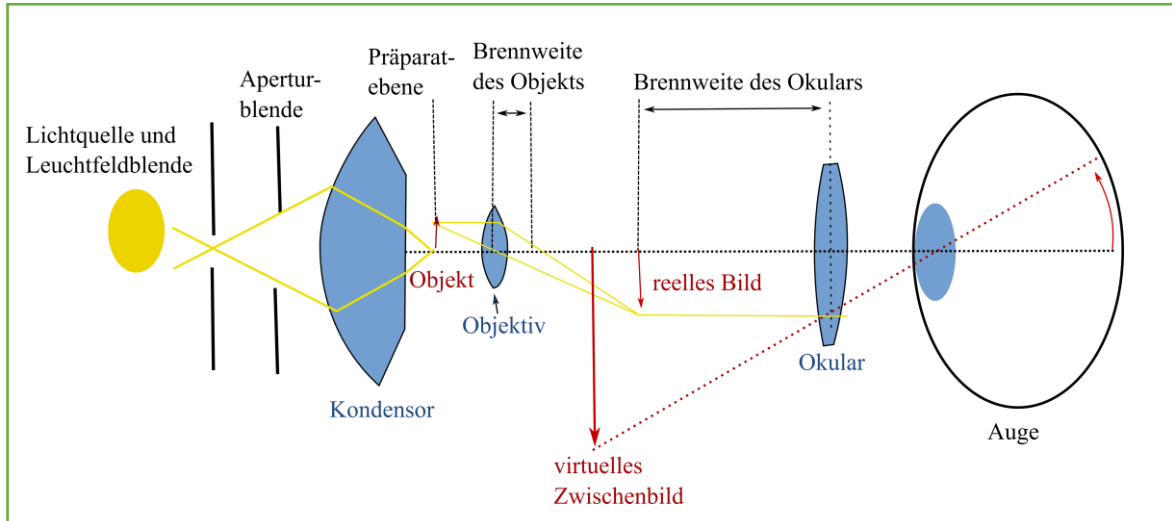


Abbildung 43: Strahlengang im Durchlichtmikroskop.

Für die lichtmikroskopischen Beobachtungen in dieser Arbeit wurden das *KEYENCE* Digital Microscope System Typ *VHX 2000* mit der Seriennummer AD210071 und eine Digitalkamera *Canon EOS 110D* verwendet.

3.6.2 Rasterelektronenmikroskop (REM)

Die Rasterelektronenmikroskopie ermöglicht die direkte Abbildung von Oberflächen und deren Strukturen mit einer hohen Auflösung von Partikelgrößen 1-10 nm. De Broglie entdeckte 1930, dass sich Elektronen wie Wellen verhalten und mithilfe von Elektronenstrahlung ähnlich wie mit Licht mikroskopische Abbildungen erzeugt werden können. Nach De Broglie ergibt sich für die Wellenlänge eines Elektrons folgender Zusammenhang:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (67)$$

wobei v die Geschwindigkeit der Elektronen, h die Plancksche Konstante und m die Masse eines Elektrons ist. Eine Erhöhung der Strahlungsgeschwindigkeit von Elektronen bedeutet eine Verringerung der Wellenlänge der Elektronen und damit eine höhere Auflösung des Mikroskops.

Messprinzip und Aufbau

Die zu untersuchenden Proben werden punktweise mit einem dünnen Elektronenstrahl von ca. 10 nm beschossen und so gerastert. Die wieder austretenden oder rückgestreuten Elektronen werden zur Erzeugung eines Bildes der Oberfläche genutzt. Die Analyse der rückgestreuten Sekundärelektronen wird am häufigsten durchgeführt. Es ist auch eine Analyse der abgegebenen elektromagnetischen Strahlung wie Bremsstrahlung und charakteristische Röntgenstrahlung möglich [154]. Abbildung 44 zeigt den schematischen Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops.

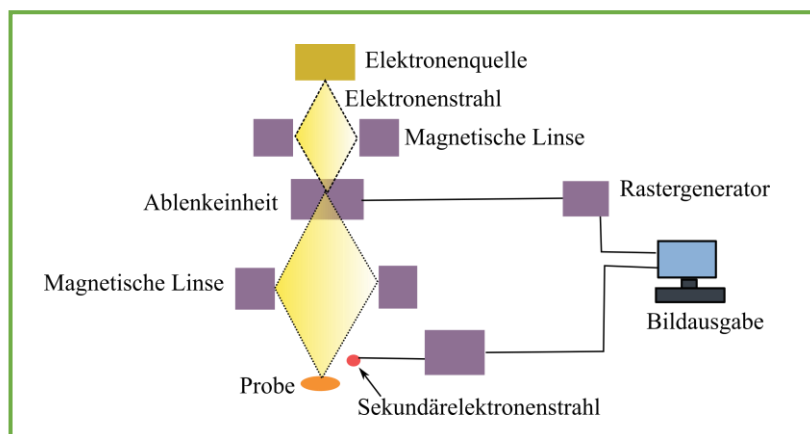


Abbildung 44: Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops.

In einer Elektronenquelle, meist ein glühender Wolframdraht, wird der Primärelektronenstrahl erzeugt. Der Elektronenstrahl wird durch das elektrische Feld einer Anode beschleunigt und fokussiert.

Durch die Ablenkeinheit wird der Elektronenstrahl anschließend gesteuert, sodass die Oberfläche zeilenförmig abgerastert wird. Bei Auftreffen des Primärelektronenstrahls auf die Probe werden Sekundärelektronen an den bestrahlten Oberflächenpunkten herausgelöst, verstärkt und detektiert. Die Anzahl der herausgelösten Elektronen ist dabei von der bestrahlten Stelle abhängig, es kann so ein Hell-Dunkel-Bild von der abgetasteten Oberfläche erzeugt werden. Mit dieser Methode können Aufnahmen mit einer bis zu 100.000-fachen Vergrößerung erzeugt werden. Die erzeugten Bilder weisen im Vergleich zum Lichtmikroskop eine höhere Tiefenschärfe auf. Im Vergleich zum TEM ist die Auflösung beim REM begrenzt, es können aber dafür durch Abrastern der Probenoberfläche auch deutlich größere Objekte dargestellt werden. Für genauere Details zur Entstehung der Messsignale wird auf weiterführende Literatur verwiesen [155]. Für die hier durchgeführten Messungen wurde ein *REM H-S4500 FEG* der Firma *HITACHI* verwendet.

Experimentelle Durchführung

Die Proben müssen für die Untersuchung im REM trocken und gut leitfähig sein. Um die Mikrogele elektronenmikroskopisch oder mittels Rasterkraftmikroskopie untersuchen zu können, müssen die Mikrogele von der Grenzphase in Lösung auf feste Substrate übertragen werden. Der Transfer der Grenzphase erfolgte auf ein maßgeschnittenes Stück Siliciumwafer von 1 cm², das mit einer Piranha-Lösung gereinigt worden ist. Da sowohl der Lösungsmittelverlust beim Trocknen als auch der Transfer zur Strukturartefakte führen kann, wurden die Proben auf zwei verschiedene Weisen präpariert und verglichen. Die Präparationen für die TEM, die AFM und die Ellipsometrie erfolgten analog.

Die Aufnahmen der REM-Proben wurden ebenso wie die TEM-Aufnahmen durch Frau Monika Meuris durchgeführt.

Probenpräparation mittels elektronischer Dippersteuerung

Eine verwendete Methode, die Mikropartikel von der Grenzphase auf die Siliciumwafer zu transferieren, war der Langmuir-Blogett-Trog 611 von *NIMA*. Der Trog verfügte über eine zusätzliche elektronische Dippersteuerung (s. Abb. 45). Mithilfe dieser elektronischen Dippersteuerung konnte der Siliciumwafer bei eingestelltem Winkel und Geschwindigkeit aus der Lösung gefahren werden. Die Synthese der Partikel erfolgte nicht auf dem Trog, sondern in einer Glasschale mit einem Radius von 4,5 cm, da die Synthese an der Wasser/Öl-Grenzfläche erfolgte. Die Glasschale wurde mit Wasser befüllt und der Siliciumwafer wurde genau an der Wasser/Luft-Grenzphase platziert. Die zu untersuchenden Silane wurden in *n*-Dodecan gelöst und anschließend wurde die Wasserphase mit der Lösung überschichtet. Nach einer Wartezeit von ca. 3 Std. wurde der Wafer mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min aus der Lösung entfernt. Die Wafer wurden an der Luft getrocknet und anschließend vermessen.

Es wurden verschiedene Silanverbindungen mit verschiedenen Grenzflächenkonzentrationen vermessen. Die Grenzflächenkonzentration wurde auf die Glasschalenoberfläche von $4,5 \text{ cm}^2$ bezogen.

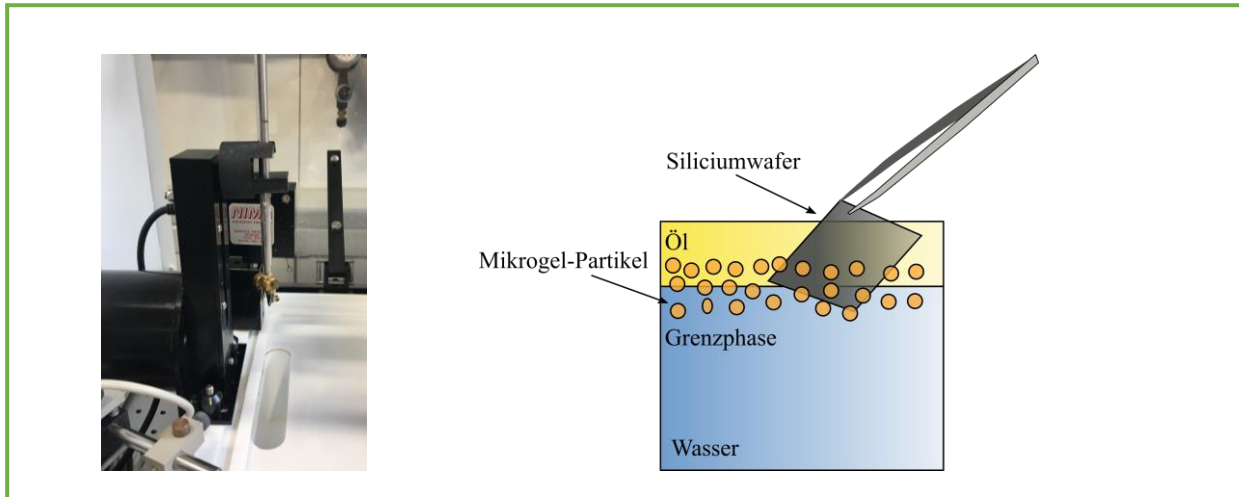


Abbildung 45: Links) Dippersteuereinheit zum Entfernen der Siliciumwafer aus der Probenlösung. Rechts) Skizze der Transfermethode von der Wasser/Öl-Grenzfläche auf die Siliciumwafer mithilfe der Dippersteuereinheit.

Probenpräparation mittels Pipette

Eine andere verwendete Methode, die Mikrogelpartikel von der Wasser/Luft-Grenzphase auf die Siliciumwafer zu übertragen, war das Aufspreiten und das anschließende Verdampfen der beiden Phasen (vgl. Abb. 46).

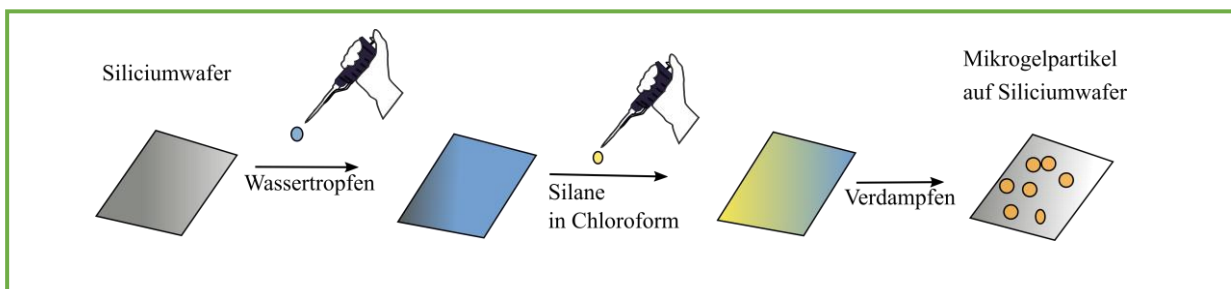


Abbildung 46: Skizze der Transfermethode von der Wasser/Öl-Grenzfläche auf die Siliciumwafer durch Aufspreiten und anschließendes Verdampfen der beiden Phasen.

Zuerst wurden die Siliciumwafer mit Wasser benetzt. Die zu untersuchenden Silane wurden in wasserfreiem Chloroform gelöst und anschließend wurden $10 \mu\text{l}$ der Lösung mithilfe einer *Hamiltonspritze* auf die Wasserphase gespreitet. Die Grenzflächenkonzentration wurde auf die Siliciumwaferoberfläche von 1 cm^2 bezogen.

3.6.3 Transmissionselektronenmikroskop (TEM)

Die Transmissionselektronenmikroskopie ist neben der Rasterelektronenmikroskopie eine Betriebsart für Elektronenmikroskope. Diese ermöglicht eine direkte Abbildung von Objekten mithilfe von Elektronenstrahlen. Sie ist eine geeignete Methode zur Darstellung von sehr kleinen Teilchen. Die Auflösungsgrenze für ein TEM liegt derzeit bei 0,045 nm, während das Auflösungsvermögen eines klassischen Lichtmikroskops bei nur 0,2 μm liegt. Es können daher unter bestimmten Bedingungen Atome unterschieden werden [156].

Der Aufbau eines TEM ist deutlich komplizierter im Vergleich zum Lichtmikroskop. Der Strahlengang verläuft im Ultrahochvakuum, um Wechselwirkungen der Elektronen mit Molekülen oder Stoffen außerhalb der Probe zu vermeiden. Die zu untersuchenden Proben werden mit einem Elektronenstrahl durchstrahlt. Die Proben müssen ausreichend dünn sein, da sonst der Strahl diese nicht mehr durchdringen kann. Da die Proben durchstrahlt werden, ist es möglich, Schnittbilder aus dem Inneren eines Objekts zu erhalten. Die Methode eignet sich damit besonders zur Untersuchung von biologischen Proben.

Aufbau und Messprinzip

Abbildung 47 zeigt den Aufbau eines TEM. Der Elektronenstrahl wird durch eine Elektronenquelle erzeugt und in einem elektrischen Feld Richtung Kathode beschleunigt. Mithilfe von elektromagnetischen oder elektrischen Linsensystemen wird der austretende Elektronenstrahl fokussiert, durch die Probe geleitet [157] und auf einem Leuchtschirm abgebildet. Es wird dadurch ein Hell-Dunkel-Bild abgebildet, bei dem die dunkleren Bereiche jeweils die Orte mit einer hohen Elektronendichte oder einer hohen Schichtdicke darstellen.

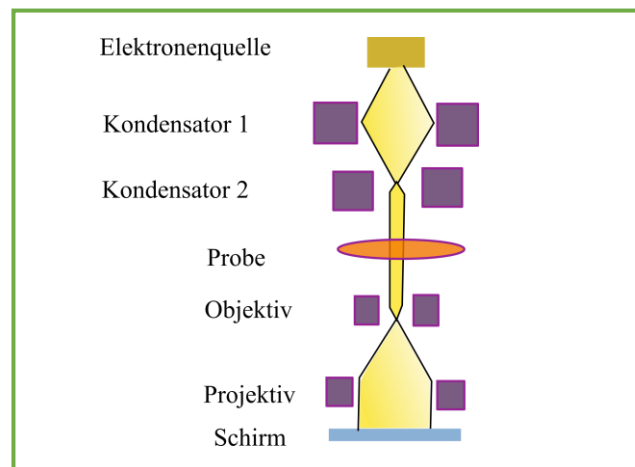


Abbildung 47: Schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops.

Experimentelle Durchführung:

Die TEM-Messungen wurden mit dem Gerät *CM200 der Philips GmbH* durchgeführt. Die Proben wurden dafür auf kohlenstoffbeschichtete Kupfernetze (*Grids*, vgl. Abbildung 48) der Firma *PLANO GmbH* mit 400er *mesh* aufgebracht. Die Übertragung der Mikrogele von der Wasser/Öl-Grenzphase erfolgte mit der in Kapitel 3.6.2 beschriebenen elektronischen Dippersteuereinheit.

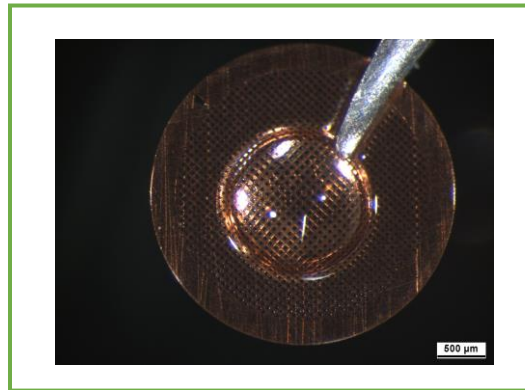


Abbildung 48: Kohlenstoffbeschichtetes TEM-Grid.

3.6.4 Rasterkraftmikroskop (AFM)

Das Rasterkraftmikroskop, auch Atomkraftmikroskop (englisch *atomic/scanning force microscope* AFM) genannt, wurde 1985 von Gerd Binnig, Calvin Quate und Christoph Gerber entwickelt [158] und hat eine wichtige Bedeutung in der Oberflächenchemie. Es ist ein spezielles Rastersondenmikroskop, das Bild wird nicht mit einer optischen oder elektronenoptischen Abbildung (Linse) erzeugt, sondern über die Wechselwirkung einer sogenannten Sonde mit der Probe. Die Änderung einer physikalischen Größe, wie z. B. die Kraft, dient in Abhängigkeit vom Abstand zwischen Messspitze und Probe dazu, ein computergeneriertes Abbild der Oberfläche zu schaffen. Mit der AFM können auch nichtleitende Proben untersucht werden, da zwischen der Probe und der Spitze kein Strom fließt. Es sind Messungen in Luft und auch in Flüssigkeiten möglich [159]. Die mögliche Auflösung einer AFM-Aufnahme wird durch den Krümmungsradius der Spitzen bestimmt. Abhängig von der Rauheit der Probenoberfläche, ist eine laterale Auflösung von 0,1-10 nm möglich. Das AFM hat neben dem Rastertunnelmikroskop die höchste Auflösung aller mikroskopischen Methoden.

Aufbau und Messprinzip

Abbildung 49 veranschaulicht den Aufbau und das Messprinzip eines Atomkraftmikroskops.

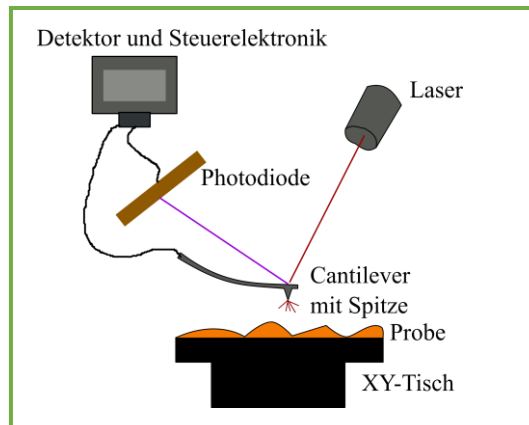


Abbildung 49: Skizze des Messprinzips eines Atomkraftmikroskops.

Als Messsonde dient eine Messspitze (eng. *tip*), die sich auf einem elastisch biegsamen Hebelarm (eng. *cantilever*) befindet. Während der Messung wird die Messsonde in geringem Abstand über die Probenoberfläche geführt. Die Bewegung der Spitze oder der Probe wird über einen piezoelektrischen Scanner durchgeführt. Die Verbiegung des Hebelarms erfolgt in Abhängigkeit der Oberflächeneigenschaften und wird dabei hochaufgelöst gemessen, indem ein reflektierter Laserstrahl detektiert wird. Die Verbiegung bzw. Auslenkung der Spitze ist ein Maß für die zwischen der Spitze und der Oberfläche wirkenden atomaren Kräfte. Dabei sind anziehende, langreichweitige Van-der-Waals- und Kapillarkräfte sowie starke abstoßende Kräfte mit geringer Reichweite von Bedeutung. Zu den abstoßenden Kräften gehören die quantenmechanischen Austauschwechselwirkungen wie z. B. Coulomb- und Pauliabstoßungskräfte. Es kann zwischen zwei Betriebsarten eines AFM unterschieden werden, dem Kontakt-Modus (*contact-mode*) und dem Nicht-Kontakt-Modus (*non-contact-mode*). Im Kontakt-Modus steht die Messspitze in direktem mechanischen Kontakt mit der zu vermessenden Oberfläche. Der Nicht-Kontakt-Modus ist ein dynamischer Anregungsmodus, bei dem das Cantilever-Spitzen-System durch eine externe periodische Kraft zu Schwingungen angeregt wird. Beim dynamischen Modus wird noch zwischen dem berührungsfreien *non-contact-mode* und dem *tapping-* oder *intermitted mode*, bei dem die Spitze die Probe bei jeder Schwingung kurz berührt, unterschieden.

Die Vertikalauflösung der AFM ist durch die Größe bzw. Geometrie der Spitze begrenzt. Es ist wichtig, dass die verwendete Spitze sich nicht intrinsisch verbiegt. Es wird daher eine sehr feine, nur wenige Nanometer große Sensorspitze aus harten Materialien wie Diamant, Silicium, Siliciumnitrid oder Siliciumdioxid verwendet. Um Bildartefakte zu vermeiden, sollte die Spitze auch einen möglichst kleinen Öffnungswinkel und ein kleines und gleichmäßig rundes Spitzenende haben.

Wenn die Dimension der zu untersuchenden Strukturen in der Größenordnung der Spitze liegt, kann es zu deutlichen Artefakten der realen Strukturen kommen.

Experimentelle Durchführung

Die Übertragung der Mikrogele von der Grenzfläche auf die Siliciumwafer erfolgte anhand der Dippersteuereinheit oder der Pipette-Methode wie bereits in Kapitel 3.6.2 beschrieben. Es wurde ein AFM der Firma *Bruker edge* verwendet. Die AFM-Bilder wurden im „Tapping Phase“-Modus aufgenommen.

3.6.5 Ellipsometrie

Die Ellipsometrie ist eine empfindliche, zerstörungsfreie Methode zur Bestimmung der Schichtdicke und des Brechungsindex dünner Filme. Sie dient aber auch zur Charakterisierung verschiedener Eigenschaften wie Zusammensetzung, Kristallinität, Rauheit, Konzentration der Dotierung und andere Materialeigenschaften, die mit der Veränderung in der optischen Reaktion in Verbindung stehen. Unterschiedliche Spektralbereiche ermöglichen die Untersuchung unterschiedlicher Eigenschaften. Der genutzte Frequenzbereich geht dabei vom Mikrowellenbereich über den Terahertz-Bereich, den Infrarotbereich, den sichtbaren Frequenzbereich bis zum Bereich des ultravioletten Lichts [160]. Es wird die Änderung des Polarisationszustandes des eingestrahnten Laserlichts nach erfolgter Reflexion an der Probe bestimmt. Dies erfolgt durch Messung der ellipsometrischen Winkel ψ und Δ bei unterschiedlichen Einfallswinkeln. Die Messung ist nicht nur an geschlossenen Filmen möglich, sondern auch an partiell bedeckten Oberflächen. Die wahre Filmdicke an einer bestimmten Stelle kann niemals Bruchteile des Moleküldurchmessers betragen, die gemessene Filmdicke ist daher ein Mittelwert über den Messfleck. Für hinreichend dicke Schichten (< 100 nm) ist es auch möglich, gleichzeitig Schichtdicke und Brechungsindex zu bestimmen. Die Methode findet große Anwendung in der Festkörperphysik und den Materialwissenschaften, z. B. bei Untersuchungen, Entwicklung und Kontrolle in der Halbleiterindustrie.

Messprinzip

Wie schon erwähnt, wird mit der Ellipsometrie die Änderung des Polarisationszustandes von Licht und Reflexion (oder Transmission) an einer Probe bestimmt. Dabei wird linear oder zirkular polarisiertes Licht verwendet. Dieses Licht wird bei der gerichteten Reflexion an einer Grenzfläche im Allgemeinen elliptisch polarisiert, hiervon erhält die Ellipsometrie ihren Namen.

Durch das komplexe Verhältnis ρ der Reflexionskoeffizienten senkrecht zur Einfallsebene τ_s und parallel zur Einfallsebene τ_p kann die Änderung des Polarisationszustands beschrieben werden:

$$\rho = \frac{\tau_p}{\tau_s} \quad (68)$$

Eine andere Darstellung verwendet die ellipsometrischen Parameter ψ und Δ , wobei $\tan \psi$ gleich dem Betrag von ρ ist und Δ der Änderung der Phasendifferenz zwischen s - und p - polarisierter Welle entspricht [161]:

$$\rho = \frac{\tau_p}{\tau_s} = \tan \psi e^{i(\Delta_p - \Delta_s)} = \tan \psi e^{i\Delta} \quad (69)$$

Abbildung 50 veranschaulicht eine ellipsometrische Messung an einer Probe. Das einfallende, linear polarisierte Licht besteht sowohl aus einer p - als auch aus einer s -Komponente. Das reflektierte Licht hat Amplituden- und Phasenänderungen sowohl für p - als auch für s - polarisiertes Licht erfahren und die Ellipsometrie misst diese Änderungen.

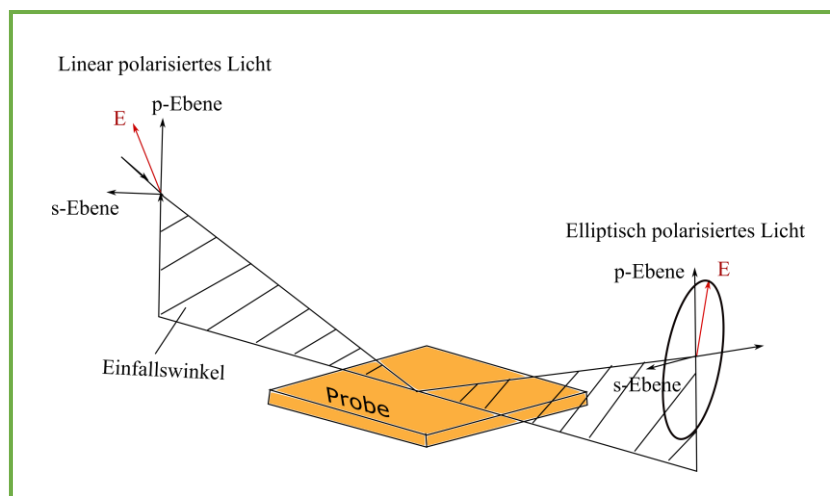


Abbildung 50: Eine ellipsometrische Messung an einer Probe (Erstellt in Anlehnung an [162]).

Die Ellipsometrie hat einige Vorteile im Vergleich zu reinen Reflexionsmessungen, bei denen nur der Reflexionsgrad R gemessen wird. Es ist keine Referenzmessung notwendig und es ergibt sich eine geringe Anfälligkeit gegenüber Intensitätsschwankungen, da Intensitätsverhältnisse anstatt Intensitäten bestimmt werden. Vorteilhaft ist auch, dass in einem Experiment mindestens zwei Parameter (ψ und Δ) bestimmt werden.

Aufbau

In der folgenden Abbildung 51 wird der schematische Aufbau eines Ellipsometers in Reflexion gezeigt.

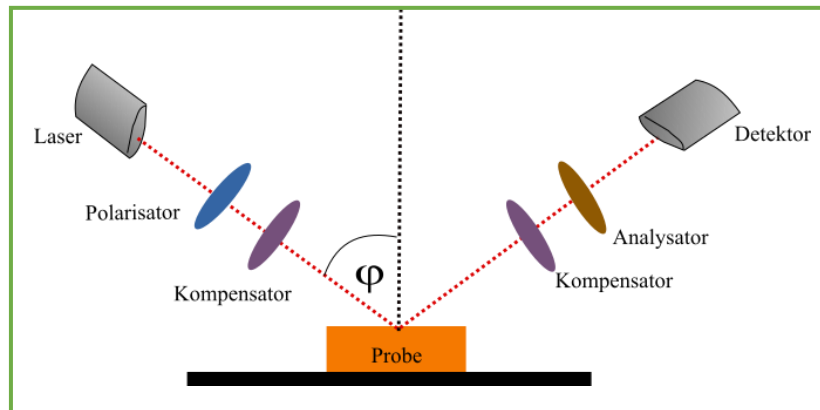


Abbildung 51: Messprinzip und Aufbau eines Ellipsometers in Reflexion.

Die primär benötigten Elemente zur Aufnahme von Ellipsometrie-Daten umfassen: Lichtquelle, Polarisationsgenerator, Probe, Polarisationsanalysator und Detektor. Der Polarisationsgenerator und der Analysator sind aus optischen Komponenten aufgebaut, die die Polarisation manipulieren: Polarisatoren, Kompensatoren oder Phasenmodulatoren. Das Laserlicht durchläuft Polarisator und Kompensator und wird unter dem Winkel φ_0 auf die zu untersuchende Probe eingestrahlt. Die Winkel des Polarisators, des Kompensators und des Analysators werden dabei so eingestellt, dass die Intensität des in den Detektor fallenden, von der Probe reflektierten Lichts verschwindet.

Experimentelle Durchführung

Die Übertragung der 2D-Mikrogele von der Grenzfläche auf die Siliciumwafer erfolgte anhand der elektronischen Dippersteuereinheit oder der Pipette-Methode, wie bereits in Kapitel 3.6.2 beschrieben. Es wurde ein *VB-VASE Ellipsometer* der Firma *J. A. Woollam Co.* verwendet. Die Auswertung erfolgte mit der Software *WVASE*.

3.7 Ergänzende Methoden

3.7.1 Dichtemessungen

Für die Herstellung der Emulsionen war es erforderlich, dass die Dichten beider Phasen gleich waren. Die Messungen der Dichten wurden mit einem Dichte- und Schallgeschwindigkeitsmessgerät *DSA 5000 M* von *Anton Paar* durchgeführt.

Ein solches Gerät zur Bestimmung der Dichte von Flüssigkeiten und Gasen wird als Biegeschwinger bezeichnet. Das Messprinzip beruht auf einem Feder-Masse-Schwinger, dessen Masse teilweise durch das zu messende Medium gebildet wird. Die Probe wird in ein schwingfähiges U-Rohr aus Borosilikatglas eingefüllt. Dieses befindet sich in einer temperierbaren Kammer. Die Eigenfrequenz des U-Rohrs ändert sich abhängig von der Dichte. Es kann daher die Dichte einer Lösung durch exakte Messung der Eigenfrequenz berechnet werden.

3.7.2 Viskositätsmessungen

Zur Bestimmung der Viskosität der Lösungen wurde ein Schwingplattenviskosimeter *Vibro Viscosimeter SV-10* der Firma *A & D* verwendet. Das Viskometer ermöglicht Messungen in einem Messbereich zwischen 0,3 und 10000 mPas. Das Gerät besteht aus zwei goldbeschichteten Sensorplatten mit einem Durchmesser von 12 mm. Die Sensorplatten vibrieren mit einer konstanten Frequenz von 30 Hz. Für die Messung wurde der Messbecher mit 10 ml Probenlösung befüllt und die beiden Schwingplatten sowie ein Temperatursensor wurden in die zu untersuchende Lösung eingetaucht. Die Lösung wurde dann in Schwingung versetzt. Die Viskosität wurde aus dem elektrischen Strom berechnet, der zur Erzeugung einer Schwingung der beiden Sensorplatten mit einer konstanten Frequenz und Amplitude von weniger als 1 mm benötigt wird. Die ermittelte Viskosität muss zum Erhalt der wahren Viskosität durch die Dichte dividiert werden [163].

4 Ergebnisse und Diskussion

Mithilfe der 2D-Rheologie und der Tensiometrie wurde der Konzentrationsbereich, in dem sich die 2D-Mikrogele bilden, bestimmt. Die Bestimmung wurde an ebenen Grenzflächen durchgeführt, da sich in diesem Fall die Grenzflächenkonzentration viel genauer einstellen lässt als an gekrümmten Grenzflächen. Anschließend wurden die Strukturen der Mikrogele mit einer Reihe mikroskopischer Methoden wie dem Brewsterwinkel-Mikroskop (BAM), dem Videomikroskop, dem Elektronenmikroskop (TEM, REM) und dem Atomkraftmikroskop (AFM) untersucht. Die Eigenschaften der mit Mikrogele belegten Monoschicht wurden mit der Langmuir-Filmwaage und der Oberflächenpotentialsonde charakterisiert.

Weiterhin werden die Eigenschaften der Mikrogele stabilisierten Emulsionströpfchen vorgestellt. Die Untersuchung dieser gekrümmten Grenzflächen erfolgte mit der 3D-Scherrheologie anhand verschiedener Oszillations- und Rotationsversuche. Mithilfe der *Oscillating-Pendant-Drop*-Methode wurden weiterhin die dehnreologischen Eigenschaften charakterisiert. Es wurde der Einfluss verschiedener Konzentrationen, Lösungsmittel, Monomere und der Einfluss von Mikrogele/Tensid-Mischungen untersucht. Als Monomere wurden ausschließlich Polyorganosiloxane verwendet. Die Untersuchungen wurden insbesondere an *n*-Octadecyltrichlorsilan (OTS) durchgeführt. Das OTS wurde detailliert mit zahlreichen Messmethoden untersucht, während andere Silane nur vergleichsweise eingesetzt worden sind. Die Konzentrationsangaben werden in der, in Abschnitt 3.1.1 definierten, maximalen Grenzflächenkonzentration Γ eingesetzter Monomere angegeben. Es ist somit eine bessere Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Messverfahren mit verschiedenen geometrischen Abmessungen möglich.

4.1 Bestimmung des Konzentrationsbereichs für die 2D-Mikrogelebildung

Um die scheibchenförmigen Mikrogele an der Wasser/Öl-Grenzphase herzustellen, muss zuerst der Konzentrationsbereich für die Mikrogelebildung bekannt sein. Bei den meisten hier eingesetzten Silanen entsteht ab einer Konzentration, der sogenannten kritischen Schwellenkonzentration Γ_0 , ein sehr dünner Polymerfilm an der Wasser/Öl-Grenzphase. Um den Konzentrationsbereich, in dem sich die 2D-Mikrogele bilden, bestimmen zu können, musste der Schwellenwert der Silane bezüglich des zweidimensionalen Sol-Gel-Übergangs mittels Grenzflächenrheologie ermittelt werden. Unterhalb dieses Schwellenwertes sollte der Konzentrationsbereich für die Entstehung der Mikrogele (Mikrogelebereich) liegen.

Zur Bestimmung des Schwellenwertes der Silane wird eine Konzentrationsreihe des jeweiligen Monomers mittels verschiedener Oszillationsversuche (Zeittest, Frequenztest, Amplitudentest) vermessen. Angefangen wird bei einer höheren Konzentration, bei der von einer Filmbildung auszugehen ist, und dann wird die Monomerkonzentration bis zum Schwellenwert verringert. Die Schwellenkonzentration ist die Konzentration, bei der kein elastisches Verhalten mehr messbar ist. Anhand des Kurvenverlaufs des Speichermoduls und des Verlustmoduls kann also festgestellt werden, ob sich bei der eingesetzten Konzentration ein geschlossener Film mit elastischen Eigenschaften ausbildet. Ist das nicht der Fall, bedeutet dies, dass es die gesuchte Schwellenkonzentration der Silane ist, unterhalb der die Bildung von 2D-Mikrogelen zu erwarten ist. Damit sich kein Film ausbildet, sondern 2D-Mikrogele, ist es erforderlich, dass die Schwellenkonzentration der Silane genau bekannt ist und für die Synthese der 2D-Mikrogele Konzentrationen knapp unterhalb des Schwellenwertes verwendet werden.

Es wurde eine Reihe von Silanverbindungen untersucht. Bei einigen war aus der Literatur bereits bekannt, dass diese einen geschlossenen Film an der Grenzfläche ausbilden. Es wurden aber auch Silane verwendet, bei denen erst überprüft werden musste, ob diese an die Grenzfläche diffundierten und dort eine Polymerisation stattfand. Bei den Silanen, die kein geschlossenes Netzwerk ausbildeten, konnte kein Schwellenwert in dieser Form bestimmt werden. Aber auch Monomere, die kein geschlossenes Netzwerk bilden, waren von Interesse. Diese könnten besser für die 2D-Mikrogelebildung geeignet sein, weil sie in einem weiten Konzentrationsbereich 2D-Mikrogele ausbilden können und somit die Dichte der 2D-Mikrogele über die Konzentration eingestellt werden kann.

Das in dieser Arbeit intensiv untersuchte *n*-Octadecyltrichlorsilan (OTS) und einige andere verwendete Silane wurden bereits von Martin Husmann [34] untersucht, seine Arbeit konzentrierte sich auf den Bereich oberhalb des Schwellenwertes. Er untersuchte die mit den Silanen gebildeten Filme und Kapseln, während in dieser Arbeit der Fokus auf den Phänomenen unterhalb des Schwellenwertes liegt.

Es gibt zahlreiche weitere Veröffentlichungen [34, 117, 123, 124] zur Untersuchung der Polyorganosiloxan-Netzwerke, aber auch diese konzentrieren sich hauptsächlich auf die Charakterisierung der Filme. Die hier durchgeführten Untersuchungen der netzwerkbildenden Silane unterhalb des Schwellenwertes können zum Verständnis des Bildungsmechanismus der Filme führen. Es wird hier somit auf die Ergebnisse aufgebaut und weitere Methoden werden vorgestellt.

4.1.1 Netzwerkbildung an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzphase

Abbildung 52 zeigt die Ergebnisse der Oszillationszeittests unterschiedlicher Monomerkonzentrationen von OTS. Zur besseren Übersicht werden nur ausgewählte Konzentrationen gezeigt. Der Zeittest ermöglicht die Verfolgung der Vernetzungskinetik. Aufgetragen sind der zweidimensionale Speichermodul μ' und der Verlustmodul μ'' als Funktion der Reaktionszeit t .

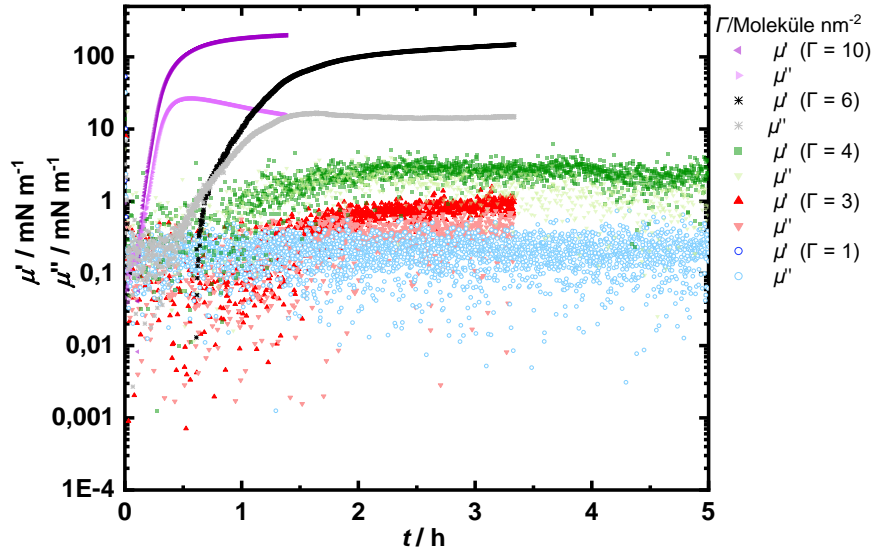


Abbildung 52: Oszillationszeittests von Polyoctadecylsiloxan-Netzwerken bei verschiedenen Grenzflächenkonzentrationen an der Phasengrenze Wasser/*n*-Dodecan. Es wurde bei $\omega = 1 \text{ rad/s}$ und $\gamma = 0,025 \%$ gemessen.

Bei Grenzflächenkonzentrationen von 10 Molekülen/ nm^2 bis 6 Molekülen/ nm^2 ist ein deutlicher Anstieg der Moduln zu sehen. In diesem Konzentrationsbereich ist somit noch von deutlicher Netzwerkbildung auszugehen, da nach der Kautschukelastizität der Speichermodul μ' den Fortschritt des Wachstums beschreibt [164]. Bei 10 Molekülen/ nm^2 ist schon in den ersten Minuten ein steiler Anstieg der Kurven zu beobachten, wobei der Speichermodul höhere Werte annimmt als der Verlustmodul. Ab dem Zeitpunkt, an dem der Speichermodul höher als der Verlustmodul verläuft, liegt der Film als Gel vor. Der Speichermodul nimmt schon nach einer halben Stunde näherungsweise konstante Werte an und zeigt damit eine abgeschlossene Netzwerkbildung an. Bei einer Grenzflächenkonzentration von 6 Molekülen/ nm^2 wird in der ersten halben Stunde nur das Hintergrundrauschen beobachtet. In dieser Zeitspanne befinden sich die Monomere im Sol-Zustand. Nach 1,5 Std. zeigen sowohl der Speicher- als auch der Verlustmodul ein Plateau an und somit eine abgeschlossene Netzwerkbildung. Für beide Grenzflächenkonzentrationen ist ein deutlich größerer Speichermodul als Verlustmodul zu beobachten.

Dies bedeutet, dass die elastischen Eigenschaften über die viskosen Eigenschaften dominieren. Für Konzentrationen unterhalb 6 Molekülen/nm² verläuft der Speichermodul nicht mehr höher als der Verlustmodul.

Bei einer Grenzflächenkonzentration von 4 Molekülen/nm² und 3 Molekülen/nm² ist zu Beginn nur ein Hintergrundrauschen messbar. Nach einer Stunde ist ein leichter Anstieg der Moduln zu beobachten und der Speichermodul ist gerade noch messbar. Für die Konzentration von 4 Molekülen/nm² liegt der Speichermodul knapp über 1 mN/m und für 3 Moleküle/nm² liegt er knapp unterhalb von 1 mN/m. Diese Konzentrationen weisen keine Dominanz der elastischen Eigenschaften auf. Unterhalb von 3 Molekülen/nm² ist ein Rauschen der Messpunkte zu erkennen. Es sind noch Messsignale beider Moduln sichtbar. Der Speichermodul ist aber nicht höher als der Verlustmodul und es sind somit keine deutlichen elastischen Eigenschaften mehr messbar. Bei einer Konzentration von 1 Molekül/nm² ist nur noch ein Rauschen des Verlustmoduls zu messen. Das bedeutet, dass für die Bildung eines Grenzflächenfilmes mindestens 3 Moleküle/nm² erforderlich sind, idealerweise aber mehr. Unterhalb von 3 Molekülen/nm² ist davon auszugehen, dass nicht mehr genügend Moleküle zum Aufbau eines Films mit „Gel-Charakter“ vorhanden sind. Dies kann als die Schwellenkonzentration von OTS angenommen werden, unterhalb der sich die zu erwartenden 2D-Mikrogele bilden.

Auffällig ist, dass je höher die eingesetzte Monomerkonzentration ist, desto schneller der Gelpunkt erreicht wird und desto höher die Endelastizitäten der ausgebildeten Filme sind. Diese Beobachtung stimmt mit den Ergebnissen von Husmann überein. [34].

Nachfolgend wurden Oszillationsfrequenztests von OTS-Netzwerken bei verschiedenen Grenzflächenkonzentrationen an der Phasengrenze Wasser/*n*-Dodecan durchgeführt. Abbildung 53 zeigt die Frequenztests für ausgewählte Konzentrationen. Aufgetragen ist der zweidimensionale Speichermodul μ' und der Verlustmodul μ'' als Funktion der Kreisfrequenz ω . Für eine Konzentration von 6 Molekülen/nm² verlaufen die Werte des Speichermoduls sowohl bei langen als auch bei kurzen Belastungen oberhalb der Werte des Verlustmoduls. Das bedeutet, dass die elastischen Eigenschaften nicht nur für die im Zeittest gewählte Frequenz, sondern während des gesamten Frequenzbereichs dominieren. Es ergibt sich ein festkörperartiges Fließverhalten. Der Kurvenverlauf des Speichermoduls verläuft im gesamten Frequenzbereich flach und deutet auf eine permanent und durchgängig vernetzte Membran hin. Mit zunehmender Frequenz fällt der Verlustmodul. Grund dafür können temporäre Verknüpfungen innerhalb des Netzwerkes sein. Langkettige Segmente können Verhakungen bilden und sich bei länger andauernder Belastung wieder voneinander lösen. Bei der Betrachtung der Moduln ist weiterhin auffallend, dass bei hohen Frequenzen die Moduln ansteigen. Da ein solcher Anstieg auch bei der Referenzprobe ohne Netzwerke beobachtet wird, kann dies mit Trägheitseffekten der Wasserphase erklärt werden. Ab einer Grenzflächenkonzentration von 4 Molekülen/nm² und kleiner sind noch Messsignale beider Moduln erkennbar, aber keine elastischen Eigenschaften mehr messbar.

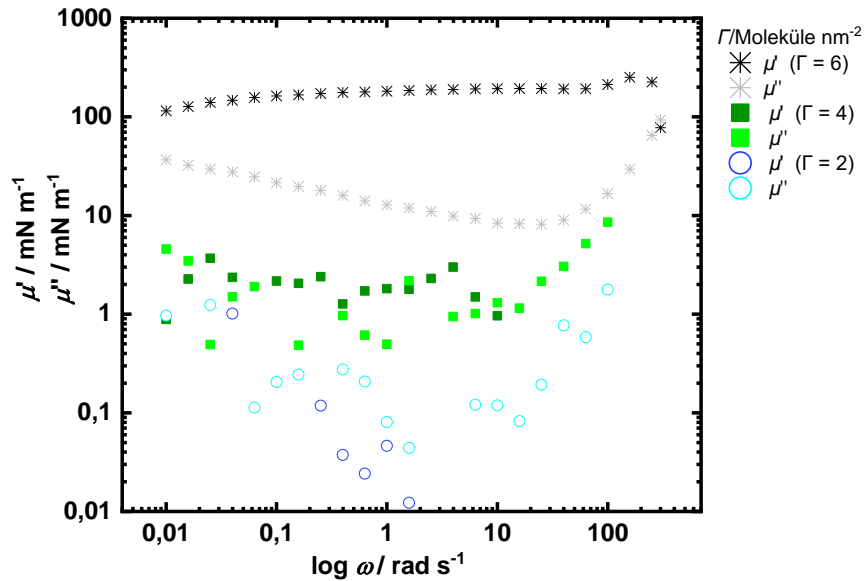


Abbildung 53: Oszillationsfrequenztests von Polyoctadecylsiloxan-Netzwerken bei verschiedenen Grenzflächenkonzentrationen an der Phasengrenze Wasser/*n*-Dodecan. Es wurde bei $\gamma = 0,025$ % gemessen.

In Abbildung 54 sind die Oszillationsamplitudentests von OTS-Netzwerken für ausgewählte Grenzflächenkonzentrationen an der Phasengrenze Wasser/*n*-Dodecan dargestellt. Aufgetragen ist der Speichermodul μ' und der Verlustmodul μ'' als Funktion der Deformationsamplitude γ . Bei einer Konzentration von 6 Molekülen/nm² sind die elastischen Eigenschaften bis zu einer Deformation von etwa $\gamma = 1$ % annähernd konstant. Danach wird der LVE-Bereich verlassen und die Deformation sinkt. Die Netzwerkstruktur liegt hier noch unzerstört vor. Oberhalb dieser kritischen Deformation von etwa $\gamma = 1$ % fällt der Speichermodul bis unterhalb des Verlustmoduls, ab hier dominieren die viskosen Eigenschaften. Die Netzwerkstruktur wird nach dem LVE-Bereich vermutlich zerstört. Der Verlustmodul steigt zunächst stark an. Die eintretenden Fließprozesse sind durch Strukturumlagerungs- und Strukturabbauprozesse bedingt. Nach Erreichen eines Maximums fällt der Verlustmodul durch die fortschreitende Veränderung der Filmstruktur wieder. Bei einer Konzentration von 4 Molekülen/nm² nimmt die Deformation annähernd linear ab und es kann kein LVE-Bereich mehr bestimmt werden.

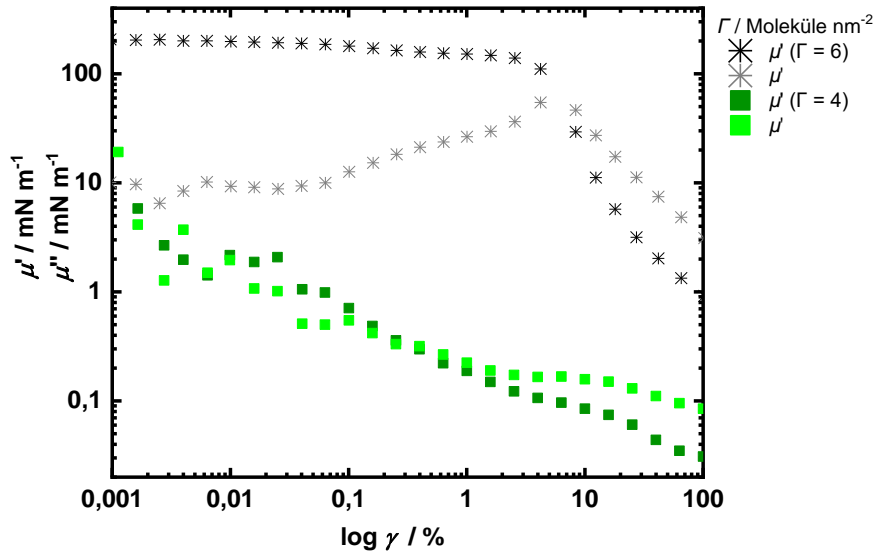


Abbildung 54: Oszillationsamplitudentests von Polyoctadecylsiloxan-Netzwerken bei verschiedenen Grenzflächenkonzentrationen an der Phasengrenze Wasser/*n*-Dodecan. Es wurde bei $\omega = \text{rad/s}$ gemessen.

Abbildung 55 zeigt die Speichermodul-Plateauwerte von Polyoctadecylsiloxan-Filmen an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzphase in Abhängigkeit der Grenzflächenkonzentration. Zur Bestimmung der kritischen Schwellenkonzentration Γ_0 , bei der kein elastisches Verhalten mehr beobachtet werden kann, wird eine lineare Regression durchgeführt. Durch Extrapolation lässt sich ein kritischer Schwellenwert bei 3,5 Molekülen/ nm^2 bestimmen. Unterhalb dieses kritischen Schwellenwertes sind nicht mehr genügend Monomermoleküle für die Ausbildung eines „unendlichen“ Makromoleküls an der Grenzfläche vorhanden. Es entstehen Makromoleküle mit endlicher Ausdehnung. Für die Herstellung der Mikrogele ist eine Grenzflächenkonzentration knapp unterhalb der kritischen Schwellenkonzentration nötig. Die von Husmann bestimmten Schwellenwerte für OTS stimmen annähernd mit den hier bestimmten Werten überein. Er gibt für eine basenkatalysierte OTS-Netzwerkbildung einen kritischen Schwellenwert von 5,4 Molekülen/ nm^2 und für die Netzwerkbildung unter Zusatz von CTAB einen Wert von 3,4 Molekülen/ nm^2 an [34].

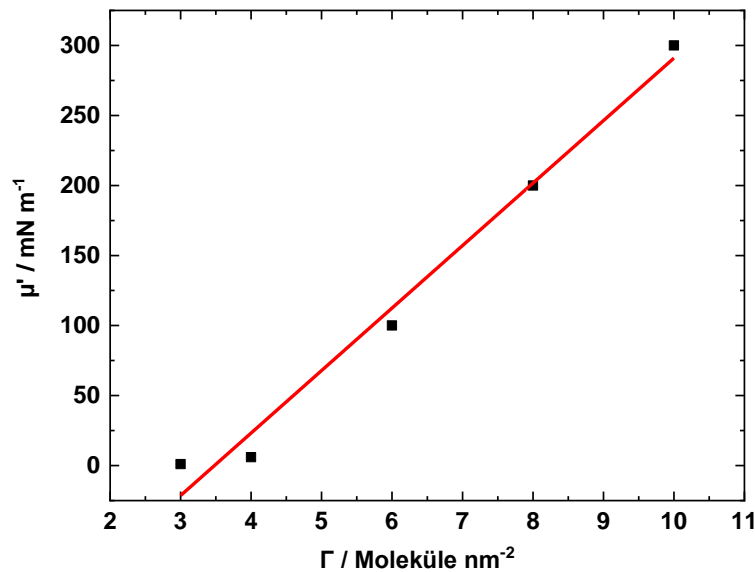


Abbildung 55: Polyoctadecylsiloxan-Filme an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzphase. Speichermodul-Plateauwerte μ'_∞ in Abhängigkeit der Grenzflächenkonzentration Γ . Der Schwellenwert liegt bei 3,5 Molekülen/ nm^2 .

4.1.2 Netzwerkbildung an der Wasser/Luft-Grenzphase

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Oszillationstests von OTS-Netzwerken an der Wasser/Luft-Grenzphase dargestellt und die Schwellenkonzentration der Silane bezüglich des zweidimensionalen Sol-Gel-Übergangs ermittelt. In Abbildung 56 sind die Oszillationszeittests von OTS-Netzwerken bei verschiedenen Grenzflächenkonzentrationen an der Phasengrenze Wasser/Luft dargestellt. Aufgetragen ist der Speichermodul μ' und der Verlustmodul μ'' als Funktion der Reaktionszeit t . An der Phasengrenze Wasser/Luft kann der Gelpunkt nicht bestimmt werden, da bereits zu Beginn der Messung der Speichermodul oberhalb des Verlustmoduls liegt. Eine höher eingesetzte Monomerkonzentration führte nicht zu einer höheren Endelastizität, wie dies bei der Phasengrenze Wasser/*n*-Dodecan der Fall war. Zu beobachten ist, dass bei 3 Molekülen/ nm^2 der Speichermodul noch deutlich über dem Verlustmodul liegt und somit elastisches Verhalten vorliegt. An der Phasengrenze Wasser/*n*-Dodecan waren schon bei 4 Molekülen/ nm^2 keine dominierenden elastischen Eigenschaften mehr messbar. Bei einer Grenzflächenkonzentration von 2 Molekülen/ nm^2 ist nur noch der Verlustmodul messbar. Es liegt kein festkörperartiges Fließverhalten mehr vor. Ein weiterer Unterschied zu den Wasser/Öl-Grenzflächenfilmen ist, dass sich oberhalb einer Grenzflächenkonzentration von 4 Molekülen/ nm^2 die Fließeigenschaften scheinbar nicht mehr ändern. Die Moduln bei einer Konzentration von 4 Molekülen/ nm^2 und 6 Molekülen/ nm^2 weisen identische Werte der Endelastizität auf. Überschüssiges Monomer trägt zum Filmaufbau vermutlich nicht mehr bei.

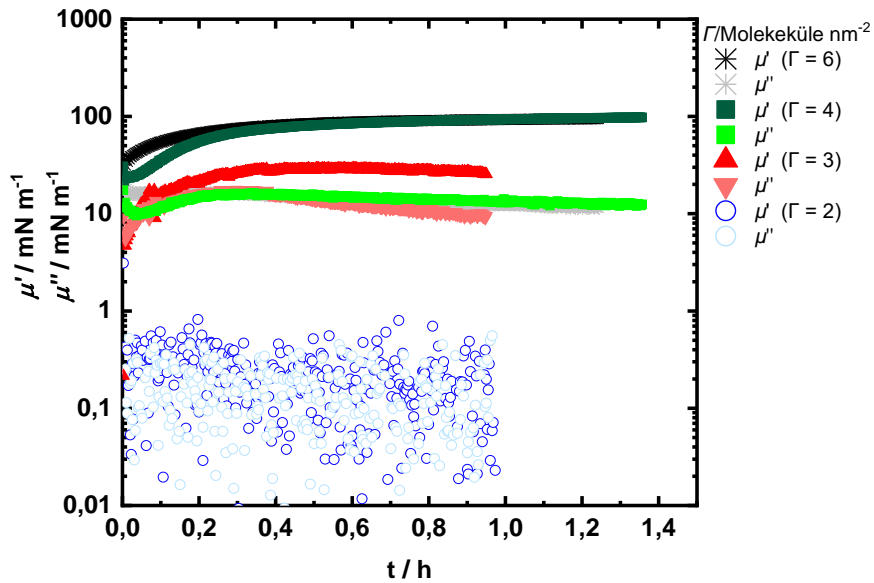


Abbildung 56: Oszillationszeittests von Polyoctadecylsiloxan-Netzwerken bei verschiedenen Grenzfl\u00e4chenkonzentrationen an der Phasengrenze Wasser/Luft. Es wurde bei $\omega = 1 \text{ rad/s}$ und $\gamma = 0,025 \%$ gemessen.

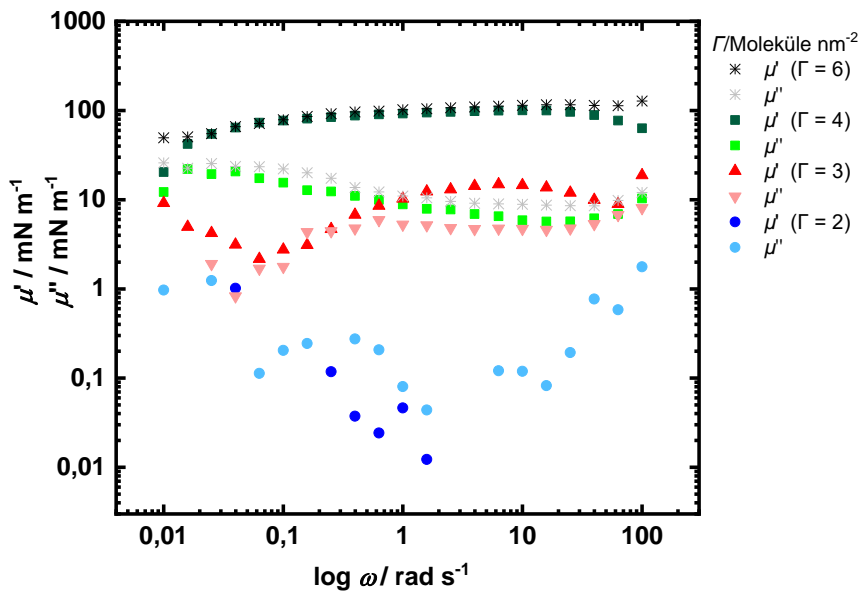


Abbildung 57: Oszillationsfrequenztests von Polyoctadecylsiloxan-Netzwerken bei verschiedenen Konzentrationen an der Phasengrenze Wasser/Luft. Es wurde bei $\gamma = 0,025 \%$ gemessen.

In Abbildung 57 sind die Oszillationsfrequenztests eines OTS-Netzwerkes bei verschiedenen Konzentrationen an der Phasengrenze Wasser/Luft dargestellt. Die Frequenztests zeigen, dass die bereits für die Zeittests diskutierten Ergebnisse nicht nur für die in den Zeittests gewählte Frequenz, sondern während des gesamten Frequenzbereichs gelten. Der LVE-Bereich endet für 6 Moleküle/nm² bei $\gamma = 1\%$ und für 4 Moleküle/nm² bei $\gamma = 0,3\%$ (vgl. Abb. 58).

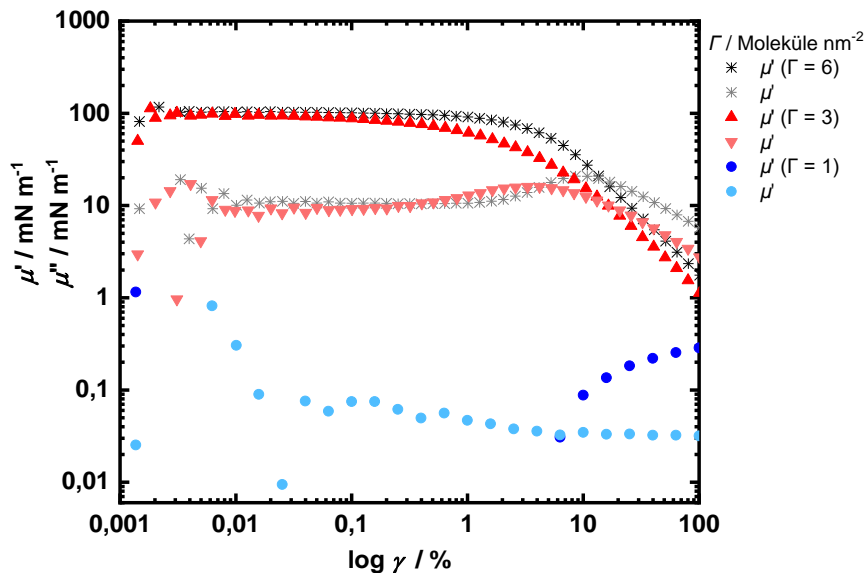


Abbildung 58: Oszillationsamplitudentest von Polyoctadecylsiloxan-Netzwerken bei verschiedenen Konzentrationen an der Phasengrenze Wasser/Luft. Es wurde bei $\omega = 1$ rad/s gemessen.

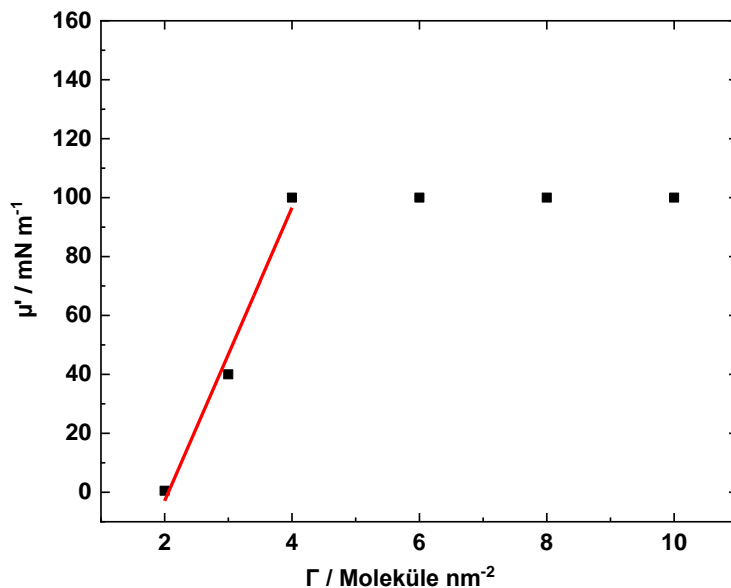


Abbildung 59: Polyoctadecylsiloxan-Filme an der Wasser/Luft-Grenzphase. Speichermodul-Plateauwerte μ'_{∞} in Abhängigkeit von der Grenzflächenkonzentration Γ . Der kritische Schwellenwert liegt bei 2 Molekülen/nm².

Abbildung 59 zeigt die Speichermodul-Plateauwerte von Polyoctadecylsiloxan-Filmen an der Wasser/Luft-Grenzphase in Abhängigkeit der Grenzflächenkonzentration. Nach den Ergebnissen der Oszillationstests an der Oberfläche ist eine Grenzflächenkonzentration unterhalb des Schwellenwertes von 2 Molekülen/nm² für die Mikrogelbildung erforderlich. Dieser Wert ist kleiner als der Schwellenwert für die Wasser/Öl-Grenzphase. Grund für das unterschiedliche Verhalten im Vergleich zur Wasser/Öl-Grenzphase ist vermutlich eine Auswirkung der Verdampfung des Lösungsmittels. Da die Verdampfung des Spreitungshilfsmittels (Chloroform) nicht gleichzeitig auf der kompletten Oberfläche stattfindet, kommt es vermutlich zur Ausbildung inhomogener Filmareale.

4.1.3 Vergleich von OTS mit weiteren Silanverbindungen

n-Hexadecyltrichlorsilan (HDTs)

In diesem Abschnitt wird die Bestimmung der Schwellenkonzentrationen für weitere Silane dargestellt. Abbildung 60 zeigt die Oszillationszeittests und Abbildung 61 die Frequenztests von HDTs-Netzwerken bei verschiedenen Grenzflächenkonzentrationen an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzphase. Zu erkennen ist, dass je niedriger die Monomerkonzentration ist, desto kleiner ist das Verhältnis von μ' und μ'' und desto weniger dominieren die elastischen Eigenschaften.

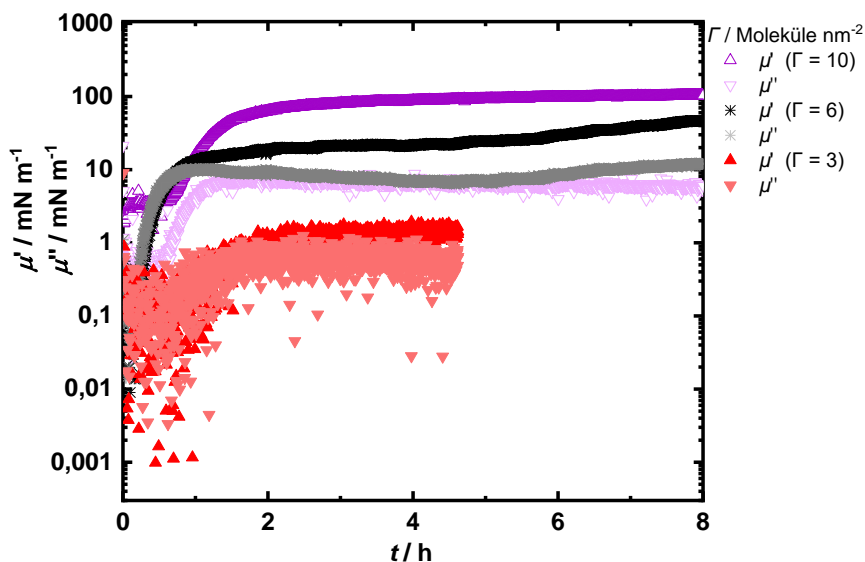


Abbildung 60: Oszillationszeittests von *n*-Hexadecyltrichlorsilan-Netzwerken bei verschiedenen Konzentrationen an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzphase. Es wurde bei $\omega = 1$ rad/s und $\gamma = 0,025$ % gemessen.

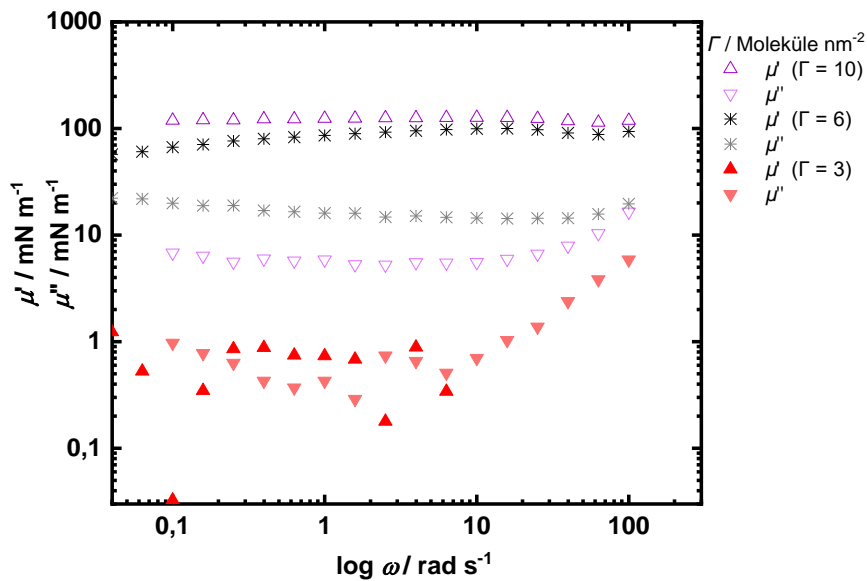


Abbildung 61: Oszillationsfrequenztests von *n*-Hexadecyltrichlorosilan-Netzwerken bei verschiedenen Konzentrationen an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzphase. Es wurde bei $\gamma = 0,025$ % gemessen.

In Abbildung 62 sind die zweidimensionalen Module μ' und μ'' als Funktion der Deformation für die Netzwerkbildung an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzphase aufgetragen. Bis zu einer Grenzflächenkonzentration von 5 Molekülen/ nm^2 endet der LVE-Bereich bei 0,1 %. Unterhalb dieser Konzentration ist kein LVE-Bereich mehr bestimmbar.

Abbildung 63 zeigt die Speichermodul-Plateauwerte der Netzwerkbildung aus *n*-Hexadecyltrichlorosilan an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzphase in Abhängigkeit der Grenzflächenkonzentration. Zur Bestimmung der Schwellenkonzentration wurde eine lineare Regression durchgeführt. Durch Extrapolation lässt sich ein Schwellenwert bei 3,8 Molekülen/ nm^2 bestimmen. Für die Herstellung der Mikrogele ist daher eine Grenzflächenkonzentration unterhalb dieser Konzentration nötig.

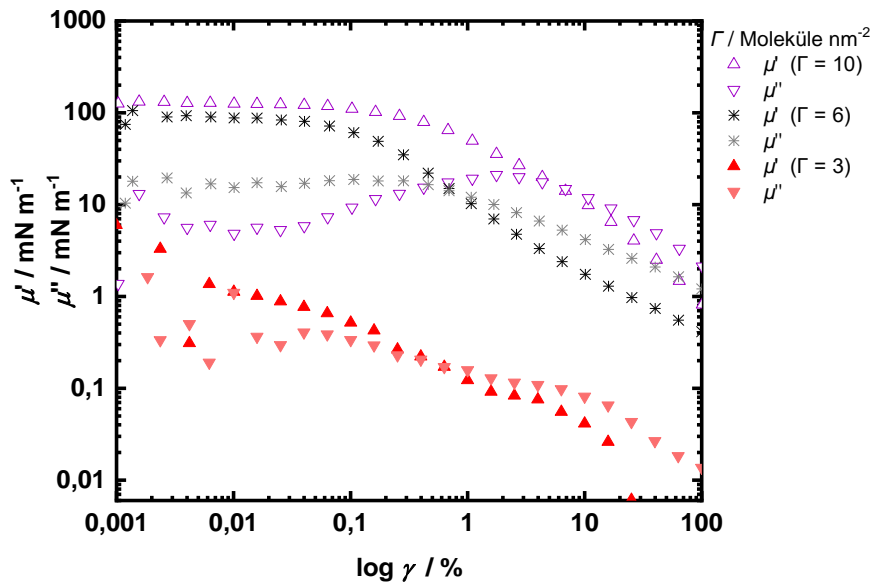


Abbildung 62: Oszillationsamplitudentests von *n*-Hexadecyltrichlorosilan-Netzwerken bei verschiedenen Konzentrationen an der Phasengrenze Wasser/Luft. Es wurde bei $\omega = 1$ rad/s gemessen.

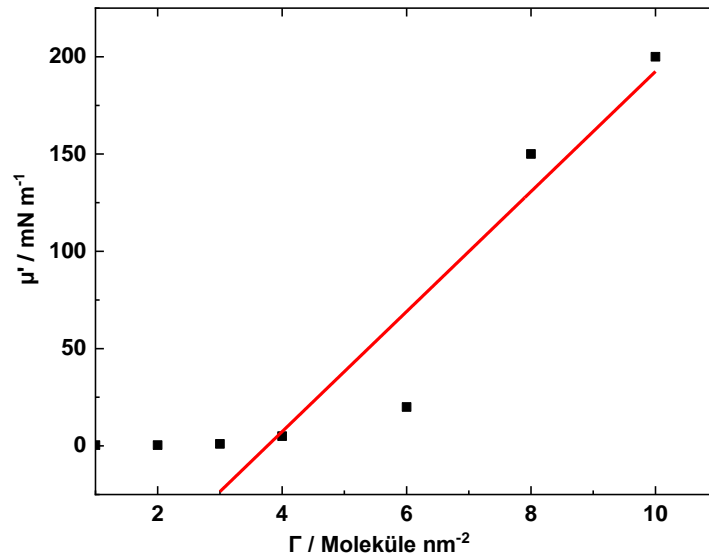


Abbildung 63: *n*-Hexadecyltrichlorosilan-Netzwerke an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzphase. Speichermodul-Plateauwerte μ'_∞ in Abhängigkeit von der Grenzflächenkonzentration Γ . Die kritische Grenzflächenkonzentration Γ_0 beträgt 3,8 Moleküle nm^{-2} .

n-Tetradecyltrichlorsilan (TTS)

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Oszillationstests für die Netzwerkbildung von TTS an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzphase veranschaulicht. Während für OTS und HDTS die Schwellenkonzentrationen annähernd gleich sind und die Moduln bei etwa 1 mM/m liegen, beträgt hier der Speichermodul etwa 80 mN/m und ist damit deutlich größer (vgl. Abb. 64). Die Speichermoduln liegen für Monomerkonzentrationen bis 2 Moleküle/nm² über den jeweiligen Verlustmodul und weisen damit elastische Eigenschaften auf. Bei 2 Molekülen/nm² ist im Vergleich zu den anderen Silanen das Rauschen beider Moduln messbar. Die Werte beider Moduln liegen aufeinander. Die Bildung der Mikrogele ist unterhalb von 2 Molekülen/nm² zu erwarten.

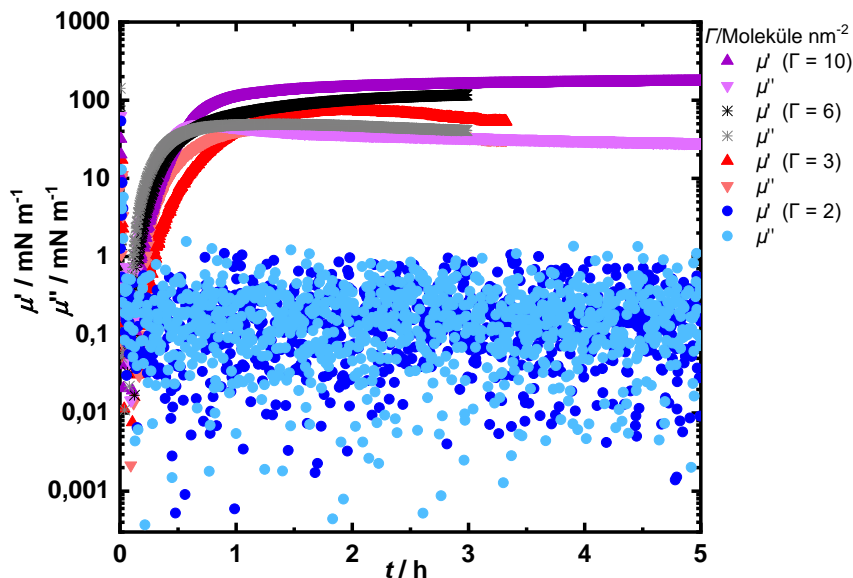


Abbildung 64: Oszillationszeittests von *n*-Tetradecyltrichlorsilan-Netzwerken bei verschiedenen Konzentrationen an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzphase. Es wurde bei $\omega = 1 \text{ rad/s}$ und $\gamma = 0,025 \%$ gemessen.

Anders als bei OTS zeigen die Frequenztests von TTS das Verhalten eines Maxwell-Systems (vgl. Abb. 65). Die Moduln für Grenzflächenkonzentrationen bis 6 Moleküle/nm² verlaufen nicht konstant zur Frequenz, wie bei OTS und den anderen untersuchten Silan-Netzwerken zu beobachten war. Bei sehr kleinen Frequenzen ist der Verlustmodul höher als der Speichermodul. Erst bei höherer Frequenz steigt der Speichermodul über den Verlustmodul. Dieses Verhalten beschreibt eine viskoelastische Flüssigkeit.

Der Unterschied von TTS zu den anderen Trichlorsilanen ist überraschend. Die Ergebnisse deuten hier auf temporäre Netzwerke hin. Es ist denkbar, dass Wechselwirkungen zwischen dem verwendeten Lösungsmittel und dem TTS auftreten, da das *n*-Dodecan eine Alkylkette von nahezu gleicher Länge wie das TTS besitzt.

Vermutlich baut sich das *n*-Dodecan in den Film ein und stabilisiert ihn über Van-der-Waals-Kräfte. Dies könnte die hohen Moduln bei einer Grenzflächenkonzentration von 3 Molekülen/nm² erklären.

Die Ergebnisse für Grenzflächenkonzentrationen ab 10 Molekülen/nm² zeigen bereits bei kleinen Frequenzen elastische Eigenschaften und auch die Höhe des Moduls ist vergleichbar mit den anderen Trichlorsilanen. Es ist davon auszugehen, dass hier ausreichend Moleküle vorhanden sind, die zu einem permanent vernetzten Film führen, ohne dass Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel einen Einfluss haben.

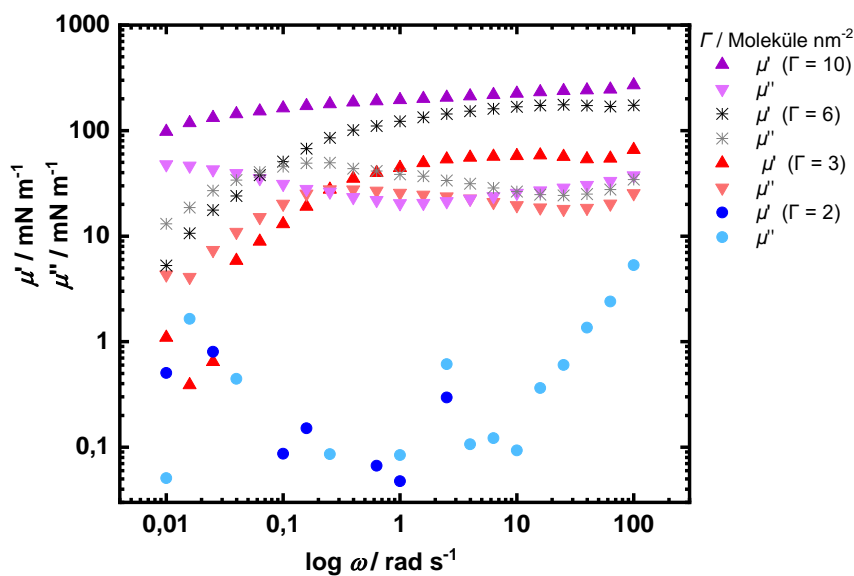


Abbildung 65: Oszillationsfrequenztests von *n*-Tetradecyltrichlorsilan-Netzwerken bei verschiedenen Konzentrationen an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzphase. Es wurde bei $\gamma = 0,025 \%$ gemessen.

Für 10 Moleküle/nm² fällt der Speichermodul ab einer Deformation von 1 % (vgl. Abb. 66). Der LVE-Bereich endet damit. Der LVE-Bereich für 6 Moleküle/nm² endet bei $\gamma = 0,2 \%$ und für 3 Moleküle/nm² bei $\gamma = 0,01 \%$.

Abbildung 67 zeigt die Speichermodul-Plateauwerte der Netzwerkbildung von TTS an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzphase in Abhängigkeit der Grenzflächenkonzentration. Durch Extrapolation lässt sich ein kritischer Schwellenwert bei 1,1 Molekülen/nm² bestimmen. Für die Herstellung der Mikrogele ist eine Grenzflächenkonzentration unterhalb dieser Konzentration erforderlich. Die Bestimmung des Schwellenwertes stimmt ebenfalls mit den Ergebnissen aus den Oszillationstests an der Wasser/Luft-Grenzphase überein (s. Anhang 1-3).

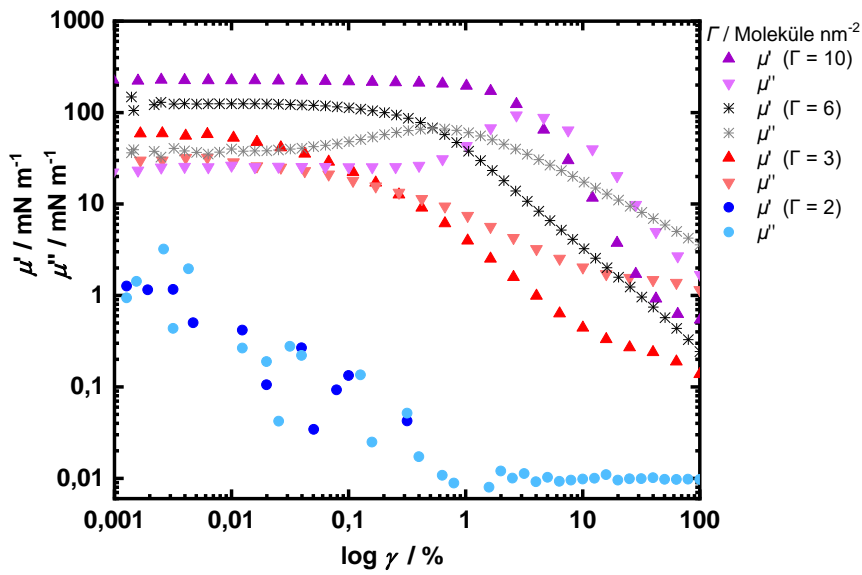


Abbildung 66: Oszillationsamplitudentests von *n*-Tetradecyltrichlorsilan-Netzwerken bei verschiedenen Konzentrationen an der Wasser/*n*-Dodecan-Phasengrenze. Es wurde bei $\omega = 1$ rad/s gemessen.

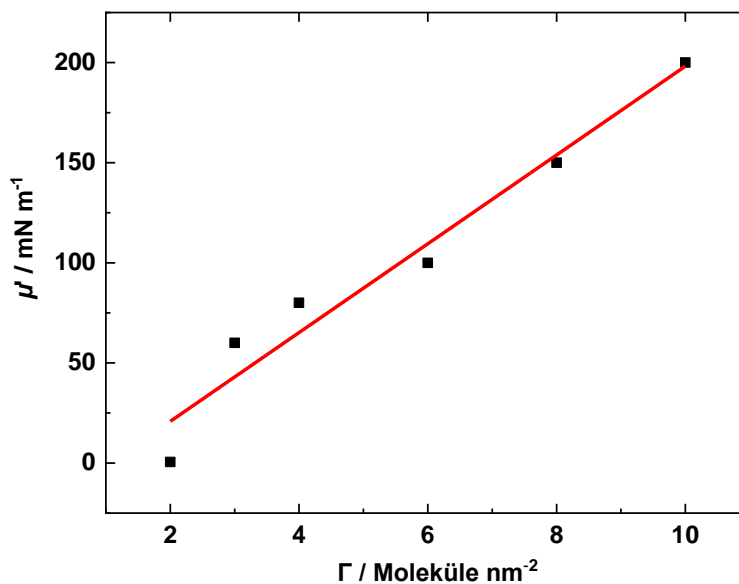


Abbildung 67: Netzwerkbildung von *n*-Tetradecyltrichlorsilan an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzphase. Speichermodul-Plateauwerte μ'_{∞} in Abhängigkeit von der Grenzflächenkonzentration Γ . Der Schwellenwert liegt bei 1,1 Molekülen/nm².

Phenyltrichlorsilan (PhTS)

Es wurde auch die Netzworkebildung von PhTS an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzphase untersucht. In Abbildung 68 ist ein charakteristischer Frequenztest von PhTS beispielhaft bei einer Grenzflächenkonzentration von 6 Molekülen/nm² dargestellt. Auffällig ist, dass der Speichermodul bei 10 mN/m liegt und somit um eine Größenordnung geringer als bei den bereits diskutierten Silan-Netzwerken ist. Weiterhin ist der Speichermodul bei allen Konzentrationen minimal höher als der Verlustmodul und weist damit noch elastische Eigenschaften auf. In Abbildung 69 sind die Speichermodul-Plateauwerte der Netzworkebildung von PhTS an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzphase in Abhängigkeit der Grenzflächenkonzentration zu sehen. Durch Extrapolation lässt sich der Schwellenwert bei 0,8 Molekülen/nm² bestimmen.

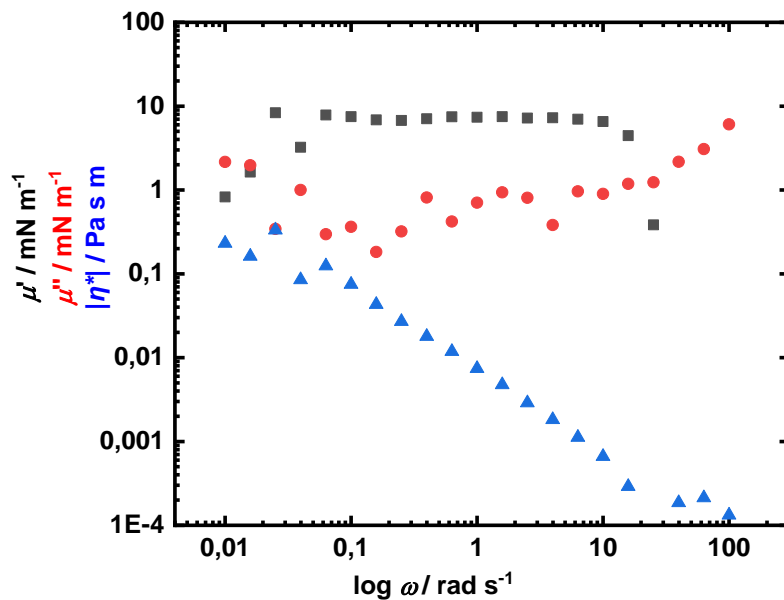


Abbildung 68: Oszillationsfrequenztest von einem PhTS-Netzwerk ($\Gamma = 6$ Moleküle/nm²) an der Wasser/Öl-Grenzphase. Es wurde bei $\gamma = 0,025$ % gemessen.

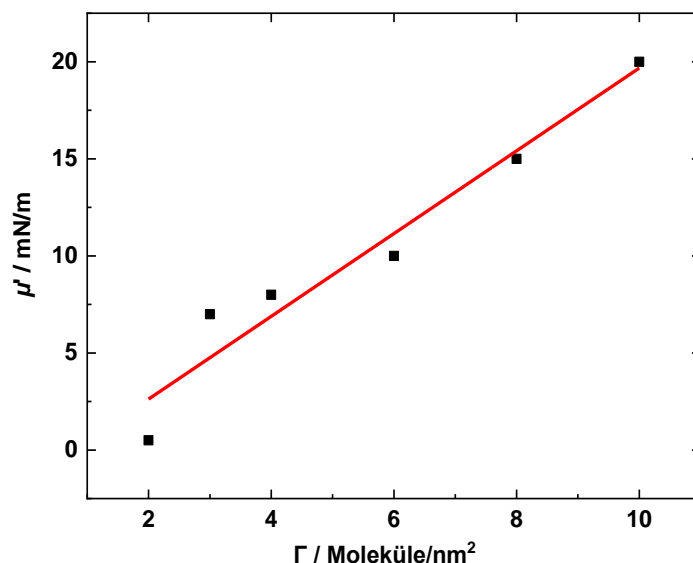


Abbildung 69: Netzwerkbildung von PhTS an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzphase. Speichermodul-Plateauwerte μ'_{∞} in Abhängigkeit von der Grenzflächenkonzentration Γ . Der Schwellenwert liegt bei 0,8 Molekülen/nm².

n-Octadecyltrimethoxysilan (ODMS)

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Oszillationstests der Netzwerkbildung von ODMS, einem weniger reaktiven Silan, dargestellt. An der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzphase konnten keine elastischen Eigenschaften gemessen werden. Die Monomerkonzentration wurde systematisch bis 6000 Moleküle/nm² erhöht. Die Reaktionsdauer betrug dabei 72 Stunden. Wie in Abbildung 70 zu erkennen, führte selbst diese deutlich hohe Konzentration und lange Reaktionsdauer nicht zur Ausbildung eines Films.

Um die Reaktion zu katalysieren, wurde der Wasserphase Salzsäure zugesetzt und ein pH-Wert von zwei eingestellt. Abbildung 71 zeigt die Oszillationszeittests der Netzwerkbildung von ODMS bei verschiedenen Grenzflächenkonzentrationen an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzphase mit HCl in der Wasserphase. Bei einer Schwellenkonzentration von 3 Molekülen/nm², die für die anderen Silane bestimmt wurde, konnte für ODMS bei dieser Konzentration trotz Katalyse innerhalb von 72 Stunden kein Anstieg des Speichermoduls bestimmt werden.

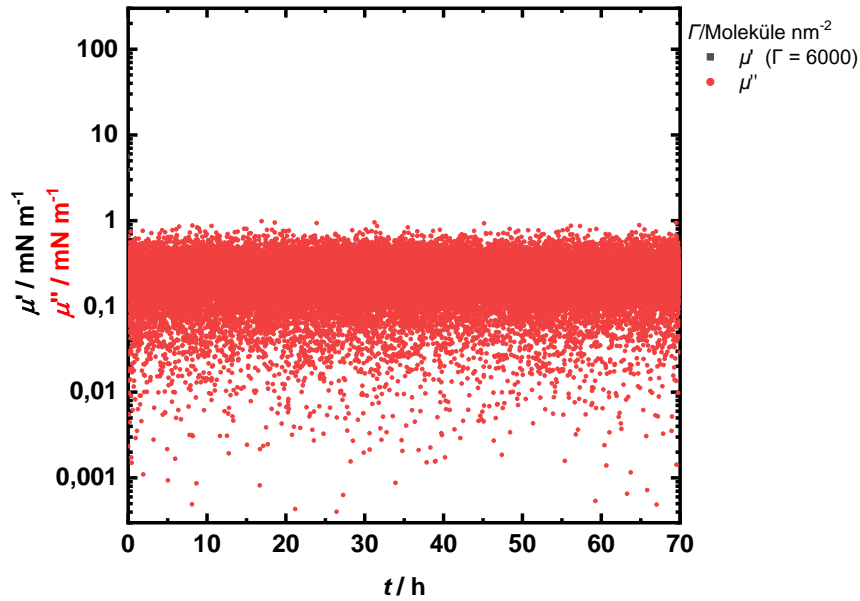


Abbildung 70: Oszillationszeittest von einem *n*-Octadecyltrimethoxysilan-Netzwerk bei 6000 Molekülen/nm² an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzphase. Es wurde bei $\omega = 1$ rad/s und $\gamma = 0,025$ % gemessen.

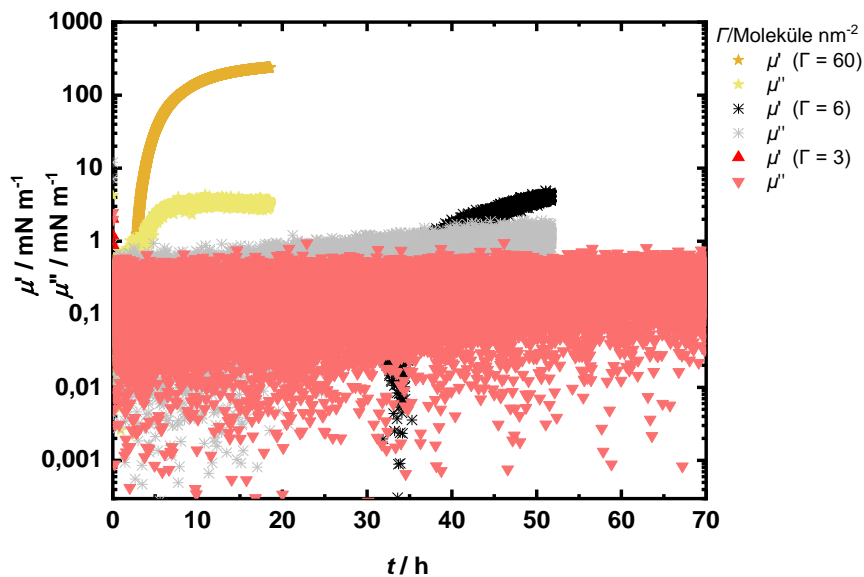


Abbildung 71: Oszillationszeittests von *n*-Octadecyltrimethoxysilan-Netzwerken bei verschiedenen Grenzflächenkonzentrationen an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzphase. Die Wasserphase wurde durch Salzsäure auf einen pH = 2 eingestellt. Es wurde bei $\omega = 1$ rad/s und $\gamma = 0,025$ % gemessen.

Ab einer Konzentration von 6 Molekülen/nm² läuft der Speichermodul nach etwa 42 Std. oberhalb des Verlustmoduls und zeigt damit Gel-Charakter. Erst ab einer Reaktionszeit über 55 Std. ist die Netzworkebildung abgeschlossen. Damit eine Netzworkebildung in einer mit den anderen untersuchten Silanen vergleichbaren Zeitdauer erfolgt, ist eine höhere Monomerkonzentration erforderlich. Bei einer Grenzflächenkonzentration von 60 Molekülen/nm² erfolgt bereits bei etwa 2,7 Std. der Anstieg des Speichermoduls oberhalb des Verlustmoduls. Der Grenzflächenfilm liegt somit als Gel vor. Nach etwa 10 Std. scheint die Vernetzung abgeschlossen zu sein. Im Vergleich zu den Trichlorsilanen ist die Geschwindigkeit der Netzworkebildung deutlich geringer. Weiterhin besitzt der aus ODMS gebildete Film eine geringere Elastizität und somit eine geringere Vernetzungsdichte. Der Speicher- und der Verlustmodul verlaufen in einem weiten Frequenzbereich konstant und zeigen damit eine Frequenzunabhängigkeit der Ergebnisse (s. Abb. 72). Die kritische Deformation liegt bei $\gamma = 1 \%$ (s. Abb. 73).

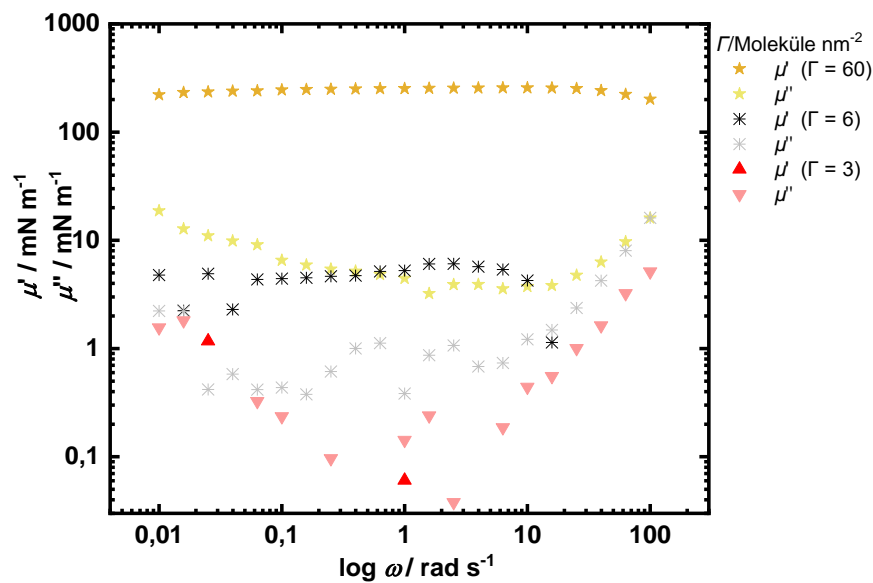


Abbildung 72: Oszillationsfrequenztests von *n*-Octadecyltrimethoxysilan-Netzwerken bei verschiedenen Konzentrationen an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzphase. Die Wasserphase wurde durch Salzsäure auf einen pH = 2 eingestellt. Es wurde bei $\gamma = 0,025 \%$ gemessen.

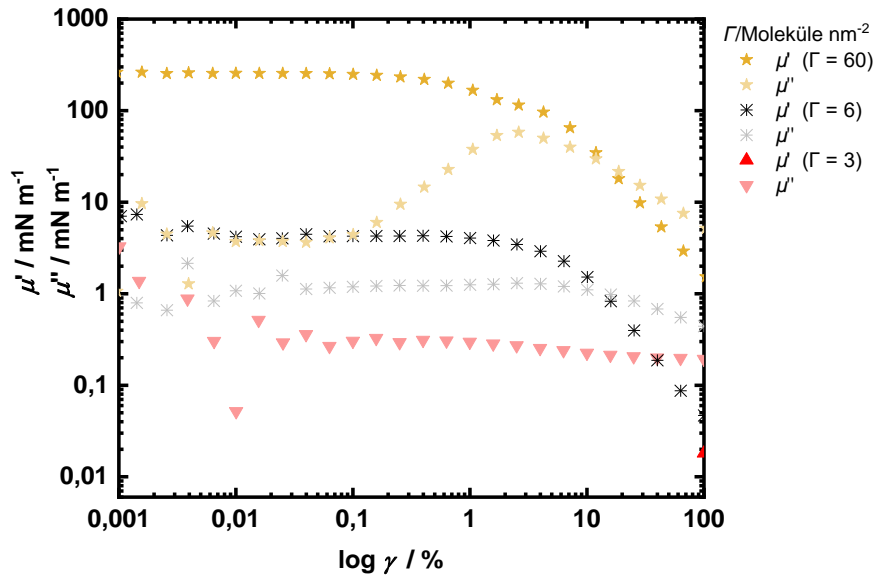


Abbildung 73: Oszillationsamplitudentests von *n*-Octadecyltrimethoxysilan bei verschiedenen Konzentrationen an der Phasengrenze Wasser/*n*-Dodecan. Die Wasserphase wurde durch Salzsäure auf einen pH = 2 eingestellt. Es wurde bei $\omega = 1$ rad/s gemessen.

Die Oszillationstests zeigen, dass ODMS bei hohen Monomerkonzentrationen und bei einem pH von 2 Grenzflächenfilme ausbilden kann. Die Ergebnisse für das ODMS stimmen nicht mit den Ergebnissen von Husmann überein [34]. Er gibt an, dass eine Polymerisationsreaktion an der Wasser/Öl-Grenzphase nicht erfolgt. Erst wenn das Monomer durch spezielle Maßnahmen vorhydrolysiert wird, ist eine Polymerisation möglich [165, 166]. Grund für die abweichenden Ergebnisse sind vermutlich die kürzere Reaktionszeit und die geringer eingesetzte Monomerkonzentration. Für die genaue Bestimmung der Grenzflächenkonzentration ist das Silan, aufgrund der sehr langsamen Reaktion ungeeignet.

Die Ausbildung eines Grenzflächenfilmes bei diesen Bedingungen konnte auch mit der *Pendant-Drop*-Methode beobachtet werden. Abbildung 74 zeigt einen Wassertropfen vor und nach der Reaktionszeit bei einer ODMS-Grenzflächenkonzentration von 60 Molekülen/ nm^2 . Nach der Grenzflächenpolymerisation von ODMS wurde dem Tropfen Volumen entzogen und es konnte somit an der deformierten Form und der Trübung des Tropfens auf eine Membran an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzphase geschlossen werden.



Abbildung 74: Aufnahmen der Tropfen am *Pendant-Drop*-Tensiometer. Bei einer ODMS-Grenzflächenkonzentration von 60 Molekülen/nm² bildet sich eine Membran an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzphase. **Links)** Vor der Volumenkontraktion. **Rechts)** Volumenkontraktion nach der Reaktionszeit.

Einige untersuchte Silanverbindungen bildeten keine Filme aus (vgl. Tabelle 4). Das untersuchte Methyltriethoxysilan (MTES), *n*-Decyltrichlorsilan (DTS), *n*-Octyltrichlorsilan (Octyl TS), Dichlordimethylsilan (DMS) und Propyltrimethoxysilan (PMTS) bildeten auf einer neutralen Wasserphase keine Grenzflächenmembran an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzphase. Eine Schwellenkonzentration konnte daher nicht bestimmt werden. Die Bildung einer Grenzflächenmembran durch Katalyse der Polymerreaktion mit Zusätzen wie z. B. Salzsäure wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht.

Tabelle 4: Zusammenfassung der bestimmten kritischen Grenzflächenkonzentration Γ_0 .

<i>Monomer</i>	<i>Netzwerkbildung</i>	Γ_0 / Moleküle nm ⁻²
<i>OTS</i>	Ja	3,5
<i>HDTS</i>	Ja	3,8
<i>TTS</i>	Ja	1,1
<i>PhTS</i>	Ja	0,8
<i>ODMS</i>	Ja	Zwischen 3 und 6
<i>MTES</i>	Nein	x
<i>DTS</i>	Nein	x
<i>Octyl TS</i>	Nein	x
<i>DMS</i>	Nein	x
<i>PMTS</i>	Nein	x

Für OTS, HDTS, TTS und PhTS war nach 3 Std. bei allen Grenzflächenkonzentrationen der Netzwerkaufbau nahezu abgeschlossen, wie der Verlauf der Speichermodule zeigt. Je höher die eingesetzte Monomerkonzentration, desto schneller erfolgt der Netzwerkaufbau.

Für OTS und HDTS wird ein Schwellenwert zwischen 3 Molekülen/nm² und 4 Molekülen/nm² bestimmt. Ein nahezu gleicher Schwellenwert war zu erwarten, da sich die Silane nur in der Alkylkettenlänge unterscheiden und diese wahrscheinlich alle gleich senkrecht angeordnet sind. Für TTS wird ein Schwellenwert von 1 Molekül/nm² bestimmt. Dieser ist kleiner als die Werte für die anderen untersuchten Silane. TTS unterscheidet sich auch im rheologischen Fließverhalten, wie die Frequenztests zeigen. Anders als bei den anderen Silanen verhalten sich die Netzwerke wie Maxwell-Systeme. Die Anordnung der Ketten verläuft hier vermutlich anders als für OTS und HDTS. Für die Synthese von Mikrogelen wird für OTS, ODMS und HDTS eine Grenzflächenkonzentration von 1 Molekül/nm² gewählt. Für TTS und PhTS wird eine Grenzflächenkonzentration von 0,5 Molekülen/nm² gewählt.

4.2 Verhalten an der Wasser/Öl-Grenzphase (Grenzflächenspannung)

Eine Möglichkeit, den Einfluss der Mikrogele an einer Flüssig/Flüssig-Grenzphase zu untersuchen, ist die Bestimmung der Grenzflächenspannung mittels der Methode des hängenden Tropfens. Mithilfe der Grenzflächenspannung kann die Kinetik der Vernetzung bei unterschiedlichen Konzentrationen der Silane untersucht werden. Diese Messungen dienen auch zur Überprüfung des Mikrogelbereichs. Bei hohen Monomer-konzentrationen (oberhalb der Schwellenkonzentration) bildete sich eine festkörperartige Membran um den hängenden Tropfen. Es entstand eine sogenannte Kapsel. Die Ausbildung einer solchen Membran um den Tropfen würde sich in Form von Falten bei Volumen-kontraktion bemerkbar machen (vgl. Abbildung 75). Im Falle einer Kapsel kann nicht mehr von einer Grenzflächenspannung gesprochen werden. Die Berechnung nach der Young-Laplace-Methode kann hier nicht angewendet werden. Die Form der Kapsel wird dabei hauptsächlich durch die Grenzflächenelastizität und nicht durch die Grenzflächenspannung bestimmt. Der Wert der scheinbaren Grenzflächenspannung ist aber immer noch ein Maß für die Kontur der Kapsel und wird hier zur Diskussion der Ergebnisse verwendet. Während bei der 2D-Rheologie nur geschlossene Membranen, die oberhalb des Schwellenwertes ausgebildet werden, untersucht werden können, kann mit dieser Methode das Verhalten der Membranen unterhalb des Schwellenwertes untersucht werden. Ist unterhalb des Schwellenwertes eine Abnahme der Grenzflächenspannung zu beobachten? Bis zu welcher Konzentration unterhalb des Schwellenwertes ist noch eine Abnahme möglich? Wann ist die Belegung der Oberfläche beendet? Diese und weitere Fragen können mittels *Pendant-Drop*-Messungen geklärt werden.



Abbildung 75: Aufnahmen eines hängenden Tropfens am *Pendant-Drop*-Tensiometer. Oberhalb der Schwellenkonzentration von OTS bildet sich eine Membran an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzphase. **Links)** Vor der Volumenkontraktion. **Rechts)** Nach der Volumenkontraktion ist die Membranbildung (Falten) zu erkennen.

Abbildung 76 zeigt die ermittelten Grenzflächenspannungswerte von OTS in Abhängigkeit der Zeit für die Wasser/*n*-Dodecan-Grenzphase bei unterschiedlichen Monomerkonzentrationen. Die Anfangswerte der Grenzflächenspannung entsprechen annähernd denen des reinen Wasser/*n*-Dodecan-Systems ohne Silane mit 52,46 mN/m [129]. Das verwendete *n*-Dodecan wurde wie im experimentellen Teil beschrieben aufgereinigt. Die Grenzflächenspannung des verwendeten *n*-Dodecans stimmte nach der Aufreinigung mit dem Literaturwert exakt überein.

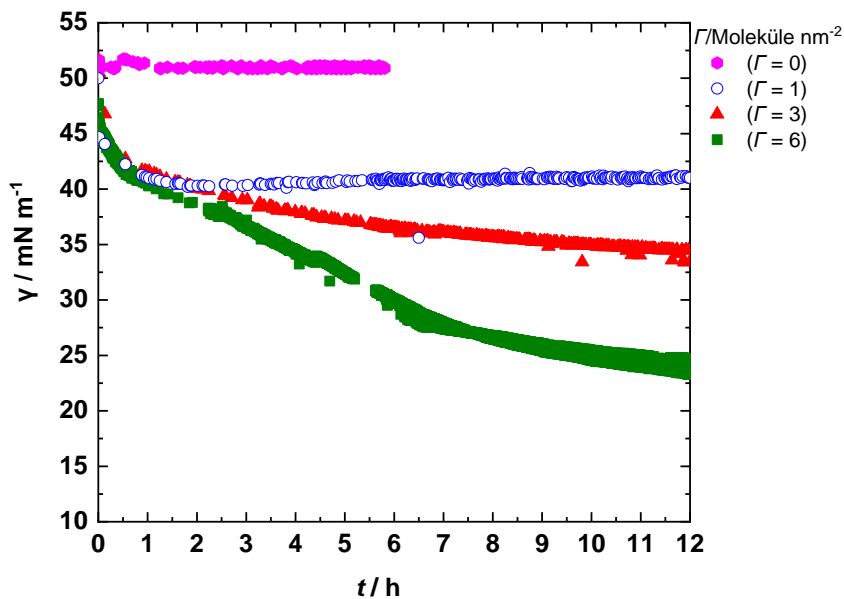


Abbildung 76: Die dynamische Grenzflächenspannung γ als Funktion der Reaktionsgeschwindigkeit t für reines *n*-Dodecan und OTS-Konzentrationen oberhalb der Schwellenkonzentration (6 Moleküle/nm²) und unterhalb der Schwellenkonzentration (1 Molekül/nm²).

Die frisch entstandene Grenzfläche des Tropfens ist zu Beginn der Messung näherungsweise unbelegt. Die an der Grenzfläche entstehenden Makromoleküle sind in beiden Phasen nicht löslich und halten sich bevorzugt an der Grenzfläche auf.

Diese wird so lange mit reaktionsfähigen Molekülen aufgefüllt, bis die maximale Belegung erreicht ist. Je größer die Makromoleküle sind, desto unwahrscheinlicher ist eine Desorption von der Grenzfläche. Der weitere Verlauf von γ ist stark abhängig von der eingesetzten Silanmenge. Je größer diese ist, desto schneller erfolgt ein Absinken der Werte. Bei einer Monomerkonzentration von 6 Molekülen/nm² ist nach 6 Std. ein Einknicken der Kurve zu beobachten, die Grenzflächenspannung fällt nach dem Knick weiterhin ab. Nach 12 Std. sinkt die Grenzflächenspannung auf etwa 25 mN/m. Ein vollständiges Gleichgewicht wird nach 12 Std. noch nicht erreicht. Wie nach den rheologischen Messungen für diese Konzentration zu erwarten, lässt sich eine ultradünne Filmmembran um den Tropfen beobachten. Die Diffusion der reaktiven Monomere aus der Bulkphase zur Grenzfläche verläuft sehr langsam. Nach Husmann liegt bei Konzentrationen oberhalb von 6 Molekülen/nm² das Plateau in allen Fällen zwischen 15 und 20 mN/m [34]. Durch eine Erhöhung der Konzentration verringert sich das Plateau nur geringfügig. Bei einer Konzentration von 3 Molekülen/nm² ist ein weitmaschiges Netzwerk und keine vollständig geschlossene Membran mehr um den Tropfen zu erwarten. Am Tropfen konnte, wie zu erwarten war, auch keine Membran erkannt werden. Auf eine Abbildung des Tropfens sei hier daher verzichtet. Die mittels der rheologischen Messungen bestimmte Schwellenkonzentration wird dadurch bestätigt. Unterhalb dieser Konzentration bilden sich vermutlich die zu erwartenden Mikrogele um den Tropfen. Auffällig ist auch, dass sich bei einer Erniedrigung der Monomerkonzentration von 6 Molekülen/nm² auf 3 Molekülen/nm² der Plateauwert deutlich ändert. Bei 3 Molekülen/nm² sinkt die Grenzflächenspannung auf etwa 35 mN/m. Bei einer Grenzflächenkonzentration von 1 Molekül/nm² (unterhalb der Schwellenkonzentration) wird bei etwa 40 mN/m ein Gleichgewicht der Grenzflächenspannung erreicht. Dies zeigt, dass auch im Mikrogelbereich eine deutliche Abnahme der Grenzflächenspannung zu beobachten ist, auch wenn die Abnahme nicht so stark ist wie für herkömmliche Tenside. Das bedeutet, dass die zu erwartenden Mikrogele existieren und an der Grenzfläche adsorbieren müssen, um diese Abnahme der Grenzflächenspannung zu verursachen. Ein solcher Einfluss der Mikrogele an der Grenzfläche wurde auch bei pNIPAM-Mikrogelen beobachtet [167].

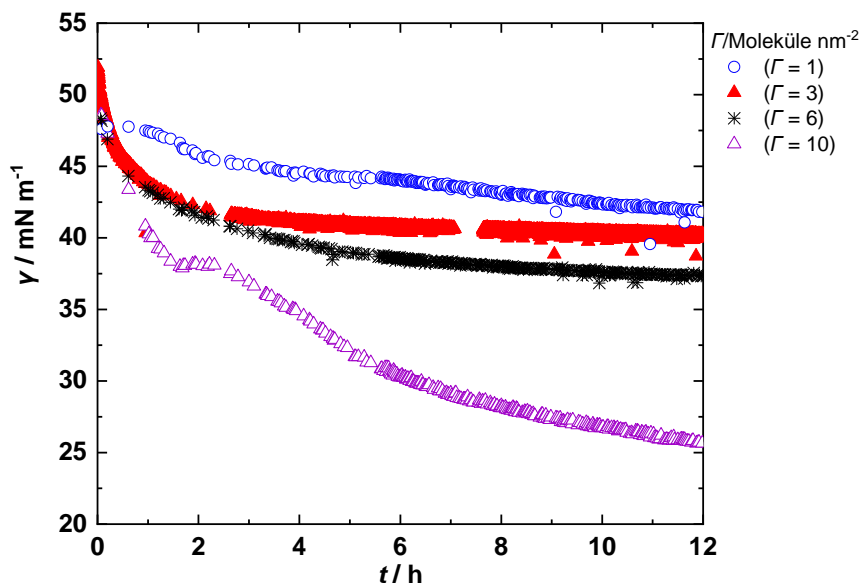


Abbildung 77: Die dynamische Grenzflächenspannung γ als Funktion der Reaktionszeit bei unterschiedlichen Grenzflächenkonzentrationen von TTS an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzphase.

Abbildung 77 zeigt die ermittelten Grenzflächenspannungswerte in Abhängigkeit der Zeit für die Wasser/*n*-Dodecan-Grenzphase bei unterschiedlichen TTS-Konzentrationen. Auch hier ist zu beobachten, dass je höher die eingesetzte Monomerkonzentration ist, desto schneller erfolgt ein Absinken der Grenzflächenspannung und desto niedriger sind die resultierenden Grenzflächenspannungswerte. Oberhalb von 3 Molekülen/nm² sind die Absolutwerte der Grenzflächenspannung nur mit Vorsicht zu betrachten, da bei diesen Monomerkonzentrationen geschlossene Membranen um den Tropfen entstehen. Im Mikrogelbereich beträgt die Grenzflächenspannung nach 12 Std. um die 42 mN/m. Anders als bei OTS wird hier noch kein Gleichgewicht der Grenzflächenspannung erreicht. Die deutliche Abnahme zeigt, wie schon erwähnt, die Existenz und die Stabilität der Mikrogele an der Grenzfläche.

Für das PhTS kann bei einer Monomerkonzentration von 1 Molekül/nm² ebenfalls die Abnahme der Grenzflächenspannung beobachtet werden (vgl. Abb. 78). Der Kurvenverlauf erreicht schon nach 3 Std. eine Grenzflächenspannung von ca. 40 mN/m und nahezu ein Gleichgewicht. Bei einer Grenzflächenkonzentration von 6 Molekülen/nm² wird, anders als bei den anderen Silanen, bereits nach einer Stunde ein Plateau erreicht. Die Grenzflächenspannung beträgt dabei ca. 37 mN/m. Für das HDTS ist eine ähnliche Abnahme der Grenzflächenspannung zu beobachten. Bei Belegung der Grenzfläche mit HDTS-Mikrogelen nimmt die Grenzflächenspannung auf ca. 42 mN/m ab (vgl. Anhang 4).

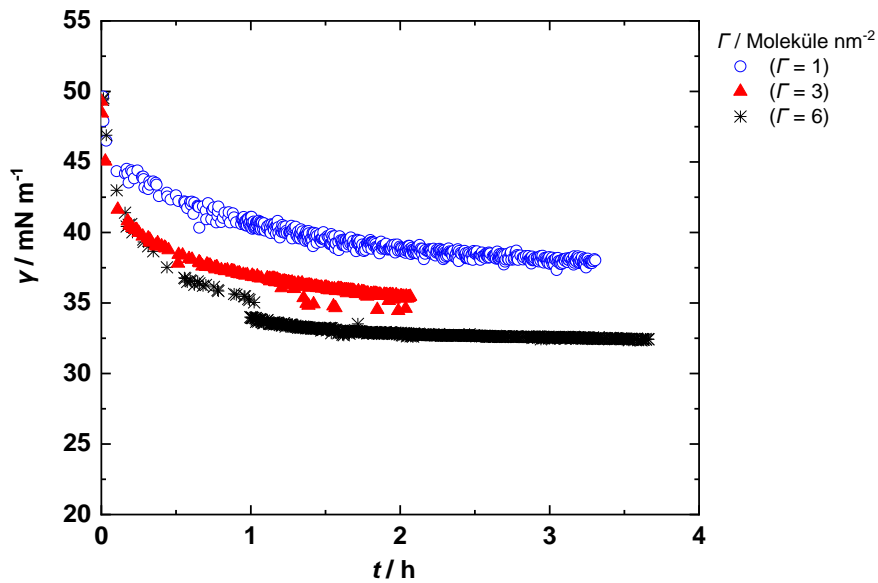


Abbildung 78: Die dynamische Grenzflächenspannung γ als Funktion der Reaktionsgeschwindigkeit t bei unterschiedlichen Grenzflächenkonzentrationen von PhTS an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzphase.

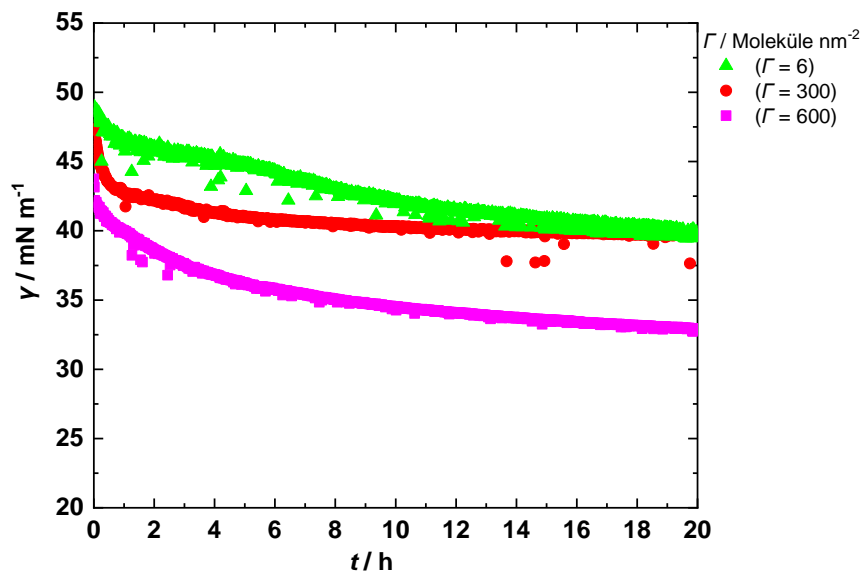


Abbildung 79: Die dynamische Grenzflächenspannung γ als Funktion der Reaktionsgeschwindigkeit t bei unterschiedlichen ODMS-Konzentrationen und einem pH-Wert von 2 an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzphase.

Abbildung 79 zeigt die ermittelten Grenzflächenspannungswerte in Abhängigkeit der Zeit für die Wasser/*n*-Dodecan-Grenzphase bei unterschiedlichen ODMS-Konzentrationen. Der Wasserphase wurde Salzsäure zugesetzt und ein pH-Wert von zwei eingestellt. Die Abnahme der Grenzflächenspannung ist trotz Katalyse geringer als bei den bisher diskutierten Silanen. Für 6 Moleküle/nm² ist die Grenzflächenspannung nach 15 Std. auf 42 mN/m abgefallen. Ein Gleichgewicht wurde noch nicht erreicht. Zum Vergleich wurde eine hohe Konzentration von 600 Molekülen/nm² eingesetzt. Auch bei dieser hohen Konzentration und einer Reaktionsdauer von 20 Std. sinkt die Grenzflächenspannung nur auf 33 mN/m.

Anhand der *Pendant-Drop*-Messungen konnte gezeigt werden, dass die 2D-Mikrogele an der Grenzfläche adsorbieren und die Grenzflächenspannung deutlich herabsenken. Die Grenzflächenspannung für eine Monomerkonzentration von 1 Molekül/nm², im sogenannten Mikrogelbereich, sinkt bei allen Silanen auf ca. 40 mN/m. Dabei zeigen die Graphen, dass lange Zeitskalen bis zum Erreichen eines Gleichgewichts erforderlich sind. Die Abnahme der Grenzflächenspannung ist ebenfalls ein Indiz für die Existenz und die Stabilität der Mikrogele unterhalb des Schwellenwertbereichs.

4.3 Mikroskopische Untersuchungen der 2D-Mikrogele

Nachdem der Konzentrationsbereich, in dem die 2D-Mikrogele zu erwarten sind, bestimmt wurde, erfolgten die mikroskopischen Untersuchungen. Die Ergebnisse werden in diesem Kapitel dargestellt und diskutiert. Es werden insbesondere die Ergebnisse der BAM-Aufnahmen vorgestellt. Diese werden mit den Aufnahmen der Lichtmikroskopie, der Elektronenmikroskopie und der Atomkraftmikroskopie verglichen.

Die Untersuchungen wurden an der Wasser/Luft- und an der Wasser/Öl-Grenzphase durchgeführt. Die Mikrogele wurden, wie bereits in Kapitel „Methoden und experimentelle Durchführung“ ausführlich beschrieben, an den entsprechenden Grenzphasen hergestellt. Es wurde der Einfluss der Monomerkonzentration der Silane und der Einfluss verschiedener Lösungsmittel untersucht. Die BAM-Aufnahmen erfolgten auf einer Wasseroberfläche ohne Kompression und auf der Wasseroberfläche einer Langmuir-Filmwaage während Kompression des Oberflächenfilms.

4.3.1 Einfluss der Monomerkonzentration

Wasser/Luft-Grenzphase

Für die Untersuchungen an der Wasser/Luft-Grenzfläche wurden die Silane in Chloroform gelöst und auf die Wasseroberfläche in einer Glasschale gespreitet. Charakteristische BAM-Aufnahmen von OTS auf der Wasseroberfläche oberhalb und unterhalb der Schwellenkonzentration sind in Abbildung 80 dargestellt.

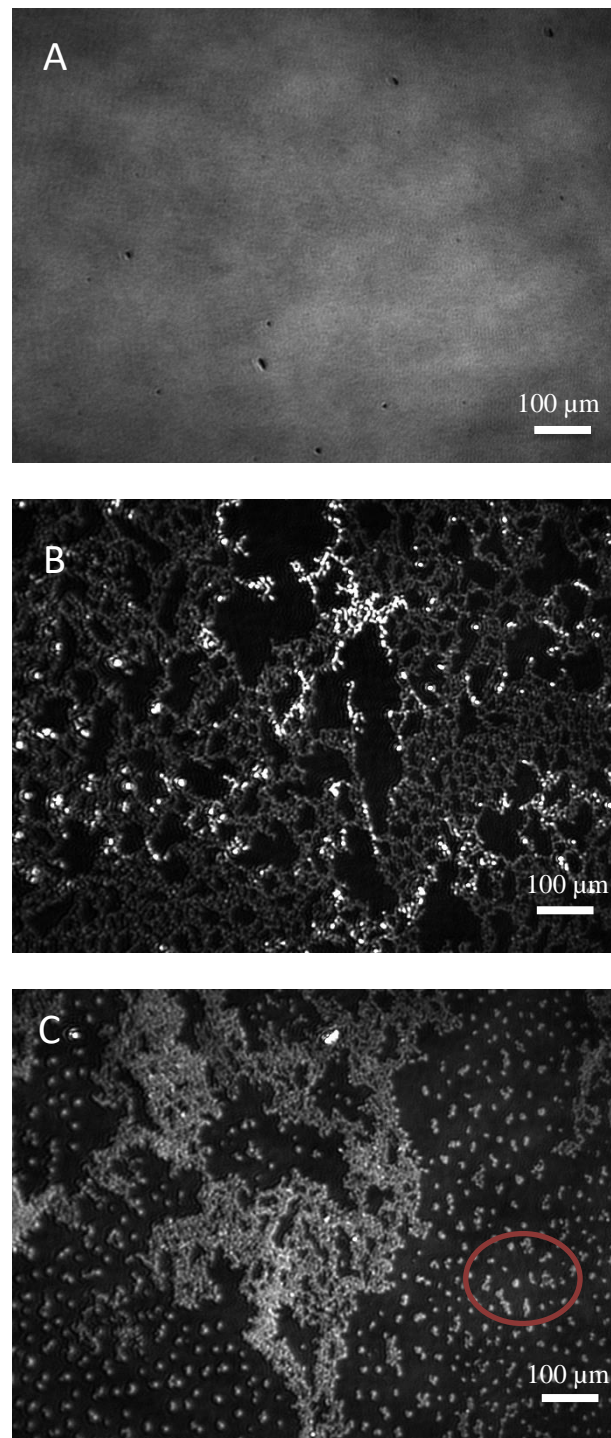


Abbildung 80: BAM-Aufnahmen von *n*-Octadecyltrichlorosilan an der Wasser/Luft(Chloroform)-Grenzphase bei verschiedenen Grenzflächenkonzentrationen. **A)** Oberhalb der Schwellenkonzentration ($\Gamma = 6$ Moleküle/nm²): Bildung eines geschlossenen Netzwerkes **B)** 3 Moleküle/nm² **C)** Mikrogelbereich (1 Molekül/nm²).

Bei einer Grenzflächenkonzentration oberhalb der Schwellenkonzentration (6 Moleküle/nm^2) ist nach den Ergebnissen der scherrheologischen Messungen ein geschlossenes Netzwerk an der Grenzfläche zu erwarten, wie auf dem Bildausschnitt A beobachtet werden kann. Der entstandene Film sollte sich im Gel-Zustand befinden. Die hellen Bereiche in den Aufnahmen zeigen die belegte Wasseroberfläche, während die unbelegte Wasseroberfläche schwarz erscheint. Die Dicke des Filmes kann über die Helligkeit eingeschätzt werden. Die Bilder werden dafür stets bei gleicher Einstellung der Helligkeit am Mikroskop (*exposure*-Einstellung) gemessen. Wie zu erwarten, ist die Wasseroberfläche nahezu komplett mit einem ultradünnen Film bzw. einer Grenzflächenmembran belegt. Nur einzelne kleine dunkle Löcher sind zu erkennen. Bei Erniedrigung der Grenzflächenkonzentration auf 3 Moleküle/nm^2 ist kein geschlossener Film mehr zu beobachten. Ein charakteristisches Bild ist in Abbildung 80 (Bild B) dargestellt. Die Membran befindet sich im Sol-Zustand. Zu beobachten sind einzelne endliche Cluster, die untereinander verknüpft sind. Die großen schwarzen Bereiche repräsentieren die unbelegte Wasseroberfläche. Die hellen Strukturen scheinen sehr dicht gepackt zu sein, was an dem starken Kontrast der hellen und dunklen Bereiche zu erkennen ist. Die Konstellation erinnert an eine Schaumstruktur, die möglicherweise durch die Verdampfung des Lösungsmittels entsteht. Das Spreitungshilfsmittel nimmt kurz vor dem Verdampfen eine solche zweidimensionale Schaumstruktur ein. Dadurch halten sich die Moleküle bevorzugt an den Rändern auf. Unterhalb der Schwellenkonzentration, bei einer Grenzflächenkonzentration von 1 Molekül/nm^2 , sind selbstähnliche kleine Scheibchen zu beobachten, die sich zu fraktalartigen Mikrogelen (2D-Mikrogelen) zusammenlagern (Bilder C). Die Fraktale sind alle unterschiedlich groß, da die Polymerisation nicht bei allen Molekülen gleichzeitig stattfindet. Trotz unterschiedlicher Größen werden alle als 2D-Mikrogele definiert und es ist von gleichen Eigenschaften auszugehen. Die Größenbestimmung erfolgte mithilfe des Programmes *ImageJ*. Die einzelnen Fraktale, die noch keine geschlossenen Areale ausbilden, sind nach den Auswertungen aller gemessenen BAM-Bilder durchschnittlich $6\text{-}10 \mu\text{m}$ groß (vgl. Abb. 80, rote Markierung). Anhand der Helligkeit der Bilder ist davon auszugehen, dass es sich bei den Filmen und 2D-Mikrogelen um eine Monoschicht handelt. Abbildung 81 zeigt ein Lichtmikroskop-Bild der OTS-Mikrogele auf einer Wasseroberfläche. Es lassen sich keine signifikanten Unterschiede zu den BAM-Aufnahmen beobachten. Erkennbar sind Fraktale gleicher Form und Größenordnung.

Die BAM-Aufnahmen von OTS erinnern an die aus der Literatur bekannten BAM-Aufnahmen für Phosphorlipide [168]. Bei Phosphorlipiden lagern sich die Fettsäureketten hauptsächlich aufgrund von hydrophoben Wechselwirkungen zusammen. Bei den hier untersuchten OTS-Mikrogelen ist allerdings von einer permanenten Vernetzung der Monomere auszugehen. Dies lässt sich anhand der hier verwendeten Methoden nicht aufzeigen. Hinweise darauf geben die Ergebnisse zum emulsionsstabilisierenden Effekt der 2D-Mikrogele (vgl. Kapitel 4.6).

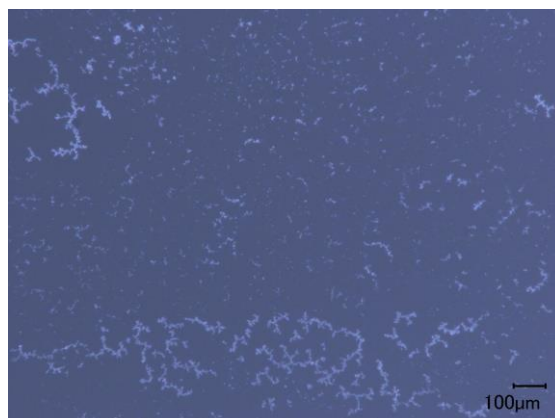


Abbildung 81: Lichtmikroskop-Bild von OTS-Mikrogelen auf der Wasseroberfläche.

In Abbildung 82 sind typische BAM-Bilder von *n*-Tetradecyltrichlorsilan auf der Wasseroberfläche oberhalb und unterhalb der Schwellenkonzentration dargestellt. Als Spreitungshilfsmittel wurde Chloroform verwendet. Bei einer Grenzflächenkonzentration oberhalb der Schwellenkonzentration (6 Moleküle/nm²) entsteht, wie zu erwarten, ein geschlossener zweidimensionaler und homogener Film (vgl. Abb. 82 A). Im Falle der Schwellenkonzentration von 3 Molekülen/nm² ist kein komplett geschlossener Film mehr zu beobachten (vgl. Abb. 82 B). Die Grenzflächenmembran weist unbedeckte Regionen auf. Es sind einzelne endliche Cluster zu erkennen, die untereinander verknüpft sind. Unterhalb der Schwellenkonzentration, im sogenannten Mikrogelbereich, sind hauptsächlich vereinzelte Regionen der Wasseroberfläche belegt. Es bilden sich fraktalartige Mikrogele, die aus selbstähnlichen kleinen Scheibchen bestehen (vgl. Bild Abb. C). Abbildung 83 zeigt die Lichtmikroskop-Aufnahmen von TTS-Mikrogelen. Die Oberflächenbelegung und die Größenordnung der Fraktale auf den Bildern zeigen keine Unterschiede zu den BAM-Bildern.

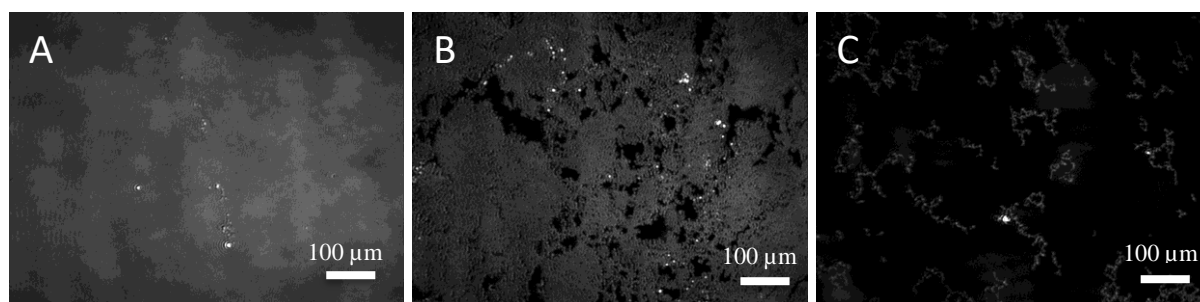


Abbildung 82: BAM-Aufnahmen von TTS an der Wasser/Luft(Chloroform)-Grenzphase bei verschiedenen Grenzflächenkonzentrationen. **A)** 6 Moleküle/nm²: Geschlossenes zweidimensionales Netzwerk. **B)** 3 Moleküle/nm²: Endliche Cluster, die vereinzelt Löcher aufweisen (dunkle Bereiche). **C)** 1 Molekül/nm² (Mikrogelbereich): Bildung der Mikrogelpartikel.

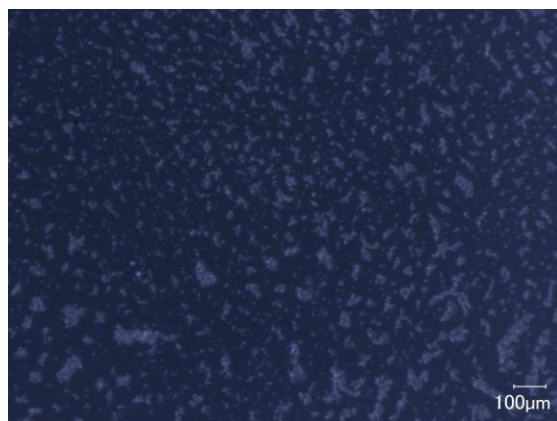


Abbildung 83: Lichtmikroskop-Bild von TTS-Mikrogelen auf der Wasseroberfläche.

Bei Verwendung von *n*-Hexan als Spreitungshilfsmittel bildeten sich oberhalb der Schwellenkonzentration ebenfalls homogene Filme, sowohl für OTS als auch für TTS. Im Mikrogelbereich zeigen sich allerdings Unterschiede in den fraktalartigen Strukturen (vgl. Abb. 84). Während sich in Chloroform hauptsächlich kleine scheibchenförmige Aggregate bildeten, sind bei Verwendung von *n*-Hexan hauptsächlich größere Areale zu sehen.

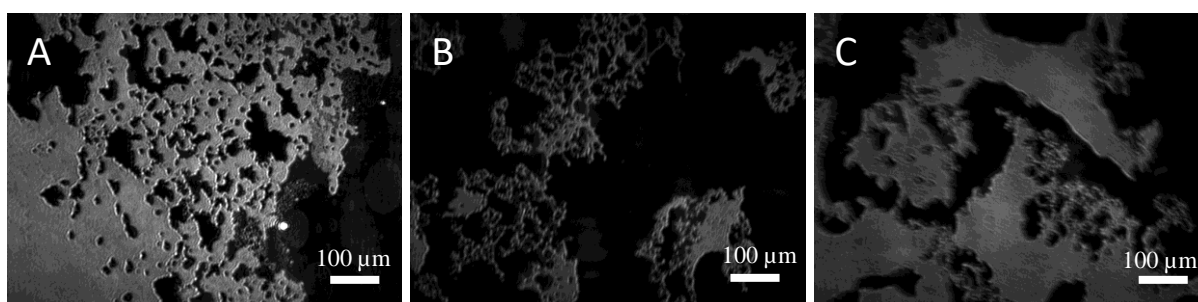


Abbildung 84: BAM-Aufnahmen an der Wasser/Luft-Grenzphase im Mikrogelbereich. Als Spreitungshilfsmittel wurde *n*-Hexan verwendet. **A)** OTS **B)** OTS (anderer Bildausschnitt) **C)** TTS.

Für beide Polyorganosiloxane konnte beobachtet werden, dass die Entstehung sehr ähnlich verläuft. Bemerkenswert ist, dass die fraktalartigen Mikrogele aus nahezu gleich großen Scheibchen bestehen, die sich zu größeren Aggregaten zusammenlagern (vgl. Abb. 80). Die Entstehung der Fraktale aus kleinen Scheibchen lässt sich anhand von Video-Aufnahmen besser beobachten. Eine mögliche Erklärung ist, dass beim Verdunsten des Spreitungshilfsmittels „Öl-Tröpfchen“ entstehen. Diese „Öl-Tröpfchen“ könnten sich in der Wasserphase lösen. Es würde somit eine Grenzflächenpolymerisation um die Tröpfchen stattfinden und sich dabei eine Membran bilden. In diesem Fall würde es sich bei den kleinen Scheibchen um kleine „Kapseln“ an der Grenzfläche handeln. Die hier zu beobachtende Bildung der zweidimensionalen, fraktalartigen Aggregate lässt sich mit Bildern aus Stauffers Perkolations-theorie vergleichen. Die Herstellung derartiger Strukturen wird von der Perkolations-theorie und entsprechenden Computersimulationen für solche makromolekularen Systeme vorhergesagt [39].

Wasser/Öl-Grenzphase

Die meisten Veröffentlichungen von Polyorganosiloxan-Netzwerken beziehen sich auf die Wasser/Luft-Grenzphase [123, 169–173]. Von besonderer Bedeutung sind die Untersuchungen der Mikrogele zwischen zwei flüssigen Phasen. Diese sind wichtig für viele mögliche Anwendungen der Janus-Partikel, wie z. B. im Rahmen dieser Arbeit als Modellsystem von Emulsionen. Für die Visualisierung der zwischen zwei Flüssigkeiten hergestellten Grenzflächenmembranen wurden die Filme bzw. Mikrogele an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzphase hergestellt und anschließend wurde das *n*-Dodecan entfernt. Charakteristische BAM-Aufnahmen von OTS auf der Wasseroberfläche sind in Abbildung 85 dargestellt. Oberhalb der Schwellenkonzentration ist die Ausbildung eines geschlossenen Filmes zu erkennen. Die einzelnen überbelichteten Punkte auf der Oberfläche sind auf Öl-Rückstände zurückzuführen. Unterhalb der Schwellenkonzentration bilden sich auf dem größten Teil der Wasseroberfläche einzelne kleine Aggregate, die hier ebenfalls aus sehr kleinen und gleichmäßigen Scheibchen bestehen. Die fraktalen Aggregate sind nach den Auswertungen aller gemessenen BAM-Bilder durchschnittlich 6-10 μm groß. Dies ist vergleichbar mit den Messungen an der Wasser/Luft-Grenzphase. An einzelnen Regionen befinden sich größere belegte Areale, die nach der Perkolations-theorie als „endliche Cluster“ bezeichnet werden können. Diese bestehen scheinbar aus den kleinen Scheibchen.

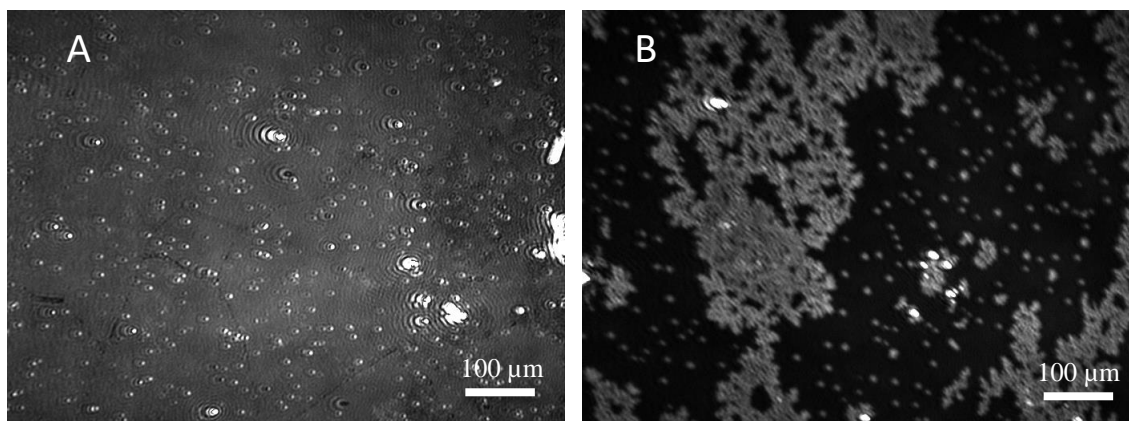


Abbildung 85: BAM-Aufnahmen von OTS auf der Wasseroberfläche. Die Synthese wurde an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzphase durchgeführt und anschließend wurde das *n*-Dodecan entfernt. **A)** Oberhalb der Schwellenkonzentration (6 Moleküle/nm^2): Geschlossenes zweidimensionales Netzwerk. **B)** Mikrogelbereich (1 Molekül/nm^2): Entstehung von „endlichen Clustern“.

TTS bildet unterhalb der Schwellenkonzentration ebenfalls 2D-Mikrogele an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzphase. Während TTS an der Wasser/Luft-Grenzphase größere Areale ausbildet, entstehen zwischen der Wasser/Öl-Grenzphase hauptsächlich kleinere Mikrogelpartikel (vgl. Abb. 86, A) und nur vereinzelt größere Areale (vgl. Abb.86, B). Es ist hier ebenfalls zu beobachten, dass diese aus Scheibchen bestehen. Nach den Auswertungen der BAM-Bilder lässt sich die Größe der kleinsten Mikrogele, die nicht zu größeren Arealen vernetzt sind, auf ca. 10 μm einschätzen.

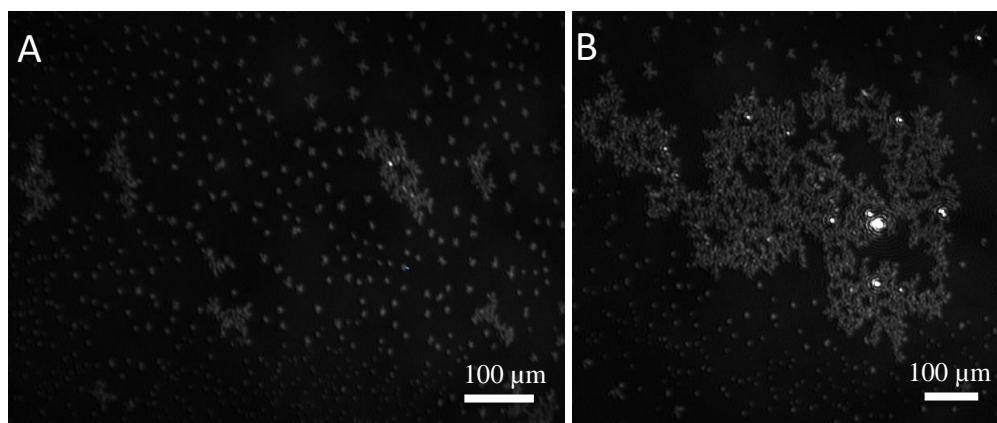


Abbildung 86: BAM-Aufnahmen von TTS im Mikrogelbereich (1 Molekül/nm^2) auf der Wasseroberfläche. Die Synthese wurde an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzphase durchgeführt und anschließend wurde das *n*-Dodecan entfernt.

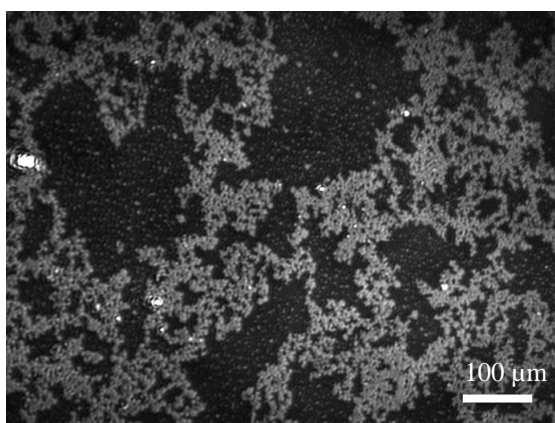


Abbildung 87: BAM-Aufnahme von OTS-Mikrogelen auf der Wasseroberfläche. Die Synthese wurde an der Grenzphase zwischen Wasser und einem Gemisch aus *p*-Xylol und 1,2,4-Trichlorbenzol durchgeführt. Anschließend wurde die Ölphase entfernt.

Für einige Messungen wurde die Synthese der OTS-Mikrogele zwischen der Wasserphase und einem Gemisch aus *p*-Xylol und 1,2,4-Trichlorbenzol als Ölphase durchgeführt. Es wurde daher überprüft, ob die in *n*-Dodecan beschriebene Konzentrationsabhängigkeit für *p*-Xylol und 1,2,4-Trichlorbenzol übereinstimmt. Im Mikrogelbereich zeigen die Aufnahmen in beiden Ölphasen vergleichbares Verhalten (vgl. Abb.87). Bemerkenswert ist, dass auch hier gleiche fraktalartige Strukturen zu beobachten sind, die sich aus gleichmäßig kleinen Scheibchen bilden.

Zusammenfassend belegen die BAM-Aufnahmen, dass es keine signifikanten Unterschiede zwischen der konzentrationsabhängigen Netzwerkbildung an der Wasser/Öl-Grenzphase und der Wasser/Luft-Grenzphase gibt. Dies ist ein entscheidender Vorteil, da somit Messmethoden sowohl an der Wasser/Öl- als auch an der Wasser/Luft-Grenzphase durchgeführt und verglichen werden können. Unterhalb des Mikrogelbereichs ist zu erkennen, dass die Aggregate auch an der Wasser/Öl-Grenzphase aus selbstähnlichen kleinen Scheibchen bestehen. Dies kann bei fast allen Silanen beobachtet werden. Hierbei ist es interessant zu verstehen, wie die fraktalen Aggregate entstehen und welcher Mechanismus dafür sorgt, dass alle eine nahezu gleiche Größe haben. Ein möglicher Erklärungsansatz ist, dass es sich vermutlich um Transportphänomene handelt. Aus der Literatur ist bekannt, dass sich langkettige Paraffinöle nur in sehr kleinen Konzentrationen in Wasser lösen, während sich hingegen Wasser in Ölen offenbar in viel höheren Konzentrationen von einigen mmol/l löst (s. Berechnungen, Anhang 5) [174–176]. Dabei tritt der Effekt auf, dass mit steigender Kettenlänge der Paraffinöle auch der Wassergehalt leicht ansteigt. Da hier mit sehr kleinen Silan-Konzentrationen von 0,1 mmol/l und kleiner gearbeitet wird, sind vermutlich ausreichend viele Wassermoleküle für die Polymerisation auch in der Ölphase vorhanden. Dies würde bedeuten, dass Polymerisation und Vernetzung wahrscheinlich in der Ölphase stattfinden. Es besteht somit die Vermutung, dass Wasser ins Öl diffundiert, wobei das Tröpfchen direkt mit OTS-Molekülen umhüllt wird. Daraus kann die Annahme aufgestellt werden, dass es sich bei den kleinen Scheibchen um Kapseln handelt. Diese könnten sich an der Grenzfläche verzerren und somit für eine ideale Benetzung beider Phasen sorgen.

4.3.2 Kompressionsisothermen der Mikrogelschichten

Ergänzend zu den BAM-Bildern wurden Π/A -Isothermen der Oberflächenfilme mithilfe der Langmuir-Filmwaage aufgenommen. Die Versuche erfolgten an der Wasser/Luft-Grenzphase. Anders als bei den bereits diskutierten Ergebnissen erfolgte die Versuchsdurchführung hierbei nicht in einer Schale, sondern auf einem Trog. Die verwendete Filmwaage hatte eine Gesamtfläche von 783 cm³ und im komprimierten Zustand eine Fläche von 265 cm².

Es wurde die Grenzflächenkonzentration auf die Trogfläche im komprimierten Zustand von 265 cm^2 bezogen. Es ist hierbei interessant zu sehen, was bei Kompression der hergestellten Mikrogele passiert. Die Untersuchungen anhand der Kompressionsisothermen und der BAM-Aufnahmen erfolgten für OTS-Mikrogelschichten und eine Reihe weiterer Silane. In diesem Kapitel wird die Mikrogelbildung verschiedener Monomere verglichen.

4.3.2.1 *n*-Octadecyltrichlorsilan (OTS)

Trogfläche im komprimierten Zustand

In Abbildung 88 sind die Kompressionsisothermen von OTS bei einer Grenzflächenkonzentration von 3 Molekülen/nm^2 und 1 Molekül/nm^2 (Mikrogelbereich) dargestellt.

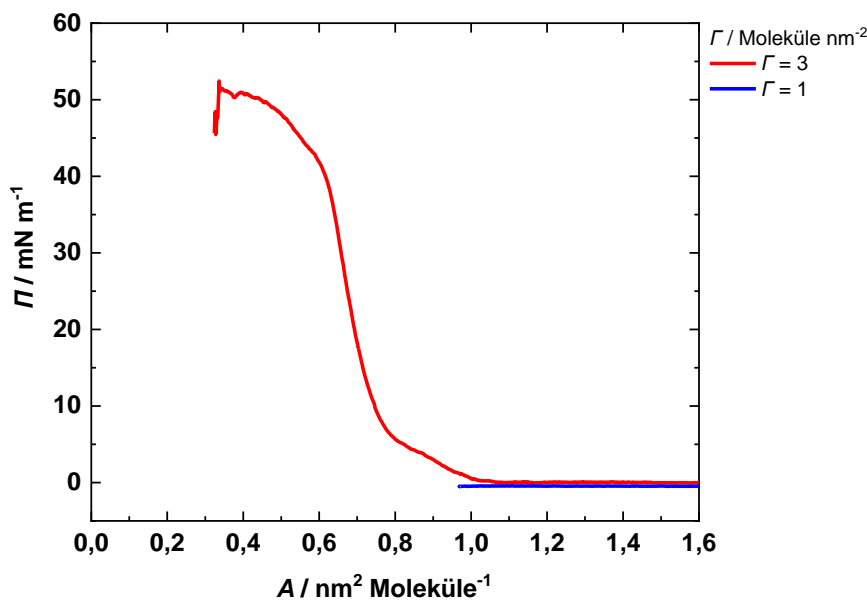


Abbildung 88: Kompressionsisothermen von OTS bei zwei verschiedenen Grenzflächenkonzentrationen. Die Grenzflächenkonzentration bezieht sich auf die Trogfläche im komprimierten Zustand. Aufgetragen ist der Oberflächendruck Π als Funktion der molekularen Fläche A .

Bei einer Grenzflächenkonzentration im Mikrogelbereich wird kein Druckanstieg beobachtet. Es können somit keine sicheren Aussagen über mögliche Phasenübergänge gemacht werden. Während der Kompression wurde die Entstehung der Mikrogele auf der Wasseroberfläche mithilfe des BAM visualisiert. Zu Beginn der Messung war eine starke Dynamik der Aggregate zu beobachten. Es war somit nicht möglich, vor dem Erreichen eines Kompressionsmaximums Aufnahmen zu machen. Am Kompressionsmaximum war die Beweglichkeit der Aggregate geringer.

Aufgrund der geringeren Beweglichkeit, des erhöhten Reflexionsvermögens und der gebildeten Strukturen kann das Kompressionsmaximum als fest-kondensierte Phase interpretiert werden. In Abbildung 89 sind typische Aufnahmen dargestellt. Diese weisen keine signifikanten Unterschiede zu den Aufnahmen auf, die in einer Glasschale ohne Kompression erfolgten. Für eine Grenzflächenkonzentration von 3 Molekülen/nm² wird ab einem Platzbedarf von 1 nm²/Molekül ein Druckanstieg beobachtet. Dieser „Lift-Off“-Bereich ist auf ein Zusammenschieben der Moleküle im flüssig-expandierten Zustand zurückzuführen. Bei einer Fläche von 0,6 nm²/Molekül ist ein Knick des Oberflächendrucks zu beobachten und ein Abflachen der Kurve zu erkennen, welches auf ein Plateau hindeutet. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass hier der Übergang in den flüssig-kondensierten Zustand erfolgt. Der Übergang kann nicht vollständig aufgelöst werden. Bei einer Fläche von 0,35 nm²/Molekül und einem Oberflächendruck von 50 mN/m ist der Filmkollaps zu beobachten. Dieser Wert ist größer als für eine R-Si-Gruppe in einer dicht gepackten Monoschicht. Laut Wassermann et al. sollte der Flächenbedarf einer RSi-Gruppe im festen Zustand bei $(0,21 \pm 0,03)$ nm² liegen [124]. Die BAM-Bilder (vgl. Abb. 89 Bild B) zeigen, dass es sich am Kompressionsmaximum um fest-kondensierte Aggregate handelt.

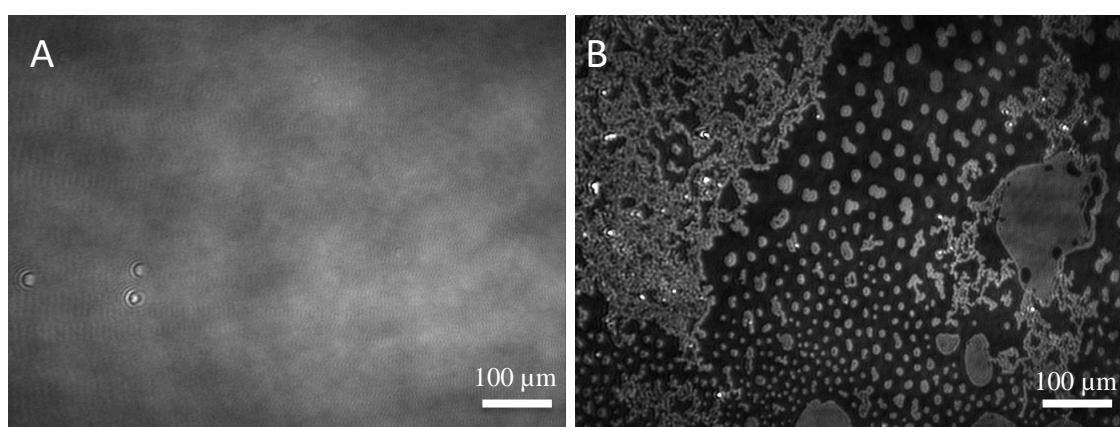


Abbildung 89: BAM-Aufnahmen von OTS auf der Langmuir-Trog-Wasseroberfläche (Wasser/Luft-Grenzphase) beim Kompressionsmaximum. **A)** Oberhalb der Schwellenkonzentration: Geschlossenes zweidimensionales Netzwerk. **B)** Mikrogelbereich (1 Moleküle/nm²): Entstehung von endlichen Clustern mit unterschiedlich großen Bereichen.

4.3.2.2 *n*-Octadecyltrimethoxysilan (ODMS)

Abbildung 90 zeigt die Kompressionsisothermen von ODMS bei zwei verschiedenen Grenzflächenkonzentrationen. Im Vergleich zu den OTS-Isothermen sind hier markante Übergänge zu erkennen. Diese weisen, in Kombination mit den in den BAM-Aufnahmen zu beobachtenden hellen Aggregaten, auf mögliche Phasenübergänge hin.

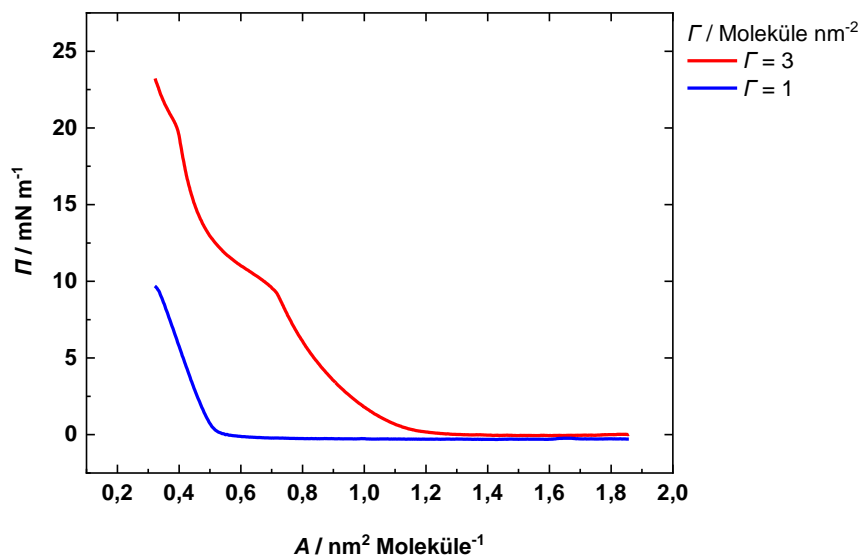


Abbildung 90: Kompressionsisothermen von ODMS bei zwei verschiedenen Grenzflächenkonzentrationen. Die Grenzflächenkonzentration bezieht sich dabei auf die Trogfläche im komprimierten Zustand. Aufgetragen ist der Oberflächendruck Π als Funktion der molekularen Fläche A .

Mit einer Grenzflächenkonzentration von $1 \text{ Molek\"u}l/\text{nm}^2$ wird ein Druckanstieg ab $0,5 \text{ nm}^2/\text{Molek\"u}l$ beobachtet. Dies weist auf den flüssig-expandierten Zustand hin. Ab einem Platzbedarf von $0,3 \text{ nm}^2/\text{Molek\"u}l$ ist ein weiterer Knick der Kurve zu erkennen und es wird ein Abflachen der Kurve vermutet. Ab diesem Zeitpunkt kommt es zu den ersten Beobachtungen von helleren Strukturen in den BAM-Aufnahmen (vgl. Abb. 91). Die Bildung der Strukturen würde, neben einem Absinken der Isotherme, auf einen Phasenübergang in den fest-kondensierten Zustand deuten. Bei einer Grenzflächenkonzentration von $3 \text{ Molek\"u}l/\text{nm}^2$ ist ein Druckanstieg ab $1,3 \text{ nm}^2/\text{Molek\"u}l$ zu sehen. Mit zunehmender Kompression kommt es zu einem Anstieg des Oberflächendruckes, wobei drei markante Stellen vorhanden sind. Diese sind Indizien für Phasenübergänge. Bei $0,7 \text{ nm}^2/\text{Molek\"u}l$ kommt es zum Abflachen der Isotherme. Dies und die visualisierten Strukturen in den BAM-Aufnahmen deuten auf einen Phasenübergang in den fest-kondensierten Zustand. Bei $0,4 \text{ nm}^2/\text{Molek\"u}l$ wird ein weiteres Plateau angedeutet. Wie schon erwähnt, sollte jedoch der Flächenbedarf einer RSi-Gruppe im festen Zustand bei $(0,21 \pm 0,03) \text{ nm}^2$ liegen [124].

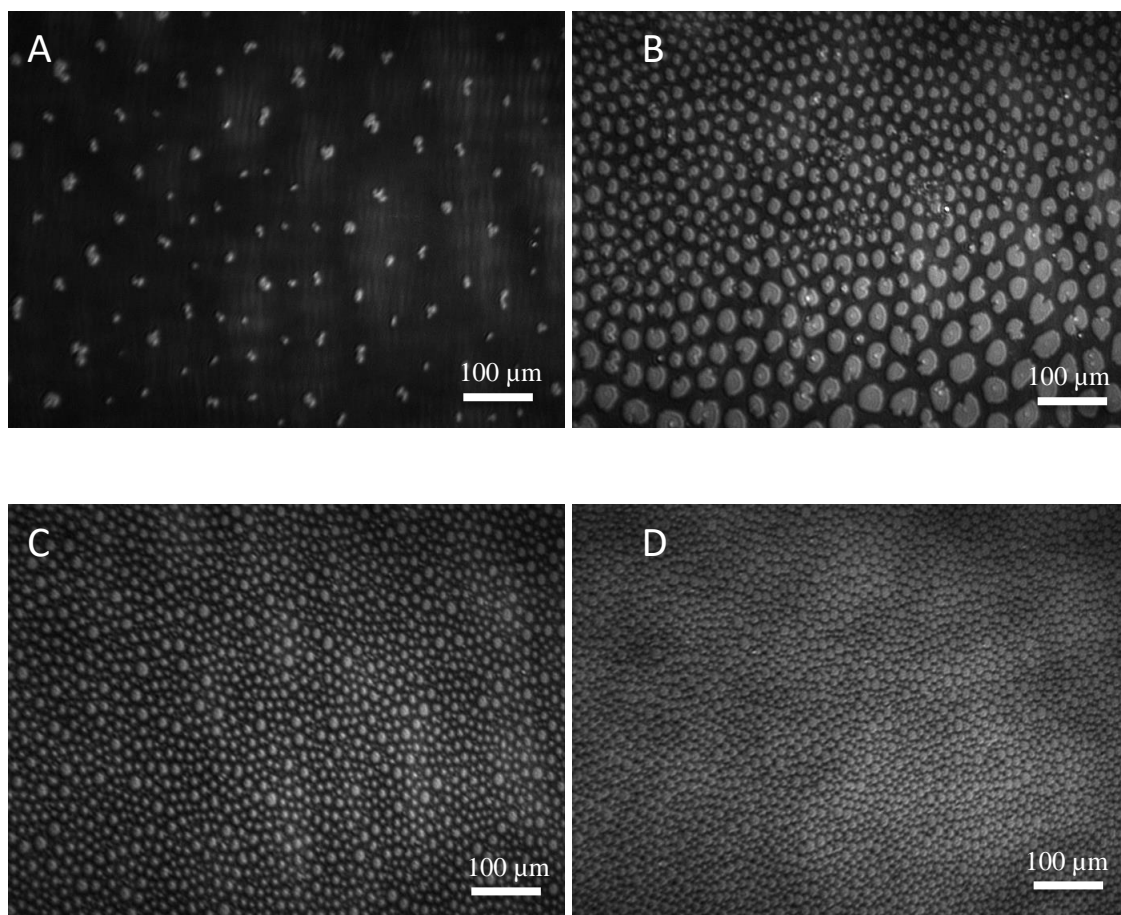


Abbildung 91: BAM-Aufnahmen von ODMS-Mikrogelen auf der Langmuir-Trog-Wasseroberfläche (Wasser/Luft-Grenzphase) beim Kompressionsmaximum. Die eingesetzte Grenzflächenkonzentration bezieht sich auf die Trog-Fläche im komprimierten Zustand. **A)** 0,5 Moleküle/nm² **B)** 1 Molekül/nm² **C)** 6 Moleküle/nm² **D)** 10 Moleküle/nm².

Die BAM-Aufnahmen für ODMS zeigen für eine sehr kleine Grenzflächenkonzentration von 1 Molekül/nm² ähnliche fraktale Strukturen wie für OTS (vgl. Abb. 91, Bild A, B). Die durchschnittliche Größe der Aggregate liegt dabei in der gleichen Größenordnung. Auffällig ist hier, dass die Aggregate alle eine nahezu gleiche und runde Form aufweisen.

Wie bereits bei den OTS-Aufnahmen erwähnt, zeigt sich bei den hier untersuchten Strukturen eine Ähnlichkeit zu den Strukturen, die Lipide an der Grenzphase bilden. Die Strukturen der ODMS-Mikrogele zeigen eine große Ähnlichkeit zu den aus der Literatur bekannten BAM-Aufnahmen von DPPC [168].

Die ODMS-Mikrogele weisen kaum Vernetzungen untereinander auf, wie dies bei OTS-Mikrogelen der Fall ist. Beim Vergleich beider Aufnahmen kann man erkennen, dass die mit einer eingesetzten Grenzflächenkonzentration von 1 Molekül/nm² gebildeten Mikrogele deutlich größer sind als die mit einer eingesetzten Grenzflächenkonzentration von 0,5 Molekülen/nm² (vgl. Abb. 91, Bild A und B).

Bei höheren eingesetzten Monomerkonzentrationen sind ebenfalls selbstähnliche runde Aggregate zu beobachten. Es ist eine deutlich dichtere Oberflächenbelegung der Mikrogele zu erkennen als bei geringeren Konzentrationen. Bei einer Grenzflächenkonzentration von 10 Molekülen/nm² ist die Oberfläche so dicht, dass kaum noch schwarze unbelegte Fläche zu sehen ist (vgl. Abb. 91, Bild C). Der Oberflächenfilm besteht aus selbstähnlichen runden Aggregaten, die untereinander verknüpft sind. Ob die Aggregate nur sehr dicht beieinanderliegen oder untereinander vernetzt sind, kann nicht belegt werden. Es hat sich aber kein komplett geschlossenes Netzwerk gebildet.

Abbildung 92 zeigt BAM-Aufnahmen von ODMS bei einer Grenzflächenkonzentration von 1 Molekül/nm² auf der Wasseroberfläche einer Glasschale (Wasser/Luft-Grenzphase) ohne Kompression. Die Bilder A und B zeigen zwei verschiedene Ausschnitte der belegten Wasseroberfläche. Die Mikrogele sind kaum zu unterscheiden von den OTS-Mikrogelen. Auffällig ist, dass in dem Bildausschnitt auf einer Seite unterschiedlich große fraktalartige Strukturen vorliegen, auf der anderen Seite nahezu nur gleichmäßige runde Aggregate vorhanden sind.

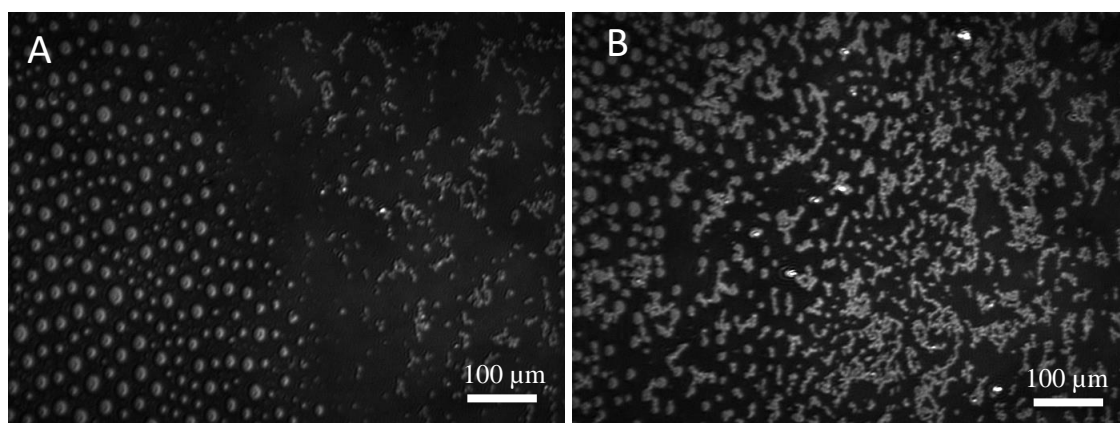


Abbildung 92: BAM-Aufnahmen von ODMS-Mikrogelen auf der Wasseroberfläche (Wasser/Luft-Grenzphase) ohne Kompression. Es wurde eine Grenzflächenkonzentration von 1 Molekül/nm² eingesetzt.

ODMS an der Wasser/Öl-Grenzfläche

Weiterhin wurde das ODMS an der Wasser/Öl-Grenzphase untersucht. Diese Versuche wurden, wie bereits im „Experimentellen Teil“ beschrieben, in einer Glasschale hergestellt. Es erfolgte dabei keine Kompression der Oberflächenfilme. Die Mikrogele wurden an der Grenzfläche zwischen Wasser und *n*-Dodecan hergestellt. Nach abgeschlossener Polymerisation der Monomere wurde das *n*-Dodecan entfernt und die Oberfläche mittels BAM beobachtet. Ohne Zusatz von Salzsäure in der Wasserphase konnte auch nach einer Reaktionszeit von 24 Std. und einer Erhöhung der Grenzflächenkonzentration bis 60 Moleküle/nm² nur schwarze unbelegte Wasseroberfläche beobachtet werden.

Bei Zusatz von Salzsäure ($\text{pH} = 2$) konnten bereits bei einer Grenzflächenkonzentration von 2 Molekülen/nm^2 und einer Reaktionszeit von 3 Std. Mikrogele auf der Wasseroberfläche beobachtet werden (vgl. Abb. 93). Es handelt sich auch hier um runde Partikel ungefähr gleicher Größe von einigen μm . Im Vergleich zu den Aufnahmen an der Wasser/Luft-Grenzphase ist die Oberfläche weniger belegt. Die Helligkeit der Aufnahmen deutet darauf hin, dass es sich um zweidimensionale Mikrogele im kondensierten Zustand handelt. Die sehr hellen Bereiche auf den Aufnahmen sind auf Lösungsmittelrückstände zurückzuführen.

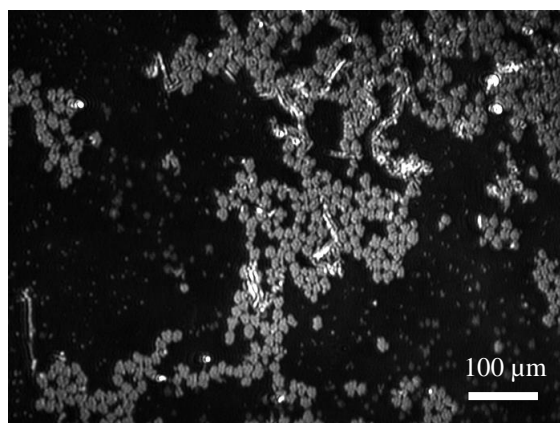


Abbildung 93: BAM-Aufnahme von ODMS-Mikrogelen, die an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzphase ($\text{pH} = 2$) hergestellt worden sind.

Erst bei Verwendung einer Grenzflächenkonzentration von $60 \text{ Molekülen/nm}^2$ und einem $\text{pH} = 2$ konnte ein zweidimensionales Netzwerk an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzphase beobachtet werden (vgl. Abb. 94). Die Ölphase wurde nach 24 Std. entfernt. Nach wie viel Stunden genau sich das Netzwerk gebildet hat, kann nicht sicher bestimmt werden, da die Oberfläche erst nach der Entfernung der Ölphase beobachtet werden konnte. Das Netzwerk weist über die ganze Fläche kleine Löcher auf. Der gesamte Bildausschnitt zeigt aber einen optisch homogenen ultradünnen Film. Vermutlich würde sich bei längerer Reaktionszeit oder Erhöhung der Grenzflächenkonzentration ein komplett geschlossenes Netzwerk, wie bei OTS zu beobachten, ausbilden. In der Literatur wird angegeben, dass ODMS nicht an der Wasser/Öl-Grenzphase polymerisiert [165, 166]. Es kann aber gezeigt werden, dass ODMS unter den hier durchgeführten Bedingungen an der Wasser/Öl-Grenzphase polymerisiert.

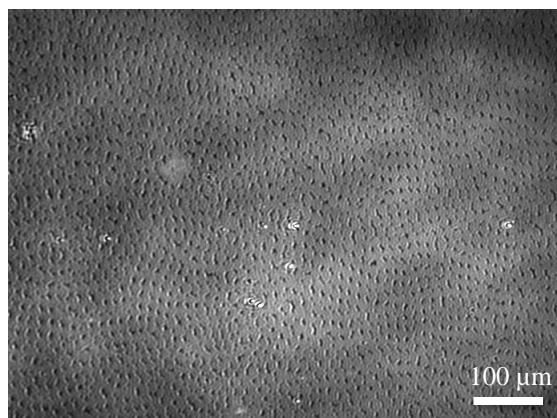


Abbildung 94: BAM-Aufnahme von einem ODMS-Oberflächenfilm, der an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzphase hergestellt worden ist. Die Synthese wurde bei einer Grenzflächenkonzentration von 60 Molekülen/nm² und einem pH = 2 durchgeführt.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse, dass ODMS verschiedene Formen von Aggregaten ausbildet. Linden et al. zeigten mittels fluoreszenzmikroskopischer Beobachtungen ebenfalls auffallende Unterschiede der Strukturen, abhängig vom pH-Wert. Während z. B. zwischen einem pH = 4 und pH = 7 sternförmige Aggregate beobachtet wurden, waren es bei pH = 12 deutlich kleinere und überwiegend zirkulare Aggregate [177]. Unterschiede in der Form der Aggregate ließen sich hier auch in der neutralen Wasserphase beobachten. Weiterhin kann bei Erhöhung der eingesetzten Monomerkonzentration eine dichtere Oberfläche hergestellt werden. Es kann somit die Oberfläche mittels der Konzentration gut optimiert und kontrolliert werden. Allerdings ist dies nur an der Wasser/Luft-Grenzfläche möglich. Interessanter für die Anwendung, wie z. B. als Modellsystem für Emulsionen, ist die Grenzfläche zwischen zwei flüssigen Phasen. An der Grenzphase zwischen Öl und Wasser ist die Reaktion für die Herstellung von Emulsionen nur bedingt geeignet.

4.3.2.3 *n*-Hexadecyltrichlorsilan (HDTs)

In Abbildung 95 sind die Kompressionsisothermen von HDTs bei zwei verschiedenen Grenzflächenkonzentrationen dargestellt. Die Grenzflächenkonzentration bezieht sich dabei auf die Trogfläche im komprimierten Zustand.

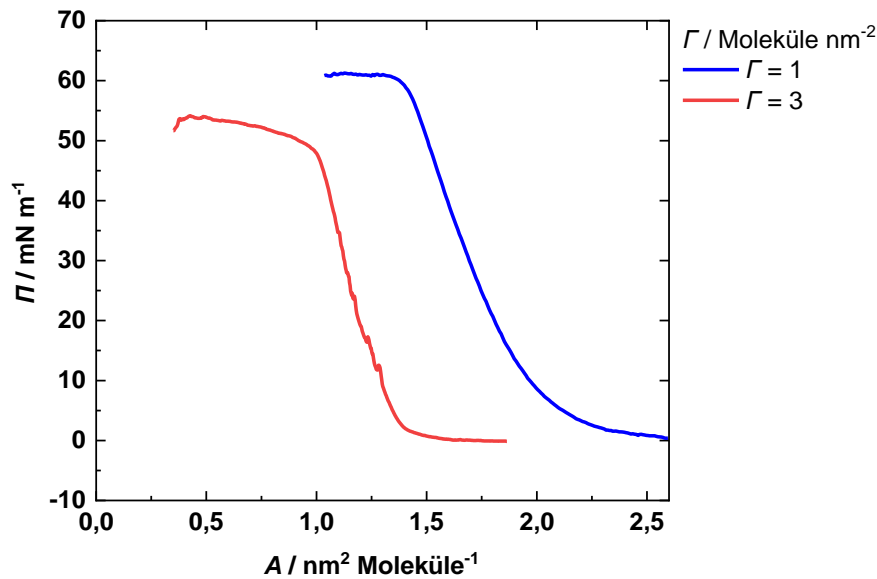


Abbildung 95: Kompressionsisothermen von HDTS bei zwei verschiedenen Grenzflächenkonzentrationen (bezieht sich dabei auf die Trogfläche im komprimierten Zustand). Aufgetragen ist der Oberflächendruck Π als Funktion der molekularen Fläche A .

Während bei OTS im Mikrogelbereich kein Druckanstieg beobachtet werden konnte, ist hier ab $2,3 \text{ nm}^2/\text{Molekül}$ ein Druckanstieg der Isotherme zu sehen und deutet somit auf den flüssigexpandierten Zustand hin. Ab einer Fläche von $1,5 \text{ nm}^2/\text{Molekül}$ ist ein weiterer Knick und die Bildung eines Plateaus zu beobachten. Das Plateau und die an diesem Punkt aufgenommenen Mikrogele deuten hier auf den Übergang in den fest-kondensierten Zustand (vgl. Abb. 96). Bei einer Fläche von $1 \text{ nm}^2/\text{Molekül}$ und einem Oberflächendruck von 60 mN/m kann der Filmkollaps beobachtet werden. Für eine Grenzflächenkonzentration von 3 Molekülen/nm^2 liegt der „Lift-Off“-Bereich bei $1,3 \text{ nm}^2/\text{Molekül}$ und das Einsetzen des kondensierten Zustands bei $1 \text{ nm}^2/\text{Molekül}$. Bei einer Fläche von $0,3 \text{ nm}^2/\text{Molekül}$ und einem Oberflächendruck von 50 mN/m kann der Filmkollaps beobachtet werden. Der hohe Oberflächendruck für den Mikrogelbereich ist verwunderlich. Es ist ebenfalls verwunderlich, dass die Isothermen kaum einen Einfluss der Oberflächenkonzentration zeigen. Ein Grund für dieses nicht zu erwartende Verhalten können die im BAM für beide Konzentrationen zu beobachtenden Schaumstrukturen sein.

Abbildung 96 zeigt die BAM-Aufnahmen am Kompressionsmaximum. Die festkondensierten Domänen sind hier größer als für OTS und die anderen untersuchten Silane. Weiterhin ist eine Art Schaumstruktur zu sehen, die die einzelnen kondensierten Domänen verbindet (Bild B). Die zwischen den feststoffähnlichen Bereichen vorhandene schaumartige Struktur besteht vermutlich aus einer flüssigkondensierten und flüssigexpandierten Phase.

Rehage et al. beobachteten ähnliche zweidimensionale Schaumstrukturen für Span-65-Filme [178]. Moore et al. beobachteten derartige Strukturen im gas-flüssig-Koexistenzbereich von Stearinsäure-Monoschichten [179] und Mann et al. im Monoschichtbereich von Polydimethylsiloxan [180].

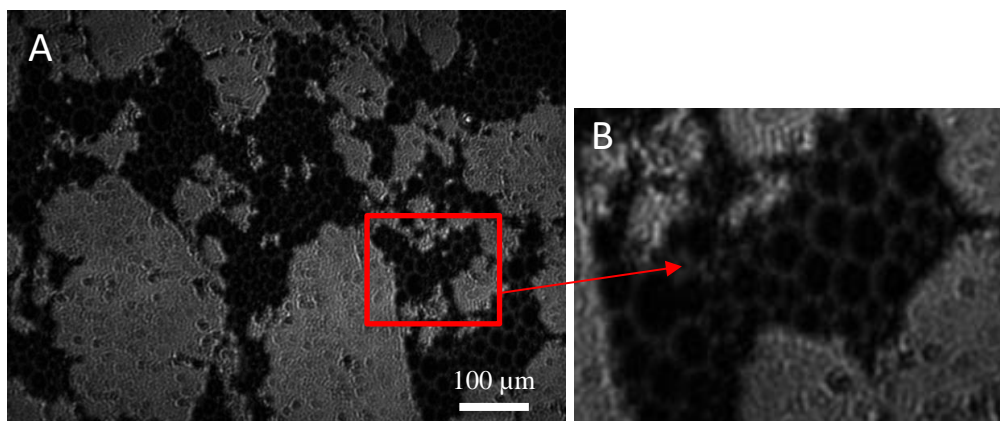


Abbildung 96: A) BAM-Aufnahme von HDTS auf der Wasseroberfläche (Wasser/Luft-Grenzphase) am Kompressionsmaximum. Es wurde eine Grenzflächenkonzentration von 1 Molekül/nm² eingesetzt.

B) Vergrößerter Ausschnitt aus Bild A.

4.3.2.4 Phenyltrichlorsilan (PhTS)

Abbildung 97 zeigt die Netzwerkbildung von PhTS im Mikrogelbereich an der Wasser/Luft-Grenzphase am Kompressionsmaximum. Die Kompressionsisothermen zeigen keine signifikanten Stellen bei einer Monomerkonzentration im Mikrogelbereich. Es wird daher auf die Diskussion der Π/A -Isothermen verzichtet. Die BAM-Aufnahmen zeigen ähnliche Mikrogele wie bei OTS. Es bildeten sich fraktalartige Strukturen.

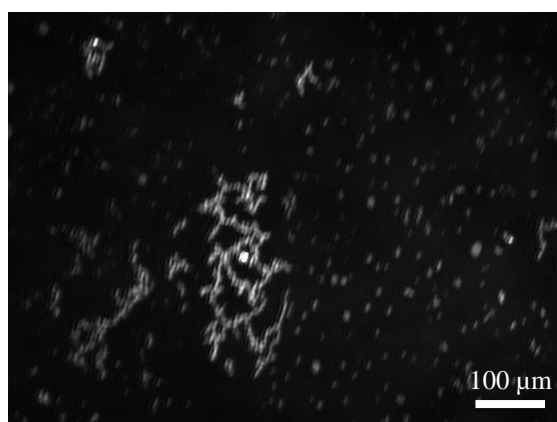


Abbildung 97: BAM-Aufnahmen von PhTS auf der Wasseroberfläche (Wasser/Luft-Grenzphase) am Kompressionsmaximum. Es wurde eine Grenzflächenkonzentration von 0,5 Molekülen/nm² eingesetzt.

Auffällig bei PhTS ist, dass sich bei Monomerkonzentrationen oberhalb des Mikrogelbereichs ein inhomogener Film bildet, der nicht mit OTS vergleichbar ist. Bei einer Grenzflächenkonzentration von 10 Molekülen/nm² ist zu erkennen, dass sich ein Film gebildet hat, und auf der Filmoberfläche befinden sich vereinzelt fraktale Strukturen (vgl. Abb. 101, Bild A). Es handelt sich dabei um einen ultradünnen Film, was an dem Reflexionsvermögen der Oberfläche zu erkennen ist. Die Helligkeit des Films unterscheidet sich nur sehr leicht von der schwarzen unbelegten Fläche (schwarze Löcher). Die fraktalartigen Strukturen auf der Filmoberfläche sind sehr hell und deuten somit auf dreidimensionale Strukturen hin. Bei weiterer Erhöhung der eingesetzten Monomerkonzentration bildet sich ebenfalls eine sehr helle Netzwerkstruktur auf einem geschlossenen Film, wie man in Abbildung 101 Bild B sehen kann. Bei dieser Aufnahme wurde die Helligkeit (*Exposure*-Einstellung) im Vergleich zu den bisherigen Aufnahmen etwas heruntergedreht, da die Strukturen aufgrund der sehr starken Reflexion nicht erkannt werden konnten. Es ist davon auszugehen, dass es sich um mehrschichtige Strukturen handelt.

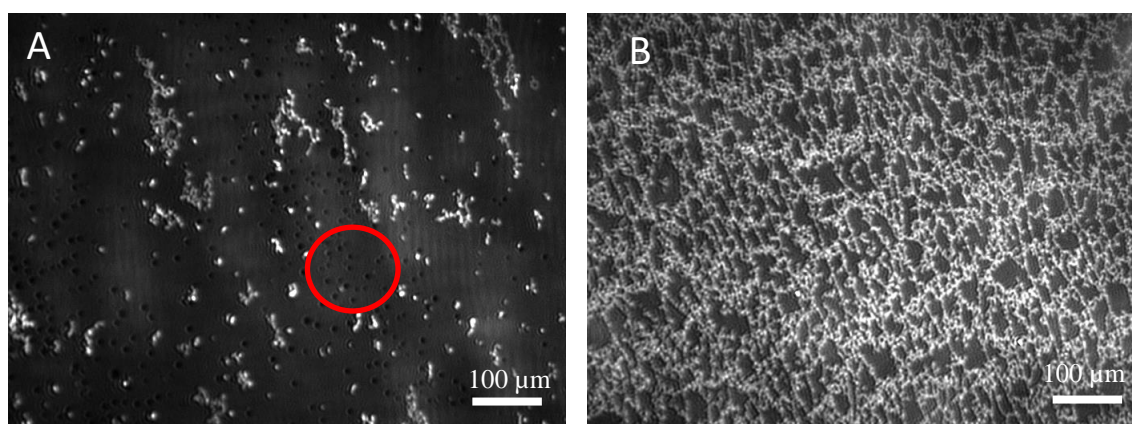


Abbildung 98: BAM-Aufnahmen von PhTS auf der Wasseroberfläche (Wasser/Luft-Grenzphase) am Kompressionsmaximum. **A)** 10 Moleküle/nm². **B)** 30 Moleküle/nm².

4.3.2.5 *n*-Octyltrichlorsilan (Octyl TS)

Weiterhin wurden Silane untersucht, die keine geschlossenen Filme ausbilden. In Abbildung 99 sind Aufnahmen von Octyl TS bei verschiedenen Konzentrationen dargestellt. Wie zu sehen ist, wird kein Film ausgebildet. Dies wird auch in der Dissertation von Cebi [181] angegeben. Hier sollte aber geklärt werden, ob das Monomer geeignet ist, 2D-Mikrogele an der Grenzfläche auszubilden. Es konnten erst ab einer Konzentration von 10 Molekülen/nm² Partikel auf der Wasseroberfläche beobachtet werden (vgl. Bild A). Aufgrund der Helligkeit handelt es sich wahrscheinlich um zweidimensionale Partikel. Die restliche Oberfläche ist allerdings kaum belegt. Es sind nur sehr wenige Partikel auf der Oberfläche zu finden. Grund dafür ist vermutlich eine geringere Grenzflächenaktivität. Bei Erhöhung der Grenzflächenkonzentration werden die Aggregate dicker (vgl. Bild B, C).

Die Oberfläche ist aber immer noch sehr wenig belegt. Aus den Bildern kann nicht geschlossen werden, ob es sich um festkondensierte oder flüssigkondensierte Domänen handelt. An der Wasser/Öl-Grenzphase konnten keine Partikel an der Grenzphase beobachtet werden. Das Silan ist daher weder geeignet um Oberflächenfilme noch 2D-Mikrogele auf der Grenzfläche zu bilden.

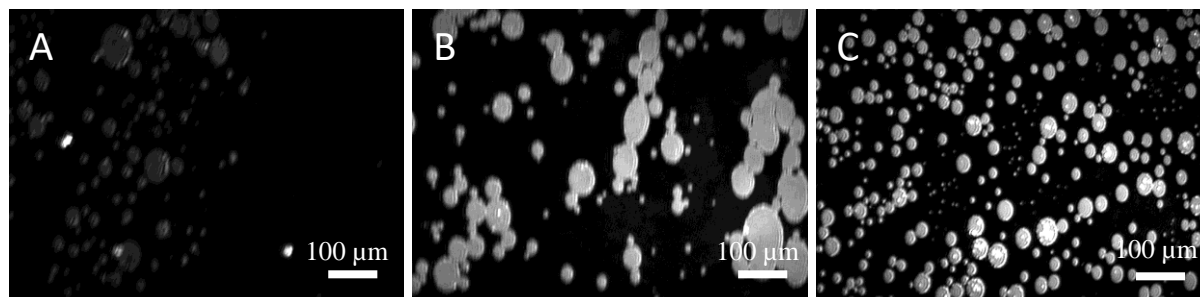


Abbildung 99: BAM-Aufnahmen von Octyl TS auf der Wasseroberfläche (Wasser/Luft-Grenzphase) am Kompressionsmaximum. **A)** 10 Moleküle/nm², **B)** 20 Moleküle/nm² **C)** 100 Moleküle/nm².

Die untersuchten Silane Methyltriethoxysilan (MTES), Propyltrimethoxysilan (PMTS) und Decyltrichlorsilan (DTS) waren ebenfalls nicht geeignet zur Synthese von 2D-Mikrogelen. DTS und PMTS zeigten wie das Octyl TS auf den Aufnahmen kaum Partikel an der Grenzphase. Die in Abbildung 100 gezeigten Bilder entsprechen nur einem sehr kleinen Oberflächenbereich. Die Partikel sind runde Aggregate und entsprechen keiner fraktalen Natur wie der des OTS. Das MTES zeigt ein spinnenartiges Netzwerk mit sehr unterschiedlicher Helligkeit. Dies weist auf eine inhomogene Oberfläche hin.

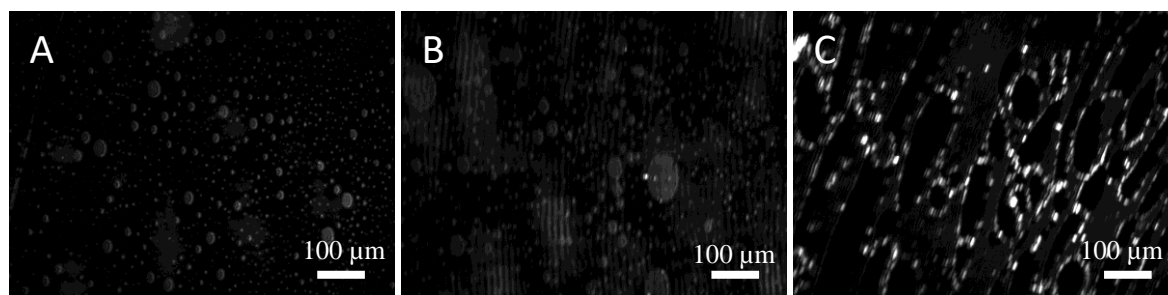


Abbildung 100: BAM-Aufnahmen auf der Wasseroberfläche (Wasser/Luft-Grenzphase) am Kompressionsmaximum. **A)** DTS (20 Moleküle/nm²), **B)** PMTS (100 Moleküle/nm²), **C)** MTES (100 Moleküle/nm²).

4.3.3 Mischfilme von 2D-Mikrogelen und Tensiden

Weiterhin wurden Mischfilme von Mikrogelen und Tensiden untersucht. Als Tenside wurden Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) und Natriumdodecylsulfat (SDS) verwendet. Abbildung 101 zeigt die Expansions- und Kompressionskurven von einer mit OTS-Mikrogelen beschichteten Wasseroberfläche mit CTAB (rote Kurve) und ohne CTAB (blaue Kurve).

Bei Betrachtung der Kurven ist auffallend, dass die Übergänge der Phasen bei CTAB-Zusatz früher, d. h. bei einem größeren Flächenbedarf, erfolgen. Für die Kurve mit CTAB ist bereits ab einem Platzbedarf von $2,6 \text{ nm}^2/\text{Molekül}$ ein Druckanstieg zu beobachten, während dies ohne OTS erst bei $1,9 \text{ nm}^2/\text{Molekül}$ der Fall ist. Ab einer Fläche von $1,5 \text{ nm}^2/\text{Molekül}$ ist ein weiterer Knick und anschließend ein Abflachen der Isothermen zu erkennen, was auf den Übergang in den flüssig-kondensierten Zustand hindeutet. Der Filmkollaps erfolgt, wie für die Isotherme ohne CTAB, bei einer Fläche von $1 \text{ nm}^2/\text{Molekül}$. Die BAM-Bilder zeigen, dass es sich beim Filmkollaps um eine festkondensierte Phase handelt (vgl. Abb. 102). Der maximale Oberflächendruck liegt bei 55 mN/m . Neben der Kompressionskurve zeigt Abbildung 101 auch die Expansionskurven. Diese verläuft für beide Isothermen unterhalb der Kompressionskurve, d. h. bei kleineren Oberflächendrücken, bezogen auf die gleiche Fläche. Die Kompressionskurve für Mischfilme der Mikrogele und SDS zeigten gleiches Verhalten wie bei Zusatz von CTAB, auf die Diskussion der Isothermen sei daher verzichtet.

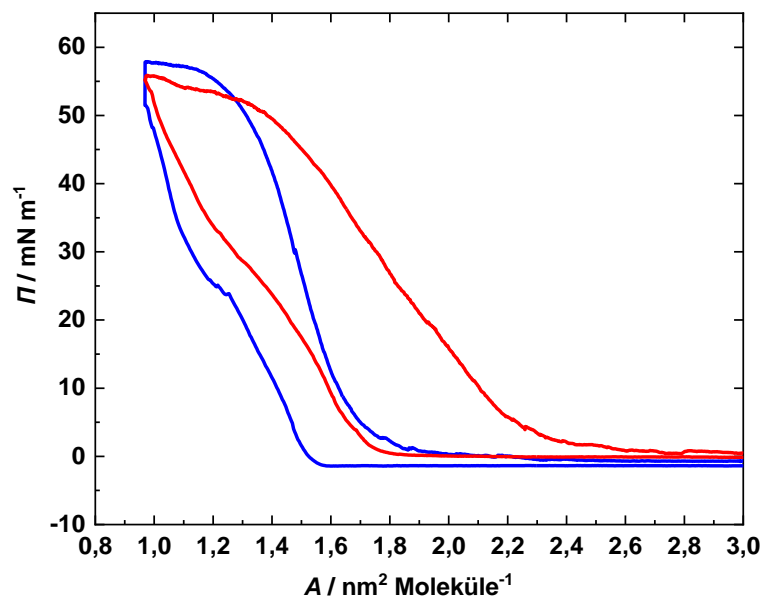


Abbildung 101: Expansions- und Kompressionskurven von OTS mit CTAB (rote Isotherme) und ohne CTAB (blaue Isotherme). Die Grenzflächenkonzentration bezieht sich dabei auf die Troglfläche im nicht komprimierten Zustand. Aufgetragen ist der Oberflächendruck π als Funktion der molekularen Fläche A .

Abbildung 102 zeigt die BAM-Aufnahmen für die MikrogeleKonzentration bei Zusatz von CTAB und SDS am Kompressionsmaximum. Auffällig ist, dass bei einem Tensid-Zusatz keine Mikrogele ausgebildet werden, sondern geschlossene Filmdomänen. Allerdings ist bei der eingesetzten Konzentration nicht die komplett vorhandene Wasseroberfläche belegt. Es sind vereinzelt großflächige Domänen vorhanden. Anhand von Oszillationsstests ist zu erkennen, dass diese permanent vernetzt sind und elastische Eigenschaften aufweisen (vgl. Anhang 6-8).

Diese größeren Areale lagern sich bei Kompression zusammen und verursachen den hohen Oberflächendruck. Die Alkylketten der Tenside und Silane lagern sich vermutlich an der Grenzphase wie bei einer Lipiddoppelschicht zusammen und erklären somit die früheren Phasenübergänge und die dichteren Strukturen in den BAM-Aufnahmen bei Zusatz von Tensiden und einer Grenzflächenkonzentration im Mikrogelbereich.

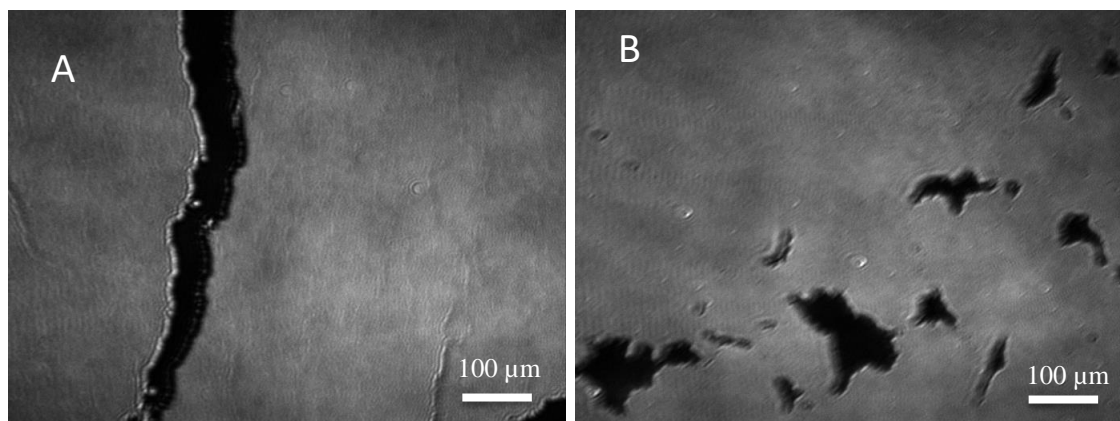


Abbildung 102: BAM-Aufnahmen auf der Wasseroberfläche (Wasser/Luft-Grenzphase) am Kompressionsmaximum. A) Zusatz von CTAB. B) Zusatz von SDS.

4.4 Ergänzende Mikroskopische Methoden

Ergänzend zu den BAM-Aufnahmen wurden weitere mikroskopische Methoden verwendet, um die Oberfläche der 2D-Mikrogele aufzulösen. Im Folgenden werden die TEM-, REM- und AFM-Aufnahmen diskutiert und mit den BAM-Aufnahmen verglichen.

4.4.1 TEM

Für die TEM-Aufnahmen erfolgte die Übertragung der Mikrogele von der Wasser/Öl-Grenzphase mittels der bereits beschriebenen „Dipper“-Methode. Das TEM ermöglicht im Gegensatz zum BAM eine bessere laterale Auflösung der Mikrogelpartikel. In Abbildung 103 ist eine TEM-Aufnahme für OTS dargestellt. Das TEM-Bild zeigt keinen geschlossenen Film, sondern einzelne Domänen auf der Oberfläche. Die Dicke der Membran ist kaum von dem darunterliegenden Kohlefilm zu unterscheiden und kann daher im Bereich von 2-4 nm geschätzt werden. Am BAM konnte die Dicke anhand der *QBAM*-Methode nicht eingeschätzt werden. Die Ergebnisse der *QBAM*-Messungen lieferten keine sicheren Werte. Grund dafür war die geringe Reflektivität der Oberfläche. Des Weiteren sieht die Oberflächenstruktur sehr homogen aus. In Abbildung 104 ist eine TEM-Aufnahme für ODMS dargestellt. Sie zeigt eine dicht belegte Oberfläche. Die Oberfläche scheint dabei von fraktaler Natur zu sein und ist vergleichbar mit den BAM-Aufnahmen.

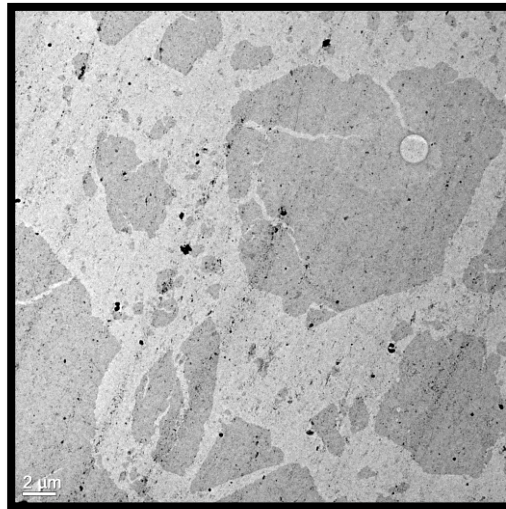


Abbildung 103: TEM-Aufnahme der auf einem TEM-Grid transferierten OTS-Mikrogele.

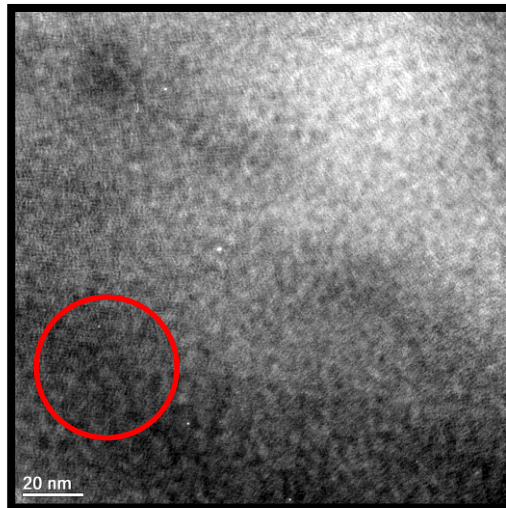


Abbildung 104: TEM-Aufnahme der auf einem TEM-Grid transferierten ODMS-Mikrogele.

4.4.2 REM

Abbildung 105 zeigt REM-Aufnahmen der OTS-Mikrogele, die durch Aufspreiten der Phasen auf einer Siliciumwafer-Oberfläche entstanden sind. Auf dem Bild A sind einzelne dunklere tröpfchenförmige Flächen sichtbar. Diese befinden sich an der Grenzfläche und zeigen die belegten Flächen auf dem Wafer. Eine solche dunkle tröpfchenförmige Fläche entspricht wahrscheinlich einem Scheibchen im BAM. Weiterhin sind hellere voluminöse Aggregate sichtbar, die wahrscheinlich vorpolymerisiertes Silan oder Verunreinigungen sind. Grund für die Agglomerate ist vermutlich der Herstellungsprozess. Bei der Herstellung wurde ein Tröpfchen der Monomerlösung auf einen Wafer aufgetropft und die Verdunstung des Lösungsmittels abgewartet. Das verdampfende Lösungsmittel begünstigt die Bildung von Agglomeraten.

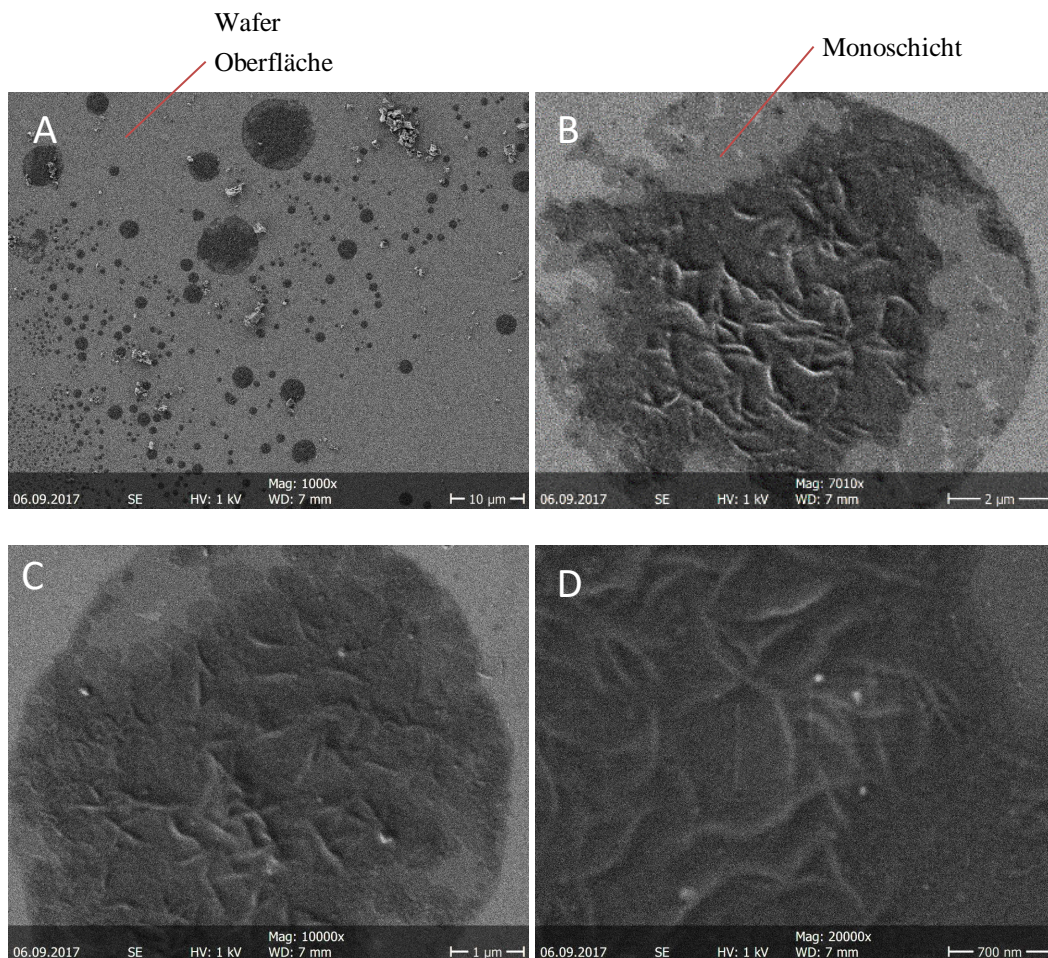


Abbildung 105: REM-Aufnahmen der durch Aufspreiten auf einem Siliciumwafer entstandenen OTS-Mikrogele (Wasser/Chloroform-Grenzphase).

Das Bild B stellt eine einzelne belegte tröpfchenförmige Fläche vergrößert dar. Es sind verschiedene Bereiche mit unterschiedlichen Dicken sichtbar. Die äußere hellere Fläche scheint homogen und sehr dünn zu sein. Die helleren Flächen können auch hier auf eine Dicke von wenigen Nanometern geschätzt werden. Es ist hier von einer Monoschicht auszugehen. Im inneren dunkleren Bereich ist die Schicht vermutlich etwas dicker. Es ist anzunehmen, dass die Konzentration leicht oberhalb der zur Monolage benötigten Konzentration liegt. Auf der dunkleren Fläche sind faltenartige Strukturen bzw. Wölbungen zu erkennen (vgl. Bild C, D). Diese Falten sind heller, aber nicht dicker. Die Falten stimmen mit der Theorie überein, dass ein 2D-Netzwerk aufgrund der zu geringen Biegesteifigkeit nicht glatt sein kann [182]. Im Allgemeinen lassen sich diese netzwerkartigen Strukturen mit den BAM-Aufnahmen vergleichen.

In Abbildung 106 sind die REM-Aufnahmen der von einer Wasser/*n*-Dodecan-Grenzphase auf einem Siliciumwafer transferierten OTS-Mikrogele dargestellt. Wie bereits beschrieben, wurden die Mikrogele hier auf zwei verschiedene Weisen transferiert.

Bei dem Transfer der Mikrogele mittels der Dipper-Methode war sehr wenig auf den Siliciumwafern haften geblieben. Das Problem dabei war, dass sich die belegte Oberfläche kaum von den Öl-Rückständen unterscheiden ließ. Bei der Präparation über das Aufspreiten der Phasen blieb deutlich mehr haften und die Oberflächenmembran konnte von den Öl-Rückständen unterschieden werden. Es ist zu erkennen, dass es sich zum Teil um ähnliche fraktale Strukturen handelt (vgl. Bild A, rote Markierung) wie am BAM. Bei der Herstellung an der Phasengrenze zwischen Wasser und Öl können ebenfalls Faltenbildungen beobachtet werden (vgl. Bild B). Die drei schollenartigen Strukturen im rechten Bild sind vermutlich die im BAM zu beobachtenden kompakten Strukturen.

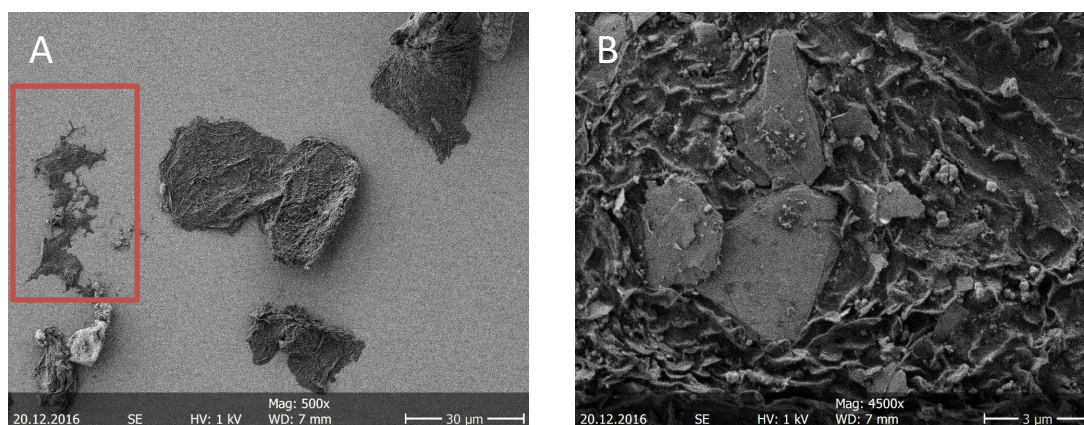


Abbildung 106: REM-Aufnahmen der auf einem Siliciumwafer transferierten OTS-Mikrogele. Die Bildung der Mikrogele erfolgte an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzphase.

In Abbildung 107 werden die REM-Aufnahmen der ODMS-Mikrogele auf einem Siliciumwafer, der an der Wasser/Chloroform-Grenzphase präpariert wurde, dargestellt. Die Oberfläche zeigt keine durchgängig geschlossene Membran. Die Membran scheint von fraktaler Natur zu sein. Die Dicke ist auf 2-4 nm einzuschätzen, da über 5 nm kein Untergrund sichtbar wäre. Dies lässt ebenfalls vermuten, dass es sich um eine Monoschicht handelt.

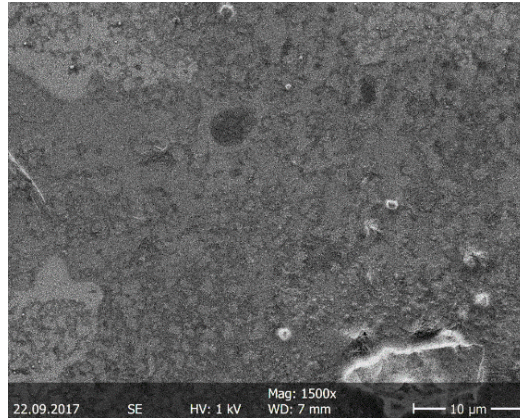


Abbildung 107: REM-Aufnahmen der ODMS-Mikrogele auf einem Siliciumwafer. Die Präparation erfolgte an der Wasser/Chloroform-Grenzphase.

4.4.3 AFM

Die AFM-Aufnahmen wurden mithilfe von Herrn Alexander Kononov vermessen. In Abbildung 108 ist ein beispielhaftes AFM-Bild der OTS-Mikrogele dargestellt. Die Mikrogele wurden an einer Wasser/*n*-Dodecan-Grenzphase hergestellt und wie bereits beschrieben auf ein Siliciumwafer transferiert. Das dargestellte AFM-Bild zeigt, dass es sich um keine komplett geschlossene Monoschicht handelt. Es sind selbstähnliche runde Aggregate zu erkennen, die eine Größe im Nanometer-Bereich aufweisen. Die Aggregate ähneln einer Hohlkapsel. Diese Aggregate sind vergleichbar mit den auf den BAM-Bilder zu beobachtenden Scheibchen. Die hier zu erkennenden Hohlkapseln stützen die Annahme, dass es sich bei den Scheibchen um Nanokapseln handelt, die aufgrund von Transportphänomenen entstehen.

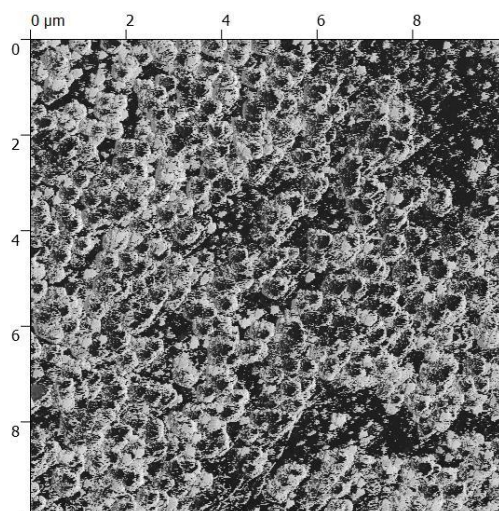


Abbildung 108: AFM-Aufnahmen von OTS-Mikrogele auf einer Siliciumwafer-Oberfläche. Die Synthese erfolgte an der Wasser/*n*-Dodecan Grenzfläche.

Mit den Ergebnissen der mikroskopischen Aufnahmen konnte die Existenz und die Stabilität der Mikrogele gezeigt werden. Es konnte zum Teil auch gezeigt werden, dass es sich um mit den BAM-Aufnahmen vergleichbare fraktale Strukturen handelt. Die Dicke der Fraktale lässt sich im Bereich von 2-4 nm einschätzen. Eine genauere Bestimmung kann mittels dieser Methoden nicht erfolgen. Die Ergebnisse der mikroskopischen Methoden, bei denen der Transfer der Mikrogele auf Siliciumwafer erfolgen musste, sind allerdings nur mit Vorsicht zu betrachten. Aufgrund des Herstellungsprozesses kann es zu vielen Artefakten kommen. Wie bereits beschrieben, wurde ein Tröpfchen der Dispersion auf einen Si-Wafer aufgetropft und die Verdunstung abgewartet. Eine inhomogene Belegung und die Bildung von Agglomeraten sind durch das Verdampfen des Lösungsmittels begünstigt. Ein weiteres Problem sind die Öl-Rückstände auf den Proben. Da für die Synthese von Mikrogele sehr geringe Konzentrationen verwendet wurden, war die belegte Oberfläche in einigen Fällen nicht deutlich von den Öl-Rückständen zu unterscheiden.

4.4.4 Ellipsometrie

Neben den Informationen, die aus den Kompressionsisothermen und den optischen Untersuchungen erhalten worden sind, wurde die Charakterisierung der Mikrogele durch Ellipsometrie-Messungen zur Dickenbestimmung vervollständigt. Die Herstellung der Proben erfolgte dabei, wie im Kapitel „Experimentelle Durchführung“ beschrieben, durch Auftropfen der beiden Phasen auf einen Si-Wafer. Tabelle 5 zeigt die Ergebnisse der Ellipsometrie-Messungen für OTS sowohl an der Wasser/Luft- als auch an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzphase. In Tabelle 6 werden vergleichsweise die Ergebnisse für TTS gezeigt. Für beide Siloxane sind die Durchschnittswerte für Chloroform größer als in *n*-Dodecan. Die Dickenbestimmung für OTS unterhalb des Schwellenwertes liegt bei durchschnittlich 3,3 nm und ist damit etwas dicker als eine Monoschicht. Wassermann [124] berechnete aus Ergebnissen der Ellipsometrie und der Kleinwinkelröntgenreflexion an Silicium-Siliciumdioxid-Substraten eine Filmdicke von $(2 \pm 0,3)$ nm. Die Dickenbestimmung der in *n*-Dodecan hergestellten OTS-Mikrogele stimmt mit durchschnittlich 2,2 nm gut mit dem Literaturwert für eine dichtgepackte Monoschicht überein. Für TTS-Mikrogele stimmen die Werte ebenfalls gut mit dem Literaturwert überein. Die Werte für eine Konzentration (6 Moleküle/nm^2) oberhalb des Schwellenwertes zeigen, dass es sich um mehrschichtige Systeme handelt. Die Messungen weisen in diesem Konzentrationsbereich einen größeren Messfehler auf.

Tabelle 5: Ergebnisse der Ellipsometrie-Messungen für OTS.

$\Gamma/\text{Moleküle nm}^{-2}$	<i>Chloroform Dicke/nm</i>	<i>n-Dodecan Dicke/nm</i>
1	3,3 ± 0,2	2,2 ± 0,2
3	3,4 ± 0,4	2,3 ± 0,2
6	10,5 ± 3,1	6,4 ± 4,3

Tabelle 6: Ergebnisse der Ellipsometrie-Messungen für TTS.

$\Gamma/\text{Moleküle nm}^{-2}$	<i>Chloroform Dicke/nm</i>	<i>n-Dodecan Dicke/nm</i>
1	2,8 ± 0,6	2,3 ± 0,3
3	3,8 ± 0,8	2,3 ± 0,3
6	3,3 ± 2,1	4,8 ± 3,4

4.5 Oberflächenpotential

Neben dem Oberflächendruck wurde auch das Oberflächenpotential während der Kompression einer Mikrogeloberfläche untersucht. Die Oberflächendruck-Isothermen wurden bereits in Kapitel 4.3.2 diskutiert und werden hier nur zum Vergleich angezeigt. Die Isothermen werden bei zwei verschiedenen Grenzflächenkonzentrationen verglichen. Die typisch gemessenen Π/A - und V/A -Isothermen für OTS-Mikrogeloberflächen sind in der nachfolgenden Abbildung 109 dargestellt. Die Oberflächenpotential-Isothermen folgen den Änderungen der Oberflächendruck-Isothermen und zeigen damit die bei den Oberflächendruck-Isothermen bereits diskutierten Phasenübergänge an. Die V/A -Isothermen zeigen, dass die Mikrogeloberfläche positiv geladen ist. Daraus lässt sich schließen, dass eine Oberfläche mit vielen freien Hydroxylgruppen vorhanden ist. Die Ladung kommt von der Silanol-Gruppe, welche eine schwache Säure ist und dissoziieren kann.

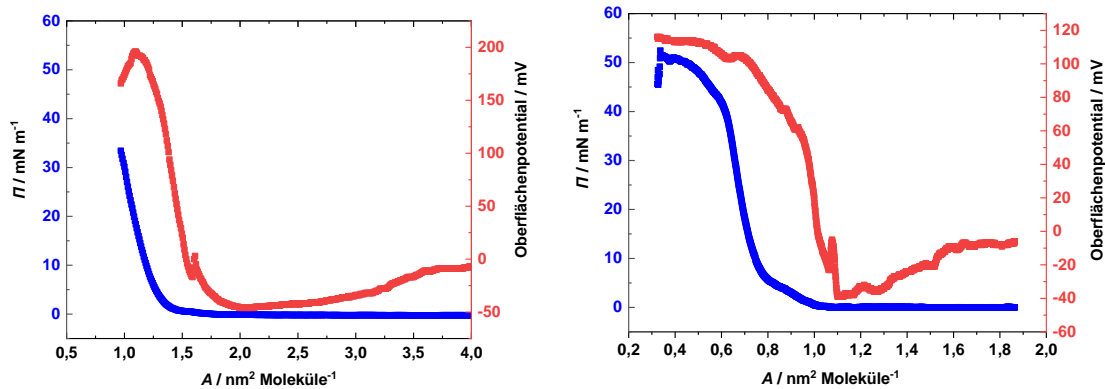


Abbildung 109: Π/A - und V/A -Isothermen einer OTS-Mikrogelschicht auf einer Wasseroberfläche.
Links) 1 Molekül/nm², **Rechts)** 3 Moleküle/nm².

Das Oberflächenpotential für Monoschichten mit einer maximalen Grenzflächenkonzentration von 1 Molekül/nm² steigt ab einem Flächenbedarf von 2 nm²/Molekül. Ab einer Fläche von ca. 1,2 nm²/Molekül und einem Oberflächenpotential von ca. 200 mV kommt es zum Filmkollaps. Für Monoschichten mit einer maximalen Grenzflächenkonzentration von 3 Molekülen/nm² erfolgt ein Druckanstieg bei 1,1 nm²/Molekül und ab einer Fläche von ca. 0,7 nm²/Molekül und einem Oberflächenpotential von ca. 200 mV kommt es zum Filmkollaps. Auch für das untersuchte TTS, HDTS und das PhTS liegt das Oberflächenpotential bei ca. 200 mV. Interessant ist, dass dieser Wert in der Größenordnung typischer, schwerlöslicher Monoschichten liegt [183–185], obwohl es sich um sehr verdünnte Mikrogeloberflächen handelt.

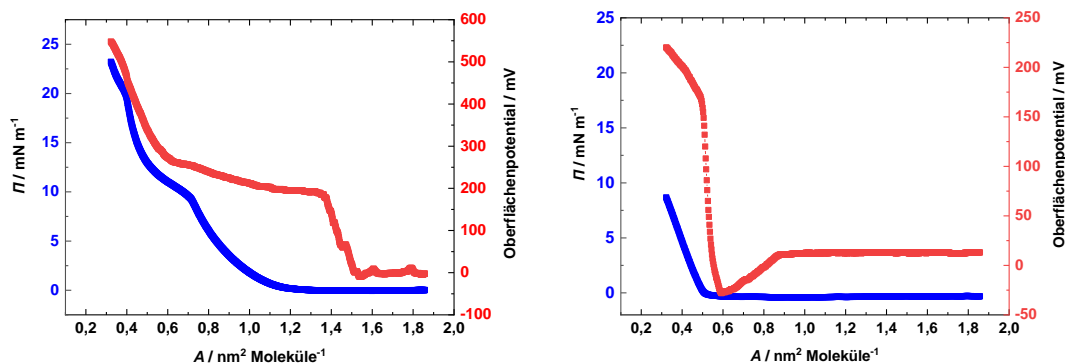


Abbildung 110: Π/A - und V/A -Isothermen einer ODMS-Mikrogeloberfläche auf einer Wasseroberfläche.
Links) 3 Moleküle/nm², **Rechts)** 1 Molekül/nm².

Abbildung 110 zeigt typische *II/A*- und *V/A*-Isothermen einer ODMS-Mikrogeloberfläche. Die *V/A*-Isothermen folgen hier ebenfalls den *II/A*-Isothermen. Für eine Oberfläche mit einer maximalen Grenzflächenkonzentration von 3 Molekülen/nm² steigt das Oberflächenpotential bereits ab 1,5 nm²/Molekül auf 600 mV. Dieser Wert stimmt mit dem von Linden et al. [177] bestimmten Oberflächenpotential für einen ODMS-Oberflächenfilm auf einer neutralen Wasserphase (vgl. Abb. 111) überein. Für eine ODMS-Mikrogeloberfläche mit einer maximalen Grenzflächenkonzentration von 1 Molekül/nm² ist ab einem Platzbedarf von 0,9 nm²/Molekül zunächst ein kleiner Abfall der Kurve erkennbar. Erst ab einer Fläche von 0,6 nm²/Molekül ist ein Anstieg auf ca. 230 mV zu beobachten. Dieser ist deutlich kleiner als der Literaturwert für einen ODMS-Oberflächenfilm von ca. 600 mV. Es handelt sich hier, wie die BAM-Aufnahmen zeigen, auch um eine sehr verdünnte Mikrogeloberfläche mit deutlichen Unterschieden der Strukturen. Die *V/A*-Isothermen zeigen zwar in den meisten Fällen die Phasenübergänge deutlich an, sie erlauben allerdings keine Aussagen über die Struktur auf molekularer Ebene.

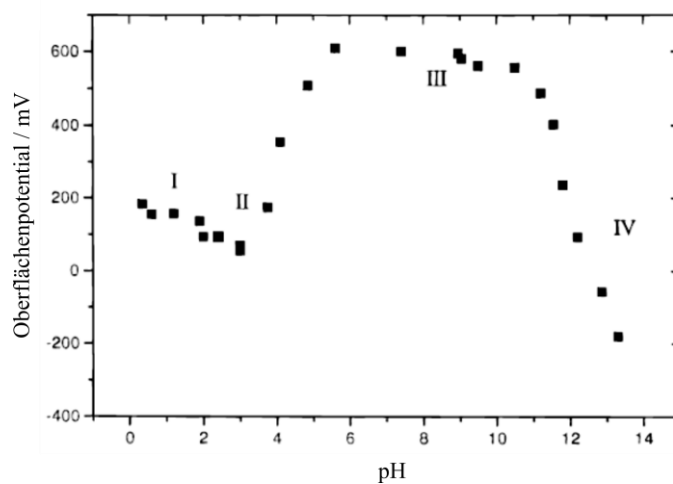


Abbildung 111: Oberflächenpotential in Abhängigkeit vom pH-Wert eines ODMS-Oberflächenfilms bei einer reinen Wasserphase (Nachdruck mit Genehmigung von [177]. Copyright 1996 American Chemical Society).

4.6 Untersuchungen von 2D-Mikrogelen an Emulsionströpfchen (gekrümmte Grenzflächen)

Für die Anwendung sind, neben den Eigenschaften der 2D-Mikrogele an ebenen Grenzflächen, die Eigenschaften an gekrümmten Grenzflächen bzw. Emulsionströpfchen von Interesse. Wie im Kapitel „Methoden und Experimentelle Durchführung“ beschrieben, wurden die Emulsionen mit zwei verschiedenen Methoden hergestellt. Bei der ersten Methode wurden die Emulsionen mit einem Dispergiergerät (Ultra-Turrax) homogenisiert. Bei der zweiten Methode wurden die Emulsionströpfchen (gekrümmte Ebene) mittels der Mikrofluidik-Methode hergestellt. Die Mikrogele entstehen dabei durch Diffusion der in der Ölphase gelösten OTS-Moleküle, welche sich aufgrund der Grenzflächenaktivität an der Phasengrenzfläche anlagern. Um Emulsionströpfchen zu erhalten, die nicht schnell sedimentieren oder aufräumen, war es wichtig, dass der Dichteunterschied zwischen beiden Phasen möglichst gering war. Weiterhin musste die Kapselgröße möglichst klein und die Viskosität der kontinuierlichen Phase möglichst hoch sein. Es wurde daher ein Wasser/Glycerin-Gemisch eingesetzt. Es bestand aus 0,5 Gew-% NaOH, 9,5 Gew-% H₂O und 90 Gew-% Glycerin. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der scherrheologischen Untersuchungen am Rheometer und die dehnreologischen Untersuchungen am *Oscillating-Pendant-Drop* diskutiert.

4.6.1 Mikroskopische Untersuchung der Emulsionsstabilität

Um erste Ergebnisse über die Stabilität der hergestellten Emulsionen zu gewinnen, wurden die Emulsionen über einen Zeitraum von 60 Tagen am Mikroskop beobachtet. Eine Veränderung zeigte sich in Form einer Sedimentation, Aufräumung oder Agglomeration der Emulsionströpfchen. Es wurden Emulsionen mit verschiedenen OTS-Grenzflächenkonzentrationen der Emulsionströpfchen verglichen, um Rückschlüsse über die mit Mikrogele stabilisierten Emulsionen zu gewinnen.

4.6.1.1 Ultra-Turrax-Emulsionen

Bei der Herstellung der Emulsionen mit einem Ultra-Turrax wurde die wässrige Phase in ein Glasgefäß vorgelegt und während des Emulgierens dieser Phase wurde die Ölphase eingetrofft. Neben der Konzentration wurde der Volumenanteil φ_i der Ölphase im Verhältnis variiert. Es wurden Emulsionen von $\varphi_i = 1\%$, $\varphi_i = 10\%$ und $\varphi_i = 30\%$ verglichen. Bei einem höheren Volumenanteil der Ölphase waren die Emulsionen hochviskos bis teilweise fest und eigneten sich nicht für die Herstellung und Untersuchung einer Emulsion.

Abbildung 112 zeigt die am Ultra-Turrax hergestellten OTS-Emulsionen mit $\varphi_i = 1$. Zwischen der Referzemulsion ohne OTS und den Emulsionen mit verschiedenen OTS-Grenzflächenkonzentrationen konnte kein Unterschied erkannt werden. Nach 14 Tagen war bei allen Proben eine Aufrahmung der Ölphase zu beobachten. Durch Aufschütteln war keine erneute Emulgierung der Phasen möglich.

$\varphi_i = 1 \%$

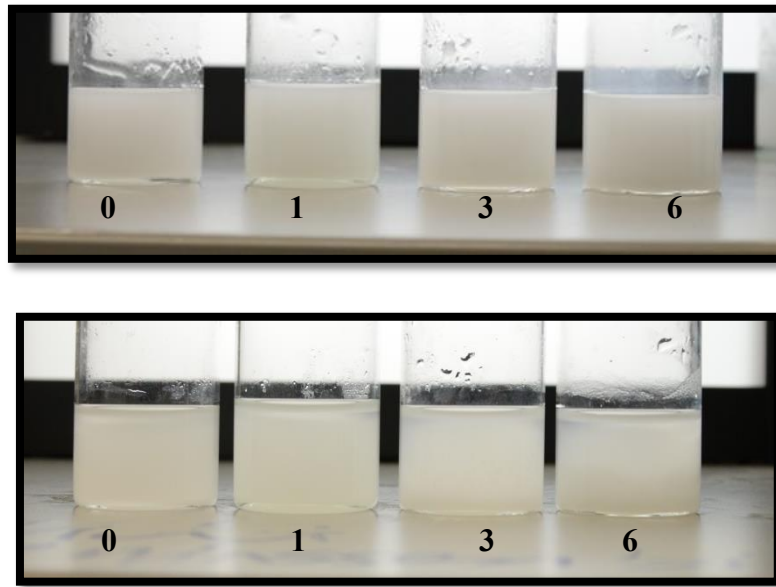


Abbildung 112: Mit einem Ultra-Turrax hergestellte OTS-Emulsionen mit $\varphi_i = 1 \%$. Äußere Phase: Glycerin/Wasser-Gemisch, Innere Phase: *p*-Xylol/TCB-Gemisch. Die angegebenen Zahlen stehen für die OTS-Grenzflächenkonzentration in Moleküle/nm². **Oben)** Nach der Präparation. **Unten)** Nach 14 Tagen.

Abbildung 113 zeigt die mit einem Ultra-Turrax hergestellten OTS-Emulsionen mit $\varphi_i = 10\%$. Zwischen der Referzemulsion ohne OTS und den Emulsionen mit verschiedenen OTS-Grenzflächenkonzentrationen konnten Unterschiede in den Fließeigenschaften der Probe beobachtet werden. Die Referzemulsion und die Emulsionen mit einer OTS-Grenzflächenkonzentration bis 3 Molekülen/nm² wiesen eine niedrige Viskosität auf, während die Emulsionen bei einer Grenzflächenkonzentration von 6 Molekülen/nm² hochviskos waren.

$\varphi_i = 10\%$

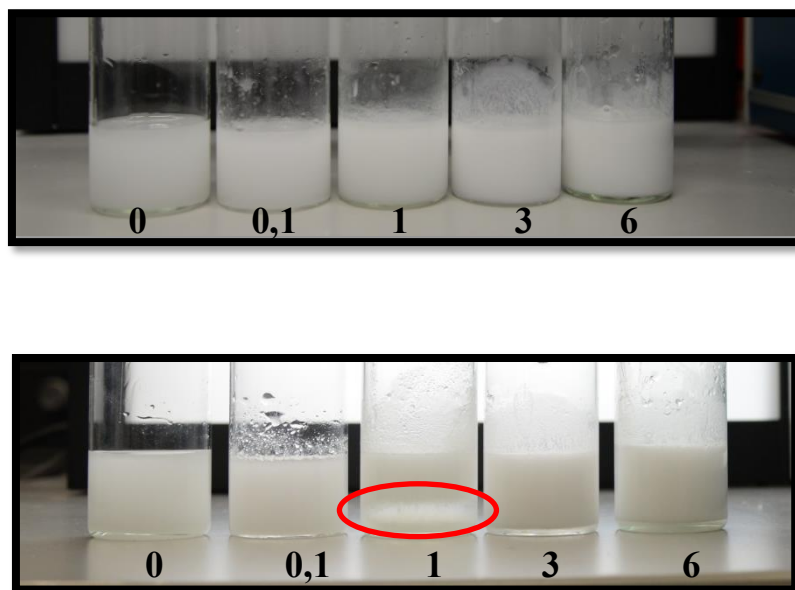


Abbildung 113: Mit einem Ultra-Turrax hergestellte OTS-Emulsionen mit $\varphi_i = 10\%$. Äußere Phase: Glycerin/Wasser-Gemisch, Innere Phase: *p*-Xylol/TCB-Gemisch. Die angegebenen Zahlen stehen für die OTS-Grenzflächenkonzentration in Moleküle/nm². **Oben)** Nach der Präparation. **Unten)** Nach 14 Tagen.

Die Referzemulsion und die Emulsion mit einer sehr kleinen OTS-Grenzflächenkonzentration von 0,1 Molekülen/nm² zeigten im Durchschnitt nach 3-5 Tagen ein Aufrahmen der Ölphase. Nach erneutem Aufschütteln der Emulsionen ließen sich diese nicht mehr in den Anfangszustand bringen. Die Emulsionströpfchen waren nicht mehr stabil. Die Mikrogelstabilisierten Emulsionen ($\Gamma = 1$ Molekül/nm²) zeigten in einigen Fällen nach 10-14 Tagen eine Trennung der Ölphasen, wobei sich die klare Ölphase unten befand (vgl. Abb. 113, rote Markierung). Nach Aufschütteln der Emulsionen konnten diese in den Anfangszustand gebracht werden. Die Emulsionströpfchen waren noch stabil und zeigten keine Auftrennung der Phasen und kaum Koaleszenz. Nach 60 Tagen konnte vermehrt Koaleszenz der Emulsionströpfchen beobachtet werden. Die Emulsionströpfchen waren dadurch im Durchschnitt größer und zeigten eine höhere Polydispersität (vgl. Abb. 114). Es war aber keine komplette Trennung der Phasen zu beobachten. Dies zeigt somit eine bessere Stabilität der Emulsionen bei Bildung von Mikrogelen um das Emulsionströpfchen.



Abbildung 114: Lichtmikroskop-Bild einer am Ultra-Turrax hergestellten und mit OTS-Mikrogelen stabilisierten Emulsion mit $\varphi_i = 10\%$ nach 60 Tagen. Äußere Phase: Glycerin/Wasser-Gemisch, Innere Phase: *p*-Xylol/TCB-Gemisch.

In Abbildung 115 sind die mit einem Ultra-Turrax hergestellten OTS-Emulsionen mit $\varphi_i = 30\%$ dargestellt. Im Vergleich zu den Proben mit einem geringeren Öl-Anteil weisen diese Proben eine höhere Viskosität auf. Bei den Kapselsuspensionen ($\Gamma = 6$ Moleküle/nm²) bildete sich eine feststoffartige Schaumstruktur (Foto, Anhang 9). Die Mikrogel-stabilisierten Emulsionen ($\Gamma = 1$ Molekül/nm²) zeigten wie bei den Emulsionen mit $\varphi_i = 10\%$ in einigen Fällen nach 10-14 Tagen eine Trennung der Ölphasen, wobei sich die klare Ölphase absetzte (vgl. Abb. 115, rote Markierung). Aber auch hier konnte noch nach 60 Tagen mittels Lichtmikroskopie das Vorhandensein von Emulsionströpfchen beobachtet werden.

$\varphi_i = 30\%$

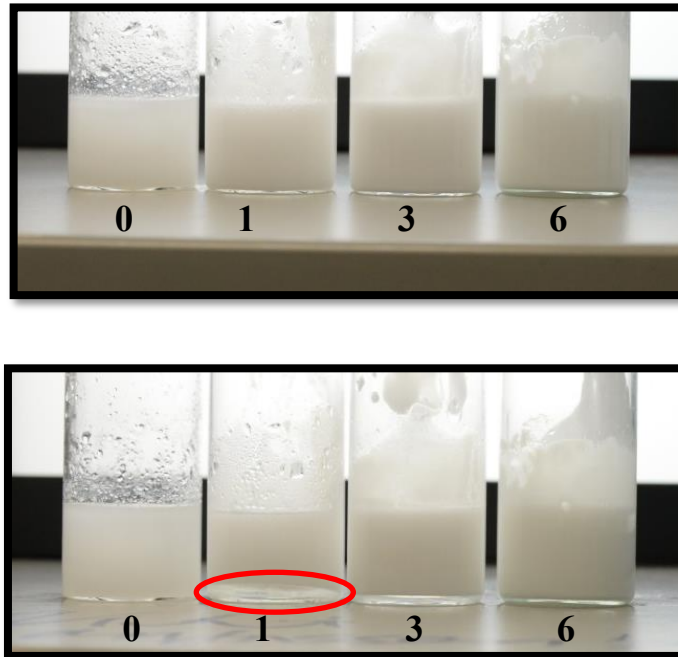


Abbildung 115: Mit einem Ultra-Turrax hergestellte Mikrogel-stabilisierte Emulsionen mit $\varphi_i = 30\%$. Äußere Phase: Glycerin/Wasser-Gemisch, Innere Phase: *p*-Xylol/TCB-Gemisch. Die angegebenen Zahlen stehen für die OTS-Grenzflächenkonzentration in Moleküle/nm². **Oben)** Nach der Präparation. **Unten)** Nach 14 Tagen.

Zusammenfassend kann geschlussfolgert werden, dass Emulsionen mit $\varphi_i = 10\%$ und $\varphi_i = 30\%$, bei denen Mikrogele als Stabilisatoren verwendet worden sind, eine tendenziell längere Stabilität zeigten als die Emulsionen mit höher eingesetzter OTS-Grenzflächenkonzentration. Die Mikrogel-Partikel adsorbieren vermutlich wie zu erwarten an der Wasser/Öl-Grenzfläche und verhindern eine weitgehende Tröpfchenkoaleszenz. Es konnte auch gezeigt werden, dass ein Volumenanteil von 10 % besser für die Herstellung einer OTS-Emulsion geeignet ist als höhere oder niedrigere Volumenanteile der inneren Phase. Höhere Öl-Anteile führten teilweise zu feststoffartigen Schaumstrukturen. Ein Nachteil dieser Methode ist, dass die Größe der Emulsionströpfchen bei der Herstellung schwer kontrolliert werden kann und es somit nicht möglich ist die OTS-Grenzflächenkonzentration der Emulsionströpfchen optimal einzustellen. Es kann daher nicht sichergestellt werden, dass sich um alle Tröpfchen Mikrogele bilden. Es entstand wahrscheinlich eine Mischung aus Emulsionströpfchen mit Mikrogele und Kapseln.

4.6.1.2 Mikrofluidik-Emulsionen

Um die Größe der Emulsionströpfchen besser kontrollieren zu können, wurden die Emulsionen mithilfe der Mikrofluidik-Methode hergestellt. Die Fließgeschwindigkeit der äußeren und der inneren Phase konnte empirisch ermittelt werden, sodass nahezu gleich große Emulsionströpfchen mit einem Durchmesser von ca. 300 μm hergestellt werden konnten. Abbildung 116 zeigt die mittels der Mikrofluidik-Methode hergestellten OTS-Emulsionen mit $\varphi_i = 10\%$. Beim Vergleich der Emulsionen direkt nach der Herstellung konnten keine Unterschiede zwischen den verschiedenen Grenzflächenkonzentrationen festgestellt werden.

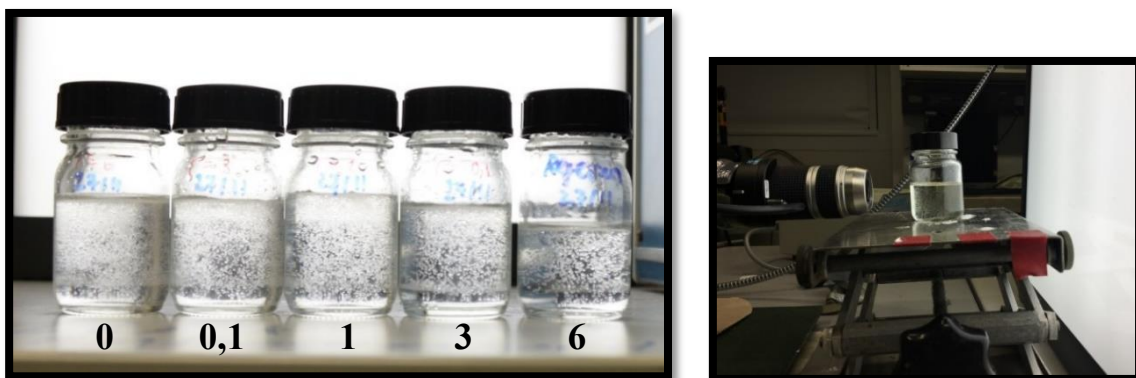


Abbildung 116: Links) Mittels der Mikrofluidik-Methode hergestellte OTS-Emulsionen mit $\varphi_i = 10\%$ und $d = 300\ \mu\text{m}$. Äußere Phase: Glycerin/Wasser-Gemisch, Innere Phase: *p*-Xylol/TCB-Gemisch. Die angegebenen Zahlen stehen für die OTS-Grenzflächenkonzentration in Moleküle/ nm^2 . Rechts) Aufbau zur Beobachtung der Emulsionen am Lichtmikroskop.

Die einzelnen Emulsionen wurden anschließend bis zum Zerfall der Emulsionströpfchen am Lichtmikroskop beobachtet (vgl. Abb. 116, rechts) und alle 30 Minuten abfotografiert. In Abbildung 117 sind ausgewählte Aufnahmen der Emulsionen zu ausgewählten Konzentrationen dargestellt. Es konnte so der Zeitpunkt der Sedimentation der Emulsionströpfchen bestimmt werden. Zur Überprüfung der Tröpfchengröße wurden Stichproben abgenommen und die Größe der Tröpfchen am Lichtmikroskop gemessen. Bevor die Emulsionströpfchen sedimentierten, konnte für die Referenzprobe ohne OTS eine durchschnittlich größere Tröpfchengröße beobachtet werden. Für die Mikrogel-stabilisierten Emulsionen und die OTS-Kapselsuspensionen hingegen konnten keine Veränderungen der Tröpfchengrößen festgestellt werden.

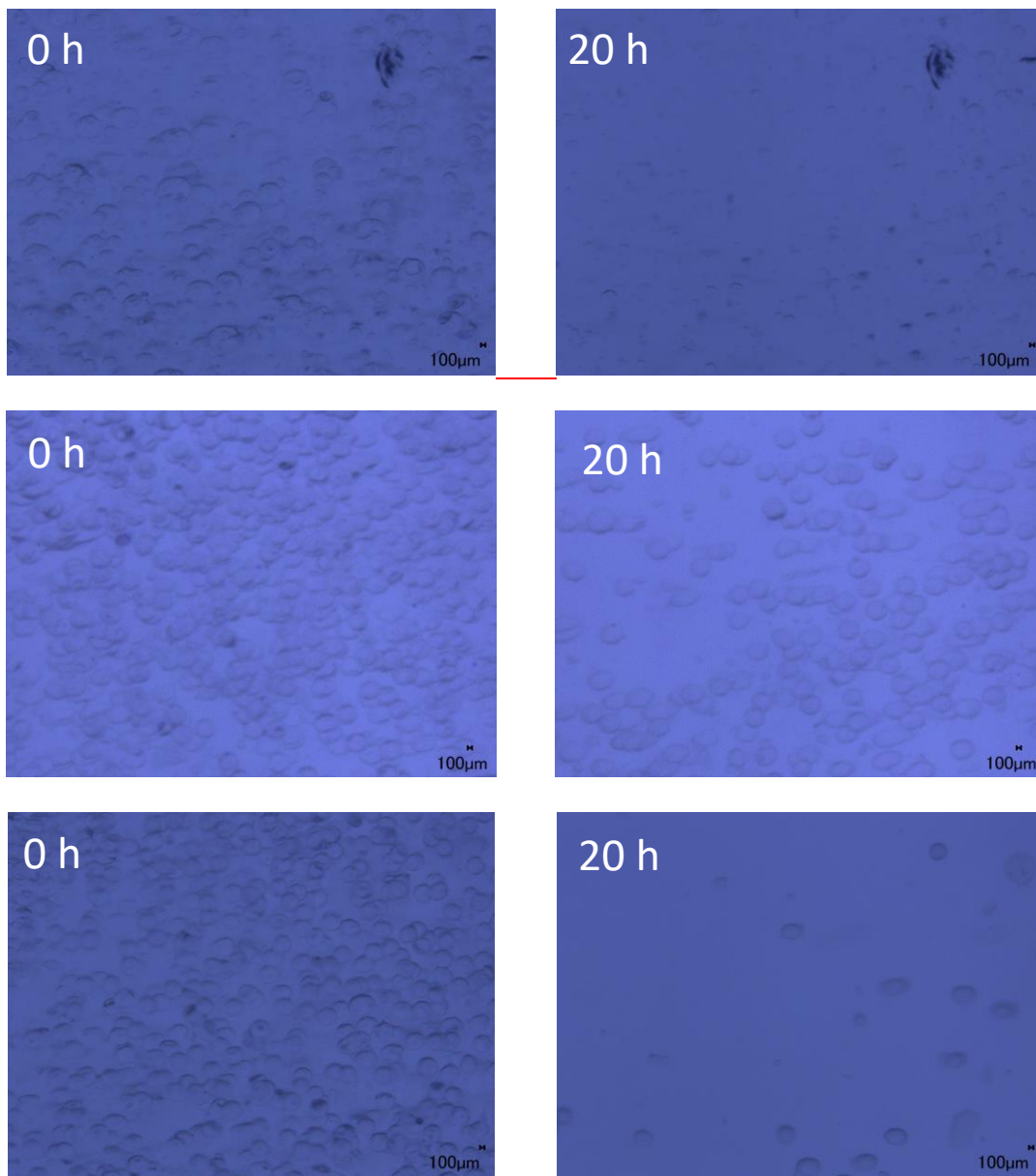


Abbildung 117: Lichtmikroskop-Bilder der mittels der Mikrofluidik-Methode hergestellten Emulsionen.
Oben) Referenz, **Mitte)** 1 Molekül/nm², **Unten)** 3 Moleküle/nm².

Tabelle 7: Durchschnittliche Zeitdauer bis zur Sedimentation der Emulsionströpfchen.

Γ / Moleküle nm ⁻²	0 (Referenz)	0,1	1 (Mikrogele)	3 (Schwellenwert)	6 (Kapseln)
Sedimentation / h	23	20	71	63	60

In Tabelle 7 ist die durchschnittliche Zeitdauer bis zur Sedimentation der kompletten Emulsionströpfchen angegeben. In Abbildung 118 sind die Emulsionen nach der Sedimentation dargestellt. Die Veränderung der Tröpfchen lässt sich dabei anhand der Bilder nur begrenzt erkennen. Bei der Referenzprobe sedimentieren die Emulsionströpfchen nach ca. 23 Std. nahezu komplett. Am Glasboden war zu beobachten, wie die Tröpfchen agglomerierten und immer größer geworden sind, bis sich aus der Emulsion eine getrennte Ölphase bildete. Die Probe mit einer Grenzflächenkonzentration von 0,1 Molekülen/nm² zeigte das gleiche Verhalten und ist ebenfalls instabil. Die mit Mikrogele stabilisierten Emulsionströpfchen sedimentierten nach 71 Std. und damit 3-mal so langsam wie die Referenz. Nach der Sedimentation waren die Tröpfchen größtenteils noch stabil. Aber nach ca. einer Woche waren Unterschiede in der Tröpfchengröße zu erkennen. Lichtmikroskop-Aufnahmen zeigen die entstehende Polydispersität der Tröpfchen (vgl. Abb. 119). Bei einer Kapselsuspension sedimentierten die Kapseln bei ca. 60 Std. und damit etwas schneller als bei den Mikrogele stabilisierten Emulsionen. Grund dafür kann die Masse der Tröpfchen sein und der damit einhergehende Dichteunterschied. Nach der Sedimentation waren die Kapseln aber noch stabil und nach Aufschütteln der Lösungen ließ sich erneut eine langzeitstabile Kapselsuspension herstellen.

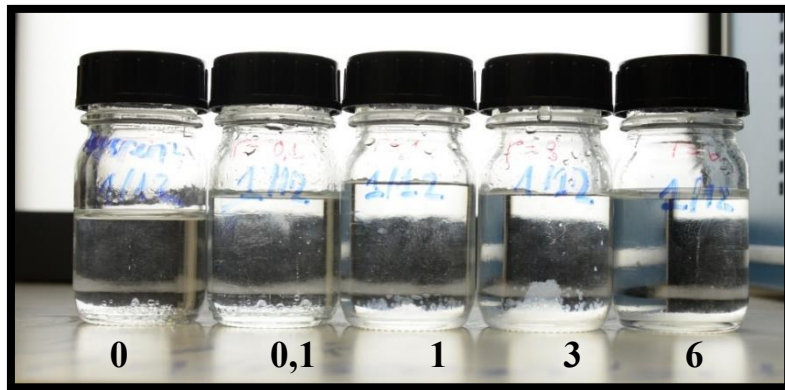


Abbildung 118: Mittels der Mikrofluidik-Methode hergestellte OTS-Emulsionen mit $\phi = 10\%$ und $d = 300\ \mu\text{m}$ nach 80 Stunden. Äußere Phase: Glycerin/Wasser-Gemisch, Innere Phase: *p*-Xylol/TCB-Gemisch. Die angegebenen Zahlen stehen für die OTS-Grenzflächenkonzentration in Moleküle/ nm^2 .

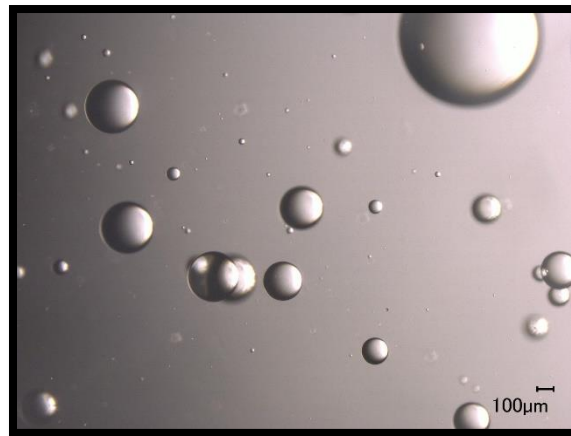


Abbildung 119: Lichtmikroskop-Bild einer Mikrogel-stabilisierten Emulsion nach 80 Stunden.

Aus den Untersuchungen der Emulsionen kann geschlussfolgert werden, dass sich die Herstellung mittels der Mikrofluidik-Methode besser eignet, da die Größe der Emulsionströpfchen besser kontrolliert werden kann. Allerdings zeigen die Emulsionströpfchen nach der Sedimentation ebenfalls vereinzelt Tröpfchenkoaleszenz. Grund dafür sind auch hier vermutlich Unterschiede in der Größe der Emulsionströpfchen. Die mikroskopischen Auswertungen zeigen, dass die Mikrogel-stabilisierten Emulsionen im Vergleich zu der Referenzprobe ohne Mikrogele einen emulsionsstabilisierten Effekt aufweisen.

4.6.2 Rheologische Untersuchungen

In diesem Kapitel werden die rheologischen Eigenschaften der hergestellten Emulsionen dargestellt und diskutiert. Die Emulsionen wurden anhand von Oszillations- und Rotationstests untersucht.

4.6.2.1 Ultra-Turrax-Emulsionen

In diesem Abschnitt werden die Oszillationstests der mittels eines Dispergiergerätes hergestellten Emulsionen diskutiert. Die Zeittests sind im Anhang 10-11 zu finden. In Abbildung 120 ist der Speichermodul G' und der Verlustmodul G'' sowie der Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|$ in Abhängigkeit der Kreisfrequenz ω dargestellt. Es werden die Ergebnisse der Frequenztests für drei verschiedene Volumenanteile der inneren Phase (p -Xylol/TCB-Gemisch) gezeigt.

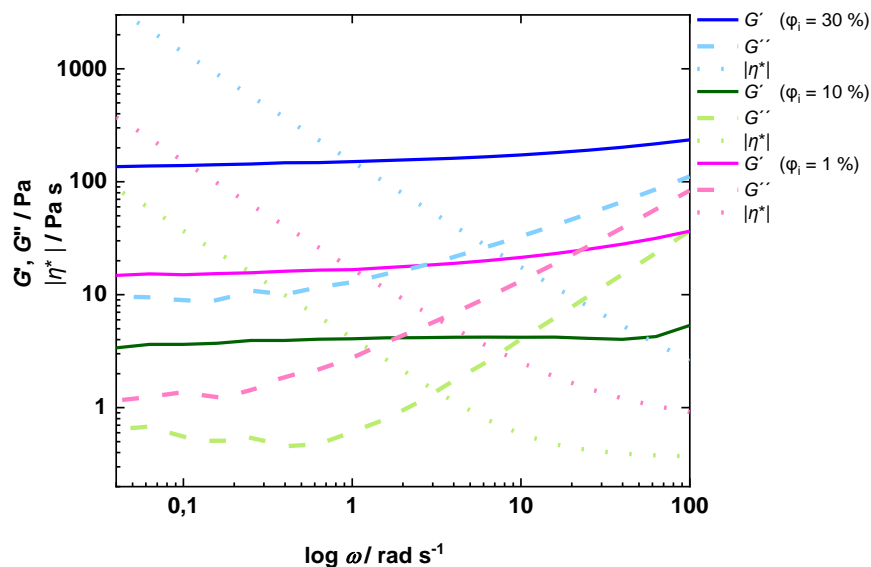


Abbildung 120: Oszillationsfrequenztests ($\gamma = 0,025\%$) von am Ultra-Turrax hergestellten und mit OTS-Mikrogel-stabilisierten Emulsionen bei verschiedenen Volumenanteilen der inneren Phase. Aufgetragen ist der Speichermodul G' , der Verlustmodul G'' und der Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|$ als Funktion der Kreisfrequenz ω . Innere Phase: p -Xylol/TCB-Gemisch. Äußere Phase: Glycerin/Wasser-Gemisch.

Den Erwartungen entsprechend, nimmt mit höherem Volumenanteil und somit auch mit zunehmender OTS-Konzentration der Speichermodul zu. Für einen Volumenanteil von $\phi_i = 30\%$ verläuft der Speichermodul sowohl bei langen als auch bei kurzen Belastungen deutlich oberhalb des Verlustmoduls und weist damit auf ein festkörperartiges Fließverhalten hin. Dieses Verhalten ist verwunderlich, da für Emulsionen keine elastischen Eigenschaften zu erwarten sind. Auffällig ist auch, dass der Verlustmodul nicht im gesamten Frequenzbereich flach verläuft, sondern bei kurzen Belastungen ansteigt.

Bei Volumenanteilen von $\varphi_i = 10\%$ und $\varphi_i = 1\%$ ist bei langen Belastungen elastisches Verhalten zu sehen und bei kurzen Belastungen steigt der Verlustmodul leicht oberhalb des Speichermoduls. Grund für den Anstieg sind vermutlich Trägheitseffekte der Wasserphase, da dies auch bei der Wasserphase beobachtet werden kann.

Abbildung 121 zeigt die Ergebnisse der Oszillationsamplitudentests der Emulsionen. Aufgetragen ist der Speichermodul G' und der Verlustmodul G'' als Funktion der Deformationsamplitude γ . Für $\varphi_i = 30\%$ verhält sich die Emulsion bis zu einer Scherdeformation von 10% wie ein elastischer Festkörper. Für $\varphi_i = 10\%$ endet der LVE-Bereich bei $\gamma = 1\%$ und für $\varphi_i = 1\%$ bei $\gamma = 0,3\%$.

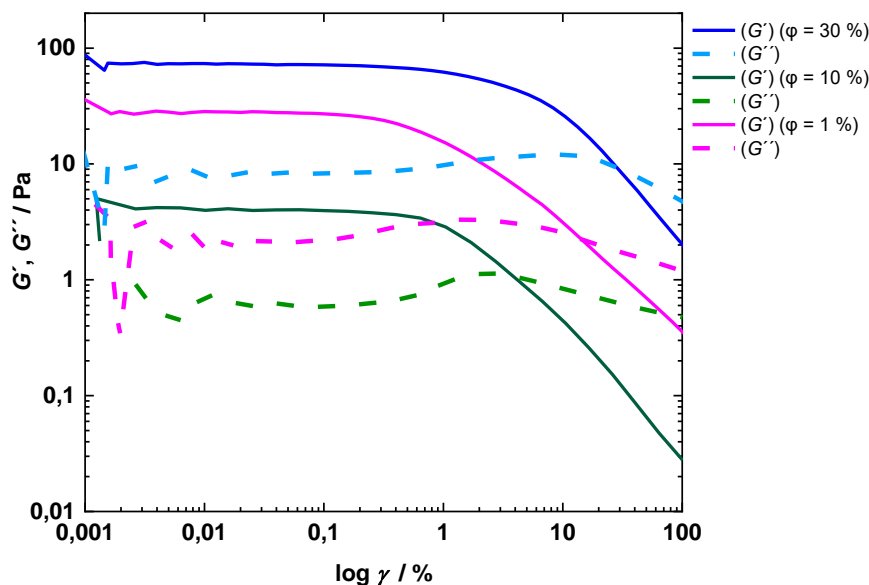


Abbildung 121: Oszillationsamplitudentests von am Ultra-Turrax hergestellten und mit OTS-Mikrogelstabilisierten Emulsionen bei verschiedenen Volumenanteilen der inneren Phase. Aufgetragen ist der Speichermodul G' und der Verlustmodul G'' als Funktion der Deformationsamplitude γ . Innere Phase: *p*-Xylol/TCB-Gemisch. Äußere Phase: Glycerin/Wasser-Gemisch.

Beim Vergleich der Emulsionen mit verschiedenen Volumenanteilen der inneren Phase war zu beobachten, dass die Emulsionen mit $\varphi_i = 30\%$ hochviskos waren und die Messungen dadurch keine gute Reproduzierbarkeit zeigten. Die weiteren Versuche erfolgten daher alle an Emulsionen mit $\varphi_i = 10\%$. Die folgende Abbildung 122 zeigt den Einfluss verschiedener OTS-Grenzflächenkonzentrationen der Emulsionströpfchen von Emulsionen mit $\varphi_i = 10\%$. Es ist keine Konzentrationsabhängigkeit der Moduln und kein Unterschied zu den bereits diskutierten rheologischen Eigenschaften von Emulsionen mit $\Gamma = 1$ Molekül/nm² zu erkennen. Die Emulsionen zeigen für alle Grenzflächenkonzentrationen ein elastisches Fließverhalten. Hier ist ebenfalls ein Anstieg des Verlustmoduls bei höheren Frequenzen erkennbar.

Für Emulsionen mit einer OTS-Konzentration bis 4 Molekülen/nm² beträgt der Speichermodul um die 10 mN/m. Für die Kapselsuspension mit 6 Molekülen/nm² ist der Speichermodul mit ca. 60 mN/m höher. Der Wert liegt in der gleichen Größenordnung mit dem von Husmann bestimmten Wert für eine OTS-Kapselsuspension [34].

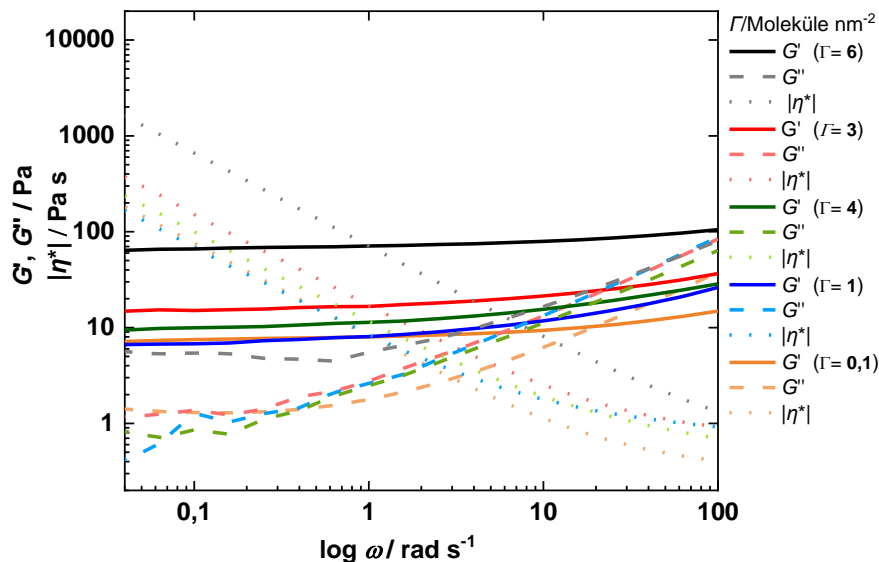


Abbildung 122: Oszillationsfrequenztests bei $\gamma = 0,025\%$ von am Ultra-Turrax hergestellten OTS-Emulsionen mit $\varphi_i = 10\%$. Aufgetragen ist der Speichermodul G' , der Verlustmodul G'' und der Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|$ als Funktion der Kreisfrequenz ω . Innere Phase: *p*-Xylol/TCB-Gemisch, Äußere Phase: Glycerin/Wasser-Gemisch.

Abbildung 123 zeigt Oszillationsamplitudentests der Emulsionen bei unterschiedlichen Grenzflächenkonzentrationen für $\varphi_i = 10\%$. Der LVE-Bereich endet bei allen Grenzflächenkonzentrationen zwischen $\gamma = 0,1\%$ und $\gamma = 0,5\%$.

Eine Erklärung für die nicht zu erwartenden elastischen Eigenschaften der Emulsionen können „Brückenbindungen“ zwischen den Mikrogelel benachbarter Tropfen sein. Pinaud et al. untersuchten pNIPAM-Mikrogele an der Wasser/Öl-Grenzphase und beobachteten ähnliches Verhalten. Sie geben an, dass die Mikrogelelpartikel an der Grenzphase geglättet werden. Für diese abgeflachten Mikrogelele finden bevorzugt Brückenbindungen zwischen den benachbarten Mikrogelelen statt [167]. Für die hier untersuchten Mikrogelele laufen vermutlich ähnliche Prozesse ab. Die Mikrogelele verzerren sich an der Grenzphase und bilden verbrückte Netzwerke aus, die elastische Eigenschaften aufweisen. Dies geschieht wahrscheinlich durch Veränderungen der Polymerketten der Mikrogelele, ähnlich wie bei der Denaturierung von adsorbierten Proteinen ohne mechanische Energieversorgung.

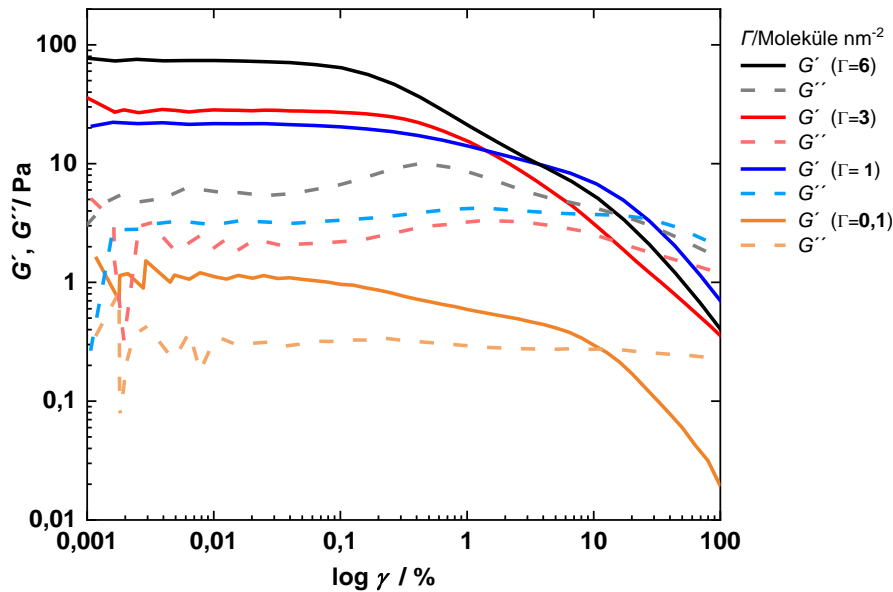


Abbildung 123: Oszillationsamplitudentests bei $\omega = 0,1$ rad/s von am Ultra-Turrax hergestellten OTS-Emulsionen mit $\varphi_i = 10$ %. Aufgetragen ist der Speichermodul G' und der Verlustmodul G'' als Funktion der Deformationsamplitude γ . Innere Phase: *p*-Xylol/TCB-Gemisch, Äußere Phase: Glycerin/Wasser-Gemisch.

4.6.2.2 Mikrofluidik-Emulsionen

In diesem Abschnitt werden die Oszillationstests der mittels der Mikrofluidik-Methode hergestellten Emulsionen diskutiert. Als innere Phase wurde hier ebenfalls ein *p*-Xylol/TCB-Gemisch und als äußere Phase ein Glycerin/Wasser-Gemisch verwendet. Die Emulsionströpfchen hatten einen Durchmesser von ca. 300 μm und einen Volumenanteil von $\varphi_i = 10$ %. Abbildung 124 zeigt die Ergebnisse eines Frequenztests einer Emulsion mit $\Gamma = 1$ Molekül/ nm^2 . Es ist ein ähnlicher Verlauf der Moduln wie für die am Ultra-Turrax hergestellten Emulsionen zu beobachten. Der Speichermodul ist nahezu frequenzunabhängig, wobei der Speichermodul etwa 10-mal größer als der Verlustmodul ist und sich somit ein ausgeprägtes elastisches Verhalten zeigt. Der Verlustmodul steigt ab einer Frequenz von 1 rad/s konstant an, wie bei den bereits dargestellten Ergebnissen schon zu beobachten war. Es handelt sich hier wie bereits erwähnt wahrscheinlich um Trägheitseffekte der wässrigen Phase. Der Speichermodul liegt bei ca. 3 Pa und ist im Vergleich zu den am Ultra-Turrax hergestellten Emulsionen um etwa das 10-fache kleiner.

Die Emulsionen für verschiedene OTS-Grenzflächenkonzentrationen zeigen alle ein elastisches Fließverhalten und einen ähnlichen Verlauf (vgl. Anhang 12).

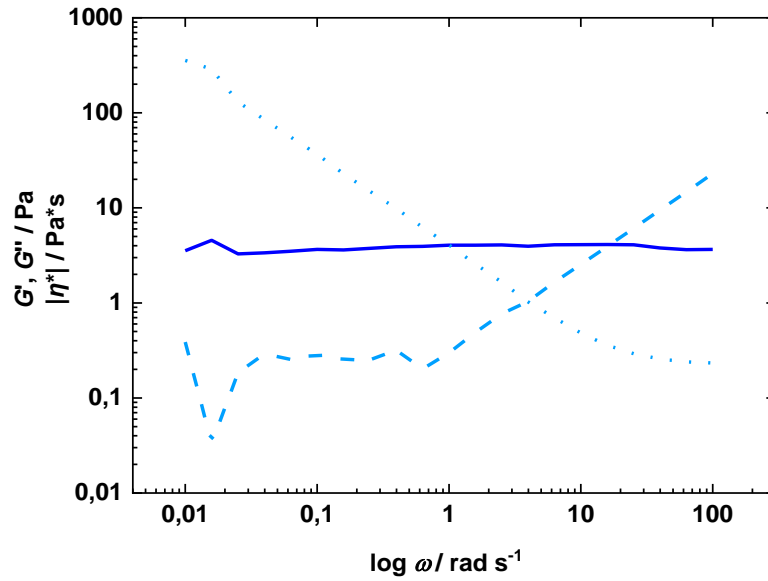


Abbildung 124: Oszillationsfrequenztest bei $\gamma = 0,025\%$ von mittels der Mikrofluidik-Methode hergestellte Mikrogel-stabilisierte Emulsion mit $\varphi_i = 10\%$. Aufgetragen ist der Speichermodul G' (durchgezogene Linie), der Verlustmodul G'' (gestrichelte Linie) und der Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|$ (Linie aus Punkten) als Funktion der Kreisfrequenz ω . Innere Phase: *p*-Xylol/TCB-Gemisch, Äußere Phase: Glycerin/Wasser-Gemisch. Durchmesser der Emulsionströpfchen: ca. 300 μm .

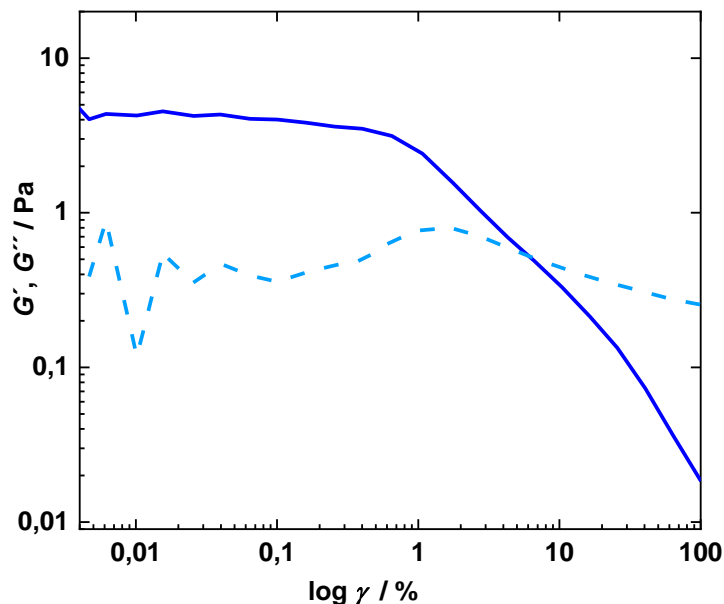


Abbildung 125: Oszillationsamplitudentest bei $\omega = 0,1\text{ rad/s}$ von mittels der Mikrofluidik-Methode hergestellte Mikrogel-stabilisierte Emulsion mit $\varphi_i = 10\%$. Aufgetragen ist der Speichermodul G' und der Verlustmodul G'' als Funktion der Deformationsamplitude γ . Innere Phase: *p*-Xylol/TCB-Gemisch, Äußere Phase: Glycerin/Wasser-Gemisch. Durchmesser der Emulsionströpfchen: ca. 300 μm .

In Abbildung 125 ist der nachfolgend durchgeführte Oszillationsamplitudentest dargestellt. Bis zu einer Scherdeformation von etwa 0,5 % verhält sich die Emulsion wie ein elastischer Festkörper. Oberhalb dieser Deformationsamplitude nimmt der Wert des Speichermoduls ab. Der kurzzeitige Anstieg des Verlustmoduls zeigt zudem an, dass die Emulsion zu fließen beginnt.

Zusammenfassend zeigen die rheologischen Ergebnisse beider Methoden ähnliche Eigenschaften. Es ist ein festkörperartiges Fließverhalten der Emulsionen zu beobachten. Dies ist für eine Emulsion nicht zu erwarten. Der Speichermodul liegt mit $\Gamma = 1$ Molekül/nm² bei ca. 3 Pa und für $\Gamma = 6$ Moleküle/nm² steigt der Speichermodul sogar auf 100 Pa. Bei $\Gamma = 6$ Molekülen/nm² handelt es sich um eine Kapselsuspension, da bei dieser Konzentration bereits ein geschlossener Film um das Tröpfchen entsteht. Die elastischen Eigenschaften lassen sich anhand von zwei Überlegungen deuten. Es ist wie bereits beschrieben denkbar, dass Mikrogele, die sich an der Grenzphase der Tröpfchen befinden, sich verzerren und „Brückenbindungen“ mit anderen Mikrogele an anderen Tröpfchen ausbilden. Weiterhin könnte es sich um nur ein Aufrahmen der Tröpfchen handeln. Die Tröpfchen wären dabei sehr dicht gepackt oder übereinandergeschichtet und würden so zu einem hohen Speichermodul führen. Dies konnte aber anhand des hier verwendeten Lichtmikroskops nicht beobachtet werden.

4.6.2.3 Relaxationstests

Um Informationen unabhängig von der Frequenz zu erhalten, wurden neben den Oszillationsamplitudentests auch Relaxationstests durchgeführt. Die Emulsionen wurden mit einem Ultra-Turrax hergestellt und vermessen. Bei diesem Test wurde die Deformation stufenweise erhöht. Der Deformationssprung erfolgte dabei sehr schnell. Eine Auswertung des Relaxationsmoduls in Abhängigkeit der Zeit liefert eine in Abbildung 126 gezeigte Auftragung. Es ist zu erkennen, dass bei allen Deformationen die Kurven nicht vollständig aufeinanderliegen. Der Relaxationsmodul verläuft dabei leicht abfallend. Die Kurve für $\gamma = 0,05$ % liegt unterhalb der Kurve mit der kleinsten Deformation von $\gamma = 0,025$ % und zeigt damit, dass das Ende des LVE-Bereichs unter diesem Wert liegt. Der mittels eines Amplitudentests bestimmte LVE-Bereich ist größer und liegt bei $\gamma = 0,05$ %. Der LVE-Bereich kann mittels eines Relaxationstests genauer bestimmt werden und es werden generell kleinere Werte erhalten als am Amplitudentest. Auffällig ist, dass die Moduln nicht abnehmen, sondern durchgehend nahezu konstant verlaufen und somit kautschukelastisches Verhalten aufweisen.

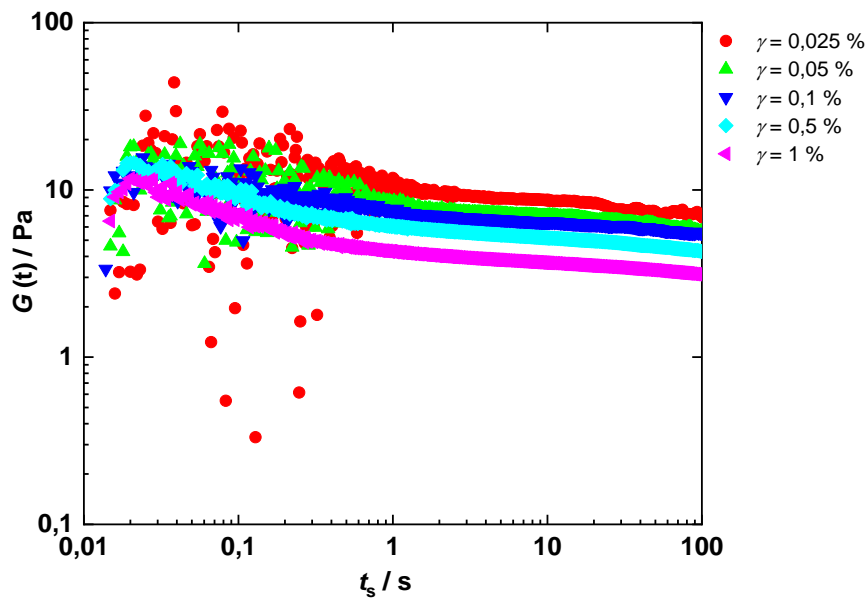


Abbildung 126: Relaxationstests von Mikrogel-stabilisierten Emulsionen mit $\varphi_i = 10\%$. Die Herstellung erfolgte am Ultra-Turrax.

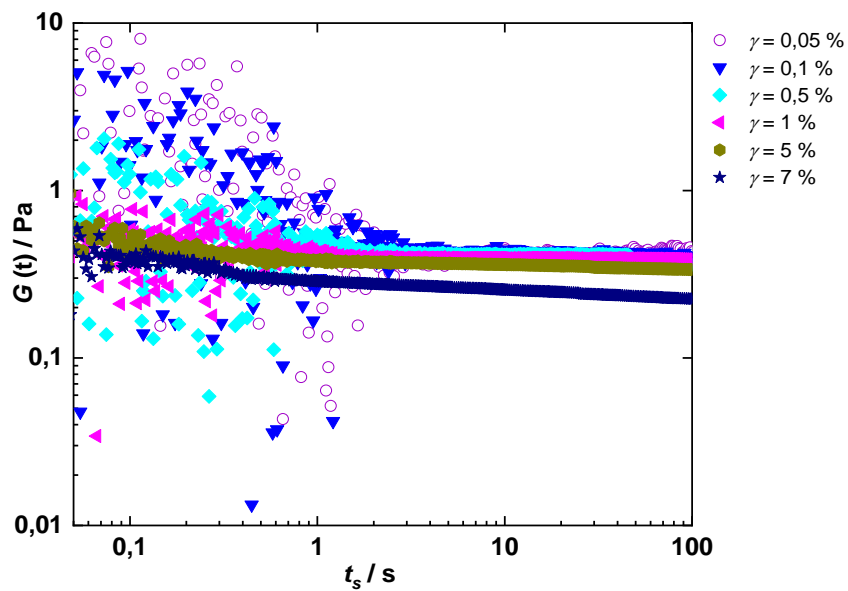


Abbildung 127: Relaxationstests von mittels der Mikrofluidik-Methode hergestellten Mikrogel-stabilisierten Emulsionen mit $\varphi_i = 50\%$.

Die Relaxationstests für die mittels der Mikrofluidik-Methode hergestellten Emulsionen sind in Abbildung 127 dargestellt. Bis zur einer Deformation von 1 % verlaufen die Kurven identisch und liegen nahezu aufeinander. Die Relaxationsmoduln verlaufen dabei auf konstant hohem Niveau. Die Kurve für $\gamma = 5\%$ liegt etwas unterhalb der anderen Kurven und überschreitet damit den LVE-Bereich. Der bestimmte LVE-Bereich weicht leicht von dem mittels am Amplitudentest bestimmten Wert von $\gamma = 0,5\%$ ab. Die Moduln verlaufen hier ebenfalls durchgehen konstant und zeigen kautschukelastisches Verhalten.

Die folgende Tabelle 8 zeigt die Ergebnisse der Relaxationstests der Emulsionen bei verschiedenen OTS-Grenzflächenkonzentrationen eines Emulsionströpfchens. Angegeben ist das Ende des LVE-Bereichs. Eine mithilfe der Mikrofluidik-Methode hergestellte Emulsion mit einer Grenzflächenkonzentration von 1 Molekül/nm², bei der davon auszugehen ist, dass sich Mikrogele um den Emulsionströpfchen bilden, zeigt mit $\gamma = 5\%$ den größten LVE-Bereich. Bei höheren OTS-Konzentrationen um das Emulsionströpfchen endet der LVE-Bereich bereits bei $\gamma = 1\%$ und ist damit vergleichbar mit dem von Husmann [34] bestimmten Wert für eine OTS-Kapselsuspension. Die am Ultra-Turrax hergestellten Emulsionen mit $\varphi_i = 1\%$ verlassen den LVE-Bereich ab einer Scherdeformation von 1 %. Für Emulsionen mit $\varphi_i = 10\%$ endet der LVE-Bereich für 1 Molekül/nm² bei $\gamma = 0,5\%$ und für 3 Moleküle/nm² bei $\gamma = 0,1\%$. Für eine Kapselsuspension mit 6 Molekülen/nm² konnte kein Wert bestimmt werden. Die Emulsionen waren hochviskos und lieferten keine gute Reproduzierbarkeit.

Tabelle 8: Ergebnisse der Relaxationstests bei verschiedenen OTS-Grenzflächenkonzentrationen der Emulsionströpfchen.

$\Gamma/\text{Moleküle nm}^{-2}$	<i>Mikrofluidik</i>	<i>Ultra-Turrax</i> $\varphi_i = 1\%$	<i>Ultra-Turrax</i> $\varphi_i = 10\%$
1 (Tröpfchen)	$\gamma = 5\%$	$\gamma = 1\%$	$\gamma = 0,5\%$
3 (Tröpfchen)	$\gamma = 1\%$	$\gamma = 1\%$	$\gamma = 0,1\%$
6 (Kapsel)	$\gamma = 1\%$	$\gamma = 1\%$	x

4.6.3 Dehnrheologische Untersuchungen (*Oscillating-Pendant-Drop*)

Neben den scherrheologischen Messungen am Rheometer wurden dehnrheologische Messungen am *Oscillating-Pendant-Drop* durchgeführt, um Informationen über die Elastizität der Mikrogel-Membranen zu erhalten. Durch diese Messungen konnte ein einzelner Tropfen untersucht werden, während bei den Messungen der Emulsionen am Rheometer Rückschlüsse auf die Wechselwirkungen der Emulsionstropfen untereinander gewonnen werden konnten. Die Messungen erfolgten erst nach Ausbildung der Mikrogele am Tropfen. Der Tropfen wurde durch Zu- und Abpumpen einer bestimmten Flüssigkeitsmenge in Schwingung versetzt. Eine geeignete Amplitude für die Messungen wurde empirisch ermittelt. Die beste Reproduzierbarkeit wurde für eine Amplitude von 40 % ($\pm 9,3 \mu\text{l}$) erhalten. Dies entspricht einer Deformation von 25 % ($\pm 3,5 \text{ mm}^2$). Als dehnrheologische Größen können E' , der Realteil, und E'' , der Imaginärteil, aus dem Phasenverschiebungswinkel zwischen der Schwingung der Tropfenfläche und der Oberflächenspannung bestimmt werden. E' entspricht dem Speichermodul und beschreibt den elastischen Anteil der Dehnelastizität. E'' entspricht dem Verlustmodul und beschreibt den viskosen Anteil der Dehnelastizität. Der frequenzabhängige Verlauf von Speicher- und Verlustmodul eines Tropfens bei verschiedener OTS-Grenzflächenkonzentrationen ist in Abbildung 128 dargestellt. Die Frequenztests zeigen, dass der elastische Anteil für einen weiten Konzentrationsbereich über dem viskosen Anteil liegt. Auffallend ist auch, dass keine Frequenzabhängigkeit der Elastizität zu erkennen ist. Der Speichermodul ist im betrachteten Bereich konstant und repräsentiert damit einen permanent vernetzten Zustand. Der Verlustmodul zeigt eine leichte Frequenzabhängigkeit, bleibt aber im betrachteten Bereich unterhalb des Speichermoduls. Bei der Betrachtung der Messungen ist weiterhin auffallend, dass keine Konzentrationsabhängigkeit zu beobachten ist. Die kleinen zu erkennenden Unterschiede der Moduln liegen im Fehlerbereich der einzelnen Messungen. Die Höhe des Speichermoduls für den Mikrogel-stabilisierten Tropfen beträgt ca. 20 mN/m. Die gemessenen elastischen Eigenschaften deuten hier, wie bereits bei den scherrheologischen Ergebnissen beschrieben, ebenfalls auf die „Verbrückung“ von Mikrogele. Es ist hier ebenfalls von verzerrten Mikrogele auf der Tropfenoberfläche auszugehen, die sich vermutlich über Verschlaufungen oder Wechselwirkungen „verbrücken“. Bei einer Grenzflächenkonzentration von 6 Molekülen/nm² ist der Wert von ca. 15 mN/m um das 10-fache kleiner als der Wert aus den scherrheologischen Ergebnissen für eine Kapselsuspension. Es ist aber zu erwähnen, dass die Ergebnisse für diesen Konzentrationsbereich nur mit Vorsicht zu betrachten sind, da sich im Falle eines geschlossenen Filmes die Grenzflächenspannung bei Volumenänderung nicht ändert und somit die Voraussetzung für die Methode nicht erfüllt ist. Die Referenzprobe ohne OTS zeigt nur den Verlustmodul und damit keine elastischen Eigenschaften.

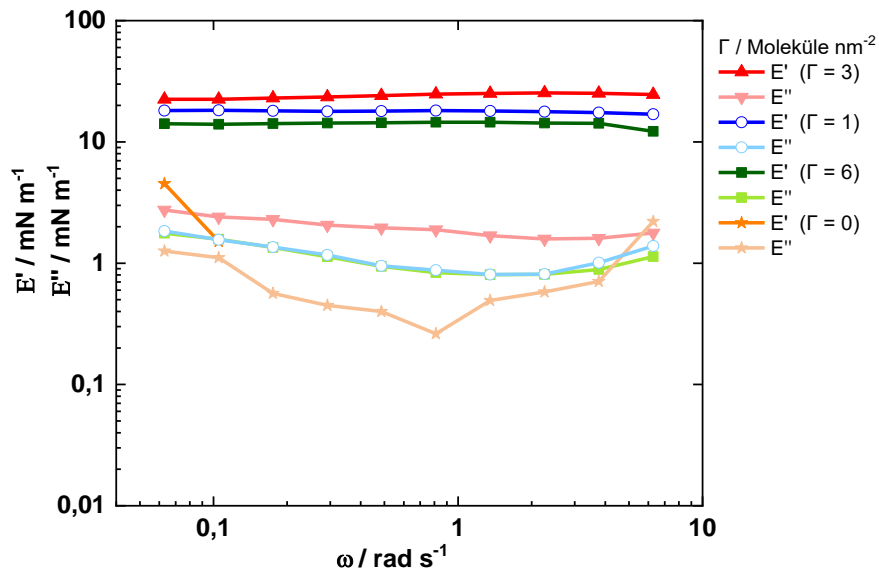


Abbildung 128: Verlauf von Speicher- und Verlustmodul eines oszillierenden Mikrogel-stabilisierten Tropfens an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzphase als Funktion der Frequenz.

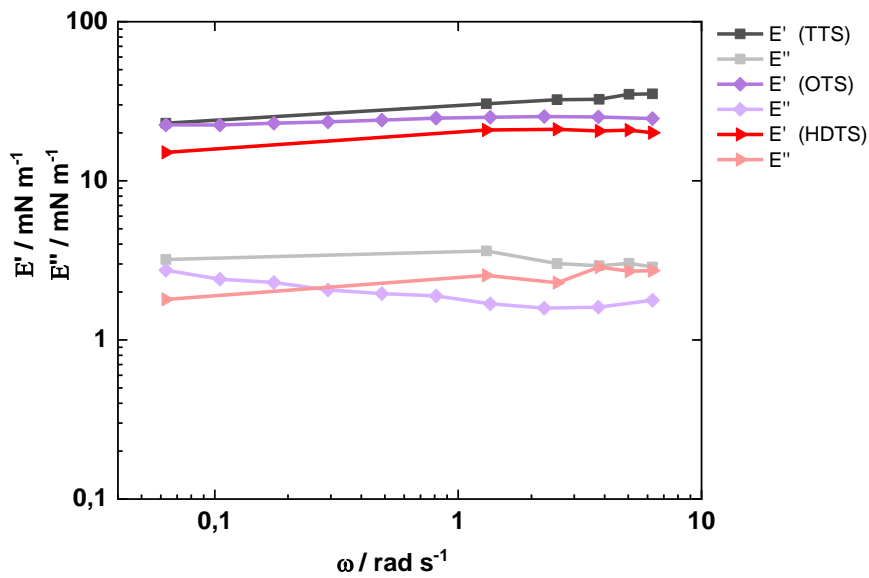


Abbildung 129: Verlauf von Speicher- und Verlustmodul eines oszillierenden Mikrogel-stabilisierten Tropfens an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzphase als Funktion der Frequenz.

In Abbildung 129 ist die frequenzabhängige Veränderung von Speicher- und Verlustmodul eines oszillierenden Mikrogel-stabilisierten Tropfens an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzphase dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass für TTS- und HDTS-Mikrogel-stabilisierte Tropfen ebenfalls elastische Eigenschaften zu beobachten sind. Die Moduln verlaufen dabei auf nahezu gleicher Höhe. TTS und HDTS zeigen eine kleine Zunahme von ca. 5 mN/m zu kleineren Frequenzen hin.

Die Ergebnisse der dehnreologischen Messungen bestätigen einmal die Annahme, dass die Partikel unterhalb des Schwellenwertes stabil sind und an der Grenzfläche bleiben. Bemerkenswert ist, dass die Tropfen elastisches Verhalten zeigen. Dies ist nicht zu erwarten. Dies zeigt, dass die Flexibilität der Mikrogele ihnen erlaubt, „Schleifen“ herzustellen und sich an der Grenzfläche zu verformen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit beschäftigte sich mit der Synthese und der Untersuchung zweidimensionaler Mikrogele an der Wasser/Öl- und der Wasser/Luft-Grenzfläche. Durch die Hydrolyse und die anschließende Polykondensation von Silan-Monomeren konnten die Mikrogele sowohl an der Wasser/Luft- als auch an der Wasser/Öl-Grenzfläche auf eine einfache Art hergestellt werden. Die Mikrogele weisen eine hydrophile und eine hydrophobe Seite auf und können aufgrund des asymmetrischen Aufbaus als „Janus-Partikel“ bezeichnet werden. Es wurden grundlegende Phänomene der Mikrogelbildung durch Selbstorganisation an der Grenzfläche und deren Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften einer Mikrogel-beschichteten Grenzfläche untersucht. Zur Charakterisierung dieser kolloidalen Systeme an der Grenzfläche wurde eine breite Palette unterschiedlicher Messmethoden genutzt.

Mittels scherrheologischer Messungen und Grenzflächenspannungsmessungen an der Wasser/Öl-Grenzphase wurde die Schwellenkonzentration verschiedener Silane bezüglich des zweidimensionalen Sol-Gel-Übergangs bestimmt. Für die Bildung eines Grenzflächenfilmes sind für OTS mindestens 3,5 Moleküle/nm² und für HDTS mindestens 3,8 Moleküle/nm² erforderlich. Dies ist die Schwellenkonzentration, unterhalb der sich die Mikrogele für OTS und HDTS bilden. Da die Silane sich nur in der Alkylkettenlänge unterscheiden, lässt der ähnliche Schwellenwert darauf schließen, dass die Alkylketten alle gleich senkrecht angeordnet sind. Für TTS ist der Schwellenwert kleiner und liegt bei 1,1 Molekülen/nm². TTS unterscheidet sich auch im rheologischen Fließverhalten von den anderen untersuchten Silanen. Die TTS-Netzwerke verhalten sich wie ein Maxwell-System. Grund für die Unterschiede können andere Anordnungen der Alkylketten sein. Das PhTS hatte ebenfalls einen kleineren Schwellenwert von 0,8 Molekülen/nm². ODMS konnte nur bei einem pH-Wert von 2 und einer sehr langen Reaktionsdauer ein Netzwerk ausbilden. Aufgrund der langen Reaktionsdauer konnte der Schwellenwert nicht genau bestimmt werden. Dieser liegt im Bereich von 3 bis 6 Molekülen/nm². Für die Mikrogelsynthese wurde für OTS, ODMS und HDTS eine Grenzflächenkonzentration von 1 Molekül/nm² gewählt. Für die Synthese von PhTS- und TTS-Mikrogelen wurden 0,5 Moleküle/nm² verwendet. Eine Reihe weiterer Silane wie MTES, DTS, Octyl TS, DMS und PMTS bildeten keine Netzwerke an der Wasser/Öl-Grenzphase aus und es konnte daher kein Schwellenwert über die rheologischen Messungen bestimmt werden. Für diese Silane erfolgte die Optimierung der Konzentration mittels Messungen am BAM.

Die mit der *Pendant-Drop*-Methode durchgeführten Messungen zeigten, dass die Mikrogele an der Grenzfläche adsorbieren und die Grenzflächenspannung herabsenken. Die Grenzflächenspannung sank für alle untersuchten Mikrogele auf ca. 40 mN/m. Für das reaktive OTS war nach spätestens 3 Std. ein Gleichgewicht erreicht. Für einige Silane war die Dauer bis zum Erreichen des Gleichgewichts deutlich länger. Die Abnahme der Grenzflächenspannung im Mikrogelbereich belegt, dass die Mikrogele existieren und an der Grenzfläche adsorbieren.

Der bestimmte Mikrogelbereich wurde mit unterschiedlichen mikroskopischen Methoden wie der Brewsterwinkel-Mikroskopie, der Videomikroskopie und der Elektronenmikroskopie (REM, TEM) detailliert untersucht. Die Mikrogele konnten anhand dieser Methoden gut visualisiert werden. Die Konzentrationsabhängigkeit der Netzwerkbildung ließ sich mit den BAM-Bildern gut aufzeigen. Für OTS und viele weitere Silane bildete sich oberhalb der Schwellenkonzentration eine dichte geschlossene Film-Membran auf der Wasseroberfläche, sowohl bei der Synthese an der Wasser/Luft-Grenzphase als auch an der Wasser/Öl-Grenzphase. Bei einer Grenzflächenkonzentration unterhalb der Schwellenkonzentration bildeten sich zweidimensionale, fraktale Aggregate an der Grenzphase. Auf den BAM-Aufnahmen war zu beobachten, dass die fraktalartigen Aggregate, die sogenannten 2D-Mikrogele, aus selbstähnlichen kleinen Scheibchen bestehen. Diese Beobachtung der Zusammenlagerung aus selbstähnlichen kleinen Scheibchen trifft auf fast alle weiteren untersuchten Silane zu. Die Herstellung derartiger Strukturen wird von der Perkolationstheorie und entsprechenden Computersimulationen für solche makromolekularen Systeme vorhergesagt. Die kleinen Scheibchen sind dabei im Nanometerbereich einzuschätzen. Die kleinsten Mikrogele auf den Bildern am Kompressionsmaximum sind durchschnittlich 6-10 μm groß. Ein Mechanismus, der für die Entstehung derartiger Strukturen verantwortlich ist, kann auf Transportphänomene zurückgeführt werden. Aus der Literatur ist bekannt, dass sich Wasser in Öl in Konzentrationen von mmol/l löst. Es sind vermutlich ausreichend viele Wassermoleküle für die Polymerisation in der Ölphase vorhanden. Es ist daher denkbar, dass Wasser ins Öl diffundiert, wobei das Tröpfchen direkt mit OTS-Molekülen umhüllt wird. Es würde sich in diesem Fall bei den kleinen Scheibchen um Nanokapseln handeln.

Anhand der Helligkeit der BAM-Bilder können die Mikrogele als ultradünn und ungefähr als eine Monoschicht eingeschätzt werden. Die Dickenbestimmung für die OTS-Mikrogele an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzphase mittels Ellipsometrie stimmt mit einer bestimmten Dicke von 2,2 nm ebenfalls gut mit dem Literaturwert für eine dichtgepackte Monoschicht überein. Die fraktalartigen Mikrogele können daher als zweidimensionale Mikrogele bezeichnet werden. Für die Synthese von Mikrogelen an der Wasser/Öl-Grenzphase eigneten sich neben OTS auch HDTS und TTS besonders gut.

Bei den hier untersuchten Silanen lässt sich daher zeigen, dass Silane, die einen geschlossenen Film ausbilden konnten, für die Herstellung von Mikrogelen meist besser geeignet waren. Das ODMS zeigte an der Wasser/Luft-Grenzphase interessantes Verhalten. Der belegte Anteil der Oberfläche konnte durch Variation der ODMS-Grenzflächenkonzentration optimiert werden.

Aufgrund des asymmetrischen Aufbaus ist zu erwarten, dass die Mikrogele einen emulsionsstabilisierenden Effekt aufweisen. Es wurde daher im zweiten Teil dieser Arbeit das einzigartige Verhalten der Mikrogele an Emulsionstropfen untersucht. Mittels der Mikrofluidik-Methode konnten die Mikrogel-stabilisierten Emulsionen mit nahezu einheitlicher Größe hergestellt und rheologisch untersucht werden. Mikroskopische Beobachtungen der Mikrogel-stabilisierten Emulsionen zeigten einen emulsionsstabilisierenden Effekt.

Bemerkenswert ist, dass die Emulsionen in den rheologischen Tests dominierende elastische Eigenschaften zeigten. Ein solches festkörperartiges Verhalten ist für das Fließverhalten einer Emulsion nicht zu erwarten. Der Ursprung des festkörperartigen Verhaltens der Emulsionen könnte darin liegen, dass die Flexibilität der Mikrogele ihnen erlaubt, sich an der Grenzfläche zu verformen und „Verbrückungen“ zwischen den Mikrogelen benachbarter Emulsionströpfchen herzustellen. Dieses einzigartige Verhalten könnte ebenfalls für die Anwendung von Bedeutung sein. An dieser Stelle bieten sich weitere Untersuchungen an, um weitere Erkenntnisse über die Wechselwirkungen der Emulsionstropfen untereinander zu gewinnen und die Entstehung der elastischen Eigenschaften erklären zu können.

Zur Weiterführung der Untersuchungen der Emulsionströpfchen bieten sich z. B. Messungen mittels Elektroakustischer Spektroskopie an. Mit der Methode ist es möglich, durch Beobachtung der Tröpfchengröße Rückschlüsse über die Stabilität der Mikrogel-stabilisierten Emulsionen zu ziehen. Mittels einer Strömungszelle könnten die Tröpfchen der Emulsionen auf Brechung und Ausrichtung untersucht werden. Weitere Informationen wären über Röntgenstreuungsexperimente zugänglich. Damit könnte z. B. auch die Dicke der 2D-Mikrogele noch genauer bestimmt werden, als mit den hier durchgeführten Messungen.

Neben den Untersuchungen an Emulsionstropfen ist das Verhalten der 2D-Mikrogele an Luftblasen interessant. Die vielversprechenden Eigenschaften der Mikrogele könnten auch für die Stabilisierung von Schäumen gut geeignet sein.

Für die Anwendung derartiger amphiphiler Tenside wäre es auch wünschenswert, durch Modifikation der ultradünnen Mikrogele mit bestimmten physikalisch-chemischen Eigenschaften für verschiedene Anwendungen individuell herzustellen. Es ist z. B. eine Funktionalisierung der Mikrogele durch zusätzliche reaktive Gruppen, die nicht an der Vernetzung beteiligt sind, denkbar. Dadurch könnten die Mikrogele spezifisch modifiziert werden und als Sensoren dienen.

6 Summary and Outlook

This work dealt with the synthesis and investigation of two-dimensional microgels at the water/oil and water/air interface. By hydrolysis and subsequent polycondensation of silane monomers, the microgels could be produced at the water/air as well as at the water/oil interface using a simple method. The microgels have a hydrophilic and a hydrophobic side and can be called "Janus particles" due to their asymmetrical structure. Fundamental phenomena of microgel formation by self-organization at the interface and their influence on the mechanical properties of a microgel coated interface were investigated. For the characterization of these colloidal systems at the interface a wide range of different methods was used.

By means of shear rheological and interfacial tension measurements at the water/oil interface, the threshold concentration of different silanes was determined regarding the two-dimensional sol-gel transition. To form an complete interfacial film, at least 3,5 molecules/nm² are required for OTS and 3,8 molecules/nm² for HDTS. Below this threshold concentration microgels are formed using OTS and HDTS. Since the silanes differ only in the alkyl chain length, the similar threshold value indicates that the alkyl chains are all arranged equally vertically. For TTS, the threshold value is smaller and is 1.1 molecules/nm². Additionally, the rheological flow behaviour of the TTS-systems differs from the results of the other silanes. The TTS networks behave like a Maxwell system. The differences may be due to different arrangements of the alkyl chains. The PhTS had a lower threshold of 0.8 molecules/nm². ODMS could only form a network using a pH value of 2 and a very long reaction time. Due to the long reaction time, the threshold value could only be determined as a concentration range between 3 and 6 molecules/nm². For microgel synthesis, an interface concentration of 1 molecule/nm² was selected for OTS, ODMS and HDTS. For the synthesis of PhTS and TTS microgels 0.5 molecules/nm² were used. A number of other silanes, such as MTES, DTS, Octyl TS, DMS and PMTS, did not form networks at the water/oil interface and therefore, no threshold could be determined by rheological measurements. For these silanes the concentration was determined by using the BAM.

The measurements carried out with the pendant drop method showed that the microgels adsorb at the interface and reduce the interfacial tension to approx. 40 mN/m for all investigated microgels. For the reactive OTS an equilibrium was reached after 3 hours at the latest. For some silanes the time until equilibrium was reached was significantly longer. The decrease of the interfacial tension in the microgel range proves the existence of the microgels and their adsorption at the interface.

Using different microscopic methods, such as Brewster angle microscopy, optical microscopy and electron microscopy (SEM, TEM), the specific microgel area was examined and the microgels could be visualized well. The concentration dependence of the network formation was well demonstrated by the BAM images. At concentrations above the threshold value, a dense closed film was formed on the water surface using OTS and many other silanes, both at the water/air and at the water/oil interfaces. At an interfacial concentration below the threshold concentration, two-dimensional fractal aggregates were formed at the interface. In the BAM images it was observed that the fractal aggregates, the so-called 2D microgels, consist of self-similar small discs. This observation of the assembly of self-similar small discs applies to almost all other silanes investigated. The production of those structures can be predicted by percolation theory and corresponding computer simulations for such macromolecular systems. The size of the small disks can be estimated at values in the nanometer range. The smallest microgels in the images at maximum compression of the trough area are on average 6-10 μm in size. A mechanism responsible for the formation of such structures can be traced back to transport phenomena. It is known from literature that water dissolves in oil in concentrations of mmol/l. Thus, there are probably sufficient water molecules for the polymerization in the oil phase. It is therefore conceivable that water enters the oil, and the droplet is immediately coated with OTS molecules. In this case, the small discs would be nanocapsules.

Based on the brightness of the BAM images, the microgels can be described as ultra-thin and not thicker than a monolayer. Additionally, the thickness determination by ellipsometry for the OTS microgels at the water/*n*-dodecane interfaces with a certain thickness of 2.2 nm matches well with the value for a densely packed monolayer from literature. The fractal microgels can therefore be described as two-dimensional microgels. In addition to OTS, HDTs and TTS were particularly suitable for the synthesis of microgels at the water/oil interfaces. It can be concluded that silanes, which are capable of forming a closed film, are better suited for the production of microgels. ODMS showed interesting behavior at the water/air interface. The occupied portion of the surface could be optimized by varying the ODMS interface concentration.

Due to the asymmetric structure, it is to be expected that the microgels could be used for emulsion stabilization. In the second part of this thesis, the unique behaviour of microgels on emulsion droplets was investigated. Using a microfluidic apparatus, microgel-stabilized emulsions with almost uniform size could be produced and rheologically investigated. Microscopic observations of microgel-stabilized emulsions showed an emulsion stabilizing effect.

It is noteworthy that the emulsions showed dominant elastic properties in the rheological tests. Such a solid-like behavior is not to be expected for the flow behavior of an emulsion. The origin of the solid-like behaviour of the emulsions might be that the flexibility of the microgels allows them to deform at the interface and create "bridges" between the microgels of adjacent emulsion droplets. This unique behavior could also be important for applications. Based on this, further investigations are possible in order to gain further knowledge about the interactions of the emulsion droplets with each other and to explain the development of the elastic properties.

To continue the investigations of the emulsion droplets, various physico-chemical methods, e.g. electroacoustic spectroscopy, for example, can be used. With this method it is possible to draw conclusions about the stability of microgel-stabilized emulsions by observing the droplet size. Using a flow cell, the droplets of the emulsions could be examined with regard to their optical properties, for example refraction and orientation. Further information could be obtained from X-ray scattering experiments. From those measurements, the thickness of the 2D-microgels could be determined even more precisely than with the measurements carried out within this work.

In addition to the investigations of emulsion droplets, the behaviour of the 2D-microgels on air bubbles is interesting. The promising properties of the microgels could be well suited for the stabilization of foams.

For applications of such amphiphilic surfactants, it would be desirable to produce them individually for different applications by modifying the ultra-thin microgel with certain physicochemical properties. For example, a functionalization of the microgels by additional reactive groups, which are not involved in the cross-linking, is conceivable. Thus, the microgels could be modified specifically and serve as sensors.

7 Literatur

- [1] M. Lattuada, T. A. Hatton, *Nano Today* **2011**, *6* (3), 286 – 308. DOI: 10.1016/j.nantod.2011.04.008.
- [2] B. R. Saunders, N. Laajam, E. Daly, S. Teow, X. Hu, R. Stepto, *Advances in colloid and interface science* **2009**, *147-148*, 251 – 262. DOI: 10.1016/j.cis.2008.08.008.
- [3] R. Pelton, *Advances in colloid and interface science* **2000**, *85* (1), 1 – 33. DOI: 10.1016/S0001-8686(99)00023-8.
- [4] Z. Li, K. Geisel, W. Richtering, T. Ngai, *Soft matter* **2013**, *9* (41), 9939. DOI: 10.1039/c3sm52168k.
- [5] Katja von Nessen, *Maßgeschneiderte responsive Mikrogelle*, Dissertation, Bayreuth **2014**.
- [6] H. J. Hektor, K. Scholtmeijer, *Curr. Opin. Biotechnol* **2005**, *16*, 434 – 439.
- [7] F. Wurm, A. F. M. Kilbinger, *Angew. Chem.* **2009**, *121* (45), 8564 – 8574. DOI: 10.1002/ange.200901735.
- [8] A. Walther, A. H. E. Müller, *Soft matter* **2008**, *4* (4), 663. DOI: 10.1039/b718131k.
- [9] C. Casagrande, M. Veyssi, *C. R. Acad. Sci. Ser. II* **1988**, *306*, 1423 – 1425.
- [10] C. Casagrande, P. Fabre, E. Raphael, M. Veyssie, *Europhys. Lett.* **1989**, *9*, 251 – 255.
- [11] B. P. Binks, P. D. I. Fletcher, *Langmuir* **2001**, *17* (16), 4708 – 4710. DOI: 10.1021/la0103315.
- [12] W. Wamsdon, *Proc. R. Soc. London* **1903**, *72*, 156.
- [13] S. U. Pickering, *J. Chem. Soc.* **1907**, *91*, 2001.
- [14] B. P. Binks, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2002**, *7* (1-2), 21 – 41. DOI: 10.1016/S1359-0294(02)00008-0.
- [15] A. Walther, M. Hoffmann, A. H. E. Müller, *Angew. Chem.* **2008**, *120* (4), 723 – 726. DOI: 10.1002/ange.200703224.
- [16] Y. Nonomura, T. Sugawara, A. Kashimoto, K. Fukuda, Hotta, *Langmuir* **2002**, *18*, 10163.
- [17] Y. Nonomura, K. Fukuda, S. Komura, K. Tsujii, *Langmuir* **2003**, *19*, 10152.
- [18] D. Rossmly, *Prog. Colloid Polym. Sci* **1998**, *111*, 17.
- [19] A. B. D. Brown, C. G. Smith, A. R. Rennie, *Phys. Rev. E* **2000**, *62*, 951.
- [20] Y. Nonomura, S. Komura, K. Tsujii, *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* **2004**, *20* (26), 11821 – 11823. DOI: 10.1021/la0480540.

- [21] A. Walther, X. André, M. Drechsler, V. Abetz, A. H. E. Müller, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129* (19), 6187 – 6198. DOI: 10.1021/ja068153v.
- [22] H.-D. Dörfler, *Grenzflächen und Kolloidchemie*, 1st ed., VCH, Weinheim **1990**.
- [23] A. Pockels, *Nature* **1891**, *43* (1115), 437.
- [24] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, *39* (9), 1848 – 1906.
- [25] I. R. Peterson, *Phys. Chem.* **1991**, *95* (11), 1417 – 1420.
- [26] G. Gaines, *Insoluble Monolayers at the Liquid-Gas-Interfaces*, Interscience, New York **1966**.
- [27] H. von Steinbach, C. Sucker, *Colloid Polym Sci* **1974**, *252* (4), 306 – 316.
- [28] S. A. Sukhishvili, S. Granick, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (39), 9550 – 9551.
- [29] M. Y. Efremov, E. A. Olson, M. Zhang, Z. Zhang, L. H. Allen, *Macromolecules* **2004**, *37* (12), 4607 – 4616.
- [30] D. M. Jones, J. R. Smith, W.T.S. Huck, C. Alexander, *Adv. Mater.* **2002**, *14* (16), 1130.
- [31] P.W. Morgan, *Interscience* **1965** (10).
- [32] W. H. Carothers **1938**, US 2130523 A USA.
- [33] G. B. Kauffman, *Journal of Chemical Education* **1988**, *68* (9), 803-808.
- [34] M. Hussmann, *Polyorganosiloxanfilme zwischen fluiden Phasen*, Dissertation, Essen **2001**.
- [35] I. A. Koleva, *Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften von Polysiloxan-Membranen und der Deformations- und Orientierungsdynamik von Polysiloxan-Mikrokapseln im Scherfeld.*, Dissertation, Dortmund **2012**.
- [36] Z. Chen, *Synthese von Mikrokapseln und deren Deformationsverhalten unter äußeren Stimulationen.*, Dissertation, Dortmund **2012**.
- [37] A. Walter, *Rheologische Methoden zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften von Polyamid-Mikrokapseln*, Dissertation, Essen **1999**.
- [38] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, 1st ed., Academic Press, San Diego **1990**.
- [39] D. Stauffer, A. Aharony, *Perkolationstheorie: Eine Einführung*, 1st ed., VCH, London **1985**.
- [40] P. J. Flory, *The Journal of Chemical Physics* **1941**, *9*, 660.
- [41] W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* **1943**, *11*, 45.
- [42] S. R. Broadbent, J. M. Hammersley, *Math. Proc. Camb. Phil. Soc.* **1957**, *53* (03), 629. DOI: 10.1017/S0305004100032680.
- [43] Internetseite, <https://de.wikipedia.org/wiki/Sierpinski-Dreieck>, (Aufgerufen am 07.05.2019).
- [44] J. Sjöblom, G. Stakkestad, H. Ebeltoft et al., *Langmuir* **1995**, *11*, 2652 – 2660.

- [45] Z. Sobotka, *Rheology of Materials and Engineering Structures*, Elsevier Verlag, Amsterdam **1984**.
- [46] D. Stauffer, A. Coniglio, M. Adam, *Advances in Polymer Science* **1979**, *44*, 103.
- [47] P. G. De Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, New York **1979**.
- [48] H. Venohr, *Rheologische Untersuchungen zur Netzwerkbildung von Gelen am Beispiel des Systems Gelatine, Wasser*, Dissertation, Duisburg **1999**.
- [49] H. Staudinger, W. Heuer, E. Husemann **1935**, *68*, 1618.
- [50] W. Baker, *Ind Eng Chem* **1949**, *41* (511).
- [51] R. H. Pelton, P. Chibante, *Colloids and Surfaces* **1986**, *20* (3), 247 – 256. DOI: 10.1016/0166-6622(86)80274-8.
- [52] M. Bradley, B. Vincent, G. Burnett, *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* **2007**, *23* (18), 9237 – 9241. DOI: 10.1021/la701571w.
- [53] A. F. Routh, B. Vincent, *Langmuir* **2002**, *18* (14), 5366 – 5369. DOI: 10.1021/la011869d.
- [54] T. Hoare, R. Pelton, *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* **2008**, *24* (3), 1005 – 1012. DOI: 10.1021/la7024507.
- [55] C. M. Nolan, C. D. Reyes, J. D. Debord, A. J. García, L. A. Lyon, *Biomacromolecules* **2005**, *6* (4), 2032 – 2039. DOI: 10.1021/bm0500087.
- [56] B. R. Saunders, *Langmuir* **2004**, *20* (10), 3925 – 3932. DOI: 10.1021/la036390v.
- [57] M. Ballauff, Y. Lu, *Polymer* **2007**, *48* (7), 1815 – 1823. DOI: 10.1016/j.polymer.2007.02.004.
- [58] L. A. Lyon, Z. Meng, N. Singh, C. D. Sorrell, A. St John, *Chemical Society reviews* **2009**, *38* (4), 865 – 874. DOI: 10.1039/b715522k.
- [59] A. S. Hoffman, *Advances in Chemistry Series* **1982** (199), 3 – 8.
- [60] Y. Han, N. Y. Ha, A. M. Alsayed, A. G. Yodh, *PHYSICAL REVIEW* **2008**, *E 77*, 41406.
- [61] C. Wu, S. Zhou, *Macromolecules* **1997**, *30* (3), 574 – 576. DOI: 10.1021/ma960499a.
- [62] T. Hoare, R. Pelton, *Macromolecules* **2004**, *37* (7), 2544 – 2550. DOI: 10.1021/ma035658m.
- [63] K. Kratz, T. Hellweg, W. Eimer, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2000**, *170* (2-3), 137 – 149. DOI: 10.1016/S0927-7757(00)00490-8.
- [64] K. Kratz, T. Hellweg, W. Eimer, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1998**, *102* (11), 1603 – 1608. DOI: 10.1002/bbpc.19981021119.
- [65] T. Hoare, R. Pelton, *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* **2006**, *22* (17), 7342 – 7350. DOI: 10.1021/la0608718.
- [66] M. Karg, I. Pastoriza-Santos, B. Rodriguez-González, R. von Klitzing, S. Wellert, T. Hellweg, *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* **2008**, *24* (12), 6300 – 6306. DOI: 10.1021/la702996p.

- [67] M. Shibayama, F. Ikkai, S. Inamoto, S. Nomura, C. C. Han, *The Journal of Chemical Physics* **1996**, *105* (10), 4358 – 4366. DOI: 10.1063/1.472252.
- [68] A. Fernández-Nieves, M. Márquez, *The Journal of Chemical Physics* **2005**, *122* (8), 84702. DOI: 10.1063/1.1844392.
- [69] J.J. Liétor-Santos, A. Fernández-Nieves, *Advances in colloid and interface science* **2009**, 147–148, 178 – 185.
- [70] D. Duracher, A. Elaïssari, F. Mallet, C. Pichot, *Langmuir* **2000**, *16* (23), 9002 – 9008. DOI: 10.1021/la0004045.
- [71] C. M. Nolan, M. J. Serpe, L. A. Lyon, *Biomacromolecules* **2004**, *5* (5), 1940 – 1946. DOI: 10.1021/bm049750h.
- [72] L. Bromberg, M. Temchenko, T. A. Hatton, *Langmuir* **2002**, *18* (12), 4944 – 4952. DOI: 10.1021/la011868l.
- [73] T. R. Hoare, D. S. Kohane, *Polymer* **2008**, *49* (8), 1993 – 2007. DOI: 10.1016/j.polymer.2008.01.027.
- [74] G. Zhou, L. Veron, A. Elaïssari, T. Delair, C. Pichot, *Polym. Int.* **2004**, *53* (5), 603 – 608. DOI: 10.1002/pi.1439.
- [75] Y. Lu, Y. Mei, M. Drechsler, M. Ballauff, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2006**, *45* (5), 813 – 816. DOI: 10.1002/anie.200502731.
- [76] T. Hoare, R. Pelton, *Macromolecules* **2007**, *40* (3), 670 – 678. DOI: 10.1021/ma062254w.
- [77] A. Richter, G. Paschew, S. Klatt, J. Lienig, K.-F. Arndt, H.-J. P. Adler, *Sensors (Basel, Switzerland)* **2008**, *8* (1), 561 – 581. DOI: 10.3390/s8010561.
- [78] A. Khademhosseini, R. Langer, *Biomaterials* **2007**, *28* (34), 5087 – 5092. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2007.07.021.
- [79] M. Heskins, J. E. Guillet, *Journal of Macromolecular Science* **1968**, *2* (8), 1441 – 1455.
- [80] P. J. Dowding, B. Vincent, E. Williams, *Journal of colloid and interface science* **2000**, *221* (2), 268 – 272. DOI: 10.1006/jcis.1999.6593.
- [81] Vergil, *Aeneis* **19 A.D.**, 7, 601 – 615.
- [82] C. Casagrande, P. Fabre, E. Raphael, M. Veyssie, *Europhys.Lett.* **1989**, 9 251-255.
- [83] P. G. De Gennes, *Rev. Mod. Phys* **1992**, *64*, 645-648.
- [84] A. Walther, A. H. E. Müller, *Soft matter* **2008**, *4* 663-668.
- [85] V. N. Paunov, O. J. Cayre, *Adv. Mater.* **2004**, *16* (910), 788 – 791. DOI: 10.1002/adma.200306476.
- [86] T. Nisisako, T. Torii, T. Takahashi, Y. Takizawa, *Adv. Mater.* **2006**, *18* (9), 1152 – 1156. DOI: 10.1002/adma.200502431.

- [87] S.-H. Kim, S.-J. Jeon, W. C. Jeong, H. S. Park, S.-M. Yang, *Adv. Mater.* **2008**, *424*, NA-NA. DOI: 10.1002/adma.200801167.
- [88] Y. Yin, Y. Lu, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (4), 771 – 772. DOI: 10.1021/ja0031873.
- [89] Y. Yin, Y. Lu, B. Gates, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (36), 8718 – 8729. DOI: 10.1021/ja011048v.
- [90] H. Yu, M. Chen, P. M. Rice, S. X. Wang, R. L. White, S. Sun, *Nano letters* **2005**, *5* (2), 379 – 382. DOI: 10.1021/nl047955q.
- [91] L. Yanqiu, Z. Qiang, N. Arto V., S. Shouheng, *Nano letters* **2005**, *5* (2), 1689 – 1692.
- [92] Z. Bo, J. P. Rabe, A. D. Schlüter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38* (16), 2370 – 2372. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(19990816)38:16<2370:AID-ANIE2370>3.3.CO;2-K.
- [93] C. J. Hawker, K. L. Wooley, J. M. J. Frechet, *J. CHEM. soc. PERKIN TRANS* **1993**, 1287-1297.
- [94] A. Walther, K. Matussek, A. H. E. Müller, *ACS nano* **2008**, *2* (6), 1167 – 1178. DOI: 10.1021/nm800108y.
- [95] J. Du, S. P. Armes, *Soft matter* **2010**, *6* (19), 4851. DOI: 10.1039/c0sm00258e.
- [96] D. Dendukuri, P. S. Doyle, *Adv. Mater.* **2009**, *21* (41), 4071 – 4086. DOI: 10.1002/adma.200803386.
- [97] S. Hwang, K.-H. Roh, D. W. Lim, G. Wang, C. Uher, J. Lahann, *Physical chemistry chemical physics PCCP* **2010**, *12* (38), 11894 – 11899. DOI: 10.1039/c0cp00264j.
- [98] M. Lattuada, T. A. Hatton, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129* (42), 12878 – 12889. DOI: 10.1021/ja0740521.
- [99] A. Perro, S. Reculosa, F. Pereira, M.-H. Delville, C. Mingotaud, E. Duguet, E. Bourgeat-Lami, S. Ravaine, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2005** (44), 5542 – 5543. DOI: 10.1039/b507486j.
- [100] S.-E. Stiriba, H. Frey, R. Haag, *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41* (8), 1329 – 1334. DOI: 10.1002/1521-3773(20020415)41:8<1329:AID-ANIE1329>3.0.CO;2-P.
- [101] T. Mirkovic, N. S. Zacharia, G. D. Scholes, G. A. Ozin, *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2010**, *6* (2), 159 – 167. DOI: 10.1002/smll.200901340.
- [102] S. J. Ebbens, J. R. Howse, *Soft matter* **2010**, *6* (4), 726. DOI: 10.1039/b918598d.
- [103] R. Heusch, *Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie*, Wiley VCH Verlag, Weinheim **2005**.
- [104] I. Capron, S. Costeux, M. Djaburov, *Rheol. Acta* **2001**, *40*, 441 – 456.
- [105] E. J.W. Verwey, J. T. G. Overbeek, *Theory of Stability of Lyophobic Colloids' Elsevier Publishing" Co*, Amsterdam Holland **1948**.
- [106] B. V. Deraguin, L. Landau, *Acta Physicochim: USSR* **1941**, *14*, 633 – 662.
- [107] G. Lagaly, O. Schulz, R. Zirnehl, *Dispersionen und Emulsionen*, Steinkopff, Darmstadt **1997**.
- [108] W. Ramsden, *Proceedings of the Royal Society of London* **1903**, *72* (477-486), 156 – 164. DOI: 10.1098/rspl.1903.0034.

- [109] T. F. Tadros, *Colloid stability: The role of surface forces*, Weinheim, <http://dx.doi.org/10.1002/9783527631193> **2007**.
- [110] B. P. Binks, W. Cho, P. D. I. Fletcher, D. N. Petsev, *Langmuir* **2000**, *16* (3), 1025 – 1034. DOI: 10.1021/la990952m.
- [111] R. R. Tiwari, D. R. Paul, *Polymer* **2011**, *52* (4), 1141 – 1154. DOI: 10.1016/j.polymer.2011.01.019.
- [112] S. Leick, *Bildungskinetik, rheologische Eigenschaften und induzierter struktureller Abbau von biofunktionalen Hüllschichten und Mikrokapseln*, Dissertation, Dortmund **2011**.
- [113] T. G. Mezger, *Das Rheologie Handbuch: für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern*, 5th ed., Vincentz Network, Hannover **2016**.
- [114] W. Noll, *Chemie und Technologie der Silicone*, 2nd ed., VCH Verlag, Weinheim **1968**.
- [115] S. Pawlenko, *Organosilicon Chemistry*, 1st ed., de Gruyter Press, New York **1986**.
- [116] J. Falbe, M. Regitz, *Römpf Chemie-Lexikon A-Z*, 9th ed., Thieme Verlag **2001**.
- [117] A. Ulman, *Adv. Mater.* **1990**, *2* (12), 573 – 582. DOI: 10.1002/adma.19900021203.
- [118] É. Pelletier, R. Siron, *Environ Toxicol Chem* **1999**, *18* (5), 813 – 818. DOI: 10.1002/etc.5620180502.
- [119] J. Padrós, É. Pelletier, R. Siron, D. Delille, *Environ Toxicol Chem* **1999**, *18* (5), 819 – 827. DOI: 10.1002/etc.5620180503.
- [120] M. Husmann, *Rheologische Eigenschaften ultradünner Netzwerke*, Diplomarbeit, Essen **1997**.
- [121] J. Sjöblom, H. Ebeltoft, A. Bjørseth, S. E. Friberg, C. Brancewicz, *Journal of Dispersion Science and Technology* **1994**, *15* (1), 21 – 34. DOI: 10.1080/01932699408943541.
- [122] M. Lindén, J. P. Slotte, J. B. Rosenholm, *Langmuir* **1996**, *12* (18), 4449 – 4454. DOI: 10.1021/la960256b.
- [123] S. W. Barton, A. Goudot, F. Rondelez, *Langmuir* **1991**, *7* (5), 1029 – 1030. DOI: 10.1021/la00053a035.
- [124] S. R. Wasserman, G. M. Whitesides, I. M. Tidswell, B. M. Ocko, P. S. Pershan, J. D. Axe, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111* (15), 5852 – 5861. DOI: 10.1021/ja00197a054.
- [125] A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films*, 1st ed., Academic Press, New York **1991**.
- [126] A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, *96* (4), 1533 – 1554. DOI: 10.1021/cr9502357.
- [127] B. L. Kropman, D. H. A. Blank, H. Rogalla, *Thin Solid Films* **1998**, *327-329*, 185 – 190. DOI: 10.1016/S0040-6090(98)00625-7.
- [128] T. Nakagawa, K. Ogawa, T. Kurumizawa, *Langmuir* **1994**, *10*, 525 – 529.
- [129] Y. T. Touhami, G. H. Neale, V. Hornof, H. Khalfalah., *Colloids and Surfaces A*, **1996**, *112*, 31 – 41.
- [130] C. Serra, Z. Chang, *Chem. Eng. Technol* **2008**, *31*, 1099 – 1115.
- [131] M.S.S. Sugiura, M. Nakajima, H. Itou, *Macromolekular Rapid Communications* **2001**, *22*, 773 – 778.

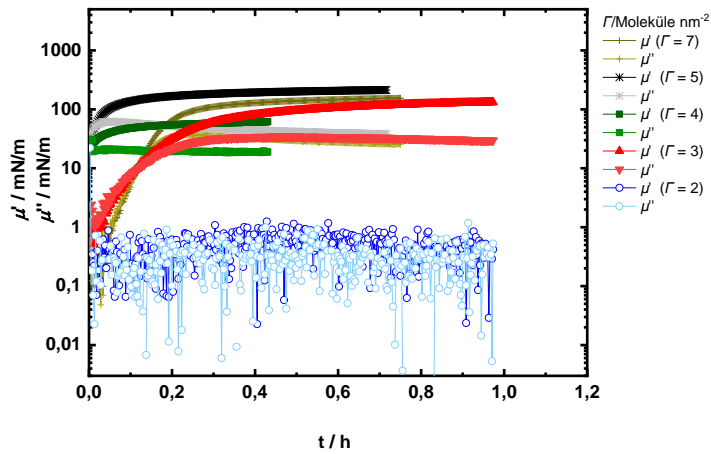
- [132] T.Thorsen, R.W.Roberts, F.H.Arnold, S.R.Quake, *Physical view Letters* **2001**, 86, 4163.
- [133] A.L.Shelley, N.Bountoux, H.A.Stone, *Applied Phasics Letters* **2002**, 82, 364 – 367.
- [134] E.Quevedo, J.Steinbacher, TD Tyler McQuade, *J. Am. Chem. Soc* **2008**, 127, 10498 – 10499.
- [135] J.Steinbacher et.al, *J. Am. Chem. Soc* **2006**, 128, 9442-9447.
- [136] S.Takeuchi, P.Garstecki, D.B.Weibel, *Advanced Materials* **2005**, 17, 1067-1072.
- [137] A.E.Schulman, E.K.Rideal, *Proceedings of the Royal Society A* **1931**, 130, 259 – 270.
- [138] D. Vollhardt, R. Wüstneck, L. Zastrow, *Coll. Int. Sci.*, **1978**, 256, 973.
- [139] K. J. J.O.M. Brockis, *Adv. Coll. Int. Sci.* **1990**, 33, 1.
- [140] E. R. J.T. Davies, *Interfacial Phenomena*, 2nd ed., Academic Press, New York **1963**.
- [141] I.R.Peterson, *Review of Scientific Instruments* **1999**, 70, 3418 – 3425.
- [142] C.D.Kinloch und A.I.McMullen, *Journal of Scientific Instruments* **1959**, 36, 347 – 349.
- [143] Nanofilm Technologie GmbH, *Manual Kelvin Probe SPI*, Göttingen **2002**.
- [144] D. Brewster, *Philos. Trans. Roy. Soc.*, **1815**, 105, 125.
- [145] D. Hönic, *Molekular organisierte Filme: Laterale Struktur und optische Eigenschaften*, Dissertation, Göttingen **1994**.
- [146] D. M. D. Hönic, *The Journal of Physical Chemistry* **1991**, 95, 4590–4592.
- [147] D. M. D. Hönic **1992** (64–68), 210 – 211.
- [148] P. H. Hermans et al. [Buchverf.] H. R. Kryt., *Colloid Science*, Elsevier Publishing Co., Amsterdam **1949**.
- [149] T. Frømyr, F. K. Hansen, A. Kotzev, A. Laschewsky, *Langmuir* **2001**, 17 (17), 5256 – 5264.
- [150] L. A. Mondy, M. A. Yaklin, R. O. Cote, H. K. Moffat, A. M. Grillet, L. Walker, T. P. Koehler, M. D. Reichert, J. N. Castaneda, C. Brooks, *Sandia Rep. 2010 No.* **2014**.
- [151] Dataphysics, <http://www.dataphysics.de/2/start/products/oca-accessoryrange/special-accessories/>(Stand 1.04.2018).
- [152] L. Reimer, G. Pfefferkorn, *Rasterelektronenmikroskopie*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg NewYork **1977**.
- [153] K. S. V. Krishna Rao, B. Vijaya Kumar Naidu, M. C. S. Subha, M. Sairam, T. M. Aminabhavi, *Carbohydr. Polym.* **2006**, 66, 333–344.
- [154] M. A. Pereira-da-Silva, F. A. Ferri, *Nanocharacterization Techniques*, William Andrew Publishing, **2017**.
- [155] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy. Physics of Image Formation and Microanalysis*, Springer, Berlin **1998**.

- [156] H. Sawada, N. Shimura, F. Hosokawa, N. Shibata, Y. Ikuhara, *Microscopy* **2015**, *64*, 213 – 217.
- [157] J. Thomas, T. Gemming, *Analytische Transmissionselektronenmikroskopie - Eine Einführung für den Praktiker*, Springer-Verlag., Wien **2013**.
- [158] G. Binning, C.F. Quade, CH. Gerber, *Phys. Rev. Lett* **1986**, *56*, 930.
- [159] O. Marti, B. Drake, P. K. Hansma., *Appl. Phys. Lett* **1987**, *51*, 484.
- [160] R. M. A. Azzam, N. M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, Elsevier Science Pub Co **1987**.
- [161] A. Röseler, *Infrared Spectroscopic Ellipsometry*, Akademie-Verlag, Berlin **1990**.
- [162] T. Wagner, *Kleine Einführung: Ellipsometrie*, [https://lot-
qd.de/de/produkte/spektroskopie/spektroskopische-ellipsometer/product/kleine-einfuehrung-
ellipsometrie/](https://lot-
qd.de/de/produkte/spektroskopie/spektroskopische-ellipsometer/product/kleine-einfuehrung-
ellipsometrie/) (Stand 3.1.2019)).
- [163] Handbuch Vibro Viscometer: *SV-10 und SV-100.*, A&D Company.
- [164] H. Rehage, *Zweidimensionale Netzwerke*, Habilitation, Bayreuth **1988**.
- [165] J. Wood, R. Sharma, *Langmuir* **1994**, *10* (7), 2307 – 2310. DOI: 10.1021/la00019a047.
- [166] C. R. Kessel, S. Granick, *Langmuir* **1991**, *7* (3), 532 – 538. DOI: 10.1021/la00051a020.
- [167] F. Pinaud, K. Geisel, P. Massé, B. Catargi, L. Isa, W. Richtering, V. Ravaine, V. Schmitt, *Soft matter* **2014**, *10* (36), 6963 – 6974. DOI: 10.1039/c4sm00562g.
- [168] G.A. Lawrie, I.R. Gentle, G.T. Barnes, *Colloids and Surfaces* **2000**, *171*, 217 – 224.
- [169] T. Balgar, R. Bautista, N. Hartmann, E. Hasselbrink, *Surface Science* **2003**, *532-535*, 963 – 969. DOI: 10.1016/S0039-6028(03)00101-8.
- [170] S. R. Carino, R. S. Duran, R. H. Baney, L. A. Gower, L. He, P. K. Sheth, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (9), 2103 – 2104. DOI: 10.1021/ja0055514.
- [171] Y.-a. Cheng, B. Zheng, P.-h. Chuang, S. Hsieh, *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* **2010**, *26* (11), 8256 – 8261. DOI: 10.1021/la904656y.
- [172] K. Kojio, S. Ge, A. Takahara, T. Kajiyama, *Langmuir* **1998**, *14* (5), 971 – 974. DOI: 10.1021/la970040p.
- [173] K. Kojio, A. Takahara, T. Kajiyama, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2000**, *169* (1-3), 295 – 306. DOI: 10.1016/S0927-7757(00)00444-1.
- [174] P. Schatzberg, *J. Phys. Chem.* **1963**, *67* (4), 776 – 779. DOI: 10.1021/j100798a014.
- [175] R. R. Hibbard, R. L. Schalla, *Solubility of water in Hydrocarbons*, Washington **1952**.
- [176] Constantine Tsonopoulos, *Fluid Phase Equilibria* **1999** (156), 21 – 33.
- [177] M. Lindén, J. P. Slotte, J. B. Rosenholm, *Langmuir* **1996**, *12* (18), 4449 – 4454. DOI: 10.1021/la960256b.

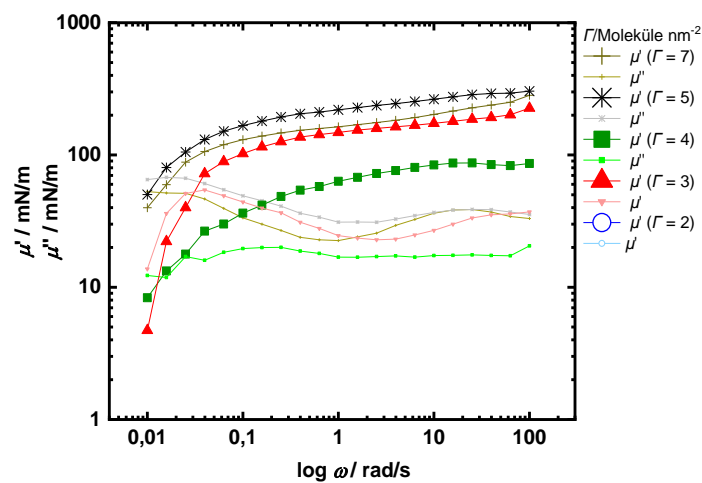
- [178] S. Demand, S. Egger, P. Degen, P. Salmen, M. Paulus, M. Tolan, H. Rehage, *J Surfactants Deterg* **2019**, 22 (3), 597 – 611. DOI: 10.1002/jsde.12261.
- [179] C. A. Smith, T. d. Hartman, H. D. M. Moore, *Reproduction* **1986**, 78 (2), 337 – 345. DOI: 10.1530/jrf.0.0780337.
- [180] E. K. Mann, S. Hénon, D. Langevin, J. Meunier, *Journal de Physique II* **1992**, 2:1683–1704.
- [181] M. Cebi, *Synthese und Charakterisierung von magnetisch steuerbaren Nanokapseln*, Dissertation, Essen **2011**.
- [182] J. Hegemann, *Deformation behavior of elastic shells and biological cells*, Dissertation, TU Dortmund University **2017**.
- [183] J. G. Petrov, T. D. Andreeva, D. G. Kurth et al., *J Phys. Chem. B* **2005**, 109, 14102.
- [184] A. Ahluwalia, R. Piolanti, D. De Rossi, *Langmuir* **1997**, 13, 5909.
- [185] O. N. Oliveira, C. Bonari, *Langmuir* **1997**, 13, 5920.

8 Anhang

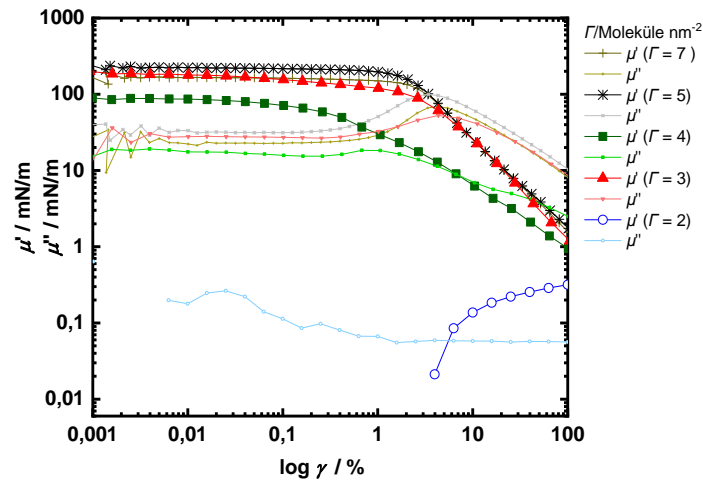
Oszillationstests:



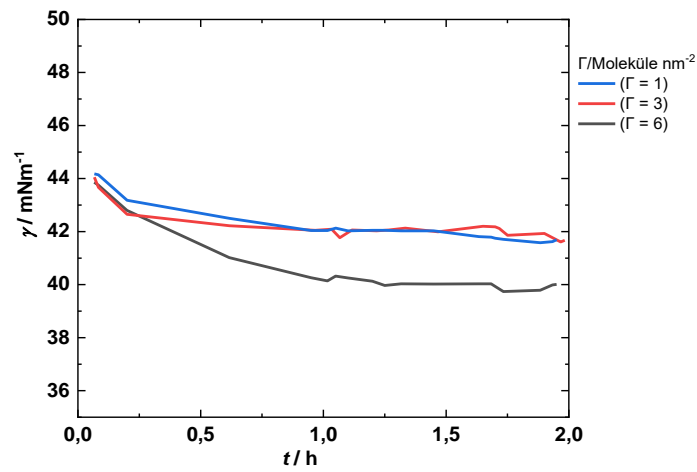
Anhang 1: Oszillationszeittests von TTS bei verschiedenen Konzentrationen an der Wasser/Luft-Grenzphase. Es wurde bei $\omega = 1$ rad/s und $\gamma = 0,025$ % gemessen.



Anhang 2: Oszillationsfrequenztests von TTS bei verschiedenen Konzentrationen an der Wasser/Luft-Grenzphase. Es wurde bei $\gamma = 0,025$ % gemessen.



Anhang 3: Oszillationsamplitudentests von TTS bei verschiedenen Konzentrationen an der Phasengrenze Wasser/Luft. Es wurde bei $\omega = 1$ rad/s gemessen.



Anhang 4: Die dynamische Grenzflächenspannung γ als Funktion der Reaktionsgeschwindigkeit t für reines n -Dodecan und HDTS-Konzentrationen oberhalb der Schwellenkonzentration (6 Moleküle/nm²) und unterhalb der Schwellenkonzentration (1 Molekül/nm²).

Anhang 5

Berechnung der Löslichkeit von Wasser in *n*-Dodecan:

$$M_{H_2O} = 18 \frac{g}{mol} \quad M_D = 170,34 \frac{g}{mol} \quad \rho = 0,75 \frac{g}{cm^3}$$

Aus [176] bei 20 °C:

$$\ln x_w = \frac{-79,6677 - 6,6547CN}{9,5470 + CN}$$

$$x_w = e^{\frac{-79,6677 - 6,6547 \times 12}{9,5470 + 12}} \rightarrow x_w = 6,091 \times 10^{-4}$$

$$c_w = \frac{x_w \times mol}{\frac{1 \times mol \times M_D}{\rho}} \rightarrow c_w = 2,682 \frac{mol \times 10^{-3}}{l}$$

Bei 20 °C lösen sich 2,7 mmol/l Wasser in *n*-Dodecan.

Aus [174] bei 25 °C:

$$x_{m1} = 6,1 \times 10^{-4} \quad z = 65 \text{ (65 ppm)}$$

$$c_{w2} = \frac{\frac{z}{10^6} M_{H_2O}}{\rho} = 2,708 \frac{mol \times 10^{-3}}{l}$$

Bei 25 °C lösen sich 2,7 mmol/l Wasser in *n*-Dodecan.

Berechnung der Sättigungskonzentration von *n*-Dodecan in Wasser [174]:

$$\ln x_{hc} = -3,9069 - 1,51894CN \quad \text{Molenbruch}$$

$$x_{hc} = e^{-3,9069 - 1,51894 \times 12} \rightarrow x_{hc} = 2,439 \times 10^{-10} \quad \text{Molenbruch}$$

$$c_{hc} = \frac{x_{hc} \times mol}{\frac{1 \text{ mol} \times M_{H_2O}}{\rho}}$$

$$c_{hc} = 10,163 \frac{mol \times 10^{-9}}{L}$$

Diese sehr kleine Konzentration von 10^{-8} mmol/l bedeutet, dass *n*-Dodecan nahezu unlöslich in Wasser ist.

Berechnung der Löslichkeit von Wasser in *p*-Xylol:

$$M_g = 106,15 \frac{g}{mol} \quad \rho = 0,86 \frac{g}{cm^3} \quad \eta = 0,65 \times 10^{-3} Pa s$$

Aus Literatur [175] bei 25 °C:

$$L_x = 0,2 \frac{g}{l} \quad L_M = \frac{L_x}{18,01 \frac{g}{mol}} = 11,105 \frac{mol \times 10^{-3}}{l}$$

Literaturquelle für Xylol bei 20 °C:

$$x = 0,22 \times 10^{-2} \quad (\text{Wert aus der Grafik abgelesen})$$

$$L_u = \frac{0,22 \times 10^{-2} \frac{mol}{M_g \times 1 \frac{mol}{\rho}}}{\rho} \quad L_u = 17,824 \frac{mol \times 10^{-3}}{L}$$

$$\log x = -(4200 H/C + 1050) (1/T - 0,0016) + 2$$

$$T = 273,15 + 20 \quad \frac{1}{T} = 34,112 \times 10^{-4}$$

$$x_b = 10^{-(4200 \times 0,104 + 1050) \times (\frac{1}{T} - 0,0016) + 2}$$

→ $x_b = 0,203$ Berechnete Wasserkonzentration in mol%

$$L_{u2} = \frac{0,203 \times 10^{-2} \frac{mol}{M_g \times 1 \frac{mol}{\rho}}}{\rho} \quad \rightarrow \quad L_{u2} = 16,447 \frac{mol}{m^3}$$

Es lösen sich 16,4 mmol Wasser in einem Liter Xylol.

Löslichkeit von OTS:

$$c_{OTS} = 0,1 \text{ mmol/l}$$

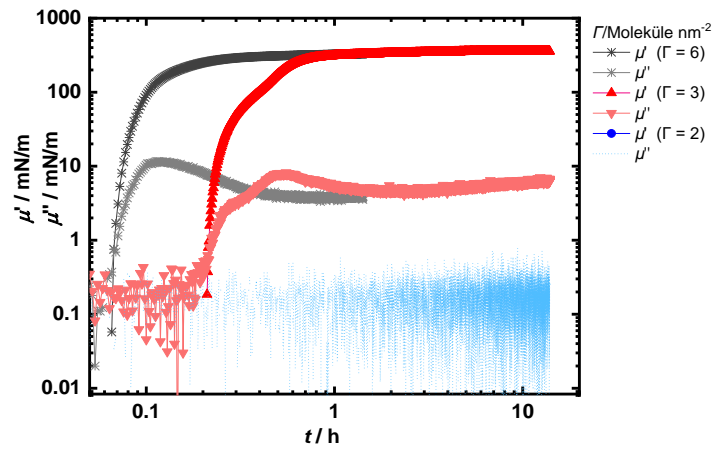
$$n_{öl} = 1 \text{ mol}$$

$$n_{H_2O} = \frac{0,00202}{1 - 0,00202} \times n_{öl} \quad \rightarrow \quad n_{H_2O} = 2,024 \text{ mol} \times 10^{-3}$$

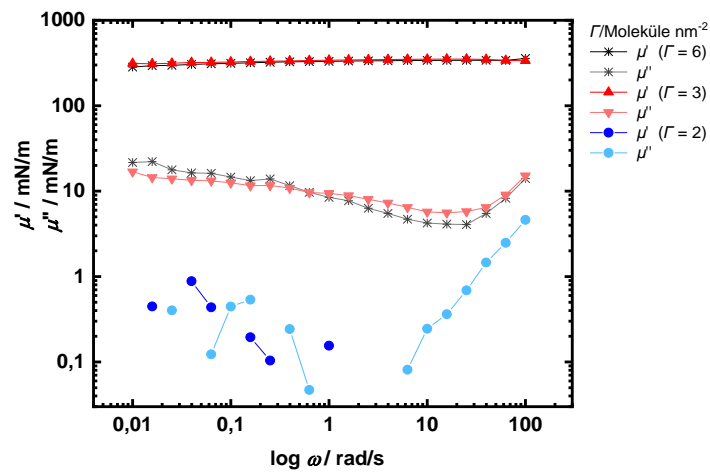
$$\frac{1 \text{ mol} \times M_g}{\rho} = 0,123 \text{ l}$$

$$\frac{n_{H_2O}}{0,123 \text{ l}} = 16,456 \frac{mol \times 10^{-3}}{l}$$

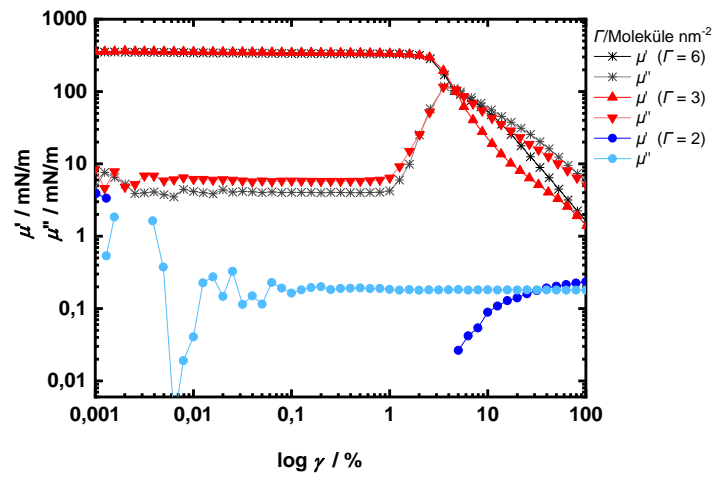
Es löst sich fast genauso viel OTS in einem Liter Xylol wie Wasser.



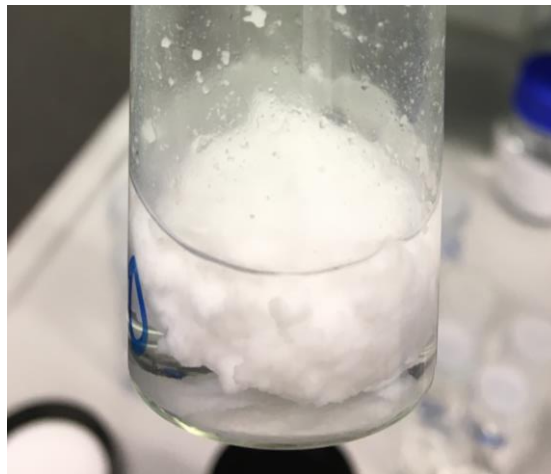
Anhang 6: Oszillationszeittests von OTS-Netzwerken bei Zusatz von CTAB an der Phasengrenze Wasser/*n*-Dodecan. Es wurde bei $\omega = 1$ rad/s und $\gamma = 0,025$ % gemessen.



Anhang 7: Oszillationsfrequenztests von OTS-Netzwerken bei Zusatz von CTAB an der Phasengrenze Wasser/*n*-Dodecan. Es wurde bei $\gamma = 0,025$ % gemessen.

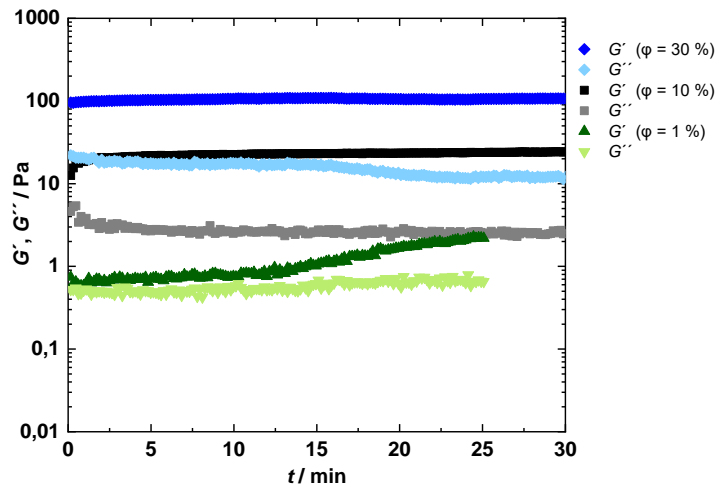


Anhang 8: Oszillationsamplitudentests von OTS-Netzwerken bei Zusatz von CTAB an der Phasengrenze Wasser/*n*-Dodecan. Es wurde bei $\omega = 1$ rad/s gemessen.

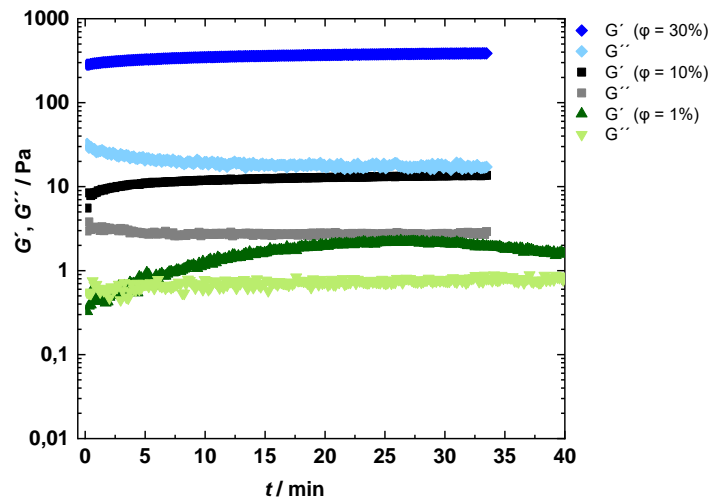


Anhang 9: Mit einem Ultra-Turrax hergestellte OTS-Emulsion mit $\varphi_i = 30 \%$ und $\Gamma = 6$ Moleküle/nm². Es bildete sich ein feststoffartiger Schaum.

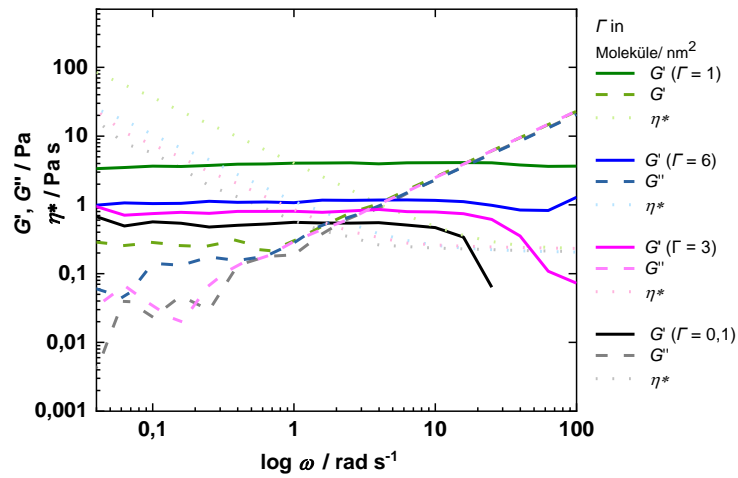
Zeittests der Mikrogel-stabilisierten Emulsionen



Anhang 10: Oszillationszeittests von am Ultra-Turrax hergestellten OTS-Emulsionen ($\Gamma = 1 \text{ Molekül/nm}^2$) bei verschiedenen Volumenanteilen der inneren Phase. Innere Phase: *p*-Xylol/TCB-Gemisch, Äußere Phase: Glycerin/Wasser-Gemisch.



Anhang 11: Oszillationszeittests von am Ultra-Turrax hergestellten OTS-Emulsionen ($\Gamma = 3 \text{ Moleküle/nm}^2$) bei verschiedenen Volumenanteilen der inneren Phase. Innere Phase: *p*-Xylol/TCB-Gemisch, Äußere Phase: Glycerin/Wasser-Gemisch.



Anhang 12: Oszillationsfrequenztests bei $\gamma = 0,025\%$ von mittels der Mikrofluidik-Methode hergestellten OTS-Emulsionen mit $\varphi_i = 10\%$ bei verschiedenen OTS-Grenzflächenkonzentrationen. Aufgetragen ist der Speichermodul G' , der Verlustmodul G'' und der Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|$ als Funktion der Kreisfrequenz ω . Innere Phase: *p*-Xylol/TCB-Gemisch, Äußere Phase: Glycerin/Wasser-Gemisch. Durchmesser der Emulsionströpfchen: ca. $300\ \mu\text{m}$.

Variablenverzeichnis

Lateinisch

A	Fläche	M	Molmasse
c	Konzentration		Drehmoment
C	Apparate-Konstante	N_a	Avogadrokonstante
C_a	Kapillarzahl	n_1	Brechungsindex des Mediums 1
d	Durchmesser	n_2	Brechungsindex des Mediums 2
2D	zweidimensional	n_i	Stoffmenge
e	Elementarladung	p	Druck
E	Dehnmodul	R	Gaskonstante
E'	dehnrheologischer Speichermodul	Re	Reynoldzahl
E''	dehnrheologischer Verlustmodul	r	Radius
F	Kraft	r_1, r_2	Hauptkrümmungsradien
f	Frequenz	S	Entropie
g	Erdbeschleunigung	T	Temperatur
	gas-analoger Zustand	t	Zeit
G	Schermodul	l	Länge
	Gibbs'sche Energie	U	innere Energie
	Gravitationskraft	V	Volumen
G^*	komplexes Schermodul	ΔV	Grenzflächenpotential, Oberflächenpotential
G'	Speichermodul	v	Geschwindigkeit
G''	Verlustmodul	W	Arbeit
h	Plattenabstand	z	Ionenwertigkeit
	Planck'sche Konstante		
k_B	Boltzmann-Konstante		

Griechisch

Γ	Grenzflächenkonzentration	η	komplexe Viskosität
γ	Grenzflächenspannung	θ	Kontaktwinkel
	hydrodynamischer Reibungskoeffizient	θ_B	Brewsterwinkel
	Scherrate deformation	κ	reziproke Debye-Hückel-Länge
γ_A	Deformationsamplitude	λ_R	Relaxationszeit
$\dot{\gamma}$	Scherrate	μ	chemisches Potential
δ	Phasenverschiebungswinkel	ρ	Dichte
ε	Dielektrizitätskonstante	σ	Oberflächenspannung
ε_0	Dielektrizitätskonstante des Vakuums	τ	Schubspannung
ε_L	Lokale, mittlere Dielektrizitätskonstante	φ	Auslenkwinkel Volumenanteil
η	Viskosität	Ψ	Potential
		ω	Kreisfrequenz

Abkürzungsverzeichnis

CMC	kritische Mizellbildungskonzentration	M	Monofunktionell
D	Difunktionell	O/W	Öl in Wasser
2D	zweidimensional	PP	Fällungspolymerisation
EP	Emulsionspolymerisation	Q	Tetrafunktionell
IEP	inverse Emulsionspolymerisation	R	Kohlenstoffrest
le	flüssig-expandierter Zustand	sc	fest-kondensierter Zustand
lc	flüssig-kondensierter Zustand	SFEP	„tensidfreie“ Emulsionspolymerisation
LCST	lower critical solution temperature (untere kritische Mischungstemperatur)	SFPP	„tensidfreie“ Fällungspolymerisation
LVE	linear viskoelastischer Bereich	VPTT	Volumenphasenübergangs- temperatur

Chemikalien und Apparaturen

AFM	Rasterkraftmikroskopie	Octyl TS	<i>n</i> -Octyltrichlorsilan
BAM	Brewsterwinkel- Mikroskopie	OTS	<i>n</i> -Octadecyltrichlorsilan
CTAB	Cetyltrimethylammonium- bromid	ODMS	<i>n</i> -Octadecyltrimethoxysilan
DHR	Discovery Hybrid Rheometer	PhTS	<i>n</i> -Phenyltrichlorsilan
DMS	Dichlordimethylsilan	PMTS	Propyltrimethoxysilan
DTS	<i>n</i> -Decyltrichlorsilan	PTFE	Polytetrafluorethylen
HDTS	<i>n</i> -Hexadecyltrichlorsilan	REM	Rasterelektronen- mikroskopie
MTES	Methyltriethoxysilan	SDS	Natriumdodecylsulfat
NIPAM	N-Isopropylacrylamid	TEM	Transmissionselektronen- mikroskopie
		TCB	1,2,4-Trichlorbenzol
		TTS	<i>n</i> -Tetradecyltrichlorsilan

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung der Synthese von zweidimensionalen Mikrogelen an der Grenzfläche zwischen der Öl- und der Wasserphase. Die Synthese erfolgt über die Polykondensation von <i>n</i> -Octadecyltrichlorsilan oder anderen amphiphilen Monomeren.....	6
Abbildung 2: Vektorielle Darstellung der Ober- und der Grenzflächenspannung.....	11
Abbildung 3: Schematische Darstellung einer durch Spreitung auf der Wasseroberfläche gebildeten Monoschicht. Die Spreitung kann durch eine Flüssigkeit oder einen Feststoff mithilfe eines Spreitungshilfsmittels erfolgen (Abbildung nach [22]).....	16
Abbildung 4: Vereinfachte Darstellung des Phasenverlaufs der Oberflächendruck (<i>Π</i>)/Flächen (<i>A</i>)-Isotherme einer schwerlöslichen Monoschicht. Abkürzungen: <i>g</i> gas-analog, <i>lc</i> flüssig-expandiert, <i>le</i> flüssig-kondensiert, <i>sc</i> fest-kondensiert.....	18
Abbildung 5: Filmzustände der einzelnen Bereiche der <i>Π/A</i> -Isotherme nach Cadenhead [26]. Der Kompressionszustand des Films nimmt von A nach D zu. Grundlage ist die verschiedenartige Orientierungsmöglichkeit der Alkylketten und deren Packungsdichte.....	18
Abbildung 6: Schematische Darstellung der Grenzflächenpolymerisation. Links) Die Grenzflächenpolymerisation von <i>n</i> -Octadecyltrichlorsilan (OTS) durch Hydrolyse und Polykondensation als Bsp. für eine Netzbildung an der ebenen Grenzfläche. Rechts) Die Netzbildung an einem Emulsionströpfchen zur Bildung von Kapseln oder Mikrogel-stabilisierten Emulsionströpfchen.....	21
Abbildung 7 [In Anlehnung an [39]]: Definition von Perkolation und ihren Clustern. Links) Teile eines quadratischen Perkolationsgitters. Mitte) Einige Gitterplätze sind mit grünen Punkten besetzt. Rechts) Verbindung nächstbenachbarter besetzter Gitterplätze zu Clustern (rote Umrandung)	22
Abbildung 8. Darstellung eines Sierpinski-Dreiecks. Ein Fraktal, welches eine selbstähnliche Teilmenge eines Dreiecks ist.....	23
Abbildung 9: Zweidimensionales, hexagonales Perkolationsgitter bei $p = p_c$. Rechts) Bond-Perkolation. Links) Site-Perkolation. Schwarz dargestellte Kreise gehören zu dem „unendlichen“ Makromolekül (Abbildung entnommen aus [34]).....	24
Abbildung 10: Volumenphasenübergang eines PNIPAM-Mikrogels.....	26
Abbildung 11: Verschiedene Typen von Janus-Partikeln.....	28
Abbildung 12: Mechanismus des Zerfalls (Destabilisierung) von Emulsionen durch Aggregatbildung und Koaleszenz [nach [22]].....	30
Abbildung 13: Schematische Darstellung verschiedener Emulsionstypen von Makroemulsionen: Links) O/W-Emulsion, Mitte) W/O-Emulsion, Rechts) O/W/O-Polyphasenemulsion.....	31
Abbildung 14: Schematische Darstellung des Verlaufs der Potentialkurve nach der DLVO-Theorie. Durch Überlagerung der elektrostatischen Abstoßungsenergie E_R und der Van-der-Waals-Anziehungsenergie E_A werden das primäre und das sekundäre Minimum gebildet. Eine starke Ausprägung der Potentialbarriere V_m kennzeichnet ein stabiles System.....	33
Abbildung 15 [Erstellt nach [22]]: Veränderung der Benetzbarkeit von Feststoffpartikeln an der Wasser/Öl-Grenzphase bei Kontaktwinkeln $\theta < 90^\circ$ und $\theta > 90^\circ$	34

Abbildung 16: Scheibchenförmiges Partikel an der Grenzphase (Erstellt nach [111]).....	36
Abbildung 17: Unterschied zwischen Scherung, Dehnung und Kompression.....	37
Abbildung 18: Schematische Darstellung des Zwei-Platten-Modells.....	37
Abbildung 19: Links) Mechanisches Federmodell zur Beschreibung des idealelastischen Verhaltens. Rechts) Dämpfermodell zur Beschreibung des idealviskosen Verhaltens.....	38
Abbildung 20: Links) Maxwell-Modell beschreibt das Verhalten einer viskoelastischen Flüssigkeit. Rechts) Kelvin-Voigt-Modell beschreibt das Verhalten eines viskoelastischen Festkörpers.....	39
Abbildung 21: Mesomere Grenzstrukturen für einen SiO ₄ -Komplex.....	41
Abbildung 22: Links) Cyclisches Trimer als wesentliche Baueinheit der Siloxanfilme. Rechts) Möglicher Strukturausschnitt des Polyorganosiloxanfilms (R = C ₁₅ H ₃₁) (Erstellt nach [117]).	45
Abbildung 23: Glovebox zur Lagerung der Chemikalien und Herstellung der Lösungen	47
Abbildung 24: Links) Schematische Darstellung der Mikrofluidik-Methode. Die kontinuierliche Phase wird über eine Spritze mithilfe einer Dosierpumpe eingeleitet. Die disperse Phase wird senkrecht zur Fließrichtung durch eine Kanüle gepumpt. Lichtmikroskop-Bild zeigt Emulsionströpfchen mit einem Durchmesser von ca. 300 µm. Rechts) Fotografische Darstellung des Aufbaus der verwendeten Mikrofluidik-Apparatur.....	53
Abbildung 25: Schematische Darstellung des hängenden Tropfens bei der Pendant-Drop-Methode. Aus der Kontur des Tropfens wird die Oberflächenspannung ermittelt.....	54
Abbildung 26: Skizze einer Pendant-Drop-Apparatur	56
Abbildung 27: Skizze einer Langmuir-Filmwaage.....	57
Abbildung 28: Vertikalplattenmethode nach <i>Wilhelmy</i> [nach [22]].....	58
Abbildung 29: Verwendete <i>Wilhelmy</i> -Waage, bei der als Kraftaufnehmer ein Filterpapier verwendet wurde....	59
Abbildung 30: Links) Schematische Darstellung der Oberflächenpotentialsonde nach der Schwingkondensator- Methode. Rechts) Foto des verwendeten Messgeräts <i>Kelvin Probe SPI</i> der Firma <i>Nanofilm Technologie</i>	61
Abbildung 31: Messprinzip der Brewsterwinkel-Mikroskopie: Links) Auf der reinen Wasseroberfläche erfolgt vollständige Brechung des eingestrahnten Lichts bei einem Brewstereinkel von 53,1°. Rechts) Auf der mit Molekülen belegten Wasseroberfläche erfolgt partielle Reflexion des eingestrahnten Lichts.....	63
Abbildung 32: Schematische Darstellung des BAM-Aufbaus und des Messprinzips.....	64
Abbildung 33: Verwendeter Messaufbau, bestehend aus einem BAM, der mit einem Langmuir-Trog kombiniert ist, und einer Oberflächenpotentialsonde	65
Abbildung 34: Schematische Darstellung Doppelspalt-Geometrie für Messungen von niederviskosen Flüssigkeiten.....	66
Abbildung 35: Links) Schematische Darstellung des zweidimensionalen Messsystems mit bikonischem Stempel zur Untersuchung ebener Netzwerke. Rechts) Strömungsprofil der 2D-Geometrie von oben.....	67
Abbildung 36: Zeitliche Verläufe der Schubspannung für idealviskose (rot), idealelastische (blau) und viskoelastische (grün) Substanzen bei Vorgabe einer sinusförmigen Deformation.....	69

Abbildung 37: Skizze eines Oszillationszeittests, bei dem Informationen über die Netzwerkbildung erhalten werden. Für zweidimensionale Systeme wird der Speichermodul G' [N m^{-2}] mit μ' [N m^{-1}] und G'' [N m^{-2}] mit μ'' [N m^{-1}] bezeichnet.....	71
Abbildung 38: Skizze eines Oszillationsfrequenztests. Es werden Informationen über die Art des Netzwerks erhalten.....	72
Abbildung 39: Skizze eines Oszillationsamplitudentests. Der Test dient zur Ermittlung der Grenzen des linear-viskoelastischen Bereichs.	73
Abbildung 40: <i>Discovery Hybrid Rheometer</i> (DHR).....	74
Abbildung 41: Sinusförmige Vorgabe der Deformation und die Oberflächenspannung als Antwortfunktion bei der <i>Oscillating-Pendant-Drop</i>	75
Abbildung 42: Fotografie des <i>Oscillating-Pendant-Drop</i> Tensiometers.....	77
Abbildung 43: Strahlengang im Durchlichtmikroskop.....	78
Abbildung 44: Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops.....	79
Abbildung 45: Links) Dippersteuereinheit zum Entfernen der Siliciumwafer aus der Probenlösung. Rechts) Skizze der Transfermethode von der Wasser/Öl-Grenzfläche auf die Siliciumwafer mithilfe der Dippersteuereinheit.....	81
Abbildung 46: Skizze der Transfermethode von der Wasser/Öl-Grenzfläche auf die Siliciumwafer durch Aufspreiten und anschließendes Verdampfen der beiden Phasen.....	81
Abbildung 47: Schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops.....	82
Abbildung 48: Kohlenstoffbeschichtetes TEM-Grid.....	83
Abbildung 49: Skizze des Messprinzips eines Rasterelektronenmikroskops.....	84
Abbildung 50: Eine ellipsometrische Messung an einer Probe (Erstellt in Anlehnung an [162]).....	86
Abbildung 51: Messprinzip und Aufbau eines Ellipsometers in Reflexion.....	87
Abbildung 52: Oszillationszeittests von Polyoctadecylsiloxan-Netzwerken bei verschiedenen Grenzflächenkonzentrationen an der Phasengrenze Wasser/ <i>n</i> -Dodecan. Es wurde bei $\omega = 1 \text{ rad/s}$ und $\gamma = 0,025 \%$ gemessen.....	91
Abbildung 53: Oszillationsfrequenztests von Polyoctadecylsiloxan-Netzwerken bei verschiedenen Grenzflächenkonzentrationen an der Phasengrenze Wasser/ <i>n</i> -Dodecan. Es wurde bei $\gamma = 0,025 \%$ gemessen....	93
Abbildung 54: Oszillationsamplitudentest von Polyoctadecylsiloxan-Netzwerken bei verschiedenen Grenzflächenkonzentrationen an der Phasengrenze Wasser/ <i>n</i> -Dodecan. Es wurde bei $\omega = \text{rad/s}$ gemessen.....	94
Abbildung 55: Polyoctadecylsiloxan-Filme an der Wasser/ <i>n</i> -Dodecan-Grenzphase. Speichermodul-Plateauwerte μ'_∞ in Abhängigkeit der Grenzflächenkonzentration Γ . Der Schwellenwert liegt bei 3 Molekülen/ nm^2	95
Abbildung 56: Oszillationszeittests von Polyoctadecylsiloxan-Netzwerken bei verschiedenen Grenzflächenkonzentrationen an der Phasengrenze Wasser/Luft. Es wurde bei $\omega = 1 \text{ rad/s}$ und $\gamma = 0,025 \%$ gemessen.....	96

Abbildung 57: Oszillationsfrequenztests von Polyoctadecylsiloxan-Netzwerken bei verschiedenen Konzentrationen an der Phasengrenze Wasser/Luft. Es wurde bei $\gamma = 0,025$ % gemessen.....	96
Abbildung 58: Oszillationsamplitudentest von Polyoctadecylsiloxan-Netzwerken bei verschiedenen Konzentrationen an der Phasengrenze Wasser/Luft. Es wurde bei $\omega = 1$ rad/s gemessen.....	97
Abbildung 59: Polyoctadecylsiloxan-Filme an der Wasser/Luft-Grenzphase. Speichermodul-Plateauwerte μ'_{∞} in Abhängigkeit von der Grenzflächenkonzentration Γ	97
Abbildung 60: Oszillationszeittests von <i>n</i> -Hexadecyltrichlorsilan-Netzwerken bei verschiedenen Konzentrationen an der Wasser/ <i>n</i> -Dodecan-Grenzphase.	98
Abbildung 61: Oszillationsfrequenztests von <i>n</i> -Hexadecyltrichlorsilan-Netzwerken bei verschiedenen Konzentrationen an der Wasser/ <i>n</i> -Dodecan-Grenzphase. Es wurde bei $\gamma = 0,025$ % gemessen.....	99
Abbildung 62: Oszillationsamplitudentest von <i>n</i> -Hexadecyltrichlorsilan-Netzwerken bei verschiedenen Konzentrationen an der Phasengrenze Wasser/Luft. Es wurde bei $\omega = 1$ rad/s gemessen.....	100
Abbildung 63: <i>n</i> -Hexadecyltrichlorsilan-Netzwerke an der Wasser/ <i>n</i> -Dodecan-Grenzphase. Speichermodul-Plateauwerte μ'_{∞} in Abhängigkeit von der Grenzflächenkonzentration Γ . Die kritische Grenzflächenkonzentration Γ_0 beträgt 3,8 Moleküle/nm ²	100
Abbildung 64: Oszillationszeittests von <i>n</i> -Tetradecyltrichlorsilan-Netzwerken bei verschiedenen Konzentrationen an der Wasser/ <i>n</i> -Dodecan-Grenzphase.	101
Abbildung 65: Oszillationsfrequenztests von <i>n</i> -Tetradecyltrichlorsilan-Netzwerken bei verschiedenen Konzentrationen an der Wasser/ <i>n</i> -Dodecan-Grenzphase. Es wurde bei $\gamma = 0,025$ % gemessen.....	102
Abbildung 66: Oszillationsamplitudentest von <i>n</i> -Tetradecyltrichlorsilan-Netzwerken bei verschiedenen Konzentrationen an der Wasser/ <i>n</i> -Dodecan-Phasengrenze. Es wurde bei $\omega = 1$ rad/s gemessen.....	103
Abbildung 67: Netzwerkbildung von <i>n</i> -Tetradecyltrichlorsilan an der Wasser/ <i>n</i> -Dodecan-Grenzphase. Speichermodul-Plateauwerte μ'_{∞} in Abhängigkeit von der Grenzflächenkonzentration Γ . Der Schwellenwert liegt bei 1,1 Molekülen/nm ²	103
Abbildung 68: Oszillationsfrequenztest von einem PhTS-Netzwerk ($\Gamma = 6$ Moleküle/nm ²) an der Wasser/Öl-Grenzphase. Es wurde bei $\gamma = 0,025$ % gemessen.....	104
Abbildung 69: Netzwerkbildung von PhTS an der Wasser/ <i>n</i> -Dodecan-Grenzphase. Speichermodul-Plateauwerte μ'_{∞} in Abhängigkeit von der Grenzflächenkonzentration Γ . Der Schwellenwert liegt bei 0,8 Molekülen/nm ²	105
Abbildung 70: Oszillationszeittest von einem <i>n</i> -Octadecyltrimethoxysilan-Netzwerk bei 6000 Molekülen/nm ² an der Wasser/ <i>n</i> -Dodecan-Grenzphase. Es wurde bei $\omega = 1$ rad/s und $\gamma = 0,025$ % gemessen.....	106
Abbildung 71: Oszillationszeittests von <i>n</i> -Octadecyltrimethoxysilan-Netzwerken bei verschiedenen Grenzflächenkonzentrationen an der Wasser/ <i>n</i> -Dodecan-Grenzphase. Die Wasserphase wurde durch Salzsäure auf einen pH = 2 eingestellt. Es wurde bei $\omega = 1$ rad/s und $\gamma = 0,025$ % gemessen.....	106
Abbildung 72: Oszillationsfrequenztests von <i>n</i> -Octadecyltrimethoxysilan-Netzwerken bei verschiedenen Konzentrationen an der Wasser/ <i>n</i> -Dodecan-Grenzphase. Die Wasserphase wurde durch Salzsäure auf einen pH = 2 eingestellt. Es wurde bei $\gamma = 0,025$ % gemessen.....	107

- Abbildung 73:** Oszillationsamplitudentest von *n*-Octadecyltrimethoxysilan bei verschiedenen Konzentrationen an der Phasengrenze Wasser/*n*-Dodecan. Die Wasserphase wurde durch Salzsäure auf einen pH = 2 eingestellt. Es wurde bei $\omega = 1$ rad/s gemessen.....108
- Abbildung 74:** Aufnahmen der Tropfen am *Pendant-Drop-Tensiometer*. Bei einer ODMS-Grenzflächenkonzentration von 60 Molekülen/nm² bildet sich eine Membran an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzphase: **Links**) Vor der Volumenkontraktion. **Rechts**) Volumenkontraktion nach der Reaktionszeit.....109
- Abbildung 75:** Aufnahmen der Tropfen am *Pendant-Drop*. Oberhalb der Schwellenkonzentration von OTS bildet sich eine Membran an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzphase. **Links**) Vor der Volumenkontraktion. **Rechts** Nach der Volumenkontraktion ist die Membranbildung (Falten) zu erkennen.....111
- Abbildung 76:** Die dynamische Grenzflächenspannung γ als Funktion der Reaktionsgeschwindigkeit t für reines *n*-Dodecan und OTS-Konzentrationen oberhalb der Schwellenkonzentration (6 Moleküle/nm²) und unterhalb der Schwellenkonzentration (1 Molekül/nm²).....111
- Abbildung 77:** Die dynamische Grenzflächenspannung γ als Funktion der Reaktionszeit bei unterschiedlichen Grenzflächenkonzentrationen von TTS an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzphase.....113
- Abbildung 78:** Die dynamische Grenzflächenspannung γ als Funktion der Reaktionsgeschwindigkeit t bei unterschiedlichen Grenzflächenkonzentrationen von PhTS an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzphase.....114
- Abbildung 79:** Die dynamische Grenzflächenspannung γ als Funktion der Reaktionsgeschwindigkeit t bei unterschiedlichen ODMS-Konzentrationen114
- Abbildung 80:** BAM-Aufnahmen von *n*-Octadecyltrichlorsilan an der Wasser/Luft(Chloroform)-Grenzphase bei verschiedenen Grenzflächenkonzentrationen. **A**) Oberhalb der Schwellenkonzentration ($\Gamma = 6$ Moleküle/nm²): Bildung eines geschlossenen Netzwerkes **B**) 3 Moleküle/nm² **C**) Mikrogelbereich (1 Molekül/nm²).....116
- Abbildung 81:** Lichtmikroskop-Bild von OTS-Mikrogelen auf der Wasseroberfläche.....118
- Abbildung 82:** BAM-Aufnahmen von TTS an der Wasser/Luft(Chloroform)-Grenzphase bei verschiedenen Grenzflächenkonzentrationen. **A**) 6 Moleküle/nm²: Geschlossenes zweidimensionales Netzwerk. **B**) 3 Moleküle/nm²: Endliche Cluster, die vereinzelt Löcher aufweisen (dunkle Bereiche). **C**) 1 Molekül/nm² (Mikrogelbereich): Bildung der Mikrogelpartikel.....118
- Abbildung 83:** Lichtmikroskop-Bild von TTS-Mikrogelen auf der Wasseroberfläche.....119
- Abbildung 84:** BAM-Aufnahmen an der Wasser/Luft-Grenzphase im Mikrogelbereich. Als Spreitungshilfsmittel wurde *n*-Hexan verwendet. **A**) OTS **B**) OTS (anderer Bildausschnitt) **C**) TTS.....119
- Abbildung 85:** BAM-Aufnahmen von OTS auf der Wasseroberfläche. Die Synthese wurde an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzphase durchgeführt und anschließend wurde das *n*-Dodecan entfernt. **A**) Oberhalb der Schwellenkonzentration (6 Moleküle/nm²): Geschlossenes zweidimensionales Netzwerk. **B**) Mikrogelbereich (1 Molekül/nm²): Entstehung von „endlichen Clustern“.....120
- Abbildung 86:** BAM-Aufnahmen von TTS im Mikrogelbereich (1 Molekül/nm²) auf der Wasseroberfläche. Die Synthese wurde an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzphase durchgeführt und anschließend wurde das *n*-Dodecan entfernt.....121
- Abbildung 87:** BAM-Aufnahme von OTS-Mikrogelen auf der Wasseroberfläche. Die Synthese wurde an der Grenzphase zwischen Wasser und einem Gemisch aus *p*-Xylol und 1,2,4-Trichlorbenzol durchgeführt. Anschließend wurde die Ölphase entfernt.....121

- Abbildung 88:** Kompressionsisothermen von OTS bei zwei verschiedenen Grenzflächenkonzentrationen. Die Grenzflächenkonzentration bezieht sich auf die Trogfläche im komprimierten Zustand. Aufgetragen ist der Oberflächendruck Π als Funktion der molekularen Fläche A123
- Abbildung 89:** BAM-Aufnahmen von OTS auf der Langmuir-Trog-Wasseroberfläche (Wasser/Luft-Grenzphase) beim Kompressionsmaximum. **A)** Oberhalb der Schwellenkonzentration (6 Moleküle/nm²): Geschlossenes zweidimensionales Netzwerk. **B)** Mikrogelbereich (1 Molekül/nm²): Entstehung von endlichen Clustern mit unterschiedlich großen Bereichen.....124
- Abbildung 90:** Kompressionsisothermen von ODMS bei zwei verschiedenen Grenzflächenkonzentrationen. Die Grenzflächenkonzentration bezieht sich dabei auf die Trogfläche im komprimierten Zustand. Aufgetragen ist der Oberflächendruck Π als Funktion der molekularen Fläche A125
- Abbildung 91:** BAM-Aufnahmen von ODMS-Mikrogelen auf der Langmuir-Trog-Wasseroberfläche (Wasser/Luft-Grenzphase) beim Kompressionsmaximum. Die eingesetzte Grenzflächenkonzentration bezieht sich auf die Trog-Fläche im komprimierten Zustand. **A)** 0,5 Moleküle/nm² **B)** 1 Molekül/nm² **C)** 6 Moleküle/nm² **D)** 10 Moleküle/nm².....126
- Abbildung 92:** BAM-Aufnahmen von ODMS-Mikrogelen auf der Wasseroberfläche (Wasser/Luft-Grenzphase) ohne Kompression. Es wurde eine Grenzflächenkonzentration von 1 Molekül/nm² eingesetzt.....127
- Abbildung 93:** BAM-Aufnahme von ODMS-Mikrogelen, die an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzphase (pH = 2) hergestellt worden sind.....128
- Abbildung 94:** BAM-Aufnahme von einem ODMS-Oberflächenfilm, der an der Wasser/*n*-Dodecan-Grenzphase hergestellt worden ist. Die Synthese wurde bei einer Grenzflächenkonzentration von 60 Molekülen/nm² und einem pH = 2 durchgeführt.....129
- Abbildung 95:** Kompressionsisothermen von HDTS bei zwei verschiedenen Grenzflächenkonzentrationen (bezieht sich dabei auf die Trogfläche im komprimierten Zustand). Aufgetragen ist der Oberflächendruck Π als Funktion der molekularen Fläche A130
- Abbildung 96:** **A)** BAM-Aufnahme von HDTS auf der Wasseroberfläche (Wasser/Luft-Grenzphase) am Kompressionsmaximum. Es wurde eine Grenzflächenkonzentration von 1 Molekül/nm² eingesetzt. **B)** Vergrößerter Ausschnitt aus Bild A.....131
- Abbildung 97:** BAM-Aufnahmen von PhTS auf der Wasseroberfläche (Wasser/Luft-Grenzphase) am Kompressionsmaximum. Es wurde eine Grenzflächenkonzentration von 0,5 Molekülen/nm² eingesetzt.....131
- Abbildung 98:** BAM-Aufnahmen von PhTS auf der Wasseroberfläche (Wasser/Luft-Grenzphase) am Kompressionsmaximum. **A)** 10 Moleküle/nm². **B)** 30 Moleküle/nm².....132
- Abbildung 99:** BAM-Aufnahmen von Octyl TS auf der Wasseroberfläche (Wasser/Luft-Grenzphase) am Kompressionsmaximum. **A)** 10 Moleküle/nm², **B)** 20 Moleküle/nm² **C)** 100 Moleküle/nm².....133
- Abbildung 100:** BAM-Aufnahmen auf der Wasseroberfläche (Wasser/Luft-Grenzphase) am Kompressionsmaximum. **A)** DTS (20 Moleküle/nm²), **B)** PMTS (100 Moleküle/nm²), **C)** MTES (100 Moleküle/nm²).....133
- Abbildung 101:** Expansions- und Kompressionskurven von OTS mit CTAB (rote Isotherme) und ohne CTAB (blaue Isotherme). Die Grenzflächenkonzentration bezieht sich dabei auf die Trogfläche im nicht komprimierten Zustand. Aufgetragen ist der Oberflächendruck Π als Funktion der molekularen Fläche A134
- Abbildung 102:** BAM-Aufnahmen auf der Wasseroberfläche (Wasser/Luft-Grenzphase) am Kompressionsmaximum. **A)** Zusatz von CTAB. **B)** Zusatz von SDS.....135

Abbildung 103: TEM-Aufnahme der auf einem TEM-Grid transferierten OTS-Mikrogele.....	136
Abbildung 104: TEM-Aufnahme der auf einem TEM-Grid transferierten ODMS-Mikrogele.....	136
Abbildung 105: REM-Aufnahmen der durch Aufspreiten auf einem Siliciumwafer entstandenen OTS-Mikrogele (Wasser/Chloroform-Grenzphase).....	137
Abbildung 106: REM-Aufnahmen der auf einem Siliciumwafer transferierten OTS-Mikrogele. Die Bildung der Mikrogele erfolgte an der Wasser/ <i>n</i> -Dodecan-Grenzphase.....	138
Abbildung 107: REM-Aufnahmen der ODMS-Mikrogele auf einem Siliciumwafer. Die Präparation erfolgte an der Wasser/Chloroform-Grenzphase.....	139
Abbildung 108: AFM-Aufnahmen von OTS-Mikrogelen auf einer Siliciumwafer-Oberfläche.	139
Abbildung 109: <i>II/A</i> - und <i>V/A</i> -Isothermen einer OTS-Mikrogelschicht auf einer Wasseroberfläche. Links) 1 Molekül/nm ² , Rechts) 3 Moleküle/nm ²	142
Abbildung 110: <i>II/A</i> - und <i>V/A</i> -Isothermen einer ODMS-Mikrogeloberfläche auf einer Wasseroberfläche. Links) 3 Moleküle/nm ² , Rechts) 1 Molekül/nm ²	142
Abbildung 111: Oberflächenpotential in Abhängigkeit vom pH-Wert eines ODMS-Oberflächenfilms bei einer reinen Wasserphase	143
Abbildung 112: Mit einem Ultra-Turrax hergestellte OTS-Emulsionen mit $\varphi_i = 1\%$. Äußere Phase: Glycerin/Wasser-Gemisch, Innere Phase: <i>p</i> -Xylol/TCB-Gemisch. Oben) Nach der Präparation. Unten) Nach 14 Tagen.....	145
Abbildung 113: Mit einem Ultra-Turrax hergestellte OTS-Emulsionen mit $\varphi_i = 10\%$. Äußere Phase: Glycerin/Wasser-Gemisch, Innere Phase: <i>p</i> -Xylol/TCB-Gemisch. Oben) Nach der Präparation. Unten) Nach 14 Tagen.....	146
Abbildung 114: Lichtmikroskop-Bild einer am Ultra-Turrax hergestellten und mit OTS-Mikrogelen stabilisierten Emulsion mit $\varphi_i = 10\%$ nach 60 Tagen. Äußere Phase: Glycerin/Wasser-Gemisch, Innere Phase: <i>p</i> -Xylol/TCB-Gemisch.....	147
Abbildung 115: Mit einem Ultra-Turrax hergestellte Mikrogel-stabilisierte Emulsionen mit $\varphi_i = 30\%$. Äußere Phase: Glycerin/Wasser-Gemisch, Innere Phase: <i>p</i> -Xylol/TCB-Gemisch. Oben) Nach der Präparation. Unten) Nach 14 Tagen.....	148
Abbildung 116: Links) Mittels Mikrofluidik hergestellte OTS-Emulsionen mit $\varphi_i = 10\%$ und $d = 300\ \mu\text{m}$. Äußere Phase: Glycerin/Wasser-Gemisch, Innere Phase: <i>p</i> -Xylol/TCB-Gemisch. Rechts) Aufbau zur Beobachtung der Emulsionen am Lichtmikroskop.....	149
Abbildung 117: Lichtmikroskop-Bilder der mittels der Mikrofluidik-Methode hergestellten Emulsionen. Oben) Referenz, Mitte) 1 Molekül/nm ² , Unten) 3 Moleküle/nm ²	150
Abbildung 118: Mittels der Mikrofluidik-Methode hergestellte OTS-Emulsionen mit $\varphi = 10\%$ und $d = 300\ \mu\text{m}$ nach 80 Stunden. Äußere Phase: Glycerin/Wasser-Gemisch, Innere Phase: <i>p</i> -Xylol/TCB-Gemisch.	152
Abbildung 119: Lichtmikroskop-Bild einer Mikrogel-stabilisierten Emulsion nach 80 Stunden.....	152

Abbildung 120: Oszillationsfrequenztests ($\gamma = 0,025 \%$) von am Ultra-Turrax hergestellten und mit OTS-Mikrogel-stabilisierten Emulsionen bei verschiedenen Volumenanteilen der inneren Phase. Aufgetragen ist der Speichermodul G' , der Verlustmodul G'' und der Betrag der komplexen Viskosität $ \eta^* $ als Funktion der Kreisfrequenz ω . Innere Phase: <i>p</i> -Xylol/TCB-Gemisch. Äußere Phase: Glycerin/Wasser-Gemisch.....	153
Abbildung 121: Oszillationsamplitudentest von am Ultra-Turrax hergestellten und mit OTS-Mikrogel-stabilisierten Emulsionen bei verschiedenen Volumenanteilen der inneren Phase. Aufgetragen ist der Speichermodul G' und der Verlustmodul G'' als Funktion der Deformationsamplitude γ . Innere Phase: <i>p</i> -Xylol/TCB-Gemisch. Äußere Phase: Glycerin/Wasser-Gemisch.....	154
Abbildung 122: Oszillationsfrequenztests bei $\gamma = 0,025 \%$ von am Ultra-Turrax hergestellten OTS-Emulsionen mit $\varphi_i = 10 \%$. Aufgetragen ist der Speichermodul G' , der Verlustmodul G'' und der Betrag der komplexen Viskosität $ \eta^* $ als Funktion der Kreisfrequenz ω . Innere Phase: <i>p</i> -Xylol/TCB-Gemisch, Äußere Phase: Glycerin/Wasser-Gemisch.....	155
Abbildung 123: Oszillationsamplitudentest bei $\omega = 0,1 \text{ rad/s}$ von am Ultra-Turrax hergestellten OTS-Emulsionen mit $\varphi_i = 10 \%$. Aufgetragen ist der Speichermodul G' und der Verlustmodul G'' als Funktion der Deformationsamplitude γ . Innere Phase: <i>p</i> -Xylol/TCB-Gemisch, Äußere Phase: Glycerin/Wasser-Gemisch...	156
Abbildung 124: Oszillationsfrequenztest bei $\gamma = 0,025 \%$ von mittels der Mikrofluidik-Methode hergestellten Mikrogel-stabilisierten Emulsionen mit $\varphi_i = 10 \%$. Aufgetragen ist der Speichermodul G' , der Verlustmodul G'' und der Betrag der komplexen Viskosität $ \eta^* $ als Funktion der Kreisfrequenz ω . Innere Phase: <i>p</i> -Xylol/TCB-Gemisch, Äußere Phase: Glycerin/Wasser-Gemisch. Durchmesser der Emulsionströpfchen: ca. $300 \mu\text{m}$	157
Abbildung 125: Oszillationsamplitudentest bei $\omega = 0,1 \text{ rad/s}$ von mittels der Mikrofluidik-Methode hergestellten Mikrogel-stabilisierten Emulsionen mit $\varphi_i = 10 \%$. Aufgetragen ist der Speichermodul G' und der Verlustmodul G'' als Funktion der Deformationsamplitude γ . Innere Phase: <i>p</i> -Xylol/TCB-Gemisch, Äußere Phase: Glycerin/Wasser-Gemisch. Durchmesser der Emulsionströpfchen: ca. $300 \mu\text{m}$	157
Abbildung 126: Relaxationstests von Mikrogel-stabilisierten Emulsionen mit $\varphi_i = 10 \%$. Die Herstellung erfolgte am Ultra-Turrax.....	159
Abbildung 127: Relaxationstests von mittels der Mikrofluidik-Methode hergestellten Mikrogel-stabilisierten Emulsionen mit $\varphi_i = 10 \%$	159
Abbildung 128: Verlauf von Speicher- und Verlustmodul eines oszillierenden Mikrogel-stabilisierten Tropfens an der Wasser/ <i>n</i> -Dodecan-Grenzphase als Funktion der Frequenz.....	162
Abbildung 129: Verlauf von Speicher- und Verlustmodul eines oszillierenden Mikrogel-stabilisierten Tropfens an der Wasser/ <i>n</i> -Dodecan-Grenzphase als Funktion der Frequenz.....	162

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Verwendete Lösungsmittel und Spezifikationen48

Tabelle 2: Verwendete Silane und Spezifikationen.48

Tabelle 3: Verwendete Chemikalien für die Aufreinigung von *n*-Dodecan.....50

Tabelle 4: Zusammenfassung der bestimmten kritischen Grenzflächenkonzentration Γ_0 110

Tabelle 5: Ergebnisse der Ellipsometrie-Messungen für OTS.....141

Tabelle 6: Ergebnisse der Ellipsometrie-Messungen für TTS.....141

Tabelle 7: Durchschnittliche Zeitdauer bis zur Sedimentation der Emulsionströpfchen.....151

Tabelle 8: Ergebnisse der Relaxationstests bei verschiedenen Grenzflächenkonzentrationen.....160