

**Untersuchung ultradünner Filme
mit Hilfe der
Brewster-Winkel-Mikroskopie**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
des Fachbereichs Chemie der
Universität Essen

vorgelegt von

Diplom-Chemikerin Barbara Achenbach

Essen 2002

Vom Fachbereich Chemie (8) der Universität Essen als Dissertation angenommen.

Tag der Abgabe: 25.11.2002

Tag der Disputation: 20.12.2002

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Rehage

2. Gutachter: Prof. Dr. G. Schmid

Diese Arbeit ist all jenen gewidmet, die mich während meiner Promotion seelisch und moralisch unterstützt haben.

Ganz besonders für DICH!

ILD bzMuz

I Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung	1
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Amphiphile	5
2.2	Charakterisierung von Langmuir-Filmen.....	9
2.2.1	Kompressionsisothermen.....	9
2.2.2	Interpretation der Π/A -Isothermen von Langmuir-Filmen.....	13
2.3	Charakterisierung Gibbs'scher Adsorptionsschichten.....	16
2.4	Die Bildung zweidimensionaler Netzwerke.....	19
2.5	Rheologie	21
2.5.1	Allgemeine Grundlagen.....	21
2.5.2	Versuchsaufbau	24
2.5.3	Rheologische Testverfahren	26
2.5.3.1	Time-sweep-Experiment.....	26
2.5.3.2	Frequency-sweep-Experiment.....	27
2.5.3.3	Strain-sweep-Experiment	28
2.5.3.4	Relaxationsexperiment	29
2.6	Brewster-Winkel-Mikroskopie	29
2.6.1	Ableitung des Brewster'schen Gesetzes	29
2.6.2	Prinzip und Aufbau eines Brewster-Winkel-Mikroskops.....	34
2.7	Vergleich von rheologischen Messdaten mit Ergebnissen der Brewster-Winkel-Mikroskopie	37

2.8	Analyse der erhaltenen Aufnahmen	38
2.8.1	Relative Schichtdickenmessung	38
2.8.2	Bestimmung des Neigungswinkels bei optisch anisotropen Domänen	43
2.9	Zusammenhang zwischen Gelierung und Perkolation	45
3	Untersuchte Systeme	47
3.1	Chemisch vernetzte Filme aus trifunktionellen Organosilanen.....	47
3.2	Physikalisch vernetzte Filme	50
3.2.1	Span®65.....	50
3.2.2	Netzwerke aus Tensiden und mehrwertigen Metallionen	51
3.3	Molekulare Pinzetten und Klammern.....	52
3.4	Ligandenstabilisierter Goldcluster Au ₅₅	54
4	Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	56
4.1	Polysiloxanfilme	56
4.1.1	Octadecyltrimethoxysilan	56
4.1.1.1	Π/A -Isotherme von Octadecyltrimethoxysilan bei 20 °C.....	57
4.1.1.2	Ergebnisse der rheologischer Charakterisierungen.....	61
4.1.1.3	Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchungen.....	65
4.1.2	Octadecyltrichlorsilan	68
4.2	Span®65	73
4.2.1	Ergebnisse rheologischer Untersuchungen [25]	73
4.2.2	Ergebnisse der BAM-Untersuchungen.....	78

4.3	Filme aus Tensiden und mehrwertigen Metallionen [24]	83
4.3.1	Rheologische und BAM-Untersuchung von Filmen mit CTAB und mehrwertigen Metallionen	83
4.3.2	Untersuchungen von AOT und mehrwertigen Metallionen	93
4.4	Molekulare Klammern und Pinzetten.....	98
4.5	$\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ -Cluster	104
5	Zusammenfassung.....	108
6	Anhang	112
7	Verzeichnis der Variablen und Abkürzungen	114
8	Literatur	117

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Physikalische Chemie des Fachbereichs 8 der Universität Essen unter der Leitung von

Prof. Dr. H. Rehage

angefertigt.

An dieser Stelle möchte ich mich bei all den Menschen herzlich bedanken, die das Entstehen dieser Arbeit verfolgt und durch ihre tatkräftige Mithilfe unterstützt haben.

Als erstes möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. H. Rehage für alle Anregungen und die immerwährende Geduld bedanken.

Herrn Prof. Dr. G. Schmid danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Herrn Dr. M. Husmann, Frau Dr. H. Findenegg und Herrn Dipl.-Chem. A. Kaplan sei für die gemeinsame Bearbeitung einiger Gesichtspunkte dieser Arbeit gedankt. Den Mitarbeitern von Herrn Prof. G. Schmid sowie jene von Herrn Prof. Dr. F.-G. Klärner danke ich für die Überlassung des Probematerials.

Frau M. Madani danke ich für die Unterstützung meiner experimentellen Arbeiten sowie ihrer freundschaftlichen Unterstützung in allen Phasen während des Entstehens dieser Arbeit.

Den Lektoren Frau Dr. E. Ryjkina, Frau Dr. H. Findenegg sowie Frau C. Wink möchte ich für die guten Ratschläge zur äußeren Gestalt dieser Arbeit danken.

Ein ganz herzlicher Dank richtet sich an alle Mitarbeiter der Institute für Umweltanalytik sowie für Physikalische Chemie, die durch ihre kollegiale Art sowie ihrer steten Diskussionsbereitschaft zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

1 Einleitung und Problemstellung

In der Industrie und Forschung spielen flüssige Grenzflächen zwischen unterschiedlich polaren Phasen für viele Anwendungsgebiete eine wichtige Rolle. Gerade für die Waschmittelindustrie, die Pharmazie sowie in der Biochemie ist eine detaillierte Untersuchung vieler Grenzflächeneigenschaften wie z.B. die Grenzflächenspannung und deren Beeinflussung durch grenzflächenaktive Substanzen, von großer Wichtigkeit. Als Tenside werden Moleküle der Stoffklasse bezeichnet, die aufgrund ihres besonderen molekularen Aufbaus in der Lage sind, an Ober- oder Grenzflächen Adsorptionsschichten mit den unterschiedlichsten Eigenschaften zu bilden. Adsorptionsschichten, die mit herkömmlichen Tensiden aufgebaut werden, bilden Filme, welche anfällig gegenüber mechanischen Beanspruchungen sind. Die Ursache dieses Phänomens liegt darin begründet, dass sich solche Filme in der Regel in einem flüssig-analogen und somit labilen Zustand befinden. Durch eine geeignete Wahl der Tenside können demgegenüber auch viel stabilere Schichten, z.B. viskolelastische Filme aufgebaut werden.

Dies ist dann der Fall, wenn die Tenside durch einen besonderen Aufbau in der Lage sind, sich an der Phasengrenze zu vernetzen. Im Hinblick auf diese Eigenschaften werden solche ultradünnen Systeme oftmals als Modellsubstanzen für biologische Zellmembranen eingesetzt, da diese selbst, meist aufgrund ihrer komplexen Strukturen, schwer zugänglich sind [1]. Neben der Bildung flüssig-analoger Filme sind einige Tenside in der Lage gelartige Membranen aufzubauen. Starke attraktiver Wechselwirkungen zwischen den oberflächenaktiven Substanzen sind für die Ausbildung solcher Membranen verantwortlich. Aus vielen Untersuchungen ist bekannt, dass solche Wechselwirkungen einhergehen mit dem Auftreten viskoelastischer Effekte und dem Vorkommen ungewöhnlicher Filmeigenschaften. Es ist u.a. bekannt, dass das Tensid Span®65, ein Zuckertensid, in der Lage ist, sehr stabile Emulsionen aufzubauen. Aufgrund dieser speziellen Eigenschaft wird dieses Tensid in einer Vielzahl technischer Anwendungen eingesetzt. Typische Einsatzgebiete ist der

Zusatz als Schaumbildner, zum Aufbau von Mikrokapseln oder der Bildung konzentrierter Emulsionen.

Es ist hinlänglich bekannt, dass die Stabilität dieser dispersen Systeme stark von den rheologischen Eigenschaften der Tensidfilme abhängt [2]. Erhöhte Emulsionsstabilitäten gehen oft einher mit hohen Oberflächenviskositäten und – elastizitäten [3]. Einige Tenside tendieren dazu, hoch viskose, gelartige Überstrukturen aufzubauen. Diese entstehen durch die Selbstorganisation dieser Moleküle, wobei lange Ketten ausgebildet werden, die dann miteinander verknüpft und verflochten sind. Ein zweidimensionales Netzwerk kann nur dann entstehen, wenn sich einzelne Aggregate zu einem endlosen Film zusammenlagern [4]. Die zweite Komponente der Gele, in der Regel das Lösungsmittel, muss eine frei bewegliche, kontinuierliche Phase sein. Die Stabilität realer Gele gegenüber mechanischen Einflüssen wird durch das zusammenhängende Netzwerk verursacht. Die umgebende Flüssigkeit ermöglicht dem System, sich unendlich großen Deformationen zu unterwerfen. Somit weisen Gele ungewöhnliche Eigenschaften auf, indem sie sowohl viskose als auch elastische Charakteristika aufweisen. Gele stellen die einzige Substanzklasse dar, die, ohne zu zerbrechen, großen Beanspruchungen standhält, so wie es für kautschukelastische Materialien bekannt ist. Makromoleküle, anorganische Polymere, Tenside und Biopolymere, wie z.B. Proteine, Elastin oder Kollagen, besitzen die oben beschriebenen Eigenschaften.

Vernetzte Systeme können, in Abhängigkeit von der Art und der Festigkeit der bindenden Kräfte, in mehrere Kategorien eingeteilt werden. So können die beiden Grenzfälle der temporären und permanenten Netzwerke unterschieden werden. Basiert die Vernetzung auf einer chemischen Reaktion, so entstehen permanente Netzwerke, welche sehr stabile, feste Verknüpfungspunkte besitzen. Diese bleiben auch während mechanischen Beanspruchungen stabil und verleihen dem Netzwerk seinen elastischen Charakter. Temporäre Netzwerke werden in der Regel durch physikalische Wechselwirkungsprozesse gebildet, welche Wasserstoffbrückenbindungen, Verschlaufungen, van-der-Waals-Wechselwirkungen, Coulomb'sche Kräfte oder Komplexbindungen sein können. Aufgrund

der Labilität dieser Bindungen sind sie in der Lage zu fluktuieren. Mechanische Deformationen können ausgeglichen werden, indem einzelne Bindungen aufbrechen und an einer anderen Stelle wieder geknüpft werden. Nach der Beendigung der Beanspruchung kann der ursprüngliche Zustand wieder eingenommen werden, was solchen Systemen einen dynamischen, molekularen Charakter verleiht.

Die Untersuchung der beschriebenen Systeme erfordert eine vielseitige Analytik, damit alle phänomenologischen Details und Charakteristika der Systeme exakt erfasst werden. Während mit Hilfe der Rheologie das Verformungs- und Fließverhalten von Materie untersucht studiert werden kann, ist die Visualisierung der Netzwerke und Membranen sehr lange äußerst schwierig gewesen. Lediglich die Fluoreszenz-Mikroskopie bot die Möglichkeit Oberflächenfilme abzubilden. Durch den Einsatz fluoreszierender Hilfsstoffe jedoch kann ein Einfluss auf die Überstruktur nicht ausgeschlossen werden. Mit der Entwicklung der Brewster-Winkel-Mikroskopie ist es nun möglich, solche Filme direkt und ohne Zugabe von Hilfsmitteln abzubilden.

Ziel dieser Arbeit ist die Visualisierung verschiedenartiger Netzwerke mit Hilfe der Brewster-Winkel-Mikroskopie. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse können dann mit den rheologischen Größen der Netzwerke verglichen werden. Mit einer Kombination beider Messmethoden ist es schließlich möglich, detailliertere Aussagen über den Aufbau und die Struktur der Netzwerke zu erstellen.

Durch die Visualisierung dünner Filme an der Luft-Wasser-Grenzfläche ist der Einsatz der Brewster-Winkel-Mikroskopie auch auf anderen Gebieten interessant. In zwei Kooperationen mit verschiedenen Instituten der Universität Essen wurde im Rahmen der Arbeit die Brewster-Winkel-Mikroskopie eingesetzt, um molekulare Klammern und Pinzetten sowie ein Au_{55} -Cluster visuell zu charakterisieren und daraus neue Erkenntnisse über den Aufbau der entsprechenden Filme zu gewinnen. Für den Au_{55} -Cluster wurde darüber hinaus eine Methode gesucht, die Cluster so zu fixieren, dass ihre natürliche, sehr regelmäßige Anordnung auf der Wasseroberfläche nicht zerstört wird. Der

Hintergrund dieser Untersuchung basiert auf dem Ziel, die Cluster in der Nanoelektronik [5, 6, 7, 8, 9] einsetzen zu können, was den geordneten Aufbau voraussetzt.

2 Theoretische Grundlagen

Eines der charakteristischsten Merkmale grenzflächenaktiver Substanzen ist die Fähigkeit zur Ausbildung dünner, stabiler Filme. Dieses Phänomen ist nicht nur auf die Grenzfläche zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten beschränkt, sondern ist auch an der Luft-Wasser-Grenzfläche zu beobachten. Aufgrund ihrer grenzflächenstabilisierenden Eigenschaften werden Tenside bei Transport-, Mischungs- und Separationsprozessen innerhalb von Zweiphasensystemen gezielt eingesetzt. Als typisches Beispiel sei hier die Stabilisierung von Emulsionen genannt.

Die stabilisierenden Eigenschaften der Filme gehen einher mit der Veränderung der mechanischen Eigenschaften an der Phasengrenze. Diese können bei der Untersuchung des Fließverhaltens mit Hilfe der Rheologie gut charakterisiert werden [10, 11]. Die strukturelle Orientierung der Moleküle kann aus den Ergebnissen dieser Untersuchungsmethode häufig abgeschätzt werden, jedoch ist in vielen Fällen die Beschreibung der molekularen Struktur der Filme sehr schwierig. Die Brewster-Winkel-Mikroskopie kann an diesem Punkt ansetzen und Aufschluss über den strukturellen Aufbau der erhaltenen Membranen und Filme geben. In Kombination mit den rheologischen Messdaten ist schließlich eine exakte Charakterisierung der untersuchten Netzwerke möglich.

In Abschnitt 2.1 werden grundsätzlich die strukturellen und physikalisch-chemischen Eigenschaften der Amphiphile dargelegt.

2.1 Amphiphile

Amphiphile sind Moleküle, die schematisch in zwei Molekülbereiche unterteilt werden können, die für die charakteristischen Eigenschaften dieser Stoffgruppe verantwortlich sind. Die Moleküle bestehen aus einer lipophilen Kohlenwasserstoffkette, auch Schwanz genannt, und einer hydrophilen Gruppe, die als Kopf bezeichnet wird. Die Kopfgruppe kann durch unterschiedliche Ladungszustände modifiziert werden, wodurch die Substanzen dieser Stoffklasse bei vielen

verschiedenen Anwendungen eingesetzt werden können. Durch den speziellen Aufbau amphiphiler Moleküle ergibt sich ein charakteristisches Verhalten an Öl- bzw. Luft-Wasser-Phasengrenzen, an denen sich solche Moleküle vermehrt anreichern. Sie orientieren sich mit ihrem hydrophoben Schwanz zur Luft (bzw. zur hydrophoben Phase) und mit dem hydrophilen Kopf aufgrund der energiespendenden Solvatisierung durch Wassermoleküle zur Wasserphase. Tenside (latein.: tensio = Spannung) sind die klassischen Vertreter dieser Stoffgruppe. Sie werden in Abhängigkeit vom Ladungszustand der Kopfgruppe in vier Untergruppen unterteilt:

- kationische Tenside
- anionische Tenside
- amphotere Tenside
- nichtionische Tenside.

In Abbildung 2.1 ist der Aufbau der oben beschriebenen Substanzklasse schematisch dargestellt.

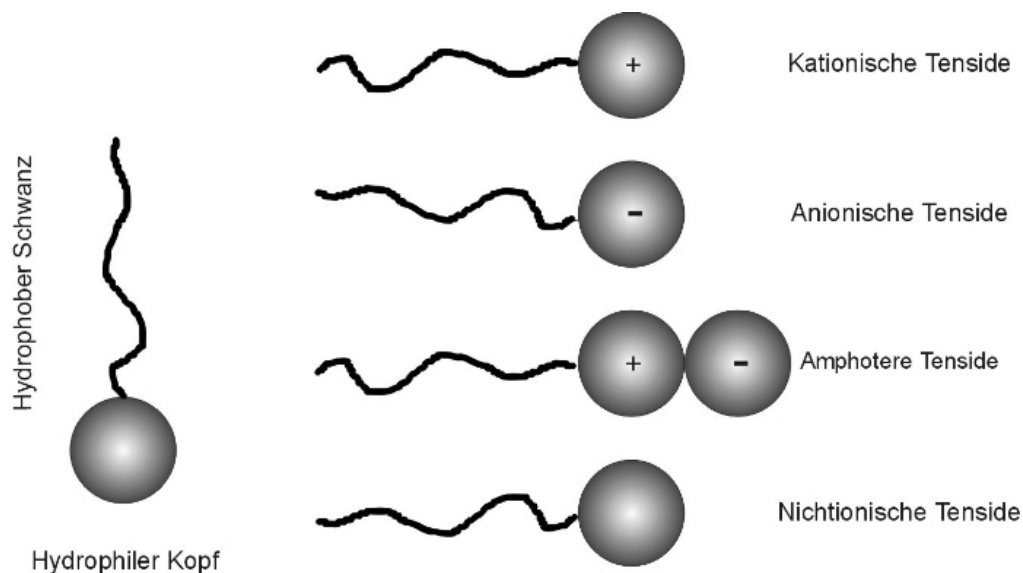


Abbildung 2.1 Aufbau und Klassifizierung der Tenside

Die wichtigsten anionischen Tenside sind Sulfate, Sulfonate, Phosphate sowie Carboxylate. Kationische Tenside besitzen als Kopfgruppe Ammonium- oder Pyridiniumgruppen. Ein klassisches Amphoter ist das Betain, wogegen nicht-ionische Tenside durch Polyglykolether, Zucker und Polypeptide vertreten werden [12].

Die vielschichtigen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse basieren auf der Fähigkeit, in einem Lösungs- oder Dispersionsmittel Adsorptionsschichten bzw. Mesophasen in Abhängigkeit von der Konzentration auszubilden. Wird ein festes Tensid in Wasser gelöst, werden zunächst Monomere in der bulk-Phase vorliegen. Diese lagern sich anschließend an der Grenzfläche in Form einer Adsorptionsschicht an.

Inwieweit ein an der Oberfläche adsorbiertes Tensidmolekül Einfluss auf die Oberflächenspannung σ hat, kann anhand der folgenden Abbildung 2.2 leicht erläutert werden.

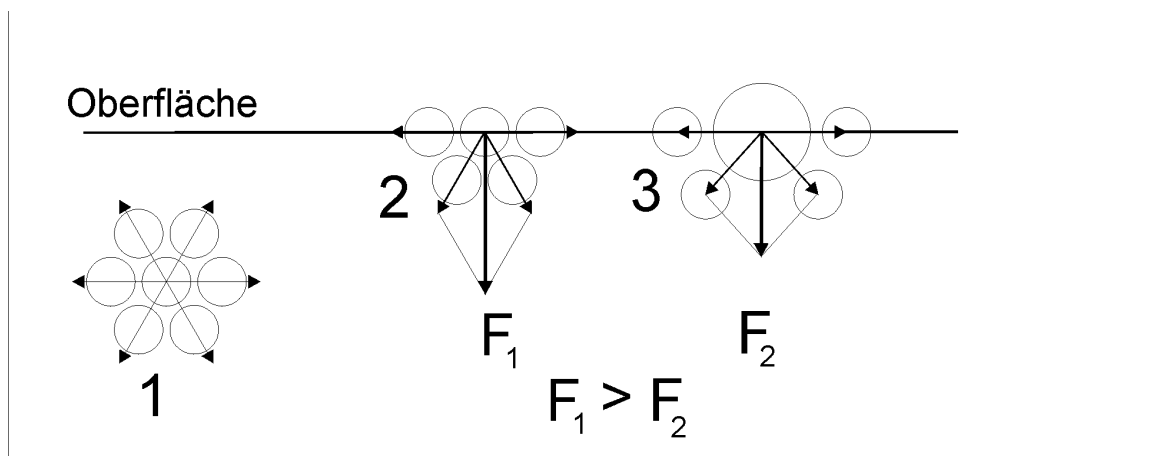


Abbildung 2.2 Vektorielle Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen den Molekülen in der bulk-Phase und an der Phasengrenze

In reinem Wasser sind alle Moleküle innerhalb der Lösung von Nachbarmolekülen gleichmäßig umgeben. Somit heben sich die abstoßenden und anziehenden Wechselwirkungen zwischen den Molekülen gegenseitig auf, die resultierende Kraft ist Null (1). An der Oberfläche jedoch heben sich die Wechselwirkungen nicht mehr gegenseitig auf, da hier ein Wassermolekül lediglich von

Wassermolekülen innerhalb der Grenzfläche und in Richtung der Flüssigkeit umgeben ist. Die verbleibende Kraft F_1 weist in Richtung der Flüssigkeit und bedingt die Oberflächenspannung (2). Die Zugabe eines Tensids bewirkt, dass Wassermoleküle von der Oberfläche verdrängt werden. Da die Wechselwirkungen zwischen den Tensiden und den Wassermolekülen kleiner sind wird auch die resultierende Kraft kleiner sein, sodass sich die Oberflächenspannung im Vergleich zu reinem Wasser verringern wird (3) [13].

Bei einer für jedes Tensid charakteristischen Konzentration, der kritischen Mizellbildungskonzentration cmc (**critical micelle concentration**), ist die Phasengrenze vollständig belegt. Nach dem Überschreiten dieser Konzentration beginnt die Selbstaggregation der Tensidmoleküle. In Abhängigkeit von der Temperatur sowie der Tensidkonzentration können dabei innerhalb der Lösung verschiedene Phasen mit unterschiedlichen Dichten und strukturellem Aufbau gebildet werden. In Abbildung 2.3 ist die Vielfalt dieser Aggregationsformen dargestellt.

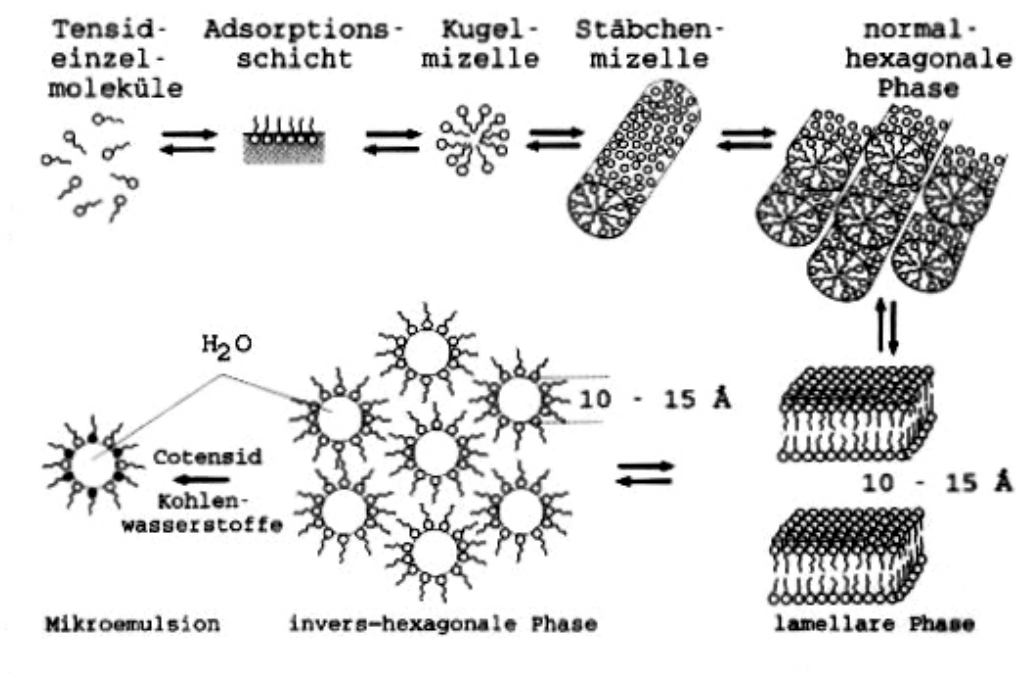


Abbildung 2.3 Struktur- und Aggregationsformen in Tensidlösungen [14]

Die Bildung der einzelnen Phasen ist stets mit einer Fluktuation der Tensidmoleküle verbunden. Sowohl die an der Grenzfläche adsorbierten Moleküle als auch diejenigen einer Mizelle diffundieren in die Volumenphase. Die freigewordenen Plätze werden jeweils von Monomeren neu besetzt. Das System befindet sich im Gleichgewicht, wenn die Anzahl der in die Mizellen eintretenden Monomere gleich die der austretenden ist. Die Fluktuation an der Grenzfläche ist ebenfalls ausgeglichen.

Die Befähigung zur Fluktuation hängt ganz entscheidend von dem Molekülaufbau, wie z.B. von der Polarität der Kopfgruppe oder der Kettenlänge des Schwanzes, ab. Überwiegt der Einfluss des hydrophoben Schwanzes im Molekül, so kann der Austausch mit der Volumenphase be- bzw. verhindert werden.

Filme, welche durch die Adsorption von Monomeren an der Phasengrenze gebildet werden und im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Lösung stehen, werden als Gibbs-Filme bezeichnet. Demgegenüber sind Filme, die aus wasserunlöslichen Tensiden aufgebaut sind. Diese werden Langmuir-Filme genannt, und in den Abschnitten 2.2 und 2.3 werden die charakteristischen Merkmale dieser Filme ausführlicher beschrieben.

2.2 Charakterisierung von Langmuir-Filmen

2.2.1 Kompressionsisothermen

Im Bereich der Grenzflächenchemie spiegeln wasserunlösliche Amphiphile aufgrund ihrer speziellen Eigenschaften ein vielseitiges Gebiet wider. Die folgende Charakterisierung bleibt dabei auf die Betrachtung an der Luft-Wasser-Grenzfläche beschränkt, da in der vorliegenden Arbeit ausschließlich an der Wasseroberfläche gearbeitet wurde. Die physikalisch-chemischen Charakteristika sind für diese Systeme besonders einfach zu beschreiben, da die Moleküle in der bulk-Phase unlöslich sind und nur an der Wasseroberfläche adsorbieren.

Zu der oben beschriebenen Stoffklasse gehören u.a. langkettige Carbonsäuren, Alkohole und Amine. Werden solche Substanzen auf die Wasseroberfläche aufgebracht, bildet sich in der Regel spontan ein dünner Film, der aus einer einlagigen (monomolekularen) Schicht der aufgegebenen Verbindung besteht. Dieser Prozess wird auch als Spreitung bezeichnet. Die treibende Kraft der Ausbreitung der Moleküle ist der Spreitungsdruck Π_s , der wie folgt definiert ist:

$$\Pi_s = \sigma_0 - (\sigma_1 + \gamma_{12}) \quad (1)$$

mit

σ_0 Oberflächenspannung des Wassers

σ_1 Oberflächenspannung der spreitenden Flüssigkeit

γ_{12} Grenzflächenspannung Wasser/spreitende Flüssigkeit

Für positive Werte von Π_s läuft der Spreitvorgang spontan ab. Die Bildung der Monoschicht erfolgt entweder durch Spreitung aus einem Reinkristall der Substanz oder, wenn die Spreitgeschwindigkeit zu gering ist, mit Hilfe eines organischen Lösungsmittels als Spreitungshilfe. Hier seien Chloroform oder Dichlormethan genannt, welche schnell verdampfen und die chemische Natur der Monofilme nicht durch Lösungsmittelreste beeinflussen [14].

Die Ausbildung eines Adsorptionsfilms verändert die Oberflächeneigenschaften der filmtragenden Flüssigkeit. Beispielhaft seien hier die Oberflächenspannung, das Filmpotential, die Oberflächenviskosität, die Oberflächenelastizität, die Lichtreflexion und unter Umständen den Polarisationszustand des reflektierten Lichtes sowie die spektralen Eigenschaften der Flüssigkeitsoberfläche genannt. Aufgrund dieser Veränderungen sind entsprechende Methoden zur Untersuchung und Charakterisierung dieser Monoschichteigenschaften ableitbar [13].

Für die thermodynamische Charakterisierung monomolekularer Filme steht eine Messmethode zur Verfügung, aus der Informationen über die Zustandsformen der Monoschichten ableitbar sind. Dazu werden Kompressionsisothermen aufgenommen, indem der Oberflächendruck Π in Abhängigkeit von der

Oberfläche, die den Filmmolekülen zur Verfügung steht, gemessen wird. Der Oberflächendruck ist definiert als Differenz zwischen der Oberflächenspannung des reinen Wassers σ_0 und der Oberflächenspannung des mit der Monoschicht bedeckten Wassers σ_F .

$$\Pi = \sigma_0 - \sigma_F \quad (2)$$

Die Oberflächenspannung des Wassers wird durch den Oberflächenfilm reduziert. Das Ausmaß der Reduktion wiederum ist abhängig von der Oberflächenkonzentration Γ_i der aufgespreiteten Monoschicht:

$$\Gamma_i = \frac{n_i}{A} \quad (3)$$

wobei

n_i Stoffmenge der gespreiteten Substanz

A mittlere Fläche pro Molekül ist.

Die Bestimmung des Filmdrucks mit Hilfe einer Filmwaage erfolgt entweder aus der elastischen Ablenkung eines beweglichen Schwimmers (Methode nach Langmuir) oder aus Benetzung eines eintauchenden Plättchens (Wilhelmy-Methode). In der Abbildung 2.4 ist der Versuchsaufbau zur Messung einer Kompressionsisothermen schematisch und fotografisch dargestellt.

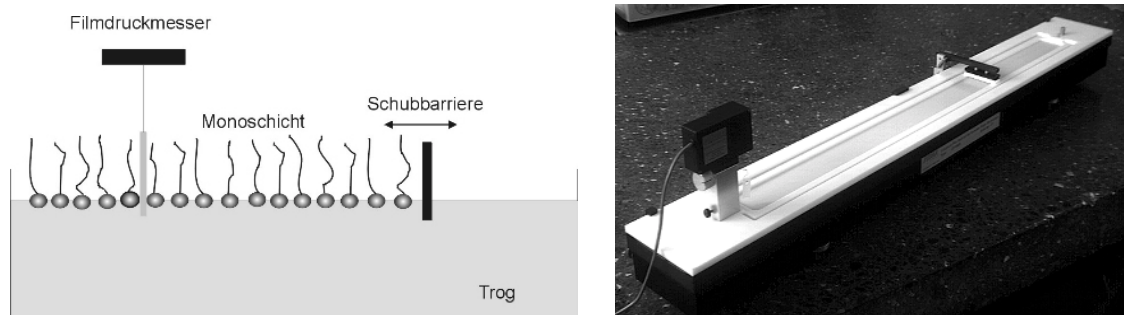


Abbildung 2.4 Langmuir-Trog und Wilhelmy-Waage [15]

Der Langmuir-Trog besteht aus einer Teflonwanne. Die Kompression des Filmes erfolgt mit Hilfe einer Schubbarriere, deren Geschwindigkeit computergesteuert regelbar ist. Die in dieser Arbeit eingesetzte Filmwaage arbeitet nach der Wilhelmy-Methode [16, 17] wobei als Plättchen ein Filterpapier benutzt wird. Die aufgrund der Benetzung auf das Plättchen einwirkende Kraft während der Kompression wird kontinuierlich detektiert. Die sogenannte Zugkraft K_F steht dabei in direktem Zusammenhang mit der Oberflächenspannung der Flüssigkeit:

$$\sigma_F = \frac{K_F}{U \cos \Theta} \quad (4)$$

wobei

U Umfang der Platte und

Θ Kontaktwinkel zwischen Flüssigkeit und Platte sind.

Bei einer vollständigen Benetzung des Plättchens ist $\Theta = 0$, und die obige Gleichung 4 reduziert sich zu

$$\sigma_F = \frac{K_F}{U} \quad (5)$$

Analog zur Gleichung 5 kann die Oberflächenspannung des reinen Wassers gemäß Gleichung 6 ausgedrückt werden.

$$\sigma_0 = \frac{K_0}{U} \quad (6)$$

wobei

K_0 die Zugkraft des Plättchens in reinem Wasser ist.

Durch Substitution des Umfangs und einsetzen des resultierenden Ausdrucks in Gleichung 2 führt zur Gleichung 7, die den direkten Zusammenhang der Zugkraft mit der Oberflächenspannung aufzeigt:

$$\Pi = \sigma_0 \cdot \left(1 - \frac{K_F}{K_0}\right) \quad (7)$$

Da vor jeder neuen Messreihe K_0 neu bestimmt wird, kann der erhaltene Messwert direkt in den entsprechenden Oberflächendruck umgewandelt werden.

Durch die Auftragung des gemessenen Oberflächendrucks Π gegen die mittlere Fläche pro Molekül A erhält man eine Kurve, die sogenannte Π/A -Isotherme, durch deren Interpretation es gelingt, Aussagen über die Zustandsformen des Langmuir-Films zu machen.

Inwieweit sich die einzelnen Kurventypen unterscheiden und welche Bedeutung dies für die Charakterisierung der untersuchten Substanz hat soll im nächsten Abschnitt 2.2.2 erläutert werden.

2.2.2 Interpretation der Π/A -Isothermen von Langmuir-Filmen

Werden Π/A -Isothermen von Langmuir-Filmen aufgenommen, so besitzen die resultierenden Graphen oftmals einen sehr charakteristischen Verlauf, der in Abbildung 2.5 wiedergegeben ist.

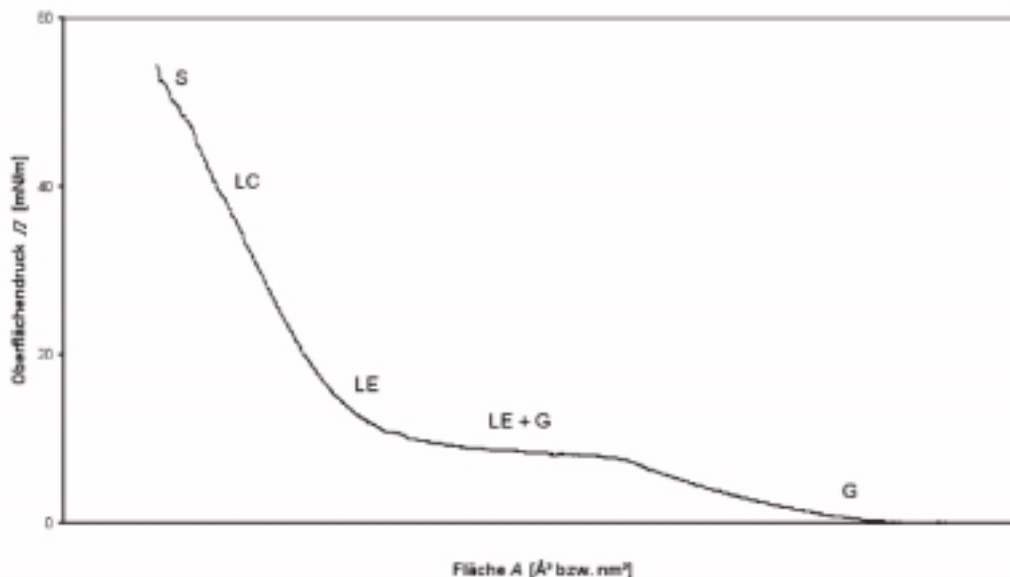


Abbildung 2.5 Charakteristischer Verlauf der Π/A -Isothermen von Langmuir-Filmen

Der Interpretation dieser Kurve liegt das Modell zugrunde, dass sich die einzelnen Phasenbereiche, deren Phasenübergänge sich durch Änderung der Steigung

bemerkbar machen, in Analogie zu den dreidimensionalen Volumenphasen Gas, Flüssigkeit und Festkörper einteilen lassen. Bei geringen Oberflächendrücken befindet sich der Film entsprechend in einem zweidimensionalen, gasanalogen Zustand (G). Bei Erhöhung der Filmdichte wird ein Plateau erreicht, bei dem eine Mischphase aus gasanalogem und flüssig-expandiertem (LE) Film vorherrscht. Bei weiterer Kompression wandelt sich der Film von einer rein flüssig-expandierten Phase über einen Übergangsbereich in die flüssig-kondensierte Phase (LC) um, um dann schließlich den feststoffanalogen kondensierten Bereich (S) zu erreichen. Weitere Filmverdichtung führt zum Kollaps der Monoschicht, und es werden Multischichten aufgebaut.

Die einzelnen Phasen werden durch verschiedene Anordnungen der Moleküle an der Wasseroberfläche hervorgerufen. In Abbildung 2.6 ist ein Strukturmodell der verschiedenen Filmzustände am Beispiel einer langkettigen Carbonsäure dargestellt.

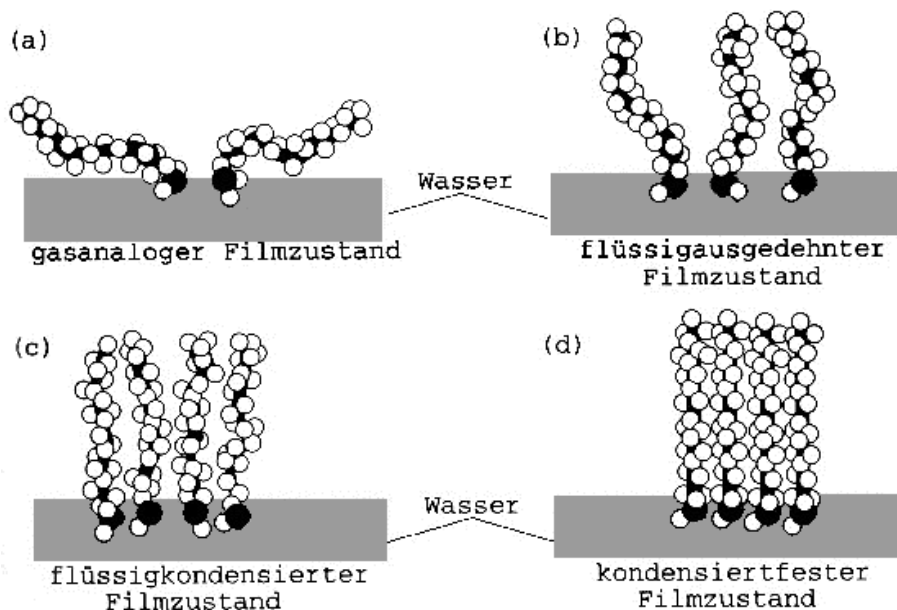


Abbildung 2.6 Filmzustände der einzelnen Bereiche der Π/A -Isotherme [14]

Im gasanalogen Zustand (a) sind die Kopfgruppen mit der Wasseroberfläche über Wasserstoffbrücken gebunden. Dabei liegen die Kohlenwasserstoffketten aufgrund des hohen Platzangebots in zufälliger Anordnung auf der Wasser-

oberfläche. Im Prozess der Kompression richten sich die Ketten auf, und es wird der flüssig-expandierte Bereich (b) erreicht. Die Anordnung in der flüssig-kondensierten Phase ist dadurch gekennzeichnet, dass einerseits die Kopfgruppen in einer dichten Packung an der Oberfläche adsorbiert sind, und andererseits die Ketten über hydrophob-hydrophob-Wechselwirkungen miteinander in Verbindung stehen. Dabei strecken sich diese und stehen mit einem Neigungswinkel (Tilt) zur Oberfläche (c). Unterschiedliche kondensierte Phasen machen sich durch die Variation des Neigungswinkels bemerkbar. Wird die Dichte des Filmes weiter erhöht so sind die Ketten weitestgehend senkrecht zur Oberfläche orientiert und es liegt ein zweidimensionaler Kristall vor (d). Die Ketten sind kurz vor dem Kollaps in dichtester Packung und besitzen festkörperanaloge Eigenschaften.

Die Beschreibung der Phasen ist lediglich modellhaft. Mit strukturauflösenden Untersuchungen konnten weitere Phasen nachgewiesen werden. Bei der obigen Beschreibung handelt es sich nur um einen einfachen Phasenverlauf innerhalb eines charakteristischen Temperaturbereiches, sodass hier auf weiterführende Literatur verwiesen wird [18, 19, 20].

Aus den Π -A-Isothermen ist nicht nur das Phasenverhalten des Filmes ableitbar. Durch Extrapolation aus dem kondensierten Phasenbereich der Kurve auf die x-Achse kann der Flächenbedarf pro Molekül der untersuchten Substanz bestimmt werden. In diesem Phasenbereich sind die Moleküle am dichtesten gepackt. Erleichtert wird dieses Modell durch die Vorstellung, dass die Kopfgruppen der Moleküle als zweidimensionale „harte Scheiben“ betrachtet werden. Wird nun im linearen Bereich der kondensiert festen Phase auf den Oberflächendruck $\Pi = 0$ mN/m extrapoliert, so liefert der erhaltene Wert eine Aussage über die Molekülquerschnittsfläche der Kopfgruppe und somit über den Platzbedarf des Moleküls an der Oberfläche. Unter dieser Voraussetzung ergibt sich für den Durchmesser d der untersuchten Moleküle:

$$d = \sqrt{\frac{4A}{\pi}} \quad (8)$$

Die Aufnahme von Π -A-Isothermen dünner Filme liefern somit Aussagen über den Platzbedarf der Moleküle sowie das Phasenverhalten der untersuchten Filme. Die Visualisierung dieser Filme ermöglicht weitere Rückschlüsse auf strukturelle Änderungen innerhalb der verschiedenen Phasen. Neben diesen Charakteristika sind auch die mechanischen Eigenschaften solcher Filme von großem Interesse, die mit Hilfe rheologischer Messungen ermittelt werden können.

2.3 Charakterisierung Gibbs'scher Adsorptionsschichten

Neben den oben beschriebenen Langmuirschen Filmen sind Adsorptionsschichten bekannt, die aus wasserlöslichen Amphiphilen aufgebaut werden. Die thermodynamische Beschreibung der sogenannten Gibbs'schen Filme gestaltet sich etwas komplizierter, da die Moleküle nicht nur an der Grenzfläche Luft-Wasser adsorbiert sind, sondern auch in der bulk-Phase in gelöster Form vorliegen. Die Adsorption an die Grenzfläche erfolgt hier solange, bis sich ein thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt hat. Der Ober- bzw. Grenzflächenüberschuss Γ der Tenside kann gut mit der Gibbs'schen Adsorptionsisothermen wiedergegeben werden, die eine Verknüpfung zwischen der eingesetzten Konzentration c des Amphiphils und der daraus resultierenden Grenzflächenspannung γ herstellt.

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{d \ln c} \quad (9)$$

Während der Grenzflächenüberschuss Γ eine zweidimensionale Konzentration beschreibt und bei verdünnten Lösungen hydrophober Substanzen dieser in guter Näherung gleich der Anzahl der adsorbierten Moleküle pro Quadratmeter Oberfläche (mol/m^2) ist, charakterisiert c die dreidimensionale Konzentration des gelösten Stoffes (mol/L). Somit beschreibt die Gibbs'sche Adsorptionsgleichung den Zusammenhang zwischen der Konzentration des Stoffes in der Lösung und deren Anreicherung in der Grenzschicht.

Eine weitere Möglichkeit, die Adsorption löslicher Tenside an Grenzflächen zu beschreiben, wurde von Langmuir entwickelt. Seine Theorie war zunächst für die Adsorption von Gasen an Festkörpern entwickelt worden, lässt sich aber unter bestimmten Voraussetzungen auch auf die Adsorption an flüssigen Grenzflächen anwenden:

- Die Oberfläche wird durch eine bestimmte Anzahl an Adsorptionsplätzen geprägt, von denen im Gleichgewicht ein Teil Θ durch Moleküle besetzt ist und ein Teil $1 - \Theta$ frei bleibt.
- Die Adsorptionsplätze werden jeweils nur einfach besetzt
- Die Adsorptionsenthalpie ist für alle Adsorptionsstellen gleich und hängt nicht vom Grad der Belegung ab.
- Zwischen den adsorbierten Molekülen treten keine Wechselwirkungen auf.

Unter diesen Voraussetzungen lässt sich die Langmuir'sche Adsorptionsisotherme wie folgt beschreiben:

$$\Theta = \frac{bc}{1 + bc} \quad (10)$$

Gleichung 10 beschreibt die Abhängigkeit des Bedeckungsgrades Θ von der molekularen Konzentration c in der bulk-Phase im thermodynamischen Gleichgewicht. Eingeführt wird hierbei der Adsorptionskoeffizient b , der aus dem Quotienten der Geschwindigkeitskonstanten der Adsorption k_a bzw. Desorption k_d bestimmt wird. Auch wenn dieses Modell nur für eine monomolekulare Bedeckung der Grenzfläche ausgelegt ist, zeigt dieses eine ausreichend gute Näherung für praktische Anwendungen.

Der Bedeckungsgrad ist mit dem Grenzflächenüberschuss verknüpft, und durch Substitution von $\frac{1}{b}$ wird die Gleichung 10 zu:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_0 c}{B + c} \quad (11)$$

mit $B = \frac{1}{b}$ sowie $\Theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_0}$

Hierin ist Γ_0 die Sättigungskonzentration des monomolekularen Films und B eine stoffspezifische Konstante, welche mit dem chemischen Potential der Adsorption $\Delta\mu_0^{ad}$ zusammenhängt. Wird Wasser als Lösungsmittel eingesetzt, erhält man für B nach [19]:

$$B = 55.4 e^{\frac{\Delta\mu_0^{ad}}{RT}} \quad (12)$$

Die Kombination der Gleichungen 9 und 11 sowie Separation von $d\gamma$ ergibt den Ausdruck 13:

$$d\gamma = -RT \Gamma_0 \frac{dc}{B + c} \quad (13)$$

Nach der Integration der Gleichung 13 erhält man nun den Zusammenhang zwischen der Grenzflächenspannung und der Konzentration:

$$\int_{\gamma_0}^{\gamma} d\gamma = -RT \Gamma_0 \int_0^c \frac{1}{B + c} dc \quad (14)$$

$$\Rightarrow \gamma = \gamma_0 - RT \Gamma_0 \ln\left(1 + \frac{c}{B}\right)$$

Gleichung 14 spiegelt die ursprünglich empirisch gefundene Szyszkowski-Gleichung wieder [21] und erlaubt die Berechnung des theoretischen Verlaufes der Grenzflächenspannung. Zudem ist es nun möglich, Γ_0 und $\Delta\mu_0^{ad}$ aus der Anpassung experimenteller Daten zu ermitteln. Besonders wichtig sind diese Parameter bei dem Vergleich verschieden gearteter Experimente, mit deren Hilfe einzelne Parameter mit unterschiedlichen Messmethoden ermittelt werden sollen. Zudem kann man die so gewonnenen Daten einfacher mit Literaturdaten vergleichen.

2.4 Die Bildung zweidimensionaler Netzwerke

Aus vielen Untersuchungen ist bekannt, dass Tenside in Monoschichten netzwerkartige Strukturen ausbilden können. Ein besonderes Charakteristikum solcher Netzwerke sind ihre starken elastischen Eigenschaften, die mit dem Verhalten von Gelen vergleichbar sind.

Je nach Art der verbindenden Kräfte innerhalb dieser Netzwerke werden physikalisch und chemisch vernetzte Strukturen unterschieden. Erfolgt die Verknüpfung der Moleküle aufgrund von chemischen Bindungen, werden stabile Vernetzungspunkte erhalten, die auch beim Anlegen äußerer Kräfte erhalten bleiben (siehe Abbildung 2.7 a). Amphiphile Monomeren, die Acryl- oder Methacrylsäuregruppen enthalten, bilden z.B. durch Radikalkettenpolymerisation zweidimensionale Netzwerke [22, 23, 24]. Das in dieser Arbeit untersuchte System basiert auf einer Polykondensationsreaktion. Als amphiphile Monomere wurden Organosiloxane eingesetzt, welche endständige $-\text{SiCl}_3$ oder $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ Gruppen enthalten. Bei geeignetem pH-Werte reagieren diese Moleküle mit Wasser, und es bildet sich eine ultradünne, vernetzte Membran aus. Da die Bildung der Membran nicht nur auf die Öl-Wasser-Grenzfläche beschränkt ist, sondern ebenfalls an der Luft-Wasser-Grenzfläche stattfindet, wurde dieses System zur Untersuchung mit Hilfe der Brewster-Winkel-Mikroskopie eingesetzt [1].

Neben den chemisch vernetzten Filmen sind auch Netzwerke bekannt, die durch physikalische Wechselwirkungen stabilisiert werden (siehe Abbildung 2.7 b). Sie besitzen in der Regel einen viskoelastischen Charakter. Die Kontakte zwischen den Molekülen können aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen, Coulomb'schen Kräften, Komplexen, van-der-Waals-Wechselwirkungen sowie Dipol- und Solvatationskräften geknüpft werden. Die dabei erhaltenen Strukturen entstehen überwiegend aufgrund der Selbstorganisation der Monoschichten. Die Zerstörung dieser Netzwerke kann oftmals durch die Erhöhung der Temperatur initiiert werden.

Darüber hinaus sind auch Netzwerke bekannt, deren Zusammenhalt durch Verschlaufungen (Entanglements) verursacht wird.

In Abbildung 2.7 sind die verschiedenen Netzwerkgerüststrukturen schematisch dargestellt.

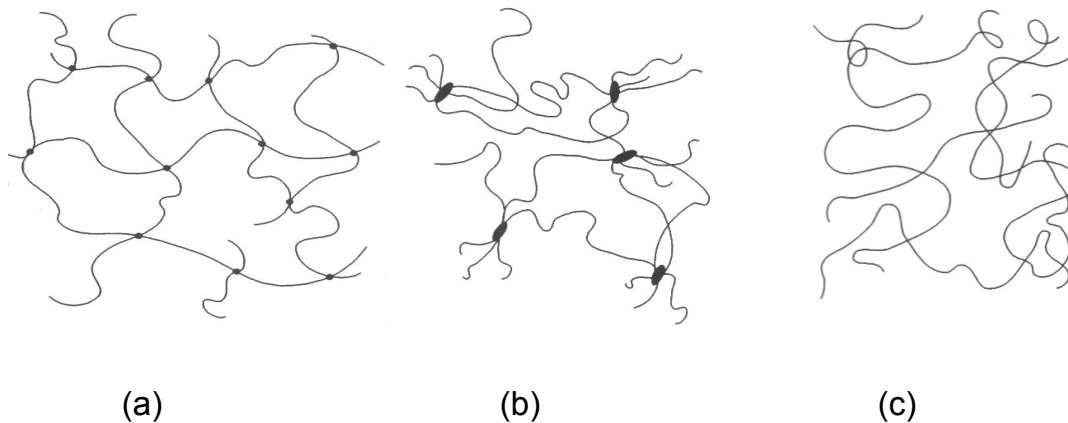


Abbildung 2.7 Schematische Darstellung von makromolekularen Netzwerkgerüststrukturen; a: chemische Vernetzung, b: physikalische Vernetzung, c: Entanglements

Für die Visualisierung mit Hilfe des Brewster-Winkel-Mikroskops eignen sich besonders zwei Systeme, die sowohl an der Öl-Wasser- als auch an der Luft-Wasser-Grenzfläche gebildet werden können. Netzwerke, die aufgrund Coulomb'scher Kräfte stabilisiert werden, können durch Kombination von anionischen oder kationischen Tensiden mit multivalenten Gegenionen wie Al^{3+} oder Ce^{4+} hergestellt werden [25]. Ein weiteres Beispiel dieser Stoffklasse sind Netzwerke, welche aus einem Gemisch nichtionischer Tenside aus verschiedenen Sorbitantrioctadecylestern, besser bekannt unter der Bezeichnung SPAN®65, aufgebaut werden. Die Stabilität dieser temporär vernetzten Monoschichten beruht auf der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen [26].

Die oben beschriebenen Systeme, welche in dieser Arbeit umfassend mit Hilfe der Brewster-Winkel-Mikroskopie untersucht wurden, werden im Kapitel 3 ausführlich charakterisiert.

Um die Bildung der zweidimensionalen Netzwerke umfassender beschreiben zu können, wurde für diese Untersuchungen ein spezieller Aufbau entwickelt, mit dem das rheologische Experiment mit der Brewster-Winkel-Mikroskopie verknüpft werden kann. Mit Hilfe dieser Apparatur können phänomenologische Ergebnisse, die durch das rheologische Experiment ermittelt wurden, direkt visualisiert werden. Dadurch gelingen exaktere Interpretationen der gewonnenen Daten (siehe Abschnitt 2.7).

Ein analytisches Werkzeug zur Beschreibung zweidimensionaler Netzwerke ist die Perkolationstheorie. Diese wird in dem Abschnitt 2.8.3 näher beschrieben.

Die in dieser Arbeit eingesetzten Apparaturen sowie die theoretischen Grundlagen der Experimente werden in den folgenden Abschnitten 2.5 bis 2.7 dargestellt.

2.5 Rheologie

2.5.1 Allgemeine Grundlagen

Mit Hilfe der Rheologie werden Deformationsvorgänge und das Fließverhalten in der Materie quantitativ beschrieben. Bevorzugt wird diese Messmethode angewendet bei Substanzen, die denen das Hooke'schen Gesetz der Elastizität nicht anwendbar ist bzw. die Gesetzmäßigkeiten des idealviskosen Fließens von Newton'schen Flüssigkeiten verlassen werden. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn unter Druck-, Schub- und Scherspannungen das Auftreten oder die Änderung der Viskosität zu beobachten ist. Ursache für die Änderung der komplexen rheologischen Eigenschaften ist die stoffspezifische Wandlung des inneren Strukturzustandes als Folge der mechanischen Beanspruchung. Als Beispiel seien hier die Änderung des Dispersions- oder Orientierungsgrades bei dispersen Stoffsystemen oder der Streckungsgrad von übermolekularen Strukturen bei hochpolymeren Festkörpern genannt. Verbunden sind solche Zustandsänderungen, welche im Allgemeinen nicht thermodynamisch begünstigt

sind, mit der Dissipation der mechanischen Energie und oftmals der Speicherung einer zusätzlichen inneren Energie [13].

Aufgrund der Charakteristik rheologischer Messmethoden werden diese bevorzugt in der Polymer- und Kolloidwissenschaft eingesetzt, da gerade hier die angewendeten Systeme besondere mechanische Eigenschaften erfordern. Die mechanische Beanspruchung der Probe erfolgt durch Anlegen verschiedener Deformationsarten. Das erhaltene Signal der Probe kann einerseits die Deformation der Substanz unter Belastung oder andererseits ein Spannungszustand sein.

Dem Verhalten der Materie und die damit einhergehende mechanische Belastung werden in der Rheologie Zustandsgleichungen zugeordnet, die eine Relation zwischen den gemessenen Parametern herstellen. Als einfachste Parameter seien hier die Viskosität und die Elastizität der Probe genannt. Es existieren eine Vielzahl theoretischer Modelle zur Beschreibung des Fließ- und Deformationsverhaltens [27, 28, 29, 30], und diese werden umso komplexer, je weiter sich die Probe von einem linearen Verhalten entfernt. Im Bereich zweier idealisierter Grenzfälle, dem ideal-viskosen Verhalten, bei dem die Materie unter ihrem Eigengewicht fließt und irreversibel verformt wird, und dem ideal-elastischen Verhalten, bei dem das untersuchte System einen großen Widerstand gegen jegliche Verformung aufweist und bei kleinen Deformationen wieder in den Ausgangszustand relaxiert, sind die Modelle gut ausgereift [31].

Für die vorliegende Arbeit ist ein weiterer Aspekt der Rheologie, die Strukturrheologie, von großer Bedeutung. Die Strukturrheologie versucht das mechanische Verhalten der Materie auf molekular-kinetischer Ebene durch Verknüpfung der interpartikulären Wechselwirkungen mit dem strukturellen Aufbau der Probe zu beschreiben [31]. So ist es z.B. möglich, den Aufbau und die Beschaffenheit eines Netzwerkes (im time-sweep Experiment), sowie die Lebensdauer der Verknüpfungspunkte durch Messung eines Relaxationszeitspektrums zu bestimmen.

Zum Verständnis der rheologischen Gegebenheiten ist es notwendig, die grundlegendsten Zusammenhänge kurz zu erläutern. Die experimentelle Bestimmung der rheologischen Eigenschaften zweidimensionaler Netzwerke erfolgt über die Deformation der Netzwerke und Analyse der dabei auftretenden Spannungen. Dazu können nur solche Experimente eingesetzt werden, bei der die Struktur der gebildeten Membran nicht zerstört wird. Diese sind mechanische Schwingungsmessungen sowie kleine stufenförmige Deformationen. Bei den Schwingungsversuchen erkennt man das Relaxieren des Netzwerkes an einer Phasenverschiebung φ zwischen der vorgegebenen Deformation γ und der resultierenden Spannung σ^* . Ist $\varphi = 0^\circ$, so liegen rein elastische Eigenschaften vor. Rein viskose Eigenschaften besitzt der Film, falls $\varphi = 90^\circ$ ist. Phasenverschiebungen zwischen diesen Extrema weisen auf ein viskoelastisches Verhalten der Probe hin [31].

Betrachtet man einen Hooke'schen Festkörper so ist die Spannung in Phase mit der Deformation verbunden:

$$\sigma^* = \sigma_0 \cdot \sin \omega t \quad (15)$$

wobei σ_0 der Amplitudenwert der Spannung und ω die Kreisfrequenz ist. Wie oben beschrieben sind Spannung und Deformation im Fall von viskoelastischen Substanzen phasenverschoben und es gilt:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cdot \sin(\omega t - \varphi) \quad (16)$$

mit γ_0 als Deformationsamplitude.

Nach Einführung komplexer Variablen werden Gleichungen (15) und (16) zu:

$$\begin{aligned} \sigma^* &= \sigma_0 \cdot e^{i\omega t} \\ \gamma^* &= \gamma_0 \cdot e^{i(\omega t - \varphi)} \end{aligned} \quad (17)$$

In Analogie zum Hooke'schen Gesetz verhalten sich, unter Einführung eines frequenzabhängigen komplexen Schubmoduls G^* und Aufspaltung in Real- und Imaginärteil, Spannung und Deformation wie in Gleichung (18) beschrieben:

$$G^* = G' + iG'' = \frac{\sigma^*}{\gamma^*} = \frac{\sigma_0 \cdot e^{i\varphi}}{\gamma_0}$$

$$\Rightarrow G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \varphi \quad (18)$$

$$\Rightarrow G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \varphi$$

G' wird auch als Speichermodul bezeichnet und ist ein Maß für die reversibel gespeicherte Deformationsenergie. G'' , der Verlustmodul, gibt die durch Reibungsverluste irreversibel dissipierte Energie wieder. Für zweidimensionale Systeme werden diese Moduln als μ' und μ'' bezeichnet.

Entsprechend kann auch in Analogie zum Newton'schen Viskositätsgesetz eine komplexe dynamische Viskosität $|\eta^*|$ definiert werden:

$$|\eta^*| = \eta' + i\eta'' \quad (19)$$

Die Berechnung der dynamischen Viskosität erfolgt über die beiden dynamischen Moduln:

$$|\eta^*| = \frac{G^*}{i\omega} = \frac{\sqrt{G'^2 + G''^2}}{\omega} \quad (20)$$

2.5.2 Versuchsaufbau

Die mechanischen Eigenschaften der ultradünnen Filme konnten mit Hilfe eines deformationsgesteuerten Rheometers (Rheometrics Fluid Spektrometer RFS II) mit modifiziertem Schersystem untersucht werden. Von Interesse waren dabei die rheologischen Materialfunktionen wie die zweidimensionale komplexe Viskosität $|\eta^*|$, der zweidimensionale Speichermodul μ' , der zweidimensionale Verlustmodul μ'' und der zweidimensionale Relaxationsmodul $\mu(t)$. Mit Hilfe verschiedenster Testverfahren, welche im Abschnitt 2.5.3 beschrieben werden, ist es nun möglich, diese Materialfunktionen zu ermitteln. Der schematische Aufbau des Rheometers ist in der Abbildung 2.8 dargestellt.

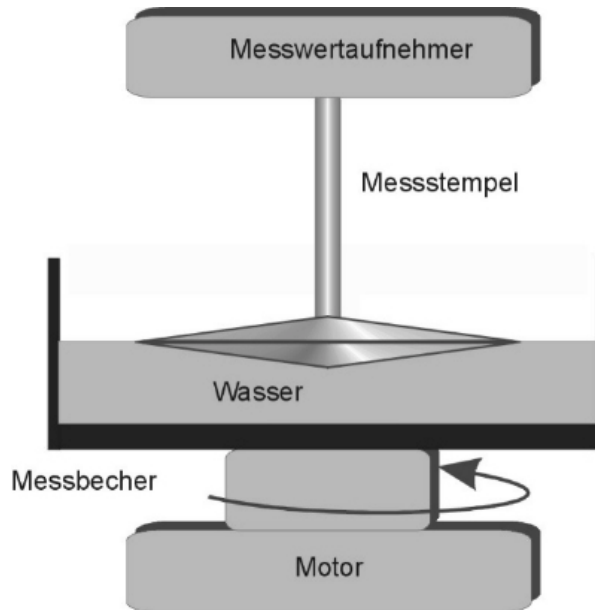


Abbildung 2.8 Schematischer Aufbau des Scherrheometers

Das Rheometer besteht zum einen aus einem Messbecher aus Quarzglas, der einen inneren Durchmesser von 83,6 mm besitzt und einer Torsionsraute aus Titan, die als Messstempel wirkt. Der Kegelwinkel dieses Doppelkegels beträgt 2° . Zur Messung der rheologischen Materialfunktionen wird der Messstempel exakt an die Oberfläche gebracht. Durch die untere Motoreinheit wird eine periodisch oszillierende Deformation der Messzelle vorgegeben. Als Antwort auf diese Beanspruchung wird der Messstempel ebenfalls oszillieren. Aus seinem Drehmoment erhält man schließlich die gewünschte rheologische Information.

Die zweidimensionale Scherviskosität η hängt bei dieser Versuchsanordnung lediglich vom Drehmoment M , der Winkelgeschwindigkeit ω des äußeren und inneren Zylinders sowie deren Radien r_a und r_i ab und berechnet sich nach

$$\eta = \frac{M}{4\pi(\omega_a - \omega_i)} \left(\frac{1}{r_i^2} - \frac{1}{r_a^2} \right) \quad (21)$$

Zur Veranschaulichung sind in der Abbildung 2.9 in einer Aufsicht das Geschwindigkeitsprofil sowie die Zuweisungen von innerem und äußerem Zylinder nebst deren Radien schematisch dargestellt.

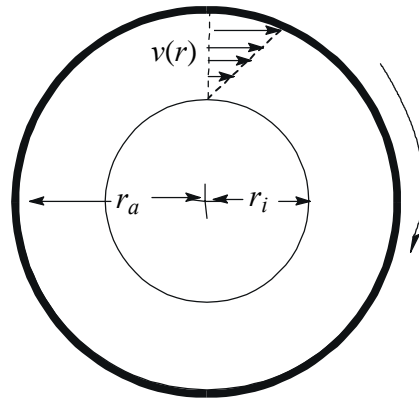


Abbildung 2.9 Geschwindigkeitsprofil sowie äußerer (Messbecher) als auch innerer (Messraute) Zylinder

2.5.3 Rheologische Testverfahren

Je nach Art der gewünschten rheologischen Informationen können an der Probe verschiedene Tests durchgeführt werden. Die folgenden Unterkapitel zeigen eine Übersicht über die wichtigsten Tests und möglichen Resultaten.

2.5.3.1 Time-sweep-Experiment

Bei diesem Test handelt es sich um einen Oszillationstest bei konstanter Frequenz und Amplitude. Hiermit können zeitabhängige Strukturveränderungen (Beginn der Änderung ab der Zeit $t = t_0$) der untersuchten Probe detektiert werden. Findet während der Messung eine Veränderung der Probe statt werden sich die Messgrößen ändern, und je nach Art der Änderung kann man auf einen Strukturaufbau (1) oder –abbau (2) schließen. Möglich ist auch, dass der Film stabil bleibt (3). Die entsprechenden Kurvenverläufe sind in Abbildung 2.10 dargestellt.

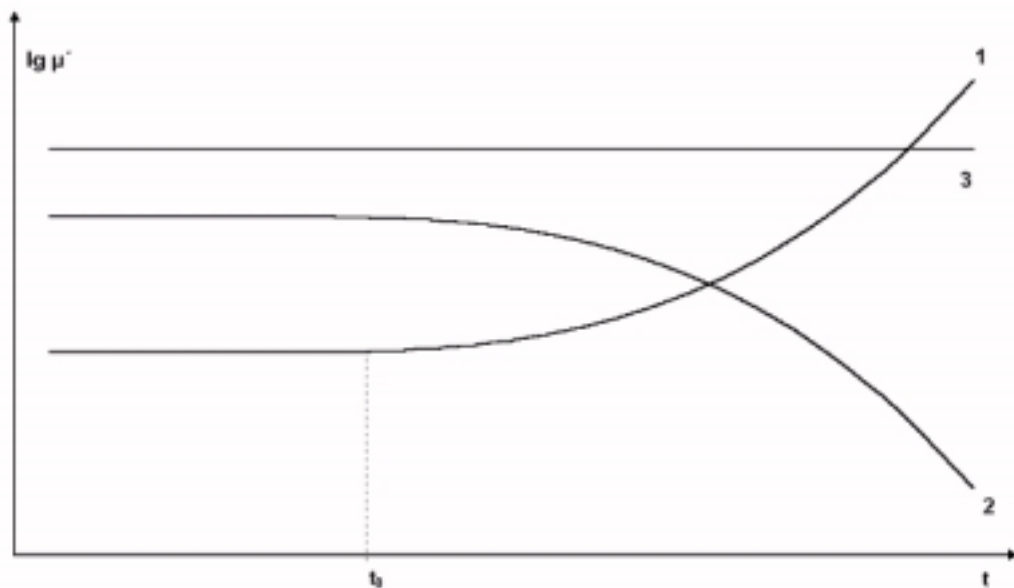


Abbildung 2.10 Mögliche Kurvenverläufe des time-sweep-Experiments

2.5.3.2 Frequency-sweep-Experiment

Bei diesem Test handelt es sich um einen Oszillationsfrequenztest, bei dem mit konstanter Deformationsamplitude ein Frequenzspektrum durchlaufen wird. Aus dem Resultat dieses Experimentes ist es möglich, Rückschlüsse auf den molekularen Aufbau des untersuchten Systems zu ziehen. Relaxationsprozesse, wie etwa das Öffnen von Wasserstoffbrückenbindungen bei temporären Netzwerken oder das Lösen von Verschlaufungen (Entanglements) gehen dabei einher mit dem Abfall der Moduln im Frequenzbereich des Aufbruchs der Vernetzungsstellen. In der Abbildung 2.11 sind schematisch die entsprechenden Kurvenverläufe aufgezeichnet.

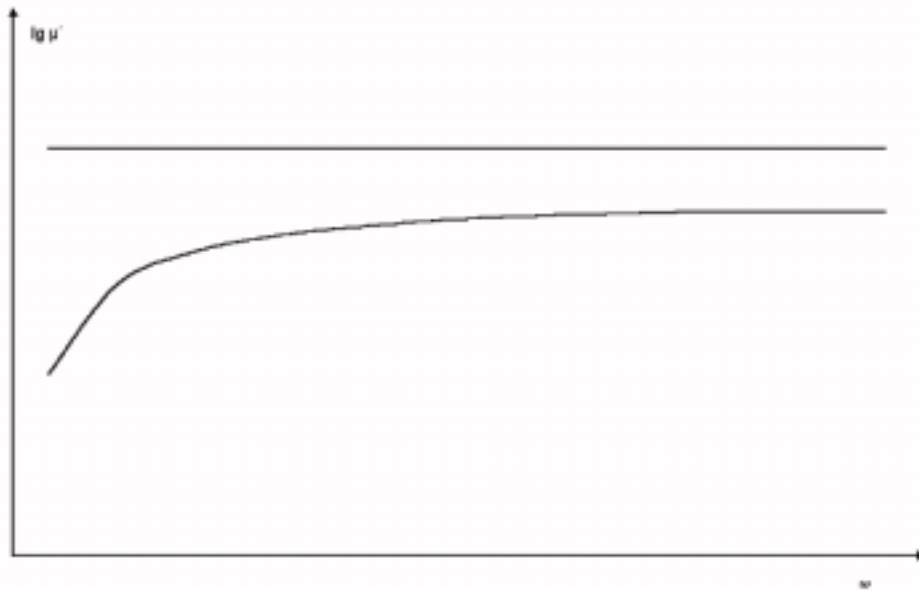


Abbildung 2.11 Dynamisches Veralten permanenter (1) bzw. temporärer (2) Netzwerke im frequency-sweep-Experiment

Die Relaxationszeit λ kann bestimmt werden, wenn sich bei diesem Experiment die Kurven der zweidimensionalen Speicher- und Verlustmodule schneiden. Der Schnittpunkt der beiden Kurven charakterisiert den Mittelwert der Relaxationszeit und kann durch Gleichung (22) bestimmt werden:

$$\lambda = \frac{1}{\bar{\omega}_{\text{int.}}} \quad (22)$$

2.5.3.3 Strain-sweep-Experiment

Um die Grenze des viskoelastischen Deformationsbereichs erkennen zu können, wird ein Oszillationsamplitudentest durchgeführt. Bei diesem Test werden die Moduln in Abhängigkeit von der Deformationsamplitude bei konstanter Kreisfrequenz ermittelt. Wird ein erheblicher Abfall der Moduln ab einer bestimmten Deformation gemessen, so wird der linear-viskoelastische Bereich verlassen (siehe Abbildung 2.12).

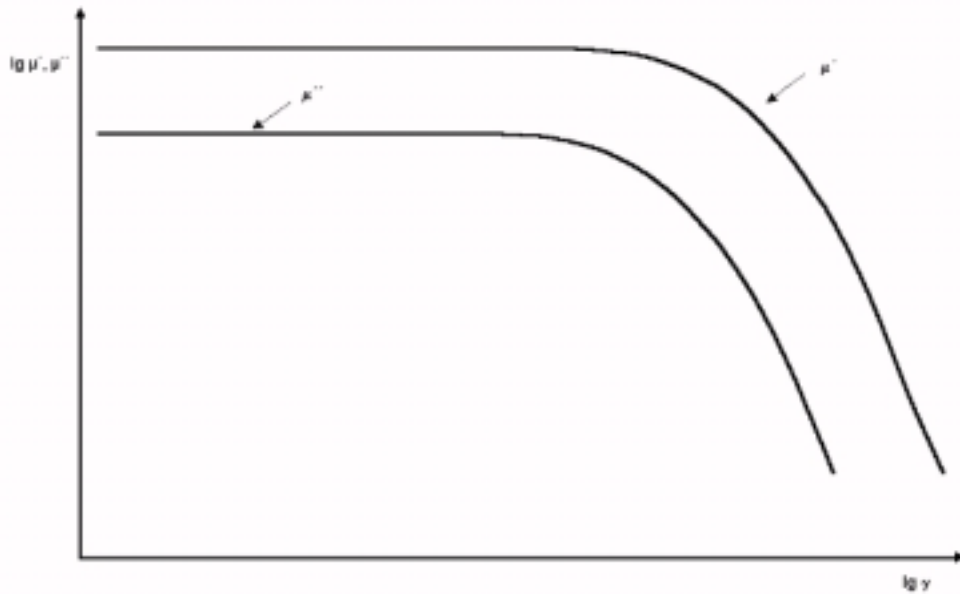


Abbildung 2.12 Ergebnis eines strain-sweep-Experiments eines viskoelastischen Films

2.5.3.4 Relaxationsexperiment

Bei diesem Test wird das Relaxationsverhalten der Probe untersucht, indem die Schubspannung als Funktion der Zeit bei vorgegebener Deformation gemessen wird. Aus dem Relaxationsmodul $\mu(t)$, welcher der Quotient aus $\sigma(t)$ und γ ist, kann dann das Relaxationszeitspektrum berechnet werden.

2.6 Brewster-Winkel-Mikroskopie

2.6.1 Ableitung des Brewster'schen Gesetzes

Die Ergebnisse dieser Arbeit beruhen zum großen Teil auf Untersuchungen mit Hilfe der Brewster-Winkel-Mikroskopie, Diese Methode ermöglicht die Visualisierung dünner Filme auf Phasengrenzflächen. 1991 wurde diese Methode von zwei Arbeitsgruppen in Göttingen [32, 33] und Paris [34] fast zeitgleich entwickelt und ermöglichte zunächst Untersuchungen an der Luft/Wasser-Grenzfläche. 1998 gelang es dann Uredat und Findenegg, die Brewster-Winkel-Mikroskopie auch auf die Öl/Wasser-Grenzfläche auszuweiten [35, 36]. Im Gegensatz zur Fluoreszenzmikroskopie hat die Brewster-Winkel-Mikroskopie den

Vorteil, Strukturen und Domänen der Filme direkt ohne Zusatz von Hilfsmitteln, welche die Morphologie des Filmes unter Umständen beeinträchtigen können, zu beobachten. Kombiniert man das Brewster-Winkel-Mikroskop mit einem Langmuir-Trog und einer Wilhelmy-Waage so können strukturelle Änderungen des Films nicht nur durch Aufnahme einer Π -A-Isothermen detektiert sondern durch die Visualisierung direkt sichtbar gemacht werden. Somit ist es möglich, die Phasenübergänge besser zu interpretieren und auszuwerten.

Zur Erläuterung des Prinzips der Brewster-Winkel-Mikroskopie wird die Grenzfläche zweier dielektrischer Medien betrachtet, die jeweils homogen und isotrop sind. Ihre Brechungsindizes seien n_1 und n_2 . Fällt nun ein linear polarisierter Lichtstrahl aus dem Medium 1 auf die Grenzfläche, so wird ein Teil des Lichtes in das Medium 2 gebrochen, ein anderer Teil reflektiert. Die Winkelverhältnisse von einfallendem bzw. reflektierten (α) zu gebrochenem Lichtstrahl (β) wird durch das Snelliussche Brechungsgesetz beschrieben.

$$n_1 \sin \alpha = n_2 \sin \beta \quad (23)$$

Der in Abbildung 2.13 schematisch aufgezeichnete Verlauf eines parallel zur Einfallsebene polarisierten Lichtstrahls stellt die einzelnen Winkel sowie die Einfallsebene des Strahles dar. Die Einfallsebene wird dabei durch den Normalenvektor der Grenzfläche im Einfallspunkt der Lichtwelle und die Ausbreitungsrichtung der Welle definiert.

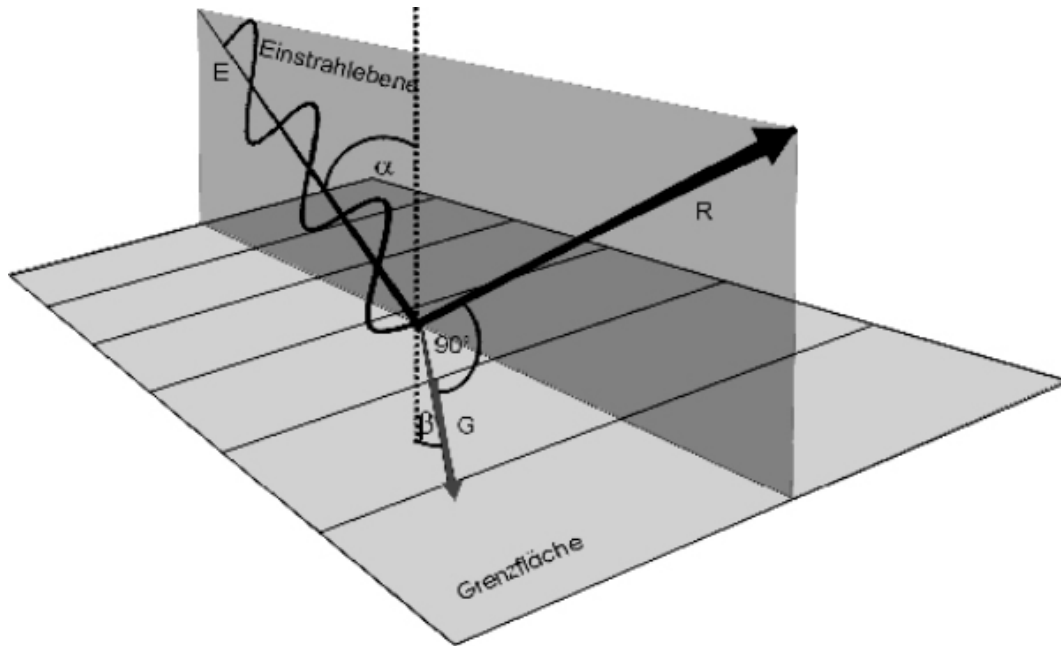


Abbildung 2.13 Einfallender (p-polarisiert, E), gebrochener (G) und reflektierter (R) Strahl

Die Intensitäten von reflektiertem bzw. gebrochenem Lichtstrahl in Abhängigkeit vom Einfallswinkel bzw. vom Polarisationszustand des Lichtstrahls können berechnet werden, wenn man als Grundlage die elektromagnetische Lichttheorie betrachtet [37]. Die Ausgangssituation ist in der obigen Abbildung dargestellt. Im Folgenden werden die Größen des elektrischen Feldes E für den einfallenden Lichtstrahl mit E_e , für den gebrochenen mit E_g und für den reflektierten Lichtstrahl mit E_r bezeichnet

Als Voraussetzung gilt, dass die Intensität eines Strahls proportional zum Produkt aus der Wurzel der Dielektrizitätskonstanten ε und dem Quadrat der Amplitude E ist. Ferner ist an der Grenzfläche keine Energiesenke; die Stetigkeitsbedingung des Energiestroms bezieht sich auf die senkrechte Komponente.

$$\sqrt{\varepsilon_1}(E_e^2 - E_r^2) \cos \alpha = \sqrt{\varepsilon_2} E_g^2 \cos \beta \quad (24)$$

Der reflektierte Energiestrom hat ein negatives Vorzeichen, da seine Richtung derjenigen des einfallenden Lichtstrahls entgegengesetzt ist. ε_1 und ε_2 sind dabei die Dielektrizitätskonstanten der Medien 1 und 2. Da an der Grenzfläche davon

ausgegangen wird, dass hier keine Ladungen sitzen, ist die Parallelkomponente des Feldes E an der Grenzfläche stetig.

Zunächst soll der Fall betrachtet werden, bei dem der einfallende Strahl senkrecht zur Einfallsebene (s-) polarisiert ist. Dann ist:

$$E_e + E_r = E_g \quad (25)$$

Umformung von der Gleichung (23) und Substitution von $E_e + E_r$ durch E_g führt dann zur Gleichung 26

$$(E_e - E_r)\sqrt{\epsilon_1} \cos \alpha = E_g \sqrt{\epsilon_2} \cos \beta \quad (26)$$

Aus der Maxwell-Relation $n = \sqrt{\epsilon}$ und der Snellius'schen Beziehung (Gleichung 23) ergibt sich folgende Beziehung

$$(E_e - E_r) \sin \beta \cos \alpha = E_g \sin \alpha \cos \beta \quad (27)$$

Daraus folgt:

$$\begin{aligned} E_r &= E_e \frac{\sin \beta \cos \alpha - \sin \alpha \cos \beta}{\sin \beta \cos \alpha + \sin \alpha \cos \beta} \\ &= -E_e \frac{\sin(\alpha - \beta)}{\sin(\alpha + \beta)} \end{aligned} \quad (28)$$

$$E_g = E_e \frac{2 \sin \beta \cos \alpha}{\sin(\alpha + \beta)}$$

Die abgeleiteten Formeln gelten für den Fall, dass eine s-polarisierte Welle auf die Grenzfläche fällt. Hier sind aber zwei Situationen zu berücksichtigen: Trifft der Strahl von einem optisch dünneren auf ein dichteres Medium so wird $\alpha > \beta$. Somit besitzt die reflektierte Amplitude E_r das zum einfallenden Lichtstrahl entgegengesetzte Vorzeichen, was wiederum einem Phasensprung um π bei der Reflexion entspricht. Fällt der Strahl von einem optisch dichteren auf ein dünneres Medium so ist $\alpha < \beta$ und durch $\sin(\alpha - \beta)$ kehrt sich das Vorzeichen von E_r um, so dass einfallender und reflektierter Strahl gleichgerichtet sind und kein Phasensprung auftritt.

Entsprechende Berechnungen können auch für den Fall durchgeführt werden, dass der einfallende Strahl parallel zur Einfallsebene (p-) polarisiert ist. Hier wirken die Stetigkeitsbedingungen des Feldes E nur für die Komponente parallel zur Grenzfläche:

$$(E_e + E_r) \cos \alpha = E_g \cos \beta \quad (29)$$

Der Energiestrom berechnet sich wieder wie in Gleichung 23 und man erhält für die Amplitude des reflektierten Lichtstrahls:

$$E_r = E_e \frac{\sin \beta \cos \beta - \sin \alpha \cos \alpha}{\sin \alpha \cos \alpha + \sin \beta \cos \beta} \quad (30)$$

Dieser Term kann vereinfacht werden, indem man die trigonometrischen Beziehungen berücksichtigt. Man erhält:

$$E_r = -E_e \frac{\tan(\alpha - \beta)}{\tan(\alpha + \beta)} \quad (31)$$

$$E_g = E_e \frac{2 \sin \beta \cos \alpha}{\sin(\alpha + \beta) \cos(\alpha - \beta)}$$

Für die Amplitude des reflektierten Strahls ergibt sich ein besonderer Fall genau dann, wenn $\alpha + \beta = 90^\circ$ ist. Dann wird der Nenner ∞ und $E_r = 0$. Würden also reflektierter und gebrochener Strahl senkrecht aufeinander stehen kommt es zu keiner Reflexion.

Der Winkel des einfallenden Lichtstrahls, bei dem diese Bedingung erfüllt ist, wird Brewster-Winkel genannt. Brewster hat diese Besonderheit schon 1815 experimentell nachgewiesen [38].

Für die Berechnung des Brewster-Winkels setzt man die Bedingungen, unter der ein p-polarisierter Lichtstrahl an der Grenzfläche nicht reflektiert wird, in die Gleichung 23 ein.

$$\text{I) } n_1 \sin \alpha = n_2 \sin \beta \quad \text{und } \beta = \pi/2 - \alpha$$

$$\begin{aligned} \text{II) } \Rightarrow n_1 \sin \alpha &= n_2 \sin(\pi/2 - \alpha) \\ n_2 \sin(\pi/2 - \alpha) &= n_2 \cos \alpha \end{aligned} \quad (32)$$

$$\text{III) } \Rightarrow \frac{\sin \alpha}{\cos \alpha} = \tan \alpha = \frac{n_2}{n_1}$$

Nun ist es möglich den Winkel zu berechnen, bei dem ein p-polarisierter Lichtstrahl beim Auftreffen auf eine Grenzfläche nicht reflektiert wird. Für die Grenzfläche Luft/Wasser ergibt sich somit bei 20 °C ein Brewster-Winkel von 53,1°. Strahlt nichtpolarisiertes Licht auf die Grenzfläche, so wird nur der s-Anteil reflektiert, weshalb man den Brewster-Winkel auch Polarisationswinkel nennt.

2.6.2 Prinzip und Aufbau eines Brewster-Winkel-Mikroskops

Fällt ein p-polarisierter Lichtstrahl unter dem Brewster-Winkel auf eine reine Grenzfläche zweier isotroper Medien, so wird der Strahl in das Medium gebrochen, aber nicht reflektiert. Unter diesen Bedingungen erscheint bei der Brewster-Winkel-Mikroskopie die beobachtete Oberfläche dunkel. Verändert man anschließend die optischen Eigenschaften an der Grenzfläche, z.B. durch Spreiten einer organischen Substanz, so ist die Brewster-Bedingung nicht mehr erfüllt, und ein Teil des eingestrahlteten Lichtes wird reflektiert. Das reflektierte Licht nun hat einen hohen Kontrast zum Hintergrund, da die unbelegte Wasseroberfläche kein Signal liefert. Dieses reflektierte Licht bildet die Grundlage der Brewster-Winkel-Mikroskopie. Durch einen geeigneten Aufbau ist es möglich, die reflektierten Strahlen über eine CCD-Kamera auf einem Monitor zu übertragen und Domänen sowie Änderungen der Textur innerhalb des Filmes sichtbar zu machen. Eine schematische Darstellung der Apparatur ist in Abbildung 2.14 wiedergegeben.

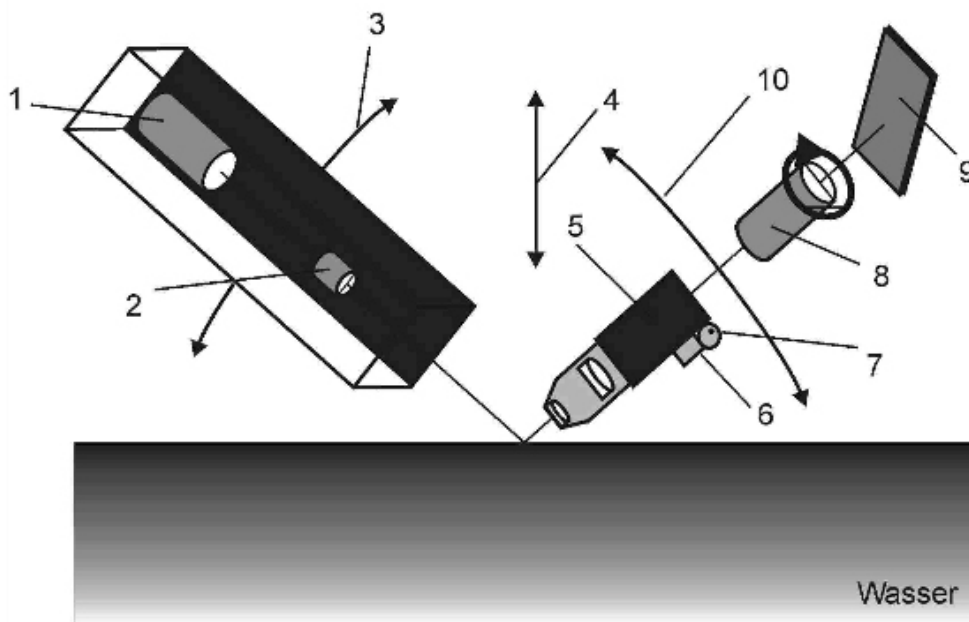


Abbildung 2.14 Schematischer Aufbau eines Brewster-Winkel-Mikroskops

Als Lichtquelle (1) dient ein Laser. In dieser Apparatur wird ein Diodenlaser mit einer Leistung von 30 mW und einer Wellenlänge von 690 nm verwendet. Mit Hilfe des Glen-Thomson-Polarisators (2) wird der Lichtstrahl polarisiert. Die Einstellung des Einfallswinkels erfolgt mit Hilfe eines Goniometers (3), an dem Laser und Polarisator befestigt sind. Dieser kann über den PC mit einer Genauigkeit von $0,1^\circ$ gesteuert werden.

Auf der rechten Seite befindet sich die Detektionseinheit, die wiederum an einem PC-gesteuerten Goniometer (10) montiert ist. Die Objektiv-Einheit (5) bündelt und fokussiert die reflektierten Lichtstrahlen, wobei ein nachgeschalteter Scanner (6), der mit einem Excenter (7) verbunden ist, die Abbildung eines scharfen, gut aufgelösten Bildes ermöglicht. Ohne dieses Element wäre dies aufgrund der Verschiebung der optischen Achse nicht möglich. Ein weiteres PC-gesteuertes Element ist der Analysator (8), dessen Winkel ebenfalls mit einer Genauigkeit von $0,1^\circ$ eingestellt werden kann. Mit Hilfe des Analysators können optische Anisotropien des Filmes erkannt werden, wobei die Kontraste innerhalb der beobachteten Domänen bei der Veränderung des Analysatorwinkels invertieren. Mit Hilfe der CCD-Kamera (9) werden die reflektierten Strahlen aufgenommen.

und auf einem Monitor abgebildet. Die so entstandenen Bilder können sowohl mit einem Videorekorder aufgenommen als auch mit Hilfe des PC digitalisiert werden.

Die oben beschriebene Methode hat sich als Untersuchungsmethode zur Charakterisierung und Visualisierung oberflächenaktiver Substanzen durchgesetzt. So konnte, in ersten Untersuchungen, die optische Anisotropie einiger Fettsäuren bzw. deren Alkohole nachgewiesen werden [39, 40; 41, 42, 43]. Es wurden in den letzten Jahren die unterschiedlichsten Stoffklassen mit Hilfe der Brewster-Winkel-Mikroskopie untersucht. Aus neueren Veröffentlichungen sei hier auf eine Übersichtsstudie von Vollhardt verwiesen, der den Phasentransfer von Gibbs- und Langmuir-Filmen untersucht und verglichen hat [44].

Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Brewster-Winkel-Mikroskop ist ein Gerät der Firma Nanofilm Technologie (Göttingen). Der verwendete Trog und die Filmwaage sind von der Firma NIMA Technology (Coventry, Großbritannien). Die gesamte Apparatur ist unter einer Plexiglashaube aufgebaut, um die Messungen vor Staub und störenden Strömungseinflüssen zu schützen. Für eine gute Beobachtung der Oberfläche ist es zwingend notwendig jegliche Art der Erschütterung zu vermeiden. Um eventuelle Gebäudeschwingungen abzuschwächen befindet sich der Trog auf zwei elektronisch gesteuerten Dämpfungstischen (vibration control). Zusätzlich ist die Apparatur mit einer „level-control“-Einheit ausgestattet, die dafür sorgt, dass während der Messungen, auch über einen großen Zeitraum hinweg, der Wasserstand im Trog konstant bleibt. Zur konstanten Temperierung des Trogs ist ein Compact-Kältethermostat RM6 der Firma Lauda angeschlossen.

In Abbildung 2.15 ist das komplette System dargestellt.



Abbildung 2.15 Brewster-Winkel-Mikroskop

2.7 Vergleich von rheologischen Messdaten mit Ergebnissen der Brewster-Winkel-Mikroskopie

Um die Ergebnisse der beiden ganz unterschiedlichen Messmethoden vergleichen zu können ist unabdingbar, die Rahmenbedingungen bei beiden Methoden exakt aufeinander abzustimmen. Um mögliche Konzentrationsunterschiede an der Oberfläche, insbesondere bei der Untersuchung der Gibbs'schen Filme, gering zu halten wurden für die BAM-Untersuchungen der Netzwerke ein statischer Aufbau des rheologischen Experimentes nachgebildet, wobei die Größe der benutzten Glasgefäße sowie der Torsionsraute genauso groß waren, wie beim rheologischen Experiment. Das Mikroskop wurde dabei zunächst in die Spaltmitte zwischen der Glaswandung und der Torsionsraute justiert, um den Aufbau der Netzwerke verfolgen zu können. Zusätzlich wurde die Versuchsanordnung auf einen x-y-Tisch angebracht, um auch die Randzonen der

Netzwerke untersuchen zu können. In Abbildung 2.16 ist der Versuchsaufbau für die Kombination von Rheologie und Brewster-Winkel-Mikroskopie skizziert.

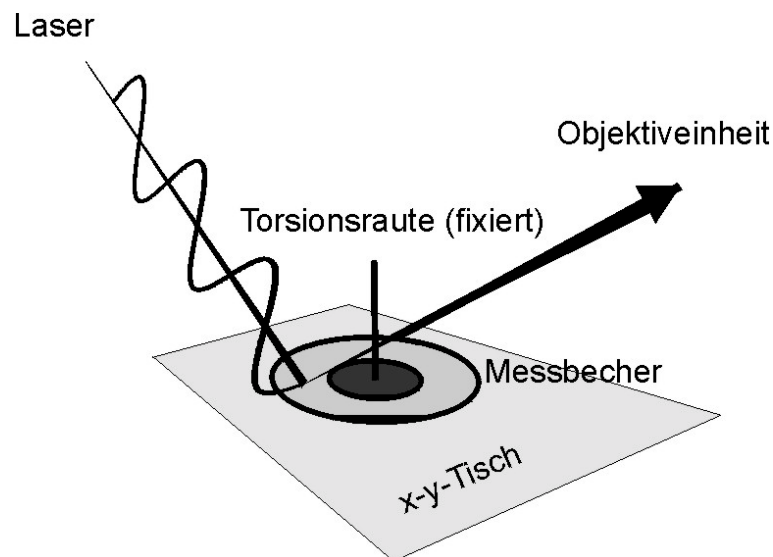


Abbildung 2.16 Anordnung zur Kombination von Rheologie und Brewster-Winkel-Mikroskopie

2.8 Analyse der erhaltenen Aufnahmen

2.8.1 Relative Schichtdickenmessung

Eine Methode zur quantitativen Analyse der erhaltenen BAM-Bilder liegt in deren Grauwertanalyse. Diese beruht auf der Tatsache, dass die Lichtintensität in jedem Punkt eines BAM-Bildes von der lokalen Dicke des Filmes und deren optischen Eigenschaften abhängt. Diese Parameter sind bestimmbar, indem sowohl die Lichtintensität an der Kamera als auch der Polarisationszustand des reflektierten Lichtes analysiert wird. [45, 46, 47, 48, 49]. Eine mathematische Beschreibung liefern die Fresnel'schen Reflexionsgleichungen. Um diese jedoch richtig interpretieren zu können, sollen zunächst die Reflexionen an einer filmbedeckten Wasseroberfläche aufgezeigt werden. Die Abbildung 2.17 gibt schematisch die Verhältnisse an den Grenzflächen wieder.

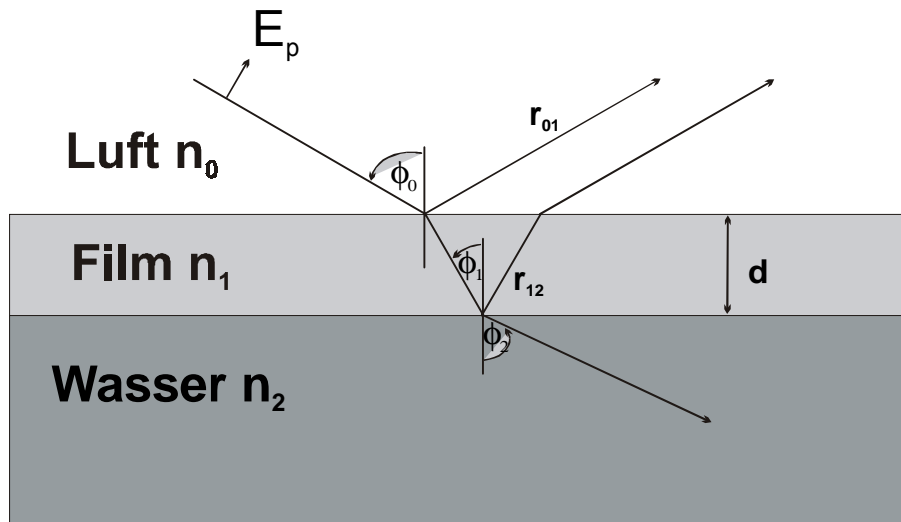


Abbildung 2.17 Mehrfachreflexionen einer filmbedeckten Oberfläche

Die Filmschicht sei hier isotrop und mit seinem Brechungsindex n_1 und der Schichtdicke d charakterisiert. Ein einfallender Lichtstrahl wird innerhalb dieser Schicht mehrfach reflektiert, wodurch transmittierte und reflektierte Strahlen entstehen. Ihre Amplituden und Phasen werden durch die entsprechenden Fresnel'schen Reflexionskoeffizienten r_{xy} für die beteiligten Grenzflächen wiedergegeben. Da bei der Brewster-Winkel-Mikroskopie das einfallende Licht vollständig p-polarisiert ist, folgt aus der Spiegelsymmetrie des Systems bezüglich seiner Einfallsebene, dass für isotrope Systeme keine s-polarisierten Komponenten auftreten können. Bei Einstrahlen des einfallenden Lichtes unter Brewster-Winkel wird die relative Reflektivität I , welche der Quotient aus der reflektierten Intensität I_r und der eingestrahnten Intensität I_0 ist, durch die folgende Gleichung (33) definiert:

$$I = |R_p|^2 = Cd^2 \quad (33)$$

wobei R_p die p-Komponente der Reflektionsmatrix und C eine Konstante darstellt. R_p wiederum wird gemäß dieser Gleichung (34) berechnet:

$$R_p = \frac{r_{01} + r_{12}e^{-ib}}{1 + r_{01}r_{12}e^{-ib}} \quad (34)$$

mit

$$b = 4\pi \frac{d}{\lambda} \sqrt{n_1^2 - n_0^2 \sin^2 \phi_0} \quad (35)$$

$$r_{01} = \frac{n_1 \cos \phi_0 - n_0 \cos \phi_1}{n_1 \cos \phi_0 + n_0 \cos \phi_1} \quad (36)$$

$$r_{12} = \frac{n_2 \cos \phi_1 - n_1 \cos \phi_2}{n_2 \cos \phi_1 + n_1 \cos \phi_2} \quad (37)$$

Die einzelnen Größen in diesen Formeln entsprechen denen, die in Abbildung 2.17 dargestellt sind. λ stellt die Vakuumwellenlänge des eingestrahlteten Lichtes dar.

Eines der größten Probleme bezüglich der optischen Filmeigenschaften ist, dass der Brechungsindex oft nicht bekannt ist. Zudem bilden einige Filme optisch anisotrope Phasen aus. Zu deren Beschreibung reicht ein Brechungsindex nicht aus. Dieses Problem wird separat im Abschnitt 2.8.2 behandelt.

Die Abhängigkeit von R von d^2 gemäß Gleichung 33 kann dazu genutzt werden, die relative Filmdicke einzelner Regionen zu bestimmen, auch wenn die optischen Eigenschaften des Filmes unbekannt sind. Das beschriebene Verfahren zur Bestimmung der relativen Schichtdicke dient weniger zur exakten Messung der Schichtdicke, als viel mehr zur Untersuchung, ob sich die Filme bei den gegebenen Randbedingungen Mono- oder Multischichten aufbauen.

Hierzu ist eine Kamerakalibrierung erforderlich die es ermöglicht, den Zusammenhang zwischen den Graustufen (GS) der nachgeschalteten, digitalen Bildverarbeitung und der relativen Reflektivität I abzuleiten. Voraussetzung dabei ist, dass sowohl die CCD-Kamera, als auch der A/D-Wandler des Bilddigitalisierers linear reagieren, was bei dem benutzten System der Fall ist.

Das BAM wird dazu auf die saubere Wasseroberfläche optimal eingestellt. Falls später mit dem Analysator gearbeitet werden soll, wird dieser in den Strahlengang gebracht (ebenfalls in p-Stellung). Was dabei auf dem Bildschirm zu erkennen ist stellt das Hintergrundsignal dar. Anschließend werden die Signale

(in Graustufen) gemessen, die bei kleinen Abweichungen des Einfallswinkels vom Brewster-Winkel entstehen. Diese Abweichungen spiegeln sich in erhöhten Grauwerten gegenüber der ursprünglichen Einstellung wider. Dabei ist zu beachten, dass die Messung des Signals jeweils an der selben Stelle erfolgt. Dies liegt darin begründet, dass es aufgrund der Inhomogenität der Intensität des Laserspots zu falschen Ergebnissen führen würde, wenn nicht immer an der gleichen Stelle, bevorzugt im Zentrum des Laserspots, gemessen wird.

Dieses Signal wird der erwarteten, theoretischen Intensität, welche aus den Fresnel'schen Gleichung (39) bezogen auf die reine Wasseroberfläche R_p^w berechnet werden, angepasst.

An der reinen Luft/Wasser-Grenzfläche mit den Brechungsindizes n_0 für Luft bzw. n_2 für Wasser berechnet sich der Reflektionskoeffizient R_p^w wie folgt:

$$R_p^w = \frac{n_2 \cos \phi_2 - n_0 \cos \phi_0}{n_2 \cos \phi_2 + n_0 \cos \phi_0} \quad (38)$$

Nach Anwendung des Brechungsgesetzes und Berücksichtigung, dass der Brechungsindex von Luft $n_0 = 1$ ist, vereinfacht sich Gleichung 38 zu der folgenden Beschreibung 39:

$$R_p^w = \frac{n_2^2 \cos \phi_2 - \sqrt{n_2^2 - \sin^2 \phi_2}}{n_2^2 \cos \phi_2 + \sqrt{n_2^2 - \sin^2 \phi_2}} \quad (39)$$

Ein Plot der Grauwerte gegen die Einfallswinkel ergibt eine Parabel, deren Minimum im Brewster-Winkel liegt.

Die Kalibrierung des Brewster-Winkel-Mikroskops ergab die folgende Parabel. Die dazugehörigen Werte sind im Anhang aufgeführt.

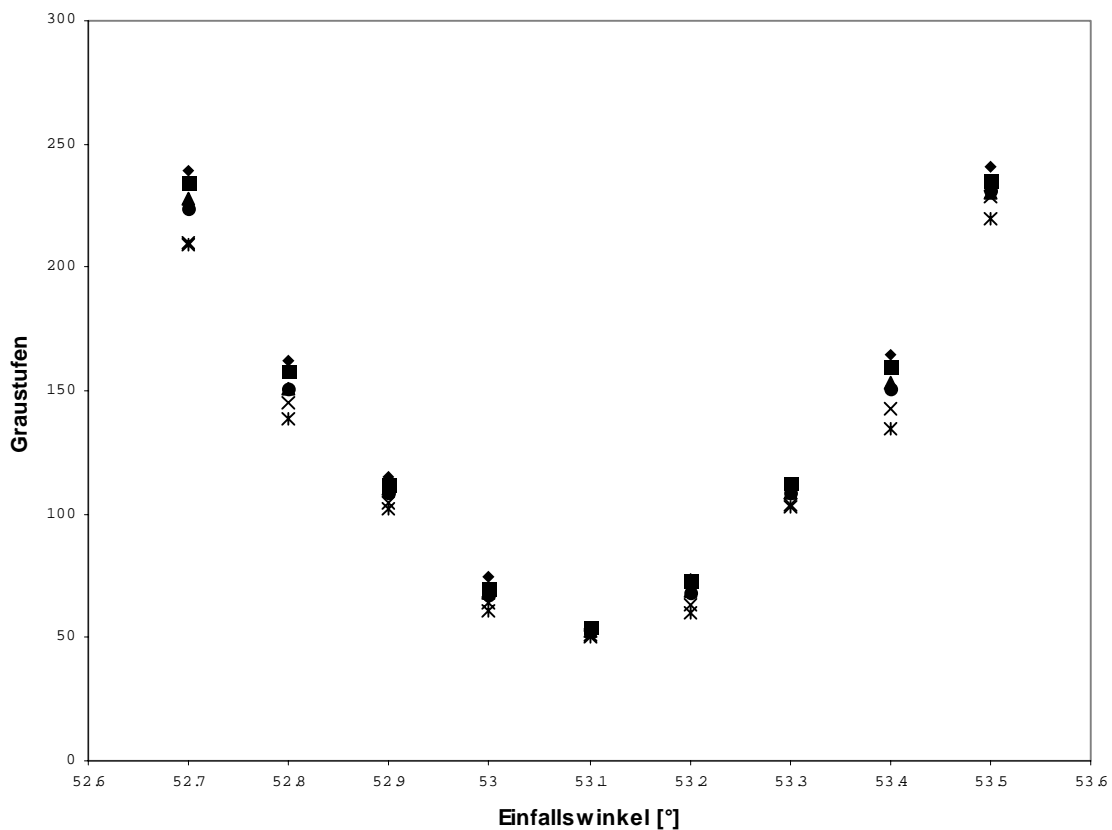


Abbildung 2.18 Parabel der BAM-Kalibrierung

Mit Hilfe der Gleichung 39 ist es möglich, die theoretischen Reflektivitäten zu berechnen. Eine Auftragung der (in Graustufen) ermittelten gegen die theoretischen Reflektivitäten bei den gewählten Einfallswinkeln sollte eine Gerade ergeben. Mit deren Hilfe es ist nun möglich, Graustufen in relative Reflektivitäten umzurechnen. Die Abbildung 2.19 zeigt die Ausgleichsgerade mit der Geradengleichung mit dem Korrelationskoeffizienten R^2 .

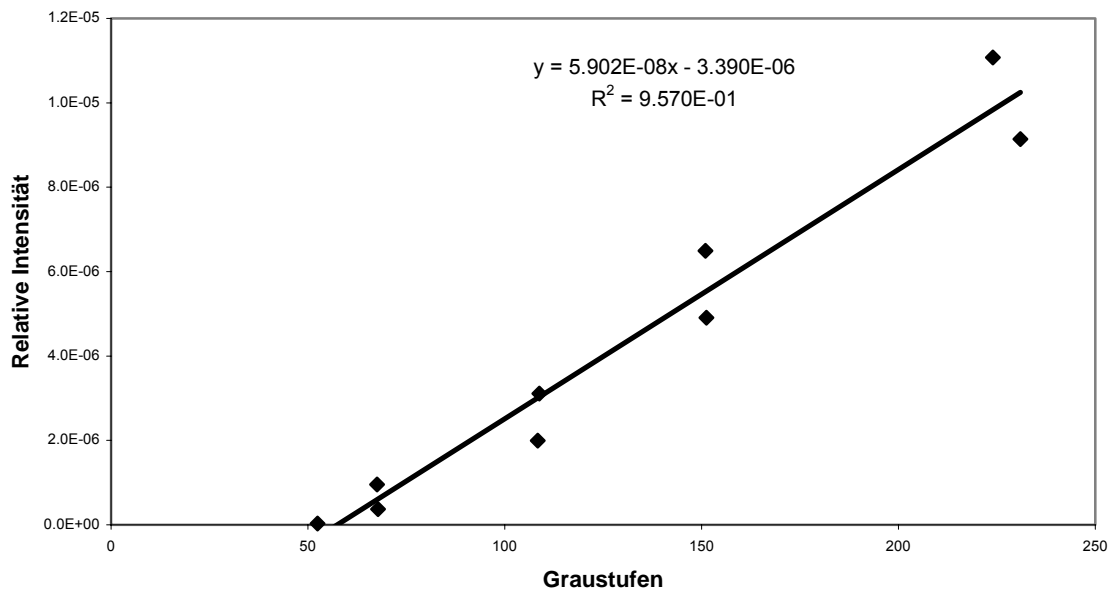


Abbildung 2.19 Theoretische relative Reflektivität für eine reine Wasseroberfläche als Funktion der gemessenen Graustufen bei verschiedenen Einfallswinkeln

Die Kalibrierung ergibt:

$$I = 5.902E(-08) - (3.390E - 06)GS$$

Zur Bestimmung der relativen Schichtdicke werden die erhaltenen Graustufen, in relative Reflektivitäten umgewandelt und in Gleichung (33) eingesetzt, sodass die gesuchten Schichtdicken berechnet werden können.

2.8.2 Bestimmung des Neigungswinkels bei optisch anisotropen Domänen

Die oben beschriebene Methode zur Charakterisierung optisch isotroper Domänen in Bezug auf die Schichtdickenmessung gestaltet sich, nach Abschätzung des Brechungsindex des adsorbierten Filmes, recht einfach, da hier der Brechungsindex innerhalb gleicher Texturen in allen Raumrichtungen den selben Wert annimmt. Analytisch aufwendiger ist jedoch die Charakterisierung optisch anisotroper Domänen, die dadurch entstehen, dass aufgrund einer

besonderen submikroskopischen Struktur oder Orientierung innerhalb dieser Domänen die Brechungsindizes in verschiedenen Richtungen unterschiedlich sind. Die Intensität des reflektierten Lichtes ist dem entsprechend abhängig von den Dielektrizitätskonstanten entlang der Molekülachsen (ε_1 , ε_2 , ε_3), dem Neigungs bzw. Tiltwinkel ν_t sowie der Neigungsrichtung der Hauptachse zur Einfallsebene (Azimuthwinkel φ_a). Die Abbildung 2.20 verdeutlicht diese Parameter noch einmal grafisch.

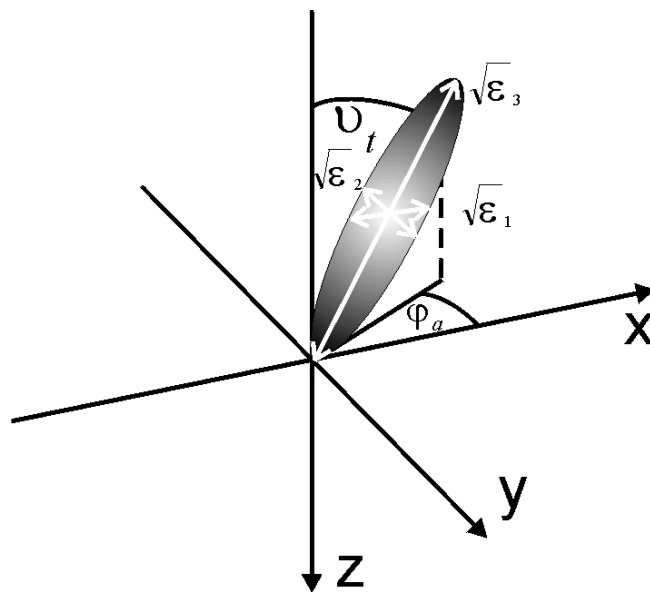


Abbildung 2.20 Tilt- und Azimuthwinkel eines Moleküls, das an der durch x,y aufgespannten Grenzfläche adsorbiert ist

Die Lösung dieses mathematisch sehr aufwendigen Problems führt über Matrizenberechnungen mit einer Anzahl von Parametern, welche nur durch eine geschickte Wahl der Randbedingungen und Vereinfachungen handhabbar sind. Da diese Ausführungen jedoch zu weit führen würden, sei an dieser Stelle auf die Basisarbeit von Hönig [33] verwiesen, welche die einzelnen Sonderfälle ausführlich behandelt.

Zur Auswertung der Neigungswinkel optisch anisotroper Domänen ist es von großer Bedeutung, neben der Bild- bzw. Grauwertanalyse auch zusätzliche Untersuchungsmethoden, wie die Röntgenstrukturanalyse, einzusetzen, um in

Ergänzung zu den gewonnenen Daten der Grauwertanalyse auch die benötigten Parameter aus differenzierenden analytischen Methoden zu erlangen. Diese können somit untereinander verglichen werden.

2.9 Zusammenhang zwischen Gelierung und Perkolation

Bei der Perkolationstheorie handelt es sich um eine Methode zur Beschreibung von Phänomenen in ungeordneten Medien [50, 51, 52, 53] wie z.B. Polymere oder poröse Gefüge. Hierbei wird das ungeordnete Medium auf einem Gitter abgebildet. Entscheidend für die Charakterisierung des Mediums mit Hilfe der perkolations-theoretischen Betrachtung ist der Vernetzungsgrad (Konnektivität, Verzweigungsgrad). Gleichzusetzen ist dieses Kriterium mit der Belegungswahrscheinlichkeit p im Gitter.

Bei der Perkolationstheorie wird zwischen der bond- und der site-Perkolation unterschieden. Der Unterschied liegt im Aufbau des zugrundeliegenden Gitters. Das Gitter der site-Perkolation besteht aus Punkten bzw. Gitterplätzen (sites). Diese Plätze sind mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit p belegt oder nicht ($1-p$). Als Cluster wird dann eine Gruppe benachbarter Gitterplätze bezeichnet.

Das Gitter der bond-Perkolation setzt voraus, dass jeder Gitterpunkt besetzt ist. Hier werden die Bindungen durch das Zufallsprinzip geknüpft. Jede so entstandene Bindung wird durch eine durchgezogene Verbindungslinie gekennzeichnet, die dann ein Verbindungselement (bond) widerspiegelt. Als Cluster wird nun ein oder mehrere zusammenhängende Verbindungselemente bezeichnet.

Die Perkolationsschwelle p_c ist diejenige Wahrscheinlichkeit p , bei der auf einem unendlichen Gitter ein unendliches Netzwerk entsteht. Ein das Gitter überspannender Cluster (sample spanning cluster) reicht dann von der einen Seite des Gitters bis zur gegenüberliegenden Seite. Unterhalb der Perkolationsschwelle p_c existiert kein solcher Cluster.

In Abhängigkeit des gewählten Gittertyps und der Perkulationsart sind die Perkulationsschwellen verschieden. Die folgende Tabelle zeigt eine Übersicht über die wichtigsten Gittertypen.

Gittertyp	p_c nach site-Perkolation	p_c nach bond-Perkolation
sechseckig	0.6962	0.65271
quadratisch	0.592746	0.5
dreieckig	0.5	0.34729
Diamant	0.43	0.388
einfach kubisch	0.3116	0.2488

Tabelle 2.1 Perkulationsschwellen einiger Gittertypen [53]

Zum besseren Verständnis der oben aufgeführten Perkulationsarten ist in der Abbildung 2.21 ein quadratisches Perkulationsgitter aufgezeigt. Angedeutet ist der makroskopische Cluster, welcher kurz nach dem kritischen Umsatz von 0.5 durchgehend ist.

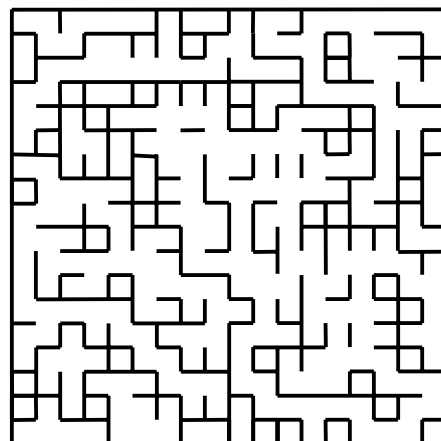


Abbildung 2.21 Perkulationsgitter nach der bond-Perkolation; quadratisches Gitter, $p_c = 0.5$

3 Untersuchte Systeme

In dem Arbeitskreis von Prof. Dr. H. Rehage liegt ein Forschungsschwerpunkt auf der Untersuchung ultradünner Membranen, welche als Modellsubstanzen für biologische Systeme herangezogen werden können. Die im Rahmen dieser Forschungsarbeit entwickelten Membranen sind umfassend rheologisch charakterisiert worden. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung des strukturellen Aufbaus der Membranen mit Hilfe der Brewster-Winkel-Mikroskopie. Zusammen mit den rheologischen Informationen ist ein besseres Verständnis über die Bildung und Struktur der Membranen möglich.

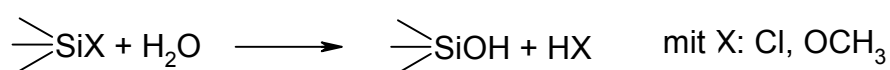
Zu den untersuchten Netzwerken gehört ein System zu den chemisch vernetzten Membranen. Hierbei handelt sich um die Polymerisation trifunktioneller Organosilane. Auf dem Gebiet der physikalisch vernetzten Systeme zählen die Filme, die durch die Wechselwirkung kationischer bzw. anionischer Tenside mit multivalenten Metallionen wie Al^{3+} oder Ce^{4+} entstehen. Span®65 ist ebenfalls in der Lage, physikalisch-verknüpfte Netzwerke zu bilden. Hierbei werden einzelne Moleküle durch Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft.

Neben der Charakterisierung und Visualisierung ultradünner Netzwerke sind im Rahmen dieser Arbeit auch Filme untersucht worden, die aufgrund ihres speziellen Aufbaus einen besonderen Stellenwert in der Forschung einnehmen. In zwei Forschungskooperationen mit Prof. Dr. G. Schmid aus Essen sowie Prof. Dr. F.-G. Klärner aus Essen ist ein Au_{55} -Cluster bzw. zwei verschiedene molekulare Klammern bzw. Pinzetten visualisiert worden. In den folgenden Kapiteln werden alle Systeme gesondert vorgestellt.

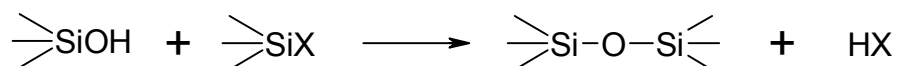
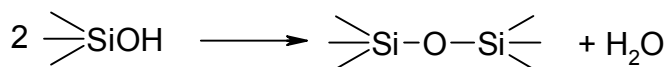
3.1 Chemisch vernetzte Filme aus trifunktionellen Organosilanen

Aus der Literatur ist bekannt, dass trifunktionelle Organosilane säure- oder basenkatalysiert an der Luft-Wasser-Grenzfläche Polymerfilme aufbauen, wenn die Monomere in leicht verdampfbaren Lösungsmittel gelöst auf die Wasseroberfläche gespreitet werden [54, 55]. Die Polymerisation wird dadurch

begünstigt, dass die ausgebildete Si-O-Bindung aufgrund der Delokalisierung der freien Elektronenpaare am Sauerstoff besonders stabil ist. In unserer Arbeitsgruppe wurden ultradünne Polyorganosiloxanfilme zwischen den Phasengrenzen Luft/Wasser und Dodecan/Wasser durch den Einsatz von Octadecyltrimethoxysilan (ODTMOS) bzw. Octadecyltrichlorsilan (ODTCIS) hergestellt und rheologisch charakterisiert [56]. Eine formelle Beschreibung der Siloxanbildung ist in zwei Teilschritten möglich. Dabei wird in einem ersten Reaktionsschritt durch Hydrolyse eines Silans ein Silanol gebildet.



Die Hydrolysegeschwindigkeit des Chlorsilans ist dabei größer als die des Methoxysilans. Im zweiten Reaktionsschritt erfolgt die Kondensation des entstandenen Silanols. Reaktionspartner ist dabei entweder ein zweites Silanolmolekül oder ein Siloxan.



Diese Reaktionen laufen in den meisten Fällen schon bei Raumtemperatur ab was zur Folge hat, dass stabile Netzwerke unter einfachen Reaktionsbedingungen und ohne besonderen Aufwand aufgebaut werden können.

Die in dieser Arbeit untersuchten Filme wurden sowohl unkatalysiert als auch säurekatalysiert dargestellt. Inwiefern eine Säurezugabe katalysierend wirken kann, wurde von Brinker und Scherer näher untersucht [54].

In wässrigen Medien führt die Zugabe von Protonensäuren zu Alkoxysilanen zur Beschleunigung sowohl der Hydrolyse als auch der anschließenden Polykondensation. Dabei wird die Alkoxygruppe protoniert, wodurch diese leichter abgespalten werden kann. Eine Verschiebung der Elektronendichte vom Silicium weg macht dieses elektrophil. Nun ist es für eine Addition von Wasser zugänglich.

Nach Durchlaufen eines pentakoordinierten Übergangszustandes führt die Abspaltung des Alkohols schließlich zum Organosilanol.

Bei der säurekatalysierten Kondensation wird zunächst die Hydroxylgruppe des Organosilanols protoniert was zur Folge hat, dass das Siliciumatom elektrophiler wird. Dadurch ist der nukleophile Angriff eines unprotonierten Silanols, und somit auch die Kondensation erleichtert.

Die molekulare Struktur der Polysiloxanfilme wurde bereits intensiv untersucht und ausführlich diskutiert [57, 58]. Abbildung 3.1 zeigt schematisch den Aufbau sowie die möglichen Bindungslängen und Bindungswinkel der Polysiloxanfilme.

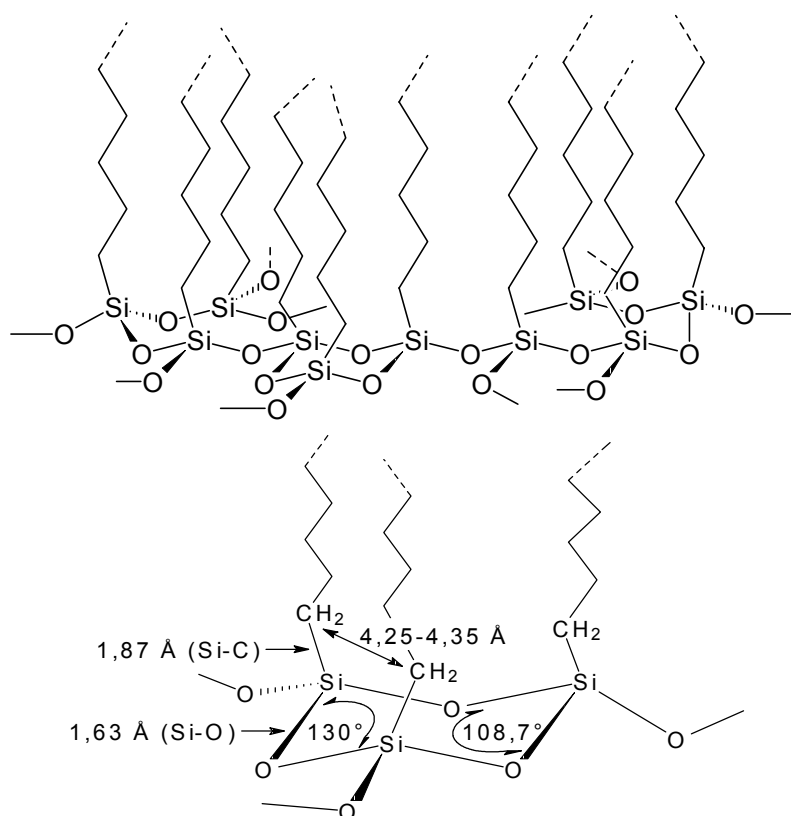


Abbildung 3.1 Möglicher Strukturausschnitt eines amorphen Polysiloxanfilms sowie Bindungsabstände bzw. -winkel eines trimeren Siloxans [58]

Die so aufgebauten zweidimensionalen Netzwerke weisen viskoelastische Eigenschaften auf. Das Fließverhalten wurde mit Hilfe von scher- und dehn-

rheologischen Methoden in unserer Arbeitsgruppe von M. Husmann charakterisiert [56]. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im Abschnitt 4.1 zusammengefasst, da diese die Grundlage der weiterführenden Charakterisierung mit Hilfe der Brewster-Winkel-Mikroskopie bilden.

3.2 Physikalisch vernetzte Filme

Physikalisch vernetzte Filme zeichnen sich dadurch aus, dass die Verknüpfungspunkte innerhalb des Netzwerkes aufgrund von Wechselwirkungen wie elektrostatische, van-der-Waals- oder Wasserstoffbrückenbindungen entstehen. Ein besonderes Interesse an diesen Netzwerken wird durch die Dynamik der Membranen hervorgerufen, welche durch die Fluktuation einzelner Verknüpfungspunkte verursacht wird.

3.2.1 Span®65

Einige Tenside sind in der Lage, physikalisch vernetzte Gelstrukturen auszubilden. Ein Vertreter dieser Netzbildner ist ein technisches Produkt mit dem registrierten Handelsnamen Span®65, einem Zuckerester mit dem Hauptbestandteil Sorbitantrioctadecanylester (Sorbitantristearat), welches zur Herstellung von Emulsionen kommerziell in vielen technischen Bereichen eingesetzt wird. Span®65 ist ebenfalls als Lebensmittelzusatz in Kakaoprodukten zugelassen und als E 492 in den europäischen Richtlinien für Lebensmittel-Zusatzstoffe registriert. In der Abbildung 3.2 ist Sorbitantristearat schematisch dargestellt.

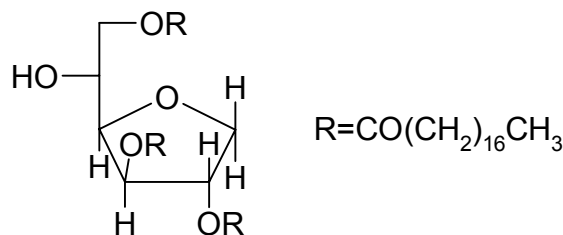


Abbildung 3.2 Hauptbestandteil von Span®65

Neben dem C₁₈-Ester sind im Span®65 auch C₁₆- und C₁₄-Ester enthalten. Obwohl bei der Charakterisierung im Allgemeinen möglichst reine Substanzen verwendet werden sollten, ist auf die sehr aufwendige Reinigung verzichtet worden. Dass bei der Interpretation der erhaltenen Messergebnisse aufgrund der Zusammensetzung des Produktes Probleme auftreten könnten, ist billigend in Kauf genommen worden, da Span®65 im kommerziellen Gebrauch auch ohne weitere Modifikationen und Reinigung als Emulgator eingesetzt wird. Die dabei auftretenden Phänomene könnten nach einer Reinigung verfälscht wiedergegeben werden, weshalb das im Handel vertriebene Span®65 in seiner ursprünglichen Zusammensetzung untersucht wurde.

Aufgrund der Möglichkeit Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden ist Span®65 in der Lage, temporäre Netzwerke auszubilden. Eine große Anzahl an Hydroxylgruppen (16 mögliche Verknüpfungspunkte zu jedem Nachbarmolekül) ermöglichen dies. Rheologische Studien zeigten, dass ein breites Relaxationszeitspektrum erhalten wird [10]. Anhand dieses Systems wurde auch der Einfluss der Konzentration auf die Netzbildung bereits rheologisch [59] untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, in einer weiteren Studie mit Hilfe der Brewster-Winkel-Mikroskopie, diese Netzwerke zu visualisieren. Die Ergebnisse der BAM-Untersuchungen, sowie der Vergleich mit den rheologischen Ergebnissen sind bereits veröffentlicht [26] und im Abschnitt 4.2 dargestellt.

3.2.2 Netzwerke aus Tensiden und mehrwertigen Metallionen

Aus vielen Applikationen ist bekannt, dass auch ionische Tenside in der Lage sind, stabile Netzwerke aufzubauen. Wird z.B. ein kationisches (hier: Cetyltrimethylammoniumbromid, CTAB) oder anionisches (hier: Bis(2-ethylhexyl)-natriumsulfosuccinat, AOT) Tensid mit mehrwertigen Gegenionen versetzt, werden an der Phasengrenze Netzwerke gebildet. Diese bauen sich innerhalb von Sekunden auf und besitzen kautschukelastische Eigenschaften [60]. Die folgende Abbildung 3.3 zeigt die Strukturformeln beider Tenside.

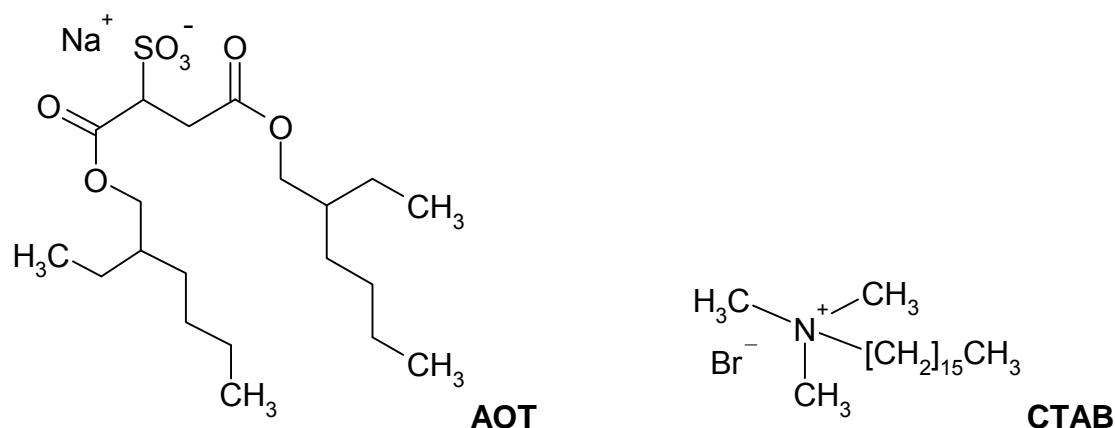


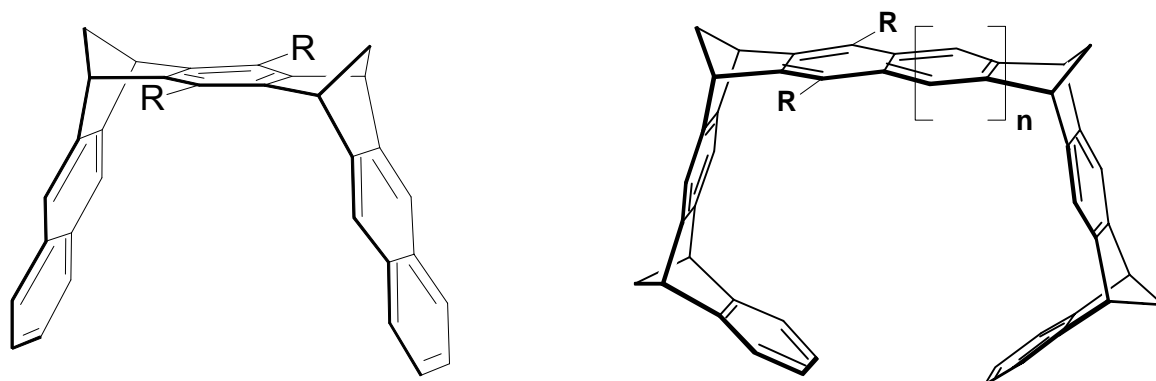
Abbildung 3.3 Strukturformeln von AOT und CTAB

Der Aufbau der netzwerkartigen Überstrukturen erfolgt aufgrund von Coulomb'schen Wechselwirkungen zwischen dem Tensid und dem jeweiligen Gegenion. Je nach Ladungszustand des Tensids sind dabei verschiedene mechanistische Netzwerkbildungsvorgänge denkbar. Eine detaillierte Beschreibung der Systeme ist im Kapitel 4.3 aufgeführt.

3.3 Molekulare Pinzetten und Klammern

In der vorliegenden Arbeit wurden nicht nur Netzwerke detaillierter untersucht. Im Rahmen einer Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. Klärner, Organische Chemie an der Universität Essen, wurden zwei von dem Arbeitskreis synthetisierte Spezies, eine molekulare Pinzette und Klammer, mit Hilfe der Brewster-Winkel-Mikroskopie näher charakterisiert. Hierzu wurden jeweils die *IT*-A-Isothermen aufgenommen und zeitgleich die einzelnen Phasenänderungen des Systems visualisiert.

Bei den untersuchten Spezies handelte es sich um die in Abbildung 3.4 skizzierten Moleküle.



a) molekulare Pinzette

b) molekulare Klammer

Abbildung 3.4 Schematische Darstellung der untersuchten Pinzette und Klammer

In beiden Fällen ist jeweils die Variante untersucht worden, die als Rest R eine O-Ac-Gruppe trägt. Die molekulare Klammer trug keine weitere aromatische Brückeneinheit, sodass der Wert für $n = 0$ beträgt.

Die Moleküle werden hauptsächlich als Wirtmoleküle zur Einbindung aromatischer Gastmoleküle eingesetzt. Die Untersuchungen der Stabilität und Struktur verschiedenster Rezeptor-Substrat-Komplexe haben ergeben, dass die Stabilität auf nichtkovalenten Wechselwirkungen basieren. Im Speziellen ist die Selbstorganisation dieser Substanzen von großem Interesse. Energetisch wenig aufwendige Bindungswinkeldeformationen ermöglichen die Expansion und Kompression der Seitenarme, wodurch die Pinzetten und Klammern eine gewisse Flexibilität besitzen. Somit ist die Komplexbildung nicht nur auf einen Gastyp beschränkt, sondern kann durchaus in den Molekülausdehnungen des Gastes variieren. Die Synthese und Computersimulationen zu der Klammer und der Pinzette sind in der Literatur ausführlich beschrieben [61, 62, 63, 64].

Die Oberflächenadsorption wird bei beiden Molekülen durch die Wahl der Seitenreste R induziert. Der polare O-Ac-Rest ermöglicht hierbei die Wechselwirkung mit Wasser über Wasserstoffbrückenbindungen.

In Abschnitt 4.4 werden die umfassenden Untersuchungen zum Phasenverhalten und entsprechende Brewster-Winkel-Mikroskopie Aufnahmen vorgestellt.

3.4 Ligandenstabilisierter Goldcluster Au_{55}

In einer Kooperation mit dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen unter Leitung von Prof. G. Schmid, wurde ein ligandenstabilisierter Au_{55} -Cluster eingehend mit Hilfe der Brewster-Winkel-Mikroskopie untersucht. Im Allgemeinen ist das Interesse an der Entwicklung und Erforschung nanostrukturierter, ligandenstabilisierter Metall-Cluster in den letzten Jahren stark angestiegen. Aufgrund ihrer speziellen physikalischen Eigenschaften, vor allem ihr größenabhängiges Quantenverhalten, sind solche Nanopartikel in den Vordergrund wissenschaftlicher Arbeiten gerückt. Im Hinblick auf den Einsatz als kleinste elektronische Schalter und Steuerelemente sind die definierte Separation und die Anordnung solcher Cluster von größter Bedeutung. Die Präparation geeigneter Clustertypen ist in der Literatur dargestellt [65, 66, 67, 68, 69]. Es ist jedoch schwierig, solche Cluster in einer definierten zweidimensionalen Packung auf feste Träger aufzubringen, was für den Einsatz als Steuerelement unabdingbar ist.

Bei dem untersuchten Goldcluster handelt es sich um einen wasserunlöslichen $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ -Cluster, dessen Synthese in [70] nachzulesen ist. Der molekulare Aufbau des Au_{55} -Kerns ist in der Abbildung 3.5 schematisch wiedergegeben.

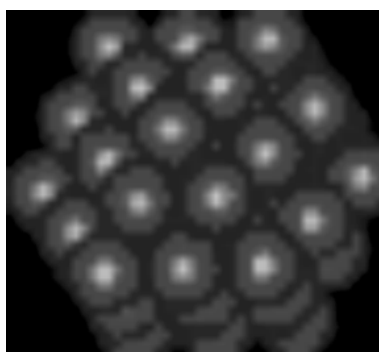


Abbildung 3.5 Molekularer Aufbau des Au_{55} -Kerns

Mit der Erkenntnis, dass sich in Dichlormethan gelöste, wasserunlösliche $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ -Cluster beim Spreiten auf die Wasseroberfläche spontan zu geordneten, monomolekularen Inseln zusammenlagern [71, 72] ist in dieser

Arbeit gelungen, einen solchen Film mit Octadecyltrichlorsilan einzupolymerisieren und somit eine geordnete Struktur des Clusters auf einer Oberfläche zu fixieren. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im Abschnitt 4.5 vorgestellt.

4 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

4.1 Polysiloxanfilme

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden verschiedene trisubstituierte Siloxane eingehend untersucht um einerseits den Einfluss des Substituenden und andererseits die Bedeutung der Kettenlänge auf die Polymerisation festzustellen. Zunächst werden die Ergebnisse des Octadecyltrimethoxysilans vorgestellt, um sie dann mit denjenigen des Octadecyltrichlorsilans zu vergleichen. Anschließend erfolgt die Präsentation der Untersuchungen an vier Trichlorsilanen mit verschiedenen Alkylkettenlängen.

4.1.1 Octadecyltrimethoxysilan

Die Untersuchungen mit Hilfe der Brewster-Winkel-Mikroskopie wurden hauptsächlich dazu eingesetzt, die Bildung und den Aufbau der erhaltenen Membranen zu visualisieren und mit den rheologischen Messergebnissen zu vergleichen. Hierfür wurde am Anfang eine Π/A -Isotherme aufgenommen, um das Phasenverhalten sowie den Platzbedarf der Monomere zu ermitteln. Die Durchführung dieser Messreihe erfolgte sowohl bei pH 1.6 als auch bei pH 5.6, um den Einfluss des pH-Wertes auf das Phasenverhalten sowie den Polymerisationsprozess bestimmen zu können. Anschließend wurden die Systeme von M. Husmann rheologisch vermessen, wobei die wichtigsten Daten im Weiteren wiedergegeben werden. Im Anschluss daran sind die mikroskopischen Untersuchungsergebnisse aufgeführt, welche unter den Randbedingungen der rheologischen Experimente, allerdings mit Hilfe des statischen Aufbaus, durchgeführt wurden. Der Vergleich der Ergebnisse aus den rheologischen und mikroskopischen Untersuchung beschließt diesen Abschnitt.

4.1.1.1 Π/A -Isotherme von Octadecyltrimethoxysilan bei 20 °C

Die Bestimmung der Π/A -Isothermen ist ein wichtiges Experiment, um den Platzbedarf und das Phasenverhalten der vorliegenden Systeme bestimmen zu können. Im Speziellen die Abschätzung, ab welcher Oberflächenkonzentration eine Multischicht gebildet wird, ist für den weiteren Verlauf der Untersuchungen von großer Bedeutung.

Zur Aufnahme der Isothermen wurden jeweils 100 μL einer 10^{-3} molaren Lösung des in tert.-Butylmethylether gelösten Monomer aufgespreitet. Die Versuchstemperatur betrug 20 °C. Nach einer Wartezeit von etwa 20 min., in der das Lösungsmittel verdampfen konnte, wurde das Experiment gestartet. Die Kompressionsgeschwindigkeit betrug hierbei 2.5 cm/min. Sie wurde in diesem Fall bewusst sehr klein gewählt, damit die Filmbildung während der Kompression gewährleistet ist.

Je nach pH-Wert wurden verschiedenartige Isothermen erhalten, die in Abbildung 4.1 dargestellt sind. Während der Kompression wurde die morphologische Änderung der Filme mit dem Brewster-Winkel-Mikroskop beobachtet. Einige Aufnahmen dazu sind in Abbildung 4.2 wiedergeben.

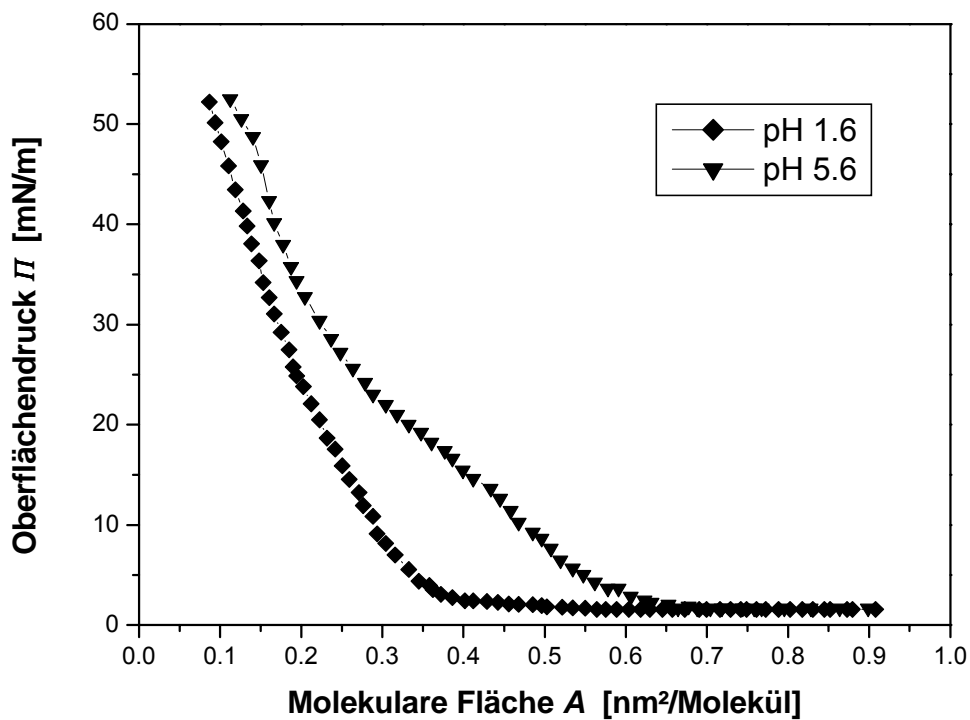


Abbildung 4.1 Π/A -Isotherme von ODTMOS bei verschiedenen pH-Werten (mit: \blacklozenge pH 1.6, \blacktriangledown : pH 5.6)

Wie in Abbildung 4.1 gut zu erkennen ist, unterscheiden sich die beiden Isothermen in ihren Verläufen. Während der Oberflächendruck bei pH 1.6 ab einer Fläche von etwa $0.4 \text{ nm}^2/\text{Molekül}$ mit etwa gleichbleibender Steigung größer wird, sind bei der Isotherme bei pH 5.6 Bereiche verschiedener Steigungen zu erkennen. Diese Unterschiede beruhen auf der pH-Wert-Abhängigkeit der Filmbildung.

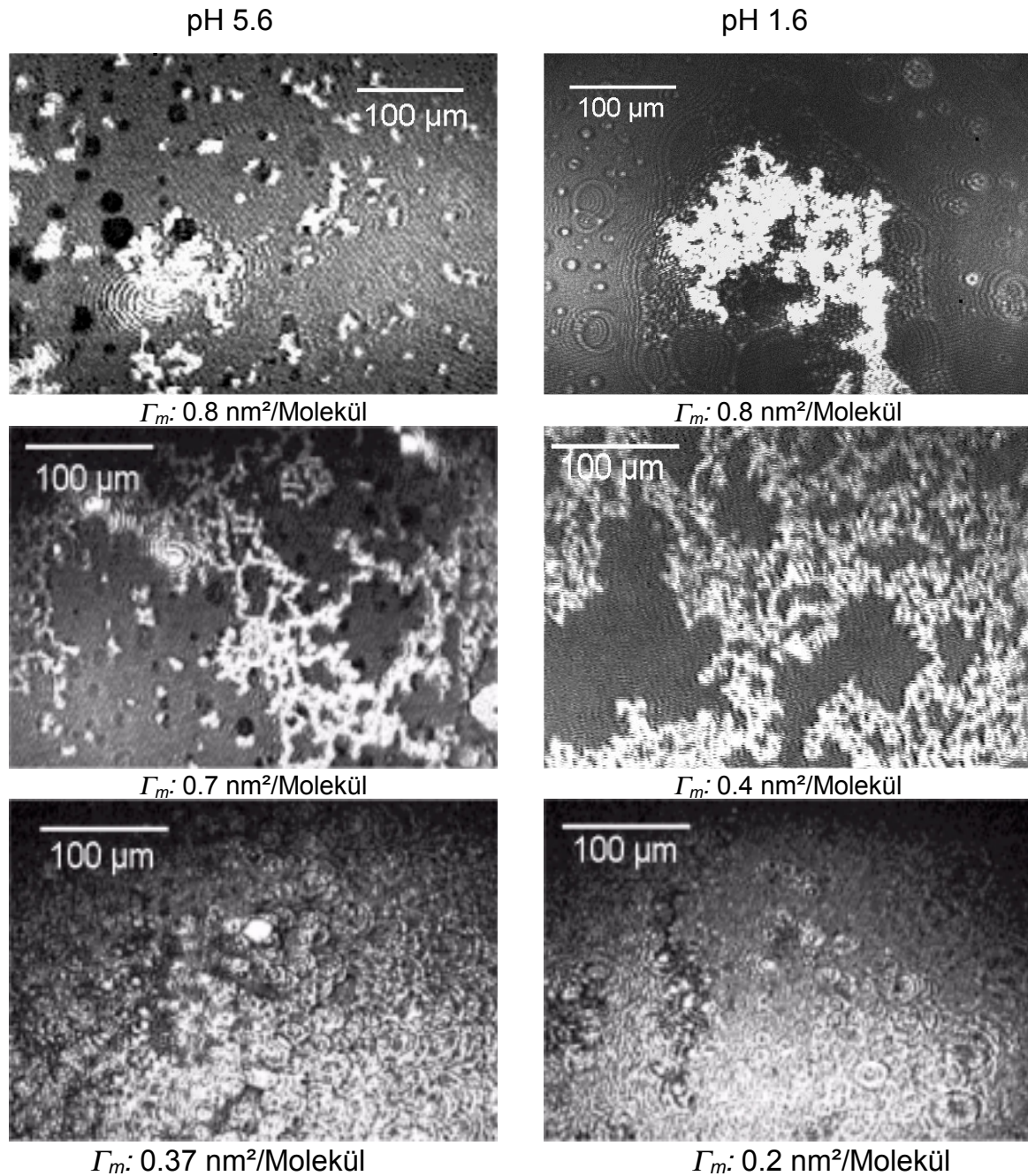


Abbildung 4.2 BAM-Aufnahmen während der Kompression

Die Interpretation der unterschiedlichen Verläufe der Isothermen wird einfacher, wenn man sich die in diesem Bereich aufgenommenen BAM-Bilder genau betrachtet und berücksichtigt, dass eine Netzwerkbildung bei pH 5.6 kaum ausgeprägt ist. In dieser Bilderfolge sind die unterschiedlichen Charakteristika der erzeugten Filme gut erkennbar. Zu Beginn der Kompression der Monomere bei

pH 5.6 sind einzelne, reflektive Fraktale zu erkennen. Bei der Interpretation sollte bedacht werden, dass auch hier schon ein Teil der Monomere polymerisieren kann. Darüber hinaus sind aber auch große, dunkle Flächen (nicht belegte Wasseroberfläche) zu beobachten. In diesem Stadium der Kompression liegt ein Zweiphasengebiet vor, bei dem neben dem gasanolgen Zustand auch schon flüssig expandierter Film vorliegt. Verringert man nun die molekulare Fläche (durch weitere Kompression) ist ab einer Fläche von 0.7 nm^2 pro Molekül ein Druckanstieg in der Isotherme beobachtbar. Einher geht dieser Druckanstieg mit einem Anstieg der Größe und Anzahl der Aggregate, wie aus der entsprechenden Brewster-Winkel-Mikroskopie Aufnahme deutlich zu erkennen ist. In diesem Bereich der Isotherme sollte die flüssig expandierte Phase durchlaufen werden. Nach einem schmalen Übergangsbereich zwischen flüssig expandiertem und flüssig kondensiertem Film ($0.43 - 0.41 \text{ nm}^2/\text{Molekül}$), in dem sich das Reflexionsvermögen der Probe erheblich erhöht, kann bei kleineren molekularen Flächen kaum noch freie Oberfläche erkannt werden, wie das Bild bei einer Fläche von $0.37 \text{ nm}^2/\text{Molekül}$ zeigt. Es ist in diesem Bereich ein Phänomen zu beobachten, dass als Bildfolge nicht wiedergegeben werden kann und daher nur beschrieben wird. Zu beobachten ist, dass die Oberfläche während der Kompression ruckartigen Erschütterungen ausgesetzt ist. Diese deuten darauf hin, dass der Film hier schon großflächiger polymerisiert ist. Der Film ist in diesem Bereich schon sehr starr, sodass die weitere Kompression das Zusammenschieben einzelner polymerisierter Teilbereiche zur Folge hat, und somit zu Erschütterungen des Filmes führen kann.

Vergleicht man die erhaltenen Ergebnisse mit Daten aus Literatur, ist eine gute Übereinstimmung mit diesen erkennbar [73, 74]. Auffällig ist allerdings, dass die vorgestellten Π/A -Isothermen dort viel schärfere Übergänge zwischen den einzelnen Phasen aufweisen, als im vorliegenden Fall. Eine mögliche Ursache könnte die Benutzung eines Langmuir-Trogs mit nur einer Barriere sein, während die Isothermen in der Literatur mit Hilfe von Zwei-Barrieren-Systemen erstellt worden sind. Die dadurch erzielte homogenere und von beiden Seiten durchgeführte Kompression des Films verhindert das Wegdrücken des

Filterpapiers, das zur Messung des Oberflächendrucks eingesetzt wird. Dadurch kommt es zu geringfügigen Messfehlern, die dazu führen, dass die Übergänge nicht so ausgeprägt sind.

Wird nun das System bei einem pH-Wert von 1.6 betrachtet, wird eine ganz andere Isotherme erhalten. Auch die dazugehörigen Bilder unterscheiden sich von denen, die mit neutralem Medium aufgenommen worden sind. Das auffälligste Phänomen ist, dass die Isotherme zu Beginn der Kompression über einen weiten Bereich keinerlei Druckanstieg zeigt. In der Brewster-Winkel-Mikroskopie Aufnahme des entsprechenden Stadiums sind größere und mehr Aggregate zu finden, als bei pH 5.6. Eine mögliche Ursache könnte sein, dass sich bei diesen Bedingungen schon einzelne polymerisierte Inselbereiche gebildet haben, die lediglich im Verlauf der Kompression näher aneinander geschoben werden, was aber kein Druckanstieg zur Folge hat. Erst ab einer molekularen Fläche von $0.4 \text{ nm}^2/\text{Molekül}$ ist ein deutlicher Druckanstieg beobachtbar. Dieser Wert korreliert gut mit $1/\Gamma_c$ woraus man ableiten kann, dass ab diesem Wert ein unendliches Makromolekül gebildet wird. Das entsprechende BAM-Bild zeigt einen Cluster, der über die gesamte Breite der Aufnahme vernetzt ist, was die obige Annahme eines unendlichen Makromoleküls erhärtet. Bei weiterer Kompression wird der Film immer dichter, bis schließlich kaum noch unbedeckte Wasseroberfläche in der Brewster-Winkel-Mikroskopie Aufnahme zu erkennen ist. Aus dem Verlauf der Bildersequenzen ist zu entnehmen, dass die Polymerisation in diesem Punkt schon sehr weit fortgeschritten ist.

4.1.1.2 Ergebnisse der rheologischer Charakterisierungen

Die rheologischen Untersuchungen wurden sowohl an Filmen durchgeführt, die mit Octadecyltrimethoxysilan als auch mit Octadecyltrichlorsilan hergestellt wurden. ODTMOS (90%) und ODTClS (95%) wurden von der Firma Aldrich bezogen. Für die Untersuchungen wurden jeweils Lösungen mit tert.-Butylmethylether als Lösungsmittel angesetzt. Da die Monomere stark hydrolyseempfindlich sind war darauf zu achten, dass jeweils frisch angesetzte

Lösungen zum Einsatz kamen. Für die Untersuchung wurden 100 mL Wasser in den Messbecher gegeben und mit 20 mmol Schwefelsäure versetzt, sodass ein pH-Wert von 1.6 eingestellt war. Bevor das zu untersuchende Monomer aufgespreitet wurde, wurde der Messkegel exakt an die Oberfläche gebracht. Das mit einer Glasspritze aufgespreitete Monomervolumen betrug jeweils 1mL.

Die Kinetik der Netzwerkbildung konnte mit Hilfe von time-sweep Experimenten untersucht werden. Repräsentativ ist in Abbildung 4.3 das Experiment mit einer Oberflächenkonzentration von 3.91 Moleküle pro nm² dargestellt. Bei dieser Konzentration wurde später die Brewster-Winkel-mikroskopische Untersuchung durchgeführt.

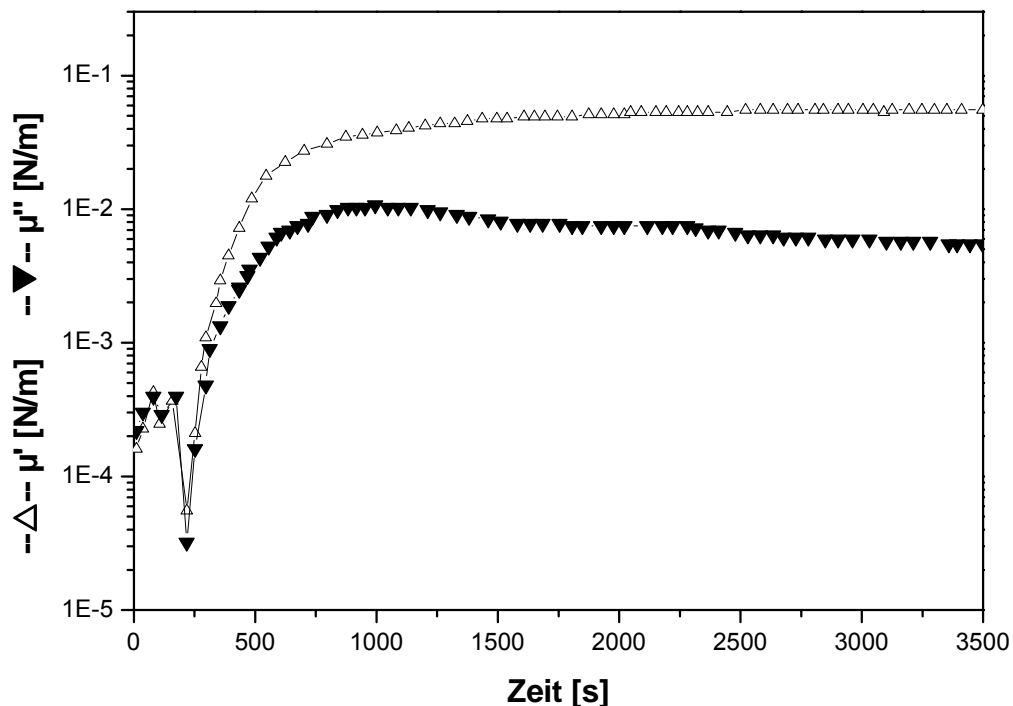


Abbildung 4.3 Zweidimensionaler Speichermodul μ' und Verlustmodul μ'' bei der Bildung einer ultradünnen Membran aus ODTMOS als Funktion der Reaktionszeit t ($\Gamma_m = 3.9$ Moleküle/nm², $T = 23$ °C, $\omega = 6.28$ rad s⁻¹, $\gamma = 0.5$ %, 20 mmol/l H₂SO₄)

In den ersten 300 Sekunden, etwa der Zeit zum vollständigen Verdampfen des Lösungsmittels, ist noch kein signifikanter Anstieg der Moduln festzustellen. Der

Film befindet sich hier noch im Sol-Zustand und es werden erste vereinzelte Cluster gebildet. Der Übergang in den Gel-Zustand kann daran erkannt werden, dass ab einer Reaktionszeit von ca. 300 Sekunden beide Moduln stark ansteigen um dann ab 3000 Sekunden in ein Plateau zu münden. Es ist herauszustellen, dass die elastischen Eigenschaften des Films gegenüber den viskosen überwiegen, was sich darin widerspiegelt, dass der Speichermodul höhere Werte annimmt als der Verlustmodul. Während der Speichermodul bei etwa 0.1 Nm^{-1} mündet erreicht der Verlustmodul lediglich Werte, die um etwa einer Zehnerpotenz niedriger liegen.

Bei der Untersuchung der Schwellenkonzentration, das ist die minimale Konzentration zur Ausbildung eines Netzwerkes, wurde der Wert von 2.52 Molekülen/nm² gefunden [56]. Die etwas höhere Konzentration von 3.9 Moleküle/nm² bei der Untersuchung mit dem Brewster-Winkel-Mikroskop stellt einen Kompromiss zweier entgegengesetzter Effekte dar. Die Konzentration sollte einerseits relativ klein sein, damit eine mögliche Multischichtbildung die detailliertere Beobachtung der Netzwerkbildung nicht behindert. Andererseits ist zu bedenken, dass bei zu geringen Konzentrationen die Reaktionszeit sehr lang ist.

Inwieweit Speicher- und Verlustmodul frequenzabhängig sind wird durch den Oszillations-Frequenztest bestimmt, der die dynamischen Eigenschaften des Filmes widerspiegelt.

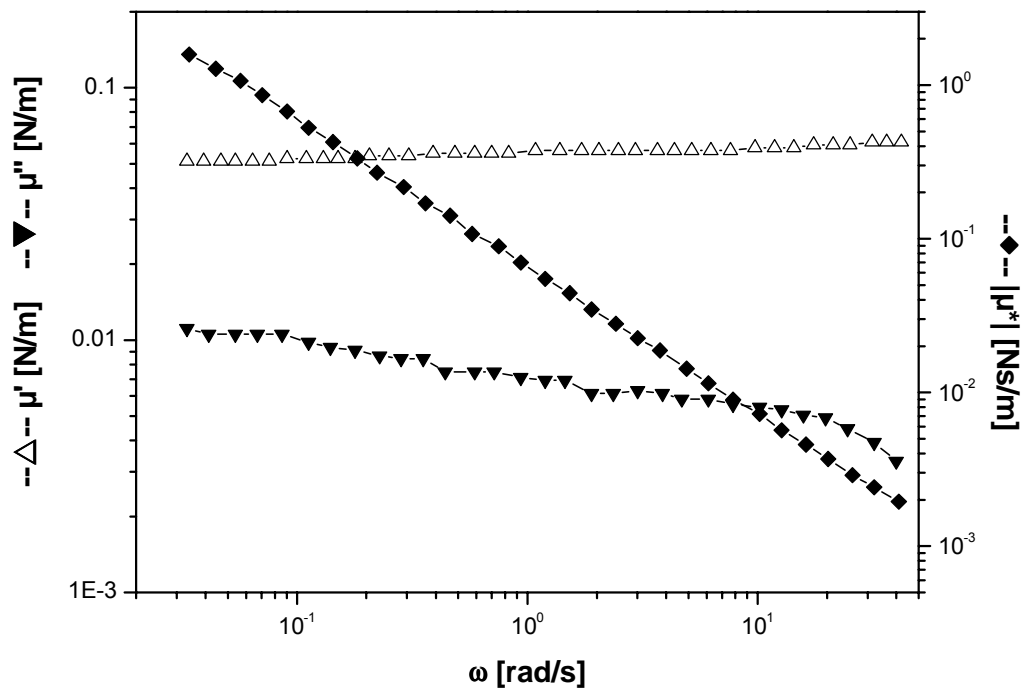


Abbildung 4.4 Zweidimensionaler Speichermodul μ' , zweidimensionale Verlustmodul μ'' und der Betrag der komplexen Viskosität $|\eta^*|$ als Funktion der Kreisfrequenz ω eines aus ODTMOS gebildeten Polyoctadecylsiloxan-Films an der Wasseroberfläche ($\Gamma_m = 3.9$ Moleküle/nm², $T = 23$ °C, $\gamma = 0.5$ %, 20 mmol/l H₂SO₄)

Zu beobachten ist, dass der Verlustmodul mit höher werdenden Frequenzwerten sinkt, während der Speichermodul nur geringfügig ansteigt. Der nahezu konstante Wert des Speichermoduls μ'_∞ mit 0.06 N/m lässt auf einen vernachlässigbaren Einfluss der Relaxationsprozesse schließen. Dieser Kurvenverlauf ist typisch für die Bildung einer kautschukelastischen Membran. Der Betrag der komplexen Viskosität nimmt mit kleineren Frequenzen einen unendlichen Wert an und verdeutlicht folglich das festkörperartige Fließverhalten, was auch durch den relativ großen Unterschied zwischen Speicher- und Verlustmodul abgeleitet werden kann.

Weitere rheologische Messungen weisen darauf hin, dass bei geringen Oberflächenkonzentrationen ein weitmaschigeres Netzwerk mit einem höheren

Anteil an Seitenketten vorliegt, als bei Netzwerken, die mit höheren Konzentrationen gebildet werden [56].

Neben den festen Verknüpfungspunkten durch die Kondensation ist auch mit freien Hydroxygruppen zu rechnen. Diese sollten in der Lage sein, das aufgebaute Netzwerk weiter zu stabilisieren, indem sie untereinander Wasserstoffbrücken aufbauen. Ein Indiz dafür ist der geringere Strukturabbau bei Erhöhung der Deformation im Vergleich zu den Ergebnissen bei höheren Oberflächenkonzentrationen.

4.1.1.3 Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchungen

Wie bereits im Kapitel 2.7 beschrieben wurde, sind die rheologischen Experimente unter Hilfenahme eines statischen Versuchsaufbaus wiederholt worden, wobei nun die Filmbildung mit dem Brewster-Winkel-Mikroskop beobachtet wurde.

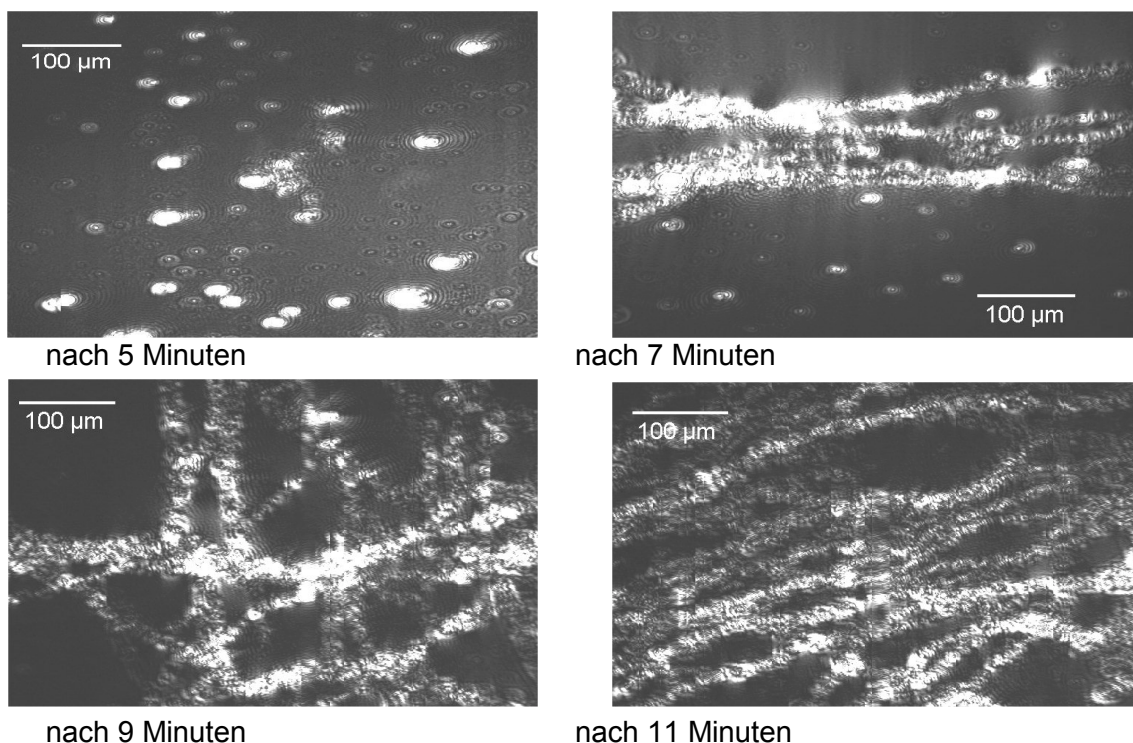


Abbildung 4.5 Polymerisation von Octadecyltrimethoxysilan ($\Gamma_m = 3.9$ Moleküle/nm², $T = 23^\circ \text{C}$, 20 mmol/l H₂SO₄)

Die in Abbildung 4.5 gezeigte Bildfolge gibt die Polymerisation von ODTMOS wieder. Wie für das rheologische Experiment wurde hierfür das Monomer in tert.-Butylmethylether gelöst, 1 mL aufgespreitet und mit dem Brewster-Winkel-Mikroskop beobachtet. Die maximale Oberflächenkonzentration betrug wiederum $3.9 \text{ Moleküle/nm}^2$.

Die obigen Aufnahmen sind nach etwa 5 Minuten (nach dem Verdampfen des Lösungsmittels) aufgenommen worden, jeweils in einem Abstand von weiteren 2 Minuten. Wie die Aufnahmen gut zeigen hat sich nach dem Verdampfen des Lösungsmittels direkt ein Film gebildet. Dieser ist jedoch in seiner Struktur so einheitlich, dass keine besonderen Konturen oder Charakteristika festgestellt werden können. Die helleren Stellen wiesen auf erste Faltungsprozesse hin, welche auch schon aus den rheologischen Daten vermutet werden konnten.

Nach 7 Minuten ist eine Zerknitterung des Filmes in horizontaler Ausdehnung sehr gut erkennbar. Die hell erleuchteten Streifen weisen darauf hin, dass sich an diesen Stellen der Film aus der Betrachtungsebene herausgeschoben hat. Nach weiteren 2 Minuten sind die Faltungen auch in der Vertikalen beobachtbar. Die Vernetzungen verlaufen sowohl in x- als auch in y-Richtung.

Die Unterschiede der Strukturen im Sol- und Gel-Zustand lassen sich anhand der Brewster-Winkel-Mikroskopie-Aufnahmen sehr gut herausstellen, wie die Abbildung 4.6 verdeutlicht.

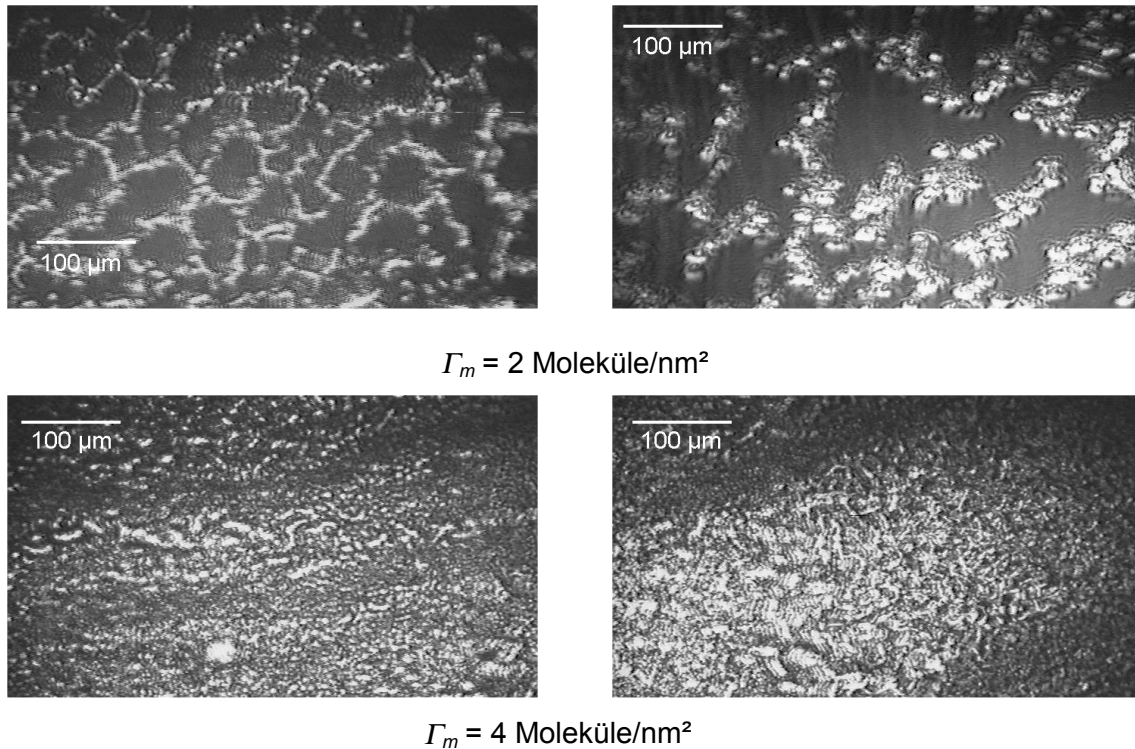


Abbildung 4.6 Brewster-Winkel-Mikroskopie-Aufnahmen von Octadecyltrimethoxysilan im Sol- und Gel-Zustand

In der oberen Reihe sind zwei Aufnahmen der Netzwerke im Sol-Zustand ($\Gamma_m = 2$ Moleküle/nm²) abgebildet. Zu erkennen sind mehrere Cluster, welche an die Skelettstruktur eines zweidimensionalen Schaums mit vielen Fehlstellen erinnern. Diese Struktur wird wahrscheinlich durch den Verdampfungsprozess des Lösungsmittels erhalten, wobei sich die Monomere bevorzugt an den Wabenrändern aufhalten.

Die untere Bildreihe zeigt die Membran im Gel-Zustand. Die Oberflächenkonzentration Γ_m beträgt hier 4 Moleküle/nm². Die Erhöhung der Konzentration und die damit verbundene größere Ausprägung des Netzwerkes ist anhand des viel dichter gepackten Films sehr gut zu erkennen. Zudem wird auch hier die Faltenbildung schon sehr gut deutlich. Charakterisiert wird die Falte durch einen Bereich erhöhter Reflektionen im mittleren Bereich des Bildes, das an den Rändern durch Bereiche verminderter Reflektivität abgegrenzt wird. Diese

spiegeln die tieferen Bereiche der Falte, die reflektivere Zone das erhöhte Gebiet wider.

4.1.2 Octadecyltrichlorsilan

Wie bereits in Abschnitt 4.1.1 erwähnt wird stellt das zum Octadecyltrimethoxysilan entsprechende Trichlorsilan das wesentlich hydrolyseempfindlichere Monomer dar. Die rheologischen Untersuchungen haben gezeigt, dass sich die grundlegenden Charakteristika der mit diesem Monomer aufgebauten Membranen nicht wesentlich von denen von Octadecyltrimethoxysilan unterscheiden. Aufgrund der höheren Hydrolysegeschwindigkeit verlaufen die Polymerisationen bei vergleichbaren Konzentrationen schneller, die erhaltenen Filme sind starrer als diejenigen, die mit dem Methoxysilan gebildet wurden. Daher kann an dieser Stelle auf die Wiedergabe der rheologischen Daten verzichtet werden.

Ein anderer interessanter Untersuchungspunkt war die Frage, inwieweit die Kettenlänge die Polymerisation und die erhaltenen Strukturen beeinflusst. Da die Hydrolysegeschwindigkeit der Trichlorvariante relativ groß ist, eignete sich diese im Besonderen zu dieser Untersuchung.

Dazu wurden vier verschiedene Siloxane mit 10, 12, 14 und 18 Kohlenstoffatome näher untersucht. Einerseits wurden für jedes Monomer die Π/A -Isotherme aufgenommen und andererseits die Filmbildung währenddessen mit dem Brewster-Winkel-Mikroskop beobachtet. Die folgende Abbildung 4.7 fasst die Kompressionsisothermen zusammen.

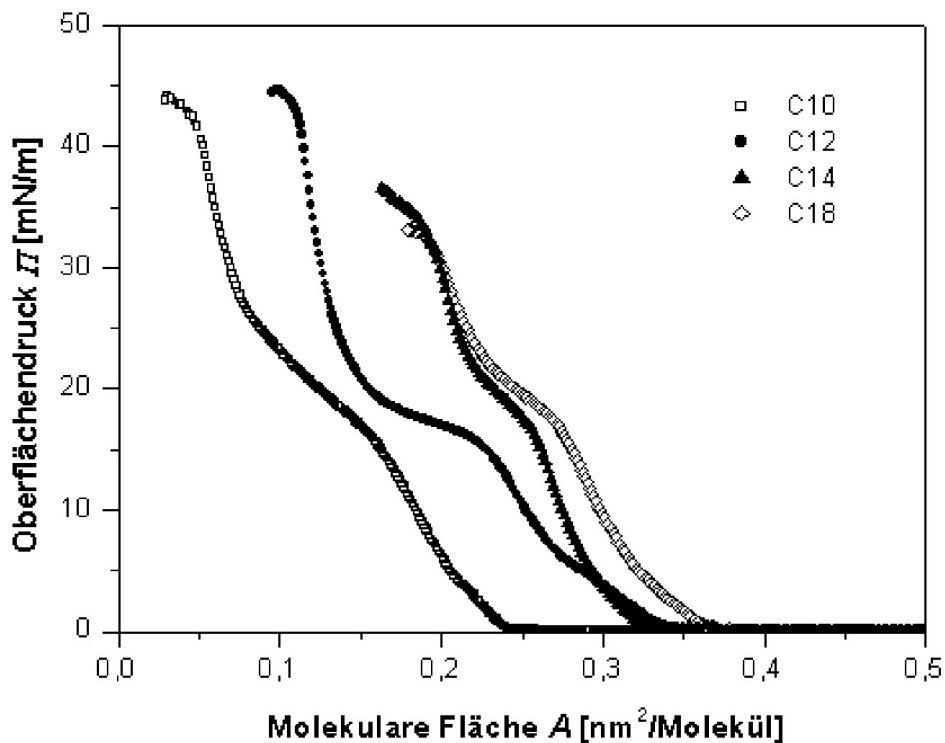


Abbildung 4.7 Π/A -Isothermen unterschiedlichster Trichlorsilane ($C_mH_{2m+1}SiCl_3$, $m = 10, 12, 14$ und 18 , $T = 20$ °C)

Wie zu erwarten war spiegeln die Kompressionsisothermen einige markante Punkte wider. Bei der Interpretation dieser Punkte wird formal davon ausgegangen, dass es sich um nicht-vernetzte Systeme handelt. Die Folge davon ist, dass die Änderungen der verschiedenen Anstiegspunkte primär durch die physikalischen Eigenschaften der untersuchten Systeme bedingt sind, also hier die unterschiedliche Alkylkettenlänge. Jedoch darf der Aspekt der Vernetzung während der Kompression nicht außer Acht gelassen werden, jedoch der Grad der Beeinflussung konnte nicht festgestellt werden.

Octadecyltrichlorsilan weist einen Druckanstieg ab $0,37$ nm²/Molekül auf, was mit dem Zusammenschieben der Moleküle aus dem gas-analogen Zustand und Übergang in den flüssig-expandierten Bereich verbunden ist. Bei einer Fläche von $0,29$ nm²/Molekül zeigt sich ein Knick im Kurvenverlauf von Π . Hier setzt der Phasenübergang in den flüssig-kondensierten Bereich ein. Mit dem nächsten

Knick bei $0.25 \text{ nm}^2/\text{Molekül}$, ist der flüssig-kondensierte Zustand erreicht. Der Übergang und das Erhalten des fest-analogen Zustandes ist aus dem Verlauf der Kurve nicht abzuleiten. Bei einer Fläche von $0.21 \text{ nm}^2/\text{Molekül}$, die mit dem Platzbedarf für eine R-Si-Gruppe in einer dicht gepackten Monoschicht übereinstimmt [57], erfolgt der Filmkollaps.

Die Isotherme des Tetradecyltrichlorsilans verläuft ähnlich der des ODTCSs. Die einzelnen Übergangsbereiche sind jedoch nach niedrigeren molekularen Flächen verschoben. Der erste Anstieg wird bei $0.34 \text{ nm}^2/\text{Molekül}$ registriert, der Übergang vom flüssig-expandierten in den flüssig-kondensierten Zustand beginnt bei $0.26 \text{ nm}^2/\text{Molekül}$, der flüssig-kondensierte Zustand ist bei $0.23 \text{ nm}^2/\text{Molekül}$ erreicht, und der Filmkollaps kann bei $0.20 \text{ nm}^2/\text{Molekül}$ festgestellt werden.

Die beiden Isothermen mit den Kettenlängen C12 und C10 unterscheiden sich deutlich von den länger-kettigen Spezies. Besonders auffällig ist der ausgeprägte flüssig-kondensierte Bereich. Dies zeigt sich auch daran, dass der Film einerseits bei sehr viel höheren Oberflächendrücken kollabiert und andererseits sich der Punkt des Filmkollapses zu bedeutend kleineren molekularen Flächen verschoben hat. Während dieser im Fall des Dodecyltrichlorsilans mit $1.12 \text{ nm}^2/\text{Molekül}$ sich im Gegensatz zu den länger-kettigen Siloxanen fast halbiert hat, reduziert sich der Kollapspunkt im Fall des Decyltrichlorsilans noch einmal um die Hälfte auf $0.056 \text{ nm}^2/\text{Molekül}$. Die sehr hohen Werte des Oberflächendrucks weisen darauf hin, dass die Moleküle an der Oberfläche verharren und nicht in die Wasserphase eintauchen. Die Unterschiede in den molekularen Flächen können zwei unterschiedliche Gründe haben: entweder nimmt der Platzbedarf mit kürzer werdender Kettenlänge dramatisch ab, oder Dodecyl- und Decyltrichlorsilan bilden Multischichten aus. Hier muss wohl mit in Betracht gezogen werden, dass sich der Platzbedarf aufgrund von Vernetzungen bedeutend verändern können. Somit kann nicht eindeutig aus den Isothermen abgeleitet werden, welche Effekte für die Änderung des Kurvenverlaufes verantwortlich sind.

Um diesen jedoch besser Charakterisieren zu können wurden während den Bestimmungen der Kompressionsisothermen Brewster-Winkel-Mikroskopie-

Aufnahmen angefertigt, die weiteren Aufschluss über die Mechanismen geben sollen. Die folgende Abbildung 4.8 gibt einige Aufnahmen an den charakteristischen Punkten der jeweiligen Isothermen wider.

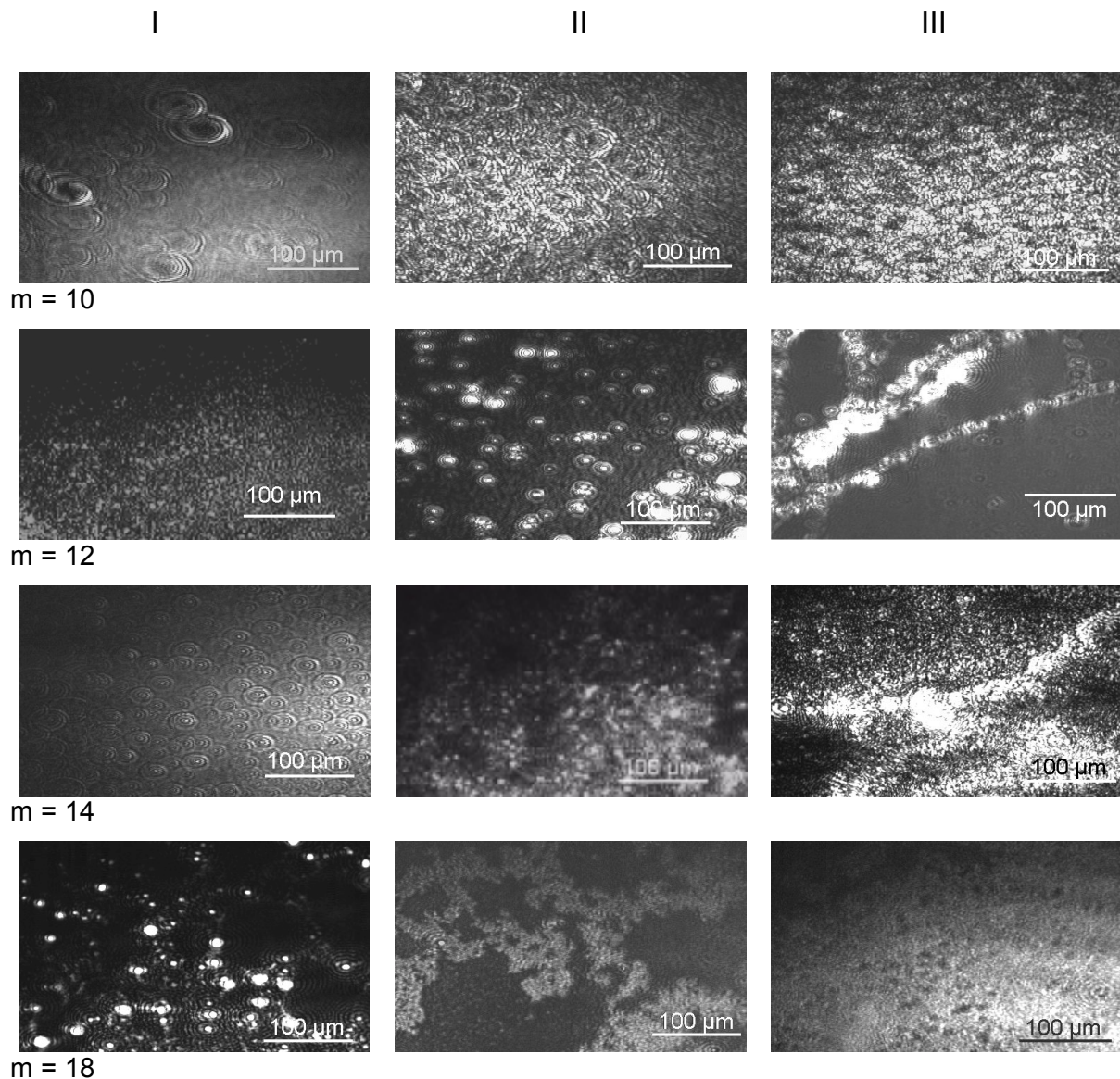


Abbildung 4.8 Brewster-Winkel-Mikroskopie-Aufnahmen verschiedenster Trichlorsiloxane ($C_mH_{2m+1}SiCl_3$, $m = 10, 12, 14, 18$)

Jeweils vor dem Druckanstieg, hier befinden sich die Filme noch im gas-analogen Zustand, ist bei allen Filmen eine starke Dynamik zu beobachten (Bilder unter I). Es befinden sich vereinzelt größere Aggregate auf der Wasseroberfläche, die

sehr beweglich sind. Die durchschnittliche Größe der Aggregate nimmt mit länger werdender Alkylkette der eingesetzten Monomere zu.

Unter II sind solche Aufnahmen wiedergegeben, die zu Beginn des Phasenübergangs vom flüssig-expandierten in den flüssig-kondensierten Bereich aufgenommen worden sind. Aus den Videoaufzeichnungen geht hervor, dass in diesem Bereich die Beweglichkeit der Filme deutlich reduziert ist. Besonders ausgeprägt ist dieses Verhalten bei Tetradecyl- und Octadecyltrichlorsilan. Decyltrichlorsilan bildet einen relativ homogenen Film, währenddessen sich aus Octadecyltrichlorsilan eine inhomogene, fraktale Struktur bildet. Im letzteren Fall sind große schwarze Bereiche zu sehen, die unbedeckte Regionen der Wasseroberfläche repräsentieren. Der starke Kontrast, mit dem sich die hellen Strukturen abheben, weist darauf hin, dass diese Regionen sehr dicht gepackt sind.

Beim Filmkollaps, der durch die Aufnahmen unter III repräsentiert ist, sind große Unterschiede zu erkennen. Der Film mit $m = 10$ ist relativ homogen und zeigt eine hohe Reflektivität. Dodecylsiloxan hingegen bildet völlig konträre Strukturen aus, da hier eine weitmaschige, verzweigte Anordnung des Filmes vor dunklem Hintergrund zu erkennen ist. Offenbar hat sich hier bereits ein dichter Film ausgebildet, der aufgrund einer starken Knitterung nicht eben auf dem Wasser angeordnet ist. Die Falten reflektieren so stark, dass durch die Graustufenanpassung der Kamera die übrigen Bereiche sehr dunkel erscheinen. Bei Betrachtung der Videoaufzeichnungen sind Faltungsprozesse in ihrem Ablauf deutlich zu sehen. Der hohe Oberflächendruck weist auf eine dichte, chemisch vernetzte Filmstruktur hin. Beim Tetradecylsiloxan resultieren die unterschiedlichen Intensitäten aus Wölbungen in der Filmstruktur, die durch das Zusammenschieben des Filmes hervorgerufen worden sind. Nach dem Scannen der Polyoctadecylsiloxan-Oberfläche ist ein überwiegend homogen beleuchtetes Bild mit etwa $10\ \mu\text{m}$ großen unbelegten Stellen erhalten worden.

Zusammenfassend herauszustellen ist, dass die Faltungsprozesse mit länger werdender Alkylkette deutlich abnehmen. Dieses Phänomen kann damit

begründet werden, dass die Filme, je länger ihre Alkylkette ist, eine höhere Biegesteifigkeit aufweisen.

Die detaillierte Analyse der Kompressionsisothermen geben somit den Hinweis auf die Ausbildung von festkörperanalogen Filmen jener Spezies, bei denen $m > 12$ ist. In scherrheologischen Experimenten an der Grenzfläche zwischen Öl und Wasser konnte Husmann jedoch ein elastisches Fließverhalten erst ab einer Kettenlänge von $m = 14$ beobachten [56]. Das jedoch kann damit zusammenhängen, dass die Siloxane an der Wasseroberfläche ein etwas differenzierteres Verhalten haben als an der Öl/Wasser-Grenzfläche.

4.2 Span®65

In früheren Arbeiten unserer Arbeitsgruppe wurde Span®65 eingehend rheologisch untersucht [10, 49]. Dieses Polysaccharid-tensid ist in der Lage, Membranen sowohl an der Öl/Wasser-Grenzfläche als auch an der flüssigen Wasseroberfläche auszubilden. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchungen sollen zunächst zusammengefasst werden, um sie in einer späteren intensiveren Diskussion mit den erhaltenen Ergebnissen der Brewster-Winkel-Mikroskopie zu vergleichen.

4.2.1 Ergebnisse rheologischer Untersuchungen [25]

Span®65 bildet temporär vernetzte Membranen sowohl an Öl/Wasser-Grenzflächen als auch an der Wasseroberfläche. Interessant dabei ist, dass sich die gebildeten Membranen an den unterschiedlichen Grenzflächen in ihrem generellen rheologischen Verhalten nicht unterscheiden. Nach dem Aufspreiten des in Chloroform gelösten Tensids bilden sich an der Phasengrenze ultradünne Monoschichten aus, welche interessante elastische Eigenschaften besitzen. Dies zeigt sich im Ergebnis des frequency-sweep Experimentes, das in Abbildung 4.9 wiedergegeben ist.

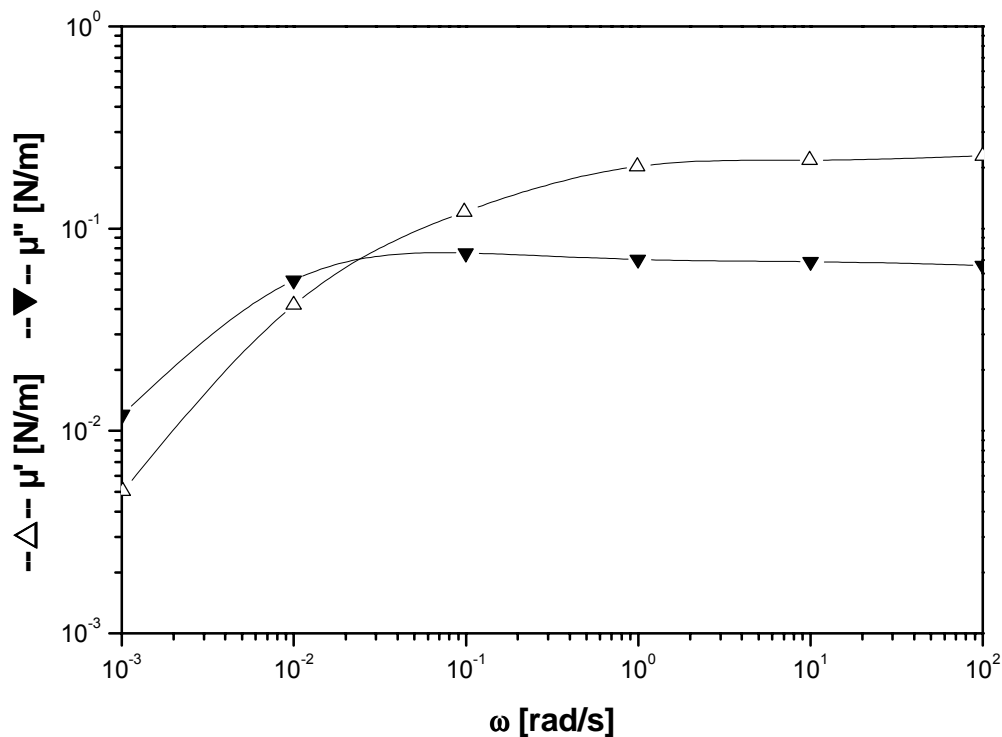


Abbildung 4.9 Der zweidimensionale Speichermodul $\mu'(\omega)$ und Verlustmodul $\mu''(\omega)$ als Funktion der Kreisfrequenz ω für einen Span®65 Film an der Wasseroberfläche ($\Gamma_m = 12$ Moleküle/nm², $\gamma = 0.2\%$, $T = 20\text{ °C}$)

Der Parameter $\mu'(\omega)$ beschreibt in diesem Experiment die elastischen Eigenschaften des Films. $\mu''(\omega)$ ist proportional zur dissipierten Energie und charakterisiert somit die viskosen Eigenschaften der Span®65 Membran. Aus dem Diagramm ist zu entnehmen, dass beide Moduln eine ausgeprägte Frequenzabhängigkeit zeigen. Im Bereich hoher Frequenzen geht $\mu'(\omega)$ ($\omega > 100\text{ s}^{-1}$) in ein Plateauwert über. Da $\mu'(\omega)$ hier sehr viel größer ist als $\mu''(\omega)$ (212 gegenüber 155 mN/m) werden in diesem Bereich die kautschukelastischen Eigenschaften der Probe überwiegen. Unter diesen Bedingungen verhält sich der Film wie ein durchvernetztes System. Mit kleiner werdenden Frequenzen wird der Einfluss der viskosen Eigenschaften der Membran immer größer bis sie schließlich überwiegen ($\omega < 0.01\text{ s}^{-1}$). Hier fällt der zweidimensionale Speichermodul $\mu'(\omega)$ stark ab. In diesem Frequenzbereich unterliegt der Film

vermehrt Relaxationsprozessen, und er reagiert wie eine flüssige Phase. In diesem Bereich sind kaum noch elastische Effekte erkennbar. Der intermediäre Frequenzbereich ist gekennzeichnet durch ein ambivalentes Verhalten.

Die obige Kurve ist ein typisches Beispiel eines temporär vernetzten Systems, bei dem die Verknüpfungspunkte einen dynamischen Charakter besitzen. Die Dynamik wird oftmals durch mechanische Verhakungen oder Verhängungen zwischen Polymeren auf (Entanglements). Somit kann der frequenzabhängige Kurvenverlauf mit der Verminderung der Spannung infolge der Kettendynamik erklärt werden. Die mechanischen Kettenverhakungen wirken nur in kurzen Zeitintervallen als echte Verknüpfungspunkte. Über größere Zeitintervalle hinaus trennen sich die Molekülketten aufgrund der thermischen Bewegung und es erfolgt Spannungsrelaxation. Im vorliegenden System werden die temporären Verknüpfungen durch Wasserstoffbrückenbindungen hervorgerufen, welche durch die freien Hydroxylgruppen initiiert werden. Diese können jedoch nur dann wirksam ausgebildet werden, wenn sich das Molekül auch noch mehrere Kohlenwasserstoffketten besitzt. Vergleichende Studien mit nur einer Alkylkette haben gezeigt, dass solche Systeme keine vernetzten Membranen ausbilden können [10].

Der Schnittpunkt zwischen dem zweidimensionalen Speichermodul $\mu'(\omega)$ und dem zweidimensionalen Verlustmodul $\mu''(\omega)$ charakterisiert dabei den Mittelwert der Relaxationszeit λ , die durch eine einfache Beziehung mit der Frequenz am Schnittpunkt $\omega_{int.}$ verknüpft ist (siehe Gleichung 22). Der Kehrwert der Schnittpunktfrequenz spiegelt den Mittelwert Relaxationszeit wider. Speicher- und Verlustmodul schneiden sich bei $\omega = 0.025 \text{ s}^{-1}$. Der Mittelwert der Relaxationszeit nimmt somit einen Wert von 40 s an.

Weitere Informationen bezüglich des viskoelastischen Eigenschaften der Membran ist aus den Resultaten von strain-sweep-Experimenten ableitbar.

Abbildung 4.10 zeigt das Ergebnis eines Tests mit einer Tensidkonzentration $\Gamma_m = 12$ Moleküle/nm².

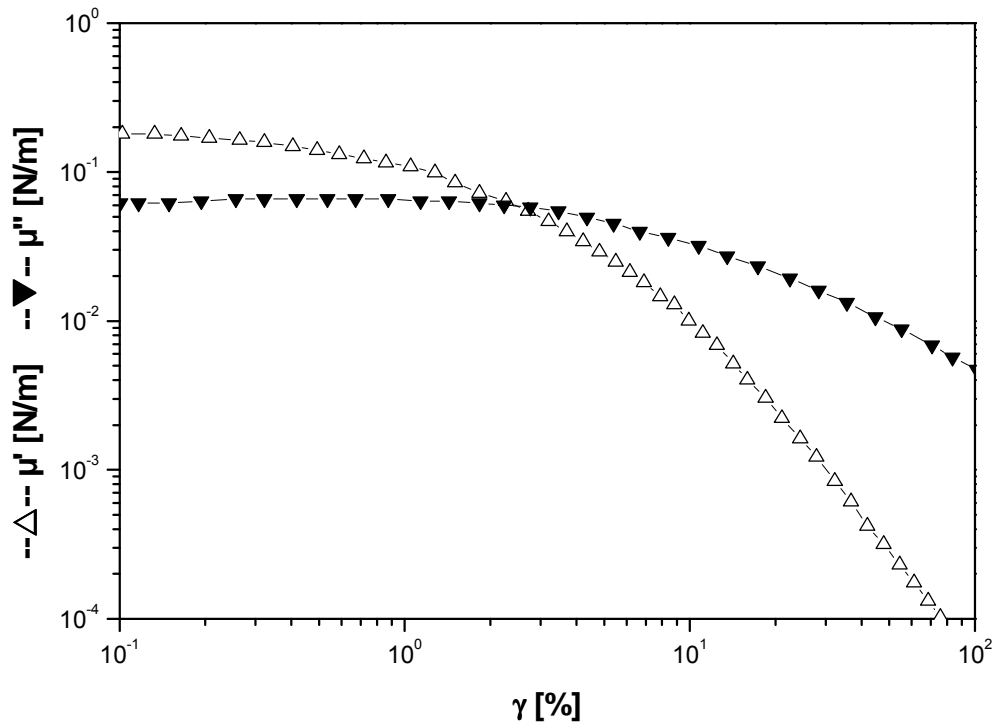


Abbildung 4.10 Der zweidimensionale Speichermodul $\mu'(\gamma)$ und Verlustmodul $\mu''(\gamma)$ als Funktion der Deformation γ für einen Span®65 Film an der Wasseroberfläche ($\Gamma_m = 12$ Moleküle/nm², $T = 20$ °C)

Aus diesem Experiment lässt sich die Stabilität der Membran bestimmen. Zudem ist hieraus die kritische Deformation ableitbar, bei der der Film reißt. Zu erkennen ist ein starker Abfall beider Moduln in Abhängigkeit von der Deformation γ . Typisch ist ein solcher Verlauf, wenn Strukturzerstörungs- oder Zerreißprozesse einsetzen. Diese setzen augenscheinlich schon bei geringen Deformationen auf (0.2 %). Bei höheren Deformationen reißt der Film ein. Solch kleine Werte sind typisch für energieelastische Systeme. Gekennzeichnet sind diese durch die Beanspruchung von Bindungslängen und -winkel. Hingegen werden kautschukelastische Membranen durch viel höhere Grenzwerte (100 – 500 %)

charakterisiert [64]. Der nichtlineare Bereich kennzeichnet den reversible Strukturaufbau und -abbau nach Beendigung der Beanspruchung.

Durch die Untersuchung der rheologischen Eigenschaften bei unterschiedlichen Konzentrationen ist es möglich, den Bereich zwischen Mono- und Multischichtbildung abzugrenzen. Hierfür werden die Plateauwerte des zweidimensionalen Speichermoduls μ'_P gegen die jeweilige Konzentration aufgetragen. Ein typischer Kurvenverlauf ist in Abbildung 4.11 dargestellt.

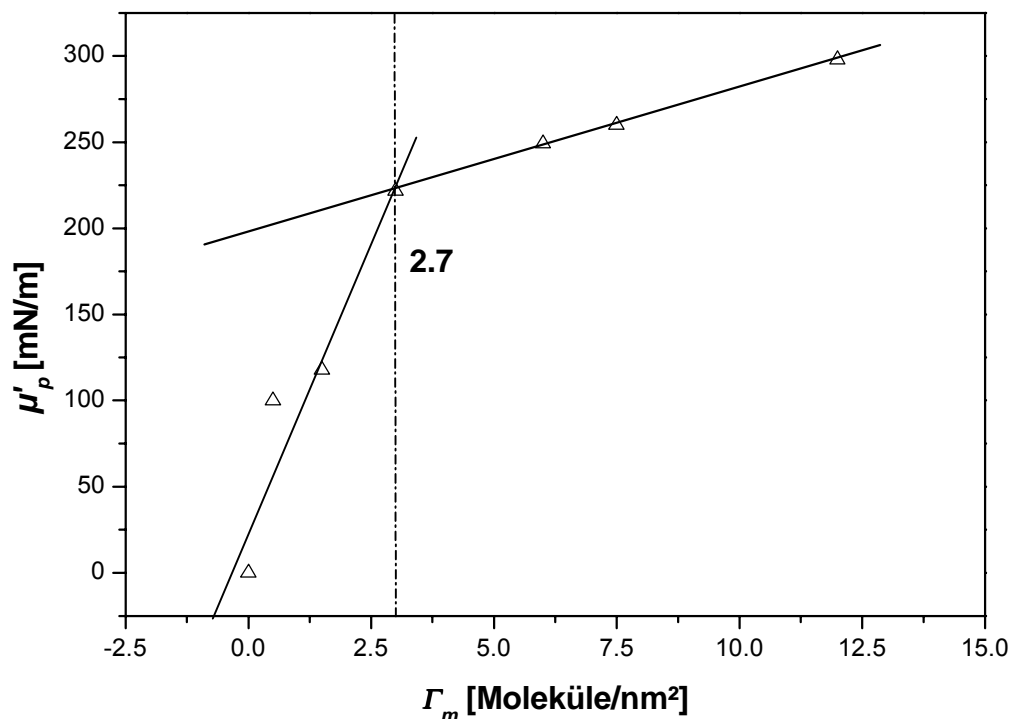


Abbildung 4.11 Plateauwerte des zweidimensionalen Speichermoduls μ' als Funktion der Oberflächenkonzentration Γ_m von Span®65 ($T = 20\text{ °C}$)

Es ist zu beobachten, dass μ'_P im stark verdünnten Bereich mit größer werdender Oberflächenkonzentration stark ansteigt. Durch den Vergleich mit der Theorie für kautschukelastische Materialien [65] kann der Wert 16 für die Anzahl an effektiven Verknüpfungspunkte pro Zuckereinheit abgeschätzt werden. Bedenkt man nun, dass jedes freie Elektronenpaar des Sauerstoffs eine Wasserstoffbrückenbindung ausbilden kann, scheint dieser Wert realistisch zu sein.

Dem obigen Diagramm ist zu entnehmen, dass ab einer Konzentration von 2.7 Molekülen/nm² ist in Abbildung 4.11 ein Knickpunkt in der Kurve zu beobachten ist. Diese Konzentration steht in guter Übereinstimmung mit dem Wert, ab der eine Multischichtbildung im Phasendiagramm zu erkennen ist (siehe Abbildung 4.12).

4.2.2 Ergebnisse der BAM-Untersuchungen

Um die oben dargestellten Ergebnisse zu verifizieren wurden ergänzend zu den rheologischen Messungen im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe der Brewster-Winkel-Mikroskopie und über Aufnahmen von Π/A -Isothermen bei verschiedenen Temperaturen weitere Charakteristika des Systems ermittelt. In Abbildung 4.12 ist das Phasendiagramm von Span®65 bei 20 °C dargestellt. Gleichzeitig sind einige charakteristische Phasenbereiche im Diagramm gekennzeichnet. Die dazugehörigen Brewster-Winkel-Mikroskopie-Aufnahmen sind in Abbildung 4.13 wiedergegeben.

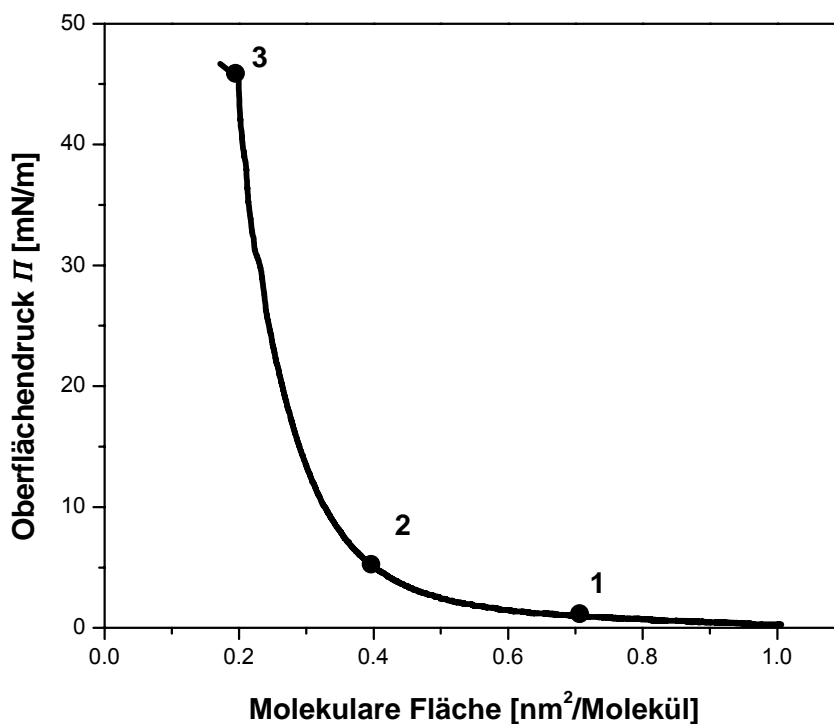
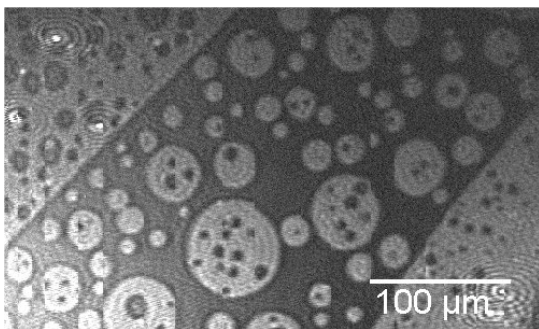


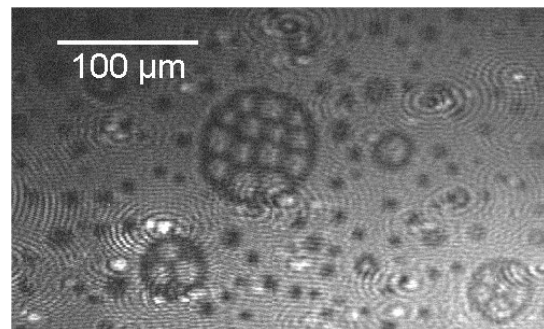
Abbildung 4.12 Π/A -Isotherme von Span®65 bei 20 °C

Die Isotherme zeigt den klassischen Verlauf eines kondensierten Filmes. Allerdings ist die Phaseneinteilung in gas-, flüssig- bzw. festanaloge Zustände nicht eindeutig. Dabei spielt eine Rolle, dass es sich bei dem eingesetzten Tensid um eine Mischung aus verschiedenen Zuckerestern handelt, deren Reinigung auch mit chromatographischen Methoden nicht gelingt. Die Charakterisierung erfolgte daher auf der Basis der Brewster-Winkel-Mikroskopie-Aufnahmen, welche die Heterogenität des Filmes verdeutlichen.

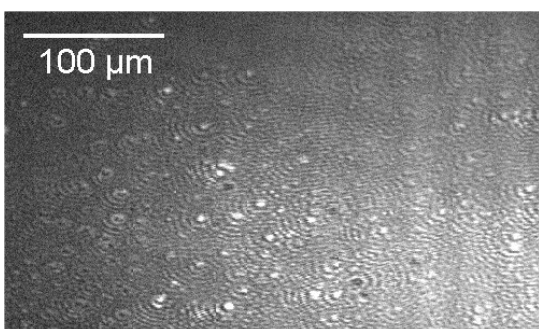
In der Abbildung 4.13 sind Bilder der gekennzeichneten Bereiche im Phasendiagramm aus Abbildung 4.12 wiedergegeben. Durch diese Bilder konnte der zeitaufgelöste Bildungsprozess visualisiert und einige interessante Phänomene beobachten werden, die im Weiteren beschrieben sind.



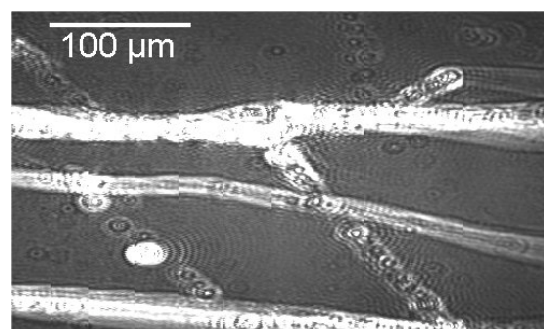
Bereich bis 1: $\Gamma = 1.4$ Moleküle/nm²



Bereich bis 2: $\Gamma = 2$ Moleküle/nm²



Bereich bis 3: $\Gamma = 3.3$ Moleküle/nm²



Nach 3: $\Gamma = 5.5$ Moleküle/nm²

Abbildung 4.13 Brewster-Winkel-Mikroskopie-Aufnahmen von Span®65

In der obigen Bildfolge ist zu erkennen, wie sich der Film bei steigender Oberflächenbelegung ändert. Am Anfang der Filmbildung (Bereich bis zum Übergangspunkt 1) ist eine heterogene Anordnung zu erkennen, die hauptsächlich durch Inselbildung mit Fehlstellen charakterisiert ist. Die dunklen Bereiche zwischen den Inseln kennzeichnen die nicht belegte Oberfläche. Andererseits sind bis zum Übergangspunkt 1 auch schon Bereiche zu erkennen, an denen der Film kompakter aufgebaut ist (siehe Randbereich rechte untere Bildhälfte). Besonders interessant ist der Aufbau einzelner Inseln. Bei genauer Betrachtung kann man diese Bereiche an der Oberfläche mit den Anordnungen von Wasser/Öl/Wasser-Emulsionen vergleichen, wobei das Öl hier mit Film bedeckte Oberfläche widerspiegelt. Bei einer Oberflächenbelegung von etwa 2 Molekülen/nm² (Region zwischen den Punkten 1 und 2) sind die unbelegten Regionen schon kleiner geworden. Der Film nimmt insgesamt eine geschlossener Form an. Die einzelnen Insel sind aufgrund des abnehmenden Platzes koagulieren. Zudem haben sich die „Emulsionstropfenbereiche“, repräsentiert durch die einzelnen Inseln, umgekehrt und sind aufgebaut wie Öl/Wasser/Öl-Emulsionen. Bei einer Belegung von 3.3 Molekülen pro nm² (Phasenbereich zwischen 2 und 3) ist der Film komplett geschlossen. Einzelne hellere Punkte weisen darauf hin, dass ein Teil der Moleküle bereits aus der Beobachtungsebene herausragen. Am Kollaspunkt (Punkt 3) schließlich reißt der Film ein und die Moleküle schieben sich übereinander. Dies ist an den sehr lichtintensiven Streifen bei $\Gamma_m = 5.5$ Moleküle/nm² zu erkennen.

Ein interessantes Phänomen zeigt sich bei der Entspannung des Span®65-Filmes: ab einer Oberflächenbelegung von 3 Molekülen/nm² reißt der Film erwartungsgemäß auf und es bildet sich eine Art Schaumstruktur, die bei sinkender Belegungszahl größer werdende Maschen aufweist. In Abbildung 4.14 ist ein charakteristischer Ausschnitt dieser Schaumstruktur dargestellt. Die Oberflächenbelegung Γ_m beträgt hier etwa 1.5 Moleküle/nm².

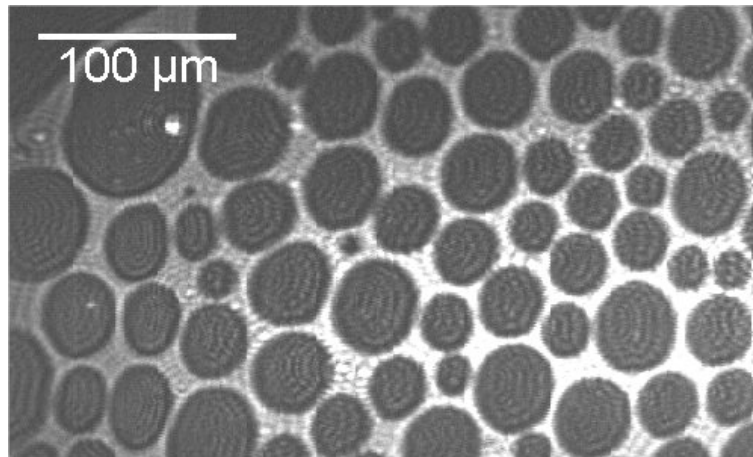


Abbildung 4.14 Span@65 im expandierten Zustand, $\Gamma_m = 1,5$ Moleküle/nm²

Hervorzuheben sind hierbei einige Bereiche, in denen die einzelnen „Schaumblasen“ sehr regelmäßig angeordnet sind. In Abbildung 4.15 ist noch einmal ein Ausschnitt aus dem obigen Bild vergrößert dargestellt. Die Markierungen zeigen das Vorhandensein einer hexagonalen Anordnung der Blasen.

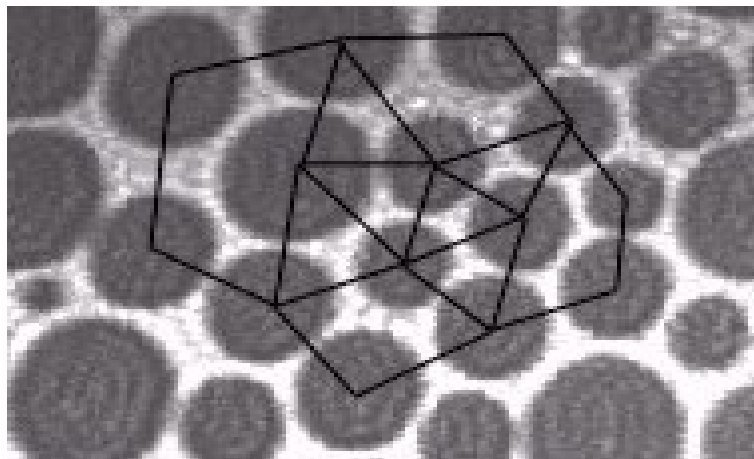


Abbildung 4.15 Hexagonale Anordnung der Schaumblasen

Ergänzend wurde auch der Temperatureinfluss auf die Phasenbildung untersucht. Hierzu wurden weitere Π/A -Isothermen bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Abbildung 4.16 zeigt die Phasendiagramme bei Temperaturen zwischen 10 und 30 °C.

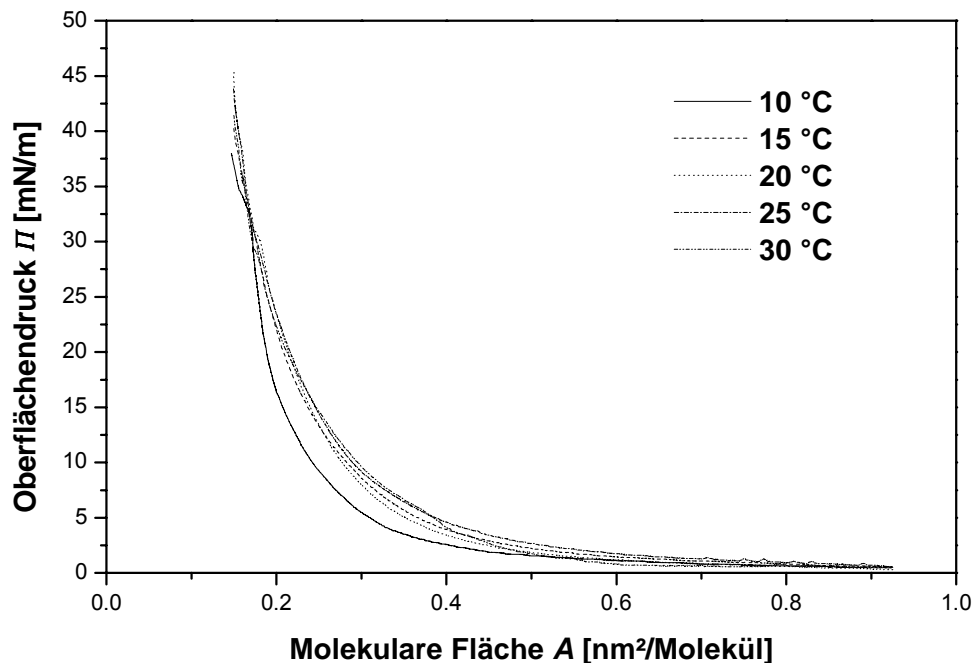


Abbildung 4.16 Π/A -Isotherme von Span®65 bei verschiedenen Temperaturen

Wie zu erkennen ist, ergab die Temperaturvariation keinen signifikanten Einfluss auf den Verlauf der Isothermen. Alle Isothermen weisen einen schwachen Anstieg des Druckes am Beginn der Kompression auf, um dann in einen Bereich steigender Druckänderung überzugehen. Der Knickpunkt im Bereich des festanalogen Zustandes verschiebt sich dabei zu kleineren Γ_m mit steigender Temperatur, was mit der größer werdenden Moleküldynamik erklärt werden kann. Somit wurde auf weitere Brewster-Winkel-Mikroskopische Untersuchungen bei den verschiedenen Temperaturen verzichtet.

Fasst man nun die erhaltenen Ergebnisse der rheologischen und der mikroskopischen Untersuchungen zusammen ist das Span®65-System sehr gut charakterisiert. Dabei stehen die Ergebnisse mit Hilfe der Brewster-Winkel-Mikroskopie in Einklang mit den rheologischen Ergebnissen. Darüber hinaus konnten neue Erkenntnisse über die Bildung und den Aufbau der Membranen aus Span®65 erhalten werden. Die Tatsache, dass es sich bei den Filmen um temporär vernetzte Membranen handelt spiegelt sich darin wider, dass in den

entsprechenden Aufnahmen der Brewster-Winkel-Mikroskopie keine außergewöhnlichen Strukturen feststellen lassen. Aufgrund der Dynamik der Bildung einzelner Verknüpfungspunkte konnte dies auch nicht erwartet werden. Lediglich im Bereich der flüssig-kondensierten Phase sind einzelne Inseln zu erkennen. Hier jedoch handelt es sich offenbar noch nicht um ein durchvernetztes System.

4.3 Filme aus Tensiden und mehrwertigen Metallionen [24]

4.3.1 Rheologische und BAM-Untersuchung von Filmen mit CTAB und mehrwertigen Metallionen

Zu Beginn der Untersuchungen wurden die Systeme sowohl an der Öl-Wasser- als auch an der Luft-Wasser-Grenzfläche dargestellt und rheologisch vermessen. Ein Vergleich der erhaltenen Daten ergab, dass keine wesentlichen Unterschiede bei der Filmbildung an der Öl-Wasser- bzw. an der Luft-Wasser-Grenzfläche zu erkennen sind. Die folgenden Ergebnisse beziehen sich daher auf die Luft-Wasser-Grenzfläche, um einen Vergleich dieser Daten mit Aufnahmen und Ergebnissen aus der Brewster-Winkel-Mikroskopie zu ermöglichen.

Dazu wurde zunächst das kationische Tensid Cetyltrimethylammoniumbromid zu einer wässrigen Cer(IV)-sulfatlösung bei pH 2 gegeben und rheologisch vermessen. Dabei wurden verschiedenste dynamische Tests durchgeführt. Abbildung 4.17 zeigt das Ergebnis eines time-sweep Experimentes, bei dem der zweidimensionale Speichermodul μ' und der Verlustmodul μ'' in Abhängigkeit von der Reaktionszeit t ermittelt wird.

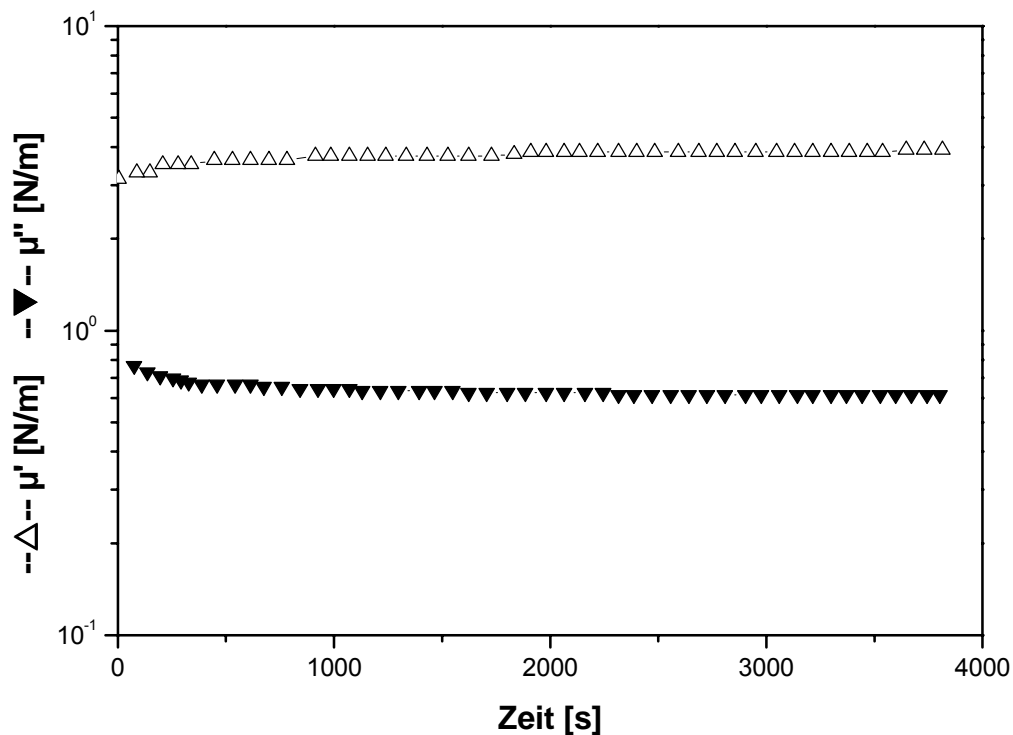


Abbildung 4.17 Zweidimensionaler Speichermodul μ' und Verlustmodul μ'' als Funktion der Reaktionszeit t von CTAB (CTAB, $c = 10^{-5}$ mol/L, $c = 10^{-3}$ mol/L Cersulfat, $\omega = 10$ rad/s, Deformation $\gamma = 0.2\%$, $T = 20^\circ\text{C}$).

Zu erkennen ist, dass Speicher- und Verlustmodul schnell in ein Plateau übergehen (4 bzw. 0.6 N/m) und somit nahezu unabhängig von der Zeit sind. Der Sol-Gel-Punkt des Systems ist nach sehr kurzer Zeit erreicht, so dass man von einer schnellen Ausbildung eines zweidimensionalen Netzwerkes sprechen kann.

Ein frequency-sweep Experiment, bei dem die Moduln bei konstanter Deformation in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz ω gemessen werden, gibt Aufschluss über die Fließeigenschaften der erhaltenen Filme. In Abbildung 4.18 ist das Resultat eines solchen Tests wiedergegeben.

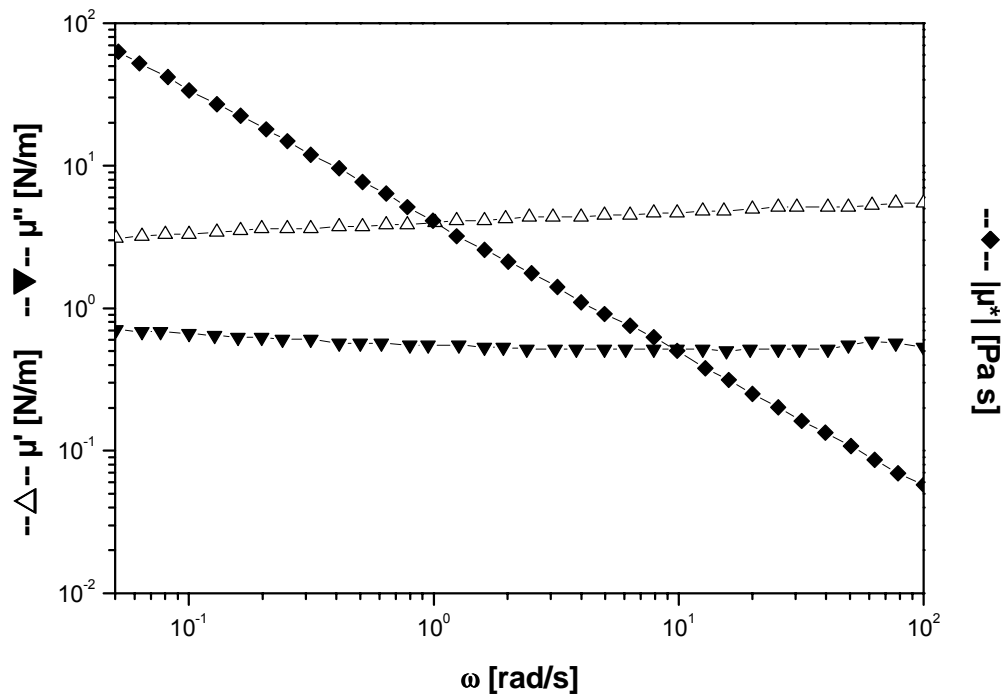


Abbildung 4.18 Zweidimensionaler Speichermodul μ' , Verlustmodul μ'' sowie die zweidimensionale komplexe Viskosität η^* als Funktion der Kreisfrequenz ω (CTAB, $c = 10^{-5}$ mol/L, $c = 10^{-3}$ mol/L Cersulfat, Deformation von 0.2 %, $T = 20^\circ\text{C}$).

Aufgrund des nahezu waagerechten Verlaufs von Speicher- und Verlustmodul ist zu erkennen, dass beide Moduln nahezu frequenzunabhängig sind. Der elastische Anteil (ca. 4 N/m) ist dabei deutlich höher als der viskose Modul (0.5 N/m). Der Verlauf der komplexen Viskosität $|\eta^*|$ sinkt mit zunehmender Frequenz. Für die Eigenschaften des Filmes bedeutet dieses Ergebnis, dass unter den gegebenen Bedingungen ein festkörperanaloger Film ausgebildet wurde, der nur geringe Fließeigenschaften besitzt. Nach Überschreiten einer bestimmten Beanspruchung wird das Netzwerk zerstört.

In einem weiteren rheologischen Experiment konnten die mechanischen Belastungen ermittelt werden, bei denen es zu Orientierungsprozessen bzw. zum Abbau der Filme kam. Dazu wurden die Moduln in Abhängigkeit der Deformation aufgenommen. Die folgende Abbildung 4.19 zeigt das Ergebnis eines sogenannten strain-sweep Experimentes.

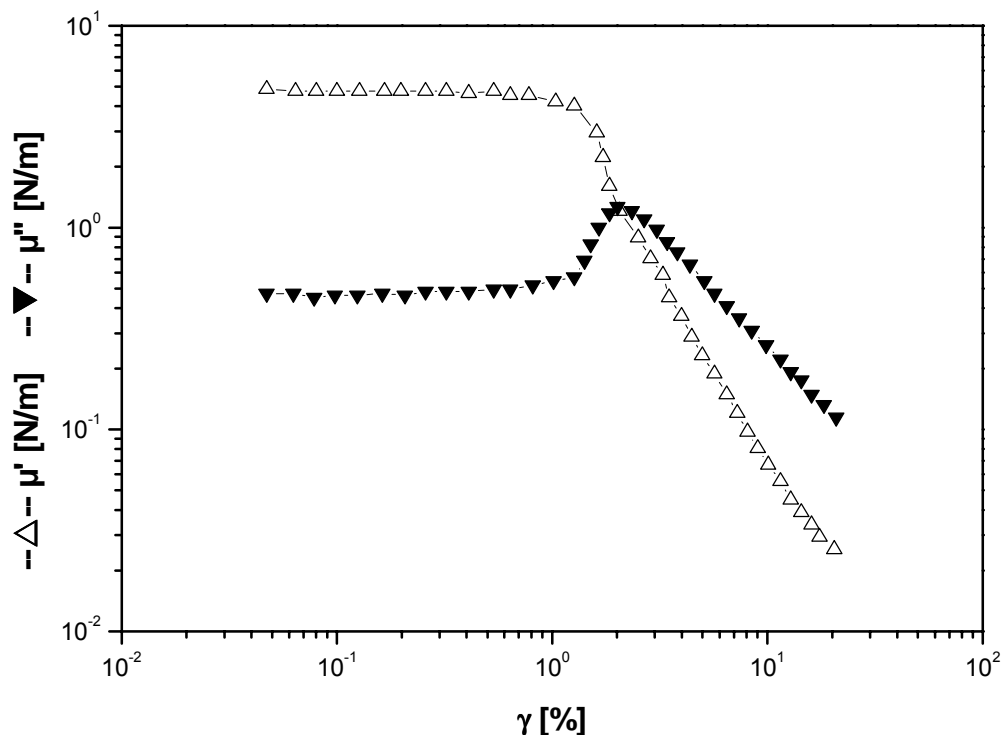


Abbildung 4.19 Zweidimensionaler Speichermodul μ' und zweidimensionaler Verlustmodul μ'' als Funktion der Deformation γ (CTAB, $c = 10^{-5} \text{ mol/L}$, $c = 10^{-3} \text{ mol/L}$ Cersulfat, $\omega = 10 \text{ rad/s}$, $T = 20^\circ\text{C}$).

Ab einer Deformation $> 1\%$ sinken die Werte der Moduln rapide. Ab dieser Grenzdeformation wird der linear-viskoelastische Bereich verlassen und bei höheren Deformationen eine Filmbildung verhindert. Deformationen $< 1\%$ führen dagegen zur Ausbildung eines Netzwerkes.

Weitere Untersuchungen an solchen Netzwerken ergaben, dass bei Einsatz von niederwertigeren Metallionen, wie z.B. Eisen(III)-Ionen, die Eigenschaften der Filme signifikant verändert wurden. Stellvertretend für diese Ergebnis sei hier das time-sweep Experiment von CTAB mit Eisen(III)-sulfat in der nächsten Abbildung 4.20 wiedergegeben. Im Gegensatz zur Abbildung 4.18 erkennt man im Verlauf der Moduln, dass hier die Zeit der Filmbildung viel größer ist und somit der Sol-Gel-Übergang viel später eintritt. Die Beträge der Moduln sind hier etwa um den Faktor fünf kleiner, als beim Einsatz von Cer(IV)-Ionen.

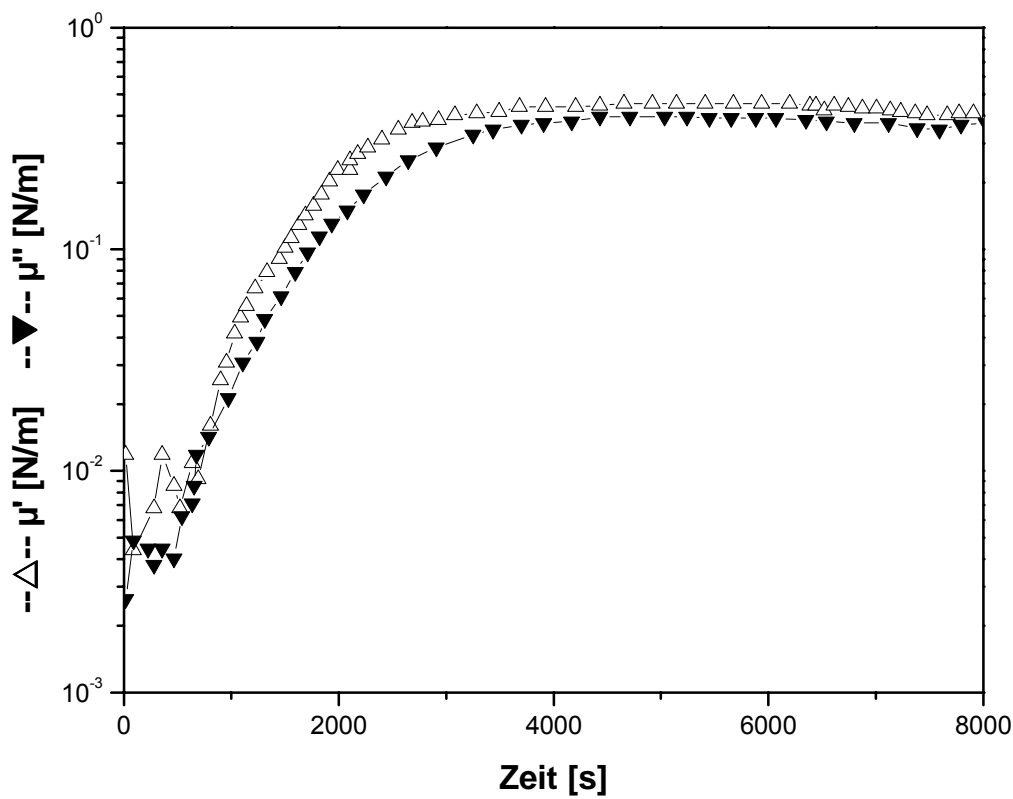


Abbildung 4.20 Zweidimensionaler Speichermodul μ' und der Verlustmodul μ'' als Funktion der Zeit (CTAB, $c = 10^{-5}$ mol/L, $c = 10^{-3}$ mol/L Eisensulfat, Kreisfrequenz $\omega = 10$ rad/s, Deformation $\gamma = 0.2$ %, $T = 20^\circ\text{C}$).

Ein Ansatzpunkt zur Erläuterung des Kurvenverlaufs bezieht sich bei Einsatz von niederwertigeren Metallionen auf die Koordinationszahl. Diese ist bei Eisen(III)-Ionen verringert. Dies hat zur Folge, dass sich auch die Anzahl der Anknüpfungspunkte für benachbarte Tensidmoleküle verringert. Einher geht dieses Phänomen damit, dass an der Phasengrenze eine „höhere Ordnung“ der Tensidmoleküle vorhanden sein muss, um ein Netzwerk ausbilden zu können.

Ein weiterer, wichtiger Aspekt bei der Charakterisierung der Netzwerke war der Einfluss der Tensidkonzentration auf die Ausbildung der Filme. Die Vermessung einer Konzentrationsreihe des Tensids mit Cer(IV)-Sulfat ergab dabei, dass Filme bereits ab einer Tensidkonzentration von $1 \cdot 10^{-7}$ mol/L gebildet werden. Die

Reaktionszeit bis zur Ausbildung eines Netzwerkes liegt allerdings im Bereich von 7 Stunden, wie in dem folgenden time-sweep Experiment gut zu erkennen ist (Abbildung 4.21).

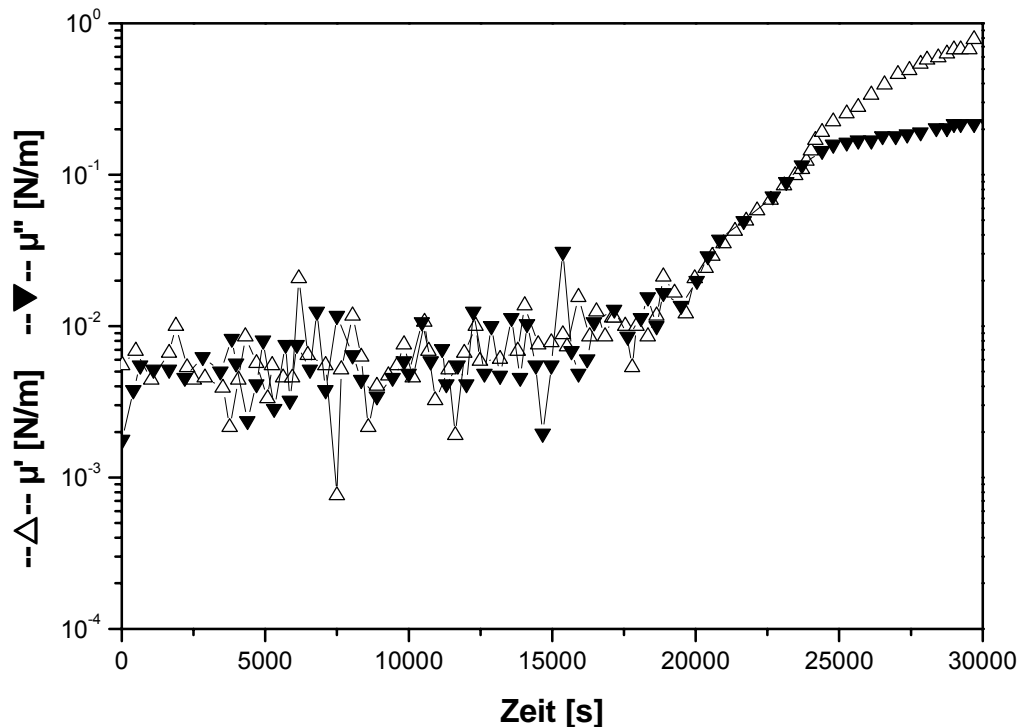


Abbildung 4.21 Zweidimensionaler Speicher- und Verlustmodul als Funktion der Reaktionszeit (CTAB, $c = 10^{-7}$ mol/L, Cersulfat, $c = 10^{-3}$ mol/L, $\omega = 10$ rad/s, $\gamma = 0.2$ %)

Aus dem Diagramm wird ersichtlich, dass die Moduln nach einer Zeit von etwa 7 Stunden (25000 s) langsamer ansteigen, um dann in Plateauwerte überzugehen. Das Erreichen des Plateauwertes ist aus Gründen der Anschaulichkeit in der obigen Abbildung weggelassen worden.

Die lange Filmbildungszeit deutet darauf hin, dass bei diesen geringen Konzentrationen die Diffusion der Tensidmoleküle aus der Bulk-Phase an die Grenzfläche der zeitbestimmende Schritt ist. Dies wird auch dadurch deutlich, dass erst unterhalb einer CTAB-Konzentration von $2 \cdot 10^{-6}$ mol/ eine Abnahme des Speichermoduls zu beobachten war.

Zur weiteren Strukturuntersuchung wurden die Filme mit Hilfe der Brewster-Winkel-Mikroskopie visualisiert. Dabei wurde darauf geachtet, dass exakt die gleichen Bedingungen wie bei den rheologischen Experimenten vorlagen. Dafür wurde ein statischer Aufbau der Rheometrics-Apparatur nachgebaut und die Filme im Spalt zwischen dem Messstempel und der Glaswandung beobachtet (siehe Kapitel 2.7).

Wie bei den rheologischen Messungen wurde auch hier eine Konzentrationsreihe von CTAB bei Zusatz einer konstanten Menge an Cer(IV)-sulfat ($c = 10^{-3}$ mol/L) untersucht. Bei höheren Konzentrationen war dabei ein geschlossener Film zu beobachten, der keinerlei Überstrukturen oder Fragmente erkennen ließ. In der Abbildung 4.22 ist eine Aufnahme eines Films bei einer CTAB-Konzentration von 10^{-5} mol/L zu sehen.

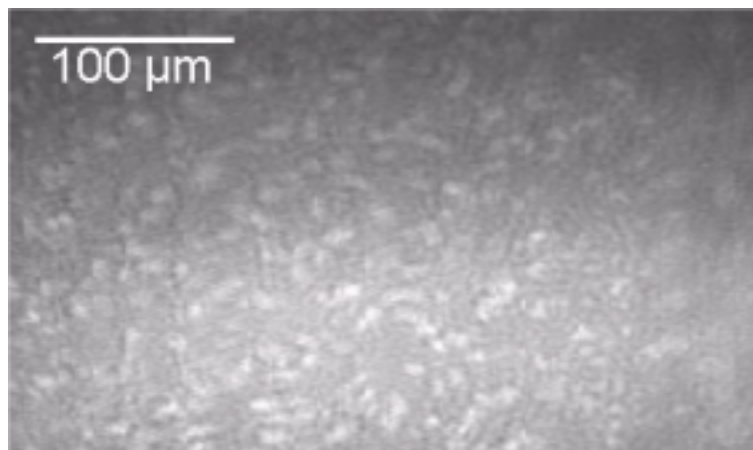


Abbildung 4.22 Brewster-Winkel-Mikroskopie-Aufnahme von CTAB und Cer(IV)-sulfat (CTAB $c = 10^{-5}$ mol/L, Cersulfat $c = 10^{-3}$ mol/L, pH = 2)

Die Bildung des Films erfolgte spontan nach der Zugabe des Tensids; das obige Bild wurde nach einer Reaktionszeit von 5 Minuten aufgenommen.

Die zeitliche Auflösung der Filmbildung war bei dieser Tensidkonzentration sehr unbefriedigend. Einzelne Details der Filmbildung konnten aufgrund der relativ hohen Konzentration nicht visualisiert werden. Bei Verringerung der Monomerkonzentration konnte die Filmbildung detaillierter aufgenommen werden. Die

Bildfolge in Abbildung 4.23 stellt die Entstehung des Netzwerkes bei einer Tensidkonzentration von $5 \cdot 10^{-7}$ mol/L dar.

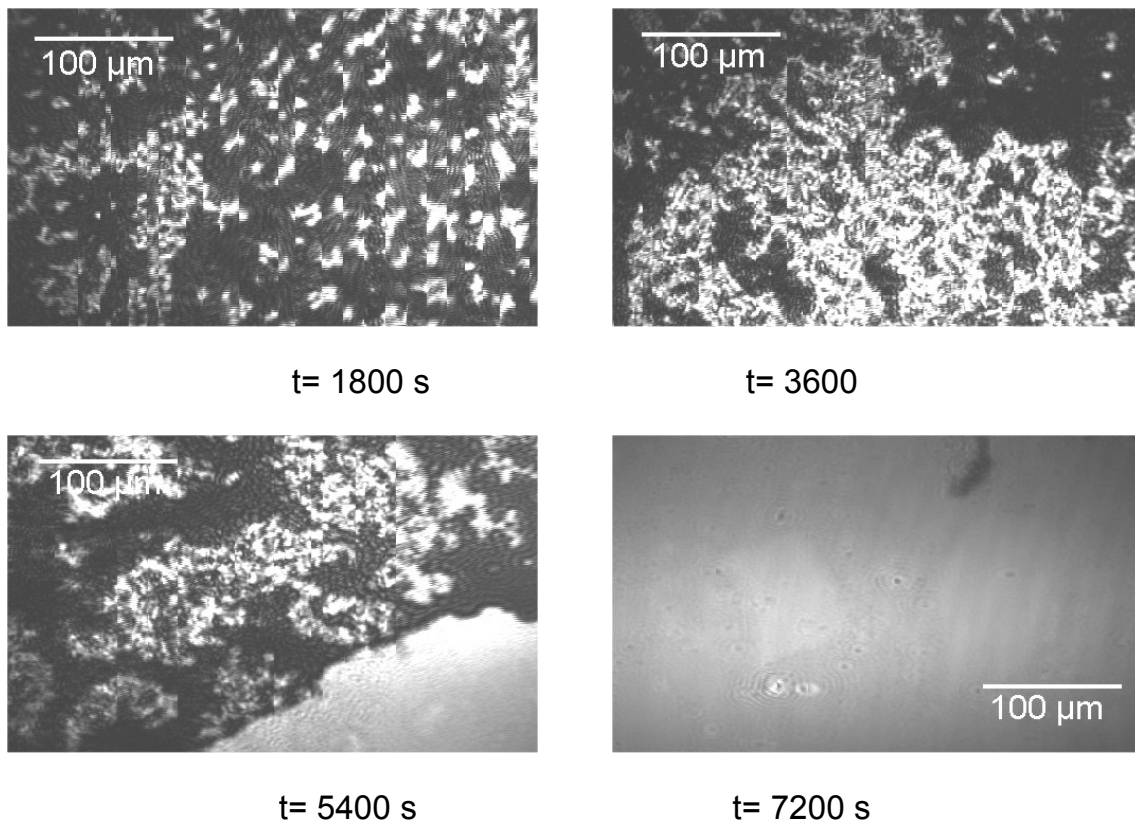


Abbildung 4.23 Brewster-Winkel-Mikroskopie Aufnahmen von CTAB und Cer(IV)-sulfat nach verschiedenen Reaktionszeiten (CTAB $c = 5 \cdot 10^{-7}$ mol/L, Cersulfat $c = 10^{-3}$ mol/L, pH= 2)

Die Bilder zeigen deutlich die verschiedenen Stadien der Vernetzung. Nach 30 min sind einzelne Fragmente zu erkennen, die teilweise miteinander verknüpft sind. Es gibt aber hier noch viele Fehlstellen, und ein durchgängiger Film ist nicht zu erkennen. Nach etwa einer Stunde (3600 s) ist die Anzahl der Verknüpfungspunkte erheblich angestiegen. Es gibt allerdings noch einige Bereiche, in denen das Netzwerk noch nicht ausgebildet ist. Nach einer Reaktionszeit von 1.5 Stunden (5400 s) haben sich bereits Schollen gebildet, bei denen die Moleküle so eng miteinander verknüpft sind, dass einzelne Fragmente innerhalb dieser Schollen anhand der Aufnahmen des Brewster-Winkel-Mikroskops nicht mehr unterschieden werden können. Nach 2 Stunden (7200 s) schließlich ist fast der gesamte Beobachtungsraum mit einem geschlossenen

Film bedeckt. Die mit Hilfe der Brewster-Winkel-Mikroskopie gemachten Beobachtungen stehen dabei in sehr guter Korrelation mit den Ergebnissen der rheologischen Untersuchungen für Filme, die bei so geringen Tensidkonzentrationen erhalten worden sind, wie die Abbildung 4.24 verdeutlicht.

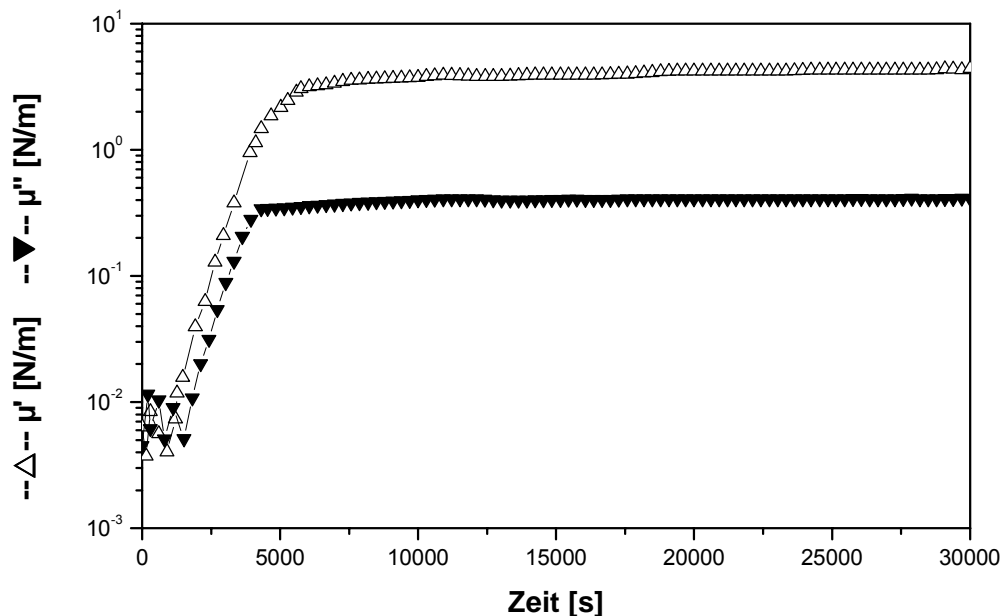


Abbildung 4.24 Zweidimensionaler Speichermodul μ' und Verlustmodul μ'' als Funktion der Reaktionszeit t von CTAB (CTAB, $c = 5 \cdot 10^{-7}$ mol/L, $c = 10^{-3}$ mol/L Cersulfat, $\omega = 10$ rad/s, Deformation $\gamma = 0.2$ %, $T = 20^\circ\text{C}$).

Zu Beginn der Messreihe bewegen sich die Moduln bei sehr kleinen Werten. In diesem Bereich befindet sich der Film im Sol-Zustand. Nach etwa 2300 s ist ein Anstieg der Moduln zu beobachten. In diesem Bereich findet der Sol-Gel-Übergang statt. Ab 5200 s dann erreichen beide Moduln ein Plateauwert, wobei der Speichermodul um etwas mehr als eine Dekade größer ist, als der zweidimensionale Verlustmodul. Es wurde eine über den gesamten Bereich vernetzte Membran aufgebaut, was in guter Übereinstimmung mit den in Abbildung 4.23 dargestellten BAM-Aufnahmen steht.

Die obigen Ergebnisse der rheologischen und Brewster-Winkel-Mikroskopischen Untersuchungen können herangezogen werden, um die Bildung des Netzwerkes mechanistisch zu klären. So kann angenommen werden, dass zum Aufbau der

Membran zunächst schwerlösliches Cetyltrimethylammoniumsulfat ausfällt und sich kristallin an der Wasseroberfläche verteilt. Dafür spricht, dass die einzelnen Fraktale in den BAM-Aufnahmen eine hohe Reflektivität besitzen, was darauf schließen lässt, dass sie kristallin an der Oberfläche vorliegen. Diese Moleküle bilden dann Kristallisationskeime, an denen sich nun ein Netzwerk aufbauen kann.

Die Analyse der Graustufen aus den Videoaufzeichnungen erhärten den oben beschriebenen mechanistischen Ansatz. Die erhaltenen Reflektivitäten sind nach der Bildung der ersten fraktalen Strukturen so hoch, dass dafür nur die Bildung kristalliner Strukturen verantwortlich sein können. Eine tabellarische Auflistung der relativen Intensitäten in Abhängigkeit der Zeit sind im Anhang aufgeführt.

Aufgrund der Tatsache, dass sich solche Netzwerke nur in Anwesenheit von mehrwertigen Metallionen ausbilden, lässt vermuten, dass die Koordinationszahl einen entscheidenden Anteil an dem Aufbau und der Stabilisierung des Netzwerkes besitzen. Inwieweit diese zum Aufbau beitragen können ist in Abbildung 4.25 skizziert.

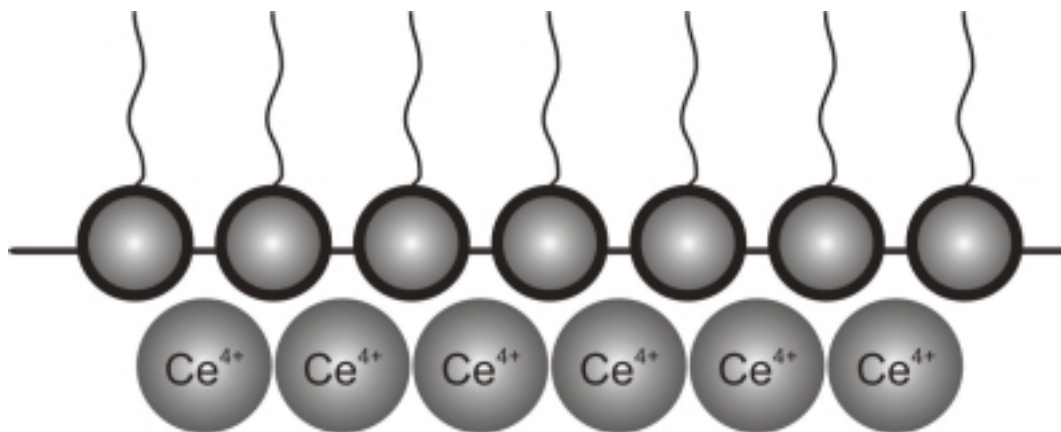


Abbildung 4.25 Möglicher Aufbau der Membran

Es kann angenommen werden, dass die Tensidkationen von einer Sulfathülle umgeben werden. Diese negative Hülle kann nun mit den Cerionen wechselwirken. Da sowohl Cerionen als auch Sulfationen über freie Valenzen verfügen, ist eine Netzwerkbildung in der zweidimensionalen Ausrichtung

möglich. Dabei können freie, im Wasser gelöste Sulfationen die Cerionen zusätzlich stabilisieren.

Betrachtet man die einzelnen Aufnahmen genauer, so sind diese, insbesondere die Aufnahme bei 3600 s, mit Bildern aus Stauffers Perkolations-Theorien zu vergleichen. Bei der Perkolations-Theorie handelt es sich um eine Methode, abzuschätzen, in welchen Konzentrationsbereichen vollständig vernetzte Membranen gebildet werden können. Die Analyse des vorliegenden Netzwerkes gestaltet sich schwierig, da in der Brewster-Winkel-Mikroskopie lediglich kleine Bildausschnitte abgebildet werden können. Daher kann hier nur eine grobe Abschätzung vorgenommen werden. Zur Grundlage wird das Bild nach 3600 s genommen. Über die Bildverarbeitung ist es möglich, jedem Pixel einen Perkolationspunkt zuzuordnen. Über die weitere Abschätzung, ab welchen Grauwerten ein Punkt belegt oder nicht belegt ist, kann man nun ein Perkolationsgitter erstellen und anhand des Verhältnisses von belegten und unbelegten Punkten gemäß der site-Perkolations-Theorie einen Perkolationswahrscheinlichkeitswert bestimmen. Es konnte ein Wert von $p = 0.54$ ermittelt werden. Dieser Wert liegt zwischen den Werten für ein dreieckiges bzw. quadratisches Gitter. In Anbetracht dessen, dass einerseits sich die Auswertung der Bilder als äußerst schwierig gestaltet und andererseits durch die relativ schwachen Coulomb'schen Kräften einzelne Bindungen leicht gelöst werden können, erscheint dieser Wert als gute Abschätzung und entspricht in etwa dem oben beschriebenen Modell, indem durch die 4 Valenzen des Cers das Netzwerk aufgebaut wird.

4.3.2 Untersuchungen von AOT und mehrwertigen Metallionen

In Anlehnung an die Untersuchung mit CTAB wurden auch hier mehrwertige Metallionen, wie Ce(IV)-, Fe(III)- und Al(III)-Ionen, in der bulk-Phase eingesetzt. In allen drei Fällen konnten nun vernetzte Filmstrukturen gemessen werden, bei denen jedoch mit Ce(IV)- und Fe(III)-Salzen bei den entsprechenden pH-Werten (pH 4) Probleme mit der Ausfällung der Metallhydroxide auftraten. Zur

intensiveren Untersuchung wurde daher nur das System AOT/Al(III) herangezogen. In Abbildung 4.26 ist der zeitliche Verlauf von Speicher- und Verlustmodul dargestellt.

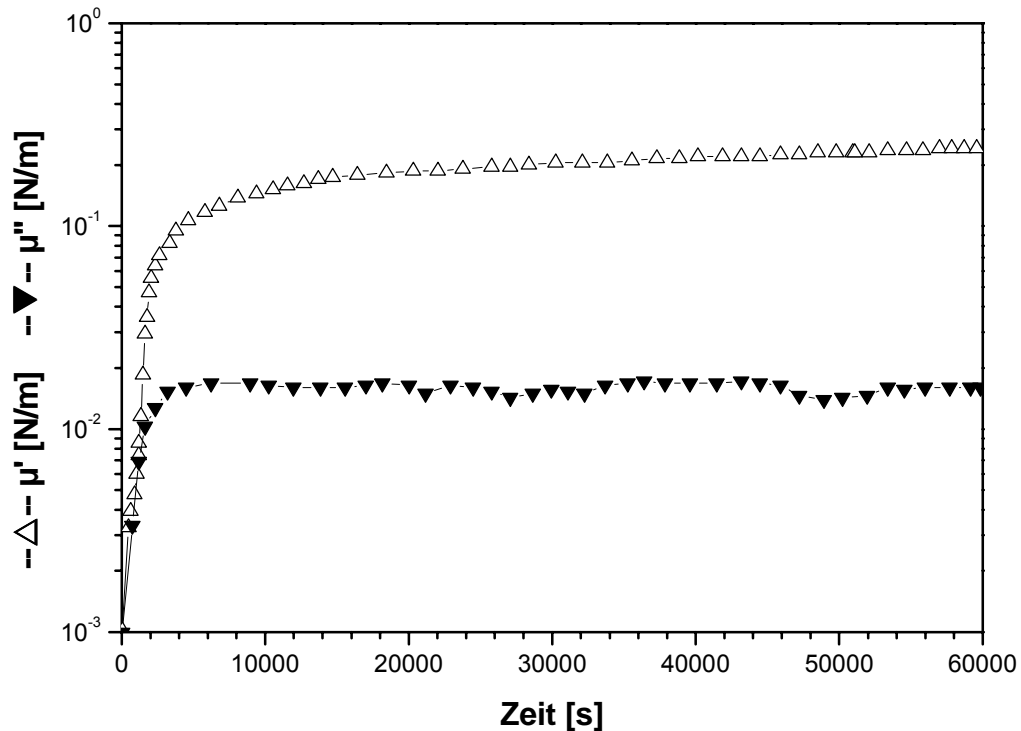


Abbildung 4.26 Zweidimensionaler Speichermodul μ' und Verlustmodul μ'' als Funktion der Zeit (AOT, $c = 10^{-5}$ mol/L, $c = 10^{-3}$ mol/L Aluminiumsulfat, Kreisfrequenz $\omega = 6$ rad/s, Deformation $\gamma = 0.1$ %, pH = 4, $T = 20^\circ\text{C}$).

Die Abbildung verdeutlicht, dass es sich hierbei um eine sehr langsame Reaktion handelt. Nach einer Reaktionszeit von ca. 5 Stunden erreichen die Moduln ein Plateau, was die vollständige Vernetzung kennzeichnet. Insgesamt sind so gebildete Filme etwas weicher als die kationischen Pendants, was an den niedrigeren Werten für die Moduln zu erkennen ist.

Der frequency-sweep Test dieses Films erbrachte das in Abbildung 4.27 gezeigte Ergebnis. Darin ist zu erkennen, dass die Bildung der Membran frequenzunabhängig ist. Somit muss es sich um einen stabilen, durchvernetzten Film handeln. Inwieweit dieser mechanisch beansprucht werden kann, wurde mit dem

strain-sweep Experiment untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass die rheologischen Eigenschaften der synthetisierten Filme mit denen aus kationischen Tensiden vergleichbar sind. Bis zu einer Kreisfrequenz < 1 % sind die Filme deformierbar, oberhalb dieses Wertes fallen Speicher- und Verlustmodul exponentiell ab, was mit einer Strukturzerstörung erklärt werden kann. Der entsprechende Test ist in Abbildung 4.28 wiedergegeben.

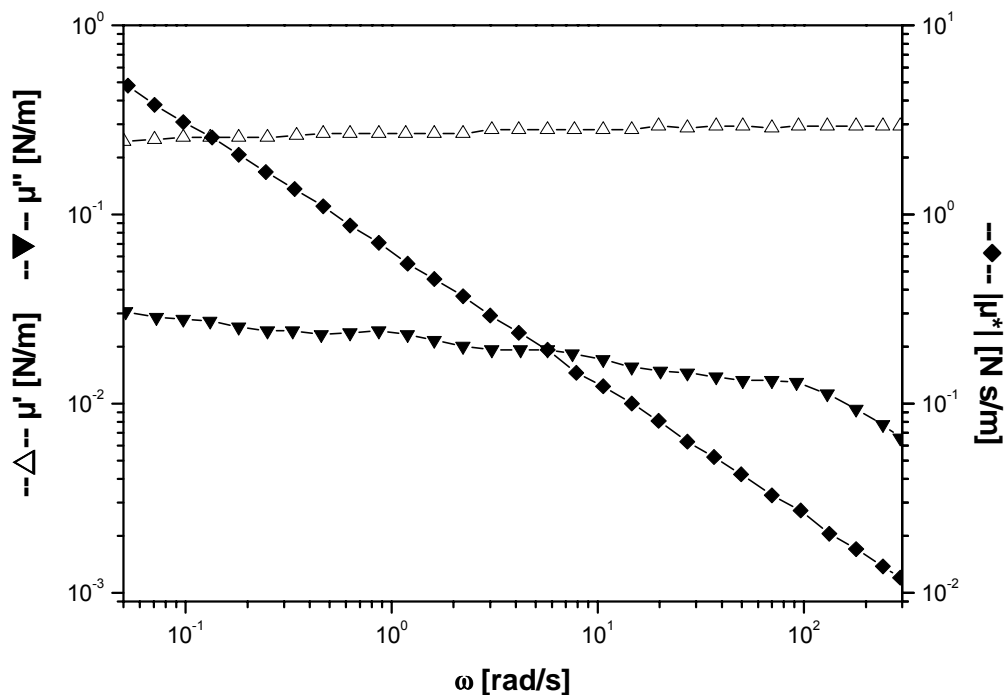


Abbildung 4.27 Zweidimensionaler Speichermodul μ' und Verlustmodul μ'' als Funktion der Kreisfrequenz ω (AOT, $c = 10^{-5}$ mol/L, $c = 10^{-3}$ mol/L Aluminiumsulfat, Deformation $\gamma = 0.1$ %, pH= 4, $T = 20^\circ\text{C}$).

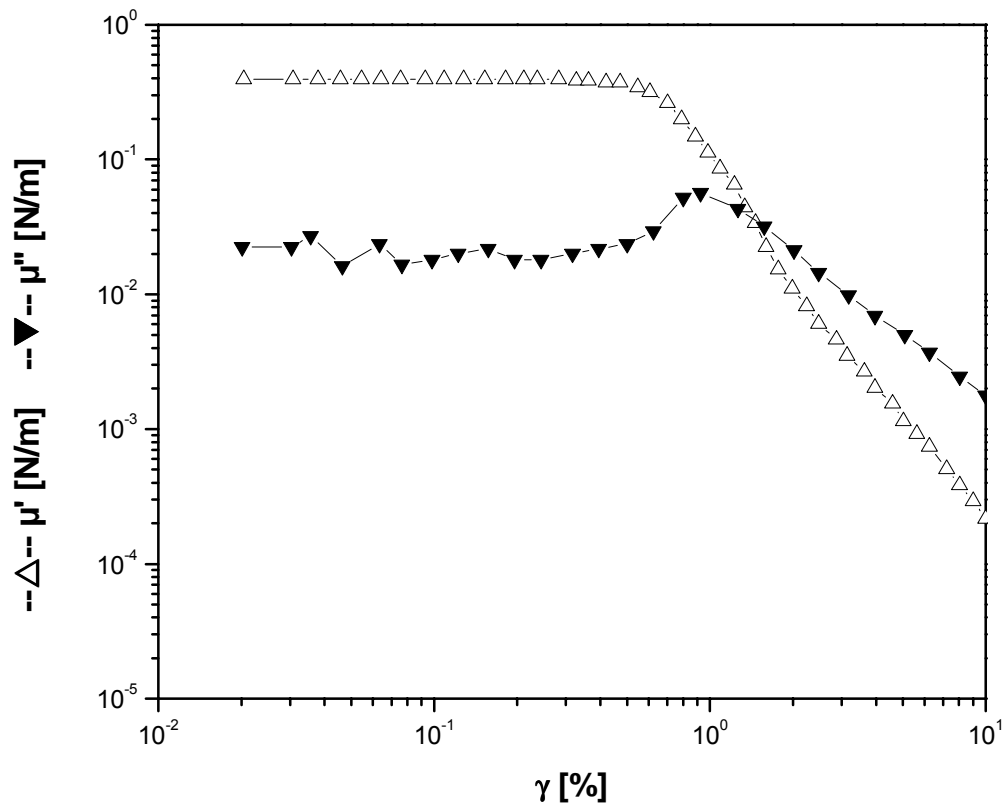


Abbildung 4.28 Zweidimensionaler Speichermodul μ' und Verlustmodul μ'' als Funktion der Deformation γ (AOT, $c = 10^{-5}$ mol/L, $c = 10^{-3}$ mol/L Aluminiumsulfat, Kreisfrequenz $\omega = 6$ rad/s, pH= 4, T=20°C).

Auch von diesem System sind Aufnahmen mit dem Brewster-Winkel-Mikroskop angefertigt worden. Sie demonstrieren, wie sich die gebildeten Netzwerke unterscheiden. Die Abbildung 4.29 zeigt ein aus AOT und Aluminiumsulfat aufgebautes Netzwerk.

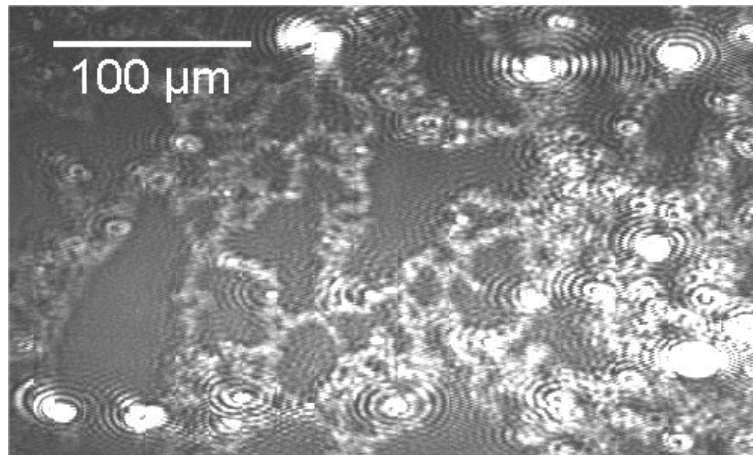


Abbildung 4.29 Netzwerk aus AOT und Aluminiumsulfat [AOT, $c = 10^{-6}$ mol/L; Aluminiumsulfat, $c = 10^{-3}$ mol/L)

Dass die gebildeten Netzwerke sehr viel weicher sind spiegelt sich schon alleine im Kontrast des Bildes wieder. Während die Netzwerke aus CTAB und Cersulfat starke Kontraste aufweisen, sind hier die Konturen des gebildeten Netzwerkes sehr schwach. Vergleichbar ist der makromolekulare Aufbau des Netzwerkes, obwohl hier die einzelnen Maschen größer erscheinen. Aus der Abbildung wird ersichtlich, dass auch hier einzelne Fraktale miteinander verknüpft sind. Will man dieses Phänomen mechanistisch erklären so ist im Gegensatz zum kationischen Tensid CTAB die Keimbildung durch Ausfällung nicht denkbar. Vielmehr wird hier wohl das Netzwerk durch direkte Wechselwirkung des anionischen Sulfosuccinats mit den kationischen Metallionen hervorgerufen. Dabei spielen die mehrwertigen Ionen eine besondere Rolle, da sie für die Verknüpfung der einzelnen Succinatreste verantwortlich sind. Im Gegensatz zu dem Modell der Netzwerke mit kationischen Tensiden wechselwirkt das Metallion direkt mit den anionischen Tensidrest.

Zusammenfassend ist zu bemerken, dass mit Hilfe der Brewster-Winkel-Mikroskopie die oben beschriebenen Netzwerke detaillierter untersucht werden konnten. So wurde festgestellt, dass diese Membranen offenbar von fraktaler Natur sind, was wiederum gut mit dem Ergebnis der Rheologie korreliert, dass es sich bei den gefundenen Membranen um relativ labile Systeme handelt. Auch die

Aussagen über die Abhängigkeit der Netzwerkbildung von der Wertigkeit des Metallgegenions konnte mit Hilfe der Brewster-Winkel-Mikroskopie untermauert werden. Alle untersuchten Systeme zeigten die Charakteristika, die aus den rheologischen Daten abgeleitet werden konnten.

4.4 Molekulare Klammern und Pinzetten

Für die Brewster-Winkel-mikroskopische Untersuchung der Klammern und Pinzetten wurden 10^{-3} molare Lösungen der Spezies in Chloroform angesetzt und mit Hilfe einer Mikroliterspritze $100 \mu\text{L}$ auf den Trog aufgespreitet. Die Kompression der jeweiligen Filme erfolgte bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Barrierengeschwindigkeit von 5 cm/min .

Abbildung 4.30 zeigt die Π/A -Isotherme der Klammer.

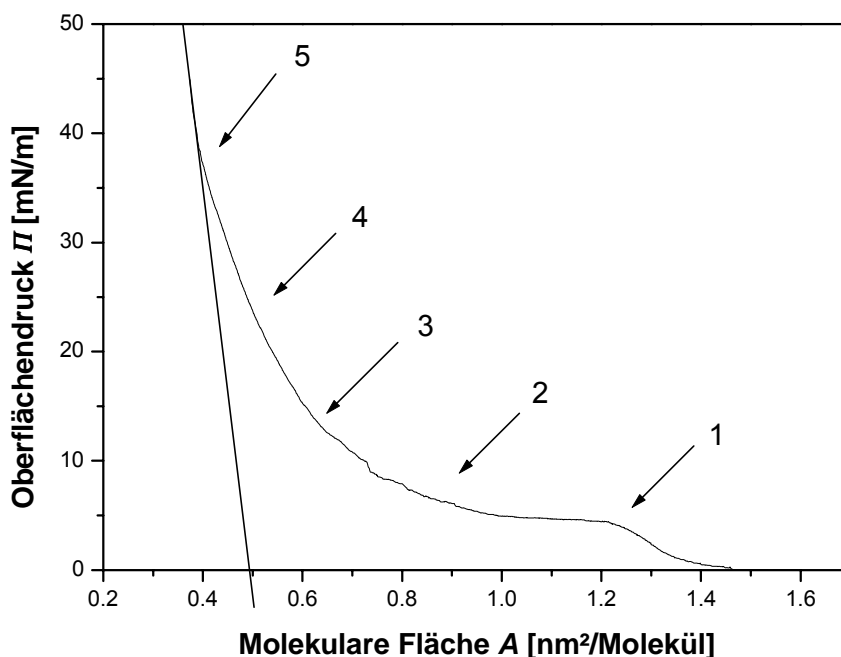
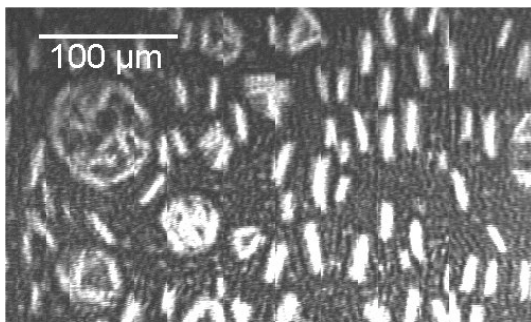


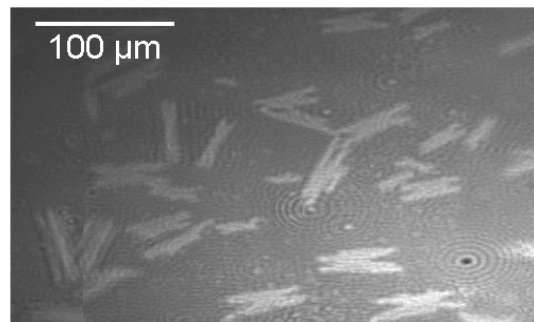
Abbildung 4.30 Π/A -Isotherme der Klammer

Anhand der Form der Isotherme ist zu erkennen, dass die Klammern einen stabilen, monomolekularen Film bilden. Bei dichtester Packung besitzen die Klammern einen Platzbedarf von etwa 50 \AA^2 pro Molekül, erkennbar an der Extrapolation auf einen Oberflächendruck von 0 mN/m bei dichtester Packung.

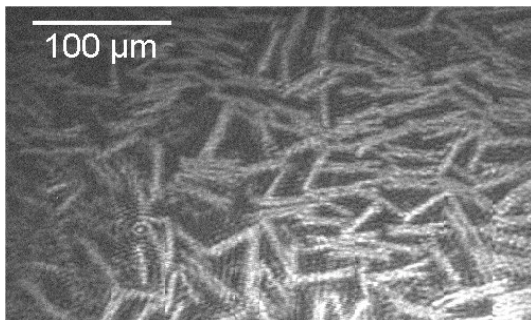
Um die Veränderung des Films während der Kompression zu beschreiben, sind einige markante Phasenbereiche herausgesellt worden. Entsprechende Brewster-Winkel-Mikroskopie-Aufnahmen, die in Abbildung 4.31 wiedergegeben sind, verdeutlichen sehr gut, wie sich der Film bei kleiner werdender Fläche verändert. Auf eine Aufnahme zu Beginn der Kompression ist dabei verzichtet worden, da sich hier die Moleküle in einem gasanalogen Zustand befinden, und somit eine Strukturaufnahme nicht möglich ist.



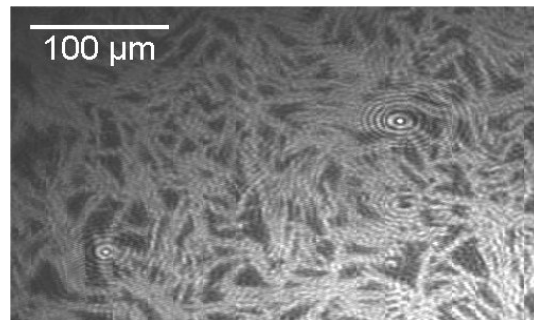
Bereich 1



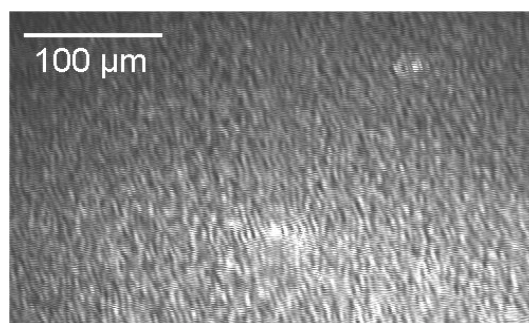
Bereich 2



Bereich 3



Bereich 4



Bereich 5

Abbildung 4.31 Brewster-Winkel-Mikroskopie-Aufnahmen der molekularen Klammern bei verschiedenen Oberflächenkonzentrationen

Aufnahme 1 zeigt die Bildung von stäbchenförmigen Domänen, deren mittlere Größe im Bereich von etwa 35 μm liegt. Die Domänen selber sind überwiegend parallel zur von der Kompression induzierten Strömungsrichtung ausgerichtet. Teilweise sind hier einzelne Inseln zu erkennen, in denen die Stäbchen enger gepackt sind. Dieses Phänomen ist damit zu erklären, dass sich hier kleinere Lösungsmittelblasen gebildet haben, an deren Grenzfläche die Stäbchen vermehrt adsorbiert sind.

In diesem Bereich der Isotherme liegen die Stäbchen in einem flüssiganalogen Zustand vor. In der Isotherme wird ein Plateau erreicht, bei kleiner werdender Fläche bleibt der Oberflächendruck nahezu konstant. Es liegt nahe, dieses Phänomen auf eine Phasenumwandlung zurückzuführen, was sich auch in den entsprechenden Brewster-Winkel-Mikroskopie Aufnahmen widerspiegelt. Betrachtet man den Punkt 2 in der Isothermen näher so fällt auf, dass einerseits die Anzahl der Stäbchen pro Flächeneinheit geringer geworden ist, sich jedoch die Länge (durchschnittlich 50 μm) und auch die Struktur der Domänen gewandelt hat. Hier liegt nicht nur ein wie im Punkt 1 einzelner Stäbchenstrang vor, sondern es sind immer zwei Stränge miteinander gepaart, die in der Mitte jeweils miteinander verbunden sind. Die Form der Domänen ähneln der von Wäscheklammern.

In den weiteren Bildern (Punkte 3 und 4) ist gut zu erkennen, wie sich die einzelnen „Wäscheklammern“ immer näher zusammenrücken, ohne jedoch die Ursprungsform zu verlieren. Was allerdings auffällt ist, dass die Vorzugsrichtung im Gegensatz zum Punkt 1 nicht mehr parallel zur Strömungsrichtung ist, sondern eher senkrecht dazu (siehe Bildmitte Punkt 3), was allerdings damit zu erklären ist, dass hier aufgrund der dichteren Packung die Strömungsgeschwindigkeit wesentlich kleiner ist und der Druck der Barriere zum Kippen der einzelnen Klammer führt. Bei sehr dichter Objektkonzentration ist eine Unterscheidung der einzelnen Domänen nicht mehr möglich (Punkt 5).

Bei der Untersuchung der Pinzetten konnte ein ganz anderes Phänomen beobachtet werden. In Abbildung 4.32 ist die Π/A -Isotherme der Pinzette dargestellt.

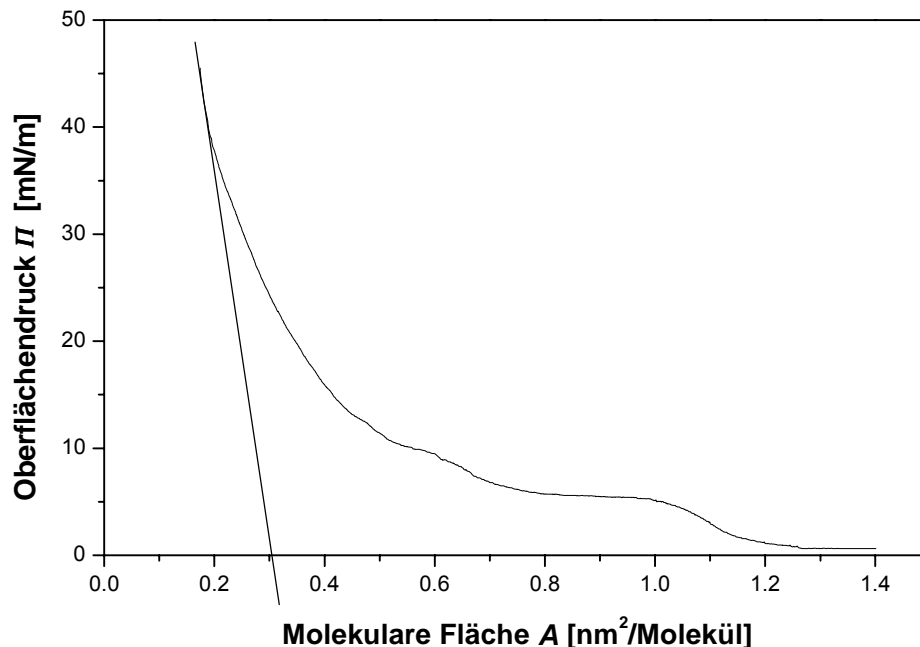


Abbildung 4.32 Π/A -Isotherme der Pinzette

Vergleicht man diese Isotherme mit derjenigen der Klammer, so sind die Verläufe sehr ähnlich. Jedoch ist der Platzbedarf der Pinzette mit 30 \AA^2 um 20 \AA^2 (Extrapolation) kleiner, als der der Klammer. Der Grund dafür könnten die in das Innere der Klammer ragende Benzoleinheit sein, die aufgrund der abstoßenden Kräfte eine Verringerung der Seitenwinkel verhindert, was bei der Pinzette nicht gegeben ist.

Betrachtet man nun die Brewster-Winkel-Mikroskopie-Aufnahmen so fällt auf, dass sich die erhaltenen Domänen grundsätzlich von denen der Klammern unterscheiden. In der Abbildung 4.33 ist eine typische Aufnahme der Pinzette bei etwa 9 mN/m dargestellt.

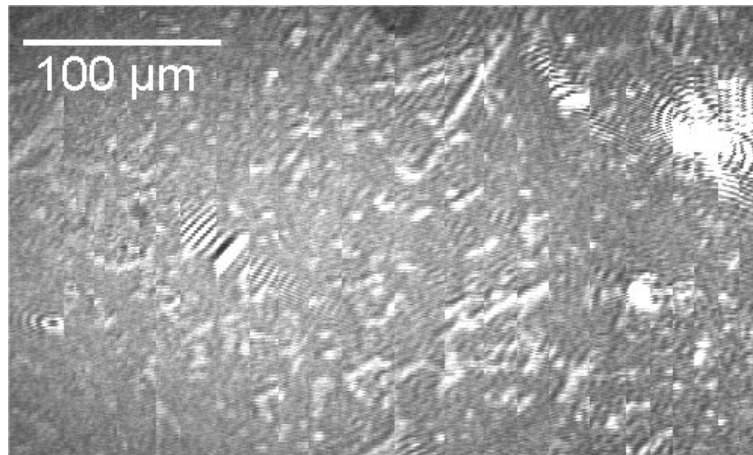


Abbildung 4.33 Strukturaufnahme der Klammer bei 9 mN/m

Der Film bildet keine charakteristischen Strukturen oder Domänen. Es sind sowohl kleinere Fragmente als auch größere Stränge zu erkennen, ohne dass jedoch eine Feinstruktur innerhalb dieser Fragmente erkennbar ist.

Erst ab einem Oberflächendruck von etwa 12,5 mN/m ist eine definierte Domänenbildung erkennbar. Es bilden sich große Inseln mit einem Durchmesser von 100 μm und mehr. In Abbildung 4.34 ist die Domänenbildung dargestellt. Erstaunlich dabei ist, dass diese Domänen offensichtlich optisch anisotrop sind, was durch die Kontraständerung bei Drehung des Analysators erkannt werden kann. Die Aufnahmen in Abbildung 4.34 wurden bei einem Oberflächendruck von 18 mN/m aufgenommen.

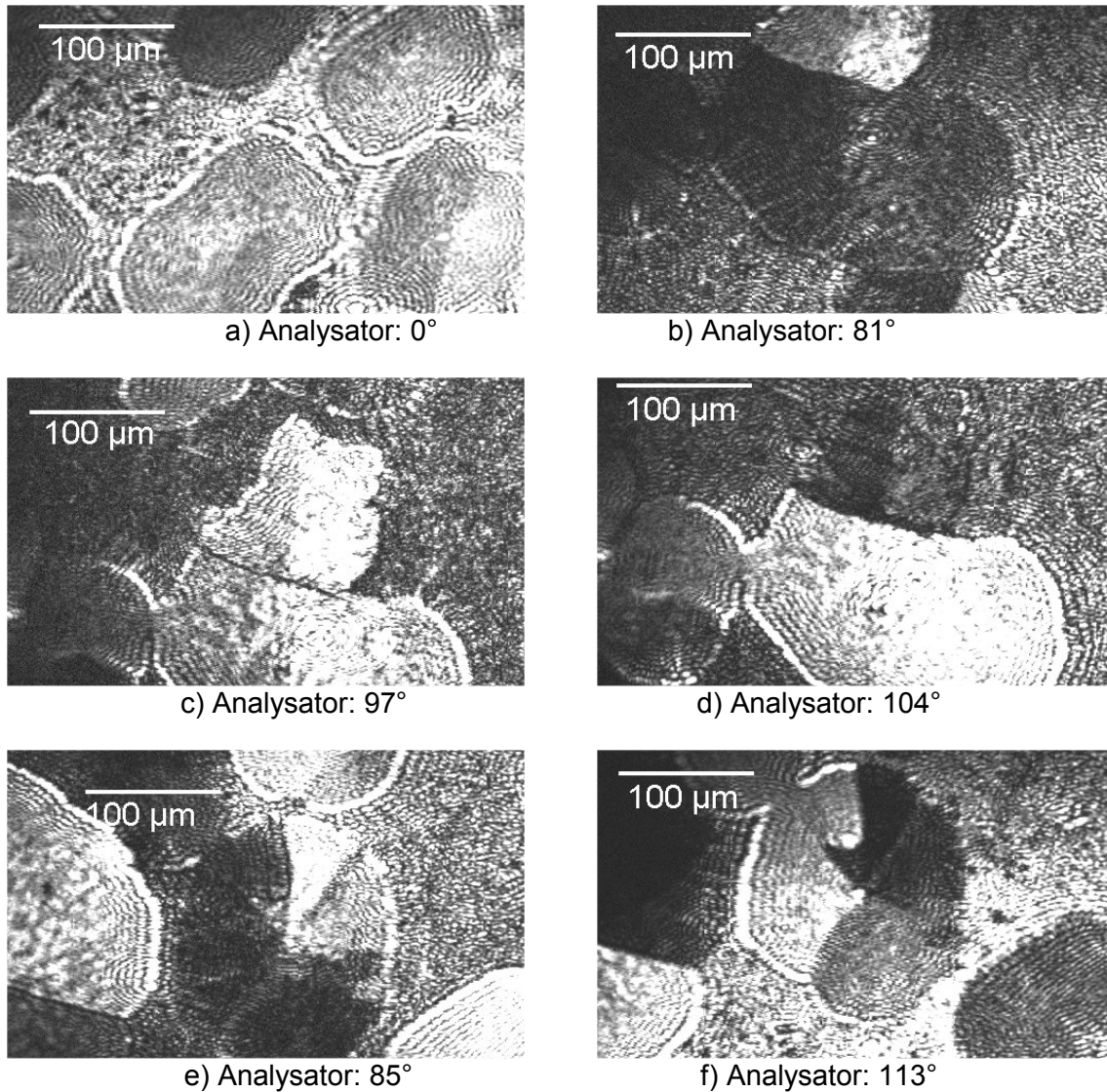


Abbildung 4.34 Inseldomänen der Pinzetten bei verschiedenen Analysatorstellungen

Bemerkenswert ist, dass sich die einzelnen Domänen optisch in der Weise voneinander abgrenzen, dass man deutliche, stärker reflektierende Ränder um jede der einzelnen Inseln beobachten kann.

Die optische Anisotropie wird im Bild b) ganz deutlich: während sich in der ersten Aufnahme ohne Analysator die Inseln nicht durch Kontrastunterschiede innerhalb der Domänen unterscheiden, ist eine eindeutige Differenzierung im zweiten Bild möglich. In der unteren Bildhälfte sind die unterschiedlich reflektierenden Sektoren deutlich erkennbar. Der Kontrastwechsel innerhalb der einzelnen

Sektoren ist besonders gut in den Bildern e) und f) wiedergespiegelt. Beim direkten Vergleich der gleichen Domänen in der unteren Bildhälfte aus e) und der oberen Bildhälfte in f) bei einmal 85 ° und 113 ° ist der Kontrastwechsel als auch die Sektorenbildung besonders gut erkennbar.

Wodurch sich die Anisotropie dieses Moleküls im Gegensatz zur Klammer ergibt kann nur vermutet werden. Wahrscheinlich ist, dass sich die Seitenarme der Pinzetten nicht auf einen Winkel fixiert sind, sondern sich unter den Kompressionsbedingungen in eine Vorzugsrichtung anordnen. Aufgrund der Hydrophobie der Seitenarme ist weiterhin zu vermuten, dass diese sich zur Luftgrenze ausrichten und mit der Wasseroberfläche dann einen bevorzugten Winkel einnehmen, sodass bei verschiedenen Analysatorstellungen unterschiedliche Kontraste entstehen.

4.5 $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ -Cluster

Die Synthese des untersuchten Goldclusters ist in der Literatur ausführlich beschrieben [59]. In Anlehnung an die Experimente von Chi et al. [60] wurde für die Aufnahme der Π/A -Isothermen eine 10^{-5} molare Lösung des Clusters in Dichlormethan hergestellt. In Abbildung 4.35 ist die so erhaltene Π/A -Isotherme für 20 °C graphisch dargestellt.

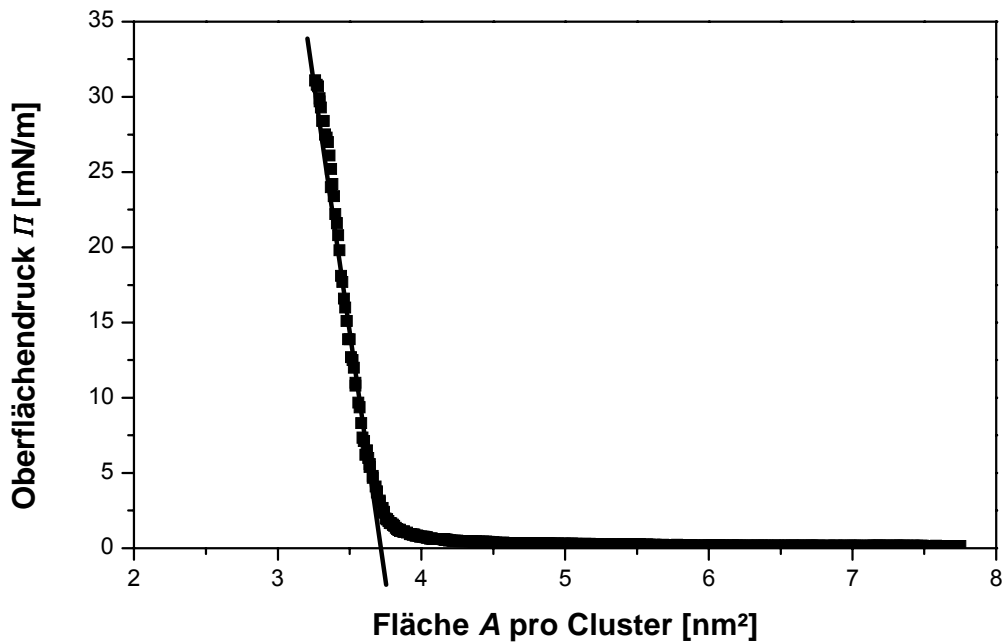


Abbildung 4.35 Π/A -Isotherme von $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ bei 20 °C

Die erhaltene Kurve steht in sehr guter Übereinstimmung mit der von Chi et al. und liefert einen Flächenbedarf des Clusters in gepackter Form von $3,75 \text{ nm}^2$, was einem Durchmesser von $2,19 \text{ nm}$ pro Cluster entspricht.

Die erhaltenen Brewster-Winkel-Mikroskopie-Aufnahmen zeigen gut, wie regelmäßig gepackt der erhaltene Film ist. In Abbildung 4.36 ist ein Film zu sehen, der nach dem Aufspreiten auf das Wasser entstand.

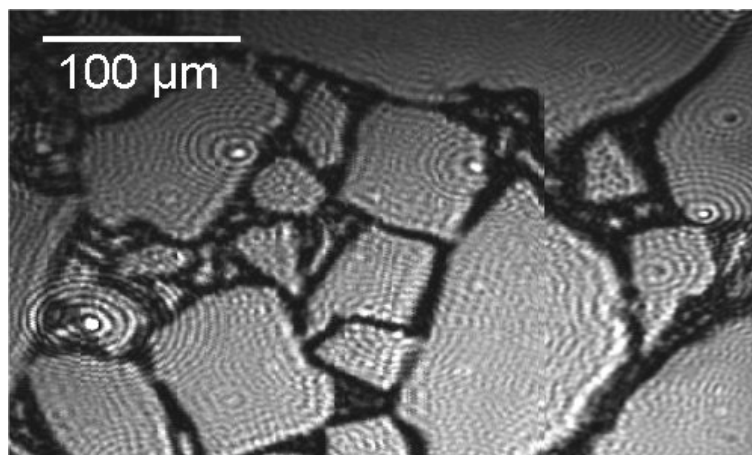


Abbildung 4.36 Brewster-Winkel-Mikroskopie-Aufnahme des Clusters nach dem Aufspreiten

Auch wenn die Auflösung des Mikroskops bei weitem nicht ausreicht, einzelne Clusterfragmente aufzulösen, so ist dennoch eine regelmäßige Anordnung erkennbar: in dem markierten Bereich deutet das Muster der Reflektion darauf hin, dass es sich in diesem Bereich um eine kubisch dichteste Packung handelt. Auffällig ist auch, dass der betrachtete Rand keine Fehlstellen aufweist, was ebenfalls auf eine wohldefinierte Packung hindeutet.

Für die Polymerisierung wurde Octadecyltrichlorsilan eingesetzt. Dieses amphiphile Monomer besitzt den Vorteil, dass schon im neutralen pH-Bereich die Hydrolyse spontan einsetzt und durch anschließender Kondensation ein Netzwerk ausgebildet wird [66].

Um eine möglichst homogene Bildung des einpolymerisierten Goldfilms zu erhalten wurden zunächst zwei Stammlösungen des Clusters (10^{-5} mol/L in Dichlormethan) und des Monomers (10^{-3} mol/L in Dichlormethan) angesetzt und anschließend in verschiedenen Volumenverhältnissen gemischt und aufgespreitet. Dabei stellte sich heraus, dass die Einpolymerisierung des Clusters gut bei einem 150fachen Überschuss des Monomers pro Flächeneinheit durchgeführt werden konnte. Innerhalb von 5 min. bildete sich ein stabiler Polymerfilm aus. Dieser Film wurde anschließend einerseits mit dem Brewster-Winkel-Mikroskop untersucht und andererseits wurde eine Probe des Films auf ein Kupferdrahtnetz gezogen um es nach dem Trocknen mit einem Elektronenmikroskop untersuchen zu können. In der Abbildung 4.37 ist eine Brewster-Winkel-Mikroskopie-Aufnahme des einpolymerisierten Goldfilms wiedergegeben.

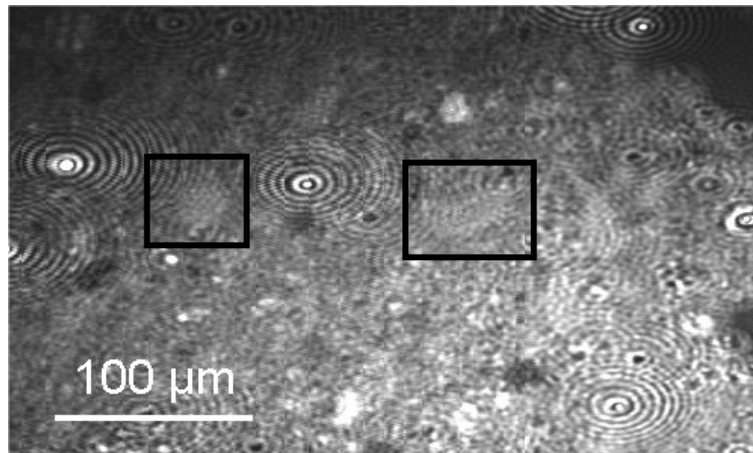


Abbildung 4.37 BAM-Aufnahme des einpolymerisierten Films

Die beiden markierten Stellen im Film zeigen Bereiche des Goldfilmes, der von Polymer umgeben ist. Schwach, aber dennoch erkennbar ist, dass auch hier eine definierte Anordnung der Cluster vorhanden ist. Die elektronenmikroskopische Aufnahme zeigte ebenfalls kleine Bereiche eines regulären Goldfilms, jedoch ist insgesamt der Film noch zu heterogen. Dies mag einerseits daran liegen, dass die Adhäsionskräfte zwischen den Clustern so groß ist, dass sich zunächst kleinere Cluster-Inseln bilden, die anschließend vom Monomer umgeben werden, sodass schließlich der Polymerfilm ausgebildet werden kann. Andererseits sind die Parameter zur Bildung des Polymers, z.B. der Einfluss des Mischungsverhältnisses und der gewählte Oberflächendruck weiter zu untersuchen. Eine weitere Möglichkeit, die schnelle Adhäsion der einzelnen Cluster untereinander zu verhindern kann durch die Zugabe eines Tensids erfolgen, die bewirken sollte, dass die Goldcluster besser spreiten. Auch die Modifikation der Ligandenhülle kann zusätzlich das Spreitverhalten der Cluster auf der Wasseroberfläche verhindern.

Grundsätzlich ist es aber möglich, die geordneten Clusterstrukturen auf eine feste Oberfläche zu transferieren. Somit kann man den Versuch der Einpolymerisierung durchaus als gelungen bezeichnen, und die erhaltenen Ergebnisse als Grundlage für weitere Untersuchungen heranziehen.

5 Zusammenfassung

Die Brewster-Winkel-Mikroskopie stellt einen wichtigen Beitrag zur Untersuchung unterschiedlichster Filme an der Luft-Wasser-Grenzfläche dar. Im letzten Jahrzehnt hat sie sich als effektive Methode zur Charakterisierung und Visualisierung von Oberflächenfilmen durchgesetzt. Die Untersuchung ultradünner Filme mit Hilfe der Brewster-Winkel-Mikroskopie hat viele neue und ergänzende Aspekte zur Beurteilung und Charakterisierung vernetzter Filme beitragen können. Auch die Filme, die im Rahmen der Kooperationen untersucht worden sind, zeigen interessante und bedeutende Phänomene.

Bedeutend und als Erfolg zu vermerken ist, dass es im Rahmen dieser Arbeit erstmals gelungen ist, vernetzte Filme zu visualisieren. Dabei konnten auch, für die weitere Beurteilung und Verwendung der Membranen, wichtige Teilaspekte, über die es bis dato noch keine Informationen gegeben hat, hervorgehoben werden. Es konnten die Bildung einiger Membranen sichtbar gemacht werden und deren besondere Charakteristika herausgestellt werden. Durch die gleichzeitige Aufnahme der Kompressionsisothermen der Monomere konnte das Phasenverhalten der Substanzen studiert und mit vorhandenen Daten verglichen werden.

Vernetzte Membranen haben für viele Applikationen eine besondere Bedeutung. Aufgrund ihrer vielschichtigen Anwendung ist es von besonderem Interesse besondere Charakteristika wie den Aufbau und die Stabilität der erhaltenen Filme genau zu kennen. Neben den bisherigen Untersuchungsmethoden, insbesondere der Untersuchung des Fließverhaltens dieser Schichten mit Hilfe der Rheologie, stellt die Brewster-Winkel-Mikroskopie eine Methode dar die es ermöglicht, die Filme auf eventuell vorhandene, makroskopische Unregelmäßigkeiten hin zu untersuchen.

In der vorliegenden Arbeit sind sowohl chemisch als auch physikalisch vernetzte Membranen untersucht worden. Ein Vertreter der chemisch vernetzten Filme stellt die Gruppe der Polyorganosiloxane dar. Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene trisubstituierte Siloxane näher untersucht. Dabei ist einerseits der

Einfluss der Abgangsgruppe und andererseits Abhängigkeit der Kettenlänge der Siloxane auf die Struktur der erhaltenen Filme eingehend studiert worden.

Die Untersuchungen zeigten, dass Octadecyltrimethoxysilan unter ohne Säurezugabe nur sehr mäßig polymerisiert. Dies ist jedoch aufgrund der Hydrolysegeschwindigkeit nicht anders erwartet worden. Bei Zugabe von Säure allerdings ist die Bildung einer Membran deutlich erkennbar. Sowohl in der Kompressionsisotherme als auch in den Aufnahmen aus der Brewster-Winkel-Mikroskopie ist das deutlich abzulesen. Octadecyltrimethoxysilan bildet ganz spontan vernetzte Strukturen. In der Studie der Bildung der Filme konnten Faltungsprozesse während der Polymerisation nachgewiesen werden. Aus den rheologischen Messungen alleine konnte dies zunächst nicht eindeutig abgeleitet werden. Die Visualisierung hingegen stellt dieses Phänomen klar heraus.

Octadecyltrichlorssilan polymerisiert ohne Zusatz von Säuren. Die Hydrolysegeschwindigkeit der Chlorogruppe ist bei weitem höher als die der Methoxygruppe. Die macht sich auch bei der vergleichenden Analyse der Aufnahmen während der Kompression stark bemerkbar. Hier sind deutlich vernetzte Strukturen zu erkennen.

Einfluss auf die Polymerisation nimmt auch die Länge der Alkylketten. Während die Trichlorsilane mit Alkylkettenlängen von 10 bzw. 12 Kohlenstoffatomen noch keine vernetzenden Eigenschaften aufwiesen, erscheinen die fraktalen Strukturen bei Varianten mit 14 bzw. 18 Kohlenstoffatomen eindeutig vernetzt. Die steht in guter Übereinstimmung mit rheologischen Daten, die jedoch an der Öl-Wasser-Grenzfläche aufgenommen worden sind.

Span, als ein Vertreter für physikalisch vernetzte Systeme, hingegen bildet keine „spektakuläre“ Netzwerkstruktur. Die einzelnen Verknüpfungspunkte haben lediglich eine geringe Lebensdauer, sodass die Visualisierung prägnanter Netzwerkstrukturen nicht möglich ist. Lediglich die Expansion des Filmes zeigt die Bildung eines interessanten Phänomens: es bildet sich eine Schaumstruktur aus, welche mit fortschreitendem Platzangebot immer größere Maschendurchmesser bekommt. Dass sich solch eine Schaumstruktur bei diesem System ausbilden

kann konnte in vorherigen Experimenten nie festgestellt werden. Rheologische Charakteristika und die Daten aus der Kompressionsisothermen stehen in guter Übereinstimmung.

Netzwerke aus ionischen Tensiden mit Zusatz von mehrwertigen Metallionen wurden abschließend im Rahmen der ultradünnen Netzwerke untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass solche Netzwerke fraktale Strukturen annehmen, wobei sich zunächst einzelne kleine Fragmente bilden, die dann untereinander wechselwirken. Entscheidend für diesen Prozess ist die Anzahl der Valenzen des Metallions. Die zeitaufgelöste Untersuchung der Bildung eines CTAB-Cer(IV)-Netzwerkes ergab, dass die erhaltenen Bilder sehr gut mit den rheologischen Daten korrelieren.

Im Zusammenhang mit der Einbindung aromatischer Gastmoleküle in verschiedene Wirte wurden zwei Varianten von molekularen Pinzetten und Klammern, welche im Arbeitskreis von Prof. Klärner im Institut für Organische Chemie der Universität Essen entwickelt und synthetisiert werden, mit Hilfe der Brewster-Winkel-Mikroskopie analysiert. Der Kompressionsisothermen ist zu entnehmen, dass die Klammervariante einen Platzbedarf von etwa 50 Å besitzt. Die untersuchte Pinzette hingegen nimmt lediglich etwa 30 Å pro Molekül ein. Aufgrund des strukturellen Aufbaus ist die Klammer in ihren Seitenarmen nicht so flexibel wie die Pinzette. Die sich am Ende befindenden Benzoleinheiten ragen in das Innere der Klammer hinein und verhindern sterisch somit eine Verringerung der Seitenwinkel.

Zudem ist festzuhalten, dass die Klammern an der Wasseroberfläche ungewöhnliche Strukturen ausbilden. Diese sind mit Wäscheklammern zu vergleichen. Diese bevorzugte Domänenbildung kann für die Anwendung als Wirt eine entscheidende Rolle spielen. Dazu sollten weitere Untersuchungen angestrebt werden, bei denen das Verhalten der Klammern nach Zusatz von Wirtmolekülen mikroskopisch analysiert wird. Im Rahmen eines SFB-Projektes sind diese Untersuchungen auch vorgesehen.

Ein weiterer wichtiger Unterschied zwischen der Klammervariante und der untersuchten Pinzette ist, dass die Pinzette optisch anisotrope Domänen ausbildet. Eine mögliche Ursache ist die Flexibilität der Seitenarme. In den verschiedenen Kompressionsstadien können die Winkel der Seitenarme variieren und dadurch den Anisotropieeffekt hervorrufen.

Au₅₅-Cluster mit Triphenylphosphinligand, welche im Institut für Anorganische Chemie unter Leitung von Prof. Schmid synthetisiert werden, sind unter dem Gesichtspunkt der Herstellung von übertragbaren Schichten mikroskopisch betrachtet worden. Dabei konnte beobachtet werden, dass die Cluster bereits nach dem Aufspreiten durch Selbstorganisation regelmäßig angeordnete Inseln bilden. Diese Beobachtung bedingte die Idee, diese wohlgeordneten Fragmente mit Hilfe von Polyorganosiloxannetzwerken einzupolymerisieren. Grundsätzlich ist dieses auch gelungen. In weiterführenden Studien sollten jedoch die Rahmenbedingungen, wie das Verhältnis von Monomerkonzentration zu Clusterkonzentration sowie der Einsatz des effektivsten Siloxanmonomers, genauer bestimmt werden. Da hier die Variationsmöglichkeiten besonders groß sind und somit es unter Umständen einer eigenen Promotionsarbeit bedarf ist auf weitergehende Studien im Rahmen dieser Arbeit verzichtet worden.

6 Anhang

BAM-Kalibrierung

Winkel α	52.7	52.8	52.9	53	53.1	53.2	53.3	53.4	53.5
Graustufen	239	162	115	75	54	74	113	165	241
Graustufen	234	158	112	70	54	73	113	160	235
Graustufen	228	151	110	68	53	69	109	153	230
Graustufen	210	145	105	64	51	63	104	143	229
Graustufen	209	139	102	61	50	60	103	135	220
Mittelwert	224	151	108.8	67.6	52.4	67.8	108.4	151.2	231

Graustufe	dazugehörige relative Intensität
224	1.108E-05
151	6.492E-06
108.8	3.112E-06
67.6	9.533E-07
52.4	3.404E-08
67.8	3.738E-07
108.4	1.992E-06
151.2	4.909E-06
231	9.143E-06

Zeitliche Auflösung der Bildung der CTAB/Cersulfatmembran

Zeit (s)	Graustufen	relative Intensitäten
300	87	1.754E-06
600	112	3.220E-06
900	96	2.276E-06
1200	98	2.394E-06
1500	180	7.234E-06
1800	131	4.342E-06
2100	187	7.647E-06
2400	193	8.001E-06
2700	210	9.004E-06
3000	212	9.122E-06
3300	222	9.712E-06
3600	226	9.949E-06
3900	224	9.830E-06
4200	228	1.007E-05
4500	222	9.712E-06
4800	226	9.949E-06
5100	225	9.890E-06
5400	230	1.008E-05
5700	224	9.830E-06
6000	226	9.949E-06
6300	225	9.890E-06
6600	224	9.830E-06
6900	226	9.949E-06
7200	228	1.007E-05
7500	227	1.001E-05

7 Verzeichnis der Variablen und Abkürzungen

A	mittlere Fläche pro Molekül
α	Winkel des reflektierten Strahls
b	Adsorptionskoeffizient
B	stoffspezifische Konstante
β	Winkel des gebrochenen Strahls
C	Konstante
c	Konzentration
d	Durchmesser der Moleküle
d	Schichtdicke
$\Delta \mu_0^{\text{ad}}$	chemisches Potential der Adsorption
ε	Dielektrizitätskonstante
E_e	elektrisches Feld des einfallenden Lichtstrahls
E_g	elektrisches Feld des gebrochenen Lichtstrahls
E_r	elektrisches Feld des reflektierten Lichtstrahls
F	Kraft
γ	Grenzflächenspannung
γ_{12}	Grenzflächenspannung Wasser/spreitende Flüssigkeit
γ	Deformation
γ_0	Deformationsamplitude
G^*	komplexer Schubmodul
G'	Speichermodul
G''	Verlustmodul
G	gasanalogen Zustand
Γ	Grenzflächenüberschuss
Γ_0	Sättigungskonzentration des monomolekularen Films
Γ_i	Oberflächenkonzentration der Monoschicht i
η	zweidimensionale Scherviskosität

$ \eta^* $	komplexe dynamische Viskosität
I	relative Reflektivität
I_0	Intensität des einfallenden Strahls
I_r	Intensität des reflektierten Strahls
φ	Phasenverschiebung
φ_a	Azimuthwinkel
K_0	Zugkraft des Plättchens in reinem Wasser
k_a	Geschwindigkeitskonstante der Adsorption
k_d	Geschwindigkeitskonstante der Desorption
K_F	Zugkraft
λ	Relaxationszeit
λ	Vakuumwellenlänge
LC	flüssig-kondensierter Zustand
LE	flüssig-expandierter Zustand
M	Drehmoment
μ'	zweidimensionaler Speichermodul
μ''	zweidimensionaler Verlustmodul
$\mu(t)$	zweidimensionaler Relaxationsmodul
n_1	Brechungsindex Medium 1
n_2	Brechungsindex Medium 2
n_i	Stoffmenge der Substanz i
p	Belegungswahrscheinlichkeit
p_c	Perkolationsschwelle
Π	Oberflächendruck
Π_s	Spreitungsdruck
Θ	Kontaktwinkel zwischen Flüssigkeit und Platte
R	allgemeine Gaskonstante
R_p	p-Komponente der Reflektionsmatrix
R_p^w	Reflektionskoeffizient bezogen auf reines Wasser

r_{xy}	Reflektionskoeffizient
r_a	äußerer Zylinderradius
r_i	innerer Zylinderradius
R^2	Korrelationskoeffizient
S	fest-kondensierter Zustand
σ	Oberflächenspannung
σ_0	Oberflächenspannung reines Wasser
σ_l	Oberflächenspannung spreitende Flüssigkeit
σ_F	Oberflächenspannung des mit der Monoschicht bedeckten Wassers
σ^*	resultierende Spannung
σ_0	Amplitudenwert der Spannung
T	Temperatur
U	Umfang der Platte
ν_t	Neigungswinkel
ϖ	Kreisfrequenz
AOT	Bis(2-ethylhexyl)-natriumsulfosuccinat
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
cmc	kritische Mizellbildungskonzentration
GS	Graustufen
ODTCIS	Octadecyltrichlorsilan
ODTMOS	Octadecyltrimethoxysilan

8 Literatur

- [1] B. Achenbach, M. Husmann, H. Rehage; in: Synthetic Versus Biological Networks, ed. B. T. Stokke, A. Elgsaeter, 2000, 444, John Wiley & Sons, Chichester, Weinheim
- [2] D. A. Edwards, H. Brenner; Interfacial Transport Processes and Rheology; 1991, Butterworth-Heinemann, Boston
- [3] A. K. Malhotra, D. T. Wasan; in: Thin Liquid Films, ed. I. B. Ivanov, 1988, 829, M. Dekker, New York, Basel
- [4] D. Stauffer, A. Aharony; Perkolationstheorie, 1995, VCH, Weinheim
- [5] U. Simon, G. Schön, G. Schmid; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1993, 32, 250
- [6] G. Schmid (ed); Clusters and Colloids – From Theorie to Application, 1994, VCH, Weinheim
- [7] U. Kreibitz, M. Vollmer; Optical Properties of Metal Clusters, 1995, Springer-Verlag, Berlin
- [8] G. Schmid, M. Bäumle, M. Geerkens, I. Heim, C. Osemann, T. Sawitowski; Chem. Soc. Rev. 1999, 28, 179
- [9] G. Schmid, M. Bäumle, I. Heim, F. Müller, M. Kröll, T. Sawitowski; J. Cluster Sci. 1999, 10, 223
- [10] H. Rehage; Zweidimensionale Netzwerke, Habilitation, 1988, Bayreuth
- [11] A. Burger; Ultradünne Polymernetzwerke und Mikrokapseln als Modellsysteme, Dissertation, 1994, Bayreuth
- [12] H. Hoffmann, W. Ulbricht; Chemie in unserer Zeit 1995, 2, 76
- [13] J. Falbe, M. Regnitz (ed); CD Römpp Chemie Lexikon 1995, Thiemeverlag, Stuttgart, New York
- [14] H. D. Dörfler; Grenzflächen und Kolloidchemie 1994, VCH, Weinheim

- [15] <http://www.nima.co.uk./gifs/troggan.gif>
- [16] G. Brezesinski, H.-J. Mögel; Grenzflächen und Kolloide 1993, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Oxford, Berlin
- [17] C. Weser; GIT 1980, 24, 642 und 734
- [18] C. M. Knobler, R. C. Desai; Ann. Rev. Phys. Chem 1992, 43, 207
- [19] H. Lange, P. Jeschke; in: Nonionic Surfactants – Physical Chemistry, ed. M. J. Schick 1988, 4, M. Dekker, New York, Basel
- [20] H. Möhwald; Ann. Rev. Phys. Chem 1990, 41, 441
- [21] R. Brdicka; Grundlagen der physikalischen Chemie 1988, VEB Verlag der Wissenschaft, Berlin
- [22] S. Gatt, Y. Barenholz; US Patent 5244574, 1993
- [23] J. Hotz, W. Meier; Langmuir 1998, 14, 1031
- [24] J. Hotz, W. Meier; Adv. Mat. 1998, 10, 1387
- [25] H. Rehage, B. Achenbach, A. Kaplan; Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 1997, 101, 1683
- [26] H. Rehage, B. Achenbach, M. Geest, H. W. Siesler; Colloid Polym. Sci. 2001, 279, 597
- [27] A. Malmeisters, V. Tamusz; Mechanik der Polymerwerkstoffe 1977, Akademie Verlag, Berlin
- [28] G. V. Vinogradov, A. Y. Malkin; Rheology of Polymers, Springer Verlag, Berlin
- [29] F. Rodriguez; Principles of Polymer Systems 1989, Hemisphere Publishing Corporation, New York
- [30] V. Eisele; Introduction of Polymer Physics, Springer Verlag, Berlin
- [31] W. M. Kulicke; Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen 1986, Hüthig & Wepf Verlag, Basel

- [32] D. Hönig, D. Möbius; J. Phys. Chem. 1991, 95, 4590
- [33] D. Hönig; Molekular organisierte Filme: laterale Struktur und optische Eigenschaften, Dissertation 1994, Göttingen
- [34] S. Hénon, J. Meunier, Rev. Sci. Instrum. 1991, 62, 936
- [35] S. Uredat; Brewsterwinkelmikroskopie an Öl/Wasser-Grenzflächen, Dissertation 1998, Berlin
- [36] S. Uredat, G.H. Findenegg; Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp. 1998, 142, 323
- [37] C. Gerthsen, H. O. Kneser, H. Vogel; Physik 16. Auflage 1992, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York
- [38] D. Brewster; Philos. Trans. Roy. Soc. London 1815, 105, 125
- [39] E. Teer, C.M. Knobler, C. Lautz, S. Wurlitzer, J. Kildae, T.H. Fischer; J. Chem. Phys. 1997, 106, 1913
- [40] V. Melzer, D. Vollhardt, G. Brezesinski, H. Möhwald; Thin Solid Films 1998, 329, 857
- [41] T. Maruyama, J. Lauger, G.G. Fuller, C.W. Frank, C.R. Robertson; Langmuir 1998, 14, 1836
- [42] H. Tanaka, T. Akatsuka, T. Ohe, Y. Ogoma, K. Abe, Y. Kondo; Polym. Adv. Technol. 1998, 9, 150
- [43] R. Wüstneck, J. Reiche, S. Foster; Thin Solid Films 1997, 307, 100
- [44] D. Vollhardt; Adv. Colloid Interface Sci. 1999, 79, 19
- [45] R. M. A. Azzam; Ellipsometry and Polarized Light 1. Auflage 1992, North-Holland, Amsterdam
- [46] M. N. G. de Mul, J. A. Mann ; Langmuir 1998, 14, 2455
- [47] G. A. Overbeck, D. Hönig, L. Wolthaus, M. Gnade, D. Möbius; Thin Solid Films 1994, 242, 26

- [48] G. A. Overbeck, D. Hönig, D. Möbius; *Thin Solid Films* 1994, 242, 213
- [49] G. Weidemann, U. Gehlert, D. Vollhardt; *Langmuir* 1995, 11, 864
- [50] P. G. de Gennes; *Scaling Concepts in Polymer Physics* 1979, Cornell University Press, Ithaca, New York
- [51] D. Stauffer, A. Coniglio, M. Adam; *Adv. Poly. Sci* 1982, 44, 105
- [52] D. Stauffer; *Introduction to Percolation Theory* 1985, Taylor & Francis, London, Philadelphia
- [53] D. Stauffer, A. Aharony; *Perkolationstheorie* 1995, VCH, Weinheim
- [54] C. J. Brinker, G. W. Scherer; *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* 1991, Academic Press, San Diego
- [55] J. Sjöblom, G. Stakkestad, H. Ebelhoft; *Langmuir* 1995, 11, 2652
- [56] M. Husmann; *Polyorganosiloxan-Filme zwischen fluiden Phasen: Rheologisches Verhalten von ultradünnen Membranen, Mikrokapseln und Kapselsuspensionen* 2001, Dissertation, Essen
- [57] S. R. Wassermann, G. M. Whitesides, M. Tidswell, B. M. Ocko, P. S. Pershan, J. D. Axe; *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 5852
- [58] A. Ulman; *Adv. Mater.* 1990, 2, 573
- [59] M. Geest; *Rheologische Untersuchungen an zweidimensionalen Tensidfilmen* 1994, Diplomarbeit, Essen
- [60] A. Kaplan; *Physikalisch-chemische Untersuchungen von definierten Mikrokapseln* 1994, Diplomarbeit, Essen
- [61] M. Kamieth, U. Burkert, P.S. Corbin., S.J Dell, S.C. Zimmermann, F.-G. Klärner; *Eur. J. Org. Chem.* 1999, 2741
- [62] F.-G. Klärner, J. Benkhoff, R. Boese, U. Burkert, M. Kamieth, U. Naatz, *Angew. Chem.* 1996, 108, 1195

- [63] F.-G. Klärner, U. Burkert, M. Kamieth, R. Boese, J. Benet-Buchholz; Chem. Eur. J. 1999, 5, 1700
- [64] F.-G. Klärner, J. Panditzky, D. Preda, L.T. Scott; J. Mol. Model 2000, 6, 318
- [65] G. Schmid; Chem. Rev. 1994, 92, 1709
- [66] M.T. Reetz, W. Heibig, S.A. Quaiser, U. Stimming, N. Breuner, R. Vogel; Science 1995, 267, 367
- [67] S. Peschel, G. Schmid; Angew. Chem. 1995, 13/14, 107
- [68] R.P. Andres, J.D. Bielefeld, J.I. Henderson, D.B. Janes, V.R. Kolagunta, C.P. Cubiak, W.J. Mahoney, R.G. Osifchin; Science 1996, 273, 1690
- [69] L.F. Chi, M. Hartig, T. Drechsler, Th. Schwaak, C. Seidel, H. Fuchs, Appl. Phys. A 1998, 66, 187
- [70] G. Schmid; Inorg. Synth. 1990, 7, 214
- [71] L. F. Chi, S. Rakers, M. Hartig, H. Fuchs, G. Schmid; Thin Solid Films 1998, 327-329, 520
- [72] L. F. Chi, S. Rakers, M. Hartig, M. Gleiche, H. Fuchs, G. Schmid; Colloids and Surfaces A 2000, 171, 241
- [73] M. Linden, J.P. Slotte, J.B. Rosenholm, Langmuir 1996, 12, 4449
- [74] J. Sjöblom, H. Ebelhoft, J. Dispersion Sci. Technol. 1994, 15, 21

LEBENS LAUF

Persönliche Daten

Barbara Achenbach
Karmelitenweg 7
45307 Essen
Tel.: 0201/55 87 636
E-Mail: Barbara.Achenbach@web.de

geboren am 10.05.1966 in Velbert
ledig, keine Kinder, deutsche Staatsangehörigkeit

Schulbildung

08/1972 – 05/1985

Grundschule und städt. Gymnasium,
Hattingen

Abschluss: Abitur

Berufsbildung

08/1985 – 07/1987

Städt. Gewerbl. Berufsfachschule für
Technische Assistenten, Bochum,
Fachrichtung Chemie

**Abschluss: staatl. gepr. Chemisch-
technische Assistentin**

Studium

10/1987 – 07/1995

Universität-Gesamthochschule Essen,
Fachbereich Chemie

Abschluss: Diplom-Chemikerin

02/1996 – 01/2001

08/2001 – 08/2002

Promotion am Institut für Physikalische
Chemie unter Prof. Dr. H. Rehage,
Thema: Untersuchung ultradünner Filme
mit Hilfe der Brewster-Winkel-Mikroskopie

Praktische Tätigkeiten

10/1994 – 12/1994

04/1995 – 11/1995

Studentische Hilfskraft am Institut für
Umweltanalytik der
Universität/Gesamthochschule Essen

12/1995 – 01/1996

Praktikum im analytischen Labor der
Eisengießerei A. Küpper, Heiligenhaus

02/1996 – 01/2001

08/2001 – 08/2002

Wissenschaftliche Mitarbeiterin am
Institut für Physikalische Chemie, Leitung:
Prof. Dr. H. Rehage

Publikationen

- ❖ H. Rehage, B. Achenbach, F.-G. Klaerner

Ultrathin Cross-Linked Networks at the Interface between Oil and Water: Structure, Properties and Preperative Perspectives

Langmuir **2002** 18, 7115-7119

- ❖ H. Rehage, B. Achenbach, M. Geest, H.W. Siesler

Ultrathin dynamic networks formed by the surfactant SPAN 65 at the air-water and oil-water interface

Colloid Polym Sci **2001** 279, 597-606

- ❖ B. Achenbach, M. Husmann, H. Rehage

Rheological Properties of Ultrathin Crosslinked Membranes at the Interface between Oil and Water in

Transportmechanisms across Fluid Interfaces G. Kreysa (ed.), Wiley-VCH, Weinheim, New York, **2000** 136-158

❖

❖

- ❖
- ❖ M. Husmann, B. Achenbach, H. Rehage
Ultrathin Cross-Linked Networks at Interfaces between Fluids: Structure, Properties and Preparative Prospectives in
Synthetic Versus Biological Networks, B.T. Stokke, A. Elgsaeter (eds.), John Wiley & Sons, **1999** 444-459
- ❖ H. Rehage, B. Achenbach, A. Kaplan
Synthesis, Structure and Properties of Coagulated Ultrathin Membranes *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1997** 101, 1683-1685

Präsentationen

- | | |
|------------|---|
| 05.09.1996 | „Brewster-Winkel-Mikroskopie“ Mitarbeiter-Workshop des DFG in München |
| 07.01.1998 | „Brewster-Winkel-Mikroskopie“ Neujahrskolloquium der Universität Essen |
| 15.09.1998 | „Rheologie und Brewsterwinkelmikroskopie ultradünner Netzwerke an fluiden Phasengrenzen“ Mitarbeiter-Workshop des DFG in Kaiserslautern |
| 04.04.2000 | „Untersuchung ultradünner Filme mit Hilfe der Brewster-Winkel-Mikroskopie“ GDCH Vortragstagung in Würzburg |