



MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT



JOHANNES GUTENBERG
UNIVERSITÄT MAINZ

Diplomarbeit

ZWEIDIMENSIONALE KRISTALLISATION VON FUNKTIONELLEN KOLLOIDEN

Zur Erlangung des akademischen Grades einer

„Diplom Chemikerin“

Im Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften

der Johannes Gutenberg Universität Mainz

von

Karina Bley

Dekan: Prof. Dr. Wolfgang Hofmeister

Erstgutachter: Prof. Dr. Katharina Landfester

Abgabetermin: 08.05.2012

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus Veröffentlichungen oder anderen Quellen entnommen sind, wurden als solche eindeutig kenntlich gemacht. Die Arbeit ist in gleicher oder ähnlicher Form noch nicht veröffentlicht und noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegt worden.

Mir ist bekannt, dass Verstöße gegen diese Anforderungen zur Bewertung der Arbeit mit der Note „nicht ausreichend“ führen sowie die Nichterteilung des angestrebten Leistungsnachweises zur Folge haben.

Mainz, den

Datum

Unterschrift

Inhalt

1.	Einleitung.....	5
2.	Motivation.....	7
3.	Theoretische Grundlagen.....	9
3.1	Synthese von polymeren Kolloid-Partikeln.....	9
3.1.1	Emulsionspolymerisation.....	9
3.1.2	Miniemulsionspolymerisation.....	11
3.1.3	Saat-Polymerisation.....	13
3.2	Wechselwirkungen zwischen Kolloiden und Kolloidstabilität.....	15
3.2.1	VAN DER WAALS-Kräfte.....	15
3.2.2	Elektrostatische Wechselwirkungen.....	17
3.2.3	DLVO-Theorie.....	19
3.2.4	Dipolwechselwirkungen.....	21
3.2.5	Kapillarkräfte.....	22
3.3	2D-Kristallisation von Kolloiden.....	24
3.3.1	Dichtest- und nicht-dichtest-gepackte Monolagen.....	26
3.3.2	Der Begriff der Perkolation.....	28
3.3.3	Binäre Monolagen.....	29
3.4	Funktionelle Kolloide mit integriertem photoschaltbarem FRET-System	30
4.	Charakterisierungsmethoden.....	33
4.1	Dynamische Lichtstreuung.....	33
4.2	Rasterelektronenmikroskopie.....	36
4.3	LANGMUIR-Trog.....	38
4.4	BREWSTER-Winkel-Mikroskopie.....	43
5.	Auswertung und Diskussion.....	46

5.1	Nicht-dichtest gepackte Monolagen durch Perkolation	46
5.1.1	Einfluss der Auftragungsmethode	47
5.1.2	Untersuchung des Anordnungsprozesses mit Hilfe der BREWSTER-Winkel-Mikroskopie	57
5.1.2.1	Reproduktion der Oberflächenisothermen	57
5.1.2.2	Ergebnisse zur BREWSTER-Winkel-Mikroskopie	59
5.1.2.3	Fazit zur BREWSTER-Winkel-Mikroskopie	64
5.1.3	Der Einfluss kurzketziger Copolymere auf den Anordnungsprozess	66
5.1.4	Einfluss des Hilfsspreitmittels	76
5.1.5	Einfluss der Kompressionsgeschwindigkeit	79
5.1.6	Relaxationsverhalten an der Grenzfläche	80
5.1.7	Fazit zur Perkolation	83
5.2	Binäre Monolagen	85
5.3	Nachweis der Photoschaltbarkeit der Kolloide mit integriertem FRET- System	88
5.3.1	Untersuchung der optischen Eigenschaften des Photochroms (CMTE)	89
5.3.2	Untersuchung der Photoschaltbarkeit des Fluoreszenzfarbstoffs PMI im FRET-System	92
5.3.3	Einfluss der Bestrahlungsdauer und Menge an eingesetztem CMTE	94
5.3.4	Relaxationsverhalten	97
5.3.5	Anordnung der Partikel zu Monolagen	103
5.3.6	Fazit zu den Partikeln mit integriertem photoschaltbarem FRET- System	106
6.	Experimenteller Teil	108

6.1	Miniemulsionspolymerisation	108
6.2	Tensid-freie Emulsionspolymerisation	108
6.3	Saat-Polymerisation	109
6.4	Radikalische Lösungspolymerisation	110
6.5	Vorbehandlung der zu beschichtenden Substrate	110
6.6	LANGMUIR-Trog.....	111
6.7	BREWSTER-Winkel-Mikroskopie.....	111
6.8	Verwendete Materialien	112
6.9	Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie	112
6.10	PCD-Messungen	112
7.	Zusammenfassung.....	113
8.	Ausblick und Kritik.....	115
9.	Danksagung.....	117
10.	Literatur- und Quellenverzeichnis	118
11.	Abkürzungsverzeichnis	121
12.	Abbildungsverzeichnis	122
13.	Tabellenverzeichnis.....	127
14.	Anhang.....	129

1. Einleitung

Sich selbst anordnende Partikel mit innerer und äußerer Funktionalität im Nanometerbereich - das hätte man sich vor noch gar nicht allzu langer Zeit nicht träumen lassen. Die makroskopische Welt bestimmte das Denken und Handeln bis vor ca. 50 Jahren. Dass eines Tages jedoch gerade die kleinen „Zwerge“ [*nano* von altgriechisch „nannos“] ganz groß werden würden, hätte wohl niemand vermutet. Die Welt der Nanopartikel hat in den letzten Jahren immer mehr Einfluss auf die Forschung genommen und weitet sich auch stetig auf unser tägliches Leben aus. Wer hat nicht schon einmal bei der Autowäsche eine „Nanoversiegelung“ erhalten, bei welcher der Lack nicht nur unempfindlicher gegenüber Verunreinigungen wird und deutlich frischer aussieht, sondern zudem auch Regentropfen einfach abperlen lässt? Metalloberflächen oder Textilien können dank der Nanotechnologie und der Nanobeschichtung heute unempfindlicher, schlag- und kratzfester gegenüber äußeren Einflüssen gestaltet werden. Mittlerweile gibt es Deo-Sprays mit Nanopartikeln aus Silber, welche antibakteriell direkt auf der Haut wirken sollen. Mit Nanobeschichtungen versehene medizinische Implantate, Zahnfüllungen, selbstheilende oder sich selbst reinigende Oberflächen, wie man es von dem sogenannten Lotuseffekt her kennt, bei welchem durch superhydrophobe Wechselwirkungen Wassertropfen einfach nur von der Oberfläche abperlen und den dabei anhaftenden Schmutz mit sich tragen - dies sind nur ein paar Beispiele für die große Vielseitigkeit, welche sich durch Modifizierung und Beschichtung von Oberflächen durch die Nanotechnologie ergeben. ^[1]

Das wohl bekannteste Beispiel für die „Verkleinerung“ von Systemen findet man in der Computerindustrie bzw. Halbleiter- und Optoelektronik. Seit der Erfindung des Computers Mitte des 20. Jahrhunderts wurden die gebauten Maschinen immer kleiner und komplexer. Nach dem MOOREschen Gesetz verdoppelt sich annähernd alle zwei Jahre die Leistungsfähigkeit von Computerchips, das heißt die Anzahl der Transistoren pro Flächeneinheit unter ständiger Abnahme ihrer Herstellungskosten und unter gleichzeitiger Zunahme der Komplexität der integrierten Schaltkreise. ^[2] Heute werden diese Chips vor allem durch nanolithographische Methoden hergestellt und liegen mittlerweile in Größenbereichen um ca. 30 nm. Nanolithographische Anwendung können sich auch aus der zweidimensionalen (2D) -Kristallisation von Kolloiden an der Wasser-Luft-Grenzfläche ergeben, indem man die sich ausbildenden Strukturen der Kolloidpartikel gewissermaßen als

Vorlagen oder Masken für die Herstellung von komplizierteren Oberflächenmustern verwendet.^[3-6] Durch den Selbstanordnungsprozess von Kolloiden an der Grenzfläche könnten vielleicht neue Strukturen und Anordnungsmöglichkeiten offenbart werden, welche die Computerindustrie noch einmal einen Schritt weiter bringen könnte. Es ist daher von Interesse, ein sich selbstanordnendes Netzwerk aus Nanodrähten ganz einfach und kostengünstig herzustellen.

Nur leider ist es längst nicht so einfach, wie es sich anhört. Allzu oft sind die Abläufe und Prozesse, die auch die Natur so selbstverständlich ausführt, meist wesentlich komplizierter als sie auf den ersten Blick erscheinen. Die an der Grenzfläche wirkenden Kräfte sind bis heute noch immer nicht vollständig erforscht, wodurch der Anordnungsprozess nichts an seiner Komplexität verliert. Dadurch kann das System und der Kristallisationsprozess nicht gezielt beeinflusst werden, weshalb kompliziertere Strukturen bisher eher selten reproduzierbar sind und wenig verstandene Zufallsentdeckungen bleiben. Das macht es so wichtig, die Prozesse an der Grenzfläche und deren Beeinflussung besser zu verstehen.

Es ergibt sich wiederum eine Vielzahl an Möglichkeiten für einzusetzende Materialien, Größenordnungen von sich selbst kontrolliert anordnenden Systemen und natürlich auch Funktionalitäten, sowohl auf der Partikeloberfläche als auch im Inneren, wodurch diese durch die Anordnung adressierbar werden, was beispielsweise in der Optoelektronik Anwendung finden könnte. Heute werden vor allem immer leistungsstärkere, schnellere und unempfindlichere Systeme im Hinblick auf optische Datenspeicherung gesucht. In der heutigen Zeit ist es normal, eine CD oder DVD zu besitzen, welche ebenfalls zu den optischen Datenträgern zählt. Die Vertiefungen auf der Oberfläche der Disk werden über einen Laser gelesen, wobei die enthaltenen Daten aufgrund der unterschiedlichen Reflexionsvermögen ausgewertet werden.^[7] Die Reversibilität bezüglich der Wiederbeschreibbarkeit ist jedoch sehr begrenzt. Wesentlich einfacher und effizienter wäre es, ein System zu entwickeln, bei welchem man durch Licht, wie beispielsweise einem Laser, eine Information übertragen könnte, um diese ebenfalls durch Lichtwechselwirkung wieder lesbar zu machen, ohne das verwendete Speichermedium dadurch zu zerstören. Sicherlich entspricht dies im Moment noch einer Vision, an welcher allerdings stetig weiter geforscht und entwickelt wird.

2. Motivation

Als PIERANSKI im Jahre 1980 zum ersten Mal von sich selbst anordnenden Kolloiden aus Polystyrol an der Wasser-Luft-Grenzfläche berichtete, öffnete er damit eine neue Tür und gab den Anstoß für weitreichende Untersuchungen auf dem Gebiet der 2D-Kristallisation.^[8] Durch die Präsenz von geladenen Oberflächengruppen auf den Kolloidpartikeln und dem immer währenden Gleichgewicht zwischen anziehenden und abstoßenden Kräften, können die Gleichgewichtsabstände der Partikel zueinander eingestellt und somit großflächig hochgeordnete Strukturen erzeugt werden. Die dabei am häufigsten auftretende und gleichzeitig auch energetisch günstigste Anordnung entspricht einer hexagonal dichtesten Packung. Mit Hilfe der Selbstanordnung von Kolloiden an der Wasser-Luft-Grenzfläche lassen sich mittlerweile gezielt auch kompliziertere Strukturen als die klassischen hexagonalen Anordnungen erzeugen. Heute können nicht-dichtest gepackte Monolagen über verschiedene Methoden mit einstellbarem Partikelabstand hergestellt werden (Kapitel 3.3.1, Seite 26). Auch binäre Monolagen lassen sich aus verschieden großen Partikeln ganz einfach und schnell anordnen.^[9-11] Doch schwer zugänglich bleiben bis heute quadratische Anordnungen und Fadenstrukturen, welche in dieser Arbeit unter dem Begriff der Perkolation eingeführt werden sollen (siehe Kapitel 3.3.2 Seite 28).

Doch nicht nur äußerlich funktionalisierte Kolloid-Partikel liegen im Interesse der heutigen Forschung. Beispielsweise im Bereich der Humanmedizin werden immer neue Möglichkeiten gesucht, die Medikamente direkt zu den kranken Organen zu schleusen, ohne dass der Wirkstoff im Blutkreislauf mehr oder weniger verloren geht und damit nicht seine volle Wirkung entfalten kann. Durch Einkapselung dieser Wirkstoffe in Nanokapseln können mittlerweile viele Medikamente besser und gezielter wirken, da sie auch zusätzlich mit äußeren funktionellen Gruppen versehen werden können, um nur mit den kranken Zellen in Wechselwirkung zu treten. Doch nicht nur Medikamentenwirkstoffe lassen sich in Nanopartikel einbringen. Auch die Adressierung von Nanopartikeln durch Einkapselung von Farbstoffen stellt heute kein Problem mehr dar.^[12] Verbindet man dies mit den Anordnungsmöglichkeiten, die es heute gibt, wie beispielsweise dicht gepackte Monolagen durch Komprimierung an der Grenzfläche eines LANGMUIR-Trogs, ergeben sich wiederum eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten beispielsweise für die Solarzellenforschung oder die Optoelektronik.

Ziel dieser Diplomarbeit sollte unter anderem sein, den Kristallisationsprozess bzw. den Selbstanordnungsprozess von carboxylfunktionalisierten Kolloiden an der Wasser-Luft-Grenzfläche näher zu untersuchen. Die hierbei auftretenden Phänomene, gerade das Auftreten der nicht-dichtest gepackten, schnurartigen oder quadratischen Strukturen, sollten möglichst quantitativ beschrieben und unter bestimmten Bedingungen mit verschiedenen Techniken untersucht werden. Außerdem sollten Kolloide mit integriertem photoschaltbarem FRET-System (FÖRSTER-Resonanz-Energie-Transfer) hergestellt und hinsichtlich ihrer Photoschaltungseigenschaften durch verschiedene Bestrahlungsexperimente mit Hilfe der Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie analysiert werden. Des Weiteren sollen diese Partikel ebenfalls zu bisher in der Literatur noch nicht beschriebenen funktionellen photoschaltbaren Monolagen an der Wasser-Luft-Grenzfläche angeordnet werden.

Zunächst wird in dieser Arbeit im theoretischen Teil auf die Herstellungsmethoden der Kolloid-Partikel näher eingegangen (Kapitel 3.1, Seite 9). Des Weiteren erfolgt ein Überblick über die zwischen den Partikeln wirkenden Kräfte und den auftretenden Kräften an der Grenzfläche (Kapitel 3.2, Seite 15). Außerdem wird in einem weiteren Abschnitt auf die innere Funktionalisierung der Kolloide mit einem integriertem FRET-System eingegangen und der Begriff näher erläutert (Kapitel 3.4, Seite 30). Anschließend erfolgt eine kurze Zusammenstellung der verwendeten Charakterisierungsmethoden (Kapitel 4, Seite 33), woraufhin die Auswertung und Präsentation der erzielten Resultate zu den jeweiligen Themengebieten erfolgt (Kapitel 5, Seite 46).

3. Theoretische Grundlagen

3.1 Synthese von polymeren Kolloid-Partikeln

Alle während dieser Diplomarbeit hergestellten Kolloid-Dispersionen wurden mit Hilfe der Tensid-freien Emulsionspolymerisation, Miniemulsionspolymerisation und der Saat-Polymerisation hergestellt, weshalb in den folgenden Kapiteln näher auf die ablaufenden Prozesse während der Polymerisation und Eigenheiten dieser Heterophasensysteme eingegangen werden soll.

3.1.1 Emulsionspolymerisation

Die klassische Emulsionspolymerisation, welche vielfach dokumentiert und untersucht wurde, wird heute dazu verwendet, beispielsweise Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat oder Polyacrylate in großem industriellen Maßstab herzustellen und kann in normale und inverse Emulsionspolymerisation unterteilt werden.^[13] Das verwendete System einer normalen Emulsionspolymerisation besteht im Wesentlichen aus einer wässrigen kontinuierlichen Phase, einem wasserlöslichen Initiator, einem Monomer mit geringer, aber endlicher Wasserlöslichkeit, da es während der Polymerisation durch die kontinuierliche Phase diffundieren muss, und einem Tensid als Emulgator, z.B. Natriumdodecylsulfat (SDS). Durch grobes Rühren werden zunächst makroskopische Monomertröpfchen (M) erzeugt und das in der kontinuierlichen Phase enthaltene Tensid bildet oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC) Mizellen aus. Dabei zeigen die polare Kopfgruppe des Amphiphils in die wässrige Phase und die hydrophoben langen Alkylketten ins Innere der Mizelle. Durch Erhitzen zerfällt der eingesetzte Initiator in der wässrigen Phase in Radikale ($I\cdot$) und bildet Oligoradikale mit dem gelösten Monomer, welche in die Mizellen wandern. Da die Anzahl der Mizellen in der Emulsion um ein Vielfaches höher ist als die der vorhandenen Monomertröpfchen, findet rein statistisch die Polymerisation hauptsächlich in den Mizellen statt. Durch Diffusion des Monomers aus den umgebenden Monomertröpfchen in die Mizellen wird die Polymerisation aufrechterhalten, bis sämtliches Monomer verbraucht ist. Eine schematische Darstellung der Emulsionspolymerisation ist in der Abbildung 1 zu sehen. Bei der inversen Methode ist es der umgekehrte Fall, wobei die kontinuierliche Phase aus Öl oder anderen organischen Lösungsmitteln besteht und das verwendete Monomer

wasserlöslich sein sollte, wie es beispielsweise bei der Polymerisation von Acrylamid Anwendung findet.^[13]

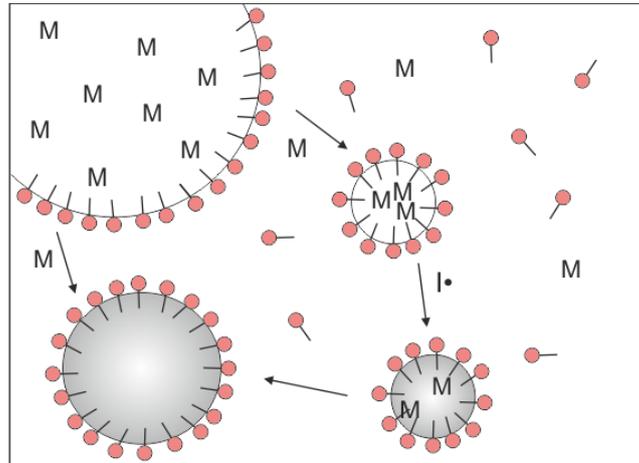


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Emulsionspolymerisation.

Die durch GOODWIN und OTTEWILL eingeführte Methode der tensidfreien Emulsionspolymerisation, welche schematisch in der Abbildung 2 dargestellt ist, verzichtet gänzlich auf den Einsatz von Emulgatoren. Vielmehr werden durch den Initiator oder durch Zugabe von polaren Monomeren, wie beispielsweise Acrylsäure oder Natriumstyrolsulfonat während der Reaktion *in situ* amphiphile und wasserlösliche Oligomere durch Copolymerisation erzeugt, welche die entstehenden Latexpartikel stabilisieren können. Durch zunehmendes Kettenwachstum werden immer hydrophobere Oligomere gebildet, welche sich zu kleinen Kugeln zusammenfügen, wenn sie eine kritische Länge erreicht haben und auf diese Weise Polymerisationskeime bilden. Weiteres Monomer diffundiert aus der Umgebung in den hydrophoben Teil des Polymerisationskerns und setzt dort die Polymerisation zu größeren Partikeln fort.^[14] Im Fall der carboxylierten Polystyrol-Kolloide, welche während dieser Arbeit hergestellt wurden, beruht die stabilisierende Wirkung der Dispersion auf der elektrostatischen Abstoßung der Carboxylgruppen und dem Einsatz von geladenem Initiator Ammoniumpersulfat (APS).

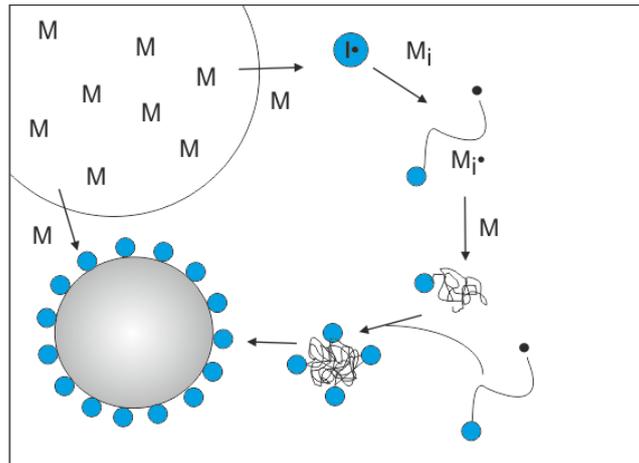


Abbildung 2: Schematische Darstellung der tensidfreien Emulsionspolymerisation.

3.1.2 Miniemulsionspolymerisation

Eine Miniemulsion stellt ein Heterophasensystem zweier nicht miteinander mischbarer Flüssigkeiten wie Öl und Wasser dar, wobei eine Phase in der anderen sehr fein verteilt vorliegt. Mit Hilfe von starken Scherkräften, beispielsweise durch Nutzung von Ultraschall und damit Kavitationsprozessen, werden Tropfen mit einer einheitlichen durchschnittlichen Größe von 50 bis 500 nm erzeugt. Ebenso wie bei Emulsionen kann auch bei Miniemulsionen nach direkter (Öl in Wasser) und indirekter Variante (Wasser in Öl) unterschieden werden.^[15, 16] Allerdings entspricht eine Emulsion keinem thermodynamisch stabilen System, weshalb nach einer gewissen Zeit die Tröpfchen zum einen der Koaleszenz (siehe Abbildung 3) aufgrund von Kollisionen zwischen den Tröpfchen und zum anderen der OSTWALD-Reifung (siehe Abbildung 4) unterliegen werden. Hierbei werden größere Tropfen auf Kosten kleinerer, aufgrund des höheren LAPLACE-Druckes im Inneren der kleineren Tröpfchen durch Diffusion von Molekülen der dispergierten Phase durch die kontinuierliche Phase gebildet. Der LAPLACE-Druck (p) kann hierbei mit Hilfe der Grenzflächenspannung (γ_{ll}) der beiden flüssigen Phasen mit dem Tropfenradius (R) über die YOUNG-LAPLACE-Gleichung (1) ausgedrückt werden:

$$p = \frac{\gamma_{ll}}{R} \quad (1)$$

Dabei erkennt man, dass der LAPLACE-Druck proportional zur Grenzflächenspannung und invers proportional zum Radius des Tropfens ist.

Um diese Prozesse zu verhindern, werden in der wässrigen Phase Tenside sowohl zur sterischen als auch zur elektrostatischen Stabilisierung der Tröpfchen, wie SDS sowie sogenannte Kostabilisatoren eingesetzt. Diese bestehen aus langkettigen Alkanen wie zum Beispiel Hexadekan und wirken als osmotisches Reagenz der OSTWALD-Reifung entgegen (siehe Abbildung 4, unten).

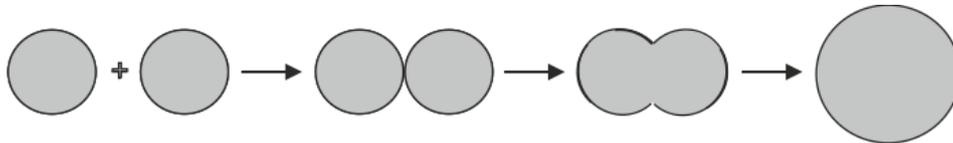


Abbildung 3: Koaleszenz von Flüssigkeitstropfen in einer Emulsion.

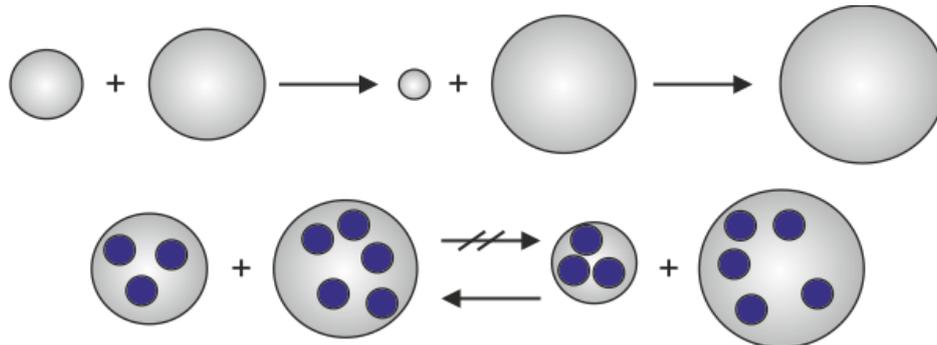


Abbildung 4: OSTWALD-Reifung von Emulsionströpfchen (oben) und verhinderte OSTWALD-Reifung durch Einsatz eines Kostabilisators (unten).

Wären die als dunkelblau markierten Kostabilisatoren nicht vorhanden, würde Material aus den kleineren Tröpfchen durch die kontinuierliche Phase in die größeren Tropfen diffundieren. Bei Anwesenheit dieser zusätzlichen Stabilisatoren würde sich durch Diffusion jedoch ein Konzentrationsungleichgewicht aufbauen, weshalb eine osmotische Druckdifferenz entstehen und zur Rückdiffusion von Material in die kleineren Tropfen führen würde. Demnach kann die OSTWALD-Reifung durch Einsatz solcher Kostabilisatoren unterdrückt werden.

Da deshalb das sogenannte Nanoreaktor-Konzept gilt, kann eine große Vielzahl an verschiedenen Molekülen im Inneren der durch Miniemulsionspolymerisation hergestellten Partikel verkapselt werden.^[17, 18] Demnach werden die gelösten Moleküle statistisch auf die stabilisierten Monomertröpfchen verteilt, da bei der Miniemulsionspolymerisation die Verhältnisse der Komponenten der dispersen Phase bei der Emulgierung und anschließender Reaktion idealerweise konstant bleiben.

Während dieser Diplomarbeit wurden beispielsweise Fluoreszenzfarbstoffe und entsprechende Akzeptormoleküle für ein photoschaltbares FRET-System verkapselt (siehe Kapitel 3.4, Seite 30). Des Weiteren können magnetische Partikel, pharmazeutische Wirkstoffe oder auch Metall-Komplexe in einen Nanopartikel eingeschlossen werden, was eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten erschließt.^[12] Ein weiterer Vorteil der Miniemulsion ist die große Variation an einsetzbaren Monomeren, da außer gering wasserlöslichen Monomeren bei der direkten Miniemulsion auch hydrophile Monomere mit Hilfe der indirekten Miniemulsion polymerisiert werden können. Selbst die Polymerisation von extrem hydrophoben Materialien wie beispielsweise hoch-fluorierten Verbindungen, welche normalerweise nicht mittels Emulsionspolymerisation hergestellt werden können, da die Initiierung in der wässrigen Phase nicht möglich ist, wird durch den Prozess der Miniemulsion zugänglich.

3.1.3 Saat-Polymerisation

Eine weitere Variante der Emulsionspolymerisation stellt die Saat-Polymerisation dar, welche in Gegenwart von Kolloiden als sogenannte Saat-Partikel durchgeführt wird. Mit Hilfe dieser Methode kann die gewünschte Größe der herzustellenden Nanopartikel gezielt über die zugegebene Menge an Monomer zur Saat-Dispersion eingestellt werden und man erhält sehr enge Größenverteilungen.^[19, 20]

In einem ersten Schritt wird der sogenannte „Saatlatex“, welcher aus einer Kolloid- bzw. Latex-Dispersion besteht, vorgelegt. Weiterhin wird das Monomer, welches auf die Saat-Partikel aufgebracht werden soll, sehr langsam zu der Dispersion hinzugegeben. Da die Saatpartikel nicht durch das zugegebene Monomer aufquellen dürfen, wird mit einer sehr geringen Konzentration an Monomer in der Dispersion gearbeitet. Durch diese an Monomer verarmte Umgebung werden die Sekundärnukleation und die sonst in Monomer-reichen Emulsionspolymerisationen auftretenden Terminierungsreaktionen durch Radikalübertragung auf das Monomer zurückgedrängt, wodurch insgesamt die Partikelwachstumsphase verlängert wird und eine einheitlichere Partikelgröße erzielt werden kann.^[21, 22] Die schematische Darstellung der möglichen Prozesse bei dieser Art der Emulsionspolymerisation ist in der Abbildung 5 zu sehen.

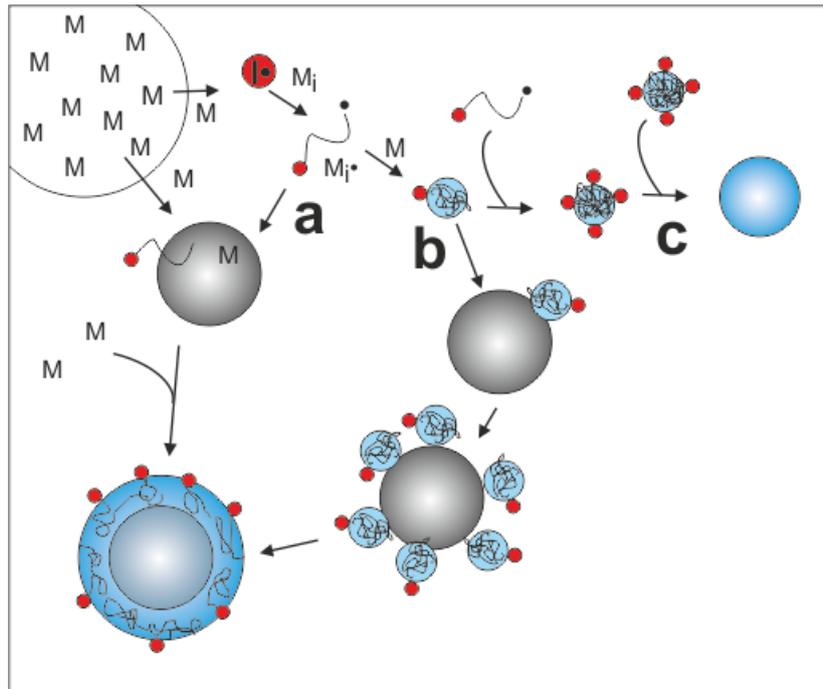


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Prozesse bei der Saat-Polymerisation.

Das nur in geringem Maße wasserlösliche Monomer (M) bildet bei Zugabe zur kontinuierlichen, wässrigen Phase genau wie bei der klassischen Emulsionspolymerisation kleine Tröpfchen aus. Der wasserlösliche Initiator (z. B. Ammoniumpersulfat) zerfällt unter Hitzeeinwirkung in Radikale ($I\cdot$) und bildet mit dem umgebendem gelösten Monomer Oligoradikale ($M_i\cdot$) aus. Diese können auf zwei unterschiedlichen Wegen die Polymerschale um die eingesetzten Saatpartikel ausbilden. Zum einen können sich die Oligoradikale an die Saat-Oberfläche anlagern und durch Nachdiffusion von Monomer wird mit der Zeit eine Schale aus Polymer um die Partikel ausgebildet (Abbildung 5, Weg a) Zum anderen kann es sein, dass sich ab einer kritischen Kettenlänge von $j_{cr} = 5$ Monomereinheiten die immer hydrophober werdenden Oligomerradikale zu kleinen „kritischen Keimen“ zusammen knäulen, um dann an den Saat-Kern angelagert zu werden.^[23, 24] Wiederholt sich dieser Vorgang und diffundiert mehr Monomer aus der Umgebung mit der Zeit zu den adsorbierten Oligoradikalen, bildet sich eine neue Polymerschicht auf den Saatpartikeln aus (Abbildung 5, Weg b). Eine unerwünschte Nebenreaktion stellt die Sekundärnukleation dar (Abbildung 5, Weg c). Hierbei lagern sich einzelne etwas größere Oligoradikalanordnungen zu einem Latexpartikel zusammen, wodurch letztlich die Partikelanzahl erhöht und eine bimodale Verteilung an Polymerpartikeln erzeugt wird. Außerdem können dadurch auch nicht geladene Partikel entstehen, welche sich gerade im Hinblick auf die 2D-Kristallisation und den Anordnungsprozess an der Wasser-Luft-Grenzfläche negativ auswirken könnten. Da bei

dieser Art der Polymerisation meist noch ein Emulgator zugesetzt wird, sollte auch auf dessen Konzentration geachtet werden. Diese sollte unterhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration liegen, da sonst, wie bereits bei der klassischen Emulsionspolymerisation beschrieben, die Oligoradikale in die Mizellen wandern und durch Diffusion an Monomer in diese Mizellen letztlich ein neuer Polymerisationskeim gebildet wird.

3.2 Wechselwirkungen zwischen Kolloiden und Kolloidstabilität

Die Stabilität von Kolloid-Dispersionen ist ein viel diskutiertes und sehr wichtiges Thema vor allem in der Farb- und Nahrungsmittelindustrie. Auch um die Anordnungs- und Kristallisationsvorgänge an Grenzflächen nachvollziehen zu können, sind die folgenden Betrachtungen von großer Wichtigkeit. Dabei wirken simultan verschiedene Kräfte auf viele Kolloid-Partikel, wodurch die Beschreibung der ablaufenden Prozesse sehr komplex ist. Diese Viel-Körper-Wechselwirkungen können häufig nur angenähert werden und die Beschreibungen beschränken sich meist auf Zwei-Körper-Wechselwirkungen. Dabei stehen sowohl anziehende VAN DER WAALS-Kräfte als auch repulsive sterische und elektrostatische Kräfte miteinander im Gleichgewicht. Dieses Wechselspiel der Kräfte wurde sowohl von DERYAGUIN und LANDAU als auch von VERWEY und OVERBEEK beschrieben und wird heute als DLVO-Theorie bezeichnet.^[25, 26] Zur Beschreibung der Anordnungsprozesse an der Wasser-Luft-Grenzfläche reichen diese Betrachtungen allerdings nicht aus. Durch Benetzungerscheinungen der Partikel an der Wasser-Luft-Grenzfläche müssen des Weiteren die auftretenden Dipolwechselwirkungen und Kapillarkräfte berücksichtigt werden, welche auch bei der Deponierung von Kolloidschichten auf Substrate eine große Rolle spielen. In den folgenden Abschnitten soll näher auf die zwischen den Kolloid-Partikeln wirkenden Kräfte eingegangen werden, um somit die Kolloid-Stabilität und den Kristallisationsprozess an der Grenzfläche besser verstehen zu können.

3.2.1 VAN DER WAALS-Kräfte

Unter dem Begriff der VAN DER WAALS-Kräfte werden alle auftretenden anziehenden Kräfte zusammengefasst, welche aufgrund von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen auftreten. Dabei kann es sich sowohl um Interaktionen zwischen permanenten Dipolen (KEESOM),

permanenten und induzierten Dipolen (DEBYE), und Wechselwirkungen zwischen induzierten Dipolen (LONDON) allein handeln.^[27, 28] Hervorgerufen werden die induzierten Dipole aufgrund von Fluktuationen der Elektronenwolken um die Atomkerne. Dabei induzieren diese Dipole weitere in ihrer unmittelbaren Umgebung, wodurch letztlich größere Bereiche miteinander in anziehende Wechselwirkung treten können.

Die VAN DER WAALS-Kräfte sind bereits aus dem LENNARD-JONES - Potential bekannt, welches das Potential zweier Teilchen in Abhängigkeit von deren Abstand darstellt. Sie beschreiben den anziehenden Teil des resultierenden Potentials und sind indirekt proportional zur sechsten Potenz des Teilchenabstandes (D):

$$V_{vdW} = V_{Keesom} + V_{Debye} + V_{London} = -\frac{C_{Keesom}}{D^6} - \frac{C_{Debye}}{D^6} - \frac{C_{London}}{D^6} = -\frac{C_D}{D^6} \quad (2)$$

Die Konstanten (C) zu den einzelnen attraktiven Potentialen beinhalten hierbei alle wichtigen Informationen wie die Dipolmomente (μ), Polarisierbarkeiten (α) und Ionisierungsenergien (I).

$$C_{Keesom} = \frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2 k_B T} \quad (3)$$

Hierbei entspricht k_B der Boltzmann Konstante, T der Temperatur und ϵ_0 der Permittivität im Vakuum:

$$C_{Debye} = \frac{\mu_1^2\alpha_2}{4\pi\epsilon_0} \quad (4)$$

Die Konstante α_2 entspricht dem sogenannten Polarisierbarkeitsvolumen des zweiten Moleküls, in welchem durch Molekül eins ein Dipol induziert wird:^[27]

$$C_{London} = \frac{3}{2}\alpha_1\alpha_2 \frac{I_1 I_2}{(I_1 + I_2)} \quad (5)$$

Die wirkenden Kräfte zwischen einzelnen Atomen oder Molekülen liegen normalerweise in einem Längenbereich bis ca. 1 nm.^[29] Im Zuge der LIFSHITZschen Theorie erfolgte die Betrachtung der VAN DER WAALS-Wechselwirkung auch zwischen makroskopischen Objekten durch Fluktuationen der erzeugten elektrischen Felder unter Einbeziehung der Eigenschaften

des sie umgebenden Mediums.^[30] Für zwei Kugeln gilt demnach für das Potential ($V_{Kugel-Kugel}(D)$) pro Flächeneinheit:

$$V_{Kugel-Kugel}(D) = -\frac{\pi^2 \rho_1 \rho_2 C_D}{6D^2} \cdot \frac{R_1 R_2}{(R_1 + R_2)} = \frac{A_H}{6D^2} \cdot \frac{R_1 R_2}{(R_1 + R_2)} \quad (6)$$

mit den Radien R_1 und R_2 der beiden wechselwirkenden Kugeln. Der Ausdruck:

$$A_H = \pi^2 \rho_1 \rho_2 C_D \quad (7)$$

wurde in obiger Gleichung (6) in der sogenannten HAMAKER-Konstante (A_H) zusammengefasst, welche die Wechselwirkung zwischen zwei unterschiedlichen Materialien beschreibt, und beinhaltet die aus dem Potential der Dipol-Dipol-Wechselwirkung bekannte Konstante C_D sowie die Anzahl der Atome pro Volumeneinheit (ρ) der beiden Kugeln, d.h. deren Dichte. Je nachdem, wie groß die Partikel sind und wie die Eigenschaften des sie umgebenden Dispersionsmittels aussehen, können diese Kräfte eine Reichweite von über hundert Nanometern aufweisen, da die einzelnen Atome miteinander in Wechselwirkung treten und sich die VAN DER WAALS-Kräfte dadurch aufsummieren.^[29]

3.2.2 Elektrostatische Wechselwirkungen

Im folgenden Abschnitt soll auf die Ausbildung einer elektrochemischen Doppelschicht durch Oberflächenladungen auf den Partikeln eingegangen und näher erläutert werden.

Direkt an der geladenen Oberfläche der Partikel befindet sich eine starre Schicht aus adsorbierten Gegenionen von der Dicke einer Teilchenlage, was als sogenannte HELMHOLTZ-Schicht bezeichnet wird. Dabei galt die Annahme von Ionen als Punktladungen, wobei die thermische Bewegung der Teilchen und Solvatationseffekte nicht berücksichtigt wurden. Das Oberflächenpotential (Ψ_0) nimmt hierbei mit zunehmendem Abstand (D) von der Partikeloberfläche linear ab. Nach der GOUY-CHAPMAN-Theorie existiert jedoch keine starre Schicht aus Gegenionen, sondern eine diffuse Schicht aufgrund der thermischen Bewegung der Ionen in der wässrigen Phase. Dabei nimmt das Oberflächenpotential exponentiell mit zunehmendem Abstand entsprechend einer POISSON-BOLTZMANN-Gleichung ab:

$$\Psi(D) = \Psi_0 \cdot \exp(-\kappa D) \quad (8)$$

Die BOLTZMANN-Verteilung beschreibt hierbei die Verteilung der Ionen in der diffusen Doppelschicht und somit die Ladungsdichte pro Volumeneinheit. Die Raumladungsdichte wird anschließend nach POISSON mit dem Potential verknüpft, und man erhält nach Linearisierung die Dicke der diffusen Doppelschicht, welche durch die DEBYE-Länge (λ_D) ausgedrückt wird (Gleichung 9).

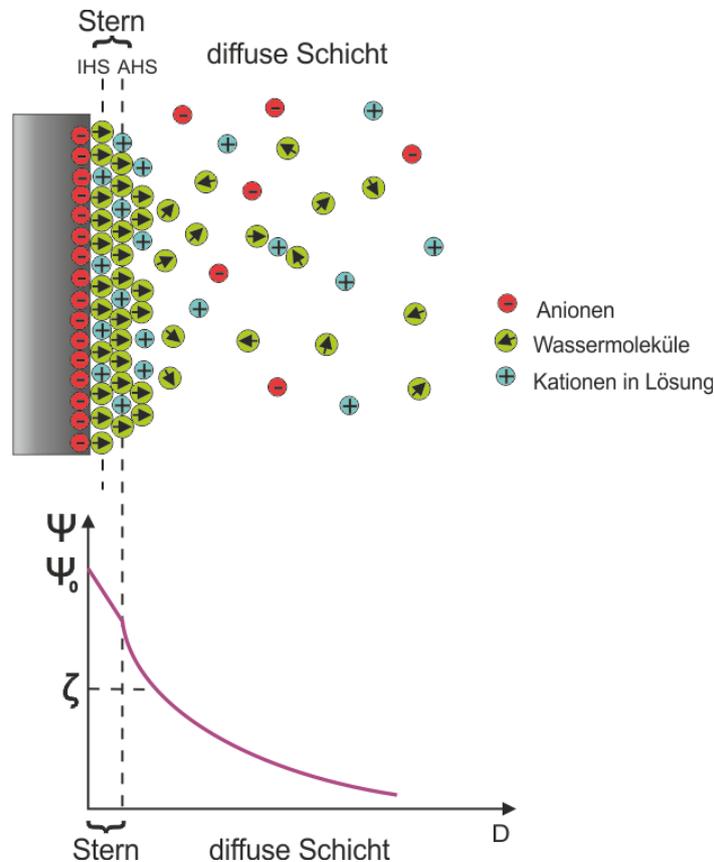


Abbildung 6: Die Ausbildung einer elektrochemischen Doppelschicht nach STERN-CHAPMAN-HELMHOLTZ (oben) und der Verlauf des zugehörigen Oberflächenpotentials $\Psi(D)$ (unten).

Dies gilt allerdings nur für sehr verdünnte Elektrolytlösungen mit einer Ionenkonzentration < 1 M und geringen Potentialdifferenzen von 25-80 mV. ^[29]

Die inverse DEBYE-Länge (κ), welche den Abfall des Potentials auf das 1/e-fache beschreibt, kann hierbei wie folgt ausgedrückt werden: ^[28]

$$\frac{1}{\lambda_D} = \kappa = \left(\frac{e^2 N_A \sum c_i Z_i^2}{\epsilon \epsilon_0 k_B T} \right)^{1/2} \quad (9)$$

Dabei stellen e die Elementarladung, N_A die AVOGADRO-Konstante, c_i die Konzentrationen der Ionenklasse i , Z die Ladungszahl und ϵ die dielektrische Konstante dar. Mit abnehmender

Ionenkonzentration und geringerer Wertigkeit der Ionen wird die DEBYE-Länge größer und damit die elektrostatische Repulsion erhöht.

STERN verknüpfte die beiden Theorien von HELMHOLTZ und CHAPMAN miteinander, wobei er sowohl die Ausbildung einer starren Schicht aus adsorbierten Gegenionen direkt auf der Partikeloberfläche, als auch das Vorhandensein einer diffusen Schicht mit zunehmendem Abstand vom Partikel berücksichtigte.^[31] Die zugehörige Potentialkurve ist ebenfalls Abbildung 6 zu entnehmen. Ebenso wie die geladenen Ionen können auch Solvensmoleküle mit großem Dipolmoment (grün), wie beispielsweise Wasser, auf der Partikeloberfläche adsorbieren, was eine Erweiterung der zuvor vorgestellten Theorien darstellt und von GRAHAM entwickelt wurde.^[29] Aus diesem Grund kann die HELMHOLTZ-Schicht noch weiter unterteilt werden in eine innere (IHS) und eine äußere Schicht (AHS). Charakteristisch für die innere Schicht ist die Adsorption von Wassermolekülen, deren Dipolmomente sich entsprechend des elektrischen Feldes der Partikeloberfläche ausgerichtet haben und Ionen, die nur teilweise oder gar nicht solvatisiert vorliegen. Die äußere HELMHOLTZ-Schicht wird durch vollständig solvatisierte Ionen gebildet, wodurch diese nicht direkt an die Partikeloberfläche gelangen können, aber dennoch stark mit ihr in Wechselwirkung treten. Bewegt sich der geladene Partikel durch die Dispersion, bleibt ein gewisser Teil der adsorbierten Ionen und Moleküle aufgrund von starken Wechselwirkungen auf der Oberfläche haften. Dadurch ergibt sich das sogenannte Zeta-Potential (ζ) an der Position, an welcher die elektrochemische Doppelschicht abgeschert werden kann, welches ebenfalls in Abbildung 6 dargestellt wurde und einen Ausdruck für die Ladungsdichte der Partikeloberfläche darstellt.

3.2.3 DLVO-Theorie

Die Gesamt-Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Partikeln ist laut DLVO-Theorie die Summe aus attraktiven VAN DER WAALS-Kräften und repulsiven elektrostatischen Kräften. Zusätzlich zu diesen bereits zuvor erläuterten Kräften muss zudem noch die sterische Repulsion beachtet werden, welche bei Annäherung zwischen zwei Partikeln auftritt und mit Hilfe der BORN-Abstoßung beschrieben werden kann. Kommen sich zwei Partikel näher, durchdringen sich ab einem bestimmten Abstand die den geladenen Partikel umgebenden Ionenwolken und es kommt zur Abstoßung bei gleichsinniger Ladung. Entspricht jedoch der Abstand zwischen den Kolloiden gerade dem Radius, steigt das Potential unendlich hoch an, da sich die harten Kugeln bzw. die Elektronenwolken der Atome nicht gegenseitig

durchdringen können. Das resultierende Gesamt-Potential kann folgendermaßen beschrieben werden:

$$V_{DLVO} = V_{vdW} + \Psi(D) + V_{Born} \quad (10)$$

Die Auftragung der einzelnen Potentiale und das resultierende Gesamtpotential (V_{DLVO}) ist Abbildung 7 zu entnehmen.

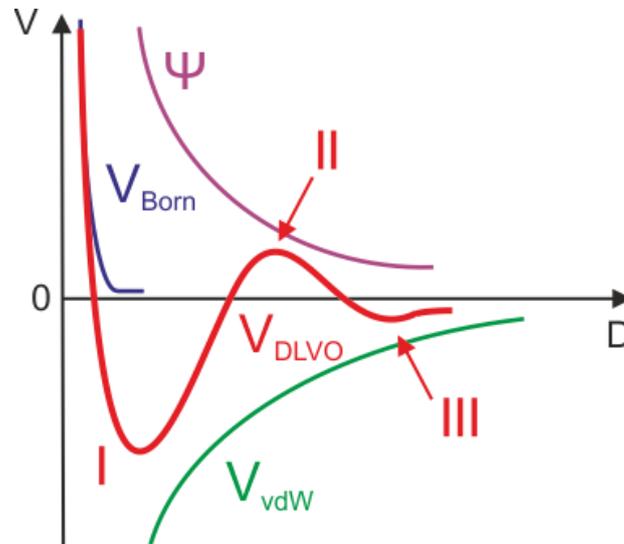


Abbildung 7: Resultierendes Gesamt-Wechselwirkungspotential nach der DLVO-Theorie.

Hierbei erkennt man bei kleineren Abständen ($D \rightarrow 0$) der Partikel ein erstes Minimum (I), welches aufgrund der attraktiven VAN DER WAALS-Kräfte auf die Partikel wirkt und für noch kleinere Abstände ins Unendliche ansteigt, was auf die BORN-Repulsion zurückzuführen ist. Partikel in diesem Bereich des Potentials aggregieren irreversibel miteinander, wodurch die Dispersion nicht mehr stabil ist und ausflockt. Aufgrund der elektrostatischen Abstoßung durch Ausbildung einer elektrochemischen Doppelschicht ergibt sich eine Energie-Barriere für etwas größere Abstände, was als Maximum (II) in der obigen Potentialkurve zu erkennen ist, da sich hier die Ionenwolken der Partikel gegenseitig beeinflussen. Diese Barriere verhindert bei entsprechend geringen Elektrolytkonzentrationen die Koagulation. Für noch größere Abstände kann es zur Ausbildung eines zweiten, aber flacheren Minimums der Potential-Kurve (III) kommen. In diesem Bereich kann es abhängig von der Ionenkonzentration, der Partikelgröße und -form sowie der HAMAKER-Konstanten zu reversibler schwacher Flockung kommen, die zu Gelen und im Umkehrschritt zu Solen führen kann, welche beispielsweise in der Farbindustrie Anwendung finden. ^[28]

3.2.4 Dipolwechselwirkungen

Neben den bereits beschriebenen elektrostatischen Wechselwirkungen durch Ausbildung einer elektrostatischen Doppelschicht (Kapitel 3.2.2, Seite 17) ergeben sich nach PIERANSKI weitere elektrostatische Interaktionen an der Grenzfläche aufgrund von vorhandenen funktionellen Gruppen der Partikeloberfläche, welche beispielsweise durch den Herstellungsprozess bei der Emulsionspolymerisation oder gezielt durch Copolymerisation mit polaren Monomeren wie z.B. Acrylsäure generiert werden.^[8] Durch den eingesetzten wasserlöslichen Initiator APS oder die zusätzlich zur elektrostatischen Stabilisierung durch Copolymerisation vorhandenen Carboxylgruppen befinden sich statistisch verteilt auf der gesamten Partikeloberfläche funktionelle polare Gruppen, wobei es zur Ausbildung einer inhomogenen Ladungsverteilung an der Grenzfläche kommt. Der in die polare wässrige Phase eintauchende Teil der Partikel wird hierbei stärker dissoziiert vorliegen als der Partikelteil in der nicht-polaren Umgebung an Luft (siehe Abbildung 8).

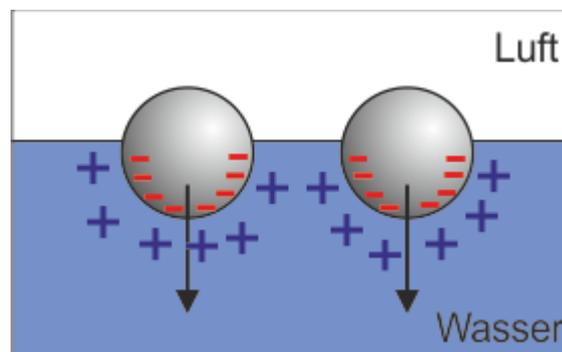


Abbildung 8: Ungleichmäßige Ladungsverteilung an der Partikeloberfläche aufgrund der unterschiedlichen dielektrischen Konstanten der umgebenden Medien.

Deshalb bildet sich vorwiegend in der eintauchenden Partikeloberfläche ein durch Dissoziation der Oberflächengruppen hervorgerufenen Potential aus. Das Dipolmoment des Partikels richtet sich hierbei senkrecht bezüglich der Wasser-Luft-Grenzschicht aus, wodurch eine zusätzliche elektrische Repulsion zwischen den Partikeln hervorgerufen wird. PIERANSKI schätzte diese Art der elektrostatischen Repulsion zwischen den Kolloiden nach folgender Gleichung ab:^[8]

$$E_{Dipol-Dipol} = \frac{2(Q_D \lambda_D)^2}{\epsilon D^3} \quad (11)$$

Dabei steht die Konstante Q_D für die Ladung der dissoziierten funktionellen Gruppen in zwei Dimensionen, λ_D für die Debye-Länge, ε für die dielektrische Leitfähigkeit der flüssigen Phase und D für den Abstand der beiden Partikelzentren zueinander.

3.2.5 Kapillarkräfte

Die nur an Grenzflächen auftretenden Kapillarkräfte führen je nach Form, Größe und Eigenschaften der Partikel sowie den Eigenschaften der angrenzenden Medien zu einer Verformung der Grenzfläche durch Ausbildung eines Meniskus. Sie besitzen eine äußerst große Reichweite bis zu einigen Millimetern und sind bei Partikeln gleicher Benetzbarkeit von attraktivem Charakter. Die Kapillarkräfte können in „normale“ und laterale Kräfte unterteilt werden.^[32, 33] Die „normalen“ Kapillarkräfte sind das Ergebnis von Flüssigkeitsbrücken, welche sich zwischen Partikeln mit ähnlicher Polarität ausbilden. Aufgrund der Oberflächenspannung der Flüssigkeit und dem entstehenden LAPLACE-Druck versucht das System dieser Energieerhöhung entgegenzuwirken, indem es die Fläche an freier Flüssigkeit und somit seine Grenzflächenenergie minimiert. Die lateralen Kräfte wirken zum Beispiel auf Partikel, welche an der Wasser-Luft-Grenzfläche schwimmen, was durch die Flotationskraft (F_{Float}) beschrieben wird, oder aber sie befinden sich auf einer festen Oberfläche, wie beispielsweise bei der Deponierung, umgeben von einem dünnen Film an wässriger Phase, welche kleiner als der Partikeldurchmesser selbst ist, was als Immersion bezeichnet wird (F_{Imm}) (siehe Abbildung 9). Allerdings soll an dieser Stelle noch angemerkt werden, dass sich die Wasseroberfläche bei der Flotation nur bei Partikeln mit einem Radius $R > 5 \mu\text{m}$ entsprechend der Darstellung verhält.^[33] Bei kleineren Partikeln ergibt sich wahrscheinlich aufgrund des Benetzungsverhaltens der Partikeloberfläche durch die funktionellen Gruppen ein Wasseroberflächenprofil ähnlich der Immersion.

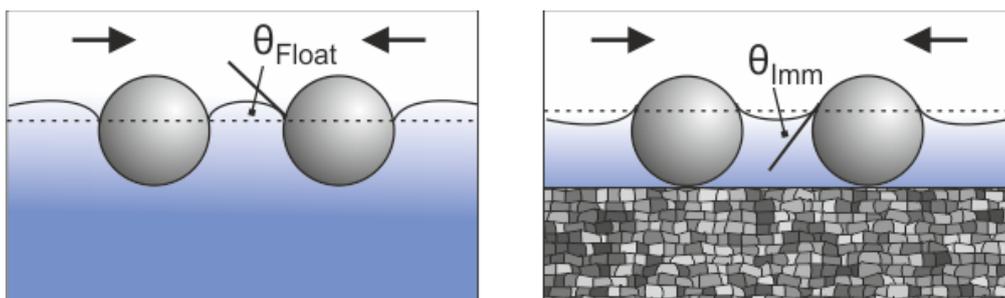


Abbildung 9: Laterale Kapillarkräfte zwischen zwei Partikeln an der Grenzfläche, Flotation (links) und Immersion (rechts).

Bei der Flotation wirken sich hauptsächlich Auftriebs- sowie Gravitationskräfte und die Oberflächenspannung der flüssigen Phase auf das Verhalten an der Grenzfläche aus. Besitzen die Partikel ein ähnliches Benetzungsverhalten bzw. sind gleichermaßen hydrophil oder hydrophob, wird die resultierende Kraft immer attraktiver Natur sein, wohingegen bei variierendem Benetzungsverhalten und damit unterschiedlichen Kontaktwinkeln (θ) auch repulsive Kapillarkräfte auftreten können. Bei der Immersion können dieselben Schlussfolgerungen bezüglich des Benetzungsverhaltens und der Art der Wechselwirkungen gezogen werden. Die entsprechenden mathematischen Ausdrücke für die beschriebenen lateralen Kapillarkräfte sind sehr komplex und wurden von KRALCHEVSKY und DENKOV über folgende Näherungen beschrieben: ^[34]

$$F_{Float} \propto \frac{R^6}{\gamma} K_1(qL) \quad (12)$$

$$F_{Imm} \propto \gamma R^2 K_1(qL) \quad (13)$$

Hierbei entspricht R dem Partikelradius, γ der Oberflächenspannung der wässrigen Phase und $K_1(qL)$ einer Bessel-Funktion erster Ordnung, wobei diese vom Abstand (L) der beiden kugelförmigen Partikel (von Zentrum zu Zentrum) und dem Parameter q abhängt, welcher über die folgende Gleichung 14 gegeben ist.

$$q^2 = \frac{\Delta\rho g}{\gamma} \quad (14)$$

Dabei steht $\Delta\rho$ für die Differenz der Dichten zwischen den beiden verschiedenen Medien und g für die Gravitationsbeschleunigung.

Für Partikel mit gleichem Radius R gilt, dass mit steigender Oberflächenspannung γ die Flotationskraft abnimmt, aber die Immersionskraft zunimmt. Außerdem sinkt die Flotationskraft für kleinere Partikelgrößen wesentlich schneller als die Immersionskraft, weshalb die Grenzflächenfraktion, d. h. der Anteil der Partikel, die bei Aufbringung an der Grenzfläche auch wirklich adsorbiert werden, geringer ist.

3.3 2D-Kristallisation von Kolloiden

Ein Hauptbestandteil dieser Arbeit bestand in der gezielten Anordnung von Kolloiden an der Wasser-Luft-Grenzfläche. Die dabei wirkenden Kräfte wurden bereits in den vorigen Kapiteln näher erläutert. Es stellt sich jedoch die Frage, weshalb die Partikel die Fähigkeit besitzen, sich an der Grenzfläche zu Monolagen mit hohem Ordnungsgrad anzuordnen.

P. PIERANKSI beschrieb 1980 die zweidimensionale Kristallisation bzw. den Anordnungsprozess von Polystyrol (PS)-Kolloiden an der Wasser-Luft-Grenzfläche aus thermodynamischer Sicht, was in den folgenden Abschnitten näher erläutert werden soll.^[8]

Dabei wird zunächst darauf eingegangen, weshalb sich die gebildeten Kolloid-Monolagen an der Wasser-Luft-Grenzfläche anordnen und nicht einfach in die Subphase absinken. Werden die Kolloide auf eine Wasseroberfläche aufgetragen, sind sie gewissermaßen an der Oberfläche gefangen (Abbildung 10), wobei sie sich in einem energetischem Minimum ($< k_B T$ als thermische Energie) bezüglich der Oberflächenenergie aufhalten (siehe Abbildung 11).

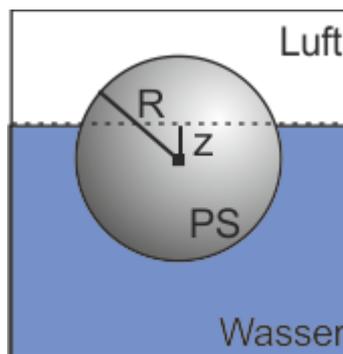


Abbildung 10: Schematische Darstellung einer PS-Kugel an der Wasser-Luft-Grenzfläche.

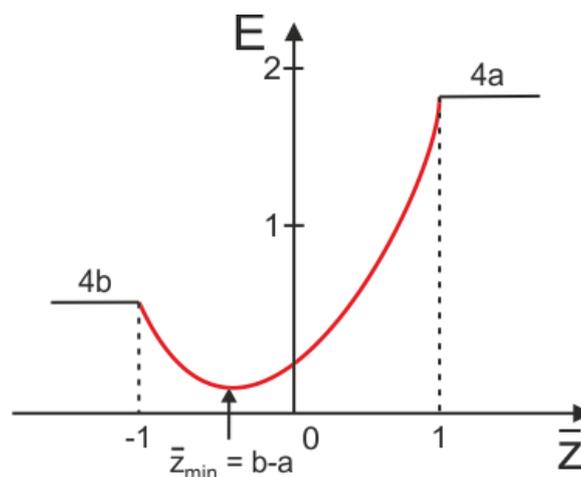


Abbildung 11: Abschätzung der Energiebarrieren für Kolloide an der Grenzfläche.

Die Grenzflächenenergie hängt vor allem von der Partikelgröße (Radius R), den auftretenden Grenzflächenspannungen (γ_{AB}) zwischen den verschiedenen Medien und der Partikelposition (z) bzw. die Position des Zentrums bezüglich der Wasseroberfläche ab und kann über folgende Zusammenhänge beschrieben werden:

$$E_{PS-Luft} = \gamma_{PS-Luft} \cdot 2\pi R^2 (1 + \bar{z}) \quad (15)$$

$$E_{PS-Wasser} = \gamma_{PS-Wasser} \cdot 2\pi R^2 (1 - \bar{z}) \quad (16)$$

$$E_{Luft-Wasser} = -\gamma_{Luft-Wasser} \cdot \pi R^2 (1 - \bar{z}^2) \quad (17)$$

Dabei ist $\bar{z} = z/R$ das Verhältnis des Abstands (z) des Partikel-Zentrums von der Wasseroberfläche. Der erste Beitrag (15) zur Gesamtenergie stammt von der neu gebildeten Partikel-Luft-Grenzfläche und der zweite (16) von der entstehenden Partikel-Wasser-Grenzfläche. Die letzte Gleichung (17) beschreibt den Energiegewinn durch die Reduzierung der Wasser-Luft-Grenzfläche bei Aufbringen von Kolloid-Partikeln.

Die Gesamtenergie bezogen auf die Größe eines Kolloids (\bar{E}_{ges}) kann demnach durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\bar{E}_{ges} = \frac{E_{PS-Luft} + E_{PS-Wasser} + E_{Luft-Wasser}}{\gamma_{Luft-Wasser} \cdot \pi R^2} \quad (18)$$

$$\bar{E}_{ges} = \bar{z}^2 + 2(a - b)\bar{z} + 2a + 2b - 1 \quad (19)$$

Dabei stehen die Parameter a und b für die Verhältnisse der Oberflächenspannungen der verschiedenen Medien zueinander.

$$a = \frac{\gamma_{PS-Luft}}{\gamma_{Luft-Wasser}} \quad b = \frac{\gamma_{PS-Wasser}}{\gamma_{Luft-Wasser}} \quad (20)$$

Für die obige Gleichung der Gesamtenergie (\bar{E}_{ges}) (Gleichung 19) existiert ein Minimum ($\bar{E}_{ges, min}$) für:

$$\bar{z}_{min} = b - a \quad (21)$$

$$\bar{E}_{ges, min} = 2a + 2b - 1 - (a - b)^2 \quad (22)$$

PIERANSKI berechnete mit Hilfe den von SHEPPARD et al. ermittelten Werten für die Konstanten $a = 0,49$ und $b = 0,14$ ein energetisches Minimum für eine PS-Kugel mit: ^[35]

$$\bar{z}_{min} = b - a = -0,35 \quad (23)$$

$$\bar{E}_{ges, min} = 2a + 2b - 1 - (a - b)^2 = 0,14 \quad (24)$$

Demnach ergeben sich für die Höhen der Energiebarrieren (ΔE_{Wasser} und ΔE_{Luft}) und einer an der Wasseroberfläche schwimmenden PS-Kugel, welche durch die Energien bei komplettem Eintauchen in die wässrige Phase (E_{Wasser} , $z = -1$) oder in Position oberhalb der Wasseroberfläche (E_{Luft} , $z = 1$) gegeben sind durch:

$$\Delta E_{Wasser} = E_{Wasser} - \bar{E}_{ges, min} = 4b - 0,14 = 0,5 \quad (25)$$

$$\Delta E_{Luft} = E_{Luft} - \bar{E}_{ges, min} = 4a - 0,14 = 1,82 \quad (26)$$

Dies bedeutet, dass es für einen Partikel energetisch deutlich wahrscheinlicher ist in die Subphase abzusinken als die wässrige Phase durch die Luft zu verlassen. Diese Werte können des Weiteren dazu eingesetzt werden, um die absoluten Grenzflächenenergien der Barrieren pro Kolloid-Teilchen zu berechnen. PIERANSKI erhielt hierbei Werte, welche ca. eine Millionen Mal höher liegen als die thermische Energie der Teilchen, weshalb sie unter normalen Umständen in diesem Energieminimum und somit an der Grenzfläche „gefangen“ bleiben. ^[8]

3.3.1 Dichtest- und nicht-dichtest-gepackte Monolagen

Der Anordnungsprozess der Kolloide ist zum einen auf die attraktiven VAN DER WAALS- und Kapillar-Kräfte als auch zum anderen auf die repulsiven elektrostatischen Interaktionen zwischen den Partikeln sowie deren Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zurückzuführen, welche bereits in vorigen Kapiteln (3.2.2 und 3.2.4) näher beschrieben wurden. Dadurch ergibt sich gewissermaßen ein Gleichgewichtsabstand für die Kolloide, bei welchem sich die wirkenden Kräfte letztlich gegenseitig kompensieren und so ein thermodynamisch stabiler Gleichgewichtszustand erhalten wird. Dabei ordnen sich die Kolloide in einer hexagonal dichtesten Packung mit einer maximalen Packungsdichte von ca. 74% im Dreidimensionalen und über 90% in zwei Dimensionen an. ^[29] Diese Methode der Selbstanordnung zu hochgeordneten Strukturen spielt mittlerweile eine sehr große Rolle in vielen Bereichen der Nanotechnologie. Unter anderem wird sie genutzt, um photonische Kristalle mit interessanten

optischen Eigenschaften, Biosensoren und Membranen oder auch Systeme zur magnetischen und optischen Datenspeicherung zu entwickeln.^[36 – 39] Sie dienen des Weiteren als Masken für lithographische Anwendungen, wodurch auf sehr einfache und kostengünstige Weise eine Vielzahl an hochgeordneten Strukturen zugänglich wird. Nach Möglichkeit sollen homogene Kristalle mit großen und einheitlichen Domänen und einem hohen Grad an Ordnung erzeugt werden. Hierzu gibt es eine Vielzahl an Methoden, welche hier nur kurz erwähnt werden sollen, da während dieser Arbeit vorrangig mit dem LANGMUIR-Trog (Kapitel 4.3, Seite 38) und der Flotations-Methode als Beispiele für Grenzflächenanordnungsmethoden gearbeitet wurde.^[40, 41]

Unter anderem lassen sich dichtest-gepackte zweidimensionale Kristalle mit Hilfe von Verdampfungsverfahren erhalten. Dabei wird in horizontale (Drop Casting) und vertikale Verdampfung unterschieden.^[42, 43] Die treibenden Kräfte für die Selbstanordnung der Kolloide sind hierbei die Kapillarkräfte am auftretenden Meniskus, welche aufgrund der Verdampfung der wässrigen Phase zwischen den Partikeln wirken, wenn die Benetzung die Größenordnung des Partikelradius erreicht. Allerdings kommt es bei diesen Methoden recht häufig auch zur Ausbildung von Multilagen und die zu erzielenden Domänengrößen der Kolloid-Monolagen sind relativ klein, weshalb die großflächige Beschichtung von Substraten mit diesen Methoden nicht zugänglich ist. Außerdem müssen hier verschiedene Parameter, wie beispielsweise die Verdampfungsgeschwindigkeit des Dispersionsmittels, genau eingestellt werden, was allerdings nicht sehr einfach ist. Des Weiteren können hochgeordnete hexagonale Strukturen mit Hilfe von Sedimentation, über elektrostatische Abscheidung oder aber elektrophoretische Methoden erhalten werden.^[44 – 46] Auch hier werden häufig Multilagen, gerade bei der Deponierung durch Sedimentation, ausgebildet. Ein weiteres wichtiges Beispiel stellt das sogenannte „Spin coating“ dar.^[47] Bei dieser Methode wird eine Oberfläche direkt durch Auftropfen der benötigten Kolloiddispersion und anschließender schneller Rotation, bei welcher sich die Kolloide anordnen können, beschichtet. Dabei wird auch die Erzeugung von nicht klassischen hexagonal dichtest-gepackten Strukturen möglich. Diese spielen ebenso eine große Rolle in der Kolloid-Lithographie, da sie neue und kompliziertere Strukturen zugänglich machen. Allerdings ist hier die Rotationsgeschwindigkeit und die Viskosität des Dispersionsmittels der begrenzende Faktor, wodurch dichtest-gepackte Monolagen nicht so leicht erhalten werden können. Des Weiteren erfolgt die Herstellung nicht-dichtest-gepackter Strukturen über das sogenannte Plasma-

Ätzen, wobei durch den Einsatz von Sauerstoff- oder wahlweise auch Argon-Plasma die Kolloidgröße allmählich, je nach Dauer, Geschwindigkeit und Menge an durchströmendem Gas, gezielt verringert wird. ^[11]

Eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung von nicht dichtest-gepackten Strukturen konnte bei der Spreitung von carboxylfunktionalisierten PS-Kolloiden beobachtet werden (siehe Kapitel 5.1, Seite 46) und soll unter dem Begriff der Perkolation in folgendem Abschnitt näher erläutert werden.

3.3.2 Der Begriff der Perkolation

Das Phänomen der „Perkolation“, soll im Folgenden den Selbstanordnungsprozess der Kolloide unter Ausbildung von fadenartigen und quadratischen Strukturen an der Wasser-Luft Grenzfläche beschreiben, obwohl dies nicht dem thermodynamisch stabilsten Zustand eines Kolloid-Systems an der Grenzfläche entspricht. Doch weshalb wird dies eigentlich als „Perkolation“ bezeichnet und nicht zum Beispiel als „Fadenbildung“?

Der aus dem Lateinischen stammende Begriff „percolare“, was so viel bedeutet wie „durchsickern“ oder „durchseien“, wird heute vor allem in der statistischen Mathematik beispielsweise für Wachstumsmodelle, in der Hydrologie zur Beschreibung für die einen Boden durchsickernden Wassermengen und in der Mineralogie für den Durchfluss von Wasser durch ein festes Substrat verwendet. Die Perkolationstheorie befasst sich mit der Ausbildung von zusammenhängenden Clustern bei der zufälligen Besetzung von Gittern. ^[48] Hierbei werden zwei Arten der Perkolation unterschieden, zum einen die isotrope, nicht-gerichtete und zum anderen die auf eine Richtung begrenzte Perkolation. In unten aufgeführtem Gitter (siehe Abbildung 12), soll anhand der Bildung von Makromolekülen verdeutlicht werden, wie die zufällige Aneinanderreihung von Fragmenten zur Ausbildung eines Netzwerks von Punkten und Verbindungen erfolgt. Bereits P. FLORY und W. H. STOCKMAYER beschrieben mit Hilfe dieser Theorie Polymerisationsprozesse, bei welchen aus Monomeren zunächst Oligomere und daraus im späteren Verlauf der Polymerisation Makromoleküle entstehen (zum Beispiel Stufenwachstumspolymerisation). ^[49, 50]

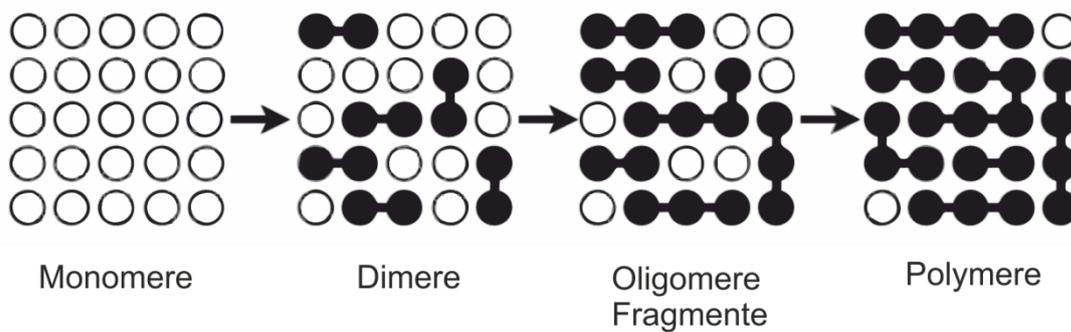


Abbildung 12: Schema einer typischen Stufenwachstumspolymerisation.

Stellt man sich andererseits zum Beispiel vor, dass das Gitter ein poröses Mineral darstellt, so könnten die Röhren bzw. das Netzwerk aus Kanälen als perkolierte Struktur aufgefasst werden. Die Kanäle sind makroskopisch über räumlich weit entfernte Punkte miteinander verknüpft. Während dieser Arbeit konnte die Ausbildung vergleichbarer Strukturen beim Selbstanordnungsprozess der Kolloide an der Grenzfläche durch allmähliche Zusammenlagerung von kleineren Partikelaggregaten zu ausgedehnten Netzwerken verfolgt werden, weshalb dies im Folgenden als Perkolation bezeichnet werden soll.

3.3.3 Binäre Monolagen

Des Weiteren sind auch kompliziertere Strukturen zugänglich, wie sie beispielsweise durch OZIN et al. und VOGEL et al. dargestellt wurden und als binäre Monolagen bezeichnet werden.^[9, 11] Dabei handelt es sich um eine Anordnung von zwei unterschiedlich großen Kolloidsorten auf einem Substrat zu einer hexagonal dichtesten Packung, wobei sich die kleinere Kugeln (S) in den Zwischengitterplätzen der größeren Kolloide (L) aufhalten. Dabei ergeben sich je nach Größen- und Mengenverhältnis der eingesetzten Partikel verschiedene Stöchiometrie und Anordnungsmuster, wobei einige beispielhaft in Abbildung 13 dargestellt sind.

Diese Art der 2D-Kristallisation kann auf verschiedene Weisen erfolgen. Zum einen ist es möglich, zunächst eine Monolage aus hexagonal dichtest-gepackten Kolloiden auf einem Substrat zu deponieren und diese anschließend in einem zweiten Schritt mit einer Schicht aus den kleineren Partikeln, zum Beispiel mit Hilfe von Verdampfungsverfahren, zu bedecken.^[51] Eine weitere Möglichkeit besteht in der gleichzeitigen Anordnung an der Grenzfläche eines LANGMUIR-Troges durch Verwendung einer Dispersionsmischung aus den

unterschiedlich großen Kolloiden.^[11] Dabei ist es möglich auch über größere Domänenbereiche hinweg einen hohen Grad an Ordnung und Kristallinität zu erzielen.

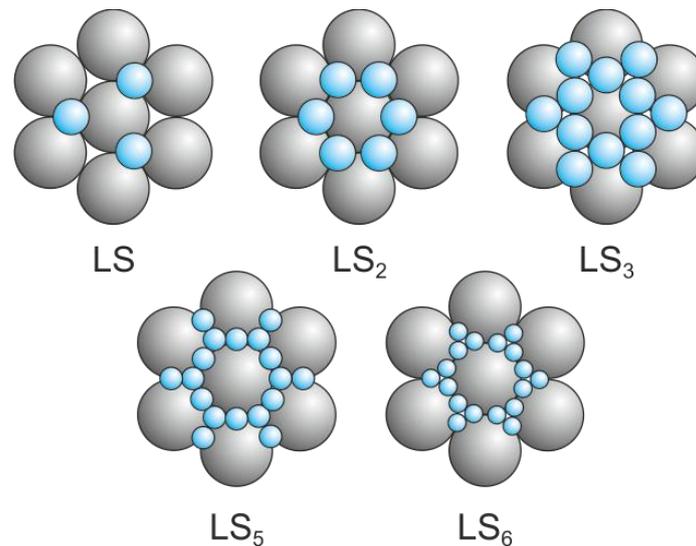


Abbildung 13: Anordnungsbeispiele für binäre Monolagen.

3.4 Funktionelle Kolloide mit integriertem photoschaltbarem FRET-System

Nicht nur die Oberfläche von Kolloiden kann mit funktionellen Gruppen, wie beispielsweise Carboxyl- oder Amino-Gruppen versehen werden. Es ist auch möglich, im Inneren des Partikels eine Funktionalisierung, durch Hinzufügen bestimmter Farbstoffe im Herstellungs- bzw. Polymerisationsschritt einzubringen. Interessant sind gerade solche funktionellen Verbindungen auch im Hinblick auf kontrollierte Anordnung im Bereich der optischen Datenspeicherung und Schaltungsprozesse oder aber auch für die Entwicklung neuer Sensoren.^[52 - 54] Eine vielversprechende Möglichkeit zur Photoschaltung von Partikeln stellt das sogenannte FRET-System dar. Im Folgenden soll genauer auf den Begriff „FRET“ sowie die Eigenschaften des für diese Diplomarbeit verwendeten Systems eingegangen und dessen Funktion näher erläutert werden.^[55]

Als **FRET**-System (**F**ÖRSTER-**R**esonanz-**E**nergie-**T**ransfer) wird im Allgemeinen ein System bezeichnet, welches sich durch Donor- und Akzeptorwechselwirkungen über Energietransfer der beteiligten Moleküle auszeichnet. Dabei handelt es sich beim Transfer nach FÖRSTER nicht um eine Übertragung von Photonen auf ein anderes Molekül. Vielmehr erfolgt hier ein strahlungsloser Übergang durch langreichweitige elektrische Dipol-Dipol-Wechselwirkungen

der beteiligten Moleküle. Hierzu induziert ein Donormolekül im angeregten Zustand (D^*) im Akzeptormolekül, welches sich im Grundzustand befindet (A), einen Übergang in den angeregten Zustand (A^*), wobei es selbst in den Grundzustand (D) übergeht:



Hierbei handelt es sich meistens um Singulett-Singulett-Übergänge unter Spinerhaltung, wie im aufgeführten vereinfachten JABLONSKI-Abbildung (siehe Abbildung 14) verdeutlicht werden soll.

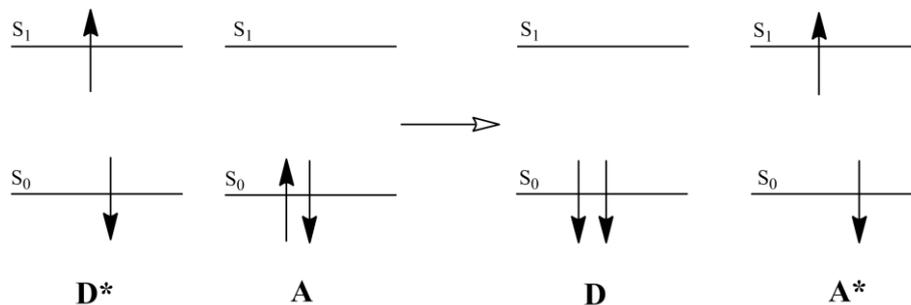


Abbildung 14: Vereinfachtes JABLONSKI-Abbildung des Singulett-Singulett-Übergangs beim FÖRSTER-Resonanz-Energie-Transfer.

Dabei wurden nur die für den Energietransfer wichtigen energetischen Zustände eingezeichnet und die vibronischen Zustände außer Acht gelassen, da der Übergang zwischen den einzelnen Schwingungszuständen eines Moleküls irrelevant für diese Betrachtungen ist. Grundsätzlich kann aber eine Anregung in verschiedene Schwingungszustände erfolgen, welche dann durch Schwingungsrelaxation oder Stöße ihre Energie an die Umgebung oder an andere Moleküle abgeben, um dann in den Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten oder elektronischen Grundzustands überzugehen.

Zwingend erforderlich für diese Art des Transfers sind einerseits die Überlagerung der Absorptions- und Emissionsspektren der Moleküle sowie zum anderen ein hinreichend kleiner Abstand von Donor- zu Akzeptor-Molekülen im Bereich zwischen 10-100 Å. Außerdem kann es zu intermolekularen Orbital-Überlappungen kommen, wobei ein Elektronenaustausch zwischen den Molekülen nach DEXTER erfolgt und im Bereich kurzreichweitiger Interaktionen bis ca. 10 Å liegt. Diese sollen hier allerdings vernachlässigt werden.

Das in dieser Diplomarbeit betrachtete System (siehe Abbildung 15) beinhaltet den Fluoreszenzfarbstoff PMI (*N*-(2,6-Diisopropylphenyl)-perylen-3,4-dicarboximid) als Donormolekül und das bereits vielfach untersuchte Photochrom CMTE (*cis*-1,2-Dicyano-1,2-bis-(2,4,5-trimethyl-3-thienyl)ethen), welches in der geschalteten geschlossenen Struktur als Akzeptor fungiert.

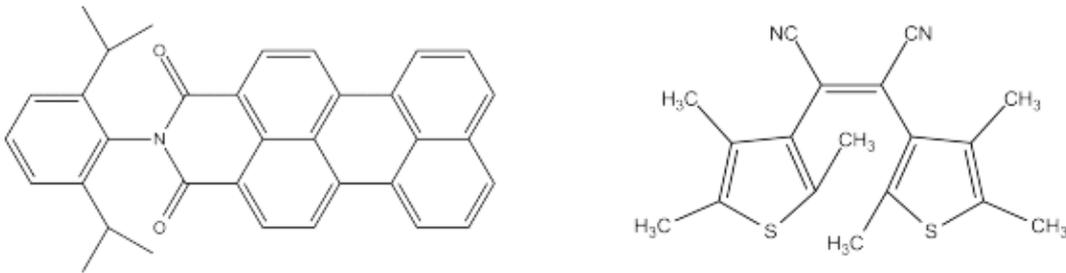


Abbildung 15: Fluoreszenzfarbstoff PMI (links) und Photochrom CMTE (rechts).

Als Photochrome werden im Allgemeinen Moleküle bezeichnet, welche sich reversibel durch Bestrahlung mit verschiedenen Wellenlängen in andere Strukturen oder Isomere umwandeln lassen. Dadurch ändern sich beispielsweise die optischen Eigenschaften, was anhand der unterschiedlichen Absorptionsspektren erkennbar ist. Sie lassen sich in zwei Typen unterteilen, bei denen sich die Rückreaktion in die Ausgangsverbindung entweder thermisch oder photochemisch induzieren lässt. Das in dieser Arbeit verwendete CMTE wurde bereits vielfach wegen seiner ausgezeichneten Reversibilität und ausschließlich photoinduzierbaren, d.h. thermisch stabilen Rückreaktion eingesetzt und dessen Eignung für wiederholte Schaltungsprozesse im Hinblick auf optische Datenspeicherung und Sensorapplikationen untersucht. [52, 53] CMTE liegt normalerweise in seiner offenen Form vor, wie in Abbildung 15 bereits gezeigt. Bestrahlt man die Substanz jedoch mit Licht im UV-Bereich, so erfolgt ein electrocyclischer Ringschluss, wodurch die geschlossene Struktur (siehe Abbildung 16) gebildet wird.

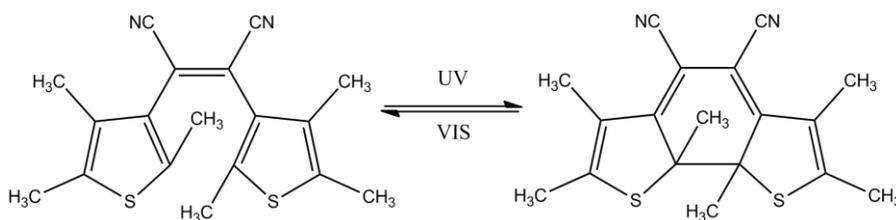


Abbildung 16: Photoinduzierte Isomerisierung von CMTE.

4. Charakterisierungsmethoden

Um die dargestellten Partikel in Größe, Form und Grenzflächenverhalten genauer zu untersuchen, wurden verschiedene Methoden zur Charakterisierung eingesetzt. Im Folgenden sind die wichtigsten kurz aufgeführt und sollen an dieser Stelle näher erläutert werden.

4.1 Dynamische Lichtstreuung

Licht kann auf mehrere Art und Weisen mit Materie in Wechselwirkung treten, wie beispielsweise durch Absorption oder Streuung. Trifft das elektromagnetische Wechselfeld von Licht auf ein Molekül, so werden durch periodische Verschiebung der Elektronen gegen die Kerne oszillierende Dipole im Molekül erzeugt. Diese wirken ihrerseits als Antenne und strahlen senkrecht zur Oszillationsachse kreisförmig Lichtwellen aus, was für den Beobachter als Streulicht wahrzunehmen ist. Bei Anwesenheit mehrerer Atome und damit mehr oszillierender Dipole kommt es zu Interferenzerscheinungen.

Mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung (DLS) kann der Diffusionskoeffizient (D_s) von Partikeln in Suspensionen bestimmt werden, welcher sich aufgrund der durch thermische Dichtefluktuationen verursachten BROWNSchen Molekularbewegung ergibt.^[56, 57] Durch diese Bewegung verändern sich ständig die Teilchenpositionen zueinander und somit auch die interpartikulären Interferenzen, weshalb eine zeitliche Abhängigkeit der Streuintensität relativ zum Beobachtungswinkel erzeugt wird. Die zeitliche Veränderung (τ) der Teilchenpositionen (r) kann über den dynamischen Strukturfaktor ($F_s(\vec{q}, \tau)$) beschrieben werden, wobei das detektierte Signal die korrespondierende Fourier-Transformierte mit der VAN HOVE-Autokorrelationsfunktion ($G_s(\vec{r}, \tau)$) darstellt.

$$F_s(\vec{q}, \tau) = \int G_s(\vec{r}, \tau) \cdot \exp(i\vec{q}\vec{r}) d\vec{r} \quad (28)$$

$$G_s(\vec{r}, \tau) = \langle n(\vec{r}_0, t) n(\vec{r}, t + \tau) \rangle \quad (29)$$

Für frei diffundierende Teilchen, welche einem „random walk“ durch die Dispersion folgen, nimmt die VAN HOVE-Autokorrelationsfunktion die Form einer Gaußfunktion an:

$$G_s(\vec{r}, \tau) = \left[\frac{2\pi}{3} \cdot \langle \Delta R(\tau)^2 \rangle \right]^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{3r(\tau)^2}{2 \langle \Delta R(\tau)^2 \rangle} \right) \quad (30)$$

Aus dem mittleren Verschiebungsquadrat ($\langle \Delta R(\tau)^2 \rangle$), welches die BROWNSche Molekularbewegung darstellt, ergibt sich der Selbstdiffusionskoeffizient der Teilchen:

$$\langle \Delta R(\tau)^2 \rangle = 6D_s \tau \quad (31)$$

Beim DLS Experiment wird die fluktuierende Streuintensität bei gegebenem Streuwinkel gegen die Zeit aufgetragen (siehe Abbildung 17).

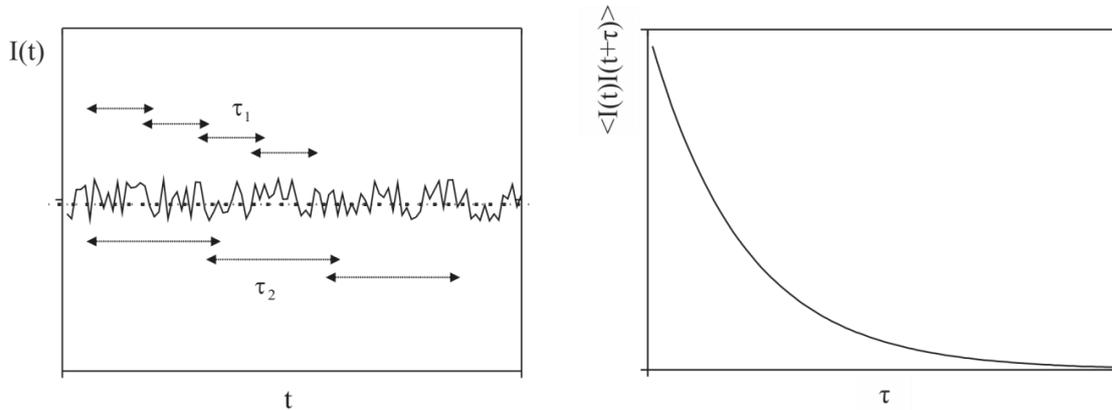


Abbildung 17: Auftragung zeitabhängige Streuintensität $I(t)$ vs. Zeit t (links) und Intensitätsautokorrelationsfunktion (rechts).

Die Fluktuationsterme (τ) werden mathematisch in eine Intensitätsautokorrelationsfunktion übersetzt (Abbildung 17, rechts), welche einem exponentiellen Abfall der Kurve entspricht. Die zeitabhängige Streuintensität ($I(t)$), verschoben um eine zeitliche Distanz (τ), wird mit sich selbst multipliziert und die Produkte über die gesamte Messzeit gemittelt. Mit Hilfe des dynamischen Strukturfaktors, welcher über die sogenannte SIEGERT-Relation (32) mit der Intensitätsautokorrelationsfunktion ($\langle I(q,t)I(q,t+\tau) \rangle$) verknüpft ist:

$$F_s(\bar{q}, \tau) = \exp(6D_s q^2 \tau) = \sqrt{\frac{\langle I(q,t)I(q,t+\tau) \rangle}{\langle I(q,t) \rangle^2} - 1} \quad (32)$$

kann der Diffusionskoeffizient und somit der hydrodynamische Radius (R_H) nach STOKES-EINSTEIN bestimmt werden:

$$D_s = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H} \quad (33)$$

Hierbei entspricht k_B der Boltzmann-Konstanten, T der Temperatur und η der Viskosität. Sind die Teilchen relativ klein, bewegen sie sich schneller durch die Lösung und somit ist das mittlere Verschiebungsquadrat groß und dementsprechend auch der Diffusionskoeffizient.

Das während dieser Diplomarbeit verwendete Gerät „NANOPHOX“ der Firma Sympatec GmbH ermittelt die Partikelgröße mit Hilfe der Kreuzkorrelationstechnik, wobei unerwünschte Mehrfachstreuung unterdrückt werden kann (schematischer Aufbau siehe Abbildung 18 und Strahlengang Abbildung 19).^[58]

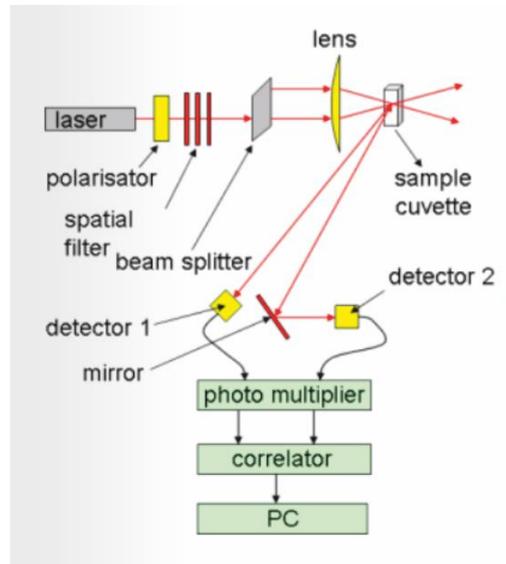


Abbildung 18: Schematischer Aufbau des DLS Experiments mit Kreuzkorrelations-Technik.

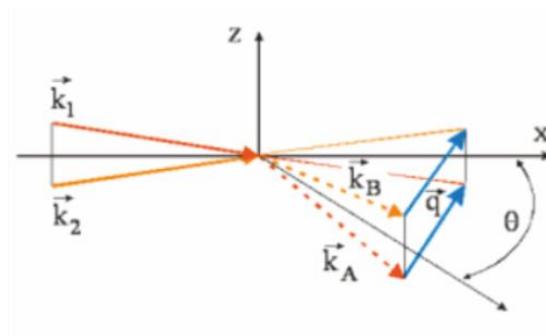


Abbildung 19: Strahlengang beim DLS-Experiment mit Kreuzkorrelation.

Hierbei werden zwei separate Strahlen (\vec{k}_1, \vec{k}_2) eines Lasers simultan durch die Zuvette geleitet, wobei mit Hilfe zweier Detektoren mit identischem Streuvektor \vec{q} die Streustrahlung (\vec{k}_A, \vec{k}_B) in einem bestimmten Winkel θ detektiert werden kann. Dabei durchleuchten die Laserstrahlen ein identisches Streuvolumen und die erhaltenen Signale werden über eine Korrelationsfunktion miteinander verglichen und so schließlich die Partikelgrößenverteilung ermittelt.

4.2 Rasterelektronenmikroskopie

Eine wichtige Methode zur Untersuchung der beschichteten Substrate ist die Rasterelektronenmikroskopie (REM).^[59] Im Gegensatz zu den üblichen Lichtmikroskopen werden für diese Art der Mikroskopie jedoch keine Lichtwellen sondern Elektronenstrahlen verwendet, wobei wesentlich höhere Auflösungen erzielt werden können. Der begrenzende Faktor der Lichtmikroskopie ist die Wellenlänge (λ) des eingestrahnten Lichts, denn nach dem ABBE'schen Auflösungskriterium ist die minimale Distanz (d) zwischen zwei Punkten bei gegebener numerischer Apertur (NA):

$$d = \frac{\lambda}{2NA} \quad (34)$$

Elektronen besitzen nach dem Welle-Teilchen-Dualismus eine wesentlich geringere Wellenlänge (λ), welche nach DE-BROGLIE über folgende Beziehung beschrieben werden kann:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m_e v_e} \quad (35)$$

Dabei ist h das PLANCK'sche Wirkungsquantum, p der Impuls des Teilchens, m_e die Masse und v_e die Geschwindigkeit eines Elektrons. Die durch eine Hochleistungskathode erzeugten Elektronen werden mit Hilfe von magnetischen Spulen, welche mit den Linsen in einem optischen Lichtmikroskop vergleichbar sind, zu einem Elektronenstrahl gebündelt. Dieser Elektronenstrahl wird in der REM über die Probe gerastert, wobei aufgrund verschiedener Wechselwirkungen mit der Substanz Kontrast erzeugt wird, welcher nach Auswertung durch ein Computerprogramm ein schwarz-weißes Bild ergibt.

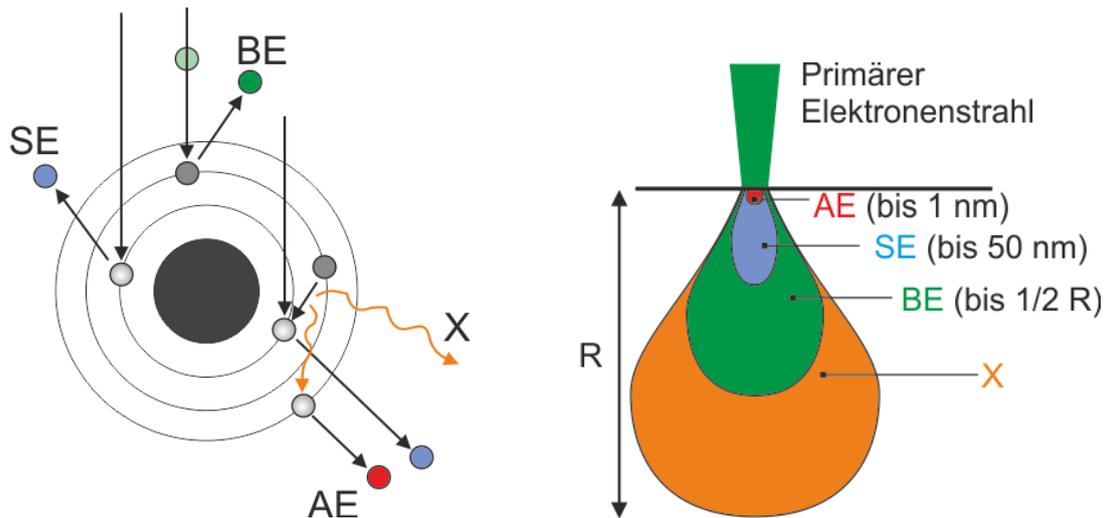


Abbildung 20: Schematische Darstellung der Wechselwirkungen von Elektronen mit Atomen an der Oberfläche einer Probe (links) und deren Eindringtiefe R (rechts).

Treffen die Elektronen des Primärstrahls auf die Oberfläche der zu untersuchenden Probe, so kommt es simultan zu verschiedenen Wechselwirkungen (siehe Abbildung 20). Zum einen können Sekundärelektronen (SE) aus der Probe heraus geschlagen werden, welche eine geringe Energie besitzen und deshalb nur in geringer Entfernung zu ihrem Ursprungsort detektiert werden können. Durch Detektion dieser Elektronen wird die Topografie einer Oberfläche sichtbar. Zum anderen entstehen Rückstreuelektronen (BE) mit wesentlich höherer Energie, mit deren Hilfe ein Elementkontrast erzeugt werden kann, da die Elektronen des Primärstrahls je nach Ordnungszahl des Atoms unterschiedlich stark gestreut werden. Trifft der Strahl beispielsweise auf ein Atom eines schweren Elements mit hoher Ordnungszahl und damit auch einer großen Anzahl an Elektronen in den Schalen, werden deutlich mehr Elektronen zurückgestreut als bei einem leichteren Element, wodurch ein Materialkontrast entsteht. Wird während der Wechselwirkung mit der Probe ein Elektron aus der inneren Schale herausgeschlagen, kann es sein, dass ein weiteres Elektron aus einem höheren Orbital unter Abgabe eines Röntgenquants (X) dessen Platz einnimmt. Mit Hilfe der Energiedispersiven-Röntgenstrahlen-Analyse (EDX) können diese elementspezifischen Röntgenstrahlen detektiert werden und somit Elementverteilung in Substanzen untersucht werden. Neben der Detektion der auftretenden Röntgenstrahlen können auch sogenannte AUGER-Elektronen (AE) zu Elementaranalysen genutzt werden, welche die abgestrahlte Energie aufnehmen und die äußeren Schalen eines Atoms verlassen können.

4.3 LANGMUIR-Trog

Der herausragende amerikanische Chemiker und Physiker IRVING LANGMUIR, welcher sich unter anderem mit Grenzflächen- und Oberflächenphänomenen von Kolloiden und anderen grenzflächenaktiven Substanzen beschäftigte, erhielt für seine Verdienste in diesem Bereich der Physikalischen Chemie 1932 den Nobelpreis. Gemeinsam mit der amerikanischen Physikerin KATHERINE BLODGETT prägte er den Begriff der „Monolage“ und damit unter anderem den Prozess der zweidimensionalen Kristallisation von Kolloiden an flüssig-gasförmigen- oder flüssig-flüssig-Grenzflächen. Als Monolage wird im Allgemeinen eine Schicht aus einer einzigen Lage von Atomen oder Molekülen verstanden, welche sich an Grenz- bzw. Oberflächen ausbilden kann. Der LANGMUIR-Trog oder auch die LANGMUIR-Filmwaage wurde erstmals 1917 als experimentelle Methode zur Bestimmung von Oberflächeneigenschaften bzw. Kristallisationsvorgängen verschiedenster Substanzen veröffentlicht und findet auch bis in die heutige Zeit Anwendung.^[60] Für diese Arbeit wurde ein LANGMUIR-Trog der Firma KSV NIMA verwendet (siehe Abbildung 21), welcher vollständig aus hydrophobem Teflon besteht und mit beweglichen Barrieren zur Kompression und Expansion von LANGMUIR-Filmen an der Wasser-Luft-Grenzfläche versehen ist.^[61]

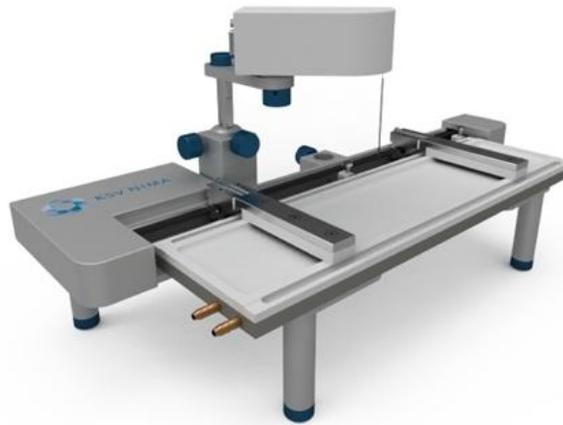


Abbildung 21: LANGMUIR-Trog der Firma KSV NIMA^[61].

Diese werden über Stellmotoren, welche durch ein Computerprogramm angesteuert werden können, zusammen geschoben und wieder auseinander gefahren, um die gebildeten LANGMUIR-Filme entweder zu komprimieren oder zu expandieren. Befinden sich amphiphile Moleküle, wie beispielsweise Fettsäuren mit einer polaren, hydrophilen Kopfgruppe und einem unpolaren, hydrophoben meist langkettigen Alkylrest an der Oberfläche, orientieren

sich die Moleküle entsprechend, sodass der hydrophile Kopf in die Wasser-Phase und der hydrophobe Schwanz aus der wässrigen Phase entsprechend Abbildung 22 heraus zeigt.

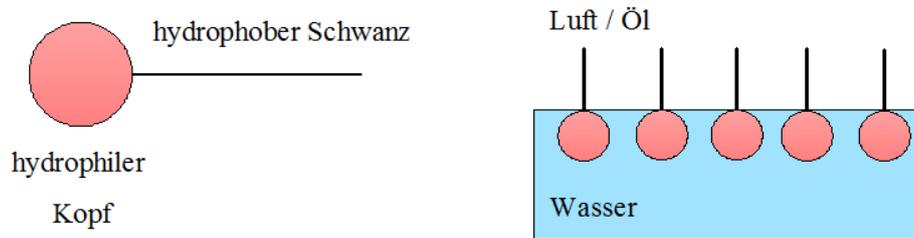


Abbildung 22: Amphiphil (links) und Anordnung an der Grenzfläche (rechts).

Bei Zusammenfahren der Barrieren nimmt der für die Moleküle zur Verfügung stehende Platz an der Grenzschicht mit fortschreitender Kompression immer weiter ab, wodurch sich ein zweidimensionaler Druck aufbaut. Durch Aufnahme der Oberflächenisotherme, wobei der entstehenden Oberflächendruck (Π in mN/m) gegen die Trogfläche (A in cm^2) bzw. Fläche pro Molekül (in \AA^2) aufgetragen wird, können Phasenübergänge beobachtet und die verschiedenen Stadien der Anordnung identifiziert werden, ähnlich wie in einem p - V - T -Abbildung nur eben in zwei Dimensionen. Ein Beispiel hierfür zeigt Abbildung 23.

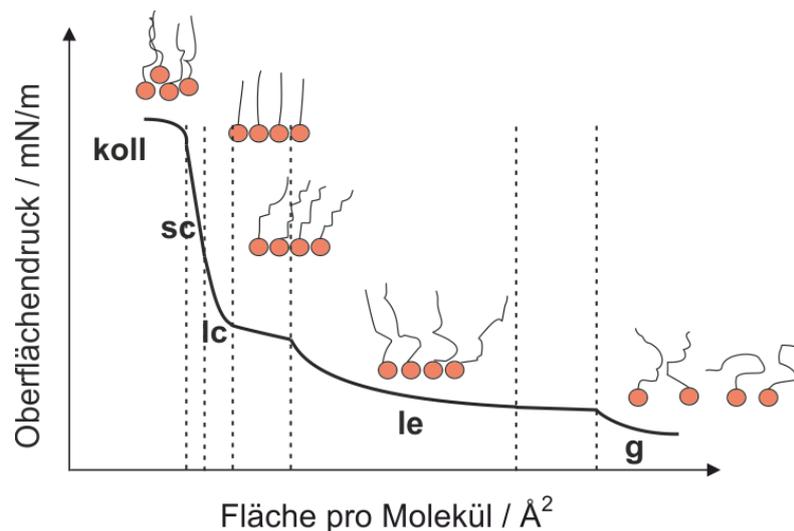


Abbildung 23: Schematische Darstellung einer Π - A -Isotherme eines Amphiphils und die zugehörigen Phasen.

Im Anfangsbereich der Isotherme bei niedrigem Oberflächendruck befinden sich die amphiphilen Moleküle in einem ungeordneten, gasanalogen Zustand (g) und stehen nicht miteinander in Wechselwirkung. Mit fortschreitender Kompression des Molekülfilms auf der Oberfläche kommt es zu einer Art Phasenübergang, ähnlich einem Übergang von gasförmig zu flüssig in drei Dimensionen, bei welchem sich der Oberflächendruck zunächst nicht

verändert, da die beiden Phasen nebeneinander koexistieren. Im weiteren Verlauf ordnen sich die Moleküle zu einer dichteren Packung an (flüssig expandierte Phase (le)), wobei die hydrophoben Alkylketten immer weiter gestreckt werden, bis sie schließlich nach einem weiteren Phasenübergang in der flüssig-kondensierten Phase (lc) hoch geordnet mit leichter Neigung der Alkylketten aufgrund von hydrophoben Wechselwirkungen vorliegen. Wird der Film noch weiter komprimiert, richten sich die Ketten zur Senkrechten auf und es ergibt sich ein kondensierter und hoch geordneter Zustand ähnlich einem Festkörper-Kristall (sc). Darüber hinaus kollabiert dann schließlich die Monolage und die Moleküle werden übereinander geschoben, wobei Multilagen ausgebildet werden.^[62]

Die Detektion des Oberflächendrucks erfolgt mittels eines WILHELMY-Plättchens aus Papier mit festgelegten Maßen, welches an einer empfindlichen Feder samt elektronischer Mikrowaage aufgehängt wird.^[62-64]

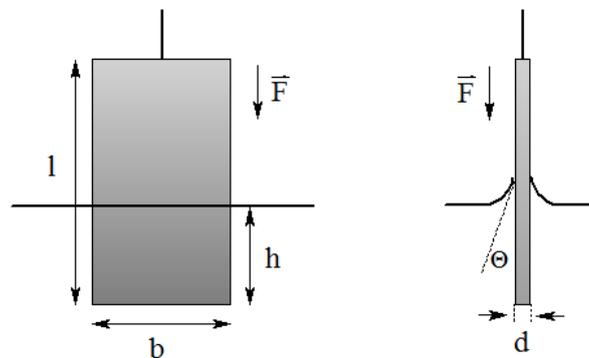


Abbildung 24: Frontansicht (links) und Seitenansicht (rechts) eines benetzten WILHELMY-Plättchens.

Taucht das Plättchen in reines Wasser (siehe Abbildung 24), so wirken folgende Kräfte:^[64]

$$F_0 = \rho_1 g l d + 2\gamma_0(b + d) \cos \Theta - \rho_2 g h b d \quad (36)$$

Hierbei stehen ρ_1 für die Dichte des WILHELMY-Plättchens, ρ_2 für die Dichte der Subphase, g – Erdbeschleunigung, l – Länge, d – Dicke, γ – Oberflächenspannung, b – Breite, h – Eintauchtiefe und Θ für den statischen Kontaktwinkel. Der erste Term dieser Gleichung beschreibt die Gewichtskraft, welche auf das Plättchen wirkt und der letzte Term die Auftriebskraft. Befindet sich nun eine gespreitete Substanz auf der Oberfläche, so wird hingegen eine andere Kraft auf das Plättchen wirken:

$$F = \rho_1 g l d + 2\gamma(b + d) \cos \Theta - \rho_2 g h b d \quad (37)$$

woraus sich als Differenz aus beiden Kräften unter Annahme vollständiger Benetzbarkeit ($\theta = 0^\circ$) und konstanter Eintauchtiefe:

$$\Delta F = F_0 - F = 2(\gamma_0 - \gamma)(b + d) \quad (38)$$

ergibt. Mit dem entstehenden Oberflächendruck $\Pi = \gamma_0 - \gamma$ als Differenz der beiden Oberflächenspannungen kann die Filmwaage letztlich aus einer Kraftmessung den Oberflächendruck mithilfe folgender Formel bestimmen:

$$\Pi = \frac{\Delta F}{2(b + d)} \quad (39)$$

4.3.1 Transfermethoden am LANGMUIR-Trog

Während seiner Arbeit entwickelte LANGMUIR verschiedene Methoden zur Übertragung von dünnen Oberflächenfilmen und Monolagen auf verschiedenste Substrate wie beispielsweise Glas- oder Metalloberflächen. Verwendung finden heute jedoch auch sehr oft Silicium-Wafer, welche nach dem Transfer noch weiter beispielsweise mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht werden können, um so recht schnell auch präzise Aussagen über die Anordnung und den Kristallisationsfortschritt der Partikel bzw. Moleküle bei verschiedenen Deponierungsdrücken treffen zu können.

Nachdem sich die Partikel an der Wasser-Luft-Grenzfläche angeordnet haben, gibt es mehrere Möglichkeiten, diese auf ein Substrat zu übertragen. Dies wären beispielsweise die LANGMUIR-SCHÄFER- und LANGMUIR-BLODGETT-Methode sowie der Transfer durch Entfernen der Subphase und somit Absenken der Monolage auf das Substrat, was auch als „Surface-lowering-Transfer“ bezeichnet wird. ^[65, 66] Diese sind in den Abbildungen 25 - 27 schematisch dargestellt und sollen an dieser Stelle näher erläutert werden.

Bei der LANGMUIR-SCHÄFER-Methode wird das Substrat, welches sowohl hydrophil als auch hydrophob sein kann, von oben herab horizontal auf die Monolage gesenkt und wieder angehoben, wobei der Film am Substrat haften bleibt (Abbildung 25).

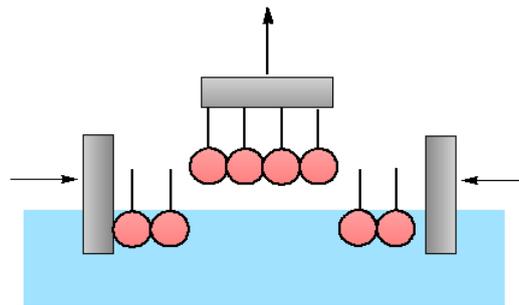


Abbildung 25: LANGMUIR-SCHÄFER-Transfer mit hydrophobem Substrat.

Für die LANGMUIR-BLODGETT-Methode existieren mehrere Möglichkeiten ein Substrat mit der gebildeten Monolage zu beschichten, wozu der X-, Y- und Z-Typ gehören. Die Vorgehensweise beim X-Typ zeichnet sich durch senkrechtes Dippen eines hydrophoben Substrates aus, wobei nur beim Eintauchvorgang der LANGMUIR-Film übertragen wird (siehe Abbildung 26).

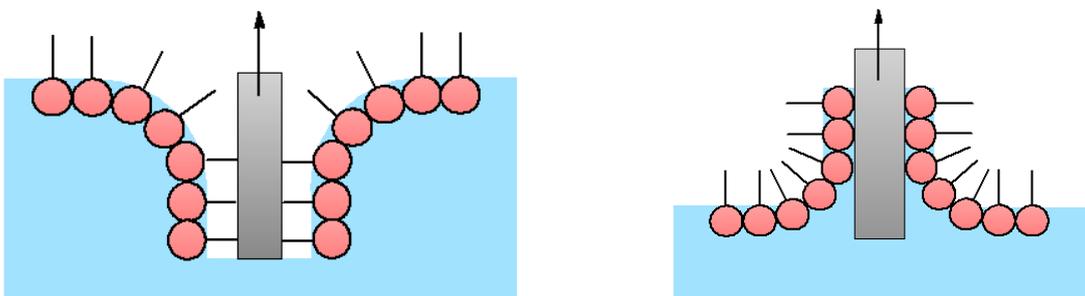


Abbildung 26: LANGMUIR-BLODGETT-Transfer X-Transfer (links) und Z-Transfer (rechts).

Beim Y-Typ hingegen können sowohl hydrophile als auch hydrophobe Substrate verwendet werden, wobei beim Eintauchen und Herausziehen gleichermaßen der Grenzflächenfilm übertragen wird und dadurch eine Doppellage entsteht. Beim Z-Typ wird die Monolage nur beim Herausziehen auf das hydrophile Substrat übertragen (siehe Abbildung 26). Damit ein gleichmäßiger Transferdruck gewährleistet werden kann, muss die Kompressionsgeschwindigkeit der Barrieren entsprechend des Dippvorgangs und somit der Transfargeschwindigkeit angepasst werden. ^[63, 64]

Eine weitere Möglichkeit, den LANGMUIR-Film auf ein Substrat zu übertragen besteht im sogenannten „Surface-lowering-Transfer“, wobei die Subphase hinter den Barrieren abgesaugt oder aber über ein Ventil abgelassen werden kann. Dieser Prozess ist schematisch in Abbildung 27 dargestellt.

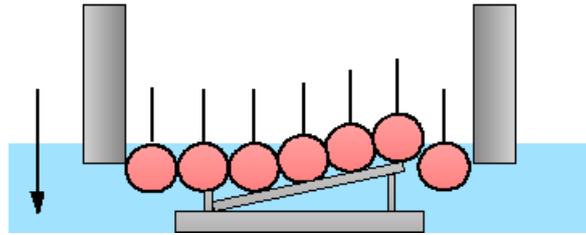


Abbildung 27: Surface-lowering-Transfer.

All diese Methoden ermöglichen einen beliebig oft zu wiederholenden Transfer von LANGMUIR-Filmen auch auf bereits deponierte Schichten und so die Ausbildung von hochgeordneten Multilagungen gewünschter Dicke.

4.4 BREWSTER-Winkel-Mikroskopie

Der nach dem schottischen Physiker SIR DAVID BREWSTER benannte spezielle Winkel in der Optik resultiert aus dem Reflexions- bzw. Polarisationsvermögen der Grenzschicht zweier Medien mit unterschiedlicher optischer Dichte bei Einfall von elektromagnetischer Strahlung (siehe Abbildung 28).^[67]

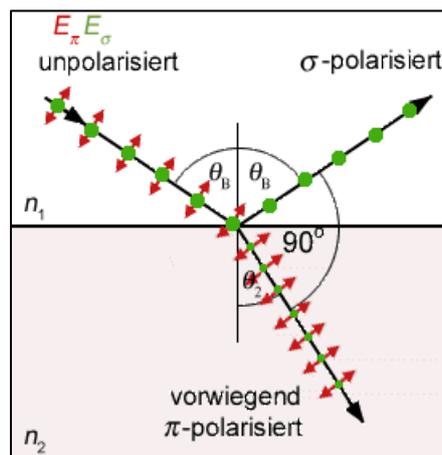


Abbildung 28: Polarisation durch Reflexion im BREWSTER-Winkel.

Trifft unpolarisiertes Licht auf die Grenzfläche, so wird ein Teil des Lichtstrahls gebrochen und ein anderer reflektiert. Im Falle des BREWSTER-Winkels (θ_B) wird der reflektierte Strahl vollständig linear polarisiert und steht senkrecht zur Einfallsebene des eingehenden Strahls, respektive senkrecht zum gebrochenen Strahl, weshalb dieses Licht auch als σ - bzw. s -polarisiert bezeichnet wird. Der gebrochene Strahl wird jedoch nur teilweise polarisiert und ist vorzugsweise parallel (p -) oder auch π -polarisiert. Wird allerdings bereits p -polarisiertes

Licht im BREWSTER-Winkel auf die Grenzfläche gerichtet, so kommt es zur vollständigen Brechung des Strahls und es erfolgt keine Reflexion im Gegensatz zur Totalreflexion, bei welcher der eintreffende Strahl nicht gebrochen, sondern wie der Name bereits sagt, vollkommen reflektiert wird. Dieser Sachverhalt ist auch der Abbildung 29 zu entnehmen, wobei der Reflexionskoeffizient R als das Verhältnis der Intensitäten der reflektierten zur einfallenden elektromagnetischen Strahlung gegen den Einfallswinkel θ aufgetragen wurde. ^[68]

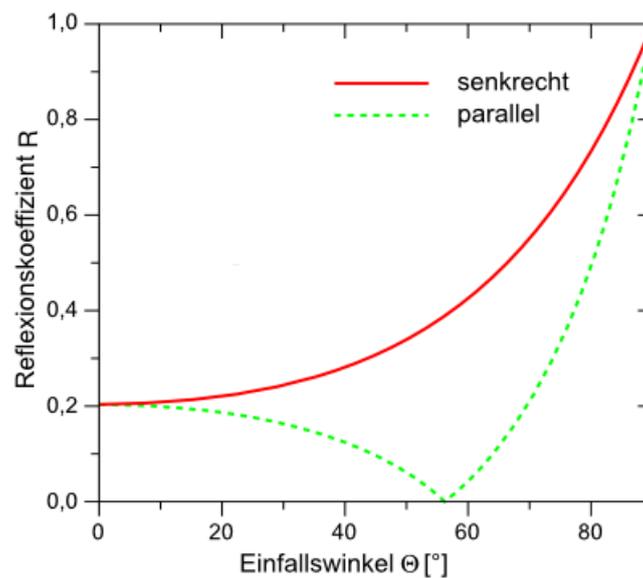


Abbildung 29: Auftragung Reflexionskoeffizient R vs. Einfallswinkel θ .

Hierbei ist deutlich das Minimum des Reflexionskoeffizienten zu erkennen, welches für jedes beliebige System aus den FRESNELSchen Formeln ermittelt werden kann. Für eine Grenzschicht aus Wasser ($n_1 = 1,33$ bei 20°C und $\lambda = 589\text{ nm}$) und Luft ($n_2 = 1$) ergibt sich unter BREWSTER-Bedingung nach folgender Formel:

$$\tan \theta_B = \frac{n_2}{n_1} \quad 40)$$

ein Einfallswinkel θ_B von $\theta_B = 53,06^\circ$, sodass keine Reflexion auftreten kann. Werden nun Substanzen wie beispielsweise grenzflächenaktive Kolloide auf die Oberfläche durch Spreitung gebracht, ist die BREWSTER-Bedingung aufgrund des veränderten Brechungsindex der aufgetragenen Substanz nicht mehr erfüllt und so wird ein Teil des einfallenden Lichtstrahls wieder reflektiert. Der Aufbau des während der Diplomarbeit verwendeten BREWSTER-Winkel-Mikroskops der Firma Optrel (14532 Kleinmachnow, Deutschland) ist Abbildung 30 zu entnehmen.

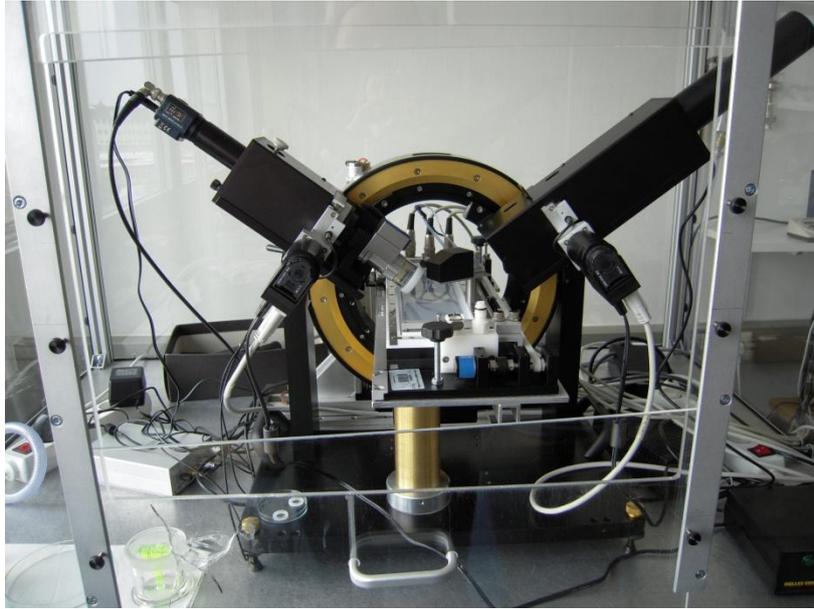


Abbildung 30: BREWSTER-Winkel-Mikroskop der Firma Optrel.

Die wichtigsten Bauelemente sind der He-Ne-Laser mit einer Wellenlänge von $\lambda = 632 \text{ nm}$ und einer Leistung von 2 mW mit Polarisator zur Erzeugung des benötigten p -polarisierten Lichts. Außerdem befindet sich am linken Arm ein Analysator mit CCD-Kamera, um die reflektierte Strahlung zu detektieren, und das Objektiv des Mikroskops für die Bildaufnahme.^[63, 64] Diese Elemente wurden beweglich, das heißt in ihrer Winkelausrichtung veränderbar über einem LANGMUIR-Trog mit WILHELMY-Filmwaage montiert.

Eine ebene Grenzfläche aus reinem Wasser erscheint bei dieser Art der Mikroskopie dunkel, da kein reflektiertes Licht den Analysator erreichen kann und die gespreitete Substanz wird heller bis weiß wahrgenommen, je nachdem wie sich das Reflexionsvermögen ändert. Somit können mithilfe der BREWSTER-Winkel-Mikroskopie Kristallisationsvorgänge direkt an der Wasser-Luft-Grenzfläche verfolgt und „live“ dokumentiert werden. Grundvoraussetzung ist hierbei die Erfüllung der BREWSTER-Bedingung bzw. die Erzeugung von Kontrast von reiner Wassergrenzfläche (schwarz) zu Substanz (weiß), wenn der Brechungsindexunterschied nur hinreichend groß ist.

5. Auswertung und Diskussion

5.1 Nicht-dichtest gepackte Monolagen durch Perkolation

Werden Kolloide auf einer Oberfläche gespreitet, können sie sich aufgrund verschiedener interpartikulärer Wechselwirkungen, wie Kapillarkräften oder elektrostatischer Repulsion, zu einer möglichst dichten Packung unter Minimierung der freien, nicht von Partikeln bedeckten Fläche anordnen. Beim Selbstanordnungsprozess an der Wasser-Luft-Grenzfläche konnte allerdings beobachtet werden, dass sich unter bestimmten Bedingungen nicht-dichtest gepackte Strukturen in Form von Fäden und auch quadratischen Anordnungen ausbilden können, obwohl dies nicht dem thermodynamisch stabilsten Zustand entspricht. Dieses Phänomen galt es bezüglich verschiedener Einflüsse auf das System wie Art der Zugabe der Dispersion auf die Oberfläche eines LANGMUIR-Troges, Gehalt an Hilfsspreitmittel, unterschiedlichen Kompressionsgeschwindigkeiten und Relaxationsverhalten an der Grenzfläche im Rahmen dieser Diplomarbeit näher zu untersuchen und zu klären, weshalb solche Strukturen auftreten. Die während dieser Arbeit verwendeten 1063 nm großen Partikel, wurden von Gabriele Schäfer zur Verfügung gestellt und die 385 nm großen Kolloide über tensidfreie Emulsionspolymerisation selbst hergestellt, wobei die entsprechenden Einwaagen dem Anhang zu entnehmen sind. Die für die Partikel charakteristischen Größen sind in der Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Charakteristische Größen der verwendeten Kolloide.

D_H / nm	Gew.-%	pH	PCD / nm^{-2}
385	3	6	0,7
1063	6	6	3,1

Dabei entspricht D_H dem Partikeldurchmesser und der PCD-Wert der Ladungsdichte (particle charge density) der Partikeloberfläche, welcher entsprechend Kapitel 6.10 (Seite 112) ermittelt wurde.

5.1.1 Einfluss der Auftragungsmethode

Mit Hilfe des LANGMUIR-Troges und der Deponierung des komprimierten Oberflächenfilms durch Absenken auf das vorbereitete Substrat per Surface-Lowering-Transfer und anschließender REM-Untersuchung konnte der Anordnungsprozess sehr genau verfolgt werden. Zunächst wurden die durch Emulsionspolymerisation hergestellten 385 nm großen carboxylierten PS-Kolloide untersucht.

Die dialysierte und mit einer Wasser-Ethanol-Mischung im Verhältnis 1:1 gewaschene Dispersion wurde im Verhältnis 1:2 mit Ethanol als Hilfsspreitmittel verdünnt und nach der direkten Methode (siehe Kapitel 6.6, Seite 111) über eine Eppendorf-Pipette auf die Oberfläche des mit MilliQ-Wasser gefüllten LANGMUIR-Troges aufgetragen. Nach vollständiger Zugabe erfolgte die Kompression des Oberflächenfilms bei einer Geschwindigkeit von $v = 20$ mm/min bis zum Kollaps des Films bei einem Oberflächendruck von $\Pi = 65$ mN/m, bei welchem sich allmählich Multilagen auszubilden beginnen. Die Kolloid-Monolage wurde anschließend nach der Surface-Lowering-Transfer-Methode auf einem zuvor behandelten Si-Wafer (siehe Kapitel 6.5, Seite 110) deponiert und anschließend unter dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Wie auf der REM-Aufnahme (siehe Abbildung 31) zu sehen ist, erhält man bei nach obigem Schema behandelten Dispersionen eine Monolage, bei welcher eine hexagonale Gitteranordnung der Kolloide allerdings nicht zu erkennen ist. Dieses Verhalten wurde bereits untersucht ^[74] und beruht auf der zu geringen repulsiven Abstoßung der kleinen Partikel untereinander bei einem pH-Wert von $\text{pH} = 6$ der Subphase. Mit höheren pH-Werten um ca. $\text{pH} = 9$ kann der Ordnungsgrad deutlich erhöht und damit hexagonal dichteste Packungen ausgebildet werden. Wahrscheinlich übt die Art und Weise der Partikelaufrtragung ebenfalls einen Einfluss auf die Partikelanordnung aus, da bei indirekter Auftragung über einen Objektträger wesentlich höher geordnete Strukturen erhalten werden können (siehe Abbildung 34, Seite 52). Dies liegt auch daran, dass die Oberfläche beim direkten Spreitungsvorgang eine wesentlich stärkere mechanische Störung erfährt.

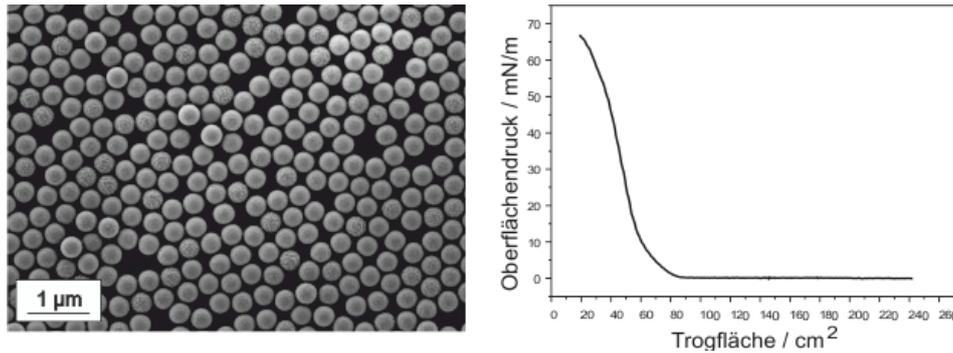


Abbildung 31: REM-Aufnahme der gewaschenen 385 nm Partikel nach direkter Auftragung (links) und die zugehörige Oberflächenisotherme (rechts), pH = 6, $v = 20$ mm/min.

Die zugehörige Isotherme (Abbildung 31) zeigt einen sehr steilen Verlauf, was ebenfalls auf einen sehr starren Oberflächenfilm hinweist.

Wird jedoch bei der Vorbereitung der Kolloid-Dispersion auf den Waschvorgang verzichtet und ansonsten nach der gleichen Vorgehensweise verfahren, dann ergeben sich bei gleicher Auftragungsmethode fadenartige Strukturen und eine stark vom erwarteten steilen Verlauf abweichende Isotherme. Um diesen Anordnungsprozess genau verfolgen zu können erfolgte die Deponierung bei unterschiedlichem Oberflächendruck, wie der folgenden Isotherme und den zugehörigen REM-Bildern aus der Abbildung 32 zu entnehmen ist.

Man kann den Fortschritt der Kolloid-Anordnung bei verschiedenem Oberflächendruck sehr gut beobachten. Dabei stellt man fest, dass sich zunächst nur wenige Kolloide zu kleineren Verbänden zusammenlagern und auch einzelne Kolloid-Partikel vorhanden sind (Abbildung 32a). Diese Einheiten aus dicht gepackten Kolloiden wachsen mit der Zeit zu immer größeren Strukturen an (Abbildung 32b und c), wobei sie jedoch nicht die thermodynamisch stabilste Konfiguration einer hexagonal dichtesten Packung einnehmen, sondern nach und nach fadenartige Strukturen ausbilden. In diesem Bereich der Isothermen können sich die Partikel-Verbände noch relativ frei bewegen. Im sehr steilen Teil der Isotherme ab einem Oberflächendruck von circa 28 mN/m bildet sich ein perkoliertes Netzwerk von Kolloidfäden aus (siehe Abbildung 32d und e), wobei zwischen den Fäden immer noch freie Fläche vorhanden wäre (Bedeckungsgrad in % siehe unten) und sich die Kolloide rein theoretisch noch in einer dichtesten Packung anordnen könnten.

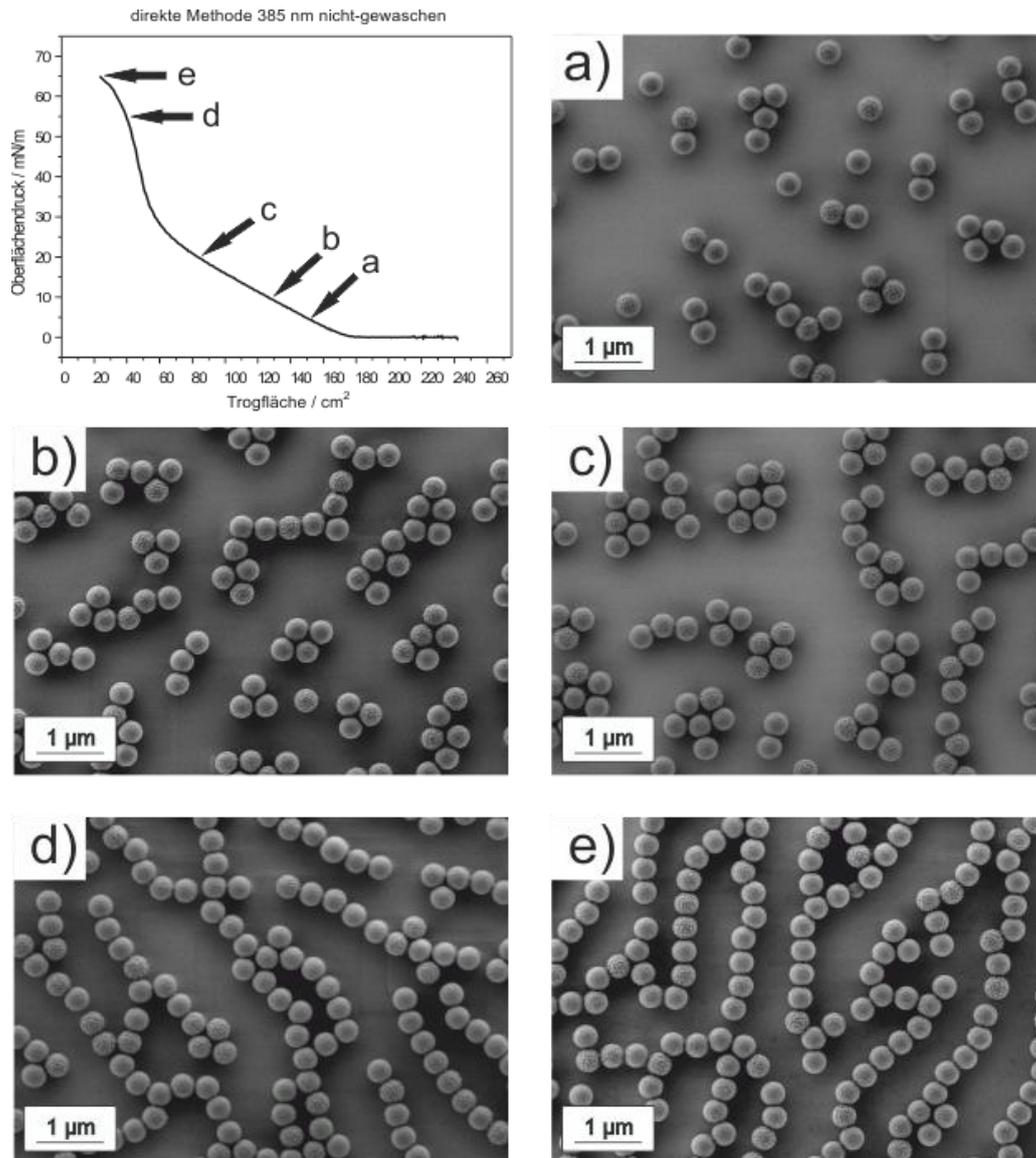


Abbildung 32: REM-Aufnahmen der Kolloid-Anordnung von nicht-gewaschenen 385 nm großen Partikeln bei direkter Auftragung auf die Wasseroberfläche, pH = 6, $v = 20$ mm/min.

Der Verlauf der Isotherme zeigt hier einen sehr untypischen Verlauf, welcher auch bei späteren Experimenten zu reproduzieren war. Verglichen mit der Isotherme eines klassischen Amphiphils (siehe Abbildung 23, Seite 39), wie beispielsweise Ölsäure, lässt sich hier kein richtiger Phasenübergang erkennen. Den flach ansteigenden Teil der Isotherme könnte man eventuell mit der flüssig-expandierten Phase eines klassischen Amphiphils vergleichen. Dabei nimmt die für jedes Molekül zur Verfügung stehende freie Fläche mit zunehmender Kompression immer weiter ab und die langkettigen Alkylschwänze beginnen sich allmählich auszurichten. Die Kolloide spüren nun ebenfalls die Gegenwart ihrer Nachbarn und beginnen sich vermehrt durch die langreichweitigen repulsiven elektrostatischen Kräfte, verursacht

durch die geladenen funktionellen Gruppen auf ihrer Partikeloberfläche abzustößen, wodurch der Oberflächendruck allmählich anzusteigen beginnt.

Das Verhältnis von durch Kolloide bedeckter Fläche zu freier Fläche wurde mit Hilfe des Bildverarbeitungsprogramms FIJI ermittelt. Im Bereich der hohen Oberflächendrücke von beispielsweise $\Pi = 55 \text{ mN/m}$ (Abbildung 32d) sind insgesamt nur circa 47% der im Bild dargestellten Fläche von Kolloidpartikeln belegt. Es stellt sich also die Frage, weshalb es zu dieser Anordnung kommt. Da die aufgetragenen Dispersionen sich nur durch die zuvor beschriebene Reinigung unterscheiden, müssen durch den Waschvorgang enthaltene „Inhaltsstoffe“ entfernt werden. Aufgrund der Tatsache, dass die Partikel über eine Tensidfreie Emulsionspolymerisation hergestellt worden sind, können diese durch den Waschvorgang entfernten „Inhaltsstoffe“ aus kurzkettigen Copolymeren aus Polystyrol und Polyacrylsäure bestehen. Zum anderen werden beim Initiierungsschritt der Emulsionspolymerisation durch Zerfall von APS in der wässrigen Phase auch geladene Sulfat-Gruppen in das System eingebracht (siehe Abbildung 33).

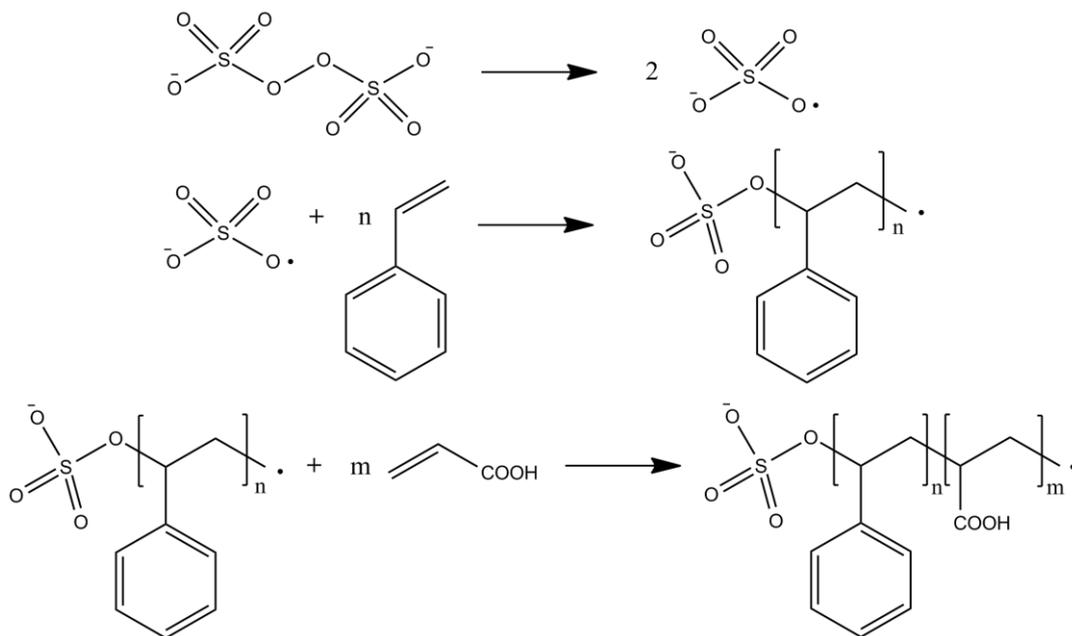


Abbildung 33: Reaktionsschema zur Copolymerisation von carboxylierten PS-Kolloiden durch Initiierung mit Persulfaten.

Da diese kurzkettigen Oligomere in ihrer Größe wahrscheinlich unterhalb der kritischen Kettenlänge j_{cr} (Polystyrol $j_{cr} = 5$ Monomereinheiten^[22, 23]) liegen bzw. nur knapp darüber, wobei die Löslichkeit mit zunehmendem Acrylsäureanteil ebenfalls erhöht wird, sind sie nicht hydrophob genug, um sich mit anderen Oligoradikalen zu Polymerisationskeimen zusammen

zu lagern (siehe Kapitel 3.1.3, Seite 13). Aus diesem Grund bleiben sie wahrscheinlich in Lösung oder adsorbieren im späteren Verlauf der Polymerisation an der Partikeloberfläche der Kolloide. Durch den Waschvorgang mit einem Gemisch aus Ethanol und Wasser im Verhältnis 1:1 würden diese Copolymere eigentlich entfernt. Da dieser allerdings entfällt, bleiben sie in der Dispersion erhalten. Der Waschrückstand wurde mit Hilfe von ^1H - und DOSY-NMR analysiert, wobei Hinweise auf vorhandene Polystyrol Oligomere erhalten wurden. Allerdings muss der Waschrückstand noch weitergehend analytisch untersucht werden, da die erhaltenen Spektren nicht sehr aussagekräftig waren und deshalb auch hier nicht dargestellt wurden.

Der Einfluss solcher kurzkettingen Copolymere auf den Anordnungsprozess wird in Kapitel 5.1.3, Seite 66) näher diskutiert werden.

Wie bereits zuvor erwähnt, hat auch die Auftragungsmethode einen großen Einfluss auf den Anordnungsprozess. Es wird im Folgenden nach direkter und indirekter Auftragungsmethode unterschieden. Die direkte Auftragungsmethode erfolgt durch Auftropfen der Kolloid-Dispersion auf die Wasseroberfläche mit Hilfe einer Eppendorf-Pipette. Bei der indirekten Methode wird die Dispersion auf einen im 45° Winkel in die Subphase eintauchenden behandelten Objektträger als Hilfsmittel getropft, um die Partikel auf der Wasseroberfläche zu spreiten. Wird die Dispersion über einen Objektträger nach der indirekten Methode aufgebracht, werden die kurzkettingen Copolymere wahrscheinlich über Wasserstoffbrückenbindungen oder Wechselwirkungen von Sauerstoffatomen der Carboxyl- und Sulfat-Funktionen mit Si-Atomen auf der hydrophilisierten Glasoberfläche zurückgehalten und gelangen so nicht auf die Oberfläche, weshalb selbst die nicht-gewaschenen Partikel nach der Kompression der Grenzfläche eine hexagonal dichteste Packung ausbilden (Abbildung 34).

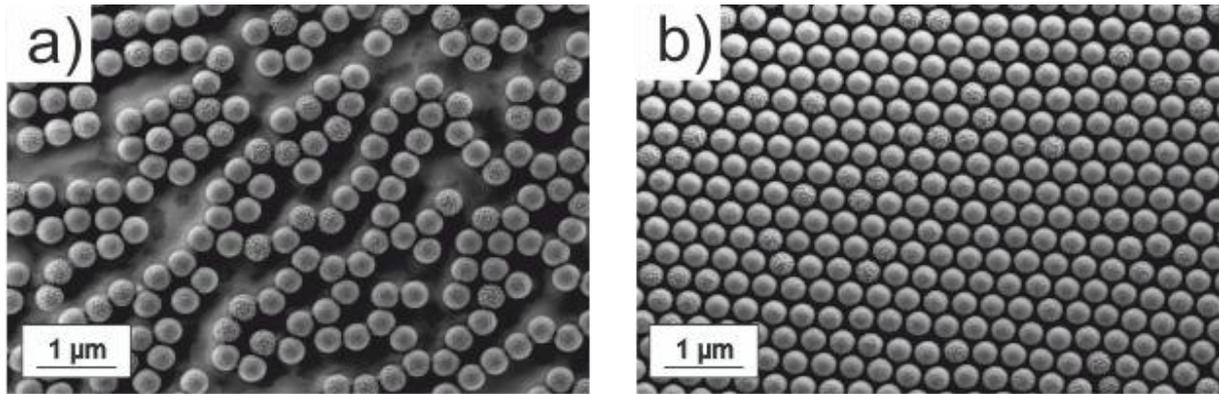


Abbildung 34: REM-Aufnahmen der nicht-gewaschenen 385 nm Partikel nach (a) direkter und (b) indirekter Auftragung, pH = 6, $v = 20$ mm/min.

Die durch die unterschiedlichen Methoden beschichteten Si-Wafer wurden in den Abbildung 35a und b dargestellt.

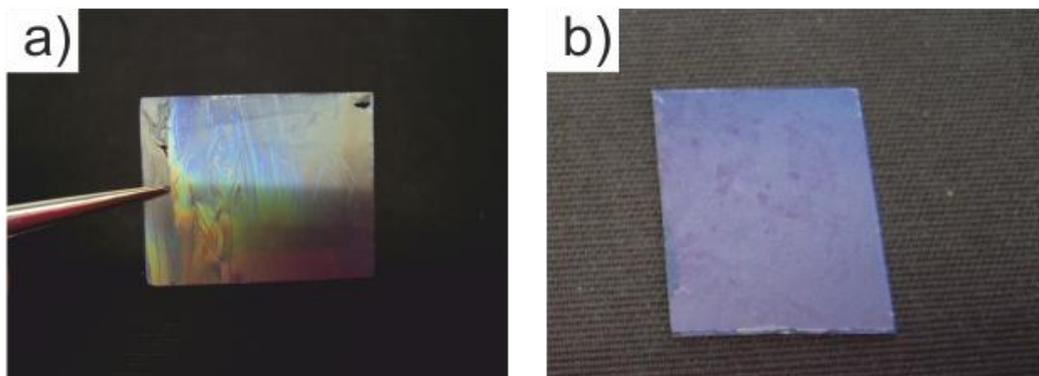


Abbildung 35: Mit nicht-gewaschenen 385 nm großen Partikeln beschichtete Si-Wafer nach (a) der direkten und (b) der indirekten Methode.

Dabei lässt sich ein deutlicher Unterschied zwischen der dichtesten Packung (Abbildung 35b) und der nicht-dichtesten Packung (Abbildung 35a) erkennen. Die dichtere Packung lässt den gesamten Wafer in einer blauen Farbe erscheinen, wohingegen die perkolierten Strukturen in allen Farben schillern. Dabei lässt sich schon mit dem Auge eine Vorzugsrichtung der „Schlieren“ erkennen. Die Lage des Wafers bezüglich der Barrieren des LANGMUIR-Troges wurde vor der Deponierung auf der Rückseite markiert, wonach sich eine makroskopische Ausrichtung bei der Kompression parallel zu den Barrieren ergibt.

Die entsprechenden Isothermen sind den Abbildung 36a und b zu entnehmen.

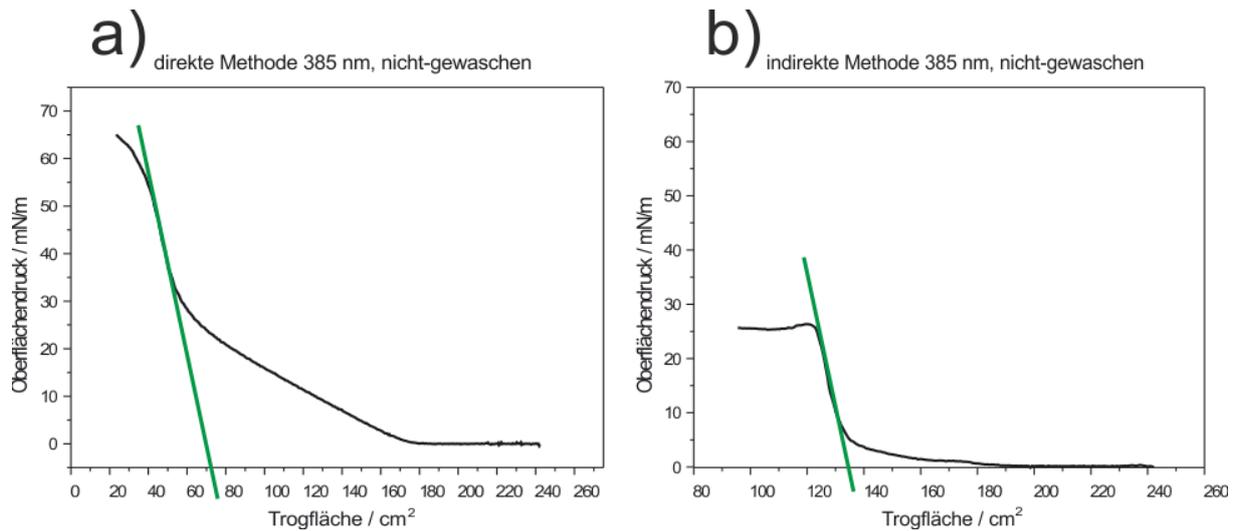


Abbildung 36: Isothermen bei Auftragung der nicht-gewaschenen 385 nm Partikel über (a) die direkte und (b) indirekte Methode, pH = 6, $v = 20$ mm/min.

Die Ermittlung der mit dem Oberflächenfilm bedeckten Fläche erfolgt durch Anlegen einer Tangente an den sehr steilen Teil der Isotherme, wie in den Abbildung 36a und b exemplarisch durchgeführt (siehe grüne Gerade).

Man erkennt, dass sich durch Variation der Auftragungsmethode auch der Verlauf der Isothermen verändert. In Abbildung 36a ist der eher untypische Verlauf verglichen mit klassischen Amphiphilen zu sehen, welcher bei der Perkolation erhalten wird, wohingegen in Abbildung 36b ein sehr steiler Verlauf der Isotherme zu erkennen ist, was auf einen dichteren und steiferen Oberflächenfilm hindeutet.

Weiterhin erkennt man auch, dass bei gleicher Menge an aufgetragener Dispersion der maximal zu erzielende Oberflächenendruck bei Zugabe durch die indirekte Methode deutlich niedriger ist ($\Pi = 26$ mN/m) und der Oberflächenfilm ebenfalls nicht so weit komprimiert werden kann ($A = 135$ cm²). Der nach der direkten Methode aufgetragene Kolloidfilm kollabiert erst bei deutlich höherem Oberflächenendruck ($\Pi = 65$ mN/m) und wesentlich kleinerer Gesamt-Trogfläche ($A = 71$ cm²) im Gegensatz zur Monolage, welche durch die indirekte Methode gebildet wurde.

Wie bei der direkten Auftragung häufig zu beobachten war, bildeten sich bei der tropfenweisen Zugabe der Dispersion über eine Pipette Schlieren in der Subphase aus, welche sich nach wenigen Sekunden allerdings wieder auflösten. Ein Grund hierfür könnte sein, dass im Vergleich zur indirekten Auftragung deutlich weniger Partikel an die Grenzfläche

gelangen sondern eher, bedingt durch mechanische Vorgänge, in die Subphase absinken, weshalb der Oberflächenfilm bis zu kleineren Flächen komprimiert werden kann.

Die Partikel im Tropfen an der Pipette nahe der Grenzfläche werden wahrscheinlich bei Berührung mit der Wasser-Oberfläche schnell gespreitet und auf der gesamten Trogfläche verteilt, wohingegen die Partikel im Inneren des Tropfens einem Konzentrationsgradienten des Hilfsspreitmittels an der Grenzfläche unterliegen. Direkt nach der Auftragung ist die Konzentration an Ethanol am Auftragungsort der Wasseroberfläche kurzzeitig stark erhöht, bevor es sich über die gesamte Trogfläche beim Spreitvorgang verteilt. Bei stetiger Zugabe der Ethanol-Dispersions-Mischung steigt auch die Konzentration am Auftragungspunkt weiter an, da die restliche Trogfläche bereits vollständig mit dem Spreitmittel bedeckt ist (MARANGONI-Effekt ^[75, 76]) und dadurch die Grenzflächenspannung stärker herabgesetzt wird als an der restlichen Grenzfläche. Demnach erfahren die nachfolgenden Partikel eine geringere Oberflächenspannung und können leichter in die Subphase abtauchen.

Des Weiteren leisten die kurzkettigen Copolymere selbst sicherlich auch einen Beitrag zum Oberflächendruck. Man kann sie als amphiphile Moleküle auffassen, da sie aus hydrophoben Polystyrol-Einheiten mit hydrophilen Acryl- und Sulfat-Gruppen bestehen, wodurch sie zusätzlich die Grenzflächenspannung herabsetzen. Aus diesem Grund können auch die Kolloide nicht mehr allzu stark an der Grenzfläche adsorbieren und vielleicht sogar stärker in die Subphase abtauchen. Nach PIERANSKI ^[8] (Kapitel 3.3, Seite 24) trägt nämlich die Grenzflächenspannung entschieden auch zur Grenzflächenenergie der Kolloide bei und ist damit ein Maß dafür, wie stark die Kolloide an der Wasseroberfläche adsorbieren können.

Neben den 385 nm großen Partikeln wurden auch 1063 nm große carboxylierte PS-Partikel, welche ebenfalls mittels Emulsionspolymerisation hergestellt wurden untersucht. Durch diese konnten Einblicke in den Anordnungsprozess bei der Perkolation an einem LANGMUIR-Trog erhalten werden. Hierzu wurden zunächst die gewaschenen Partikel bezüglich ihres Anordnungsverhaltens an der Grenzfläche näher untersucht. Wie den folgenden REM-Aufnahmen (siehe Abbildung 37a und b) zu entnehmen, konnte hinsichtlich der Auftragungsmethode bei den gewaschenen Kolloiden kein Unterschied bei der Anordnung festgestellt werden.

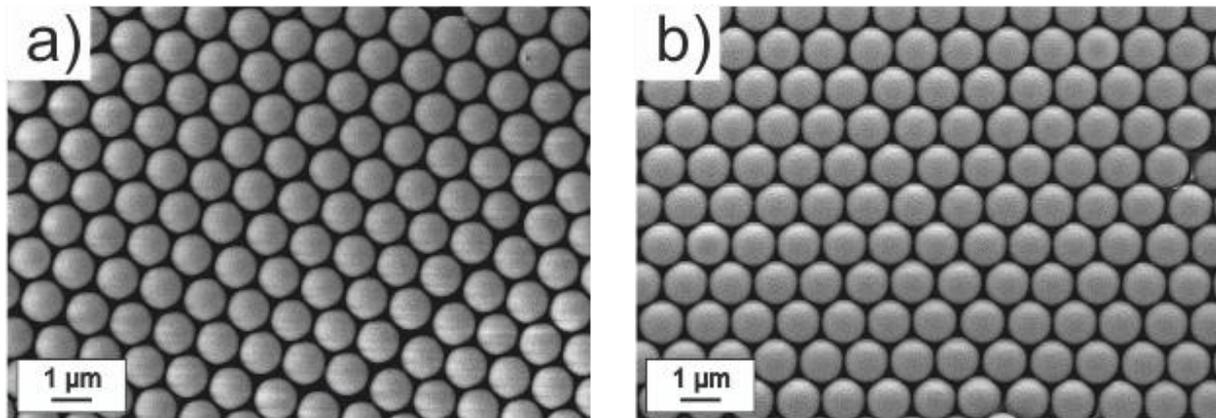


Abbildung 37: REM-Aufnahmen der gewaschenen 1063 nm Partikel nach (a) direkter und (b) indirekter Auftragung, pH = 6, $v = 20$ mm/min.

Sowohl die direkte als auch die indirekte Methode ergaben hexagonal dichtest gepackte Monolagen mit großen Domänen gleicher Orientierung, wobei die Domänen durch Auftragung über die indirekte Methode (Abbildung 38b) größer zu sein scheinen.

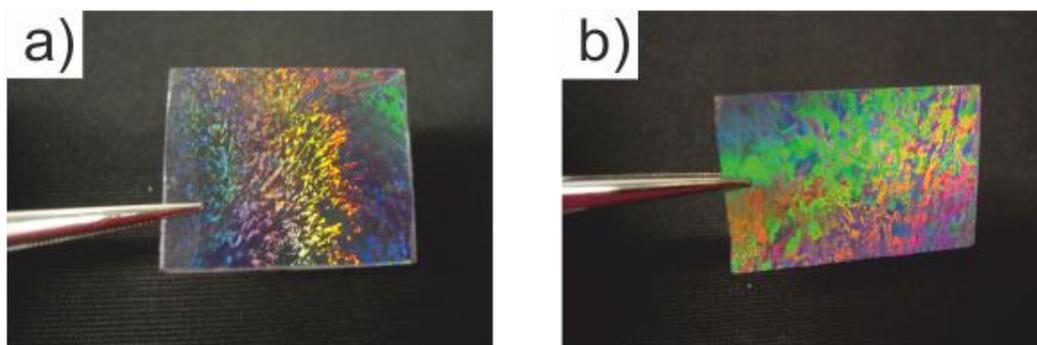


Abbildung 38: Mit 1063 nm großen hexagonal dichtest gepackten carboxylierten PS-Kolloiden beschichtete Si-Wafer durch (a) direkte und (b) indirekte Methode.

Die zugehörigen Isothermen (Abbildung 39a und b) wiesen in beiden Fällen einen sehr steilen Verlauf auf, wobei die Isotherme bei direkter Partikelantragung (Abbildung 39a) einen etwas flacheren Anstieg zeigt. Der steile Anstieg deutet ebenso auf einen sehr dicht-gepackten und steifen Oberflächenfilm aus Kolloiden hin. Durch die beiden unterschiedlichen Auftragungsmethoden wird die gleiche Fläche ($A = 160$ cm²) mit dem Kolloidfilm bedeckt.

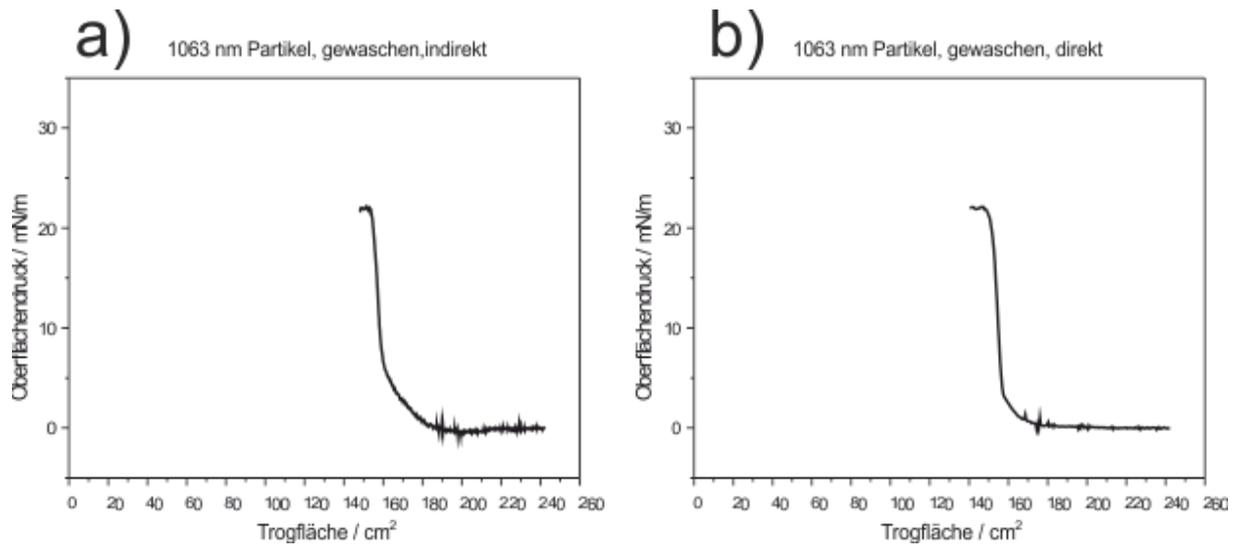


Abbildung 39: Isothermen der gewaschenen 1063 nm Partikel nach der direkten (a) und indirekten Methode (b).

Die dialysierten, nicht-gewaschenen Partikel wurden ebenfalls über beide Auftragungsmethoden auf dem LANGMUIR-Trog gespreitet und komprimiert. Allerdings konnte dabei ebenfalls kein Unterschied bezüglich der Anordnung festgestellt werden (siehe Abbildung 40a und b). In beiden Fällen wurde eine hexagonal dichteste Packung ausgebildet.

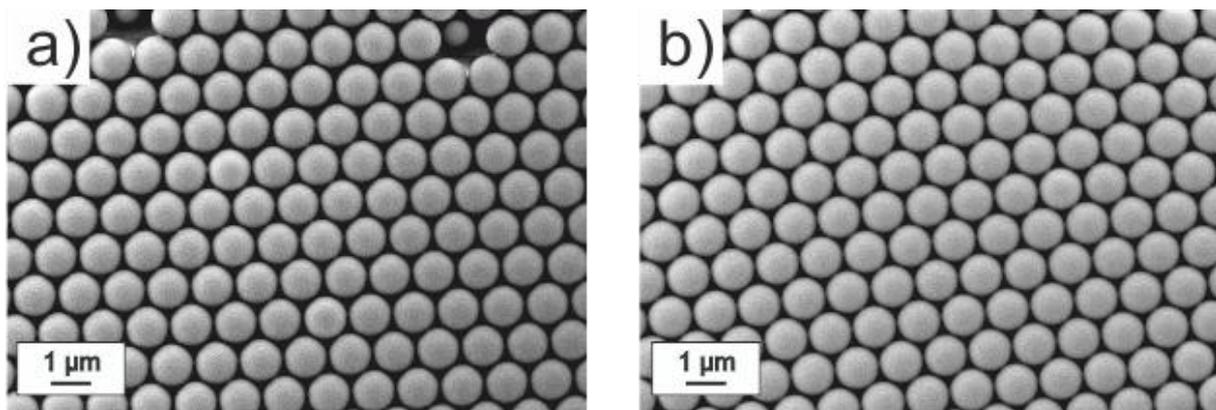


Abbildung 40: REM-Aufnahmen der nicht-gewaschenen 1063 nm Partikel nach (a) direkter und (b) indirekter Auftragung, pH = 6, $v = 20$ mm/min.

Dies zeigt, dass selbst in der Partikel-Dispersion noch eventuell enthaltene kurzkettige Copolymere bei größeren Partikeln keinen bedeutenden Einfluss auf den Anordnungsprozess zu haben scheinen und dass sich der thermodynamisch stabilere Zustand einer hexagonal dichtesten Packung einfacher auszubilden scheint, als es bei den kleineren Partikeln der Fall ist. Dies ist allerdings auch verständlich, da die Kräfte zwischen den Partikeln, welche mit der Größe skalieren, hier einen wesentlich größeren Einfluss erhalten. Beispielsweise nimmt das Wechselwirkungs-Potential der anziehenden VAN DER WAALS-Interaktionen zwischen zwei

Kugeln bei größerem Kolloid-Radius deutlich zu (siehe Gleichung 6), sodass diese kurzreichweitigen Kräfte stärker ausgeprägt sind. Für zwei gleich große Partikel würde sich damit eine anziehende Kraft ergeben, welche mit $\sim R/2$ skaliert. Gleichzeitig nehmen auch die Kapillarkräfte bei der Immersion der Partikel an der Grenzfläche sehr stark zu, da der Partikelradius zum Quadrat (R^2) in die Berechnungen mit eingeht. Auch die repulsiven längerreichweitigen elektrostatischen Interaktionen zwischen den Partikeln skalieren in etwa mit $\sim R^2$ und werden ebenfalls mit zunehmendem Partikelradius stärker, was auf die vorhandenen Oberflächenladungen zurück zu führen ist, wobei mit Hilfe von PCD-Messungen (siehe Kapitel 6.10, Seite 112) für die 1063 nm großen carboxylierten PS-Kolloide eine höhere Ladungsdichte ($3,1 \text{ nm}^{-2}$ bei $\text{pH} = 6$) nachgewiesen wurde als für die kleineren 385 nm Partikel ($0,7 \text{ nm}^{-2}$ bei $\text{pH} = 6$). Daher muss eine deutlich höhere „Kraft“ auf die Partikel wirken, wenn sie in Perkulationsstrukturen überführt werden sollen (siehe Kapitel 5.1.3, Seite 66).

5.1.2 Untersuchung des Anordnungsprozesses mit Hilfe der BREWSTER-Winkel-Mikroskopie

Um die bereits erhaltenen Ergebnisse zum Thema „Perkolation“ und die damit verbundene Ausbildung von nicht-dichtest gepackten Strukturen am LANGMUIR-Trog besser verstehen und verifizieren zu können, wurden im Rahmen eines einwöchigen Forschungsaufenthaltes am Physikalischen Institut der Albert-Ludwigs-Universität in Freiburg bei Herr Prof. Dr. G. Reiter Untersuchungen mit Hilfe der BREWSTER-Winkel-Mikroskopie durchgeführt. Die verwendeten carboxylfunktionalisierten PS-Kolloide wurden zuvor mittels Emulsionspolymerisation hergestellt und anschließend eine Woche in entionisiertem Wasser dialysiert (Kapitel 6.2, Seite 108). Im Folgenden soll näher erläutert werden, welche Ergebnisse während des Aufenthalts in Freiburg erzielt und welche Beobachtungen gemacht werden konnten.

5.1.2.1 Reproduktion der Oberflächenisothermen

Für die durchgeführten Experimente wurden 385 nm und 1063 nm große Partikel verwendet. Um feststellen zu können, welche Menge an Dispersion auf den LANGMUIR-Trog aufgetragen werden muss, da der hier verwendete Trog mit 192 cm^2 etwas kleiner war, wurden im Vorfeld zunächst einige Π -A-Isothermen aufgenommen und noch einmal geprüft, ob sich der „typische“ Verlauf reproduzieren ließ (Kapitel 5.1.1, Seite 47). Da in Freiburg nicht die

Möglichkeit zur Deponierung der gebildeten Monolagen durch Surface-lowering-Transfer bestand, konnten auch keine REM-Untersuchungen erfolgen.

Die entsprechenden Isothermen sind den Abbildung 41a - d zu entnehmen. Hierbei fällt auf, dass die erhaltenen Isothermen der Oberflächenfilme von den gewaschenen Partikeln bei Abbildung 41a und b sehr steile Isothermen ergeben, was auf einen sehr steifen Oberflächenfilm hindeutet. In Abbildung 41a erkennt man außerdem bei sehr hohem Oberflächendruck um circa 45 mN/m eine Art Plateau, was einen eventuellen Phasenübergang darstellen könnte. Es sei jedoch an dieser Stelle angemerkt, dass der Oberflächenfilm an den Barrieren bereits kollabiert war und sich übereinander geschoben hatte, weshalb nicht mit Sicherheit von einem Phasenübergang ausgegangen werden kann.

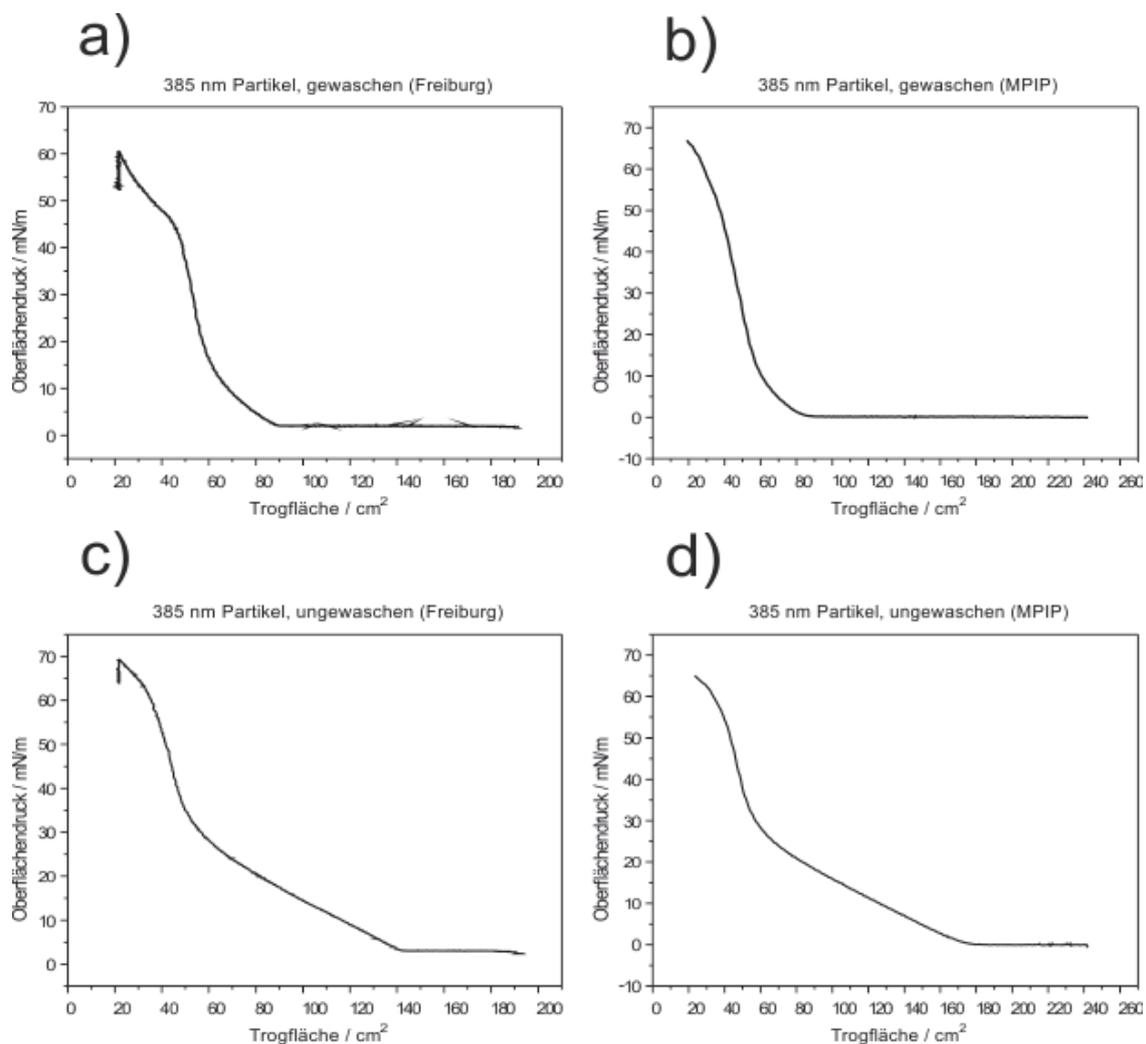


Abbildung 41: Isothermen der gewaschenen 385 nm Kolloide aufgenommen in (a) Freiburg, (b) am MPIP und der ungewaschenen Partikel aufgenommen in (c) Freiburg und (d) am MPIP, pH = 6, $v = 20$ mm/min.

Wie den Abbildung 41c und d zu entnehmen ist, zeigen die nicht-gewaschenen 385 nm großen Partikel hingegen zunächst einen sehr flachen Verlauf, um erst später ab einem Oberflächendruck von ca. 30 mN/m wesentlich steiler anzusteigen. Dieser typische Verlauf für perkolierte Strukturen konnte also auch an einem kleineren Trog mit geringerem Subphasen-Volumen reproduziert werden. Die größeren 1063 nm Partikel zeigen ebenfalls den typischen sehr steilen Verlauf (siehe Abbildung 42) mit geringerem Maximaloberflächendruck als die 385 nm Partikel. Das weist darauf hin, dass hier sehr schnell eine dichteste Packung ausgebildet wird und demnach nach kurzer Zeit keine Verschiebung der Partikel gegeneinander mehr möglich ist.

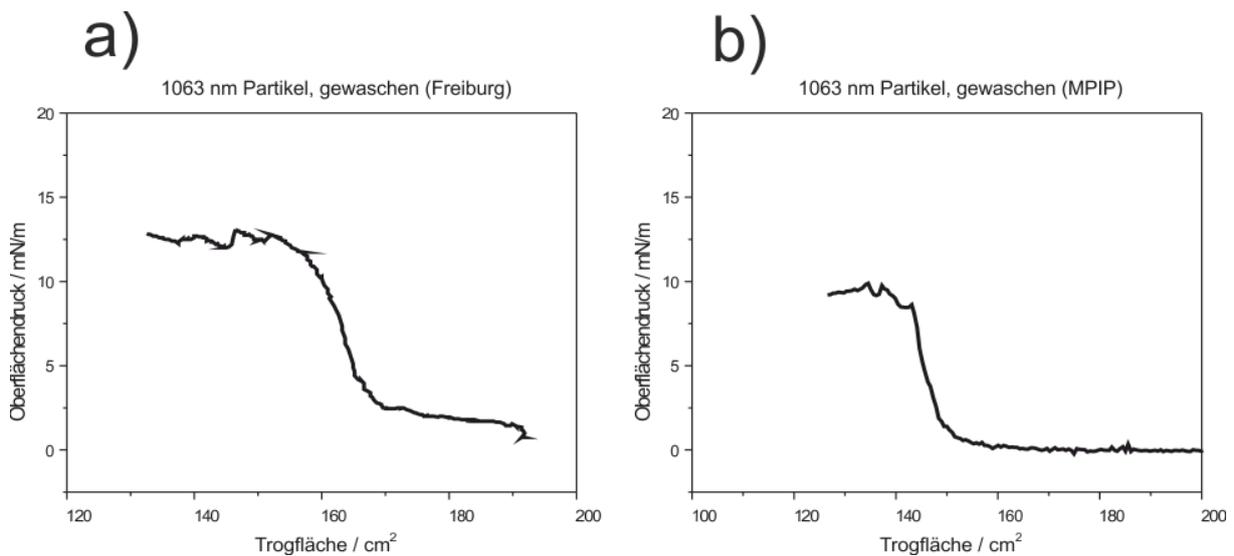


Abbildung 42: Isothermen der gewaschenen 1063 nm Kolloide aufgenommen in (a) Freiburg und (b) am MPIP, pH = 6, $\nu = 20$ mm/min.

5.1.2.2 Ergebnisse zur BREWSTER-Winkel-Mikroskopie

Bei direkter Auftragung der Kolloide auf die Grenzfläche konnte festgestellt werden, dass ein großer Teil der Partikel auf der Oberfläche gespreitet werden konnte und sich schnell vom Ort der Auftragung entfernte. Allerdings erkennt man auch, dass ein gewisser Anteil der Kolloide in die Subphase taucht, da sie noch einige Augenblicke als Schlieren sichtbar bleiben und es mit fortschreitender Zugabe an Kolloiddispersion zu immer stärkerer Trübung der Subphase kam, genau wie es bereits ins Mainz beobachtet werden konnte. Zum einen liegt dies an der größenabhängigen Adsorptionenthalpie, welche für größere Partikel einen größeren Wert annimmt. Durch die Bestimmung der Grenzflächenfraktion konnte zudem quantitativ ermittelt

werden, welcher Anteil der aufgetragenen Partikel wirklich an der Grenzfläche adsorbiert und so zur Monolagenbildung befähigt ist.

Gleichzeitig konnte man unter dem Mikroskop deutlich erkennen, dass bereits geordnete Aggregate an der Kamera vorbeiflossen. Es ist allerdings nicht möglich, aufgrund der zu starken Bewegung der Oberfläche und der Dynamik der Partikel mit der Kamera zu fokussieren oder ein Bild aufzunehmen. Die 1063 nm Partikel erzeugten nach der Auftragung nur einen homogenen, stark reflektierenden Film und wiesen somit zu wenig Kontrast auf, als dass eine fadenartige Struktur zu erkennen gewesen wäre. Daraus lässt sich schließen, dass die größeren Partikel sich schneller zu einer dicht-gepackten Monolage anordnen.

Durch das Absinken der Partikel in die Subphase und deren Trübung wurde das eingestrahlte Laserlicht sehr stark gestreut. Dadurch gelangte wesentlich mehr Strahlung zum Analysator, wodurch eine Verschlechterung des Kontrasts hervorgerufen wurde und nur noch Bilder in Graustufen mit geringerem Schärfegrad aufzunehmen waren. Um dieses Streulicht einigermaßen zu eliminieren, wurde eine Blende aus Aluminium angefertigt, welche den von der Oberfläche reflektierten Laserstrahl nur durch einen dünnen Spalt von 2 mm Breite zum Analysator hindurchließ, sodass auf den Detektor kaum noch Streulicht treffen konnte. Eine weitere Modifizierung war notwendig, um den nicht erwünschten reflektierten Laserstrahl aus der Vertiefung des Troges, dem sogenannten Trogtopf, in welchem beim Deponieren der Monolage nach LANGMUIR-BLODGETT (siehe Kapitel 4.3.1, Seite 41) das Substrat getaucht wird, aus dem Detektorbereich zu leiten. Dieser besitzt eine wesentlich höhere Intensität als der von der Wasser-Luft-Grenzfläche reflektierte Strahl, weshalb nur ein großer weißer Fleck wahrnehmbar und vorhandene Strukturen nicht sichtbar gewesen wären. Dieser Trogtopfeinsatz musste während der Messung teilweise neu ausgerichtet werden, da er sich beim Füllen des Troges sehr leicht drehen konnte. Nach diesen vorgenommenen Modifizierungen des experimentellen Aufbaus wurden zunächst die ungewaschenen 385 nm großen Partikel nach direkter Auftragung auf die Oberfläche mit einer Hamilton-Pipette untersucht und einige Bilder aufgenommen. Durch die neuen Einstellungen, welche an der Kamera durchgeführt werden mussten, und durch das Ausrichten des Einsatzes in der Trogtopf-Vertiefung, wurde erst nach ca. 1,5 Stunden komprimiert, da hier vor allem das Streulicht des Laserstrahls an den Partikel in der Subphase die Bildqualität deutlich verschlechterte. Die entsprechende Isotherme ist in Abbildung 43 dargestellt und entspricht nicht dem erwarteten Verlauf (siehe Abbildung 41a, Seite 58).

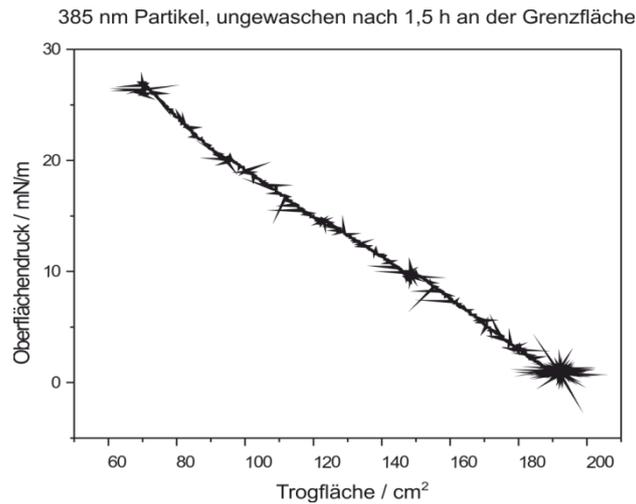


Abbildung 43: Isotherme der ungewaschenen 385 nm Partikel nach 1,5 h an der Grenzfläche.

Ein Grund hierfür könnte sein, dass sich durch die lange Wartezeit bereits ein großer Teil der Partikel entweder schon wesentlich dichter zu kleineren Aggregaten zusammengelagert oder aber über die gesamte Trogläche gleichmäßig verteilt hatte entsprechend einer Art Gleichgewichtsabstand. Außerdem wurde bei diesem Versuch der Oberflächenfilm immer wieder für ein paar Sekunden komprimiert und angehalten, um Bilder aufnehmen zu können (siehe Abbildung 44a - c). Wie man hier erkennen kann, hatten sich währenddessen einzelne kleine „Inseln“ gebildet (Abbildung 44a und b), welche die Anwesenheit ihrer Nachbarn durch elektrostatische und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen spüren können, weshalb sich eventuell deshalb der Oberflächendruck konsequent linear erhöht.

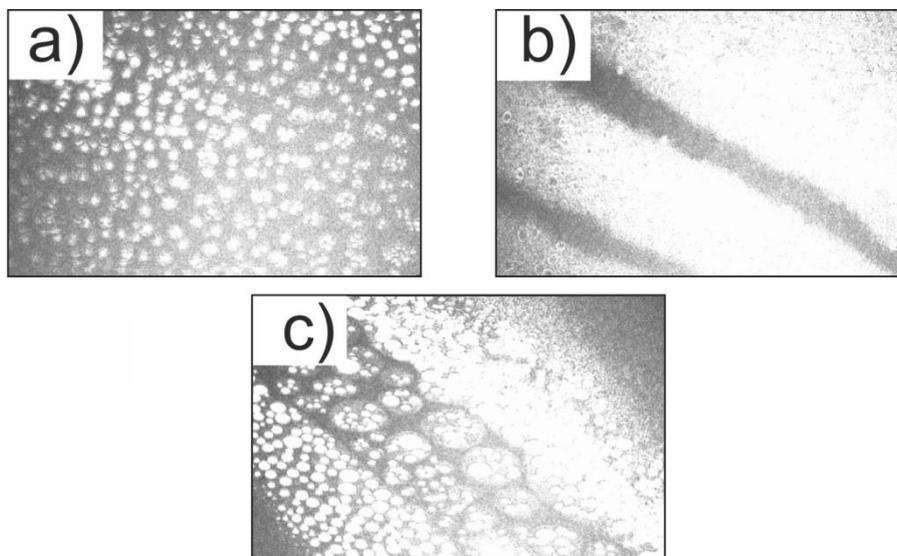


Abbildung 44: 385 nm Partikel nach 1,5 h an der Grenzfläche und (a) $\Pi = 9$ mN/m, (b) nach erneuter Expansion bei $\Pi = 8$ mN/m und (c) bei $\Pi = 14$ mN/m.

Außerdem könnten sich durch Störung der Oberfläche mit einer Pinzette, was wegen der erneuten Ausrichtung des Trogeinsatzes zur Minimierung des Streulichts notwendig war, größere Aggregate gebildet haben, welche später mit dem Mikroskop zu sehen waren. Grundsätzlich lässt sich hier jedoch eine Art Streifenmuster erkennen (Abbildung 44c), was auf eventuell gebildete perkolierte Strukturen hinweisen könnte.

Beim Aufbringen der 1063 nm großen Partikel-Dispersion auf die Grenzfläche sah man unter dem BREWSTER-Winkel-Mikroskop nur einen homogenen, weißen reflektierenden Film, was auf eine dichtest gepackte Monolage schließen lässt. Die Reflexion war hier so stark und die „Lücken“ zwischen den Kolloiden viel zu klein, als dass hier einzelne Domänen bzw. hexagonal dichtest-gepackte Strukturen wegen des fehlende Kontrastes aufgenommen werden konnten, welche mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie bereits untersucht wurden (siehe Kapitel 5.1.1, Seite 47). Allerdings wurde eine recht interessante Beobachtung gemacht: nach Kompression des 1063 nm Partikel-Films auf dem Trog wurden die Barrieren bei einem Oberflächendruck von $\Pi = 3,8$ mN/m (siehe Abbildung 45) angehalten und für ca. 20 min gewartet, ob eventuell Relaxation eintritt und sich die Reflexion der Monolage durch eventuell stattfindende Partikelbewegung in den Gleichgewichtszustand mit der Zeit ändert.

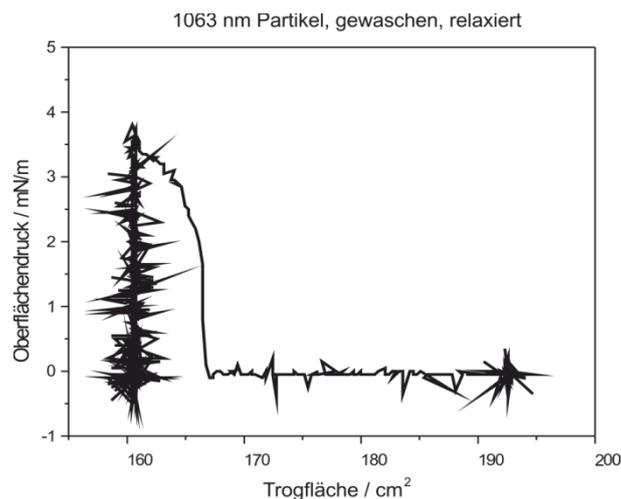


Abbildung 45: Isotherme der 1063 nm Partikel nach Kompression und Relaxation.

Es konnte jedoch beim Reflexionsvermögen kein Unterschied festgestellt werden, obwohl der Oberflächendruck auf $\Pi = 0$ mN/m gesunken war, was eigentlich eine höhere Flexibilität des Films und somit vielleicht auftretenden Lücken in der dichtesten Packung erzeugen sollte. Des Weiteren könnte sich durch mechanische Störung das WILHELMY-Plättchen, welches durch die Kolloide an der Grenzfläche benetzt wird, neu ausgerichtet oder leicht gedreht haben, weshalb der Oberflächendruck wieder sank.

Daraus ergibt sich die Frage nach dem Oberflächendruck (Π) und woraus er eigentlich resultiert. Laut Definition (siehe Kapitel 4.3, Seite 38) ist er die Differenz ($\Pi = \gamma_0 - \gamma_1$) aus der Oberflächenspannung von reinem Wasser (γ_0) und der Oberflächenspannung, welche durch eine gespreitete Substanz auf der Grenzfläche erzeugt wird (γ_1). Sie wird auch als Oberflächenenergie bezeichnet.

Zum einen könnte der entstehende Druck, welcher mittels einer WILHELMY-Filmwaage detektiert wird, auf einen mechanischen Effekt zurückzuführen sein, welcher bei Annäherung der Partikel durch Kompression entsteht, da sie immer weniger Platz haben, um sich gegenseitig auszuweichen, sich näher kommen und folglich ab einem bestimmten Zeitpunkt (dem Kollaps) so starr zusammenliegen, dass sie sich übereinander schieben müssten, um so dem Zwang der Barrieren auszuweichen. Bei den verwendeten carboxylierten PS-Partikeln kommt es außerdem zur zusätzlichen Abstoßung aufgrund von elektrostatischen Wechselwirkungen der geladenen Carboxyl-Gruppen auf der Partikel-Oberfläche, wodurch sie sich sehr schnell in eine thermodynamisch günstige Anordnung begeben. Um diese „Ladungen“ anzunähern, muss genügend Energie aufgewendet werden, bis ab einem bestimmten Punkt die Abstoßungskräfte überwiegen und keine weitere Annäherung mehr möglich wird. Dieser Druck würde dem Kollapsdruck entsprechen, bei welchem sich die Partikel übereinander schieben und Multilagen entstehen. Andererseits könnte man den entstehenden Druck auch als eine Art osmotischen Druck auffassen. Die carboxylierten PS-Partikel an der Grenzfläche, wie beispielsweise die 1063 nm großen Partikel mit einer Grenzflächenfraktion von über 90% ^[11], sind nach der klassischen Beschreibung von LANGMUIR-Monolagen unlösliche Moleküle an der Grenzfläche zwischen Wasser und Luft, welche nicht im chemischen Gleichgewicht mit der Subphase stehen. Demnach wirken die Barrieren als semipermeable Membranen, welche undurchlässig für die gespreiteten Partikel, aber durchlässig für die Subphase sind. Demnach kann ein uneingeschränkter Wasseraustausch im Trog stattfinden, wohingegen sich die Partikel stets zwischen den Barrieren aufhalten. Dadurch wird gewissermaßen ein Konzentrationsunterschied hervorgerufen, woraufhin ein Austausch von Lösungsmittel bzw. ein Fluss der Subphase in den Bereich der sich an der Oberfläche anordnenden Partikel und dadurch ein osmotischer Druck aufgebaut wird.

Der Oberflächenfilm der relaxierten 1063 nm Kolloide wurde im zu analysierenden Bereich mit einer Pipetten-Spitze verletzt, um eventuell auftretende Veränderungen in der Anordnung

der Kolloide aufgrund von Störungen der Oberfläche und Vergrößerung der zur Verfügung stehenden freien Grenzfläche beobachten zu können. Anschließend wurde die Monolage expandiert und erneut komprimiert. Ein paar Beispiele der zugehörigen Bilder sind der Abbildung 46 zu entnehmen. Man sieht hier deutlich, dass sich die 1 μm Partikel zu einer sehr dichten Packung zusammen gelagert haben und deshalb nach der Verletzung nur „Inseln“ mit relativ scharfen Kanten auf der Oberfläche zurückbleiben. Eine endgültige Aussage kann erst dann getroffen werden, wenn weiterführende Untersuchungen durchgeführt worden sind. Schließlich sind sowohl der Film als auch die Subphase sehr inhomogen und der mit der BREWSTER-Winkel-Mikroskopie analysierbare Ausschnitt stellt nur einen sehr kleinen Anteil der gesamten Grenzfläche dar.

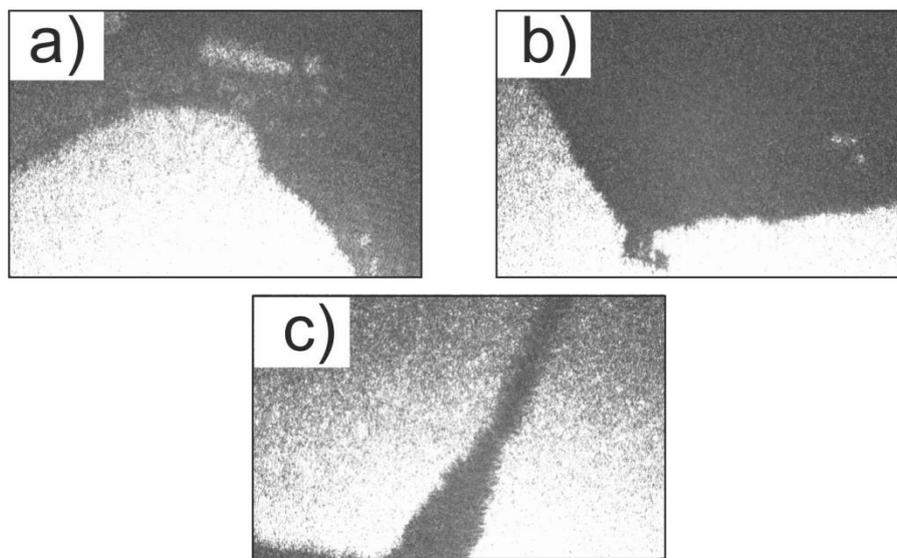


Abbildung 46: 1063 nm Partikel nach Relaxation und Verletzung des Oberflächenfilms bei $\Pi = 0$ mN/m (a) nach einmaliger Kompression, (b) erneuter Expansion und (c) Kompression.

5.1.2.3 Fazit zur BREWSTER-Winkel-Mikroskopie

Um kleinere Strukturen visualisieren zu können, ist die BREWSTER-Winkel-Mikroskopie leider nicht die geeignete Methode der Wahl. Die Auflösungsgrenze liegt im μm -Bereich der Strukturen und kann auch nur dann angewendet werden, wenn ausreichend Kontrast vorhanden ist. Polystyrol ist hier sicherlich sehr gut geeignet mit einem Brechungsindex von $n = 1,58$ (bulk-Wert) im Vergleich zu normalem Wasser mit $n = 1,33$ (bulk-Wert) und liefert demnach ausreichend Kontrast, um ein gutes Bild zu erhalten. Die mitunter größere Herausforderung neben der zu geringen Größe der Strukturen stellt die Streuung des Laserlichts an den eingetauchten Partikeln in der Subphase dar. Je kleiner die Partikel sind,

desto geringer ist die Grenzflächenfraktion und damit auch die Anzahl der Partikel auf der Oberfläche. Die dadurch hervorgerufene Streustrahlung wird ebenfalls vom Detektor erfasst und führt zu verschlechtertem Kontrast und geringerer Bildschärfe. Aufgrund der Dynamik der Partikel und Wellenausbreitung beim Spreitungsprozess können die voraggregierten Teilchen nicht mit der Kamera festgehalten werden. Außerdem ist durch den experimentellen Aufbau der zu untersuchende Bereich der Isotherme begrenzt, wodurch mitunter die Strukturen bei höheren Oberflächendrücken nicht aufgenommen werden können. Man könnte diesen Umstand umgehen, indem mehr Kolloide aufgegeben werden, allerdings ist dann auch der Gehalt an streuenden Partikeln und Ethanol höher, welcher die Oberflächenspannung noch weiter herabsetzt und so das Absinken der Partikel begünstigt. Trotzdem konnten während dieses Forschungsaufenthalts einige interessante Beobachtungen gemacht und Ideen für weiterführende Untersuchungen der carboxylierten PS-Kolloide am LANGMUIR-Trog gesammelt werden. Durch Veränderung einiger anderer Parameter, wie beispielsweise der Verringerung des pH-Werts der Subphase, könnte die Grenzflächenfraktion der Partikel erhöht und so eventuell das auftretende Streulicht vermindert werden. Des Weiteren spielt auch die Temperatur eine große Rolle, da durch den auf die Grenzfläche gerichteten Laserstrahl durchaus ein Temperaturgradient im Trog entstehen und so die Fließgeschwindigkeit der Kolloide beschleunigt werden könnte. Durch indirekte Kühlung wäre es möglich, diesen Effekt herabzusetzen, wobei der Trog selbst mit Hilfe von durchströmendem Wasser in der Trogwand gekühlt werden sollte, so wie es auch bereits bei der Firma KSV NIMA Anwendung findet. Außerdem könnte die Dispersion noch weiter verdünnt und nur der Anfangsbereich der Isotherme beobachtet werden. Hier wäre eventuell die Bildung von voraggregierten Strukturen darstellbar, wenn sie sich nicht zu schnell bewegen, sodass die Kamera auch fokussieren und man somit Bilder aufnehmen kann. Die Begrenzung des Fließvorgangs durch einen schwimmenden Ring aus hydrophobem Material, wie Teflon beispielsweise wäre auch denkbar. Andererseits könnte jedoch aufgrund der beginnenden Kristallisation an den Rändern und des sich neu bildenden Meniskus, die Kristallbildung zusätzlich beeinflusst werden und somit vielleicht andere Ergebnisse zugänglich machen.

5.1.3 Der Einfluss kurzketziger Copolymere auf den Anordnungsprozess

Um den Einfluss von kurzketzigen Copolymeren auf bereits gewaschene Kolloid-Dispersionen näher zu untersuchen und damit die Anordnung von Partikeln an der Grenzfläche gezielt zu modifizieren, wurden zunächst einige Copolymere aus Polystyrol und Polyacrylsäure über radikalische Lösungspolymerisation (Kapitel 6.4, Seite 110) mit variierendem Acrylsäureanteil zwischen 10 und 30% hergestellt (siehe Tabelle 2) und bereits gewaschenen Partikel-Dispersionen zugesetzt. Der Gehalt an Polyacrylsäure in den Copolymeren wurde über $^1\text{H-NMR}$ in DMSO bestimmt und ist Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 2: Einwaagen zur Herstellung von niedermolekularen Copolymeren (PS-co-PAA) mit variierendem Acrylsäureanteil.

Substanz	KBPS-co-PAA_A (10% AA)	KBPS-co-PAA_B (20% AA)	KBPS-co-PAA_C (30% AA)
Styrol	6,0 g	6,0 g	6,0 g
Acrylsäure	425,0 mg	834,0 mg	1,25 g
AIBN	67,0 mg	66,0 mg	67,0 mg
Ethanol	67 mL	67 mL	67 mL

Die entsprechenden Mengen der zugefügten Copolymere zu den Dispersionen sind ebenfalls der Tabelle 3 zu entnehmen. Die Dispersionen wurden anschließend für eine Stunde stehen gelassen und für 10 min im Ultraschallbad behandelt, um zumindest einen Teil der nur geringfügig wasserlöslichen Copolymere in der Dispersion lösen zu können. Die entsprechenden REM-Bilder nach Kompression zur Monolage an der Grenzfläche und Deponierung durch Surface-lowering-Transfer der 385 nm großen Kolloid-Partikel mit Copolymer Zusatz sind den folgenden Abbildung 47a bis j zu entnehmen. Die erhaltenen Isothermen der Dispersionen mit einer Beimischung von 0,05 Gew.-% an Copolymeren sind in den Abbildung 48a - d dargestellt.

Tabelle 3: Copolymere mit variierendem PAA-Anteil und unterschiedlichen Molekulargewichten und deren Gewichtsanteil in den gewaschenen Dispersionen.

Copolymer	PAA (soll) / (ist)	M_w / g/mol	Gewichtsanteil in der Dispersion		
MM100517-5	20% / 20%	8500	0,05%	0,1%	0,2%
KBPS-co-PAA_A	10% / 6%	5200	0,05%		0,1%
KBPS-co-PAA_B	20% / 12%	5100	0,05%		0,1%
KBPS-co-PAA_C	30% / 17%	6700	0,05%		0,1%

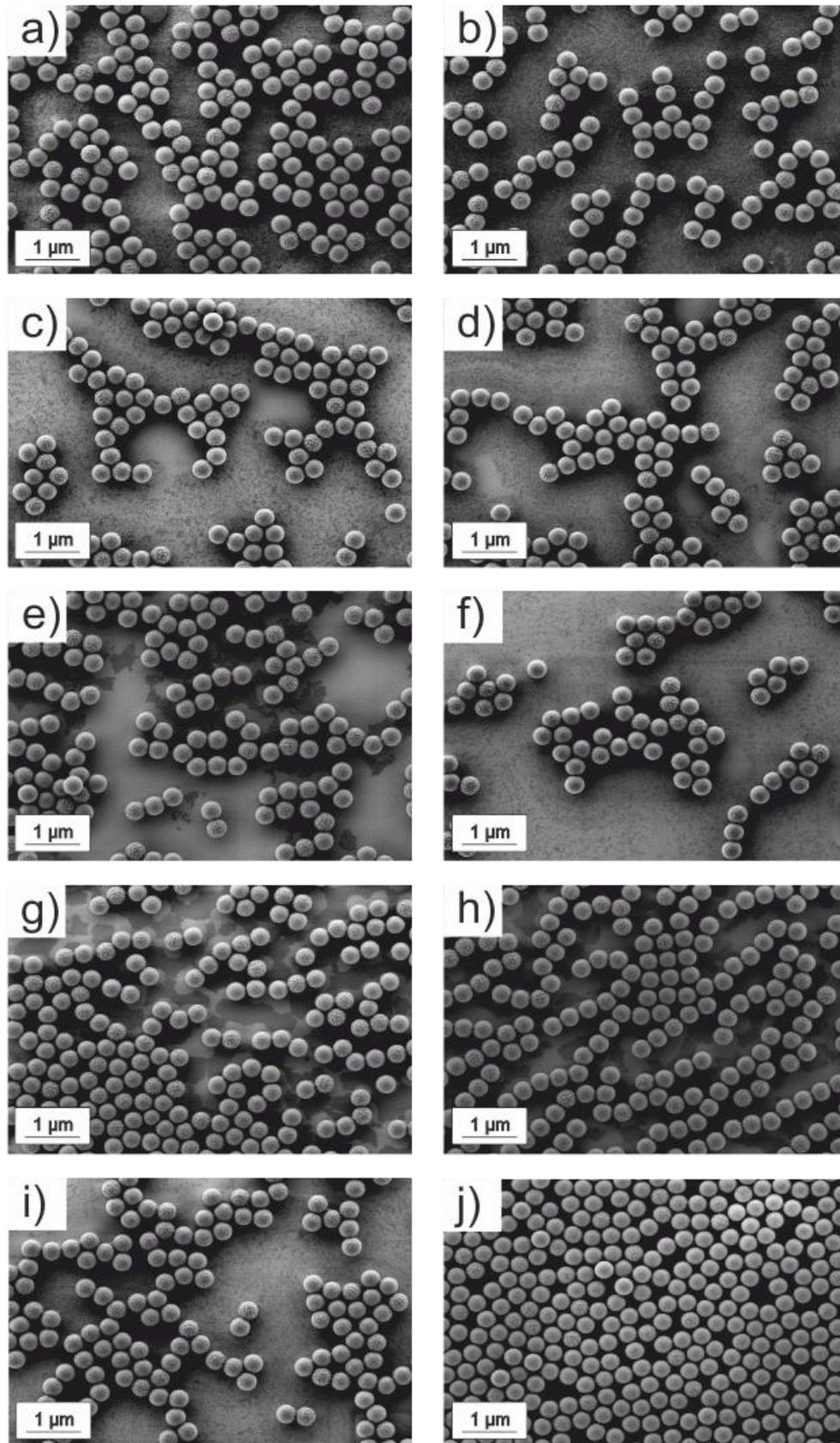


Abbildung 47: REM-Aufnahmen der gewaschenen 385 nm Partikel nach Zugabe von Copolymeren (a) KBPS-co-PAA_A 0,05 und (b) 0,1; (c) KBPS-co-PAA_B 0,05 und (d) 0,1; (e) KBPS-co-PAA_C 0,05 und (f) 0,1; (g) MM100517-5 0,05 sowie (h) 0,1 und (i) 0,2; j) ohne Copolymerzusatz nach direkter Auftragung.

Wie aus den REM-Aufnahmen ersichtlich, kann die Anordnung zu hexagonal dichtest gepackten Monolagen von gewaschenen Kolloid-Dispersionen durch Zugabe von den zuvor beschriebenen kurzkettigen Copolymeren aus Polystyrol und Polyacrylsäure gestört und in perkolierte Strukturen überführt werden. Mit Hilfe des Bildverarbeitungsprogramms FIJI wurden die mittleren Partikelabstände \bar{D} über eine Fast-Fourier-Transformation (FFT) für die jeweiligen Dispersionen ermittelt und in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Mittlerer Partikelabstand \bar{D} der 385 nm großen Partikel nach Zugabe von kurzkettigen Copolymeren.

Copolymer	Mittlerer Partikelabstand \bar{D} / nm
MM100517-5 0,05%	530
MM100517-5 0,1%	548
MM100517-5 0,2%	579
KBPS-co-PAA_A 0,05%	663
KBPS-co-PAA_A 0,1%	669
KBPS-co-PAA_B 0,05%	701
KBPS-co-PAA_B 0,1%	790
KBPS-co-PAA_C 0,05%	782
KBPS-co-PAA_C 0,1%	848

Hierbei lässt sich deutlich erkennen, dass mit zunehmendem Anteil an Copolymeren der Partikelabstand (\bar{D}) immer größer wird. Ebenso verhält es sich mit steigendem Molekulargewicht und erhöhtem Polyacrylsäureanteil in der Dispersion, wodurch ebenfalls der Abstand zwischen den Partikeln im Mittel vergrößert wird.

Da nun nicht nur die Carboxyl-Funktionen der Partikeloberfläche zum Teil deprotoniert und somit als negative Ladungen vorliegen, sondern durch die Copolymere zusätzliche Ladungsträger enthalten sind, könnten diese unter erhöhter elektrostatischer Repulsion auf die Partikel wirken, wodurch ein höherer Abstoßungsgrad erzielt wird. Es wäre möglich, dass die polaren Gruppen und vorliegenden Ladungen elektrische Felder induzieren könnten, welche mit den Dipolmomenten der umgebenden Kolloide wechselwirken und diese gewissermaßen zur Neuausrichtung bringen. Dadurch würden auch weitere Kolloide in größerem Abstand beeinflusst und ebenfalls zur Neuorientierung gebracht werden.^[78] Aus diesem Grund richten sich die Partikelfäden annähernd parallel zu den nächsten Fäden aus, wobei sie sich maximal

abstoßen und somit die anziehenden kurzreichweitigen Kräfte übertreffen. Sicherlich ist noch ausreichend freier Platz vorhanden, wie bereits gezeigt (ca. 50%), doch wahrscheinlich werden diese Ketten bzw. Fäden an Partikeln aufgrund von auftretenden Dipol-Dipol-Wechselwirkungen so zusammen gehalten, dass sich hier ein kinetisch sehr stabiler Zustand ergibt.

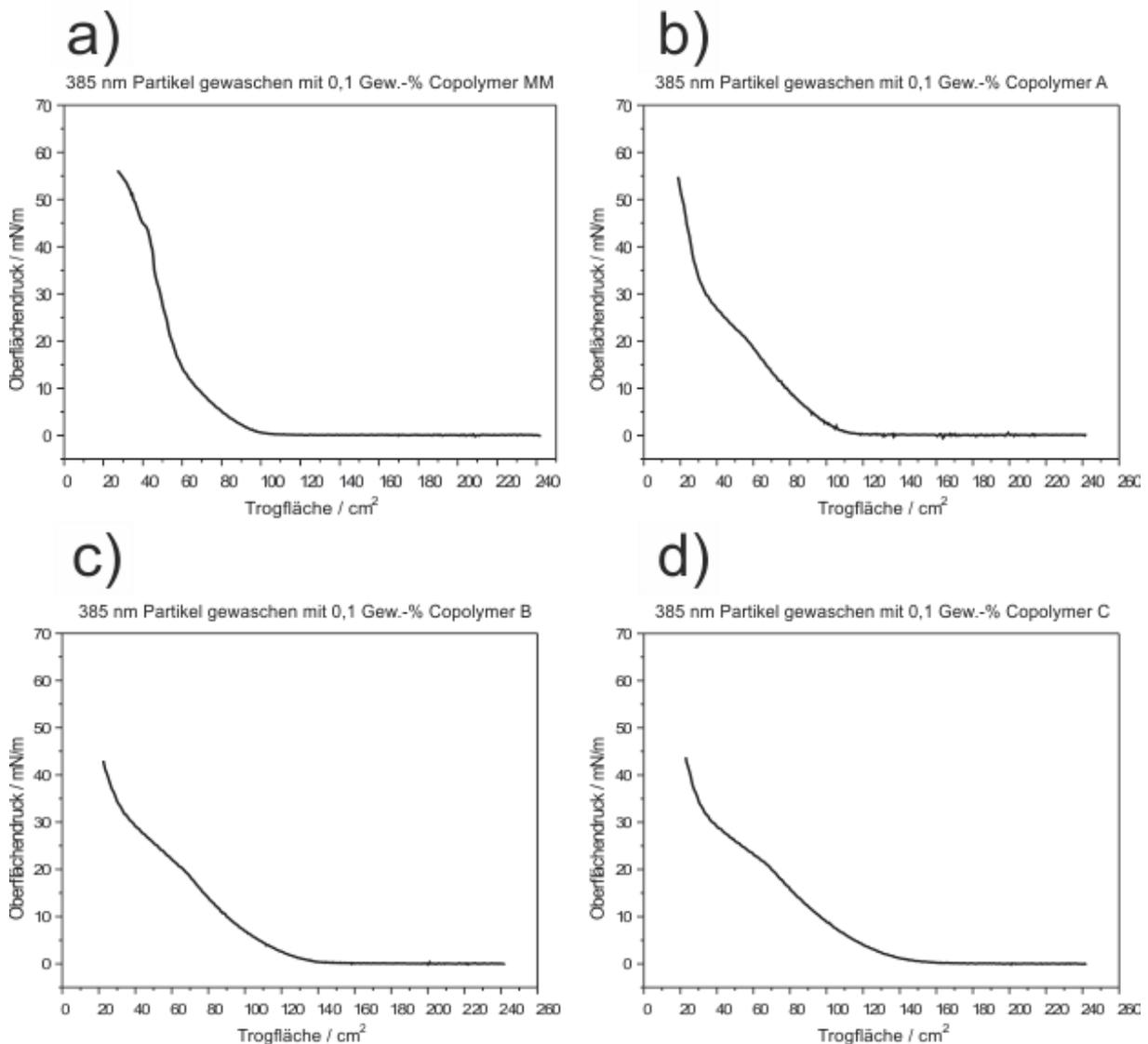


Abbildung 48: Isothermen der gewaschenen 385 nm Partikel unter Zusatz von Copolymeren (a) MM100517-5 0,1%, (b) KBPS-co-PAA_A 0,1%, (c) KBPS-co-PAA_B 0,1% und (d) KBPS-co-PAA_C 0,1%.

Die aufgenommenen Isothermen zeigen nun nicht mehr den sehr steilen Verlauf, wie bei den gewaschenen 385 nm großen Partikeln ohne Copolymerzusatz nach direkter Auftragung (siehe Abbildung 31). Zusätzlich zur elektrostatischen Wechselwirkung wird sicherlich auch der sterische Faktor nicht vernachlässigbar sein. Im Anfangsbereich der Isotherme liegen die

Polymerketten, welche ebenfalls an der Grenzfläche adsorbieren, wahrscheinlich willkürlich und ungeordnet zwischen den Partikeln vor, ohne miteinander in Wechselwirkung zu treten. Ein Teil adsorbiert vielleicht auch wieder an den Partikeln. Durch Kompression der Oberfläche werden sie allmählich aufgrund der zunehmenden elektrostatischen Repulsion, welche durch die Partikel und auch sich in der Nähe befindliche kurzkettige Copolymere verursacht wird, zur Ausrichtung gezwungen, wobei der hydrophobe Teil der Copolymere in die weniger polare Phase zeigen wird, nämlich der Luft.

Auf Dauer wird diese Struktur jedoch nicht Bestand haben, da sie nicht dem thermodynamisch stabilen Gleichgewicht entspricht, was jedoch unter Kapitel 5.1.6 „Relaxationsverhalten an der Grenzfläche“ (Seite 80) näher beschrieben werden soll.

Aus den Isothermen wird des Weiteren ersichtlich, dass mit zunehmendem PAA-Anteil der Copolymeren der Anstieg etwas flacher wird und bei gleicher Menge an Copolymeren und Partikeln der Endoberflächendruck bei Kollaps des Films immer weiter absinkt. Die entsprechenden Maximalwerte des Oberflächendrucks (Π_{max}) wurden in der Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Maximal erreichbarer Oberflächendruck bei Zugabe von kurzkettigen Copolymeren.

Copolymer	PAA (ist) / %	M_w / g/mol	Π_{max} in mN/m	Gew.-% in Dispersion
MM100517-5	20	8500	56	0,1
KBPS-co-PAA_A	6	5200	55	0,1
KBPS-co-PAA_B	12	5100	43	0,1
KBPS-co-PAA_C	17	6700	43	0,1

Das Adsorptionsverhalten der über die radikalische Lösungspolymerisation hergestellten Copolymere wurde des Weiteren ebenfalls am LANGMUIR-Trog untersucht. Dazu wurden 0,1 Gew.-% der Copolymere einer Wasser-Ethanol-Mischung mit Verhältnis 1:1 zugesetzt und nach 10 minütiger Behandlung im Ultraschallbad 1 Tag stehen gelassen, da sie nur schwer löslich waren. Anschließend wurden diese Dispersionen wie im Folgenden beschrieben behandelt, bevor die Auftragung am LANGMUIR-Trog und die Kompression der Grenzfläche erfolgten. Eine Dispersion wurde ohne weitere Behandlung direkt auf die Wasseroberfläche mit einer Eppendorf-Pipette gespreitet, wobei noch große Aggregate zu erkennen waren, da sich die Copolymere nur sehr schlecht in Wasser lösen. Eine weitere

Dispersion wurde über einen hydrophoben PTFE- Spritzenfilter (Polytetrafluorethylen) vor der Auftragung zunächst filtriert, wobei eine klare Flüssigkeit ohne erkennbare Agglomerate aufgetragen wurde. Des Weiteren wurden erneut 0,1 Gew.-% der Copolymere zu einer bereits gewaschenen Dispersion an 385 nm großen Partikeln hinzugefügt und 1:1 mit Ethanol verdünnt. Diese Dispersion wurde nach einem Tag für 45 min bei 10000 min^{-1} zentrifugiert und der Überstand anschließend auf die Grenzfläche gespreitet, um feststellen zu können inwieweit die Copolymere auf der Partikeloberfläche adsorbieren und durch die Zentrifugation wieder entfernt werden. Die erhaltenen Isothermen sind exemplarisch vom Copolymer KBPS-co-PAA_A gemeinsam in Abbildung 49 aufgetragen worden, da sie alle einen sehr ähnlichen Verlauf aufweisen.

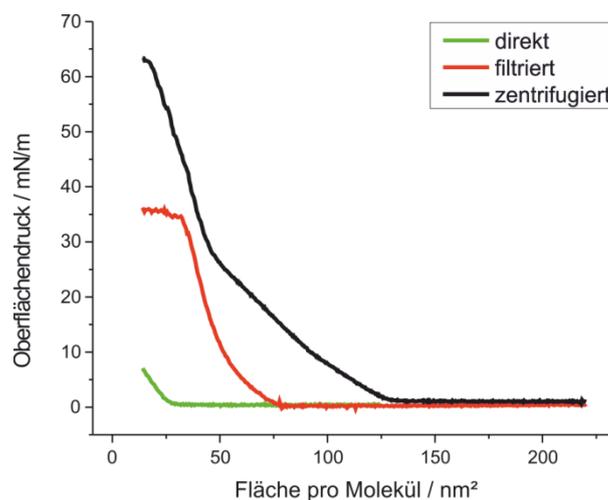


Abbildung 49: Isothermen des Copolymers KBPS-co-PAA_A (0,1%) mit Oberflächendruck Π pro Molekülfläche.

Dabei erkennt man, dass ohne vorherige Aufbereitung bei den direkt auf den Trog gespreiteten Copolymeren erst bei sehr geringen Flächen ($A = 30 \text{ nm}^2$) ein steiler Verlauf der Isothermen beginnt (grüne Kurve). Da die Copolymere relativ große Kettenlängen und Molekulargewichte aufweisen, sind sie weitestgehend unlöslich in der wässrigen Phase und interagieren wahrscheinlich über starke hydrophobe Wechselwirkungen und auftretenden Kapillarkräften, weshalb sie an der Grenzfläche agglomerieren. Deshalb steigt der Oberflächendruck auch erst sehr spät und damit sehr steil an, so wie man es für starre und dichte Oberflächenfilme erwarten würde. Wurden die Wasser-Ethanol-Mischungen jedoch zuvor filtriert, beginnt der Oberflächendruck im steileren Verlauf deutlich früher anzusteigen ($A = 63 \text{ nm}^2$) und der Verlauf der Isothermen wird zudem etwas flacher (rote Kurve). Dies könnte darauf zurück zu führen sein, dass die großen unlöslichen Copolymere zu groß sind, um durch die Poren ($0,2 \mu\text{m}$) des Spritzenfilters zu passen. Aus diesem Grund gelangen nur

kürzere, lösliche amphiphile Polymerketten an die Grenzfläche und können eher miteinander interagieren, da ihre hydrophoben Wechselwirkungen nicht mehr so stark ausgeprägt sind. Beim aufgetragenen Überstand nach Zentrifugation der Copolymerpartikel-Dispersion (schwarze Kurve) erhält man dagegen einen sehr ähnlichen Verlauf, wie er bereits bei den ungewaschenen Partikeln an der Grenzfläche durch direkte Auftragung zu sehen war (siehe Abbildung 36a). Hierbei können aufgrund der relativ langen Zeit, in welcher sich die Partikel in der Waschlösung befanden verglichen mit dem Waschprozess selbst, noch weitere wesentlich kleinere und lösliche Bestandteile von der Partikeloberfläche lösen und in die Dispersion gelangen. Durch Zentrifugation werden die Kolloide und die unlöslichen Copolymere mit hohem Molekulargewicht abgetrennt, wobei sicherlich ein gewisser Anteil an der Kolloidoberfläche aufgrund von hydrophoben Wechselwirkungen adsorbiert wird, wodurch nur die kurzkettigen, löslichen Copolymere in der Lösung aus Wasser und Ethanol verbleiben. Wird diese Lösung auf den Trog gespreitet, wirken die kurzkettigen Copolymere wie bereits zuvor beschrieben ähnlich den klassischen Tensiden, weshalb sich eine ähnlich Isotherme ergibt. Mit Hilfe eines Laserpointers wurde überprüft, ob sich nach der Zentrifugation noch Partikel im Überstand befanden. Allerdings konnte kein Streulicht wahrgenommen werden, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass keine Partikel enthalten waren.

Durch den zunehmenden Acrylsäure-Anteil wird des Weiteren die Löslichkeit der Copolymere erhöht, weshalb sie nicht mehr so stark an der Grenzfläche wechselwirken und sich auch in der Subphase verteilen können.

Da bei den 1063 nm großen carboxylierten PS-Kolloiden kein Einfluss von noch enthaltenen kurzkettigen Copolymeren auf den Anordnungsprozess über die verschiedenen Auftragungsmethoden festgestellt werden konnte, wurden, wie bereits bei den 385 nm großen Partikeln, die selbst hergestellten längerkettigen Copolymere aus Styrol und Acrylsäure zu der gewaschenen Dispersion hinzugefügt und diese im Ultraschallbad behandelt. Die Mengen an zugefügtem Copolymer sind Tabelle 6 zu entnehmen.

Tabelle 6: Copolymere und der hinzugefügte Gewichtsanteil zur Dispersion von 1063 nm Partikeln.

Copolymer	AA (ist) /%	M _w in g/mol	Gewichtsanteil in der Dispersion
MM100517-5	20%	8500	0,05 und 0,1%
KBPS-co-PAA_A	6%	5200	0,2%
KBPS-co-PAA_B	12%	5100	0,2%
KBPS-co-PAA_C	17%	6700	0,2%

Da zu vermuten war, dass eine größere Kraft auf die 1063 nm großen Kolloide ausgeübt werden muss, um sie zur Perkolation zu zwingen, wurde von den selbsthergestellten Copolymeren ein etwas größerer Gewichts-Anteil zur Dispersion hinzugefügt. Wie in Abbildung 50a bis e dargestellt, ergeben sich durch die Zugabe von Copolymeren veränderte Strukturen. Die Untersuchung mittels REM ergab für die Gewichtsanteile von 0,05 und 0,1% (Abbildung 50a und b) eine hohen Grad an quadratischen Strukturen (siehe Tabelle 7) neben überwiegend hexagonal dichtest gepackten Kolloiden, wobei die Ausbildung von Fäden nicht zu beobachten war. Aus diesem Grund wurde der Anteil an Copolymeren bei den anderen Dispersionen auf 0,2% erhöht.

Doch auch die zugehörigen Isothermen, welchen den Abbildung 51a bis d zu entnehmen sind, weisen einen deutlich veränderten Verlauf auf, wie er bereits bei den 385 nm großen Partikeln zu sehen war (Abbildung 48a - d). Vorrangig werden bei geringer Menge an zugesetzten Copolymeren quadratische Anordnungen ausgebildet (siehe Abbildung 50a - c). Diese liegen etwa bei etwa 45%. Die Verhältnisse sind in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7: Verhältnisse der durch Copolymere modifizierten Strukturen zur Gesamtbildfläche.

	quadratisch	Fadenbildung	hexagonal
MM100517-5 0,05%	43%	-	57%
MM100517-5 0,1%	47%	-	53%
KBPS-co-PAA_A 0,2 %	43%	35%	22%
KBPS-co-PAA_B 0,2 %	-	34%	66%
KBPS-co-PAA_C 0,2 %	-	90%	10%

Es ergibt sich im Durchschnitt eine Domänengröße von ca 435 μm^2 . Erst mit größeren Mengen und steigendem Anteil an Acrylsäure und damit auch an negativen Ladungsträgern

durch deprotonierte Carboxylgruppen nimmt der Abstand zwischen den einzelnen Domänen und Partikeln zu, was anhand der mittleren Partikelabstände \bar{D} durch Berechnung über FFT mit Hilfe des Bildverarbeitungsprogramms FIJI ermittelt wurde. Die entsprechenden Größen sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8: Mittlerer Partikelabstand \bar{D} der gewaschenen 1063 nm großen Partikel nach Zugabe von Copolymeren.

Copolymer	Mittlerer Partikelabstand \bar{D} / nm
MM100517-5 0,05%	1103
MM100517-5 0,1%	1103
KBPS-co-PAA_A 0,2%	1150
KBPS-co-PAA_B 0,2%	1155
KBPS-co-PAA_C 0,2%	1218

Bei einem sehr hohen Acrylsäureanteil von 17% lassen sich Domänen von bis zu $6000 \mu\text{m}^2$ erkennen, in denen die Fadenbildung eingesetzt hat. Demnach müssen deutlich größere Kräfte auf die Kolloide wirken, um sie in eine andere als die nicht-thermodynamisch stabilste Anordnung zu überführen. Aus den Isothermen wird zudem ersichtlich, dass bei geringer Menge an zugegebenem Copolymer MM100517-5 (Abbildung 51a) ein größere Fläche ($A = 110 \text{ cm}^2$) mit Partikeln bedeckt werden kann als bei Anwesenheit der anderen Copolymeren ($A = 70\text{-}83 \text{ cm}^2$). Dabei steigt auch der Oberflächendruck ($\Pi = 37 \text{ mN/m}$) nicht so stark an, wie beispielsweise bei den Isothermen c ($\Pi = 49 \text{ mN/m}$) oder d ($\Pi = 47 \text{ mN/m}$) (Abbildung 51c - d). Allerdings sollte an dieser Stelle noch angemerkt werden, dass die Barrieren bei Abbildung 51b zu früh gestoppt wurden und deshalb der Maximaldruck hier nicht zu sehen ist.

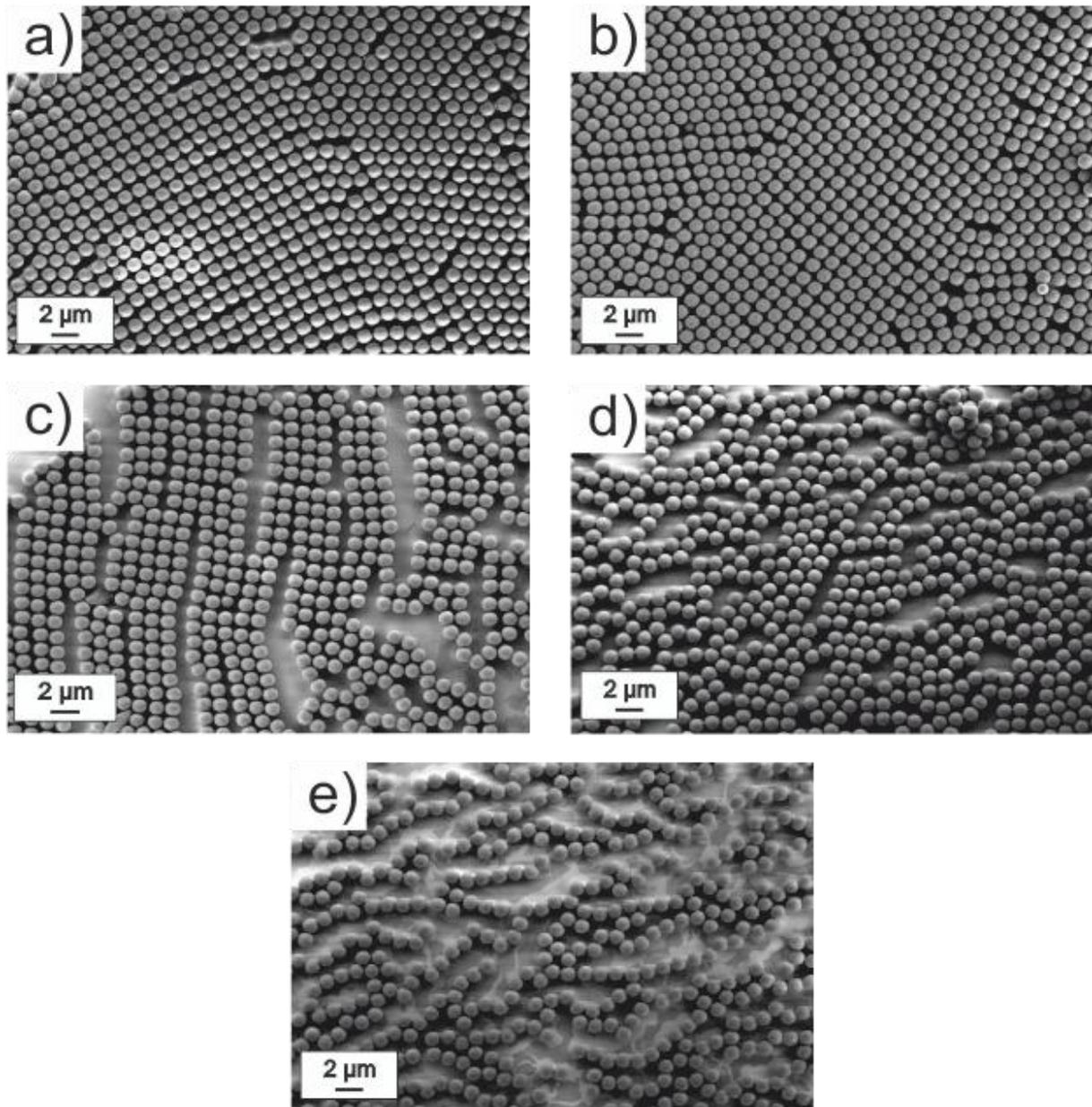


Abbildung 50: REM-Aufnahmen der 1063 nm Partikel (a) MM100517-5 0,05%, (b) MM100517-5 0,1%, (c) KBPS-co-PAA_A 0,2% , (d) KBPS-co-PAA_B 0,2%, (e) KBPS-co-PAA_C 0,2%.

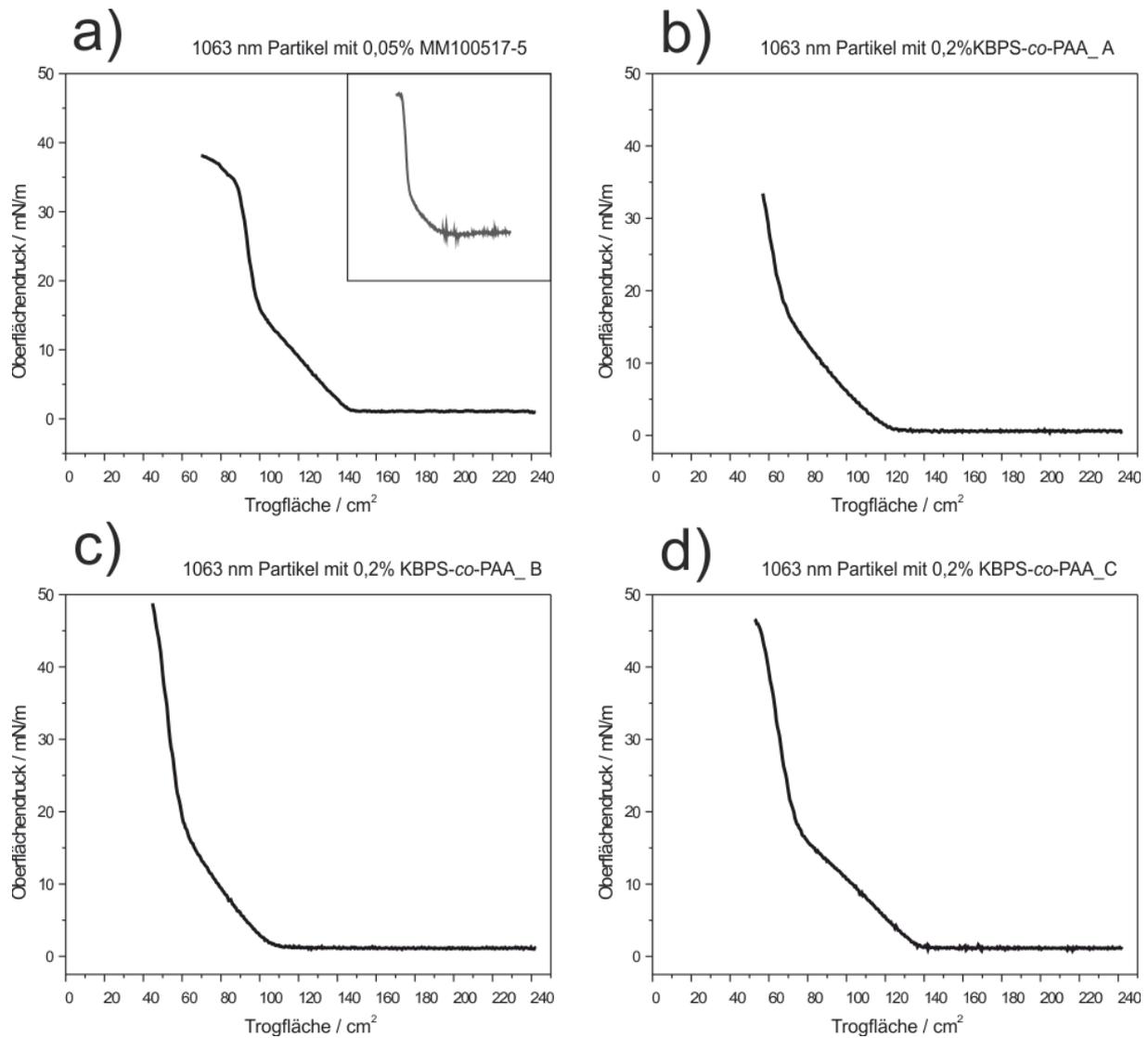


Abbildung 51: Isothermen der gewaschenen 1063 nm Partikel unter Zusatz von Copolymeren (a) MM100517-5 0,05% (b) KBPS-co-PAA_A 0,2%, (c) KBPS-co-PAA_B 0,2%, (d) KBPS-co-PAA_C 0,2%.

5.1.4 Einfluss des Hilfsspreitmittels

Des Weiteren wurde untersucht, welchen Einfluss die Menge an eingesetztem Ethanol auf den Spreitvorgang und die Ausbildung von perkolierten Strukturen ausübt. Durch den Einsatz von variierenden Mengen an Ethanol wird Einfluss auf die Grenzflächenspannung genommen, denn sie kann durch geringere Menge an Ethanol im Vergleich zu größeren Anteilen leicht erhöht werden. Daraus ergibt sich auch eine veränderte Grenzflächenenergie und somit ein verändertes Verhalten der Partikel an der Wasser-Luft-Grenzfläche beim Spreiten.

Um den Einfluss von Ethanol auf das System näher zu untersuchen, wurden ungewaschene 385 nm große Partikel-Dispersionen in einem Verhältnis von 2:1, 1:1, 1:2 und 1:3 mit Ethanol verdünnt und auf den mit MilliQ-Wasser gefüllten LANGMUIR-Trog gespreitet. Die Oberfläche wurde anschließend komprimiert und die Monolagen auf Si-Wafern deponiert, woraufhin die Untersuchung mittels REM erfolgte. Die entsprechenden REM-Aufnahmen der deponierten Substrate sind Abbildung 52a bis d zu entnehmen.

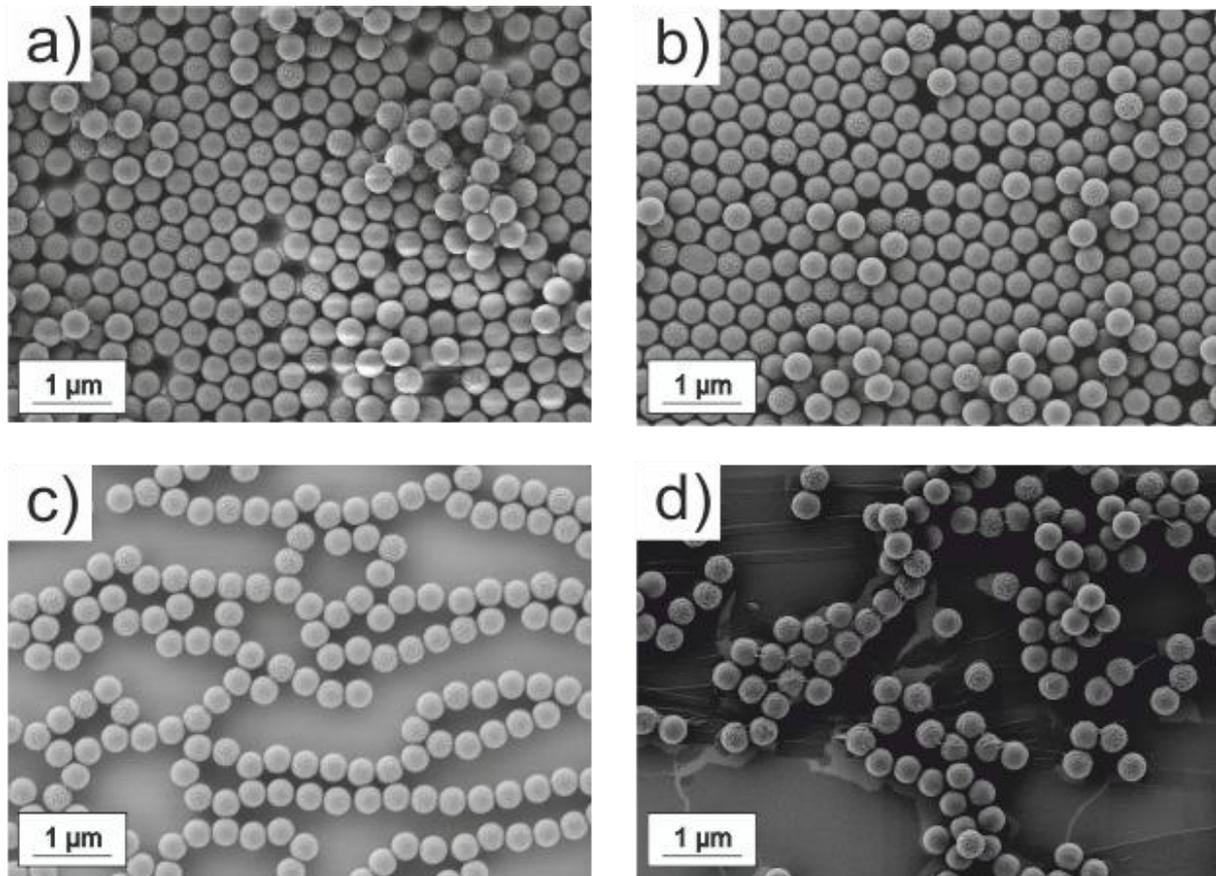


Abbildung 52: Einfluss des Ethanol-Gehalts auf den Anordnungsprozess, Dispersion (385 nm Partikel) : Ethanol (a) 2:1, (b) 1:1, (c) 1:2 und (d) 1:3.

Bei einem Volumenanteil an Ethanol von 50% (siehe Abbildung 52a) bildet sich eine sehr dicht gepackte Monolage aus. Allerdings sind auch Bereiche zu erkennen, in denen sich bereits beginnen Multilagen auszubilden. Demnach reicht der Anteil an Hilfsmittel nicht für einen guten Spreitvorgang aus und die Partikel bleiben mehr oder weniger aneinander haften bzw. lassen sich sehr leicht übereinander schieben. Des Weiteren können durch den geringen Ethanol-Gehalt wahrscheinlich nicht so viele adsorbierte kurzkettige Copolymere von der Partikeloberfläche gelöst werden und so auch keinen Einfluss auf den Anordnungsprozess ausüben. Erhöht sich das Verhältnis der Partikel-Dispersion zu Ethanol auf 1:1 (siehe Abbildung 52b), geht die Multilagenbildung zurück und die dichte Packung

wird zudem einheitlicher mit größerer Domänenstruktur. Bei einem Verhältnis von 1:2 erhält man charakteristische perkolierte Strukturen aus Fäden bzw. langen Partikelketten (siehe Abbildung 52c). Steigert man den Ethanol-Gehalt allerdings noch weiter, werden hoch geordnete Strukturen nicht mehr zugänglich (Abbildung 52d). Es hat den Anschein, als ob mit steigendem Ethanol-Gehalt auch die Löslichkeit der Partikel etwas zunimmt, bzw. wird mit steigender Menge an Ethanol auch die Grenzflächenspannung stärker herab gesetzt, weshalb die Partikel nicht mehr so gut an der Grenzfläche adsorbieren und in die Subphase absinken. Die entsprechenden Isothermen sind in Abbildung 53 dargestellt.

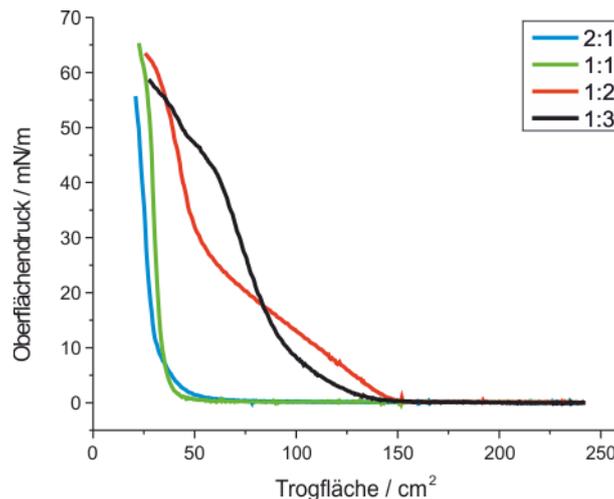


Abbildung 53: Isothermen der ungewaschenen 385 nm Partikel mit unterschiedlichem Gehalt an Ethanol.

Bei geringem Ethanol-Gehalt (grüne und blaue Kurve, 2:1 und 1:1) erhält man einen sehr steilen Verlauf, welcher mit zunehmendem Ethanol-Gehalt immer weiter abflacht, bevor sich kaum noch geordnete Strukturen ausbilden und die Oberflächenisotherme wieder eine steileren Verlauf annimmt (schwarze Kurve, 1:3). Für perkolierte Strukturen der 385 nm Partikel (rote Kurve) ergibt sich demnach ein optimales Dispersion-Hilfsspreitmittel-Verhältnis von 1:2. Durch einen zu hohen Gehalt an Ethanol wird zum einen die Grenzflächenspannung stärker herab gesetzt, weshalb die Partikel beim Spreitvorgang leichter in die Subphase absinken können. Zum anderen wird auch die Löslichkeit von noch anhaftenden kurzkettigen Copolymeren erhöht, wodurch diese eventuell mit den Kolloiden um den Platz an der Grenzfläche konkurrieren.

5.1.5 Einfluss der Kompressionsgeschwindigkeit

Im Folgenden soll näher auf den Einfluss der Kompressionsgeschwindigkeit auf den Anordnungsprozess der Kolloide an der Grenzfläche eingegangen werden. Hierzu wurden die ungewaschenen Kolloide nach der direkten Methode auf die Wasseroberfläche eines LANGMUIR-Troges aufgetragen und der Oberflächenfilm anschließend unterschiedlich schnell komprimiert. Die deponierten Filme wurden anschließend wieder mittels REM untersucht, (Abbildung 54a bis c). Die zugehörigen Isothermen werden an dieser Stelle nicht aufgeführt, da der Verlauf in etwa dem in Abbildung 36a entspricht.

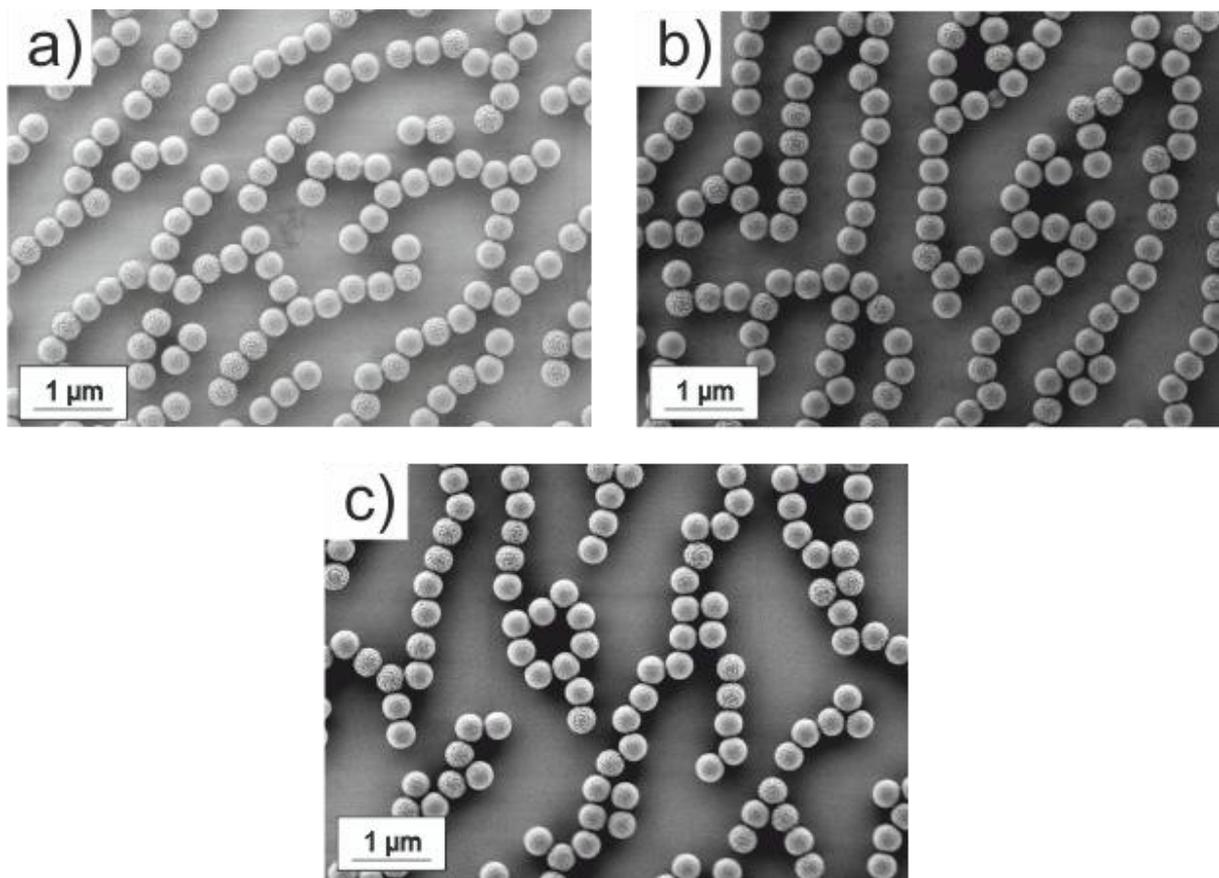


Abbildung 54: REM-Aufnahmen der ungewaschenen 385 nm großen Partikel bei unterschiedlicher Kompressionsgeschwindigkeit (a) 10 mm/min, (b) 20 mm/min und (c) 30 mm/min nach direkter Auftragung.

Die zur Verfügung stehende freie Fläche im Verhältnis zur von Kolloiden bedeckten Fläche wurde mit Hilfe des Programms FIJI ermittelt und wurde für die unterschiedlichen Kompressionsgeschwindigkeiten in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: Verhältnis von freier zu von Partikeln bedeckter Fläche bei den ungewaschenen 385 nm Partikeln bei unterschiedlichen Kompressionsgeschwindigkeiten.

Kompressionsgeschwindigkeit	10 mm/min	20 mm/min	30 mm/min
Freie Fläche	57%	57 %	61%

Wie man an den Werten für die freie Fläche und anhand der Partikelanordnung erkennen kann, ergibt sich nur ein leicht höherer Belegungs- und Ordnungsgrad an perkolierten Strukturen bzw. Netzwerken aus Kolloid-Fäden bei niedrigen Kompressionsgeschwindigkeiten ($v = 10 - 20$ mm/min). Wie zu erwarten ist, haben die Partikel bei niedrigeren Geschwindigkeiten deutlich mehr Zeit sich anzuordnen und damit auch geordnete Strukturen zu erzeugen. Allerdings sind die Unterschiede minimal und je nachdem, wie die Bildausschnitte der Si-Wafer gewählt wurden, ergibt sich ein anderer Belegungsgrad. Aus diesem Grund kann eigentlich kein Unterschied bezüglich der Belegungsdichte bei unterschiedlichen Kompressionsgeschwindigkeiten festgestellt werden, weshalb die Geschwindigkeit auf den Anordnungsprozess keinen Einfluss zu haben scheint.

5.1.6 Relaxationsverhalten an der Grenzfläche

Da die perkolierten Strukturen nicht dem thermodynamisch stabilsten Zustand der möglichen Anordnungen der Partikel an der Grenzfläche entsprechen, könnte man davon ausgehen, dass sie sich nach gewisser Zeit in einen Zustand geringerer Energie begeben werden. Um dies zu überprüfen, wurden ungewaschene 385 nm große Partikel nach der direkten Methode auf die Oberfläche eines LANGMUIR-Trogs gespreitet, bis zum Kollapsdruck Π_{max} komprimiert und anschließend für einige Zeit an der Grenzfläche belassen, bevor sie auf Si-Wafern deponiert wurden. Die entsprechenden REM-Aufnahmen sind Abbildung 55a bis d zu entnehmen.

Bei der Relaxation wurde ebenfalls die Kompressionsgeschwindigkeit variiert, wobei aus dem vorigen Abschnitt bereits hervorgeht, dass die Kompressionsgeschwindigkeit keinen Einfluss auf die sich bildenden Strukturen zu haben scheint. Die entsprechenden Isothermen (siehe Abbildung 56) zeigen bei Kompression wieder den sehr flachen Verlauf, bis sie etwas steiler ansteigen, um dann bei $\Pi_{max} = 65$ mN/m den Kollapsdruck der perkolierten Oberflächenfilme zu erreichen. Die Barrieren wurden bei diesem Druck angehalten und der Oberflächenfilm über einen längeren Zeitraum nicht weiter bewegt, wodurch dem System die Zeit zur Relaxation und Umordnung der Strukturen gegeben wurde.

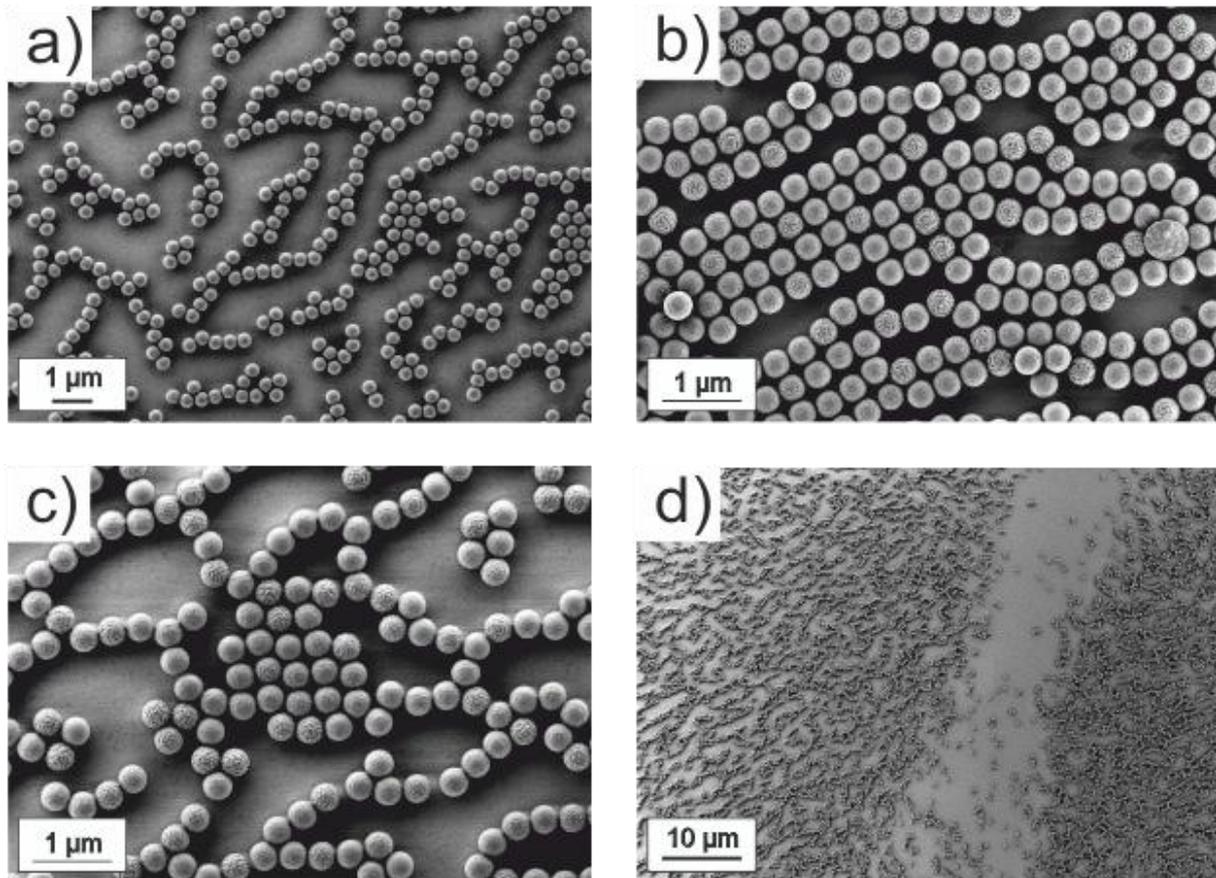


Abbildung 55: REM-Aufnahmen der relaxierten 385 nm Partikel nach (a) 30 min (20 mm/min), (b) 60 min (5 mm/min), (c) 60 min (20 mm/min), (d) nach 16 h 20 min (20 mm/min), pH = 6.

Wie man anhand der REM-Aufnahmen deutlich erkennen kann, bilden sich mit der Zeit aus den dichten Netzwerken allmählich einzelne Fäden zurück (Abbildung 55a), aus denen sich quadratische Anordnungen (Abbildung 55b und c) bei niedrigen Kompressionsgeschwindigkeiten (5 mm/min) und auch weniger geordnete Strukturen bilden (Abbildung 55d). Um zu überprüfen, wie sich die Partikelanordnung insgesamt über einen größeren Bereich hinweg verändert, wurde in Abbildung 55d ein entsprechend großer Maßstab gewählt. Nach 16 h 20 min an der Grenzfläche (Abbildung 55d), ergeben sich bereits große Zwischenräume, in denen sich keine Partikel aufhalten (18,4% des obigen Bildausschnitts).

Wird der Monolage lang genug Zeit zur Relaxation gegeben, sinkt der Oberflächendruck währenddessen auf ein wesentlich tieferes Niveau ($\Pi = 28$ mN/m) verglichen mit dem Kollapsdruck ($\Pi = 65$ mN/m) ab. Dieser Druck entspricht genau dem Punkt, ab welchem der Oberflächendruck bei Kompression steiler ansteigt. Danach lässt sich vermuten, dass der flache Teil der Isotherme durch die Anwesenheit kurzkettigen Copolymere verursacht werden könnte (siehe Abbildung 49) und der steile Teil eher den Kolloidpartikeln zuzuschreiben

wäre. Die Copolymere wirken wie amphiphile Moleküle und leisten ihrerseits ebenfalls einen Beitrag zur Gesamtoberflächenspannung und zum Oberflächendruck.

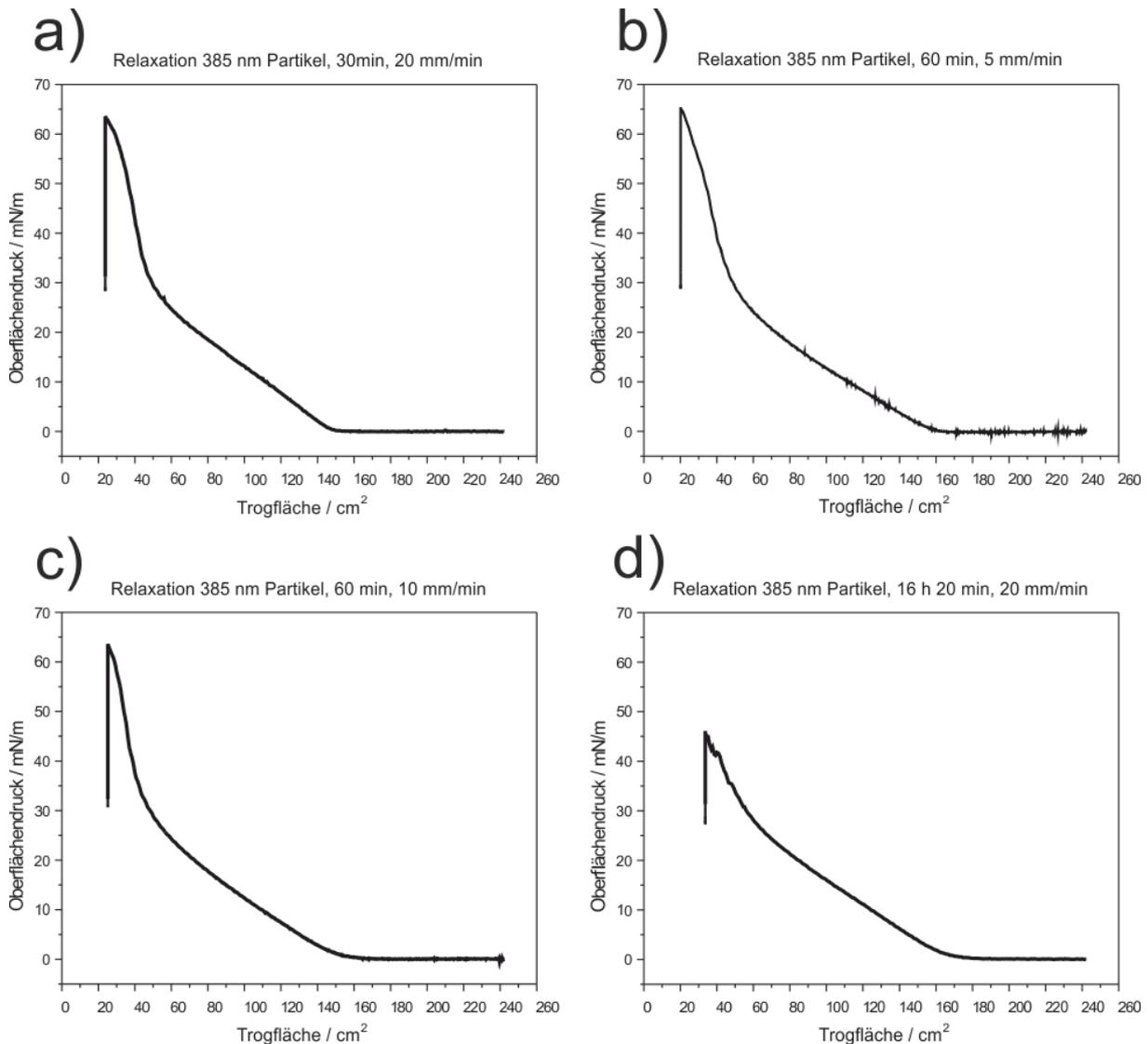


Abbildung 56: Isothermen der relaxierten 385 nm Partikel (a) 30 min (20 mm/min), (b) 60 min (5 mm/min), (c) 60 min (10 mm/min), (d) 16 h 20 min (20 mm/min).

Anhand des abfallenden Oberflächendrucks kann man erkennen, dass sich die Partikel in eine energetisch günstigere Struktur begeben. Da die wirkenden Kräfte, wie bereits erwähnt, alle mit dem Partikelabstand (D) skalieren, muss dieser sich beim Übergang in einen energetisch günstigeren Zustand vergrößern, da ansonsten alle anderen Parameter gleich bleiben. Die Ausbildung einer hexagonal dichtesten Packung konnte allerdings nicht nachgewiesen werden, obwohl dem System über 16 h Zeit zur Relaxation gegeben wurde. Die Kolloide scheinen sich mit den ebenfalls an der Grenzfläche befindenden Copolymeren statistisch

anzuordnen. Demnach befinden sich die Strukturen in einem recht stabilen energetischen Zustand, weshalb die Anordnung zu dicht-gepackten Kolloid-Partikeln nicht erkennbar ist.

5.1.7 Fazit zur Perkolation

Die komplexe Anordnung von carboxylierten PS-Kolloiden zu Kolloid-Fäden und auch quadratischen Strukturen an der Wasser-Luft-Grenzfläche wurde während dieser Arbeit näher untersucht. Dabei konnte bei der Betrachtung von 385 nm großen Kolloiden festgestellt werden, dass sich aufgrund des Waschvorgangs der Kolloid-Dispersionen mit einer Mischung aus Wasser und Ethanol im Verhältnis 1:1 keine perkolierten Strukturen ausbilden können. Die Auftragung der Kolloide nach der indirekten Methode lieferte zudem ebenfalls keine Anordnung nach Perkulationsmuster. Aus diesem Grund wurden im weiteren Verlauf der Arbeit die direkte Auftragungsmethode bevorzugt und die ungewaschenen Partikel-Dispersionen für weiterführende Untersuchungen verwendet. Das Verhalten der Partikel an der Grenzfläche wurde mit Hilfe der BREWSTER-Winkel-Mikroskopie näher untersucht, um den Anordnungsprozess direkt verfolgen zu können. Allerdings war dies, wie in Kapitel 5.1.2.3 (Seite 64) bereits diskutiert, nicht möglich, da die sich bildenden Strukturen an der Grenzfläche zu klein sind, als dass sie mit dem Mikroskop aufgelöst werden konnten. Die größeren 1063 nm Kolloide bildeten immer aufgrund der hohen Adsorptions- und Grenzflächenenergie eine hexagonal dichteste Packung aus. Auch die Variation der Auftragungsmethode zeigte keinen Einfluss auf den Anordnungsprozess.

Durch den Waschprozess bei der Vorbereitung der Partikel-Dispersionen werden wahrscheinlich sich im Emulsionspolymerisationsprozess bildende kurzkettige Copolymere aus Styrol und Acrylsäure entfernt, weshalb sich keine perkolierten Strukturen ausbildeten. Folglich müssen solche Oligomere einen großen Einfluss auf das System haben, weshalb durch radikalische Lösungspolymerisation solche Copolymere selbst dargestellt wurden. Diese wurden gezielt gewaschenen Partikel-Dispersionen zugesetzt und ebenfalls am LANGMUIR-Trog und mittels REM untersucht (siehe Kapitel 5.1.3, Seite 66). Dabei konnte festgestellt werden, dass mit zunehmendem Anteil an Acrylsäure und mit steigender Menge an Copolymer, der Abstand zwischen den Kolloid-Partikeln sowohl bei kleineren (385 nm) als auch bei größeren (1063 nm) Partikeln vergrößert und somit die Anordnung nach einem Perkulationsmuster erzwungen werden kann. Allerdings muss für die Bildung von Kolloid-Fäden bei größeren Partikeln ein deutlich größerer Zwang ausgeübt werden, da geringe

Menge an zugesetztem Copolymer eher zu quadratischen Anordnungen führen (siehe Abbildung 50a - e). Des Weiteren wurde gezeigt, dass die Variation der Kompressionsgeschwindigkeit nur einen sehr geringen Einfluss auf die Ausbildung von perkolierten Strukturen hat (siehe Kapitel 5.1.5, Seite 79). Es sei jedoch angemerkt, dass grundsätzlich durch geringere Kompressionsgeschwindigkeiten das System mehr Zeit zum Anordnungsprozess erhält und somit theoretisch höhere Ordnungsgrade erzielt werden können. Dieser Ordnungszustand entspricht jedoch nicht dem thermodynamischen Gleichgewicht, weshalb die Partikel nach einiger Zeit an der Grenzfläche relaxieren, worauf in Kapitel 5.1.6 (Seite 80) bereits näher eingegangen wurde.

Für weiterführende Untersuchungen sollten noch weitere Copolymere mit variierendem PAA-Anteil und Molekulargewicht hergestellt und deren Einfluss auf den Anordnungsprozess der Kolloide näher untersucht werden. Des Weiteren sollte auf die an den Grenzflächen wirkenden Kräften noch näher eingegangen und wenn möglich das Oberflächenpotential der Partikel bestimmt werden. Hierzu würden mit Hilfe eines Sensors (beispielsweise von der Firma KSV NIMA SPOT – Surface Potential Sensor) über elektrische Wechselwirkungen mit dem Oberflächenfilm effektive Dipolmomente bestimmt sowie die Ausrichtung der Partikel aufgrund von Dipol-Dipol-Interaktionen^[78] live bei der Komprimierung des Oberflächenfilms am LANGMUIR-Trog verfolgt werden. Dabei wird ein elektrisches Feld zwischen zwei Kondensatorplatten ober- und unterhalb der zu untersuchenden Grenzfläche angelegt, wobei durch die Anwesenheit und auch Ausrichtung von Dipolmomenten der Kolloide an der Grenzfläche das Oberflächenpotential verändert wird.^[61]

Des Weiteren sollten die verschiedenen Deponierungsmethoden nach LANGMUIR-BLODGETT oder LANGMUIR-SCHÄFER mit der hier verwendeten Methode des Surface-Lowering-Transfer verglichen werden, um den Einfluss von Strömungseffekten bei der Deponierung auf das System ausschließen zu können. Außerdem sollte der apparative Aufbau dahingehend modifiziert werden, dass jegliche Störung durch Luftzug oder Vibrationen vermieden werden, um den Anordnungsprozess nicht zu stören.

5.2 Binäre Monolagen

Die Anordnung von verschiedenen großen Partikel-Sorten mit variierenden stöchiometrischen Verhältnissen zu binären Monolagen mit hohem Ordnungsgrad konnte bereits von VOGEL et al. ^[11] mit Hilfe der Deponierung an einem LANGMUIR-Trog erzielt werden. Während dieser Arbeit konnte jedoch auch gezeigt werden, dass das Coassembly der Kolloide nicht unbedingt an einem LANGMUIR-Trog erfolgen muss, um binäre Monolagen hoher Kristallinität zu erhalten. Die Mischung der Kolloide mit unterschiedlichen Größen- und Mengenverhältnissen (siehe Tabelle 10) wurde mit Hilfe des Floatings ganz einfach und schnell ohne großen Aufwand an der Wasser-Luft-Grenzfläche angeordnet.

Tabelle 10: Größenverhältnis der Kolloid-Partikel und erwartete Stöchiometrien der binären Monolagen.

Radius R_1 / nm	Radius R_2 / nm	R_2/R_1	Stöchiometrie	Disp. R_1 / mL	Disp. R_2 / mL
1063	170	0,16	1:1	1,1077	0,1277
1063	170	0,16	1:10	1,1077	1,2772
1063	170	0,16	1:12	1,1077	1,5327
1063	202	0,19	1:1	1,1077	0,0456
1063	202	0,19	1:10	1,1077	0,4564
1063	202	0,19	1:12	1,1077	0,5476

Die entsprechenden Feststoffgehalte der Partikel-Dispersionen sind dem Anhang (Seite 129) zu entnehmen.

Bei einem Verhältnis von 1:1 sollten sich die Partikel theoretisch in einer LS Struktur (siehe Abbildung 13) anordnen können. Für sehr hohen Stöchiometrien wie 1:10 und 1:12 erwartet man hingegen, dass sich immer mehr ungeordnete Strukturen und auch Multilagen ausbilden werden oder es sogar zu einer Phasenseparation kommt. Außerdem sollte sich mit zunehmendem Anteil an kleinen Partikeln auch der Abstand zwischen den großen Kolloid-Partikeln (L) in der hexagonal dichtest gepackten Monolage vergrößern.

Durch das Floating wird selbst die Herstellung von binären Monolagen, welche sonst nicht so leicht darstellbar waren, ohne besonderes Equipment mit einer hohen Kristallinität und vergleichbaren Ergebnissen zum LANGMUIR-Trog und Deponierung durch Surface-lowering-Transfer zugänglich. Hierzu wurden die gewaschenen Partikel zunächst mit einer Lösung aus

Wasser und Ethanol im Verhältnis 1:1 wie unter Kapitel 6.6 (Seite 111) behandelt und dann über einen hydrophilisierten Objektträger in eine Kristallierschale, gefüllt mit einer SDS-Lösung (0,1 mol/L, bei pH = 6) aufgetragen. Die binären Monolagen wurden anschließend mit einer Pinzette durch „Herausfischen“ auf hydrophilisierten Si-Wafern deponiert und nach dem Trocknen mittels REM untersucht. Die erhaltenen REM-Aufnahmen sind Abbildung 57a bis f zu entnehmen.

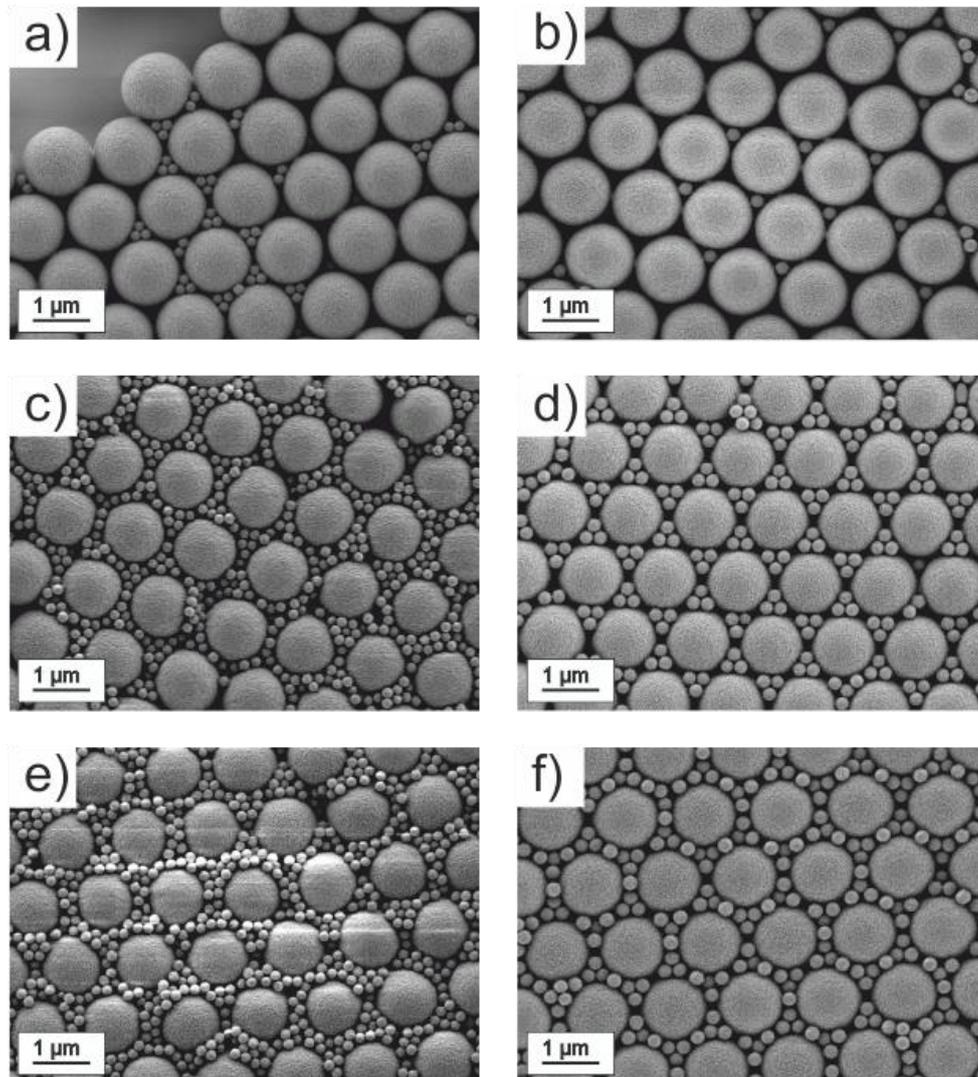


Abbildung 57: REM-Aufnahmen der binären Monolagen im Verhältnis (a) 1:1 (0,16), (b) 1:1 (0,19), (c) 1:10 (0,16), (d) 1:10 (0,19), (e) 1:12 (0,16), (f) 1:12 (0,19).

Dabei zeigt sich, dass bei einem Verhältnis von 0,16 als der kritischen Größe^[11] für die kleinen Partikel, in welcher sie gerade so groß sind, um genau in die Lücken der durch die großen Kolloide gebildeten Monolage zu passen, keine besonders regelmäßige Anordnung für das 1:1-Verhältnis erhalten wird (Abbildung 57a). Es scheint, als ob sich die kleinen Kolloide lieber in einer LS_6 -Konfiguration als in einer LS -Konfiguration anordnen (siehe Abbildung

13). Bei den größeren 202 nm Partikeln bildet sich dagegen eher eine LS-Anordnung aus (Abbildung 57b). Mit zunehmender Konzentration an kleinen Partikeln bilden sich Bereiche mit geringer Ordnung aus, was anhand der Abbildung 57c und e zu erkennen ist. Zwar ordnen sich die großen Partikel zu einer hexagonal dichtesten Packung an, die kleineren Partikel jedoch scheinen in zu hoher Konzentration vorzuliegen, da teilweise die Lücken mehrfach mit beginnender Multilagenbildung besetzt werden. Die großen Partikel sind von vielen kleineren Kolloiden vollständig umringt worden, jedoch nicht in einer gezielten Anordnung. Für die 202 nm Partikel kann jedoch festgestellt werden, dass sich wesentlich höher geordnete Bereiche ergeben, wie beispielsweise in der Abbildung 57d zu sehen. Die LS_6 -Anordnung mit je 3 kleinen Partikeln in den Lücken der hexagonalen Anordnung der 1063 nm großen Partikel, scheint hier bevorzugt zu sein, wobei man auch am Rand dieses Bildausschnitts bereits die beginnende Ausbildung höherer Stöchiometrien erkennen kann. Wird das Mengenverhältnis noch einmal erhöht sind die einzelnen Lücken komplett mit kleinen Partikeln aufgefüllt und untereinander verbrückt (Abbildung 57f). Des Weiteren wird aus den REM-Bildern ersichtlich, dass mit zunehmendem Mengen- und Größenverhältnis der Partikel der Abstand zwischen den größeren Kolloiden erhöht wird. Dies wurde auch mit Hilfe des Bildverarbeitungsprogramms FIJI überprüft, indem der mittlere Abstand der 1063 nm großen Partikel (\bar{D}) über FFT bestimmt wurde. Die entsprechenden Werte sind Tabelle 11 zu entnehmen.

Tabelle 11: Mittlerer Partikelabstand der 1063 nm Partikel in den binären Monolagen.

Stöchiometrie	Partikelabstand \bar{D} / nm	
	0,16	0,19
1:1	1173	1214
1:10	1304	1245
1:12	1311	1287

Durch die einfache Darstellbarkeit von binären Monolagen über das Floating sollten in Zukunft noch weitere Untersuchungen vor allem auch der Grenzfläche erfolgen, um den Anordnungsprozess noch besser verstehen zu können. Dies kann beispielsweise durch Einbettung der Partikel in eine Polymermatrix wie PBCA erfolgen.^[11] Des Weiteren kann ein Phasendiagramm erstellt werden, in welchem auf den ersten Blick sichtbar werden soll, bis zu welchen Mengen- und Größenverhältnissen der Partikel sich noch kristalline Bereiche anordnen können, ohne dass es zur Phasenseparation kommt.

5.3 Nachweis der Photoschaltbarkeit der Kolloide mit integriertem FRET-System

Im Hinblick auf die Möglichkeiten zur optischen Datenspeicherung sollten während dieser Diplomarbeit Polymerpartikel mit innerer Funktionalisierung durch ein photoschaltbares FRET-System (siehe Kapitel 3.4, Seite 30), bestehend aus einem Fluoreszenzfarbstoff (PMI) und einem Photochrom (CMTE), hergestellt und als Monolagen an der Wasser-Luft-Grenzfläche angeordnet werden. Die Partikel der Monolagen werden dadurch adressierbar. Die Kolloide wurden hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften und der Effektivität der Photoschaltung, sowie dem Relaxationsverhalten, zum einen verursacht durch äußere Strahlungseinflüsse wie Sonnenlicht und zum anderen durch thermisch initiierte Reaktionen, mit Absorptions- und Fluoreszenzmessungen untersucht.

Die Vorgehensweise bei der Partikelsynthese durch Miniemulsionspolymerisation wurde im experimentellen Teil des Kapitels 6.1 (Seite 108) ausführlich erläutert und soll an dieser Stelle nicht noch einmal aufgeführt werden. Die Einwaagen zur Miniemulsion und die entsprechenden Daten zur Partikel-Charakterisierung sind den Tabellen (Tabelle 18, Tabelle 20) im Anhang (Seite 130ff) zu entnehmen.

Es wurden für die Einkapselung des Fluoreszenzfarbstoffs (PMI) und des Photochroms (CMTE) als FRET-System zwei verschiedene Polymersysteme untersucht. Zum einen erfolgte die Verkapselung in Polybutylacrylat, welches sich mit seiner niedrigen Glasübergangstemperatur (T_g) von $T_g = -49\text{ °C}$ ^[71] als sehr weiches und flexibles Polymer von Polystyrol ($T_g = 100\text{ °C}$) ^[72] als sehr hartem und spröden Polymer stark unterscheidet. Durch die Variation der das FRET-System umgebenden Polymermatrix kann Einfluss auf das Schaltungsverhalten und die Intensität des Fluoreszenzsignals genommen werden. Um die PBA-Partikel an der Grenzfläche zu einer Monolage anordnen zu können, wurden sie mit Hilfe der Saat-Polymerisation (siehe Kapitel 6.3, Seite 109) mit einer Hülle aus Polystyrol überzogen, da die PBA-Partikel ansonsten, bedingt durch ihren niedrigen T_g -Wert bei Raumtemperatur, nur einen dünnen homogenen Film ausbilden würden und so nicht an der Grenzfläche anzuordnen wären. Außerdem wurde die Saat-Polymerisation genutzt, um Partikel mit einstellbaren Größen und möglichst engen Größenverteilungen zu erhalten, wodurch der Anordnungsprozess an der Grenzfläche erleichtert wird.

5.3.1 Untersuchung der optischen Eigenschaften des Photochroms (CMTE)

Zunächst soll in diesem Abschnitt genauer auf die optischen Eigenschaften des verwendeten Photochroms eingegangen werden.

Die Absorptionsmessungen des nicht-bestrahlten, offenen CMTE wurden in Ethylacetat (Abbildung 58a) und in den entsprechenden Monomeren BA und Styrol (Abbildung 58b) durchgeführt.

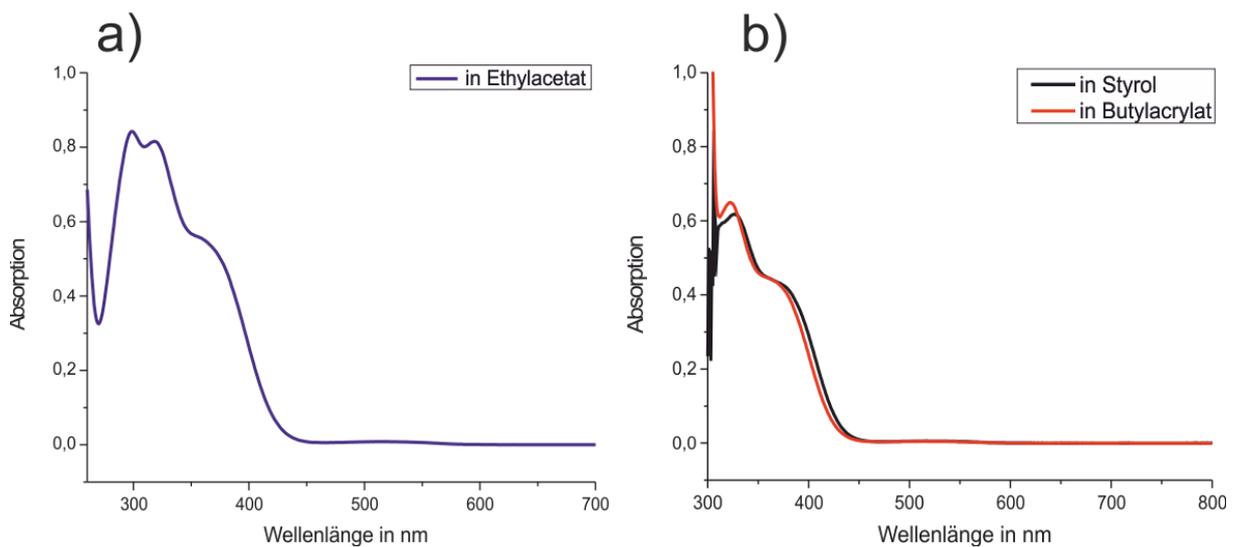


Abbildung 58: Absorptionsspektren der offenen Form von CMTE in (a) Ethylacetat, (b) Styrol und Butylacrylat, ($c = 1 \cdot 10^{-6}$ mol/L).

Die Menge an eingesetztem Photochrom wurde bei allen Messungen konstant gehalten, um vergleichbare Ergebnisse zu erzielen.

In den Abbildung 58a und b sind zunächst die Absorptionsspektren der nicht-bestrahlten, offenen Form des CMTE aufgetragen worden. Der Wellenlängenbereich der Absorption in Ethylacetat wurde zwischen 260 bis 700 nm untersucht. In Styrol und Butylacrylat hingegen trat unterhalb von $\lambda = 300$ nm eine Vielzahl an zusätzlichen Absorptionssignalen auf, was eventuell durch noch im Monomer vorhandenen Inhibitor (4-*tert*-Butylcatechol) hervorgerufen wurde. Wahrscheinlich konnte dieser nicht vollständig bei der Reinigung mittels einer mit Al_2O_3 gefüllten Chromatographie-Säule entfernt werden, weshalb der untersuchte Wellenlängenbereich oberhalb von 300 nm bis 800 nm gewählt wurde. Durch Bestrahlung mit UV-Licht kommt es zur Isomerisierung durch elektrocyclischen Ringschluss, wodurch sich das Photochrom in seine geschlossene Form (siehe Abbildung 16, Seite 32)

überführen lässt. Dadurch verändern sich auch die optischen Eigenschaften. Rein visuell ist ein Farbwechsel von leicht gelb in der offenen Struktur zu tief rot nach der Bestrahlung zu erkennen (siehe Abbildung 59).



Abbildung 59: Photochrom in Styrol als offenes Isomer (gelb) und als geschlossenes Isomer nach der UV-Bestrahlung (rot).

Dies ist auch anhand der aufgenommenen Absorptionsspektren nachvollziehbar, welche in den Abbildung 60a - c dargestellt wurden. In der offenen Struktur von CMTE wird hauptsächlich der Violett- und Blauanteil des einfallenden Lichts zwischen 380 bis 420 nm absorbiert, woraufhin als Restlicht die Komplementärfarbe gelb wahrnehmbar wird. Beim geschlossenen Isomer hingegen wird durch die leichte Verschiebung der ersten Absorptionsbande in den längerwelligeren Bereich und der neu auftretenden Absorptionsbande zwischen 450 bis 590 nm auch der Grünanteil absorbiert, woraufhin als Komplementärfarbe eine rote Lösung erscheint. Die aus den Abbildungen zu entnehmenden Absorptionsmaxima wurden in Tabelle 12 zusammengefasst. Dabei stellt man fest, dass ausgehend von Ethylacetat über Butylacrylat hin zu Styrol sich die Absorptionsbanden leicht in den längerwelligeren Bereich verschieben.

Tabelle 12: Absorptionsmaxima der Isomere von CMTE.

Lösungsmittel	offenes CMTE			geschlossenes CMTE			
	$\lambda_{\text{abs}} (0) /$ nm	$\lambda_{\text{abs}} (1) /$ nm	$\lambda_{\text{abs}} (2) /$ nm	$\lambda_{\text{abs}} (3) /$ nm	$\lambda_{\text{abs}} (4) /$ nm	$\lambda_{\text{abs}} (5) /$ nm	$\lambda_{\text{abs}} (6) /$ nm
Ethylacetat	298	318	364	301	321	355	516
Butylacrylat	-	322	371	-	326	356	518
Styrol	-	326	375	-	337	359	520

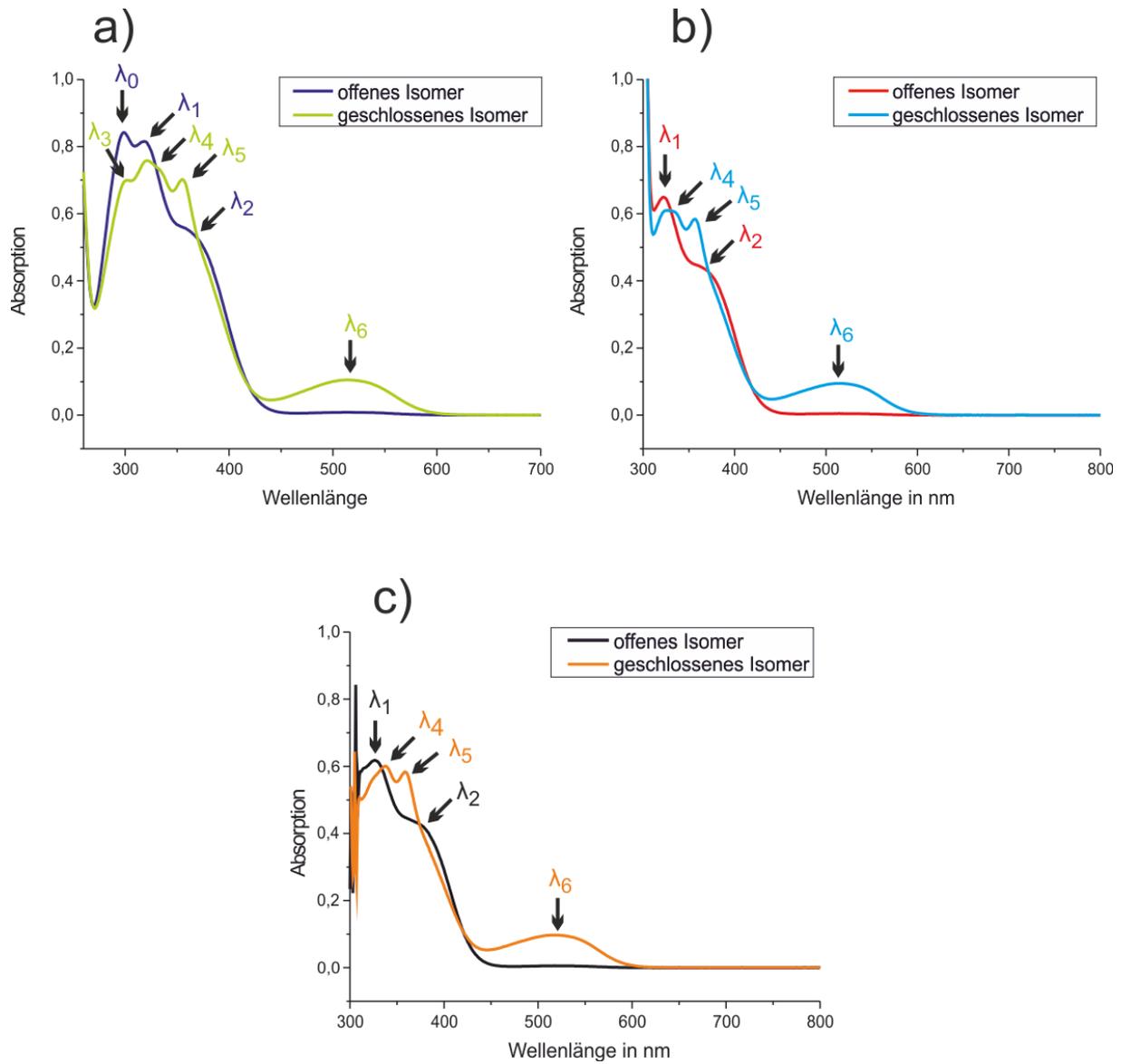


Abbildung 60: Vergleich der offenen und geschlossenen Form von CMTE nach Bestrahlung mit UV-Licht in (a) Ethylacetat, (b) Butylacrylat und (c) Styrol, ($c = 1 \cdot 10^{-6}$ mol/L).

5.3.2 Untersuchung der Photoschaltbarkeit des Fluoreszenzfarbstoffs PMI im FRET-System

Das für den FÖRSTER-Resonanz-Energie-Transfer aktivierte CMTE in seiner geschlossenen Form wurde anschließend hinsichtlich der Schaltungseigenschaften in Kombination mit dem Donormolekül PMI zunächst in Lösung untersucht (siehe Abbildung 61).

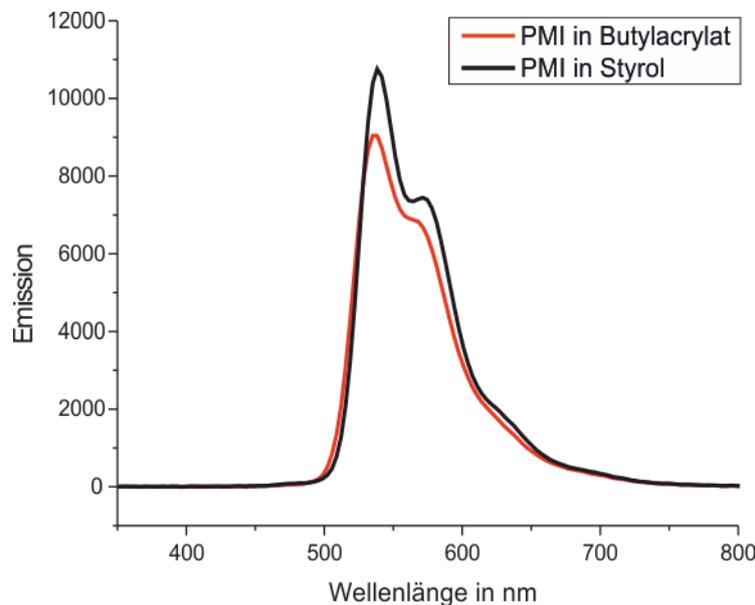


Abbildung 61: Fluoreszenzspektrum von PMI ($c = 5,2 \cdot 10^{-6}$ mol/L) und CMTE ($c = 1 \cdot 10^{-6}$ mol/L) in Butylacrylat (rot) und Styrol (schwarz) bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{ex} = 480$ nm.

Wie man hier deutlich erkennen kann, ist die Intensität der emittierten Strahlung von PMI in Styrol höher als in Butylacrylat. Würthner ^[67] nahm an, dass die PMI-Moleküle einem Selbstanordnungsprozess unterliegen, welcher durch das umgebende Lösungsmittel beeinflusst werden kann. Demnach stapeln sich die PMI-Moleküle auf, wobei sie über ihre π -Orbitale, welche sich ober- und unterhalb des planaren Moleküls befinden miteinander in Wechselwirkung treten. Je polarer das umgebende Medium, desto stärker ausprägt sind die Aggregation der PMI-Moleküle und ihre π - π -Wechselwirkungen untereinander. Durch die Stapelung nimmt allerdings auch die Fluoreszenzintensität aufgrund von Charge-transfer-Vorgängen, gewissermaßen einer Art Self-Quenching, zwischen den π -Systemen der PMI-Moleküle ab. Außerdem löst sich das CMTE wahrscheinlich besser in Styrol, da es ebenfalls mit dem π -System des aromatischen Phenylrings in Wechselwirkung treten kann, weshalb der Abstand zwischen den CMTE-Molekülen vergrößert und so der Quenching-Effekt durch Charge-transfer-Effekte verringert wird. Folglich ist die Fluoreszenzintensität in Butylacrylat etwas geringer als in Styrol.

Da es sich bei dem verwendeten System um ein FRET-System handeln soll, müssen das Absorptionsspektrum der geschlossenen Form des CMTE und das Emissionsspektrum von PMI überlappen. Die Absorptionsspektren beider Isomere des Photochroms (CMTE) wurden gemeinsam mit dem Emissionsspektrum von PMI in Abbildung 62 aufgetragen, wobei der Überlappungsbereich farbig markiert wurde.

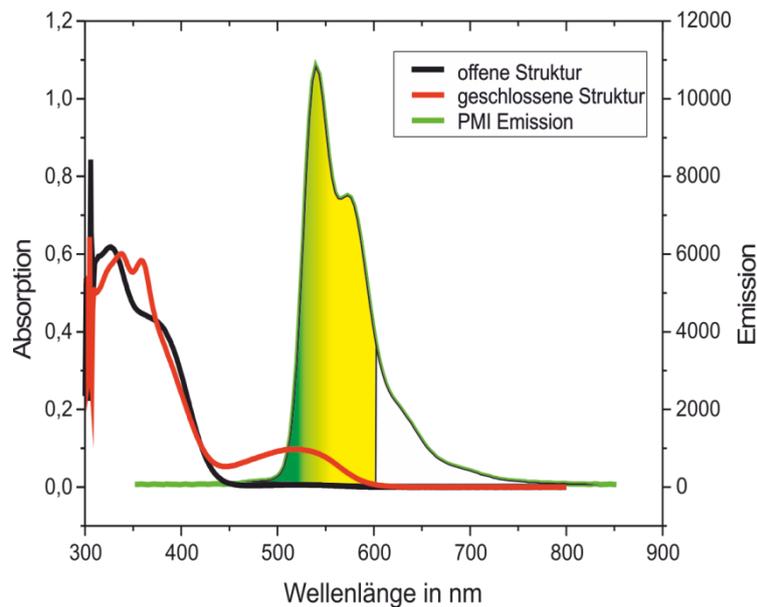


Abbildung 62: Überlappungsbereich der Absorption von geschlossenem CMTE und der Emission von PMI.

Aufgrund der Überschneidung des Absorptionsmaximums des geschalteten CMTEs (rot) bei ca. 520 nm und dem Emissionsmaximum von PMI (grün) bei $\lambda = 538$ nm, wie in Abbildung 62 zu sehen, ist die Grundvoraussetzung für ein FRET-System gegeben, weshalb die Photoschaltung grundsätzlich möglich wäre. Der Wellenlängenbereich von PMI, welcher nicht von CMTE absorbiert wird liegt zwischen 600 bis 750 nm. Auch gut zu erkennen ist das Fehlen eines Überlappungsbereichs zwischen dem offenen Isomer von CMTE (schwarz) und PMI (grün), weshalb nur die geschlossene Struktur zum Energietransfer nach FÖRSTER fähig ist.

5.3.3 Einfluss der Bestrahlungsdauer und Menge an eingesetztem CMTE

Außerdem wurde der Einfluss der Bestrahlungsdauer und die Menge an eingesetztem Photochrom auf das FRET-System untersucht. Hierbei wurden die Absorption und Emission jedoch nicht mehr im Lösungsmittel oder Monomer, sondern im polymerisierten Partikel gemessen. Die entsprechenden Einwaagen und charakteristischen Größen der verwendeten Partikel sind der Tabelle 13 zu entnehmen.

Tabelle 13: Verwendete Partikel mit integriertem photoschaltbarem FRET-System und deren charakteristische Größen.

Name	Monomer	CMTE / mg	PMI / mg	Gew.-%	D_H / nm
KB111213Adial	Styrol	25	2	15	94
KB111213Bdial	Butylacrylat	25	2	18	151
KB111213Cdial	Styrol	50	2	17	99
KB111213Ddial	Butylacrylat	50	2	17	158

Da sich in der Kolloid-Dispersion kein Farbstoff als Niederschlag absetzte, kann davon ausgegangen werden, dass die Einkapselung des Fluoreszenzfarbstoffs in den Partikeln quantitativ war. Wie den folgenden Abbildung 63a - d zu entnehmen ist, nimmt mit zunehmender Bestrahlungsdauer die Intensität der emittierten Strahlung deutlich sowohl in PS Abbildung 63a und b) als auch in PBA (Abbildung 63c und d) ab. Dies liegt an der erhöhten Anzahl aktivierter Akzeptormoleküle, die für den Energie-Transfer in unmittelbarer Nähe zum Donor zur Verfügung stehen. Außerdem zeigt sich, dass die Emission in den PBA-Partikeln schneller abnimmt, jedoch bei beiden Systemen nicht ganz auf Null absinkt. Des Weiteren erkennt man eine leichte Verschiebung des Emissionsmaximums in den längerwelligeren Bereich des Lichts mit steigender Quenching-Effizienz. Die Bestrahlung hat auf das PMI selbst keinen Einfluss, weshalb die Abnahme des Emissionsmaximums nicht auf die Zerstörung der PMI-Moleküle zurückzuführen ist. Vergleicht man die Emissionsintensitäten des Maximums im unbestrahlten Zustand bei $\lambda = 561$ nm mit steigendem CMTE-Gehalt (

Tabelle 14), wird deutlich, dass mit zunehmender Menge an Photochrom im System die Emissionsintensität deutlich abnimmt.

Tabelle 14: Vergleich der Emissionsintensität von PMI mit zunehmendem CMTE-Gehalt.

	PS	PBA
Menge an CMTE in mg	Emissionsintensität ($\lambda = 561 \text{ nm}$)	
25	1465	944
50	1080	499

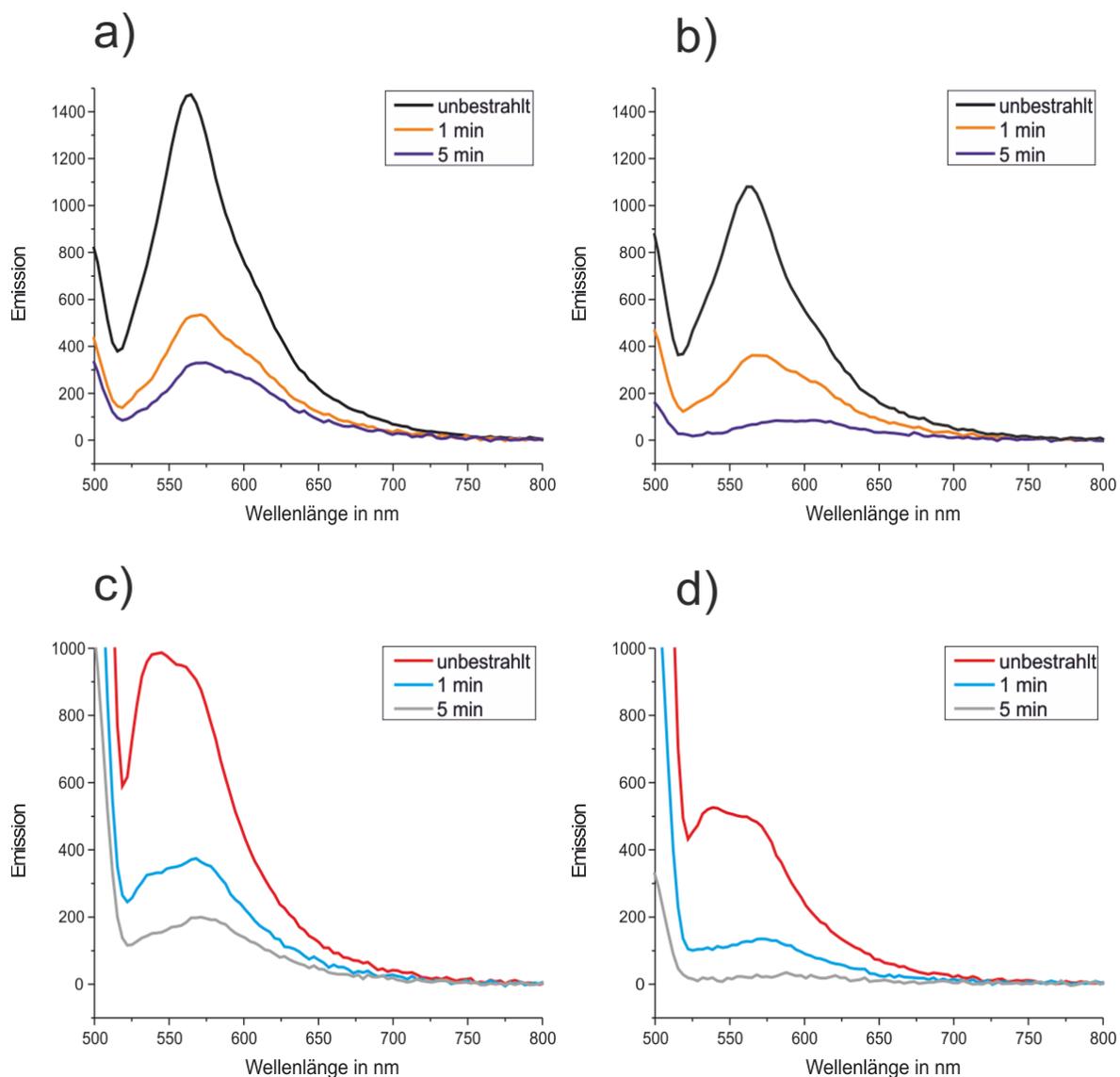


Abbildung 63: Fluoreszenzspektren der Partikel mit PMI (2 mg) und unterschiedlichem CMTE-Gehalt, (a) in PS (25 mg CMTE), (b) in PS (50 mg CMTE), (c) in PBA (25 mg CMTE), (d) in PBA (50 mg CMTE).

Eventuell könnten sich aufgrund der Empfindlichkeit des Systems bereits ein paar geschlossene Isomere des CMTE durch Lichteinwirkung beim Transport oder der Messung

gebildet haben, wodurch die Intensität verringert wird. Des Weiteren kann auch die Polymermatrix einen Einfluss auf das Emissionsverhalten ausüben. In starrem PS kann sich die Geometrie der PMI Moleküle nur sehr schwer ändern, wohingegen dies in PBA mit seiner weicheren Polymermatrix wesentlich leichter stattfinden kann und somit in gewissem Maße die π - π -Wechselwirkungen und damit verbundene Charge-transfer-Vorgänge erleichtert werden, weshalb die Intensität in PBA deutlich geringer ist als in PS. Daraus lässt sich erkennen, dass der Gehalt an CMTE in den Partikeln sehr wohl einen Einfluss auf das Fluoreszenzverhalten und damit auf den Energietransfer hat.

Der Abstand zwischen einem PMI-Molekül zu einem geschlossenen Isomer des CMTE kann durch Anwesenheit einer hohen Anzahl von Akzeptormolekülen im Mittel deutlich verringert und somit die Effizienz des Transfers erhöht werden. Man könnte annehmen, dass bei genügend hoher Konzentration an geschaltetem CMTE der Quenching-Effekt vollständig werden würde, bis kein Fluoreszenzsignal mehr zu detektieren ist und der Partikel unter einem Fluoreszenzmikroskop nicht mehr erkennbar wäre. Dies würde allerdings nur gelten, wenn die Absorptions- und Emissionsspektren der verwendeten Akzeptor- und Donormoleküle vollständig überlappen würden, was in diesem speziellen System jedoch nicht der Fall ist, da das PMI im Bereich zwischen 600 und 750 nm noch Licht emittieren kann (siehe Abbildung 62).

In Abbildung 64a und b erfolgte die Auftragung der Emissionsintensitäten bei $\lambda = 561$ nm der Partikel mit einem CMTE-Gehalt von 25 und 50 mg gegen die Bestrahlungsdauer.

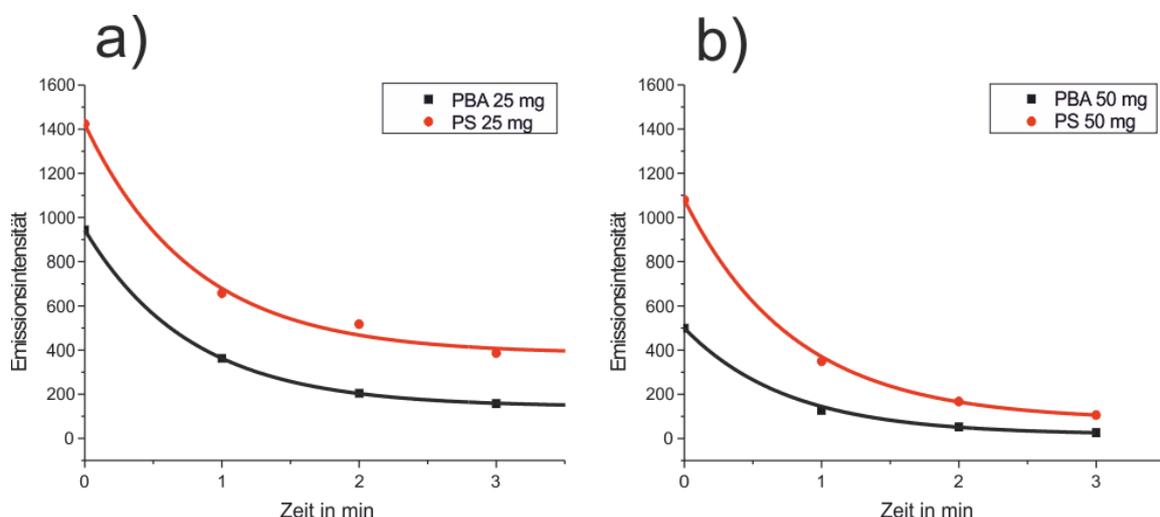


Abbildung 64: Auftragung der Emissionsintensität von PMI bei $\lambda = 561$ nm gegen die Bestrahlungsdauer in PS und PBA bei einem CMTE-Gehalt von (a) 25 mg und (b) 50 mg.

Hierbei erkennt man sehr deutlich einen exponentiellen Abfall der Emissionsintensität von PMI mit zunehmender Bestrahlungsdauer sowohl in den PS- als auch in den PBA-Partikeln. In PBA nimmt jedoch die Intensität deutlich schneller ab als in PS, was höchstwahrscheinlich auf die zuvor bereits erwähnte Anordnung der Moleküle und die zwischen ihnen wirkenden π - π - Wechselwirkungen zurück zu führen ist. Eigentlich würde man für eine photochemische Reaktion einen linearen Verlauf erwarten, da es sich um eine Reaktion nullter Ordnung handelt, welche nicht von der Konzentration abhängig sein sollte.

Da dies jedoch auf die Isomerisierung bezogen ist und nicht auf die Wechselwirkung zwischen PMI und dem geschalteten Zustand, kann sich durchaus auch ein anderer Verlauf ergeben, wie in Abbildung 64 zu sehen. Zunächst sind noch viele PMI-Moleküle vorhanden, welche nicht von einem entsprechend aktivierten Akzeptormolekül umgeben sind, dementsprechend hoch ist auch die Emissionsintensität. Mit zunehmender Bestrahlungsdauer nimmt jedoch der Anteil an geschlossenen Isomeren von CMTE zu, wodurch der Energietransfer immer häufiger stattfinden kann. Außerdem wurde ein großer Überschuss an CMTE im Vergleich zum eingesetzten Fluoreszenzfarbstoff PMI verwendet (18-mal bei 25 mg CMTE bzw. 37-mal bei 50 mg CMTE), wodurch wie bereits erwähnt der Energietransfer effizienter wird.

Die mittels der Saat-Polymerisation hergestellten Partikel wurden ebenfalls hinsichtlich ihrer Photoschaltbarkeit untersucht, allerdings war es nicht möglich, ein Fluoreszenzsignal selbst im nicht-bestrahlten Zustand zu erhalten. Verantwortlich hierfür ist wohl die geringe Menge an verkapseltem PMI ($3,4 \cdot 10^{-8}$ mol, 0,83%) da nur ein sehr geringer Anteil an Keimen verwendet wird und bereits hier der Gehalt an Farbstoffmolekülen ($4,2 \cdot 10^{-6}$ mol) relativ gering ist.

5.3.4 Relaxationsverhalten

Im Hinblick auf die Anwendung dieses speziellen FRET-Systems für die optische Datenspeicherung wurden das Relaxationsverhalten und damit die Stabilität des geschalteten Zustands sowohl bei Einwirkung von Sonnenlicht als auch gegenüber thermisch induzierter Isomerisierung des CMTE bei Lagerung im Dunkeln untersucht.

Um dieses Relaxationsverhalten zu ergründen, wurde mit UV-Licht bestrahltes und somit geschaltetes CMTE sowohl in einer Ethylacetat-Lösung als auch in den Monomeren Styrol

und Butylacrylat für mehrere Tage abgedunkelt gelagert. Von diesen Lösungen wurden über mehrere Tage hinweg nach einem Zeitraum von jeweils 24 h Absorptionsspektren gemessen, welche den Abbildung 65a - c zu entnehmen sind. Man erkennt hier deutlich die abnehmende Absorptionsintensität des Maximums, welches nur in der geschlossenen Form bei ca. 520 nm vorliegt. In allen Lösungen verschiebt sich das erste Absorptionsmaximum zu kürzeren Wellenlängen und nähert sich der Ausgangsintensität von nicht-bestrahltem, offenem CMTE an (schwarze Kurve).

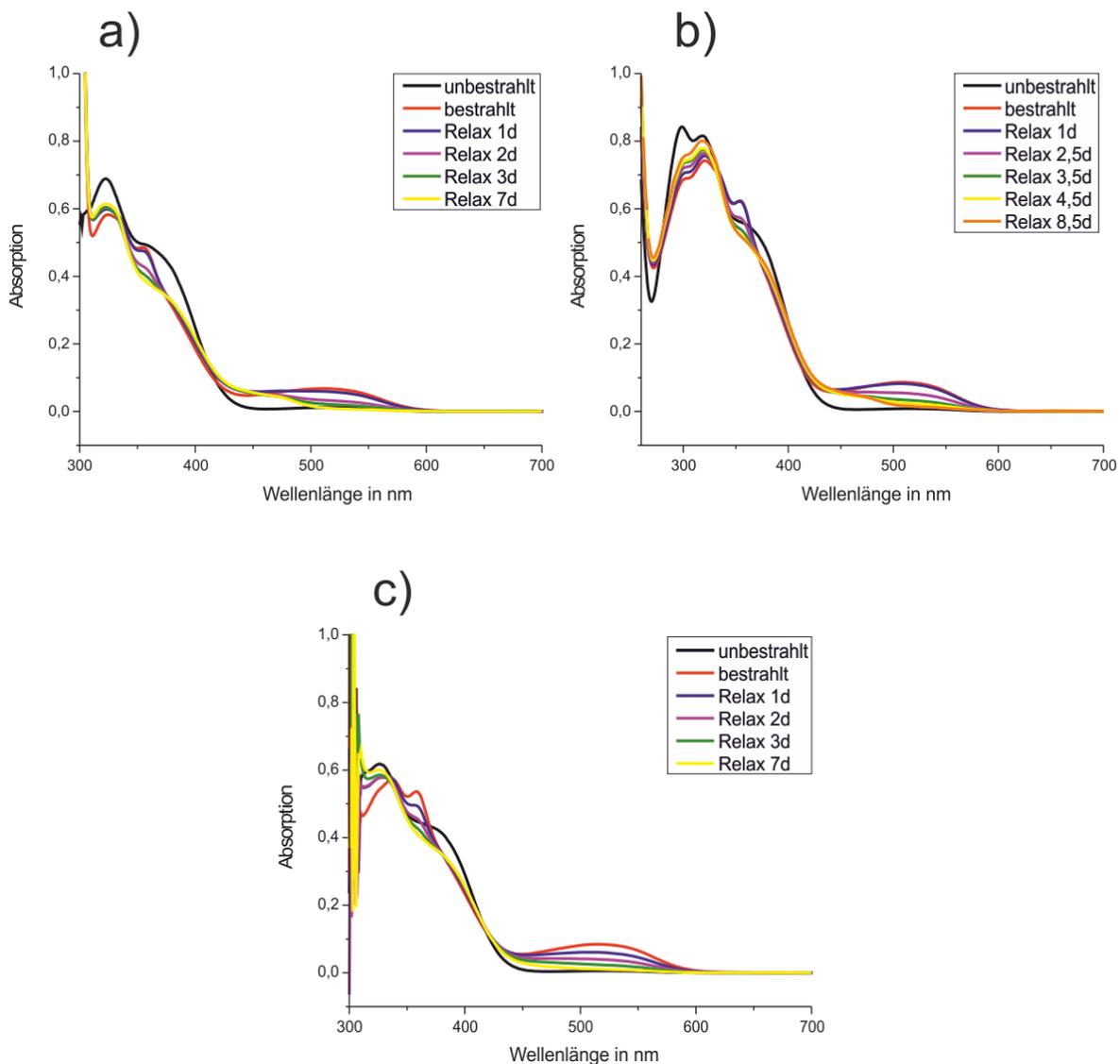


Abbildung 65: Relaxation von geschlossenem CMTE (a) in Butylacrylat, (b) in Ethylacetat und (c) in Styrol, ($c = 1 \cdot 10^{-6}$ mol/L).

Es tritt allerdings eine Art Schulter mit einem Absorptionsbereich zwischen 440 und 495 nm auf. Da diese Absorptionswellenlängen nicht bei der Ausgangsverbindung auftreten, könnte dies auf andere Verbindungen hinweisen, welche sich durch photochemische Reaktionen

gewissermaßen als Nebenprodukte zur eigentlich stattfindenden Photoisomerisierung des CMTE bilden, was auch als sogenannter „Photobleichungseffekt“ bekannt ist.

Dies ist vor allem in den Lösungen von Butylacrylat (Abbildung 65a) und Ethylacetat (Abbildung 65b) zu beobachten. In Styrol (Abbildung 65c) hingegen kommt diese Schulter nicht vor und es scheint, als ob das System sich nach längerer Zeit fast vollständig in die offene Form von CMTE umgewandelt hätte, wobei auch hier das Absorptionsspektrum leichte Veränderungen im Vergleich zur nicht-bestrahlten Probe aufweist. Die maximale Absorptionsintensität der geschlossenen Struktur an CMTE vor der Bestrahlung kann jedoch in keinem der dargestellten Systeme erreicht werden, weshalb die vollständige Relaxation des Systems und damit die komplette Reversibilität des Schaltungsvorgangs nicht zu erkennen ist. Möglicherweise unterliegt das Photochrom einem Photobleichungs-Effekt, bei welchem durch die intensive Strahlung das Farbstoffmolekül zerstört werden kann oder es zu irreversiblen photochemisch induzierten Reaktionen zu inaktiven Molekülen umgewandelt wird. Dadurch verändern sich die effektive Konzentration an schaltbaren Molekülen und somit auch die maximal erreichbare Absorptionsintensität.

In Tabelle 15 wurden die Absorptionsmaxima der bestrahlten und relaxierten Struktur von CMTE zusammengestellt, wobei für die Werte nach Relaxation die Maxima der zuletzt aufgenommenen Absorptionsspektren verwendet wurden. Dies wäre im Falle von Ethylacetat nach 8,5 Tagen sowie bei Butylacrylat und Styrol nach 7 Tagen.

Tabelle 15: Absorptionsmaxima von bestrahltem CMTE in der geschlossenen Form und nach Relaxation

Lösungsmittel	bestrahltes CMTE				relaxiertes CMTE			
	$\lambda_{\text{abs}} (0)$ / nm	$\lambda_{\text{abs}} (1)$ / nm	$\lambda_{\text{abs}} (2)$ / nm	$\lambda_{\text{abs}} (3)$ / nm	$\lambda_{\text{abs}} (4)$ / nm	$\lambda_{\text{abs}} (5)$ / nm	$\lambda_{\text{abs}} (6)$ / nm	$\lambda_{\text{abs}} (7)$ / nm
Ethylacetat	301	321	355	516	300	318	366	470*
Butylacrylat	-	326	356	518	-	323	373	465*
Styrol	-	337	359	520	-	325	380	-

Die mit einem Stern markierten Wellenlängen entsprechen der neu erschienenen Schulter bei den Absorptionsspektren (Abbildung 65a und b) nach Relaxation.

Um die Stabilität des Systems und damit die Relaxation besser abschätzen zu können, wurden die Geschwindigkeitskonstanten für die einzelnen Lösungen ermittelt. Hierzu wurden die

Werte der Absorptionsmaxima bei $\lambda = 515$ nm gegen die Zeit aufgetragen und die Geschwindigkeitskonstante mittels linearer Regression aus der Steigung der Geraden ermittelt (siehe Abbildung 66a bis c).

Hierbei wurden nur die Werte der Absorptionsintensität nach den ersten 3 - 4,5 Tagen (4320 bis 6480 min) für die Regression (rot) herangezogen, da sie hier mit der Zeit wie für eine Reaktion nullter Ordnung, zu welcher photochemische Reaktionen zählen, linear abnimmt. Berücksichtigt man jedoch noch den letzten Wert nach ca. einer Woche Lagerung im Dunkeln, ergibt sich eher ein exponentieller Abfall (blau) der Absorptionsintensität des Maximums. Unterliegt das System einem Photobleichungseffekt, können eventuell die durch Nebenreaktion gebildeten unerwünschten Nebenprodukte ein Grund für die noch vorhandene Absorption in diesem betrachteten Wellenlängenbereich sein. Die geschlossene Struktur des CMTE zeigte nämlich, wie in Abbildung 58 zu sehen, keine Absorption in diesem Bereich.

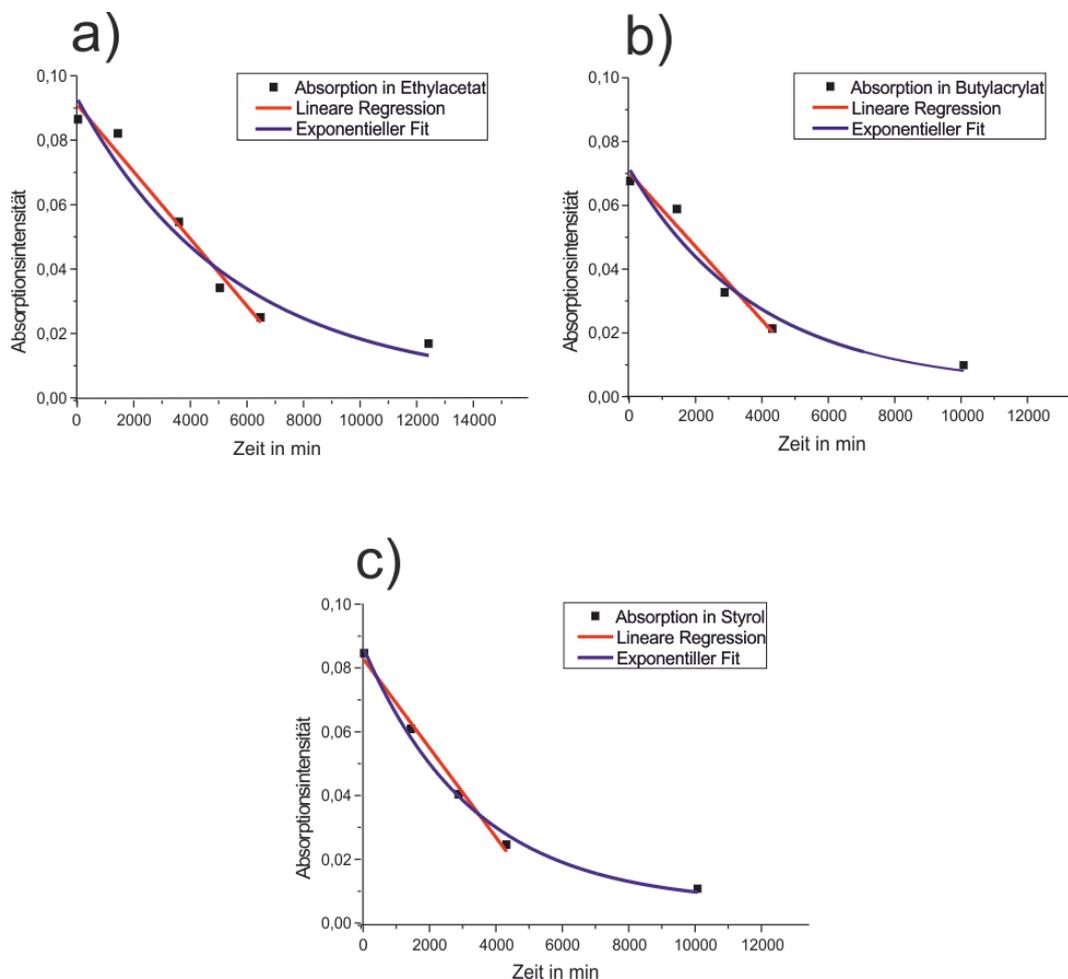


Abbildung 66: Auftragung der Absorptionsintensität von CMTE (gegen die Zeit in (a) Ethylacetat, (b) Butylacrylat und (c) Styrol.

Die nach der linearen Regression erhaltenen Konstanten wurden in der Tabelle 16 zusammengefasst. Vergleicht man die Geschwindigkeitskonstanten (k_{relax}) der verschiedenen Systeme miteinander, wird deutlich, dass die thermische Isomerisierung in allen betrachteten Lösungen im selben Größenordnungsbereich von ca. 10^{-5} min^{-1} liegt und deshalb die Relaxation in den verschiedenen Lösungsmitteln annähernd gleich schnell verläuft, was dem erwarteten Verhalten entspricht.

Tabelle 16: Geschwindigkeitskonstanten der Relaxation (k_{relax}) von bestrahltem CMTE in Lösung durch thermische Isomerisierung.

Lösungsmittel	Ethylacetat	Butylacrylat	Styrol
k_{relax} in min^{-1}	$1,04 \cdot 10^{-5}$	$1,15 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$

Des Weiteren wurde überprüft, wie lange das System zur Umlagerung benötigt, wenn es direkter Sonneneinstrahlung über das gesamte Spektrum des Lichts ausgesetzt ist. Dieses Verhalten wurde anhand der Absorptionsmessungen einer Lösung von bestrahltem, geschlossenem CMTE in Ethylacetat nach unterschiedlichen Zeitabständen untersucht. Die entsprechenden Ergebnisse sind Abbildung 67 zu entnehmen.

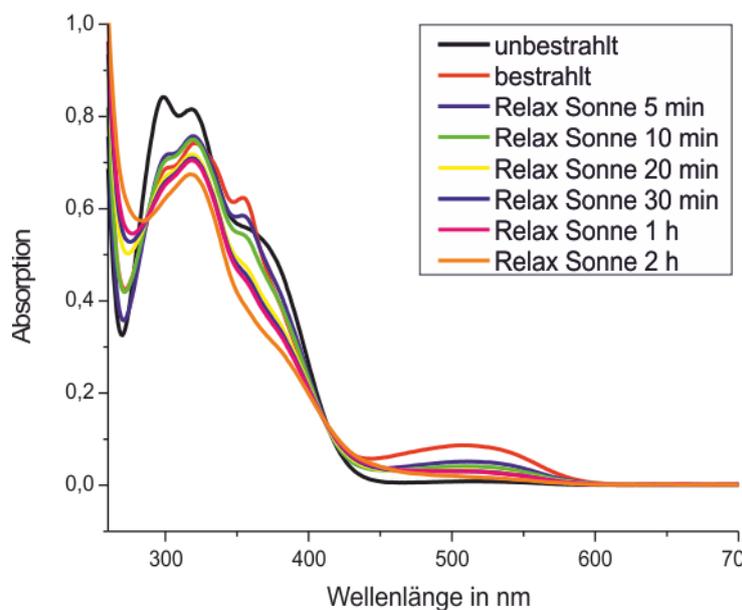


Abbildung 67: Relaxation von geschlossenem CMTE in Ethylacetat bei Einwirkung von Sonnenlicht für unterschiedliche Relaxationszeiten.

Bei direkter Einwirkung von Sonnenstrahlung zeigt sich, dass die Rückreaktion zur offenen Struktur von CMTE, welche durch gelbes Licht mit einer Wellenlänge von ca. $\lambda = 546 \text{ nm}$ induziert wird ^[53], sehr schnell verläuft. Binnen weniger Minuten wird sichtbar, dass das

Absorptionsmaximum bei ca. 520 nm sehr rasch abnimmt. Allerdings erkennt man auch, dass die Absorptionsintensität der offenen, nicht-bestrahlten Struktur von CMTE nicht mehr erreicht wird und dass sich das Spektrum stark verändert (siehe Kurve nach 2 h). Das erste Absorptionsmaximum bei $\lambda = 300$ nm ist hier nicht mehr zu erkennen und die Bande bei $\lambda = 380$ nm, welche eigentlich als Schulter sichtbar sein sollte, verändert sich in ihrer Peakform und Intensität. Dies lässt ebenfalls auf eine Art Photobleichungs-Prozess schließen. Durch direkte Einwirkung von Sonnenlicht durch bereits zu intensives UV-Licht bei der Schaltung wird offensichtlich ein Teil des System zerstört, beziehungsweise soweit durch chemische Reaktionen modifiziert, wie bereits oben erwähnt, dass das System die maximale Absorptionsintensität der offenen, nicht-bestrahlten Struktur von CMTE nicht erreichen kann und somit kein Gleichgewicht auftritt. Vergleicht man das Relaxationsverhalten bei thermischer Isomerisierung mit dem Verhalten bei direkter Sonneneinstrahlung, wird deutlich, dass die optischen Eigenschaften des CMTE durch die Sonneneinstrahlung weitgehend verändert werden, da sich die Spektren stark voneinander unterscheiden. Bei der thermischen Isomerisierung gelangt das System annähernd an seine Ausgangsintensität zurück und ist nur leicht verändert durch die auftretende Schulter bei ca. 470 nm. Bei Sonneneinwirkung hingegen entspricht das resultierende Absorptionsspektrum nach 2 h (Abbildung 67) nicht mehr dem der offenen Struktur (schwarze Kurve). Das System scheint durch Sonneneinwirkung noch mehr verändert zu werden als allein durch die Bestrahlung mit UV-Licht bei der Schaltung. Demzufolge ist das verwendete Photochrom CMTE nicht so stabil wie zuvor angenommen und in der Literatur beschrieben.^[52, 53] Demnach sollte die Hin- und Rückreaktion nach folgendem Schema (Abbildung 68) dargestellt werden. Dies zeigt, dass das verwendete FRET-System sehr sensibel auf direkte Sonneneinwirkung reagiert und somit unter Lichtausschluss gehandhabt werden sollte.

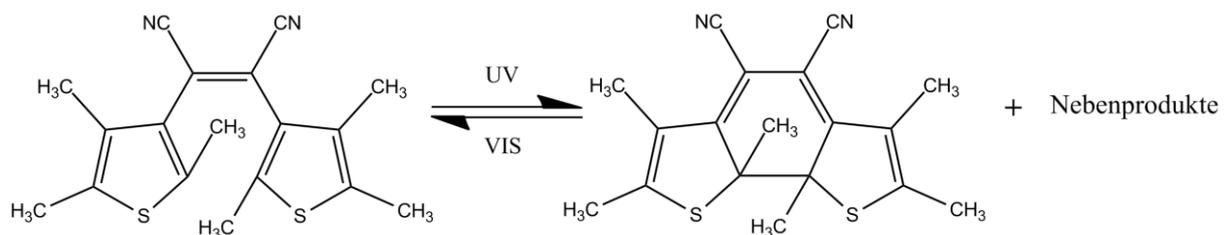


Abbildung 68: Unvollständige Reversibilität der Photoschaltung des Photochroms (CMTE).

5.3.5 Anordnung der Partikel zu Monolagen

Nachdem der Schaltungsprozess erfolgreich nachgewiesen werden konnte, sollten die Partikel als Monolagen angeordnet und auf zuvor gereinigten und hydrophilisierten Objektträgern deponiert werden. Die Hydrophilisierung erfolgte nach dem unter Kapitel 6.5 (Seite 110) gezeigten Verfahren und die Deponierung mit Hilfe des LANGMUIR-Trogs oder über sogenanntes Floating.

Die nach der Miniemulsionspolymerisation (Kapitel 6.1, Seite 108) hergestellten und dialysierten Partikel (Einwaagen und Charakterisierung siehe Anhang, Seite 129ff) wurden zunächst über das Floating in einer Kristallisierschale an der Wasser-Luft-Grenzfläche angeordnet. Hierbei wurde die mit Ethanol im Verhältnis 1:1 verdünnte Dispersion über einen leicht schräg stehenden Objektträger aufgetragen, welcher in einer mit MilliQ-Wasser gefüllten Kristallisierschale platziert wurde. Sowohl die PS-Partikel (90 nm) als auch die PBA-Partikel (160 nm) verteilten sich beim Spreitvorgang nicht gut auf der Oberfläche. Die PS-Partikel bildeten Schlieren und die PBA-Partikel einen Film auf der Oberfläche und nicht, wie beispielsweise bei carboxylfunktionalisierten PS-Partikeln zu beobachten, kristalline geordnete Bereiche (siehe hierzu Kapitel 5.1, Seite 46). Dies könnte zum einen daran liegen, dass die Partikel zu klein sind und sich gegenseitig nicht ausreichend abstoßen können, da weder Oberflächenladungen noch eine zusätzliche sterische Stabilisierung der Partikel durch adsorbierte Tenside existieren. Aus diesem Grund wurde das MilliQ-Wasser durch eine SDS-Lösung mit einer Konzentration von 0,1 mmol/L ersetzt und erneut die Dispersionen aufgetragen, doch hatte dies keinen großen Einfluss auf das Verhalten der Partikel an der Grenzfläche, und dichtest gepackte Monolagen konnten auf diese Weise nicht erhalten werden. Demnach reichen die repulsiven Kräfte, welche durch das SDS in der Subphase in das System eingebracht wurden, nicht aus, um geordnete Partikelstrukturen an der Grenzfläche zu erhalten.

Grundsätzlich lassen sich jedoch mit Hilfe des LANGMUIR-Trogs relativ geordnete Monolagen erzielen, wenn die Partikel zuvor durch Saat-Polymerisation mit einer PS-Hülle ummantelt wurden. Im Falle von PBA ist dies notwendig, da sich sonst aufgrund des niedrigen T_g -Wertes Filme an der Grenzfläche bilden und somit keine geordneten Monolagen zugänglich wären. Die hergestellten PBA-Partikeln mit PS-Hülle, welche bei einer Größe von 300 nm zu 66%

aus Polystyrol bestehen, wurden mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht und sind in Abbildung 69 dargestellt.

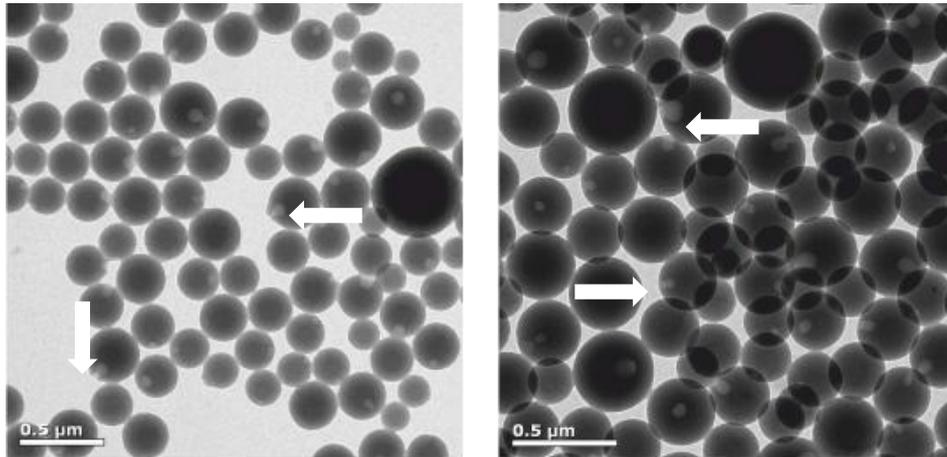


Abbildung 69: TEM-Aufnahmen der PBA-Partikel mit PS-Schale nach der Saat-Polymerisation.

Man erkennt hier, dass sich olivenähnliche Teilchen ausbilden, was jedoch so nicht zu erwarten ist. Allerdings ist dieses Verhalten noch nicht vollständig geklärt, weshalb noch weiterführende Untersuchungen notwendig sind.

Die Dispersionen der über die Saat-Polymerisation hergestellten Partikel wurden entsprechend der Beschreibung in Kapitel 6.6 (Seite 111) des experimentellen Teils dieser Arbeit präpariert und mit Hilfe einer Pipette auf die Wasseroberfläche eines LANGMUIR-Trogs gespreitet. Der entstandene Film wurde komprimiert und durch Absenkung der Oberfläche auf Si-Wafern deponiert, woraufhin eine Untersuchung mittels REM erfolgte. Die entsprechenden Aufnahmen und Isothermen sind den folgenden Abbildungen zu entnehmen.

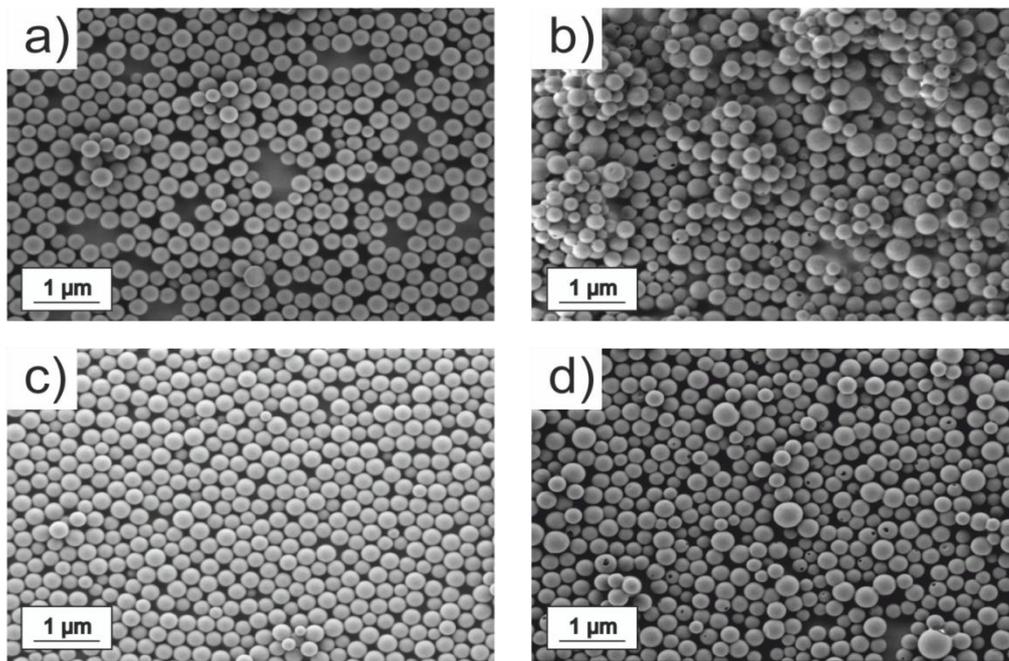


Abbildung 70: REM-Aufnahmen der komprimierten FRET-Monolagen, (a) PS-PS (25 mg CMTE), (b) PBA-PS (25 mg CMTE), (c) PS-PS (50 mg CMTE), (d) PBA-PS (50 mg CMTE)

Wie man hier deutlich erkennen kann, ordnen sich die Partikel nicht in einer hexagonal dichtesten Packung an. Dies liegt zum einen daran, dass die Polydispersität der über die Saat-Polymerisation hergestellter Partikel recht hoch ist. Außerdem bilden sich leicht, vor allem bei den PBA-PS-Partikeln (Abbildung 70b und d) Multilagen aus, da sich die Partikel bei der Kompression sehr leicht übereinander schieben lassen. Die zugehörigen Isothermen sind Abbildung 71a bis d zu entnehmen und weisen einen sehr steilen Verlauf auf. Nur in Abbildung 71b ist zunächst ein eher flacher Verlauf zu erkennen, bevor die Isotherme ab einem Oberflächendruck von ca. 9 mN/m steiler ansteigt. Dies könnte an eventuell in der Dispersion noch enthaltenem SDS oder anderen Substanzen liegen, welche durch den Waschvorgang mit einer Wasser-Ethanol-Mischung im Verhältnis 1:1 nicht komplett entfernt wurde und damit zusätzlich zu den Partikeln einen Beitrag zum Oberflächendruck liefern.

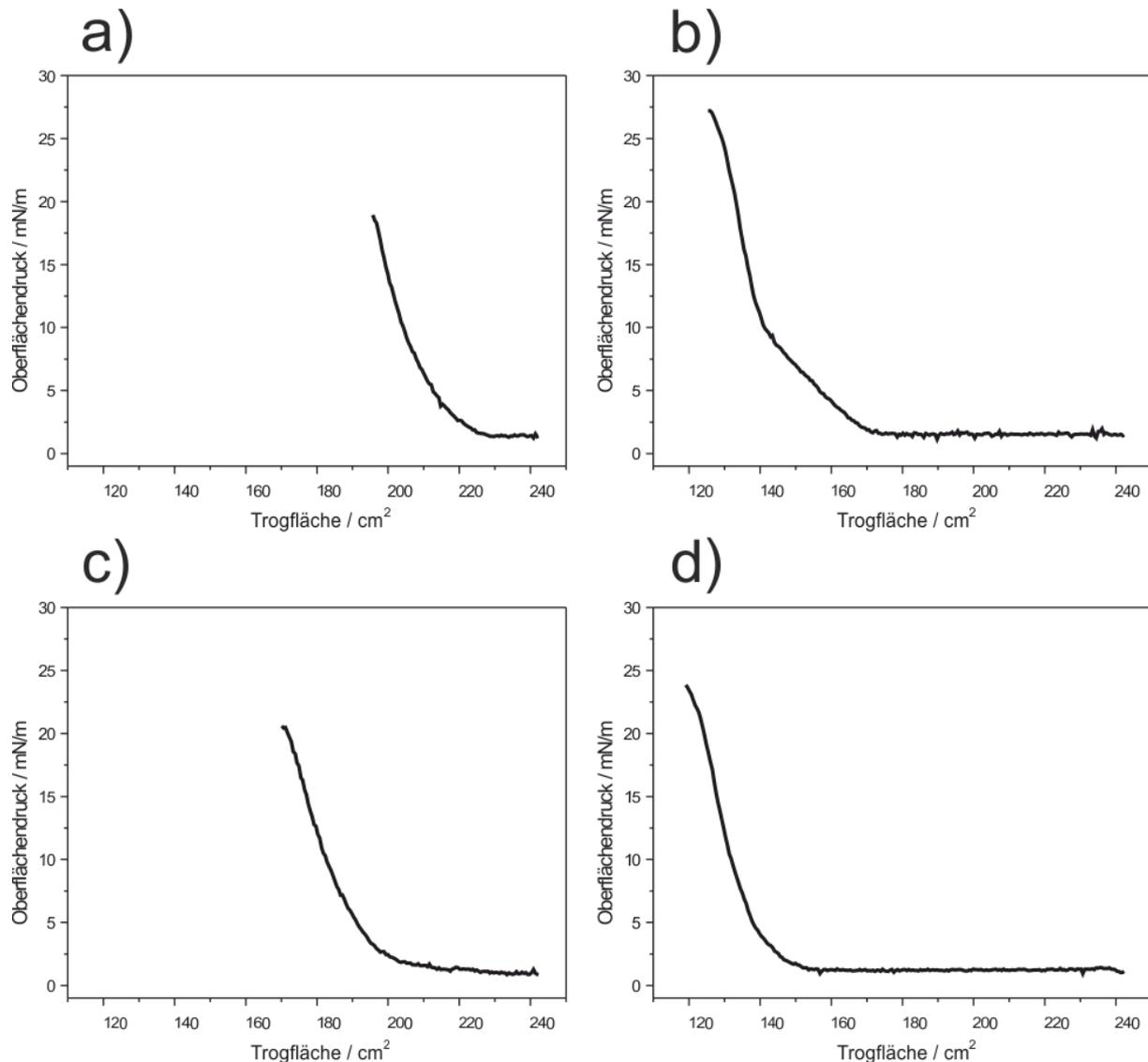


Abbildung 71: Isothermen der Monolagen der FRET-Partikel (a) PS-PS (25 mg CMTE), (b) PBA-PS (25 mg CMTE), (c) PS-PS (50 mg CMTE), (d) PBA-PS (50 mg CMTE).

5.3.6 Fazit zu den Partikeln mit integriertem photoschaltbarem FRET-System

Ziel dieser Diplomarbeit sollte es unter anderem sein, Partikel mit innerer Funktionalisierung durch ein FRET-System aus PMI und CMTE herzustellen und die Photoschaltungseigenschaften mit Hilfe von Absorptions- und Fluoreszenzmessungen nachzuweisen. Die Grundvoraussetzung für den Energie-Transfer nach FÖRSTER ist durch die Überlappung des Absorptionsspektrums von bestrahltem CMTE und des Emissionsspektrums von PMI erfüllt, weshalb die Photoschaltung stattfinden kann. Des Weiteren wurde der Einfluss der Bestrahlungsdauer sowie der unterschiedliche Gehalt an CMTE auf das System untersucht, wobei ermittelt wurde, dass sich eine relativ kurze Bestrahlungsdauer und ein hoher Anteil an Akzeptormolekülen positiv auf den Energietransfer auswirken. Die

Bestrahlungsdauer sollte allerdings nicht zu lang oder zu intensiv gewählt werden, da sonst vermehrt Photobleichungseffekte auftreten können. Der Anteil an „aktiven“ Spezies an CMTE kann durch die zuvor erwähnten Maßnahmen erhöht und so der Energie-Transfer effizienter gestaltet werden, da die Donormoleküle im Mittel mehr Möglichkeiten zur Energie-Übertragung haben. Weiterhin wurde das Relaxationsverhalten des Photochroms CMTE nach Lagerung im Dunkeln und bei Einwirkung von Sonnenlicht untersucht. Wie sich herausstellte, handelt es sich entgegen der Literatur ^[51 - 53] bei dem verwendeten CMTE um ein recht empfindliches System, dessen vollständige Reversibilität leider hier nicht gezeigt werden konnte. Der Photoschaltungsprozess scheint jedoch sehr schnell (ca. $2 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) binnen weniger Minuten abgeschlossen zu sein, wohingegen die Relaxation in Dunkelheit einen recht langwieriger Prozess (ca. $1 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$) ist, weshalb das System thermisch recht stabil ist. Erst nach mindestens einem Tag nimmt die Absorptionsintensität merklich ab, weshalb man den Partikeln eine Art „Erinnerungsvermögen“ geben könnte, bevor sie erneut angesteuert und geschaltet würden. Die nicht per Saat-Polymerisation hergestellten Partikel lassen sich nur schwer zu Monolagen anordnen, wobei die PBA-Partikel wie erwartet einen Film bilden. Am ehesten konnten mit den größeren PS-Partikeln relativ geordneten Monolagen erhalten werden, wobei auch hier wahrscheinlich mit größerer elektrostatischer Repulsion eine noch dichter-gepackte Monolage erzielt werden könnte. Durch Copolymerisation mit Acrylsäure könnten Carboxylgruppen an der Partikeloberfläche durch einen weiteren Saat-Polymerisationsprozess aufgebracht werden und damit die Anordnung an der Wasser-Luft-Grenzfläche erleichtert werden. Um auch die Photoschaltungseigenschaften und das Relaxationsverhalten in den durch Saat-Polymerisation hergestellten Partikeln näher untersuchen zu können, sollte des Weiteren die Menge an eingesetztem Fluoreszenzfarbstoff (PMI) und auch an Photochrom (CMTE) erhöht werden. Durch den höheren Anteil an Farbstoff lassen sich auch eventuell die optischen Eigenschaften bei den bereits angeordneten Partikel-Monolagen untersuchen. Des Weiteren sollte auch die photoinduzierte Rückreaktion durch Bestrahlung der geschalteten Partikel mit gelbem Licht noch näher untersucht werden.

6. Experimenteller Teil

6.1 Miniemulsionspolymerisation

Alle nach der Methode der Miniemulsionspolymerisation produzierten Partikel wurden nach folgendem Schema hergestellt, wenn nicht anders vermerkt. Eine Lösung aus 24 g Wasser (MilliQ-Qualität) und 50 mg SDS wurde in ein hohes 50 mL Becherglas überführt. Das Monomer (Styrol oder Butylacrylat), 250 mg Hexadekan, die gewünschte Menge an PMI und CMTE sowie 100 mg Initiator 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) (V59) wurden gelöst, dann zur SDS-Lösung gegeben und für eine Stunde kräftig bei 1200 min^{-1} auf einer Rührplatte gerührt. Als nächstes erfolgte die Behandlung mit Ultraschall (Branson digital sonifier 450-D, Dietzenbach, Deutschland) unter Eiskühlung mit 90% Amplitude, der $\frac{1}{2}$ '' Spitze für 120 s mit 10 s Puls und 10 s Pause als gewählten Parametern. Diese Mischung wurde dann in einen 50 mL Rundkolben mit Septum überführt und für 12 h bei $72 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Rühren polymerisiert. Nach dem Abkühlen erfolgte Filtration über einen Faltenfilter und die erhaltene Dispersion wurde mittels Dialyse unter mehrmaligem Austausch in entionisiertem Wasser über drei Tage gereinigt (Dialyseschlauch, MWCO 14000 g/mol, Carl Roth, Karlsruhe, Deutschland). Die Bestimmung der Partikelgrößen erfolgte mittels DLS und der Feststoffgehalt durch Gefriertrocknen und Wägen, wobei die entsprechenden Einwaagen und Charakterisierungswerte den Tabellen im Anhang (Seite 129ff) zu entnehmen sind.

6.2 Tensid-freie Emulsionspolymerisation

Die Partikel wurden nach folgendem Protokoll hergestellt, wenn nicht anders vermerkt. In einem Drei-Hals-Rundkolben, bestückt mit Rückflusskühler und 2 Septen (siehe Abbildung 72) wurde Wasser vorgelegt und auf $80 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Dabei wurde für circa 30 min ein leichter Argon-Strom über eine Kanüle durch das Wasser geleitet um noch enthaltenen Sauerstoff zu entfernen. Die gewünschte Menge an Monomer wurde mithilfe einer Spritze hinzugefügt und das Gemisch bei 1200 min^{-1} für 10 min kräftig gerührt. Währenddessen wurden Acrylsäure (AA) als Comonomer und der Initiator APS in jeweils 5 mL MilliQ Wasser gelöst und nacheinander mit 5 min Verzögerung zur bereits rührenden Lösung mit einer Spritze hinzugefügt.

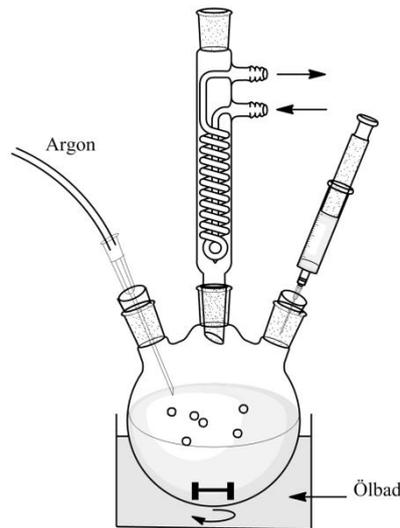


Abbildung 72: Typische Apparatur zur Emulsions- und Saat-Polymerisation.

Die Polymerisation erfolgte während 24 h bei 80 °C, wobei die Rührgeschwindigkeit auf circa 750 min^{-1} reduziert wurde. Nach dem Abkühlen wurde die weiße Dispersion über einen Faltenfilter filtriert und anschließend für fünf Tage unter mehrmaligem Austausch in entionisiertem Wasser dialysiert. Die Bestimmung der Partikelgröße erfolgte mittels DLS und der Feststoffgehalt über Gefriertrocknung und Wägen. Die entsprechenden Daten sind dem Anhang (Seite 129ff) zu entnehmen.

6.3 Saat-Polymerisation

Sofern nicht anders vermerkt, wurde die Saat-Polymerisation wie folgt durchgeführt. Bezogen auf die verwendete Menge an MilliQ Wasser, wurde eine Dispersion mit 0,1 Gew.-% an bereits zuvor hergestellten Partikeln, den Saatpartikeln mit 0,01 Gew.-% an SDS in einem Dreihalsrundkolben, bestückt mit Rückflusskühler und 2 Septen (siehe Abbildung 72) auf 75 °C erhitzt. Über eine Kanüle wurde ein gleichmäßiger Strom an Argon durch die Dispersion geleitet. Währenddessen wurde der Initiator (APS) in ca. 3 mL MilliQ Wasser gelöst und mit Hilfe einer Spritze zur Dispersion gegeben. Die gewünschte Menge an Monomer – je nachdem welche Partikelgröße erreicht werden soll – wurde dann über eine Spritzenpumpe mit einer Flussrate von $1 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$ zur Dispersion hinzu getropft. Die Reaktionsmischung wurde nach vollständiger Zugabe des Monomers für 24 h bei 80 °C unter Argon-Atmosphäre gerührt. Die erhaltene weiße Dispersion wurde nach dem Abkühlen unter mehrmaligem Austausch des entionisierten Wassers für drei Tage dialysiert. Die

entsprechenden Einwaagen und Partikelcharakterisierungen sind dem Anhang (Seite 129ff) zu entnehmen.

6.4 Radikalische Lösungspolymerisation

Für die Herstellung von Copolymeren aus PS und PAA wurde nach folgendem Protokoll vorgegangen. In einem 50 mL Dreihalsrundkolben bestückt mit Magnetrührer und Rückflusskühler (siehe Abbildung 72), wurden 6 g Styrol, die gewünschte Menge an Acrylsäure (Tabelle 2, Seite 66), 670 mg an Azo-bis-(isobutyronitril) (AIBN) als Initiator und 67 mL frisch destilliertes Ethanol vorgelegt und für eine halbe Stunde gerührt. Dabei wurde mit Hilfe einer langen Kanüle ein leichter Argonstrom durch die Lösung geleitet um enthaltenen Sauerstoff zu entfernen. Anschließend erfolgte die Polymerisation bei 80 °C für 16 Stunden. Nach Abkühlung wurde der Kolben in ein Eisbad gestellt und der resultierende klebrige Feststoff durch Dekantieren von der überstehenden Lösung getrennt. Der Rückstand wurde in ein wenig Tetrahydrofuran (THF) gelöst und in 400 mL einer Ethanol/Wasser-Mischung (1:1) ausgefällt. Bei sehr hohem Anteil an Acrylsäure (20-30%) musste noch mit 0,1 M Salzsäure leicht angesäuert werden um das gewünschte Copolymer auszufällen. Der ausgefallene Feststoff wurde abgesaugt und mit einer Lösung aus Ethanol/Wasser (1:1) gewaschen, erneut in THF gelöst und wieder ausgefällt. Nach Filtration wurde über Nacht bei 80 °C im Vakuumofen getrocknet. Die Ermittlung des Molekulargewichts erfolgte mittels Gelpermeations-chromatographie (GPC) in THF und die Bestimmung des PAA-Anteils durch ¹H-NMR in DMSO.

6.5 Vorbehandlung der zu beschichtenden Substrate

Sowohl die verwendeten Objektträger zum Aufbringen der Dispersion auf die Grenzfläche als auch die zu beschichtenden Substrate aus Glas und Silicium wurden vor der Verwendung mit basischer Piranha-Lösung behandelt. Hierzu wurden die Materialien in eine Färber-Box gestellt und mit 50 mL MilliQ Wasser, 10 mL Wasserstoffperoxid und 10 mL konzentrierter Ammoniak-Lösung (30%) für 45 min bei 75 °C in einem Wasserbad behandelt. Die resultierenden Substrate wurden somit von allen anhaftenden organischen Resten gesäubert und zusätzlich zur besseren Benetzung hydrophilisiert.

6.6 LANGMUIR-Trog

Vor der Auftragung der Disperison wurde der Trog mehrmals mit Ethanol getränkten Reinraumtüchern ausgewischt und mit MilliQ Wasser befüllt. Durch Absaugen mit Hilfe einer Membranpumpe, wurde das Waschwasser entfernt und anschließend wieder mit frischem Wasser aufgefüllt, wobei der Vorgang insgesamt dreimal wiederholt wurde. Für die Aufbringung der Kolloid-Partikel auf die Wasser-Luft-Grenzfläche wurde eine circa 3 Gew.-%ige Kolloid-Dispersion zur besseren Spreitung 1:2 mit Ethanol verdünnt. Die Auftragung erfolgte über zwei verschiedenen Methoden, der direkten und der indirekten Methode. Bei der direkten Auftragung der Partikel auf die Grenzfläche wurde die gewünschte Menge an Dispersion mit Hilfe einer 100 μL Eppendorf-Pipette vorsichtig kurz über der Wasseroberfläche gehalten und dann Tropfen für Tropfen ganz langsam auf die Oberfläche gebracht. Für die indirekte Methode wurden bereits vorher behandelte Objektträger (siehe Kapitel 6.5, Seite 110) in einem 45° Winkel in die Subphase getaucht und an eine Barriere angelehnt. Die mit Ethanol verdünnte Dispersion wurde dann vorsichtig wieder mit einer 100 μL Eppendorf-Pipette auf den oberen Teil des Objektträgers gegeben, wobei dieser vollständig benetzt wurde und somit die Kolloide langsam als dünner Film auf die Grenzfläche gelangen konnten.

6.7 BREWSTER-Winkel-Mikroskopie

Bevor die BREWSTER-Winkel-Mikroskopie zur Betrachtung von Grenzflächen eingesetzt werden konnte, mussten zunächst einige Vorkehrungen getroffen werden. Der mit Teflonfolie ausgelegte LANGMUIR-Trog mit einer Gesamtfläche von 192 cm^2 , auf dessen Wasser-Luft-Grenzfläche die Partikel untersucht werden sollten, wurde vor der Benutzung zunächst mit Aceton und dann mit Ethanol sehr sorgsam gereinigt. Anschließend wurde mit Ultrapure-Wasser (spezifischer Widerstand $12\text{ M}\Omega$ im Vergleich zu MilliQ mit $18\text{ M}\Omega$) aufgefüllt und das Wasser wieder entfernt, um sichergehen zu können, annähernd alle anhaftenden Verunreinigungen entfernt zu haben. Unter dem Mikroskop wurden jedoch einige Aggregate und Schmutzpartikel sichtbar. Nach dem Reinigen wurde erneut mit Ultrapure-Wasser aufgefüllt und die Dispersion für das Aufbringen auf die Oberfläche, wie bereits unter Kapitel 6.6 (Seite 111) beschrieben, vorbereitet. Hierzu wurde die Dispersion im Verhältnis 1:2 mit Ethanol verdünnt. Dieses Gemisch wurde dann sehr vorsichtig Tropfen für Tropfen mit Hilfe

einer 100 μL Hamilton-Pipette auf die Oberfläche aufgetragen. Anschließend wurde ca. 15 min gewartet, bis sich die Oberfläche beruhigt hatte und mit dem Mikroskop Bilder aufgenommen werden konnten.

6.8 Verwendete Materialien

Die verwendeten Monomere wurden von Sigma Aldrich bezogen und vor der Verwendung über einer Chromatographie Säule gefüllt mit Al_2O_3 (Alox 90% aktiv neutral) gereinigt, um die enthaltenen Inhibitoren zu entfernen. Die restlichen Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung direkt verwendet. Als Substrate dienten sowohl mit einem Glasschneider zerkleinerte Objektträger sowie Silicium Wafer (einseitig poliert) der Firma Si-Mat (Silicon Materials, 86916 Kaufering, Deutschland).

6.9 Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie

Die Absorptionsmessungen des FRET-Systems erfolgten an einem Perkin Elmer Lambda 25 UV-VIS Spektrometer sowohl in Ethylacetat als auch in den entsprechenden Monomeren Styrol und Butylacrylat. Dazu wurden 3 mL einer Lösung aus CMTE ($c = 1 \cdot 10^{-6}$ mol/L) in den entsprechenden Lösungsmitteln in eine UV-Quarzküvette gefüllt und unter Lichtausschluss die Absorptionsmessungen vorgenommen. Für die Fluoreszenzmessungen wurden 3 mL einer Lösung von PMI ($c = 5,2 \cdot 10^{-6}$ mol/L) und der nicht-bestrahlten, offenen Struktur von CMTE ($c = 1 \cdot 10^{-6}$ mol/L) im jeweiligen Monomer in eine UV-Quarzküvette gefüllt und die Spektren bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{ex} = 480$ nm aufgenommen. Die Bestrahlung der Partikel und Lösungen zum Nachweis der Photoschaltbarkeit des FRET-Systems erfolgte durch eine Quecksilberkurzbogenlampe der Firma Osram und einem UV-Bandpassfilter.

6.10 PCD-Messungen

Die Messung der Ladungsdichte auf der Partikeloberfläche wurde mit Hilfe von PCD-Messungen^[77] durch Titration mit einem Titrino Automatic Titrator (Metrohm AG, Schweiz) in Verbindung mit einem Partikel-Ladungs-Detektor der Firma Müttek GmbH überprüft. Hierzu wurde eine 1 gew.-%ige Dispersion gegen Poly-(diallyldimethylammoniumchlorid) (PDADMAC) titriert und die Ladungsdichte entsprechend^[77] berechnet.

7. Zusammenfassung

Im Zuge dieser Diplomarbeit konnten zum einen photoschaltbare Partikel mit einem integrierten FRET-System aus dem Fluoreszenzfarbstoff (PMI) und dem Photochrom (CMTE) nach der Miniemulsionspolymerisation hergestellt und hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften untersucht werden. Dabei konnte die Photoschaltbarkeit sowohl in den Monomeren Styrol und Butylacrylat als auch in den polymerisierten Partikeln als verwendete Systeme mit Hilfe von Fluoreszenz- und Absorptionsspektroskopie nachgewiesen werden. In einem weiteren Schritt wurden diese Partikel, nachdem sie mittels Saat-Polymerisation mit einer Polystyrol-Schicht überzogen wurde an der Wasser-Luft-Grenzfläche über verschiedene Methoden zu Monolagen angeordnet, wobei der Anordnungsprozess noch weiter optimiert werden sollte, um dicht gepackte Monolagen zu erhalten. Allerdings ließ sich bei diesen Partikeln die Photoschaltung nicht mehr nachweisen, da der Gehalt an Fluoreszenzfarbstoff letztlich zu gering war.

Zum anderen wurde der Anordnungsprozess von carboxylierten Polystyrol-Kolloiden an der Wasser-Luft-Grenzfläche eines LANGMUIR-Troges unter anderem auch mit Hilfe der BREWSTER-Winkel-Mikroskopie näher untersucht und die dabei auftretenden Phänomene analysiert. Wird die Kolloid-Dispersion durch einen während des Vorbereitungsprozesses durchgeführten Waschvorgang mit einer Wasser-Ethanol-Mischung im Verhältnis 1:1 behandelt, ergeben sich sowohl nach direkter Auftragung auf die Wasseroberfläche über eine Eppendorf-Pipette als auch nach indirekter Auftragung über einen im Winkel von 45° in die Subphase reichenden, hydrophilisierten Objektträger, dicht gepackte Monolagen. Werden die Partikel zuvor jedoch nicht gewaschen, bilden sich fadenartige und quadratische Strukturen aus, welche unter dem Begriff der Perkolation zusammengefasst werden. Daraus konnte geschlussfolgert werden, dass für dieses unterschiedliche Anordnungsverhalten nur kurzkettige Oligomere, bestehend aus Polystyrol und Polyacrylsäure verantwortlich sein können, welche sich während der Tensid-freien Emulsionspolymerisation im Herstellungsprozess ausbilden und durch den Waschprozess entfernt werden. Aus diesem Grund wurden mittels radikalischer Lösungspolymerisation niedermolekulare Copolymere aus Styrol und Acrylsäure hergestellt und bereits gewaschenen Kolloid-Dispersionen in definierten Mengen zugesetzt. Dadurch konnte der Anordnungsprozess dahingehend modifiziert werden, als dass sich nun gezielt perkolierte Strukturen erzeugen ließen, sowohl bei relativ kleinen (385 nm) als auch bei größeren Partikeln (1063 nm). Des Weiteren wurde

das Relaxationsverhalten der komprimierten Monolagen der perkolierten Strukturen an der Grenzfläche untersucht, wobei festgestellt werden konnte, dass sich die Partikel nicht wie erwartet in eine energetisch günstigere Anordnung begeben, sondern vielmehr ungeordnete Strukturen und einzelne kürzere Fäden ausbilden.

Des Weiteren konnten binäre Monolagen mit einem hohen Ordnungsgrad durch das sogenannte Floating wesentlich einfacher und schneller, verglichen mit der Komprimierung von Oberflächenfilmen an einem LANGMUIR-Trog, an der Grenzfläche angeordnet und deponiert werden.

8. Ausblick und Kritik

Im Hinblick auf die Anordnung von funktionellen Kolloiden an der Wasser-Luft-Grenzfläche mit Hilfe des LANGMUIR-Troges sollten die verwendeten Partikeldispersionen zum einen mit Oberflächenfunktionalisierungen beispielsweise durch Copolymerisation mit Acrylsäure versehen werden. Zum anderen sollte die Partikel möglichst einheitlich und etwas größer sein sowie einen geringen Polydispersitätsindex aufweisen. Deshalb sollten sie noch einmal per Saat-Polymerisation vergrößert werden und die zu kleinen Partikel über Waschvorgänge und Zentrifugation entfernt werden. Besitzen die Partikel nach der Copolymerisation Carboxylsäurefunktion kann durch einen höheren pH-Wert der Subphase zusätzlich die elektrostatische Repulsion erhöht werden ^[74] und so ein höherer Ordnungsgrad erhalten werden. Des Weiteren sollte der Farbstoffgehalt in den Partikeln erhöht werden, um auch in den mit Polystyrol-Hülle versehenen Partikeln die optischen Eigenschaften messen zu können.

Doch nicht nur hexagonal dichte Monolagen, wie sie sicherlich bei der Anordnung der photoschaltbaren Kolloide mit integriertem FRET-System erwünscht sind, sollten näher untersucht werden. Gerade die nicht-dichtest gepackten Monolagen, wie sie bei der Perkolation von nicht-gewaschenen carboxylierten PS-Kolloiden auftreten, sind von besonderem Interesse, beispielsweise für lithographische Anwendung zur Erzeugung von neuen und komplizierteren Oberflächenmustern. Der Anordnungsprozess sollte diesbezüglich noch näher untersucht und vor allem die Veränderung des Oberflächenpotentials während der Komprimierung an der Grenzfläche bestimmt werden. Wie bereits erwähnt, könnte hierzu ein spezieller Sensor eingesetzt werden, welcher dieses Potential mit Hilfe von elektrischen Feldern und deren Änderung beim Anordnungsprozess bestimmen kann, wodurch neue Einblicke gewonnen werden könnten, um die Prozesse an der Grenzfläche bei der Selbstanordnung der Kolloide besser zu verstehen. Hierzu ist es auch eine genaue Analyse der Waschlösung erforderlich und die damit verbundene Identifizierung der Oligomere aus PS-co-PAA. Außerdem sollte der Einfluss der kurzkettigen Copolymere auf das System noch näher untersucht werden, indem weitere Copolymere hergestellt, in variierenden Gewichtsanteilen zu den gewaschenen Partikeldispersionen gegeben und zu Monolagen angeordnet werden sollten.

In näherer Zukunft soll des Weiteren ein Phasendiagramm für die durch Co-Anordnung (Coassembly) über das sogenannte Floating nun sehr einfach und schnell zugänglichen binären Monolagen, welche ebenfalls für lithographische Anwendung sehr interessant wären, erstellt werden. Hierzu sollten noch weitere Stöchiometrien und Größenverhältnisse der Partikel-Sorten angeordnet werden, um genau feststellen zu können, ab welchem Zeitpunkt bzw. welchem Verhältnis mit einer bestimmten Konzentration an Kolloiden noch geordnete Strukturen ohne Phasenseparation entstehen können. Außerdem sollte das Verhalten an der Grenzfläche durch Einbetten in eine Polymermatrix wie beispielsweise PBCA noch näher untersucht werden, um den Anordnungsprozess besser verstehen zu können.

9. Danksagung

Zunächst einmal möchte ich mich bei Prof. Landfester für die Möglichkeit bedanken, meine Diplomarbeit sowohl praktisch als auch schriftlich in ihrem Fachbereich am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz anfertigen zu dürfen

Ein großes Dankeschön auch an meinen Projektleiter Dr. C. K. Weiss für die ständige Unterstützung, offene Bürotür und fruchtbaren Diskussionen, auch wenn sie nicht immer etwas mit der Diplomarbeit zu tun hatten. Das Korrekturlesen auch an den Wochenenden oder selbst im Urlaub, hätte ich von niemand anderem erwarten können und deshalb kann ich kaum ausdrücken, wie froh ich über unsere Zusammenarbeit war.

Des Weiteren möchte ich mich noch bei Herr Prof. Reiter und seiner Frau Dr. Renate Reiter vom Physikalischen Institut der Albert-Ludwigs-Universität in Freiburg für die herzliche Aufnahme und Betreuung während meines einwöchigen Forschungsaufenthaltes bedanken. Auch Stefanie Dold verdient großes Lob für ihre Geduld und Hilfe bei der schier endlosen Vor- und Nachbereitung am LANGMUIR-Trog.

Für die zur Verfügung Stellung der 1063 nm großen Kolloide möchte mich auch bei Gabriele Schäfer, für die Copolymer aus Polystyrol und Polyacrylsäure auch gern bei Dr. Matthias Maier bedanken und natürlich auch bei Dr. Nicolas Vogel, der mir nicht nur Kolloide in Hülle und Fülle überlassen, sondern mir auch hilfreiche Tipps und Tricks für die Herstellung von Monolagen gegeben hat. Selbstverständlich sollen an dieser Stelle auch alle bedacht werden, die während meiner Zeit im Labor und darüber hinaus immer ein offenes Ohr hatten und mir mit Rat und Tat zur Seite standen.

Doch hätte ich dies alles nicht ohne meine Familie geschafft, die mir in erster Linie das Studium zunächst einmal ermöglicht hat und mich währenddessen immer unterstützt und versorgt hat.

Während den teils schwierigen Phasen meines Studiums und auch während der Arbeit hat mir jedoch ein Mensch immer wieder geholfen und mich unterstützt, mein Freund Peter. Wer weiß, was ich ohne ihn getan hätte, deshalb kann ich eigentlich gar nicht recht ausdrücken, wie viel mir dies bedeutet und auf diesem Weg möchte ich mich noch einmal für alles bedanken, was er für mich getan hat.

10. Literatur- und Quellenverzeichnis

- [1] Text H. Paschen et al, *Nanotechnologie – Forschung, Entwicklung, Anwendung*, Springer-Verlag, Berlin, **2004**.
- [2] G. E. Moore, *Electronics* **1965**, 38, Nr. 8, 114–117.
- [3] X. Y. Zhang, A. V. Whitney, J. Zhao, E. M. Hicks, R. P. Van Duyne, *Nanosci. Nanotechnol.* **2006**, 6, 1920-1934.
- [4] C. L. Haynes, R. P. Van Duyne, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 5599-5611.
- [5] N. Vogel, C. K. Weiss, K. Landfester, *Soft Matter*, 2012, 8, 4044-4061.
- [6] N. Vogel, “*Surface Patterning with Colloidal Monolayers*”, Dissertation, Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz, **2011**.
- [7] K. Roth, *CD, DVD und Co. Die Chemie der schillernden Scheiben. Chemie in unserer Zeit*, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim, **2007**.
- [8] P. Pieranski, *Phys. Rev. Lett.* **1980**, 45, 569-572.
- [9] V. Kitaev, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 75.
- [10] K. P. Velikov, C. G. Christova, R. P. A. Dullens, A. van Blaaderen, *Science* **2002**, 296, 106-109.
- [11] N. Vogel, L. de Viguerie, U. Jonas, C. K. Weiss, K. Landfester, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21, 3064-3073.
- [12] K. Landfester, C. K. Weiss, *Adv. Polym. Sci.* **2010**, 229, 1-49.
- [13] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie – Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*, Birkhäuser Basel, Aufl. 3, **2003**.
- [14] J. W. Goodwin, J. Hearn, C. C. Ho, R. H. Ottewill, *Colloid Polym. Sci.* **1974**, 252, 464-471.
- [15] K. Landfester, M. Willert et al, *Macromolecules* **2000**, 33, 2370-2376.
- [16] K. Landfester, *Ann Rev. Mater. Res.* **2006**, 36, 231-279.
- [17] K. Landfester, *Advanced Materials* **2001**, 13, 765-768.
- [18] K. Landfester, N- Bechthold, S. Forster, M. Antonietti, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, 20, 81-84.
- [19] J. H. Kim, M. Chainey, M. S. El-Aasser, J. W. Vanderhoff, *Journal of Polymer Science A: Polymer Chemistry*, **1992**, 30, 171.
- [20] N. Vogel, U. Ziener, A. Manzke, A. Plettl, P. Ziemann, J. Biskupek, C. K. Weiss, K. Landfester, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2011**, 2, 459-472.
- [21] F. K. Hansen, J. Ugelstadt, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **1979**, 17, 3033-3045.
- [22] S. Sajjadi, M. Yianneskis, *Macromol. Symp* **2004**, 206, 201-213.
- [23] R. G. Gilbert, *Emulsion Polymerization – A mechanical Approach*, **1995**, London: Academic Press.
- [24] I. A. Maxwell, B. R. Morrison, D. H. Napper, R. Gilbert, *Macromolecules* **1991**, 24, 1629.
- [25] B. Derjaguin, L. Landau, *Acta Physicochim. URSS* **1941**, 14, 633.
- [26] E. W. Verwey, J. T. G. Overbeek, *Theory of the stability of lyophobic colloids*, Elsevier, Amsterdam, **1948**.

- [27] P. W. Atkins, J. de Paulo, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [28] T. F. Tadros, *Colloid Stability: The role of Surface Forces I*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [29] Q. Li, U. Jonas, X. S. Zhao, M. Kappl, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* **2008**, 3, 255-268.
- [30] E. M. Lifschitz, *Soviet Physics Jetp-Ussr* **1956**, 2, 73-83.
- [31] O. Stern, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1924**, 30, 508-516.
- [32] P. A. Kralchevsky, K. Nagayama, *Langmuir* **1994**, 10, 23-36.
- [33] P. A. Kralchevsky, K. Nagayama, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2000**, 85, 145-192.
- [34] P. A. Kralchevsky, N. D. Denkov. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2001**, 6, 383.
- [35] E. Sheppard, N. Tcheurekdjian, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, 28, 181.
- [36] S. Y. Lin, E. Chow, V. Hietala, P. R. Villeneuve, J. D. Joannopoulos, *Science* **1998**, 282, 274-276.
- [37] J.-T. Zhang, L. Wang et al., *J Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 9152-9155.
- [38] O. D. Velev, E. W. Kaler, *Langmuir* **1999**, 15, 3693-3698.
- [39] S. M. Weekes, F. Y. Ogrin, W. A. Murray, *Langmuir* **2004**, 20, 11208-11212.
- [40] M. Retsch, Z. C. Zhou, S. Rivera, M. Kappl, X. S. Zhao, U. Jonas, Q. Li, *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, 210, 230-241.
- [41] F. Pan, Y. Zhang, C. Cai, T. M. Wang, *Langmuir* **2006**, 22, 7101-7104.
- [42] A. J. Haes, R. P. van Duyne, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10596-10604.
- [43] L. M. Goldenberg, J. Wagner, J. Stumpe, B. R. Paulke, E. Gornitz, *Langmuir* **2002**, 18, 3319-3323.
- [44] S. Park, D. Qin, Y. Xia, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1028.
- [45] X. Zhang, J. Zhang, D. Zhu, X. Li, X. Zhang, T. Wang, B. Yang, *Langmuir* **2010**, 26, 17936-1942.
- [46] S. O. Lumsdon, E. W. Kaler, J. P. Williams, O.D. Velev, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82, 949-951.
- [47] A. Mihi, M. Ocaña, H. Miguez, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 2244-2249.
- [48] D. Stauffer, A. Aharony, "Introduction to Percolation Theory", Taylor and Francis, London, **1994**.
- [49] P. J. Flory, *J. Chem. Phys.* **1942**, 9, 660.
- [50] W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* **1943**, 11, 45-55.
- [51] B. P. Binks, T. S. Horozov, *Colloidal Particles at Liquid Interfaces*, Cambridge University Press, Cambridge, **2006**.
- [52] H. Furukawa, M. Misu, K. Ando, H. Kawaguchi, *Macromol. Rapid. Commun.* **2008**, 29, 547-551.
- [53] A. Patra, R. Métivier, F. Brisset, K. Nakatani, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 2489-2491.
- [54] M. Irie, *Photo-Reactive Materials for Ultrahigh Density Optical Memory*, Elsevier, Amsterdam, **1994**.
- [55] B. Valeur, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [56] Skriptum, *Physikalischen Chemie für Fortgeschrittene – Lichtstreuung*, Johannes Gutenberg Universität Mainz, Wintersemester **2009/10**.

- [57] W. Schärftl, *Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions*, Springer, Berlin, **2007**.
- [58] <http://www.sympatec.com/DE/PCCS/PCCS.html>, 15.04.2012, 21:53 Uhr.
- [59] M. Knoll, *Z. Tech. Phys.* **1935**, *16*, 467-475 und *36*, 861-869.
- [60] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, *39*, 1848-1906.
- [61] <http://www.ksvnima.com/langmuir-and-langmuir-blodgett-troughs>, 20.04.2012, 20:10 Uhr.
- [62] H.-D. Dörfler, *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme: Chemie und Physik*, Aufl. 1, Springer, Berlin Heidelberg, 2002.
- [63] http://www.tu-chemnitz.de/physik/OSMP/Soft/V_12.pdf, 23.03.2012, 11:26 Uhr.
- [64] www.uni-potsdam.de/u/physik/fprakti/ANLEIF5.pdf, 23.03.2012, 15:33 Uhr.
- [65] I. Langmuir, V. J. Schäfer, D. M. Wrinch, *Science* **1937**, *85*, 76-80.
- [66] K. B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 1007-1022.
- [67] http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/13/vlu/sensorik/opt_grundlaggr/opt_grundlagen.vlu/Page/vsc/de/ch/13/pc/sensorik/optik/brewster.vscml.html, 10.04.2012, 12:56 Uhr.
- [68] <https://lp.uni-goettingen.de/get/text/5653>, 10.04.2012, 15:47 Uhr.
- [69] M. Harke, R. Teppner, O. Schulz, H. Motschmann, *Rev. Sci. Instrum.* **1997**, *68*, 3130-3134.
- [70] M. Harke, H. Motschmann, *Langmuir*, **1998**, *14*, 313-318.
- [71] <http://www.polymerprocessing.com/polymers/PBA.html>, 25.04.2012, 23:00 Uhr.
- [72] J. Rieger, *Journal of Thermal Analysis* **1996**, *46*, 965-972.
- [73] F. Würthner, *Chem. Commun.* **2004**, 1564-1579.
- [74] N. Vogel, S. Goerres, K. Landfester, C. K. Weiss, *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, 1719-1734.
- [75] C. G. Marangoni, *Ann. Phys* **1871**, *143*, 337.
- [76] M. G. Velarde, R. Kh. Zeytounian, *Interfacial Phenomena an the Marangoni Effect*, Springer Wien New York, **2002**.
- [77] A. Ethirajan, U. Ziener, K. Landfester, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2218-2225.
- [78] H. Schmidle, C. K. Hall, O. D. Velev, s. H. L. Klapp, *Soft Matter*, **2012**, *8*, 1521.

11. Abkürzungsverzeichnis

AA	Acrylsäure
AE	AUGER-Elektronen
AHS	äußere HELMHOLTZ-Schicht
AIBN	Azo-bis-(isobutyronitril)
APS	Ammoniumpersulfat
BA	Butylacrylat
BE	Rückstreuelektronen
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
CMTE	<i>cis</i> -1,2-Dicyano-1,2-bis-(2,4,5-trimethyl-3-thienyl)ethen
d. h.	das heißt
DLS	dynamische Lichtstreuung
EDX	Energiedispersive-Röntgenstrahlen-Analyse
FRET	FÖRSTER-Resonanz-Energie-Transfer
GPC	Gelpermeationschromatographie
IHS	innere HELMHOLTZ-Schicht
PAA	Polyacrylsäure
PBA	Polybutylacrylat
PBCA	Polybutylcyanacrylat
PCD	Partikelladungsdichte
PMI	<i>N</i> -(2,6-Diisopropylphenyl)-perylene-3,4-dicarboximid
PS	Polystyrol
PTFE	Polytetrafluorethylen
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SDS	Natrium-Dodecylsulfat
SE	Sekundärelektronen
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
THF	Tetrahydrofuran
V59	2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril)

12. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung der Emulsionspolymerisation.	10
Abbildung 2: Schematische Darstellung der tensidfreien Emulsionspolymerisation.	11
Abbildung 3: Koaleszenz von Flüssigkeitstropfen in einer Emulsion.	12
Abbildung 4: OSTWALD-Reifung von Emulsionströpfchen (oben) und verhinderte OSTWALD-Reifung durch Einsatz eines Kostabilisators (unten).	12
Abbildung 5: Schematische Darstellung der Prozesse bei der Saat-Polymerisation.....	14
Abbildung 6: Die Ausbildung einer elektrochemischen Doppelschicht nach STERN-CHAPMAN-HELMHOLTZ (oben) und der Verlauf des zugehörigen Oberflächenpotentials $\Psi(D)$ (unten).	18
Abbildung 7: Resultierendes Gesamt-Wechselwirkungspotential nach der DLVO-Theorie. .	20
Abbildung 8: Ungleichmäßige Ladungsverteilung an der Partikeloberfläche aufgrund der unterschiedlichen dielektrischen Konstanten der umgebenden Medien.	21
Abbildung 9: Laterale Kapillarkräfte zwischen zwei Partikeln an der Grenzfläche, Flotation (links) und Immersion (rechts).	22
Abbildung 10: Schematische Darstellung einer PS-Kugel an der Wasser-Luft-Grenzfläche..	24
Abbildung 11: Abschätzung der Energiebarrieren für Kolloide an der Grenzfläche.	25
Abbildung 12: Schema einer typischen Stufenwachstumspolymerisation.....	29
Abbildung 13: Anordnungsbeispiele für binäre Monolagen.	30
Abbildung 14: Vereinfachtes JABLONSKI-Abbildung des Singulett-Singulett-Übergangs beim FÖRSTER-Resonanz-Energie-Transfer.	31
Abbildung 15: Fluoreszenzfarbstoff PMI (links) und Photochrom CMTE (rechts).	32
Abbildung 16: Photoinduzierte Isomerisierung von CMTE.	32
Abbildung 17: Auftragung zeitabhängige Streuintensität $I(t)$ vs. Zeit t (links) und Intensitätsautokorrelationsfunktion (rechts).	34
Abbildung 18: Schematischer Aufbau des DLS Experiments mit Kreuzkorrelations-Technik.	35
Abbildung 19: Strahlengang beim DLS-Experiment mit Kreuzkorrelation.	35
Abbildung 20: Schematische Darstellung der Wechselwirkungen von Elektronen mit Atomen an der Oberfläche einer Probe (links) und deren Eindringtiefe R (rechts).	37
Abbildung 21: LANGMUIR-Trog der Firma KSV NIMA ^[61]	38
Abbildung 22: Amphiphil (links) und Anordnung an der Grenzfläche (rechts).	39

Abbildung 23: Schematische Darstellung einer Π -A-Isotherme eines Amphiphils und die zugehörigen Phasen.....	39
Abbildung 24: Frontansicht (links) und Seitenansicht (rechts) eines benetzten WILHELMY-Plättchens.	40
Abbildung 25: LANGMUIR-SCHÄFER-Transfer mit hydrophobem Substrat.....	42
Abbildung 26: LANGMUIR-BLODGETT-Transfer X-Transfer (links) und Z-Transfer (rechts)...	42
Abbildung 27: Surface-lowering-Transfer.	43
Abbildung 28: Polarisierung durch Reflexion im BREWSTER-Winkel.	43
Abbildung 29: Auftragung Reflexionskoeffizient R vs. Einfallswinkel θ	44
Abbildung 30: BREWSTER-Winkel-Mikroskop der Firma Optrel.	45
Abbildung 31: REM-Aufnahme der gewaschenen 385 nm Partikel nach direkter Auftragung (links) und die zugehörige Oberflächenisotherme (rechts), $\text{pH} = 6$, $v = 20$ mm/min.	48
Abbildung 32: REM-Aufnahmen der Kolloid-Anordnung von nicht-gewaschenen 385 nm großen Partikeln bei direkter Auftragung auf die Wasseroberfläche, $\text{pH} = 6$, $v = 20$ mm/min.	49
Abbildung 33: Reaktionsschema zur Copolymerisation von carboxylierten PS-Kolloiden durch Initiierung mit Persulfaten.....	50
Abbildung 34: REM-Aufnahmen der nicht-gewaschenen 385 nm Partikel nach (a) direkter und (b) indirekter Auftragung, $\text{pH} = 6$, $v = 20$ mm/min.....	52
Abbildung 35: Mit nicht-gewaschenen 385 nm großen Partikeln beschichtete Si-Wafer nach (a) der direkten und (b) der indirekten Methode.	52
Abbildung 36: Isothermen bei Auftragung der nicht-gewaschenen 385 nm Partikel über (a) die direkte und (b) indirekte Methode, $\text{pH} = 6$, $v = 20$ mm/min.	53
Abbildung 37: REM-Aufnahmen der gewaschenen 1063 nm Partikel nach (a) direkter und (b) indirekter Auftragung, $\text{pH} = 6$, $v = 20$ mm/min.	55
Abbildung 38: Mit 1063 nm großen hexagonal dichtest gepackten carboxylierten PS-Kolloiden beschichtete Si-Wafer durch (a) direkte und (b) indirekte Methode.....	55
Abbildung 39: Isothermen der gewaschenen 1063 nm Partikel nach der direkten (a) und indirekten Methode (b).....	56
Abbildung 40: REM-Aufnahmen der nicht-gewaschenen 1063 nm Partikel nach (a) direkter und (b) indirekter Auftragung, $\text{pH} = 6$, $v = 20$ mm/min.....	56

Abbildung 41: Isothermen der gewaschenen 385 nm Kolloide aufgenommen in (a) Freiburg, (b) am MPIP und der ungewaschenen Partikel aufgenommen in (c) Freiburg und (d) am MPIP, pH = 6, $v = 20$ mm/min.....	58
Abbildung 42: Isothermen der gewaschenen 1063 nm Kolloide aufgenommen in (a) Freiburg und (b) am MPIP, pH = 6, $v = 20$ mm/min.	59
Abbildung 43: Isotherme der ungewaschenen 385 nm Partikel nach 1,5 h an der Grenzfläche.	61
Abbildung 44: 385 nm Partikel nach 1,5 h an der Grenzfläche und (a) $\Pi = 9$ mN/m, (b) nach erneuter Expansion bei $\Pi = 8$ mN/m und (c) bei $\Pi = 14$ mN/m.....	61
Abbildung 45: Isotherme der 1063 nm Partikel nach Kompression und Relaxation.....	62
Abbildung 46: 1063 nm Partikel nach Relaxation und verletzen des Oberflächenfilms bei $\Pi = 0$ mN/m (a) nach einmaliger Kompression, (b) erneuter Expansion und (c) Kompression.....	64
Abbildung 47: REM-Aufnahmen der gewaschenen 385 nm Partikel nach Zugabe von Copolymeren (a) KBPS- <i>co</i> -PAA_A 0,05 und (b) 0,1; (c) KBPS- <i>co</i> -PAA_B 0,05 und (d) 0,1; (e) KBPS- <i>co</i> -PAA_C 0,05 und (f) 0,1; (g) MM100517-5 0,05 sowie (h) 0,1 und (i) 0,2; j) ohne Copolymerzusatz nach direkter Auftragung.....	67
Abbildung 48: Isothermen der gewaschenen 385 nm Partikel unter Zusatz von Copolymeren (a) MM100517-5 0,1%, (b) KBPS- <i>co</i> -PAA_A 0,1%, (c) KBPS- <i>co</i> -PAA_B 0,1% und (d) KBPS- <i>co</i> -PAA_C 0,1%.	69
Abbildung 49: Isothermen des Copolymers KBPS- <i>co</i> -PAA_A (0,1%) mit Oberflächendruck Π pro Molekülfläche.	71
Abbildung 50: REM-Aufnahmen der 1063 nm Partikel (a) MM100517-5 0,05%, (b) MM100517-5 0,1%, (c) KBPS- <i>co</i> -PAA_A 0,2% , (d) KBPS- <i>co</i> -PAA_B 0,2%, (e) KBPS- <i>co</i> -PAA_C 0,2%.....	75
Abbildung 51: Isothermen der gewaschenen 1063 nm Partikel unter Zusatz von Copolymeren (a) MM100517-5 0,05% (b) KBPS- <i>co</i> -PAA_A 0,2%, (c) KBPS- <i>co</i> -PAA_B 0,2%, (d) KBPS- <i>co</i> -PAA_C 0,2%.....	76
Abbildung 52: Einfluss des Ethanol-Gehalts auf den Anordnungsprozess, Dispersion (385 nm Partikel) : Ethanol (a) 2:1, (b) 1:1, (c) 1:2 und (d) 1:3.	77
Abbildung 53: Isothermen der ungewaschenen 385 nm Partikel mit unterschiedlichem Gehalt an Ethanol.....	78

Abbildung 54: REM-Aufnahmen der ungewaschenen 385 nm großen Partikel bei unterschiedlicher Kompressionsgeschwindigkeit (a) 10 mm/min, (b) 20 mm/min und (c) 30 mm/min nach direkter Auftragung.	79
Abbildung 55: REM-Aufnahmen der relaxierten 385 nm Partikel nach (a) 30 min (20 mm/min), (b) 60 min (5 mm/min), (c) 60 min (20 mm/min), (d) nach 16 h 20 min (20 mm/min), pH = 6.	81
Abbildung 56: Isothermen der relaxierten 385 nm Partikel (a) 30 min (20 mm/min), (b) 60 min (5 mm/min), (c) 60 min (10 mm/min), (d) 16 h 20 min (20 mm/min).	82
Abbildung 57: REM-Aufnahmen der binären Monolagen im Verhältnis (a) 1:1 (0,16), (b) 1:1 (0,19), (c) 1:10 (0,16), (d) 1:10 (0,19), (e) 1:12 (0,16), (f) 1:12 (0,19).	86
Abbildung 58: Absorptionsspektren der offenen Form von CMTE in (a) Ethylacetat, (b) Styrol und Butyl-acrylat, ($c = 1 \cdot 10^{-6}$ mol/L).	89
Abbildung 59: Photochrom in Styrol als offenes Isomer (gelb) und als geschlossenes Isomer nach der UV-Bestrahlung (rot).	90
Abbildung 60: Vergleich der offenen und geschlossenen Form von CMTE nach Bestrahlung mit UV-Licht in (a) Ethylacetat, (b) Butylacrylat und (c) Styrol, ($c = 1 \cdot 10^{-6}$ mol/L).	91
Abbildung 61: Fluoreszenzspektrum von PMI ($c = 5,2 \cdot 10^{-6}$ mol/L) und CMTE ($c = 1 \cdot 10^{-6}$ mol/L) in Butylacrylat (rot) und Styrol (schwarz) bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{ex} = 480$ nm.	92
Abbildung 62: Überlappungsbereich der Absorption von geschlossenem CMTE und der Emission von PMI.	93
Abbildung 63: Fluoreszenzspektren der Partikel mit PMI (2 mg) und unterschiedlichem CMTE-Gehalt, (a) in PS (25 mg CMTE), (b) in PS (50 mg CMTE), (c) in PBA (25 mg CMTE), (d) in PBA (50 mg CMTE).	95
Abbildung 64: Auftragung der Emissionsintensität von PMI bei $\lambda = 561$ nm gegen die Bestrahlungszeit in PS und PBA bei einem CMTE-Gehalt von (a) 25 mg und (b) 50 mg.	96
Abbildung 65: Relaxation von geschlossenem CMTE (a) in Butylacrylat, (b) in Ethylacetat und (c) in Styrol, ($c = 1 \cdot 10^{-6}$ mol/L).	98
Abbildung 66: Auftragung der Absorptionsintensität von CMTE (gegen die Zeit in (a) Ethylacetat, (b) Butylacrylat und (c) Styrol.	100
Abbildung 67: Relaxation von geschlossenem CMTE in Ethylacetat bei Einwirkung von Sonnenlicht für unterschiedliche Relaxationszeiten.	101

Abbildung 68: Unvollständige Reversibilität der Photoschaltung des Photochroms (CMTE).	102
Abbildung 69: TEM-Aufnahmen der PBA-Partikel mit PS-Schale nach der Saat-Polymerisation.....	104
Abbildung 70: REM-Aufnahmen der komprimierten FRET-Monolagen, (a) PS-PS (25 mg CMTE), (b) PBA-PS (25 mg CMTE), (c) PS-PS (50 mg CMTE), (d) PBA-PS (50 mg CMTE)	105
Abbildung 71: Isothermen der Monolagen der FRET-Partikel (a) PS-PS (25 mg CMTE), (b) PBA-PS (25 mg CMTE), (c) PS-PS (50 mg CMTE), (d) PBA-PS (50 mg CMTE).....	106
Abbildung 72: Typische Apparatur zur Emulsions- und Saat-Polymerisation.....	109

13. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Charakteristische Größen der verwendeten Kolloide.....	46
Tabelle 2: Einwaagen zur Herstellung von niedermolekularen Copolymeren (PS- <i>co</i> -PAA) mit variierendem Acrylsäureanteil.	66
Tabelle 3: Copolymere mit variierendem PAA-Anteil und unterschiedlichen Molekulargewichten und deren Gewichtsanteil in den gewaschenen Dispersionen.....	66
Tabelle 4: Mittlerer Partikelabstand \bar{D} der 385 nm großen Partikel nach Zugabe von kurzkettigen Copolymeren.	68
Tabelle 5: Maximal erreichbarer Oberflächendruck bei Zugabe von kurzkettigen Copolymeren.	70
Tabelle 6: Copolymere und der hinzugefügte Gewichtsanteil zur Disperion von 1063 nm Partikeln.	73
Tabelle 7: Verhältnisse der durch Copolymere modifizierte Strukturen zur Gesamtbildfläche.	73
Tabelle 8: Mittlerer Partikelabstand \bar{D} der gewaschenen 1063 nm großen Partikel nach Zugabe von Copolymeren.	74
Tabelle 9: Verhältnis von freier zu von Partikeln bedeckter Fläche bei den ungewaschenen 385 nm Partikeln bei unterschiedlichen Kompressionsgeschwindigkeiten.	80
Tabelle 10: Größenverhältnis der Kolloid-Partikel und erwartete Stöchiometrien der binären Monolagen.....	85
Tabelle 11: Mittlerer Partikelabstand der 1063 nm Partikel in den binären Monolagen.	87
Tabelle 12: Absorptionsmaxima der Isomere von CMTE.	90
Tabelle 13: Verwendete Partikel mit integriertem photoschaltbarem FRET-System und deren charakteristische Größen.	94
Tabelle 14: Vergleich der Emissionsintensität von PMI mit zunehmendem CMTE-Gehalt..	95
Tabelle 15: Absorptionsmaxima von bestrahltem CMTE in der geschlossenen Form und nach Relaxation.....	99
Tabelle 16: Geschwindigkeitskonstanten der Relaxation (k_{relax}) von bestrahltem CMTE in Lösung durch thermische Isomerisierung.	101
Tabelle 17: Einwaagen zur Tensid-freien Emulsionspolymerisation.....	129
Tabelle 18: Einwaagen zur Miniemulsionspolymerisation.	129
Tabelle 19: Einwaagen zur Saat-Polymerisation.....	130

Tabelle 20: Charakterisierung der hergestellten Kolloid-Dispersionen nach Dialyse. 131

14. Anhang

Tabelle 17: Einwaagen zur Tensid-freien Emulsionspolymerisation.

Probenbezeichnung	MilliQ / mL	Styrol / g	APS / mg	Acrylsäure / mg
KB111124B	125	6,5	101	101,4
KB111212	250	13	200,5	199,8
KB120103A	125	1	100,4	99,7
KB120103B	125	8	99,9	100,6
KB120103C	125	7	100,5	99,4
KB120113	250	1,6	201,2	202,5
KB120116A	125	7,3	100,2	101,2
KB120126A	250	13	101,4	100,4

Tabelle 18: Einwaagen zur Miniemulsionspolymerisation.

Probenbezeichnung	Styrol	BA	Hexadekan	PMI	CMTE	V59	MilliQ	SDS
	/ g	/ g	/ mg	/ mg	/ mg	/ mg	/ g	/ mg
KB111004A	6,0	-	252,4	2,3	101,3	100,3	24,0	49,8
KB111006A	-	6,0	268,2	2,3	100,3	101,1	24,0	100,6
KB111006B	-	6,0	257,8	-	99,5	100,4	24,0	100,3
KB111006C	-	6,0	256,5	2,4	-	100,5	24,0	100,0
KB111006D	6,0	-	250,7	-	-	100,5	24,0	99,9
KB111006E	-	6,0	253,8	-	-	100,6	24,0	100,3
KB111017A	6,0	-	249,6	2,1	100,4	100,7	24,0	99,8
KB111027	-	6,0	259,4	2,4	100,6	99,6	24,0	100,2
KB111213A	6,0	-	257,1	2,6	25,4	100,0	24,0	100,1
KB111213B	-	6,0	253,7	2,3	25,4	100,1	24,0	100,4
KB111213C	6,0	-	253,5	2,0	50,6	99,7	24,0	100,3
KB111213D	-	6,0	251,8	2,3	50,0	99,8	24,0	100,3
KB120112C	6,0	-	256,6	2,0	15,6	100,2	24,0	99,9

Tabelle 19: Einwaagen zur Saat-Polymerisation.

Name	Dispersion	Styrol / mL	MilliQ / g	APS / mg	SDS / mg
KB111020A	KB111004Adia	0,05	50,0	250,4	5,1
	139 µL				
KB111025A	KB111006Adial	0,09	50,0	252,4	5,1
	285 µL				
KB111124A	KB111027dial	0,95	49,0	250,5	5,3
	1,66 g				
KB111125	KB111006Adial_b	0,95	49,0	250,3	5,4
	1,47 g				
KB111201A	KB111017Adial	0,95	46,0	250,4	5,3
	4,59 g				
KB111201B	KB111006Adial_b	0,48	49,0	250	5,4
	1,47 g				
KB120112A	KB111124Bdial	1,65	50,0	251,8	5,3
	1,65 g				
KB120112B	KB111124Bdial	1,0	50,0	250,2	5,4
	1,65 g				
KB120116B	KB111212dial	1,8	50,0	250,4	4,8
	1,64 g				
KB120118A	KB111212dial	2,2	50,0	249,9	4,9
	1,65 g				
KB120118B	KB111212dial	2,8	50,0	250,1	4,9
	1,65 g				
KB120126B	KB120112Cdial	3,3	50,0	251,4	5,1
	0,28 g				
KB120127A	KB111213Bdial	1,7	50,0	250,6	5,4
	0,29 g				
KB120127B	KB111213Adial	5,5	50,0	251,3	5,4
	0,32 g				
KB120201A	KB120112Cdial	1,1	50,0	252	5,0
	0,28 g				
KB120201B	KB120112Cdial	2,8	50,0	250,7	5,6
	0,33 g				
KB120201C	KB111213Bdial	0,8	50,0	250,0	5,2
	0,28 g				
KB120201D	KB111213Cdial	2,2	50	250,3	5,3
	0,30 g				
KB120201E	KB111213Ddial	0,9	50	250,7	5,0
	0,30 g				

Tabelle 20: Charakterisierung der hergestellten Kolloid-Dispersionen nach Dialyse.

Name	Gew.-%	Durchmesser D_H / nm	+/- in nm
KB111004Adial	0,7	111,4	4,2
KB111006Adial	0,7	150,0	5,9
KB111006Bdial	0,9	220,8	12,7
KB111006Cdial	0,8	131,1	2,3
KB111006Ddial	0,8	84,8	0,7
KB111006Edial	0,8	115,4	0,5
KB111017Adial	1,1	101,1	4,9
KB111027dial	3,1	161,8	7,4
KB111006Adial_b	3,4	143,7	10,4
KB111122dial	6,4	419,2	41,5
KB111124Bdial	3,0	387,7	4,5
KB111212dial	3,0	385,2	18,3
KB111213Adial	15,4	84,0	1,4
KB111213Bdial	17,6	158,7	13,6
KB111213Cdial	16,7	94,5	5,9
KB111213Ddial	16,9	155,4	5,9
KB120103Adial	0,4	146,8	4,8
KB120103Bdial	4,6	524,0	154,1
KB120103Cdial	4,2	365,1	41,4
KB120112Cdial	17,7	122,36	9,95
KB120113dial	0,3	166,3	32,2
KB120116Adial	0,5	170,1	6,9
KB111212dial_w	2,8	385,2	18,3
KB120126Adial	4,0	426,9	53,0
KB111020Adial	0,1	176,4	9,7
KB111025Adial	0,1	169,2	8,2
KB111124Adial	1,2	325,9	17,9
KB111125dial	1,2	304,1	25,2
KB111201Adial	1,6	226,5	18,2
KB111201Bdial	0,6	253,2	21,7
KB120116Bdial	2,2	735,7	91,0

KB120118A_2dial	1,4	437,5	24,4
KB120118Bdial	0,5	194,0	18,2
KB120126Bdial	2,1	370,5	11,0
KB120127Adial	2,6	307,9	19,3
KB120127Bdial	4,5	392,6	25,1
KB120201Adial	1,4	305,8	20,16
KB120201Bdial	3,8	308,7	29,46
KB120201Cdial	1,2	285,1	24,86
KB120201Ddial	3,2	298,5	52,11
KB120201Edial	1,8	277,3	10,44