

4. Monolagen und Langmuir-Blodgett Filme

4.1 Geordnete Monolagen

Viele in Wasser nahezu unlösliche Substanzen wie langkettige Fettsäuren, Alkohole und Amphiphile können aus einem Lösungsmittel auf eine Wasseroberfläche aufgebracht werden. Wie zuvor besprochen, formen sie u.a. eine Monolage auf der Wasseroberfläche, bei der die hydrophilen Enden zum Wasser hin zeigen und die hydrophoben Ketten den Wasserkontakt möglichst minimieren. Die erste Beschreibung von Filmen ölartiger Substanzen erfolgte bereits durch Benjamin Franklin 1774.¹ 1891 beschrieb Agnes Pockels die erste Methode der Manipulation solcher Film durch eine bewegliche Barriere.² Raleigh postulierte wenige Jahre später, dass die so gebildeten Filme aus einer Monolage an Molekülen bestehen.^{1,3} Langmuir war es 1917 vorbehalten, experimentelle (Oberflächenwaage) und theoretische Konzepte zu entwickeln, die das Fundament unseres heutigen Verständnis des Verhaltens von Molekülen in Monolagen an der Wasser-Luft-Grenzfläche bilden.⁴

Die Untersuchung der Struktur von Monolagen auf einer Wasseroberfläche erfolgt unter anderem durch Messung der Isotherme im Oberflächendruck – Fläche Diagramm. Der Oberflächendruck π ist die Verringerung der Oberflächenspannung (vgl. Kapitel Flüssigkeiten) durch die Monolage.

Formel 4-1

$$\pi = \gamma_0 - \gamma$$

Dieser Oberflächendruck ist der Druck, welcher der normalen Kontraktion der reinen Oberfläche durch die Oberflächenspannung entgegensteht. Diese Isotherme wird häufig in an Monolagen gemessen, die in sog. Langmuir-Trögen zusammen gepresst werden (siehe Abbildung 4-1). Die unlösliche Substanz wird aus einem Lösemittel auf die Oberfläche aufgesprüht und die Fläche der Monolage nach dem Verdampfen des Lösemittels durch eine bewegliche Barriere kontrolliert. Nun wird die horizontale Kraft an einer weiteren Barriere gemessen, die nötig ist um diese Barriere am gleichen Platz zu halten. Voraussetzung ist ein möglichst reines Wasser sowie eine von möglichen Verunreinigungen befreite Oberfläche des Wassers.

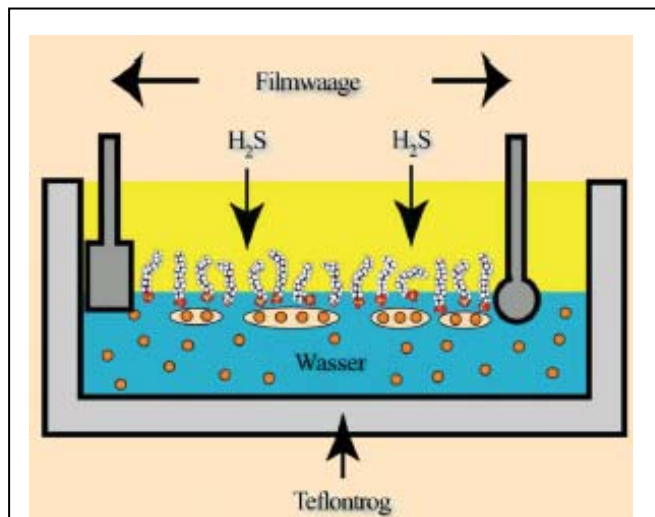
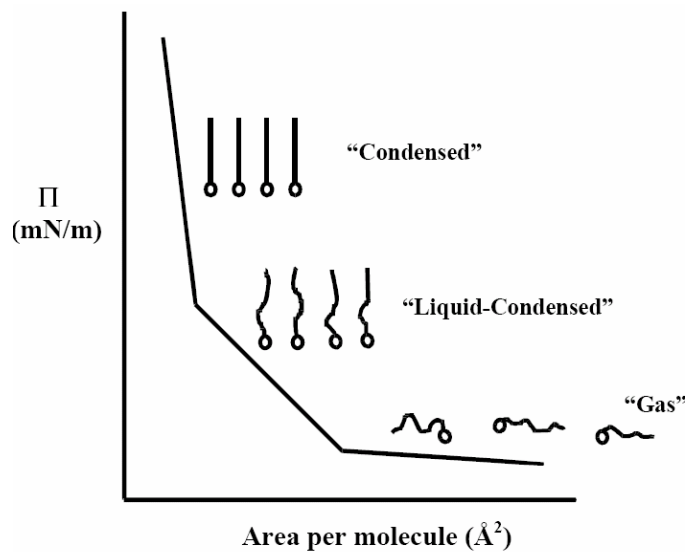


Abbildung 4-1 Schematische Darstellung eines Langmuir-Tröges inkl. der Messung der Oberflächendruck – Fläche Isotherme (Filmwaage)
Quelle: Rehage *CHUIZ* 39 (2005) 36-44

Die Form der erhaltenen Oberflächendruck – Flächen Isotherme hängt von den lateralen intermolekularen Wechselwirkungen in der Monolage ab. Diese wiederum hängen von der molekularen Ordnung ab, welche durch die verschiedenen Faktoren

wie der Größe der Kopfgruppe, möglichen polaren Gruppen, der Anzahl der Kohlenwasserstoffketten und deren Konformation (gauche oder trans, siehe Abbildung 4-3) beeinflusst werden.



In Abbildung 4-2 ist der prinzipielle Verlauf einer Oberflächendruck – Fläche Isotherme dargestellt. Wenn die Moleküle auf die Grenzfläche Wasser – Luft aufgebracht werden, so formen die Moleküle zunächst eine Monolage, in der die Moleküle eine relativ große Fläche je Molekül einnehmen. Die Isotherme kann dementsprechend mit einer zwei-dimensionalen Version des Gesetzes für ideale Gase beschrieben werden, wie es sich aus der Gibbschen Adsorptionsgleichung ergibt.

Abbildung 4-2 Schematische Darstellung einer Oberflächendruck – Flächen Isotherme

4.2 Gibbs Adsorptionsgleichung¹

An dieser Stelle bietet es sich an noch einmal etwas genauere über die Adsorption von Molekülen an einer Grenzfläche nachzudenken. Ausgangspunkt der Überlegungen ist die Verteilung einer Molekülart an der Grenzfläche zweier Phasen (α und β), welche mehrere Spezies j in verschiedener Menge n_j beinhalten. Dies führt zu einem Verhältnis zwischen Oberflächenspannung und Konzentration des Amphiphil. Weitere Annahme ist die Grenzfläche als Ebene, was nur als Näherung verstanden werden kann, da die gebildete Monolage eine endliche Dicke aufweist. Außerdem kann die Monolage die umgebenden Phasen beeinflussen, z.B. führen ionische Kopfgruppen zu einer lokalen Ausrichtung der Wassermoleküle, hier soll sich deshalb auf den Überschuss eines nichtionischen Tensids an einer Wasser – Luft Grenzfläche beschränkt werden

Der Überschuss einer Komponente j an der Grenzfläche σ ist:

Formel 4-2
$$n_j^\sigma = n_j - (n_j^\alpha - n_j^\beta)$$

wobei n_j^α und n_j^β die jeweilige Menge an j in den beiden reinen Phasen (α und β) ist. Der Überschuss je Flächeneinheit definiert den Oberflächenüberschuss Γ_j :

Formel 4-3
$$\Gamma_j = \frac{n_j^\sigma}{A}$$

¹ Dieses Kapitel ist dem I.W. Hamley „Introduction to Soft Matter“ (2000) Wiley, Chichester,GB in gekürzter Fassung entnommen.

Aus der Thermodynamik ergibt sich für die innere Energie U für ein System aus verschiedenen Komponenten:

Formel 4-4
$$U = TS - pV + \sum_j \mu_j n_j$$

Für eine Oberfläche ergibt sich aus Formel 4-4:

Formel 4-5
$$U^\sigma = TS^\sigma - pV^\sigma + \gamma A + \sum_j \mu_j n_j^\sigma$$

mit $\mu_j^{\sigma\alpha\beta} = \mu_j^\alpha = \mu_j^\beta$

Nach der Gibbs-Duhem-Gleichung für Oberflächen ($V \sim 0$) und bei konstanter Temperatur erhält man:

Formel 4-6
$$A d\gamma + \sum_j n_j^\sigma d\mu_j = 0$$

Mit Formel 4-3 erhält man:

Formel 4-7
$$d\gamma = -\sum_j \Gamma_j d\mu_j$$

Für den Fall eines nichtionischen Tensids s , welches an der Wasser –Luft Grenzfläche adsorbiert (Das Lösemittel des Tensids besteht aus einer Molekülarart l) ergibt dann für eine beliebige Grenzfläche:

Formel 4-8
$$d\gamma = -\Gamma_l d\mu_l - \Gamma_s d\mu_s$$

Am meisten geeignet für die Aufteilung der Oberfläche Luft und Flüssigkeit ist die, für welche der Überschuss an Lösemittel $\Gamma_l = 0$ ist:

Formel 4-9
$$d\gamma = -\Gamma_s d\mu_s$$

Aus der Thermodynamik ist bekannt, dass das chemischen Potentials von der Aktivität a eines Moleküls bzw. vereinfacht von der Konzentration c ($d\mu_s = RT d(\ln c)$) abhängt, womit sich aus Formel 4-9 für den Überschuss ergibt:

Formel 4-10
$$\Gamma_s = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln c} \right)_T$$

bzw. äquivalent dazu:

Formel 4-11
$$\Gamma_s = -\frac{c}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c} \right)_T$$

Die Konzentration der Tenside bestimmt den Oberflächendruck $\pi = kc$, womit sich Formel 4-1 zu

Formel 4-12
$$\gamma = \gamma_0 - kc$$

ergibt. Durch Ableitung erhält man $d\gamma/dc = -k$ und einsetzen in die Gibbsche Formel in der Form von Formel 4-11 ergibt

Formel 4-13
$$\pi = \Gamma_s RT$$

oder

Formel 4-14
$$\pi A = n_s RT$$

was einem zweidimensionalen idealen Gasgesetz entspricht. Weitergehende Überlegungen führen zur CMC (Kapitel 2.5)

4.3 Geordnete Monolagen (Struktur und Charakterisierung)

Da die Moleküle untereinander nahezu keine Wechselwirkungen aufweisen, wird der Druck diese zweidimensionalen Gases durch die thermische Bewegung der Moleküle auf der Wasseroberfläche bestimmt und liegt typischerweise in einem Bereich von bis zu $0,1 \text{ mNm}^{-1}$. Wird der Film komprimiert, findet man einen direkten Übergang von der Gasphase in einer Isotherme der so genannten flüssig-kondensierten Phase (liquid-condensed phase, LC), in der die Moleküle relativ dicht gepackt sind, aber nach wie vor eine thermische Beweglichkeit der Ketten gegeben ist; die repulsiven Wechselwirkungen der Moleküle untereinander führen zum stärkeren Druckanstieg je Verkleinerung der Fläche. Hierbei können sich zunächst einzelne Inseln der LC-Phase ausbilden, die sich bei weiterer Flächenreduktion zunächst zu größeren Aggregaten und dann zu einem geschlossenen Film kondensieren. In der manchen Filmen findet man (u.a. für kürzere Fettsäuren) vor der LC-Phase oder anstelle dieser auch eine sogenannte „liquid-expanded phase“ (LE), in der die Molekülkonzentration je Flächeneinheit noch deutlich geringer ist als im geschlossenen Film. Hier sind die aliphatischen Ketten noch quasi flüssig. Hierbei können verschiedene Phasen erhalten werden, eine Tendenz, die durch die unterschiedlichen Konformation der Kohlenwasserstoffketten der Amphiphilen verstärkt wird. Eine Zunahme der Konzentration der Moleküle, also der Dichte innerhalb der geordneten Monolage und damit einer steigenden repulsiven Wechselwirkung entgegnet das System u.a. mit einer Umorientierung der Kohlenstoffketten von einer nahezu flüssigartigen ungeordneten Anordnung (siehe auch das Kapitel Mizellen) mit vielen *gauche* – Konformationen in der Kette hin zu einer sogenannten *all-trans* Anordnung der

Ketten, bei der die Kohlenstoffatome „zick-zack“-förmig angeordnet sind (siehe Abbildung 4-3). Solch eine all-trans Anordnung ist die dichtest mögliche Packung für aliphatische gesättigte Kohlenwasserstoffe. Das Erreichen dieser all-trans Anordnung charakterisiert einen neuerlichen Phasenübergang zu einem zwei-dimensionalen Kristall, der so genannten kondensierten Phase (condensed Phase, C), in dem die Moleküle dichtest möglich gepackt sind. Eine weitere Flächenverringering bedeutet analog drei-dimensionalen Kristallen einen sehr hohen Druckanstieg.

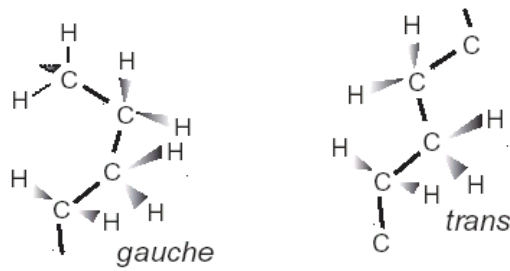
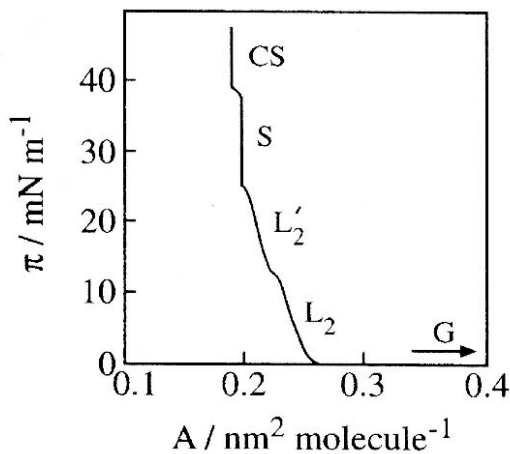
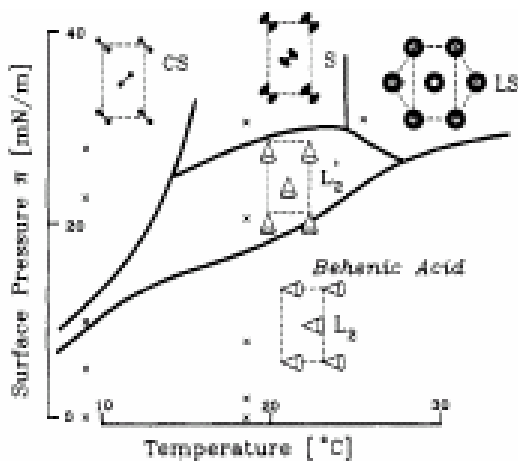


Abbildung 4-3 Gauche und trans- Konformation von vier Kohlenstoffatomen innerhalb einer Kohlenwasserstoffkette



a)



b)

Abbildung 4-4 Oberflächen-Druck – Flächen Isotherme (a) und Phasendiagramm (b) von Docosansäure (C-22) auf einer Wasseroberfläche.

Quellen. (a)⁵ und (b)⁶

In Abbildung 4-4a ist die Oberflächen-Druck – Flächen Isotherme einer Monolage von n-Docosansäure ($\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COOH}$) auf einer 0,01molaren HCl gezeigt.⁵ Im Bereich großer Flächen wird eine quasi zwei-dimensionale Gasphase (G) gefunden, in der die Anzahl der Hexadecansäure-moleküle pro Flächeneinheit äußerst gering ist. Zu beachten ist, dass die Moleküle lokal zu einer Formierung von Inseln oder Klumpen neigen, welche auf der Oberfläche nahezu unabhängig von einander sind. Bei Erhöhung des Drucks ordnen sich die Moleküle zu verschiedenen kondensierten Phasen (L_2 , S, CS), welche sich bei zunehmendem Druck und abnehmender Fläche charakterisieren lassen. Diese Bildung verschiedener Phasen ist charakteristisch für solche „surfactants“ und Lipidmonolagen. Grund für diese unterschiedlichen Phasen sind verschiedene Packungen der Moleküle (hexagonal oder rectangular) sowie die Neigung der Moleküle bezüglich der Flüssigkeitsoberfläche.⁶ Verschiedene Phase mit ihren unterschiedlichen Anordnungen der Moleküle in Abhängigkeit von Oberflächen-Druck und Temperatur sind in Abbildung 4-4b dargestellt.

Die verschiedenen morphologischen Änderungen können zum Beispiel mittels Fluoreszenz oder Brewster Winkel Mikroskopie (Brewster Angle Microscopy, BAM) nachgewiesen werden. Die Fluoreszenztechnik wurde von Tschanner und McConnel^{7,8} sowie Lösche und Möhwald⁹ etabliert. Diese Technik beruht auf der Einbringung von fluoreszierenden Molekülen wie etwa NBD-DPPE (N-(7-nitro-2-1,3-benzoxadiazol-4-yl)dipalmitoyl-L- α -phosphatidylethanolamin) in die molekularen Filme in einer Konzentration von etwa 1mol%. Die Moleküle lösen sich in der LE-Phase und nicht in der LC-Phase mit einer höheren Ordnung, so dass die LC Inseln als dunkle Flächen in einem „leuchtenden Meer“ der LE-Phase. Dies erlaubt die Visualisierung koexistierender Phasen und Domänen welche vorher nur aus Oberflächendruck – Flächen Isothermen oder Oberflächenpotentialen ableiten konnte. Problem bei dieser Methode sind die möglichen Einflüsse der Fluoreszenzmarker auf das Aggregationsverhalten, diese können z.B. als Keim fungieren und somit deutlich kleinere Aggregate bilden als ohne Marker zu erwarten.

Die Brewster Winkel Mikroskopie zur Visualisierung von Monolagen auf Wasseroberflächen wurde 1991 von zwei Arbeitsgruppen eingeführt.^{10, 11} Die Funktionsweise beruht auf der bekannten Tatsache, dass bei reinen Fresnel Oberflächen die Reflektivität des parallel zur Ebene polarisierten Lichtes null wird. Die Oberfläche reinen Wassers ist eine solche nahezu perfekte Fresnel Oberfläche, so dass bei der Illumination mit p-polarisiertem Licht im Brewster Winkel nur eine Reflektion von etwa 10^{-7} beobachtet wird, das Bild in Reflektion bleibt also dunkel. Ist eine Monolage (mit Brechungsindex n_2) auf der Wasseroberfläche, so ändern sich die Brewster Winkel Bedingungen und die Reflektivität ist nicht länger etwa Null. Regionen mit Monolage können aufgrund dieses optischen Kontrastes visualisiert werden (siehe Abbildung 4-5). Eine detaillierte Beschreibung findet sich in der Literatur.¹²

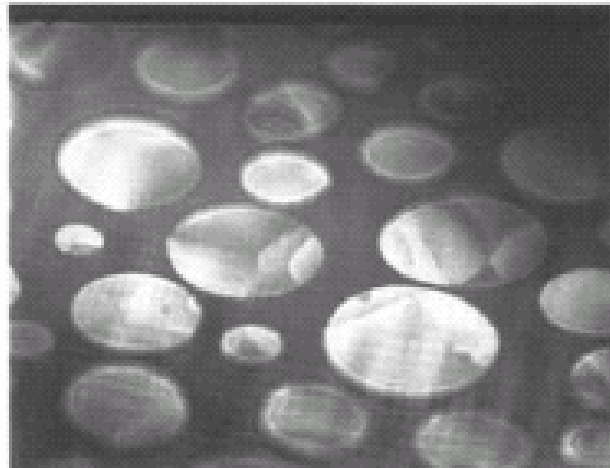


Abbildung 4-5 Brewster Winkel Mikroskopie einer Pentadekansäure Subphase auf Wasser (pH3), Quelle¹²

Die Ordnung der Alkanketten in der kondensierten Phase lässt sich unter anderem gut mit hochgeordneten Monolagen aus auf Silizium kovalent gebundenen Alkanen vergleichen. Hierbei ist zu beachten, dass die Ordnung der Moleküle nicht nur von der Packung sondern auch stark von der Rauigkeit der Oberfläche abhängt. Diese Ordnung kann gut mit Hilfe der Infrarotspektroskopie nachgewiesen werden (siehe Tabelle 4-1).

Die Ordnung der Moleküle innerhalb einer Monolage, speziell in dichter Molekülpackung, hängt dabei sehr stark von der Konzentration der Moleküle auf der Oberfläche bzw. der lateralen intermolekularen Kräfte ab. Ähnlich der dreidimensionalen Ordnung im Kristall gibt es auch in der zweidimensionalen Monolage verschiedene Anordnungsmöglichkeiten. Verstärkt wird diese Tendenz zur Ausbildung verschiedener Phasen durch die unterschiedlichen Konformation der Kohlenwasserstoffketten der Amphiphilen.

Tabelle 4-1 Energie (in cm^{-1}) der symmetrischen und asymmetrischen CH_2 Streckschwingung verschiedener Alkanmonolagen unterschiedlicher Ordnung auf Silizium bzw. Siliziumoxid ermittelt durch IR-Spektroskopie

	$V_s -\text{CH}_2 / \text{cm}^{-1}$	$V_{as} -\text{CH}_2 / \text{cm}^{-1}$
Poliertes Si(100)- $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ ¹³	2849,0	2919,1
Si(100)- $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ rms 20.3 ¹³	2856,0	2927,9
geordnete SAM all-trans Konformation OTS ^{*14}	2849-2850	2915-2920
ungeordnete SAM, OTS ^{*14}	2856	2928

Solche selbstorganisierten Filme auf wässrigen Oberflächen werden zum Beispiel genutzt zur Präparation von Nanopartikeln. Hierzu wird die Monolage auf einer wässrigen Lösung mit anorganischen Salzen. Werden anionische Tenside genutzt, so reichern sich aufgrund der hohen Ladungsdichte in der Monolage in der Nähe der Grenzfläche mit dem Tensidfilm Kationen wie Schwermetallionen an. Dieser Effekt kann durch ein externes elektrisches Feld verstärkt werden. Bietet man nun zum Beispiel Schwefelwasserstoff (H_2S) an, so kann dieses durch die Monolage diffundieren und mit den darunter liegenden Schwermetallkationen zu unlöslichem Schwermetallsulfid reagieren. Unterhalb des Filmes bilden sich Nanopartikel, die im Gegensatz zu einer bei einer vergleichbaren Reaktion ohne Monolage gebildeten Kristalle deutlich kleiner und homogener sind.^{15,16} Ähnliches kann man beobachten, wenn man beobachten, wenn man auf eine Calciumionen (Ca^{2+}) enthaltene wässrige Lösung einen Tensidfilm (in diesem Fall ein anionisches Tensid) aufbringt und Kohlendioxid anbietet. Ohne Tensidfilm würden sich in der gesamten Lösung Calciumcarbonatkristalle bilden. Mit Tensidfilm findet diese Kristallbildung direkt unter dem Tensidfilm statt; in der Brewster Winkel Mikroskopie sind die winzigen Kristalle gut sichtbar.¹⁷

Die Kristallite wachsen dabei sowohl lateral als auch transversal unter der Tensidschicht. Nach einigen Stunden ist die Kristallschicht so dicht gepackt, dass nur noch eine einheitliche Fläche in der BAM zu erkennen ist. Die Strukturen der gebildeten Kristallite ist gegenüber den in Lösung ohne Tensidfilm gewachsenen Kristallite deutlich verändert, da die Tensidmoleküle bevorzugt an bestimmte Kristallflächen adsorbieren und somit das Wachstum in dieser Richtung verändern. Solche Mineralisationsprozesse finden nicht nur an Monolagen an der Grenzfläche zwischen Wasser und Luft sondern auch an Mizellen, Doppellagen und Vesikeln statt.

4.4 Langmuir-Blodgett-Filme

Die auf der Grenzfläche Wasser – Luft gebildeten und durch eine Filmwaage geordneten Monolagen können leicht auf ein festes Substrat aufgebracht werden. Grundlage ist die sogenannte Langmuir-Blodgett-Technik; die erhaltenen Filme werden als Langmuir-Blodgett-Filme (oder auch LB-Filme) bezeichnet. Diese Technik ist von großem Interesse, da sie eine Lage auf Lagenwachstum mit kontrollierter Orientierung der Moleküle zulässt. So lassen sich beispielsweise

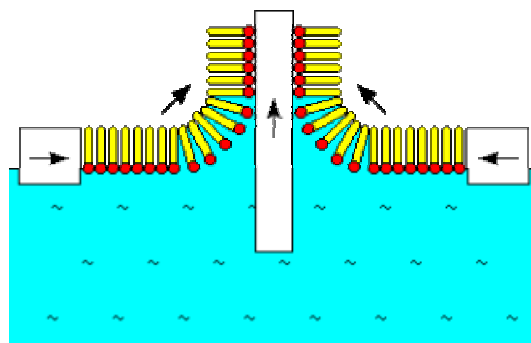
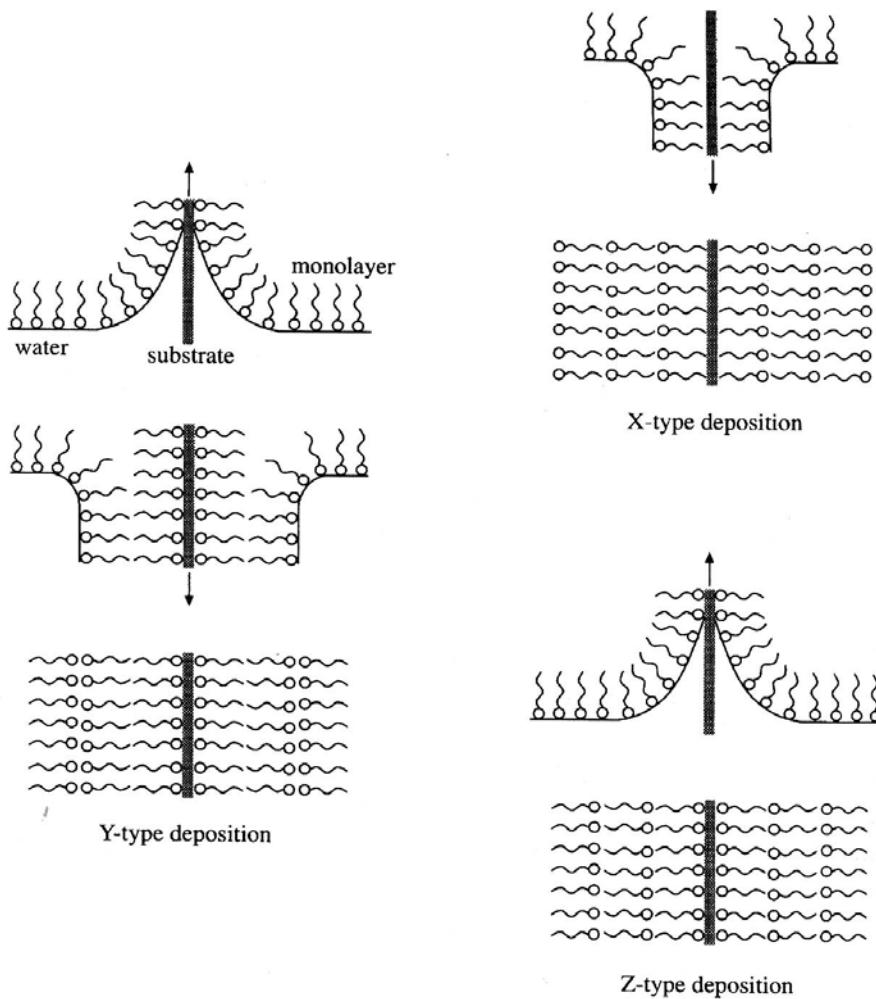


Abbildung 4-6 Abscheidung eines LB-Filmes auf einem hydrophilen Substrat aus einer Monolage in einem Langmuir Trog

Quelle: <http://legacywww.coventry.ac.uk/cmbs/filmbal.htm>

organische Halbleitermoleküle wie Phthalocyanine oder Porphyrine so anordnen, dass die Filme eine möglichst hohe elektrische Leitfähigkeit und Ladungsträgermobilität aufweisen, wie sie für molekulare Elektronische Bauelemente von Interesse sind. Auch können isolierende Moleküle wie Fettsäuren oder Polymere auf anorganischen Materialien abgeschieden werden, um eine möglichst dünne Isolatorschicht zu erhalten, wie sie z.B. für Feldeffekttransistoren wichtig ist.

Voraussetzung zur Präparation solcher LB-Filme ist die Präparation einer möglichst



hoch geordneten Monolage der gewünschten Lösemittel auf einer Flüssigkeitsoberfläche, was durch eine Filmwaage erreicht werden kann. Wird nun ein festes Substrat in diesen

Flüssigkeitsfilm eingetaucht wird die Monolage auf dem Substrat abgeschieden, wenn die Wechselwirkung zwischen Molekül und Substrat hoch ist. Am meisten genutzt ist der sogenannte Y-Typ bei Filmen auf einer

Wasseroberfläche. Hier wird ein hydrophilies Substrat (meist Glas) genutzt und senkrecht aus der Flüssigkeit

Abbildung 4-7 Schematische Darstellung der Abscheidung von Filmen mittels Langmuir-Blodgett Techniken

Quelle: I.W. Hamley „Introduction to Soft Matter“ (2000) Wiley, Chichester,GB

herausgezogen. Die hydrophilen Reste der Moleküle der Monolage haften auf der hydrophilen Glasoberfläche und beim herausziehen werden die Moleküle so auf der Glasoberfläche deponiert, dass die hydrophoben Seitenketten der Moleküle vom Glas weg zeigen. Wird dieses Substrat nun in die Monolage wieder eingetaucht, so scheidet sich eine weitere Lage Moleküle ab, diesmal jedoch umgekehrt: Die hydrophoben Seitenketten sind nun zum Substrat hin ausgerichtet. Beim Herausziehen wird eine weitere Monolage abgeschieden, deren Ausrichtung der ersten Lage entspricht. Auf diese Art können Schichten mit mehreren Lagen auf dem Substrat aufgebracht werden. Wird die Abscheidung durch Eintauchen begonnen

gefolgt vom Herausziehen, so bildet sich ein Y-Typ, bei dem die erste Monolage mit den hydrophoben „Schwänzen“ zum Substrat hin angeordnet ist.

Alternativ dazu gibt es den sogenannten X-Typ, bei dem ein Substrat eingetaucht wird. Die Monolage auf der Wasseroberfläche wird mit den hydrophoben Ketten auf dem Substrat abgeschieden. Weitere Lagen werden durch Wiederholung des Eintauchens (ohne zwischenzeitliches Herausziehen durch die geordnete Monolage) jeweils mit der Kette zum Substrat hin abgeschieden. Der sogenannte Z-Typ entsteht durch wiederholtes Herausziehen aus der Lösung mit Film. Allerdings sind die beiden letztgenannten Typen thermodynamisch ungünstiger als der Y-Typ. In der Literatur wird daher auch von einer internen Umordnung zum Y-Typ berichtet.^{1,3}

¹ G.L. Gaines Jr. *Insoluble monolayers at liquid-gas interfaces*, (1996) Interscience, New York

² A. Pockels, *Nature* **43** (1891) 473

³ G. Roberts *Langmuir-Blodgett films* (1990) Plenum Press, New York and London

⁴ I. Langmuir, *J.Am.Chem.Soc.* **39** (1917) 1848

⁵ E. Stenhagen in „*Determination of Organic Structures by Physical Methods*“ (Eds. E.A. Braunde, F.C. Nachod), (1955) Academic Press, New York

⁶ R.M. Kenn, C. Böhm, A.M. Bibo, I.R. Peterson, H. Möhwald, J. Als-Nielsen, K. Kjaer, *J.Phys.Chem.***95** (1991) 2092-2097

⁷ V. von Tscharner, H.M. McConnell, *Biophys.J.* **36** (1981) 4009

⁸ R.W. Weis, H.M. McConnell, *Nature* **310** (1984) 47

⁹ M. Lösche, H. Möhwald *Rev.Sci.Instrum.* **55** (1984) 1968

¹⁰ D. Hönig, D. Möbius, *J.Phys.Chem.***95** (1991) 4590-4592

¹¹ S. Hénon, J. Meunier, *J.Rev.Sci.Instrum.* **62** (1991) 936

¹² M.A. Cohen Stuart, R.A.J. Wegh, J.M. Kroon, E.J.R. Sudhölter, *Langmuir* **12** (1996) 2863-2865

¹³ S.D. Moré, H. Graaf, M. Baune, C. Wang, T. Urisu, *Jpn.J.Appl.Phys.***41** (2002) 4390-4394

¹⁴ A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films*, (1991), 6-17 und 237-304, Academic Press, London

¹⁵ J.H. Fendler „*Membrane-mimetic approach to advanced material*“ (1994) Springer-Verlag, Berlin

¹⁶ J.H. Fendler „*Nanoparticles and nanostructured films: preparation, characterization and applications*“ (1998) Wiley-VCH, Weinheim

¹⁷ S. Hacke, D. Möbius, *Colloid Polym.Sci.* **282** (2004) 1242-1246

5. Ein-, Zwei- und Dreidimensionale Mizellaggregate

In Abschnitt 2 konnte gezeigt werden, dass oberhalb der CMC eine weitere Zugabe von Amphiphilen zur Bildung von Mizellen führt. In 2.9 wurde dann kurz angedeutet, dass sich bei hohen Konzentrationen an Amphiphilen auch die Konzentration an Mizellen soweit erhöht, dass diese anfangen zu aggregieren, die Mizellen dienen also als Bausteine übergeordneter

Phasen, sogenannten Überstrukturen oder Mesophasen.^{1, 2} Die einfachste Überstruktur bildet sich aus kugelförmigen Mizellen, wobei sich die Mizellen in einer kubischen Anordnung organisieren (L_1).

Derartige Strukturen treten bei häufig bei Tensidkonzentrationen von 40-50 Gewichtsprozent auf.³ Kubische Strukturen besitzen eine extrem hohe Viskoelastizität, sie sind optisch isotrop und manche von ihnen zeigen interessante, akustische Phänomene.^{2, 4} Sie weisen eine deutliche Fließgrenze, reagieren aber sehr elastisch auf mechanische Kräfte, und da ihre Eigenfrequenz oft im hörbaren Bereich liegt werden sie auch als Brummgele bzw. „ringing gels“ bezeichnet (vergleiche die Vorlesung Flüssigkeiten).

Neben den kubischen Strukturen aus kugelförmigen Aggregaten sind auch Strukturen bekannt, bei denen kürzere stäbchenförmige Mizellen auf kubischen Gitterplätzen angeordnet sind.

Bei einer weiteren Erhöhung der Konzentration sorgen die repulsiven Wechselwirkungen der Kopfgruppen in den Mizellen für eine Umorganisation der Mizellen, es bilden sich stäbchenförmige Mizellen.

Diese stäbchenförmigen Aggregate können sogenannte lyotrope nematische Phasen bilden (siehe Abbildung 5-2).

Diese Strukturen sind durch eine Vorzugsorientierung der Mizellhauptachse gekennzeichnet, wobei aber die Schwerpunkte der stäbchenförmigen Mizellen weitgehend ungeordnet sind.^{1,4}

Nematische Phasen zeichnen sich durch niedrige Viskositäten aus. Da sich stäbchenförmige Mizellen relativ einfach im elektrischen, magnetischen oder Strömungsfeld orientieren lassen, eignen sich diese Überstrukturen zum herstellen schaltbarer Flüssigkeiten. Im Ruhezustand bilden nematische Phasen

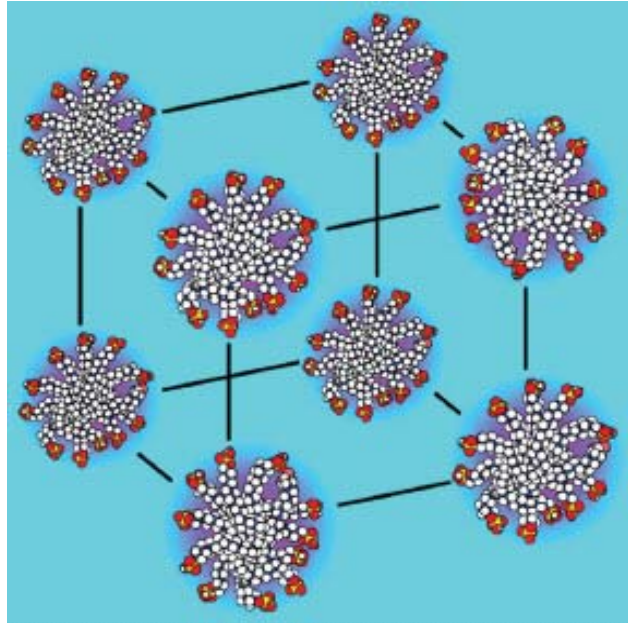


Abbildung 5-1 Idealisierte Darstellung einer kubischen Überstruktur aus kugelförmigen Mizellen (L_1). Quelle:³

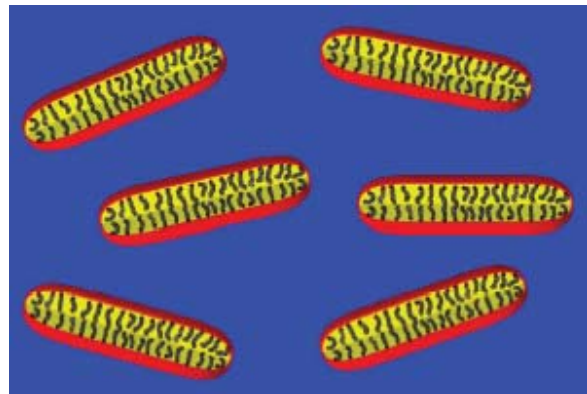


Abbildung 5-2 Lyotrope nematische Überstruktur aus stäbchenförmigen Mizellen Quelle:³

Domänenstrukturen aus, die man im Polarisationsmikroskop durch ihre charakteristische Schlierenbildung leicht beobachten kann^{4,5} (siehe Abbildung 5-3). Nematische Flüssigkristalle können noch kompliziertere Überstrukturen aufbauen, die unter dem Namen cholesterische Phasen bekannt sind.^{1,2} Diese lyotropen Strukturen bestehen aus einzelnen nematischen Schichten, die schraubenförmig, also helikal, gegeneinander verdrillt sind.⁶ Die Orientierung der scheibchen- oder stäbchenförmigen Aggregate ändert sich in jeder Schicht. Die Ganghöhe der Helix ist eine charakteristische Größe der jeweiligen Phase, und sie bestimmt auch die optischen Eigenschaften der meist intensiv gefärbten cholesterischen Flüssigkeiten.^{2,5}

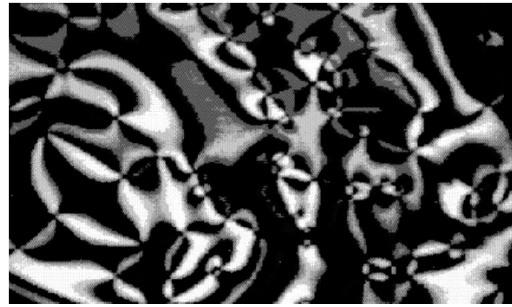


Abbildung 5-3 Textur einer nematischen Phase aufgenommen mit gekreuzten Polarisatoren
Quelle: B. Drappe, Dissertation Uni-Tübingen (2001)

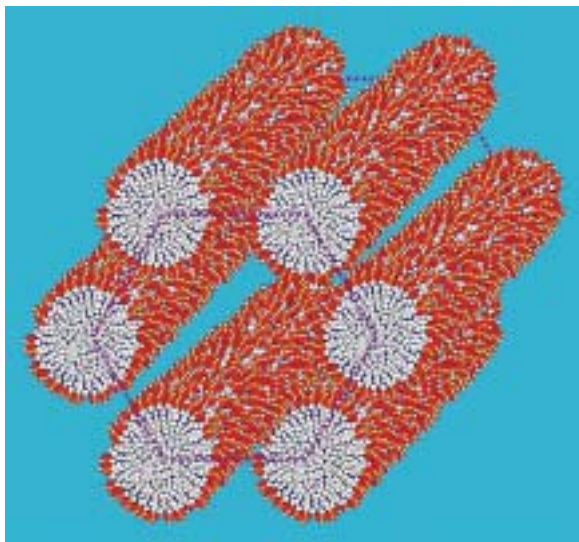


Abbildung 5-4 Hexagonale lyotrope Phase (H_1) aus stäbchenförmigen Mizellen. Quelle:³

Bei noch höheren Tensidkonzentrationen beobachtet man häufig die Ausbildung von hexagonalen Flüssigkristallen (H_1).^{2,5} Diese bestehen aus stäbchenförmigen Mizellen, deren Länge nicht genau bekannt sind. Sie ergeben sich aus den gestiegenen repulsiven Wechselwirkungen in der nematischen bzw. kubischen Phase. Diese anisometrischen Mizellen sind auf hexagonalen Gitterplätzen angeordnet¹(siehe dazu Abbildung 5-4). Diese Phasen besitzen eine ausgesprochen hohe Viskosität, und sie zeigen anisotrope physikalische Eigenschaften. Diese Phase wird auch zum Aufbau spezieller anorganischer

Materialien mit definierten Porengrößen wie dem MCM-41 genutzt.

Die Bildung von MCM-41 erfolgt nach einem Flüssigkristall-Schablonen-Mechanismus, den Kresge et al. vorschlagen:^{7,8}

- Es bilden sich aus vielen Tensidmolekülen ($C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$) in Wasser scheibenförmige Mizellen, die sich hintereinander zu langen Stangen anordnen. Diese Stäbe ordnen sich aus energetischen Gründen bei bestimmten Konzentrationen des Tensids zu hexagonalen Strukturen (1. und 2. Schritt in Abbildung 5-5). Je nach Konzentration und den gewählten Reaktionsbedingungen ordnen sich die Tensidmoleküle in verschiedenen Strukturen, so dass auf diese Weise nicht nur MCM-41, sondern auch MCM-48 oder LMU-1 hergestellt werden können.⁹
- Anorganische silikatische Verbindungen (z.B. Tetraethoxysilan, TEOS) können sich um die gebildeten hexagonalen Schablonen formen (3. Schritt in Abbildung 5-5)). Dabei lagert sich das Silikatanion an die hydrophile Gruppe des Templats, also an den Stickstoff. Durch die Zugabe von Natriumaluminat ist es möglich, ein alumosilikatisches MCM-41 zu erhalten. In diesem Stadium

der Synthese fällt ein weißer Niederschlag aus, der abfiltriert und mit Wasser gewaschen wird.

- Im letzten Reaktionsschritt, der Calzinierung, werden die Tensidmoleküle ausgebrannt. Die kondensierten Si-O-Si-Bindungen und Al-O-Si-Bindungen bleiben als Wände des MCM-41 bestehen. Das Resultat ist ein hexagonales silikatisches oder alumosilikatisches Gerüst, das gewünschte MCM-41-Material.

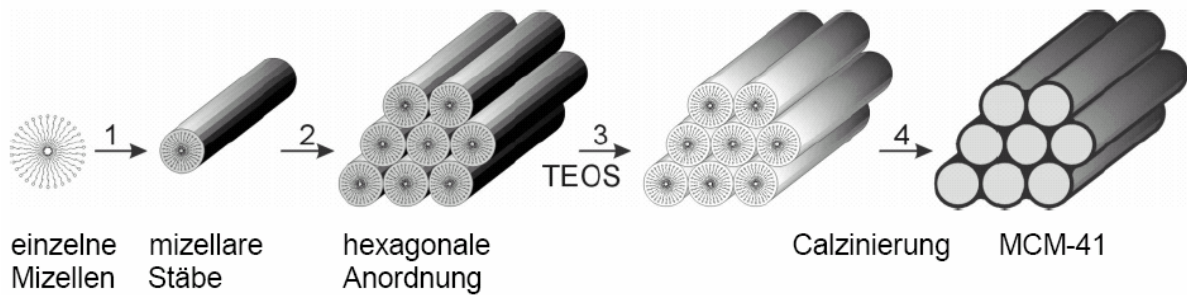


Abbildung 5-5 Vorgeschlagener Mechanismus der Synthese eines MCM-41 Zeolithen. Quelle: A. Gräser, Dissertation TU Chemnitz (2000) nach ^{7,8}

Die Kettenlänge des Tensids entscheidet über die spätere Porengröße des Materials. So ist es möglich, einheitliche Kanäle von 1,5 nm bis zu Größen von 10,0 nm zu synthetisieren. Die großporigen Silikate weisen eine Oberfläche von $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ auf.

Im Anschluss an die hexagonalen Phasen entstehen bei noch einmal höheren Tensidkonzentrationen oftmals auch lamellare Phasen (L_α).^{1,2,4} Bei zweikettigen Tensiden wie Phospholipiden können diese Strukturen auch bereits im hochverdünnten Konzentrationsbereich gebildet werden, da diese wie bereits in Abschnitt 3.5 ausführlich besprochen aufgrund ihrer optimalen Kopfgruppefläche a_0 und ihres Volumens v keine kugelförmigen Mizellen sondern Doppellagen ausbilden. Lamellare Phasen bestehen aus Tensiddoppelschichten, die durch

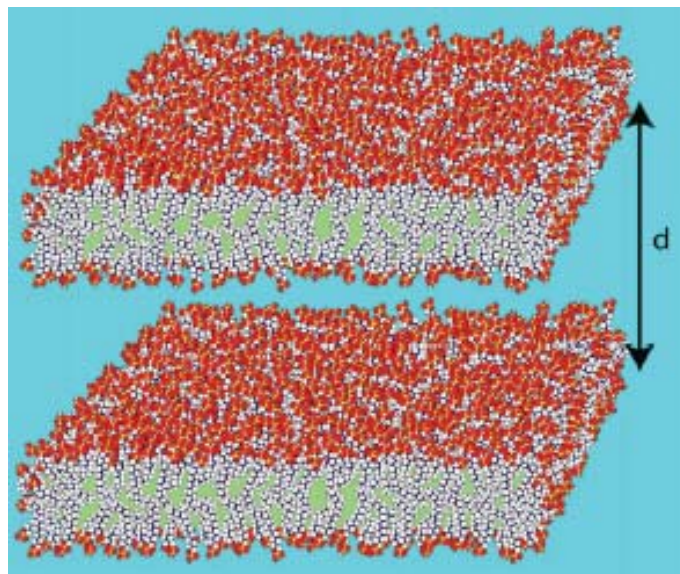


Abbildung 5-6 Lamellare Phase (L_α) aus Tensiddoppelschichten mit trennender Wasserschicht. Quelle:³

Wasserzonen voneinander getrennt sind (siehe Abbildung 5-6). Je nach Konzentration können die Abstände zwischen den einzelnen Schichten Werte zwischen 6-800 Nanometer betragen.^{1,5}

Lamellare Phasen sind auf Grund ihres eindimensionalen Ordnungszustandes meist besser fließfähig als kubische oder hexagonale Phasen, zeigen aber auch viskoelastisches Verhalten, allerdings weniger deutlich.

Lamellare Phasen sind in der Natur weit verbreitet, da die äußere Hülle lebender Zellen, die Plasmamembran, einen ähnlichen Aufbau besitzt. Lamellenartige Strukturen werden meist automatisch von Phospholipiden gebildet.^{1,2,4,5}

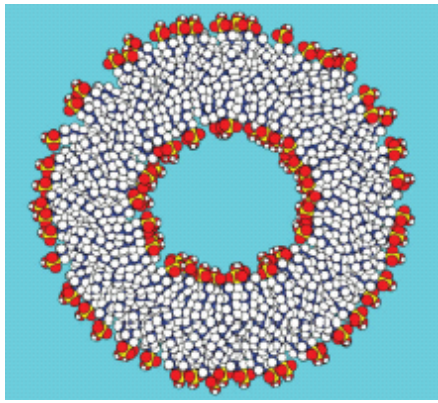


Abbildung 5-7 Unilamellares Vesikel.
Quelle:³

Beim Einwirken von Strömungskräften können sich lamellare Phasen zurückfalten, und sie bilden dann geschlossene Partikel, die man Vesikel oder Liposomen nennt.⁴ Diese speziellen Aggregate bestehen in einfachster Form aus einer Doppelschicht der grenzflächenaktiven Moleküle (siehe Abbildung 5-7). Neben Liposomen, die lediglich aus einer Doppelschicht bestehen, bilden sich häufig auch kompliziertere Aggregate, die eine ähnlich einer Zwiebel mehrere Doppelschichten enthalten. Im Inneren des Vesikels befindet sich ein mit Wasser gefüllter Raum, in dem zum Beispiel polare Stoffe konzentriert werden können. In der hydrophoben

Membran können hingegen unpolare Substanzen gespeichert werden. Da

Liposomen mit den Plasmamembranen lebender Zellen verschmelzen können (Endo- und Exocytose), lassen sich die gespeicherten Wirkstoffe definiert in Lebewesen einbringen. Derartige Vorgänge sind für die gezielte Dosierung von Medikamenten oder für zahlreiche Anwendungen im Bereich der Pharmazie und Kosmetik von großem Interesse.^{1,5,10}

Die Templierung von Vesikeln könnte in der Natur auch von großer Bedeutung beim Aufbau der Schale von mikroskopisch kleinen marinen Lebewesen wie zu Beispiel Diatomeen sein. In Experimenten konnten durch die Templierung von Vesikeln eine geordnete Aluminiumphosphatstruktur generiert werden. Die Ähnlichkeit mit den natürlichen Schalen

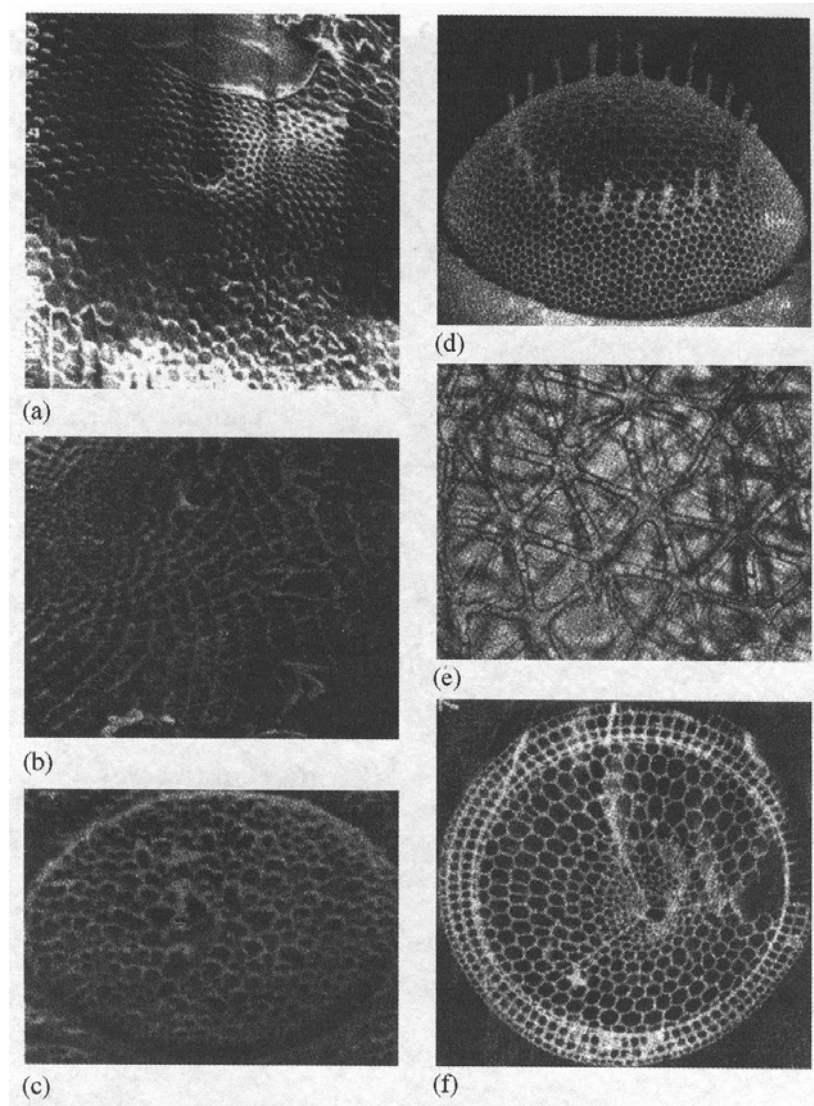


Abbildung 5-8 Aluminiumphosphatstrukturen durch Templierung von Vesikeln (a-c) und vergleichbare Schalen mariner Lebewesen. Quelle:¹¹

der marinen Kleinstlebewesen deutet auf einen vergleichbaren Aufbaumechanismus hin (siehe Abbildung 5-8).¹¹

Bei noch höheren Konzentrationen kann es zur Bildung von inversen Strukturen kommen, da die Konzentration an Wasser so gering ist, dass diese energetisch günstiger sind. Die häufigste inversen Phasen sind in Abbildung 5-9 gezeigt, etwa die inverse hexagonale Phase (H_{II}), welche

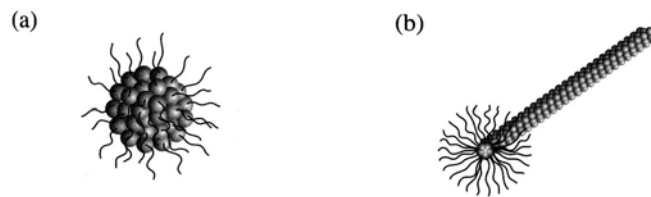


Abbildung 5-9 Inverse Aggregatstrukturen (a) sphärische Mizelle, (b) stäbchenförmige Mizelle. Quelle: I.W. Hamley „Introduction to Soft Matter“ (2000) Wiley, Chichester, GB

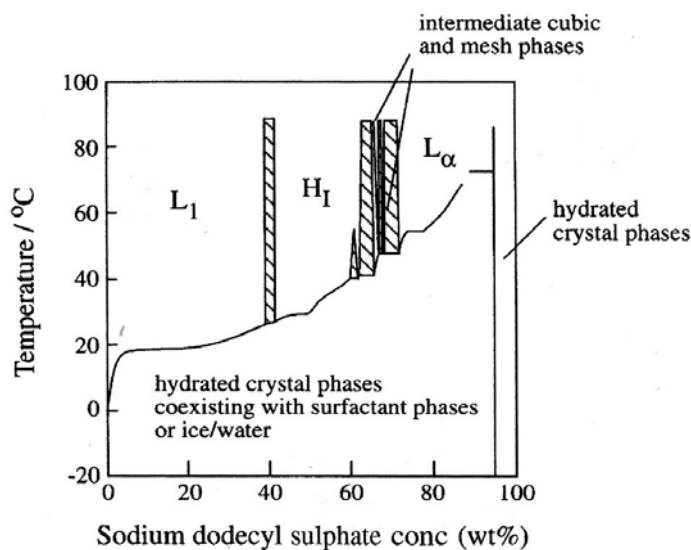


Abbildung 5-10 Phasendiagramm von Natrium Dodecylsulfat in Wasser. Quelle:¹²

die Lamellare Phase (L_{α}) übergehen.¹² In den Übergängen finden sich speziell zwischen der hexagonalen und lamellaren Phase noch weitere stabile kubische und körnige Phasen, auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll.

röhrenförmige Wasserkanäle in der amphiphilen Matrix formen, oder die inverse Mizellare kubische Phase, in der kleine Wassertropfen in der amphiphilen Matrix stabilisiert sind.

Ein typisches Phasendiagramm für das anionische Tensid Natrium Dodecylsulfat in Wasser ist in Abbildung 5-10 zu sehen. Zunächst bildet sich die kubische Phase sphärischer Mizellen (hier L_1), welcher in die hexagonale Phase der stäbchenförmigen Mizellen (hier H_I) und letztendlich in

¹ H.D. Dörfler, „Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme“ (2002) Springer Verlag, Berlin

² H. Hoffmann, W. Ulbricht, *Chem. Unserer Zeit* **29** (1995) 76-86

³ H. Rehage *Chem. Unserer Zeit* **39** (2005) 36-44

⁴ D.F. Evans, H. Wennerström, „The colloidal domain where physics, chemistry, biology and technology meet“ (1999) Wiley-VCH, New York, USA

⁵ K. Kosswig, H. Stache, „Die Tenside“ (1993) Carl Hanser Verlag, München

⁶ M. Antonietti *Nature Materials* **2** (2003) 9-10

⁷ C.T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck *Nature* **359** (1992) 710-712

⁸ J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 10834-10854

⁹ P. Behrens, A. Glaue, C. Haggmüller, G. Schechner, *Solid State Ionics* **101-103** (1997) 255-260

¹⁰ M. Antonietti, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **6** (2001) 244-248

¹¹ P. Ball „Made to Measure“ (1997) Princeton University Press, Princeton, USA

¹² P. Kékicheff, B. Cabane *Acta Cryst. B* **44** (1988) 395