

Monoschichten ionischer Amphiphile als Modelloberflächen für die Untersuchung der Polyelektrolytadsorption

Von dem Fachbereich Chemie
der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Joachim Engelking

geboren am 7. Januar 1970

in Stadthagen

2000

Referent: Priv.-Doz. Dr. H. Menzel
Korreferent: Prof. Dr. M.L. Hallensleben
Tag der mündlichen Prüfung: 02.02.2000

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Polyelektrolytadsorption an geladene Amphiphilmonoschichten an der Luft/Wasser-Grenze als Modelloberflächen untersucht. Voraussetzung für die Untersuchung des Adsorptionsvorgangs ist ein detektierbarer Unterschied in den Eigenschaften der reinen Amphiphilmonoschicht und der Monoschicht des Amphiphil/Polyelektrolyt-Komplexes. Um Kombinationen zu suchen, die diese Voraussetzung erfüllen, wurden an der Luft/Wasser-Grenze verschiedene ionische Amphiphile mit unterschiedlichen flexibelkettigen und kettensteifen Polyelektrolyten kombiniert. Hierzu wurde eine Amphiphillösung auf polyelektrolythaltiger Subphase gespreitet. Auf diese Weise werden Amphiphil/Polyelektrolyt-Komplexe erhalten, die in ihren Eigenschaften deutliche Unterschiede zur reinen Amphiphilmonoschicht aufweisen, so zum Beispiel ein verändertes Monoschichtverhalten (Verlauf der Schub-Flächen-Isothermen, Stabilität der Monoschicht). Das Verhalten der Komplexe an der Luft/Wasser-Grenze wird dabei durch die Struktur des Amphiphils und durch die Anordnung der ionischen Gruppen des Polymers an der Grenzfläche bestimmt. Untersuchungen mittels BREWSTER-Winkel-Mikroskopie zeigen, daß sich durch die Komplexbildung auch die Morphologie der Monoschichten und die BREWSTER-Reflektivität der Grenzfläche ändert. Es wurden verschiedene azobenzolhaltige Amphiphile untersucht, bei denen die Komplexbildung zu charakteristischen Änderungen der spektroskopischen Eigenschaften der Monoschicht führt. Diese Unterschiede lassen sich auf eine unterschiedliche Organisation der als Sonden fungierenden Chromophore zurückführen.

Einige Komplexe wurden auf feste Substrate zu LANGMUIR-BLODGETT-Filmen übertragen und mittels Röntgenreflektometrie und Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie im Hinblick auf ihre Struktur und Zusammensetzung untersucht. Die Ergebnisse zeigen, daß sich stöchiometrische Komplexe bilden und die Polyelektrolytketten flach an die Amphiphilmonoschicht angelagert sind.

Zur Untersuchung der Polyelektrolytadsorption wurden zwei geeignete Amphiphile ausgewählt: Dioctadecyldimethylammoniumbromid und eine azobenzolhaltige Carbonsäure. Aus diesen Amphiphilen auf reiner Wassersubphase hergestellte Monoschichten wurden komprimiert und nach der FROMHERZ-Methode mit einer polyelektrolythaltigen Subphase in Kontakt gebracht. Der Adsorptionsvorgang konnte anhand der Änderung des Oberflächendrucks, sowie mittels BREWSTER-Winkel-Mikroskopie oder UV/Vis-Spektroskopie zeitlich verfolgt werden.

Für die hier untersuchten flexibelkettigen und kettensteifen Polyelektrolyte wurde ein unterschiedliches Adsorptionsverhalten gefunden. Bei der Adsorption der flexibelkettigen Polyelektrolyte Poly(styrolsulfonat) und Carboxymethylcellulose ist eine spontane Oberflächen-druckänderung detektierbar, deren Geschwindigkeit von der Polymerkonzentration abhängt. Dabei bestimmt die Diffusion der Polyelektrolytmoleküle zur Amphiphilmonoschicht die Änderung dieser Meßgröße. Im Vergleich dazu ändert sich der Oberflächendruck bei anionischen kettensteifen Polyelektrolyten auf der Basis von Poly(p-phenylen)en erst nach einer Induktionsphase, was sich nicht mit einem rein diffusionskontrollierten Prozeß vereinbaren läßt. Vielmehr läßt sich die Kinetik wie eine zweidimensionale Kristallisation beschreiben.

Stichworte: Polyelektrolytadsorption, Amphiphil/Polyelektrolyt-Komplexe, Monoschichten an der Luft/Wasser-Grenze

Abstract

Aim of this work was the investigation of the polyelectrolyte adsorption process employing monolayers of ionic amphiphiles at the air/water interface as model surfaces. Prerequisite for this type of investigations is, that there are differences in the properties of the pure amphiphile monolayer and the amphiphile/polyelectrolyte complex. In search for combinations which fulfill this prerequisite, several ionic amphiphiles were combined with various flexible and rigid rod-like polyelectrolytes at the air/water interface. This was done by spreading an amphiphile solution on pure water and on a subphase containing the polyelectrolyte. Several amphiphile/polyelectrolyte combinations show distinct differences in monolayer behaviour compared to the pure amphiphile, e.g. shape of the pressure-area isotherms and stability of the monolayer. The behaviour of the complex monolayer is determined by the structure of the amphiphile and the arrangement of the polyelectrolyte ionic sites at the air/water interface. By means of BREWSTER angle microscopy it was demonstrated, that complex formation also results in a change of monolayer morphology and BREWSTER reflectivity of the interface. Several amphiphiles bearing azobenzene as a probe were investigated. For these amphiphiles complexation with polyelectrolytes changes the UV/Vis spectroscopical properties of the monolayer. These changes can be attributed to a different organization of the chromophores. Several complexes were transferred onto solid substrates as LANGMUIR-BLODGETT films. By means of X-ray reflectometry and X-ray photoelectron spectroscopy informations about structure and composition of the complexes were obtained. The results indicate that the complexes are stoichiometric and polyelectrolyte chains are adsorbed flat to the amphiphile monolayer.

In order to investigate the polyelectrolyte adsorption process, two suitable amphiphiles were selected: dioctadecyldimethylammonium bromide and an azobenzene bearing carboxylic acid. Monolayers prepared from these amphiphiles on a pure water surface were transferred onto a polyelectrolyte containing subphase employing the FROMHERZ technique. The adsorption process could be monitored by the change in surface pressure, by means of BREWSTER angle microscopy or UV/Vis spectroscopy.

For flexible and rigid rod-like polyelectrolytes a different adsorption behaviour was found. For polyelectrolytes with a flexible chain, like poly(styrene sulfonate) and carboxymethylcellulose, a spontaneous change of the surface pressure can be detected. The rate of this change strongly depends on the concentration of the polyelectrolyte. In this case the diffusion of the polymer molecules determines the rate of the surface pressure change. However, for rigid rod-like polyelectrolytes with a poly(p-phenylene) backbone an induction period is observed and the changes due to the complexation are delayed. This induction period is in contradiction to a typical diffusion controlled process, but the kinetics can be described as a two-dimensional crystallization.

Keywords: polyelectrolyte adsorption, amphiphile/polyelectrolyte complexes, monolayers at the air/water interface

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1996 bis Januar 2000 unter der Leitung von Priv.-Doz. Dr. Henning Menzel angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Priv.-Doz. Dr. Henning Menzel für die Überlassung des interessanten Themas, die zahllosen Diskussionen, die Unterstützung dieser Arbeit und die gewährten Freiräume.

Herrn Prof. Dr. Manfred L. Hallensleben danke ich für die Übernahme des Korreferats und für seine stete Diskussionsbereitschaft.

An dieser Stelle sei denjenigen gedankt, die durch ihre Erfahrungen, die Übernahme von Messungen, in Kooperationen oder auch sonst einen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet haben:

- Herrn Dr. Manuel Rüther danke ich für die Weitergabe von Azobenzol-Erfahrungen, sowie für Hilfestellungen und Hinweise in der frühesten Anfangsphase dieses Projekts.
- Frau Dr. Birgit Rambke danke ich für die Überlassung einiger Substanzen, die als Vorstufen für die Herstellung von Amphiphilen dienten.
- Frau Kerstin Janze sei für ihre Unterstützung durch die Übernahme zahlreicher Meßaufgaben (Isothermen, UV/Vis-Spektren und Adsorptionsexperimente) besonders herzlich gedankt.
- Für die Überlassung der anionischen Poly(p-phenylen)-Polyelektrolyte PPPS(23), PPPS(54) und PPPX, sowie für zahlreiche fruchtbare Diskussionen danke ich besonders Frau Dr. Dagmar Ulbrich und Herrn Dr. Wolfgang H. Meyer (Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz).
- Herrn Matthias Wittemann (Polymer-Institut, Universität Karlsruhe) und Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn (Universität Darmstadt) danke ich für die Überlassung des kationischen Poly(p-phenylen)-Polyelektrolyten PPPN.
- Für die Durchführung der Röntgenreflexionsmessungen danke ich Frau Dr. Dagmar Ulbrich und Herrn Michael Steiert (Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz).
- Herrn Dr. Andreas Heise (DSM, Niederlande), Frau Dr. Karin Schenk-Meuser, sowie Herrn Prof. Dr. Heinz Duschner (beide Institut für Angewandte Struktur- und Mikroanalytik im Fachbereich Medizin der Universität Mainz) möchte ich für die Untersuchung von LB-Filmen mittels XPS danken.
- Herrn Dr. Michael Maskos und Herrn Prof. Dr. Manfred Schmidt (Institut für Physikalische Chemie, Universität Mainz) danke ich für die Durchführung von MALDI-TOF-Messungen.
- Frau Beate Müller (Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz) danke ich für die Durchführung von GPC-Messungen.
- Ferner gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Mark Foster und Mitarbeitern (University of Akron, USA) für die Durchführung von Röntgenreflexionsmessungen und AFM-Aufnahmen und anregende Diskussionen. Herrn Knut Morawetz und Herrn Dr. Jürgen Reiche (Institut für Festkörperphysik, Universität Potsdam) danke ich für BAM-Untersuchungen und weitere interessante Einblicke in die Welt der dünnen Schichten. Herrn Dr. Ralf Oeser (Hahn-Meitner-Institut, Berlin) danke ich für die Untersuchungen von LB-Filmen mittels Neutronen- und Röntgenreflektometrie.
- Herrn Dr. Frank Grunfeld (Firma Nima, Coventry, England) und Herrn Dr. Dirk Hönig (Firma NFT, Göttingen) danke ich für ihre prompte Hilfe bei technischen Problemen und Fragen.
- Frau Birgit Schnitter danke ich besonders herzlich für die hervorragende Unterstützung und das Korrekturlesen.
- Frau Heike Lackmann und den Herren Martin Schnitter, Henrik Böttcher und Stefan Nuß danke ich für die gute Zusammenarbeit und für das Korrekturlesen. Frau Hildegard Kuhlmann danke ich für die Korrektur des Manuskripts.
- Allen Mitarbeitern des Instituts danke ich für das gute Arbeitsklima.
- Meinen Eltern danke ich für ihre Unterstützung im Verlauf meines Studiums.
- *Last but not least* danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung und für die zahlreichen Möglichkeiten, die sich aus der Teilnahme am Schwerpunktprogramm „Polyelektrolyte“ ergeben haben.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

Publikationen:

J. Engelking, H. Menzel „*Monolayers of complexes from amphiphiles and rigid rod-like polyelectrolytes*“, *Thin Solid Films* **327-329**, 90 (1998)

J. Engelking, D. Ulbrich, W.H. Meyer, K. Schenk-Meuser, H. Duschner, H. Menzel „*Complexes of an anionic poly(p-phenylene) polyelectrolyte and dioctadecylammonium bromide at the air-water interface*“, *Materials Science and Engineering C* **8-9**, 29 (1999)

J. Engelking, M. Wittemann, M. Rehahn, H. Menzel, „*UV/Vis-spectroscopic monitoring of the polyelectrolyte adsorption to monolayers of azobenzene amphiphiles*“, *Langmuir*, im Druck

Vorträge und Posterpräsentationen:

J. Engelking, H. Menzel „*Monolayers of complexes from amphiphiles and rigid rod-like polyelectrolytes*“, *LB8 - 8th International Conference on Organized Films*, Monterey/Kalifornien (USA), August 1997

J. Engelking, D. Ulbrich, W.H. Meyer, M. Wittemann, M. Rehahn, H. Menzel „*Complexes of poly(p-phenylene) polyelectrolytes and oppositely charged amphiphiles at the air/water interface*“, *ECOF7 - 7th European Conference on Organized Films*, Potsdam, September 1998

H. Menzel, J. Engelking, M. Schnitter: „*Complexes of polyelectrolytes and oppositely charged amphiphiles at the air/water interface - new insights and new materials*“, *37th IUPAC-Congress*, Berlin, August 1999

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 AUFGABENSTELLUNG	4
3 Grundlagen	5
3.1 Polyelektrolyte.....	5
3.1.1 Polyelektrolyte in wäßriger Lösung.....	5
3.1.2 Kettensteife Polyelektrolyte.....	6
3.2 Polyelektrolytadsorption.....	7
3.2.1 Adsorption von ungeladenen Polymeren an Oberflächen.....	7
3.2.2 Adsorption von Polyelektrolyten an geladene Oberflächen.....	9
3.2.3 Dynamische Prozesse bei der Polyelektrolytadsorption.....	11
3.3 Amphiphile.....	12
3.4 Amphiphil/Polyelektrolyt-Komplexe aus wäßrigen Lösungen.....	13
3.5 Amphiphil/Polyelektrolyt-Komplexe an der Luft/Wasser-Grenze.....	14
3.5.1 Die Luft/Wasser-Grenze.....	14
3.5.2 Polyelektrolyte an der Luft/Wasser-Grenze.....	15
3.5.3 Monoschichten schwerlöslicher Amphiphile.....	15
3.5.4 In situ-Komplexe.....	18
4 Untersuchungsmethoden	24
4.1 Untersuchung von Monoschichten an der Luft/Wasser-Grenze.....	24
4.1.1 Schub-Flächen-Isothermen.....	24
4.1.2 BREWSTER-Winkel-Mikroskopie.....	25
4.1.3 UV/Vis-Spektroskopie an Monoschichten azobenzolhaltiger Amphiphile.....	27
4.2 Untersuchung von LANGMUIR-BLODGETT-Filmen.....	31
4.2.1 LANGMUIR-BLODGETT-Filme.....	31
4.2.2 UV/Vis-Spektroskopie an LANGMUIR-BLODGETT-Filmen.....	33
4.2.3 Röntgenreflektometrie.....	33
4.2.4 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie.....	34
5 Materialien und Synthesen	37
5.1 Auswahl der Polyelektrolyte.....	37
5.2 Auswahl der Amphiphile.....	41
5.3 Synthesen.....	43
5.3.1 Synthese der einkettigen Ammoniumamphiphile.....	43
5.3.2 Synthese der zweikettigen Ammoniumamphiphile.....	43
5.3.3 Synthese der Carbonsäureamphiphile.....	45
5.3.4 Synthese des Polymers PPPS.....	45
6 Untersuchung von in situ-Komplexen	48
6.1 In situ-Komplexe mit dem Ammoniumamphiphil 6a	49
6.1.1 Monoschichtverhalten.....	49
6.1.2 BREWSTER-Winkel-Mikroskopie.....	55
6.1.3 UV/Vis-Spektroskopie an Monoschichten.....	59
6.1.4 Untersuchung von LANGMUIR-BLODGETT-Filmen.....	66
6.1.5 Zusammenfassung und Schlußfolgerungen.....	72

6.2 Variation des Amphiphils	73
6.3 <i>In situ</i> -Komplexe mit dem Carbonsäureamphiphil 15c	77
6.3.1 <i>Monoschichtverhalten</i>	77
6.3.2 <i>BREWSTER-Winkel-Mikroskopie</i>	78
6.3.3 <i>UV/Vis-Spektroskopie an Monoschichten</i>	79
6.3.4 <i>Untersuchung von LANGMUIR-BLODGETT-Filmen</i>	83
6.3.5 <i>Zusammenfassung</i>	86
6.4 <i>In situ</i> -Komplexe mit dem Ammoniumamphiphil 2	87
6.4.1 <i>Monoschichtverhalten</i>	87
6.4.2 <i>BREWSTER-Winkel-Mikroskopie</i>	93
6.4.3 <i>UV/Vis-Spektroskopie an Monoschichten</i>	94
6.4.4 <i>Untersuchung von LANGMUIR-BLODGETT-Filmen</i>	100
6.4.5 <i>Zusammenfassung</i>	106
6.5 <i>In situ</i> -Komplexe - Zusammenfassung	107
6.6 <i>In situ</i> -Komplexe - neue Perspektiven	108
7 Untersuchung der Polyelektrolytadsorption.....	111
7.1 Methoden zur Untersuchung der Polyelektrolytadsorption.....	111
7.2 Untersuchung der Oberflächendruckänderung	114
7.2.1 <i>Adsorption von flexibelkettigen Polyelektrolyten an 2-Monoschichten</i>	114
7.2.2 <i>Überprüfung des Diffusionsregimes</i>	120
7.2.3 <i>Adsorption von kettensteifen Polyelektrolyten an 2-Monoschichten</i>	125
7.2.4 <i>Ansätze zur Beschreibung der Oberflächendruckänderung</i>	128
7.3 Weitere Methoden zur Untersuchung der Polyelektrolytadsorption.....	138
7.3.1 <i>BREWSTER-Winkel-Mikroskopie</i>	138
7.3.2 <i>UV/Vis-Spektroskopie</i>	141
7.4 Zusammenfassung.....	144
7.5 Ausblick Polyelektrolytadsorption an Amphiphilmonoschichten.....	145
8 Zusammenfassung	146
9 Experimenteller Teil	148
9.1 Synthesen.....	148
9.1.1 <i>Lösungsmittel und Reagentien</i>	148
9.1.2 <i>Synthese der azobenzolhaltigen Amphiphile</i>	149
9.1.3 <i>Synthese des Polymers PPPS</i>	156
9.2 Polyelektrolyte und Amphiphil 2	160
9.3 Charakterisierung der Substanzen.....	161
9.4 Untersuchung von Monoschichten und LANGMUIR-BLODGETT-Filmen.....	162
10 Literatur.....	166
10 Anhang.....	174
A Molekültafel - Synthesen und Amphiphile.....	174
B Molekültafel - Polyelektrolyte.....	175

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole

A	Fläche
A_0	extrapolierter Platzbedarf pro Molekül (Schub-Flächen-Isothermen)
A_c	Platzbedarf pro Molekül am Kollapsdruck (Schub-Flächen-Isothermen)
$A(t)$	Adsorbierte Menge zum Zeitpunkt t
BAM	<i>BREWSTER Angle Microscopy</i> (BREWSTER-Winkel-Mikroskopie)
d	Schichtdicke
D	Dublett (NMR)
DCM	Dichlormethan
DEE	Diethylether
FAB	<i>Fast Atom Bombardement</i> (Massenspektrometrie)
FT-IR	Fouriertransform-Infrarot (Spektroskopie)
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	PLANCKSches-Wirkungsquantum
I	Intensität/Reflektivität (BREWSTER-Winkel-Mikroskopie)
<i>I</i>	Ionenstärke
k	BOLTZMANN-Konstante
<i>l</i>	Persistenzlänge
l_B	BJERRUM-Länge
l_{eff}	effektiver Ladungsabstand (am Polyelektrolyten)
l_p	Persistenzlänge für das ungeladene Polymerrückgrat
l_{el}	Persistenzlänge, elektrostatischer Anteil
LB	LANGMUIR-BLODGETT
m	medium = mittel (IR)
M	Multipllett (NMR)
M_n	Zahlenmittel der Molmasse
M_w	Gewichtsmittel der Molmasse
MALDI-TOF	<i>Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight</i> (Massenspektrometrie)
MEK	Methylethylketon
MS	Massenspektrometrie
n_i	Brechungsindex (der Komponente i)
NMR	magnetische Kernresonanz
P_n	mittlerer Polymerisationsgrad
Q	Quartett (NMR)
q	Betrag des Streuvektors (Röntgenreflektometrie)
RT	Raumtemperatur
S	Ordnungsparameter
s	<i>strong</i> = stark (IR)
S	Singulett (NMR)
t	Zeit (Kinetik)
T	Temperatur bzw. Triplett(NMR)
THF	Tetrahydrofuran
U	Umsatz
UV/Vis	<i>Ultraviolett/Visible</i> (sichtbar)
w	<i>weak</i> = schwach (IR)
x_i	Molenbruch der Komponente i

XPS	<i>X-Ray Photoelektron Spectroscopy</i> (Röntgenphotoelektronenspektroskopie)
XR	<i>X-Ray Reflectometry</i> (Röntgenreflektometrie)
z	Abstand von einer Wand
α	Ladungsdichte (am Polymer)
α_B	BREWSTER-Winkel
χ	FLORY-HUGGINS-Parameter
χ_s	Sorptionsparameter (Polymeradsorption)
χ_{sc}	kritischer Sorptionsparameter (Polymeradsorption)
Δ	Temperaturerhöhung
$\Delta\Pi$	Änderung des Oberflächendrucks
ϵ_0	elektrische Feldkonstante
ϵ_r	Dielektrizitätskonstante
γ	Oberflächenspannung
φ	Tiltwinkel des (Amphiphil-)Moleküls zur Substratebene
λ	Wellenlänge
μ	Übergangsdipolmoment
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
Π	Oberflächendruck
Π_c	Kollapsdruck
θ	Winkel
Θ	Winkel (Röntgenreflektometrie)
ρ	Dichte
σ_0	Ladungsdichte (an einer Wand)

1 Einleitung

Die Anbindung von Molekülen an Materialoberflächen ist ein universelles Prinzip zur Herstellung von maßgeschneiderten Oberflächen mit definierter Struktur und einstellbaren Eigenschaften /1/. Ein Beispiel aus diesem Bereich stellt die Adsorption von Polyelektrolyten (Polymeren mit ionischen Gruppen) an Substrate entgegengesetzter Ladung dar. Die Anbindung des Polyelektrolyten wird durch die elektrostatische Anziehung zwischen Polymer und Substrat sowie durch die Polyfunktionalität beider Komponenten bestimmt. Durch die Polyelektrolyt-anlagerung werden die Eigenschaften der Substratoberfläche verändert.

Zwei technisch relevante Anwendungsgebiete für die Polyelektrolytadsorption sind die Oberflächenbeschichtung und die Flockung /2/ (vgl. Abbildung 1). Polyelektrolytbeschichtungen werden genutzt, um elektrostatische Aufladungen unpolarer Werkstoffoberflächen zu verhindern. Dabei dient die Polyelektrolytschicht als Leitschicht. Metalloberflächen können durch die Verwendung anionischer Polyelektrolyte vor Korrosion geschützt werden. In der Medizin läßt sich die Verträglichkeit von künstlichen Organen und Implantaten durch Oberflächenmodifikation mit ionischen Biopolymeren deutlich verbessern. Handelt es sich bei dem Substrat um geladene Partikel wie Kolloide, Kristallite oder Fasern, führt die Adsorption von entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten unter bestimmten Voraussetzungen zur Verknüpfung mehrerer Partikel. Es fallen Aggregate aus (Flockung). Dieser Prozeß spielt eine wichtige Rolle in der Papierherstellung und in der Abwasseraufbereitung.

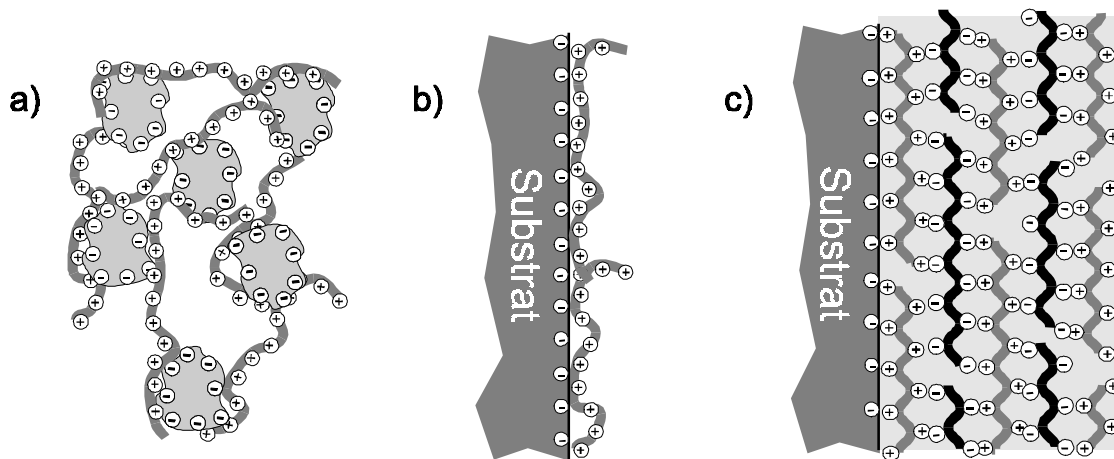


Abbildung 1: Anwendungsrelevante Beispiele für die Polyelektrolytadsorption an geladene Substrate: a) Aggregatbildung (Flockung), b) einfache Adsorbatschicht und c) Multischichten alternierend geladener Polyelektrolyte

Die Adsorption von Polyelektrolyten an geladene Substrate läßt sich zum Aufbau von geordneten Polyelektrolytmultischichten nutzen /3,4/: An geladene Substrate kann eine konsekutive Adsorption von negativ und positiv geladenen Polyelektrolyten erfolgen. Dies ist möglich, wenn bei der Anlagerung des Polyelektrolyten unter den gewählten Bedingungen jeweils eine Überkompensation der vorhandenen Ladung an der Oberfläche stattfindet. Die

Umkehr des Ladungsvorzeichens der Substratoberfläche ermöglicht die Anbindung der Folgeschicht. Es entstehen geordnete Schichtstrukturen mit definierter Dicke. Diese Methode wird bereits zum Aufbau von Trennmembranen /5/ sowie zur Herstellung von leitfähigen und elektrolumineszierenden Schichten /6/ erprobt und eingesetzt.

Der Prozeß der Anlagerung von Polyelektrolyten an feste Substrate kann z.B. über Ellipsometrie /7/ oder Oberflächen-Plasmonen-Resonanz /8/ verfolgt werden. Durch die Verwendung von Modelloberflächen, die direkt meßbar auf die Polyelektrolytanlagerung reagieren, eröffnet sich die Möglichkeit, weitere Methoden zur Untersuchung des Anlagerungsprozesses heranzuziehen. Eine Monoschicht eines geladenen Amphiphils an der Luft/Wasser-Grenze stellt eine solche Modelloberfläche dar, die ihre Eigenschaften durch die Polyelektrolytanlagerung meßbar ändert (vgl. Abbildung 2). Amphiphilmonoschichten unterscheiden sich von festen, geladenen Substraten insofern, daß die ionischen Gruppen innerhalb der Monoschicht (als Substrat) nicht fixiert sind. Die Ladungsdichte der Monoschicht ist über die den Amphiphilmolekülen zur Verfügung stehende Fläche in gewissen Grenzen einstellbar.

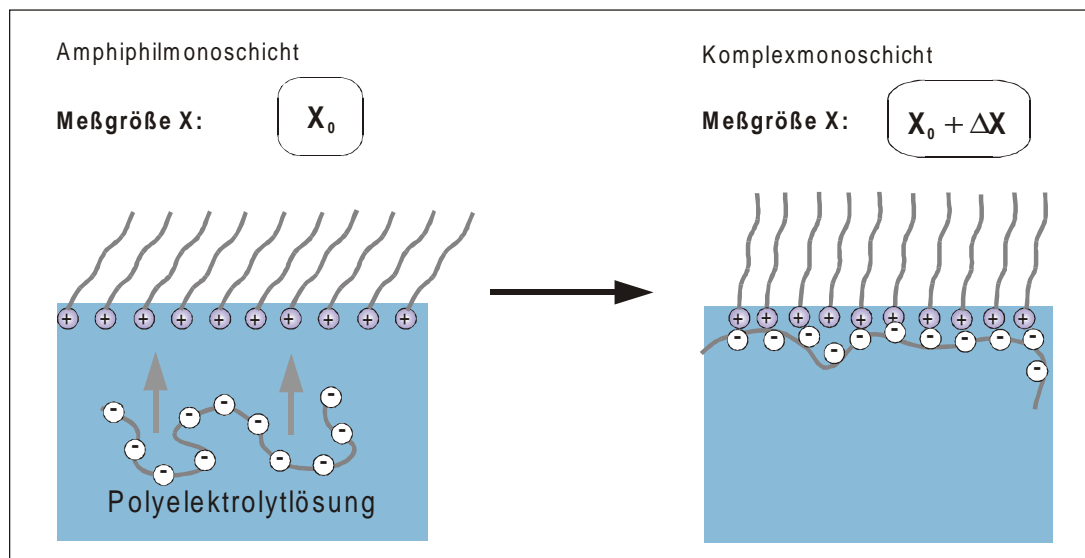


Abbildung 2: Amphiphilmonoschichten an der Luft/Wasser-Grenze als Modelloberflächen: Die Polyelektrolytanlagerung führt zur Änderung einer charakteristischen Meßgröße „X“

An der Luft/Wasser-Grenze lassen sich Komplexe aus Amphiphilen und Polyelektrolyten herstellen, indem man eine Amphiphillösung auf eine polyelektrolythaltige, wäßrige Lösung auftröpft („Spreiten“). Die Komplexbildung zwischen dem Amphiphil und dem Polyelektrolyten kann in Abhängigkeit vom untersuchten System zu signifikanten Änderungen der Monoschichteigenschaften im Vergleich zur reinen Amphiphilmonoschicht führen. So ist beispielsweise die mögliche Anordnung der Amphiphilmoleküle in diesen Komplexen unter bestimmten Voraussetzungen von der Ladungsdichte am Polyelektrolyten abhängig /9/. Enthalten die Amphiphilreste Azobenzoleinheiten als Chromophore, kann eine Veränderung der Anordnung der Amphiphilreste durch die Polymeranlagerung zu Änderungen der spektroskopischen Eigenschaften der Monoschicht führen /10/.

Komplexe lassen sich auch herstellen, indem eine komprimierte Monoschicht mit der Polyelektrolytlösung in Kontakt gebracht wird. Eine solche Vorgehensweise hat sich z.B. zur Untersuchung der Proteinadsorption an komprimierte Lipidmonoschichten etabliert /11/. Ganz analog sollte es möglich sein, komprimierte Monoschichten geladener Amphiphile zur Untersuchung der Polyelektrolytadsorption zu verwenden.

Die Betrachtung der Adsorption eines flexibelkettigen Polyelektrolyten an eine geladene Wand stellt sich sehr komplex dar. Die Polyelektrolytkonformation wird in diesem Falle von einer Reihe von Faktoren beeinflusst, wie z.B. von der Ladungsdichte am Polymer, der Polymerkonzentration und dem Salzgehalt der Lösung /12/. Ein wesentlich einfacher beschreibbares Modell stellt ein Polymer dar, dessen Konformation starr, gestreckt und unabhängig von den jeweiligen äußeren Bedingungen ist. Kettensteife Polyelektrolyte beschreiben den Grenzfall eines linearen Polyelektrolyten mit vollständig gestreckter Kette. Bei diesen Modellpolyelektrolyten sind Abstand der ionischen Gruppen und Anordnung bei der Adsorption vorgegeben.

2 Aufgabenstellung

Monoschichten ionischer Amphiphile an einer Luft/Wasser-Grenzfläche stellen geladene Oberflächen dar. Diese Modelloberflächen sollen in dieser Arbeit für die Untersuchung der Polyelektrolytadsorption verwendet werden. Notwendige Voraussetzung dafür ist, daß sich die Eigenschaften der Monoschicht des reinen Amphiphils und des resultierenden Amphiphil/Polyelektrolyt-Komplexes unterscheiden.

Um die Änderungen der Monoschichteigenschaften durch die Komplexbildung zu untersuchen, sollen Komplexe durch Spreiten einer Amphiphillösung auf einer polyelektrolythaltigen Subphase hergestellt werden. Als Methoden zur Untersuchung der Komplexe an der Luft/Wasser-Grenze dienen die Aufnahme von Schub-Flächen-Isothermen, die BREWSTER-Winkel-Mikroskopie und bei Verwendung entsprechender Amphiphile oder Polyelektrolyte auch die UV/Vis-Spektroskopie. Für weitergehende Untersuchungen zur Struktur und Zusammensetzung können die Monoschichten als LANGMUIR-BLODGETT-Filme auf feste Substrate übertragen werden.

Für die Untersuchung des Adsorptionsvorgangs werden solche Amphiphil/Polyelektrolyt-Kombinationen ausgewählt, die detektierbare Eigenschaftsänderungen erwarten lassen. Um diese Komplexe aus einer komprimierten Monoschicht herzustellen, muß diese mit einer geeigneten Methode mit einer polyelektrolythaltigen Subphase in Kontakt gebracht werden. Eine bestimmte Eigenschaft kann dann als Funktion der Zeit verfolgt werden. Um die bei der Polyelektrolytadsorption ablaufenden Prozesse zu verstehen, soll eine Beurteilung der detektierten Eigenschaftsänderungen erfolgen.

Zur Untersuchung des spezifischen Einflusses der Polymerarchitektur auf die Eigenschaften des Komplexes und auf den eigentlichen Anlagerungsvorgang sollen kettensteife Polyelektrolyte mit flexibelkettigen Polymeren verglichen werden. Konformativ starre Polyelektrolyte dienen dabei als Modelle für Polymere mit einer ideal gestreckten Konformation und definiertem Ladungsabstand. Diese Polymere sind insbesondere deshalb interessant, da sich eine dichte Belegung nur dann ausbilden kann, wenn sich die Polymere parallel zueinander anordnen. Im Gegensatz dazu ist bei flexibelkettigen Polyelektrolyten die Anordnung der ionischen Gruppen des Polymers in der Monoschicht nicht vorgegeben. Daher sind Unterschiede im Anlagerungsverhalten von flexibelkettigen und kettensteifen Polyelektrolyten zu erwarten.

3 Grundlagen

3.1 Polyelektrolyte

Polyelektrolyte sind Polymere, die kovalent gebundene anionische oder kationische Gruppen tragen. Niedermolekulare Gegenionen gleichen die Ladung aus /2/. Zu den wichtigen Einsatzgebieten dieser Polymere zählt z.B. die Abwasseraufbereitung, in der es gilt, Partikel oder Schwermetalle durch Koagulation leichter abzutrennen. In der Papierherstellung sorgen kationische Polyelektrolyte für den Zusammenhalt der verwendeten Füllmaterialien. Zur Klasse der Polyelektrolyte zählen auch chemisch vernetzte Systeme wie Ionentauscherharze, aber auch zahlreiche natürlich vorkommende Polymere, die aufgrund ihrer gelbildenden Eigenschaften als Verdickungsmittel im Lebensmittelbereich Verwendung finden. Die hohe Quellbarkeit von Polyelektrolytnetzwerken („Superabsorber“) wird u.a. in Babywindeln ausgenutzt. In den folgenden Abschnitten soll es ausschließlich um die Eigenschaften und das Verhalten von linearen Polyelektrolyten gehen.

3.1.1 Polyelektrolyte in wässriger Lösung

Im einfachsten Fall sind Polyelektrolyte lineare Homopolymere, die in jeder Wiederholungseinheit die gleiche ionische Gruppe tragen. Starke Polyelektrolyte besitzen gut dissoziierte Gruppen wie Sulfonsäuregruppen oder quartäre Ammoniumgruppen, die in wässrigen Lösungen vollständig dissoziiert vorliegen. Dagegen spricht man bei Polyelektrolyten mit schwach dissoziierenden Gruppen, wie Carbonsäuregruppen, von schwachen Polyelektrolyten.

Die Konformation eines flexibelkettigen Polyelektrolyten in wässriger Lösung wird vom Dissoziationsgrad der ionischen Gruppen am Polymer, von der Polymerkonzentration und dem Salzgehalt der Lösung bestimmt /2/. Liegen die ionischen Gruppen des Polymers nicht oder gering dissoziiert vor, so besitzt das Polymer eine kompakte Knäuelgestalt. Mit steigendem Dissoziationsgrad kommt es zu einer Abstoßung gleichnamiger Ladungen entlang der Kette. Das Knäuel weitet sich auf, so daß die Polymerkette bevorzugt eine gestreckte, wurmartige Konformation einnimmt /13/.

Zur theoretischen Beschreibung der Konformation eines Polyelektrolyten kann die Persistenzlänge l herangezogen werden, die sich zum einen aus der Persistenzlänge des ungeladenen Polymerrückgrats l_p , zum anderen aus einer elektrostatischen Komponente l_{el} zusammensetzt /14,15/:

$$l = l_p + l_{el} \qquad \text{Gleichung 1}$$

Dabei gilt:

$$l_{el} = \frac{l_B}{4} \cdot \left(\frac{\delta}{l_{eff}} \right)^2 \quad \text{Gleichung 2} \quad \text{und} \quad l_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 kT} \quad \text{Gleichung 3}$$

mit l_{eff} = effektiver Ladungsabstand zwischen zwei benachbarten ionischen Gruppen am Polyelektrolyten
 l_B = BJERRUM-Länge δ = DEBYE-Länge
 ϵ_0 = elektrische Feldkonstante ϵ_r = relative Dielektrizitätskonstante
 e = Elementarladung k = BOLTZMANN-Konstante
 T = absolute Temperatur

Der effektive Ladungsabstand l_{eff} zweier benachbarter ionischer Gruppen am Polymer wird bei linearen Polymeren, die in jeder Wiederholungseinheit eine dissoziierte ionische Gruppe tragen, durch die Länge der Wiederholungseinheit definiert. Die BJERRUM-Länge ist derjenige Abstand zweier Ladungen, bei dem die COULOMB-Wechselwirkung gerade den Wert kT erreicht. Die DEBYE-Länge δ berücksichtigt die Abschirmung der Ladungen durch niedermolekulare Elektrolyte in der Lösung durch die Ionenstärke I :

$$\delta = \sqrt{\frac{\epsilon_r\epsilon_0 kT}{2e^2 I}} \quad \text{Gleichung 4}$$

Aus den obigen Beziehungen ergibt sich für den elektrostatischen Anteil der Persistenzlänge des Polyelektrolyten $l_{el} \sim 1/(I \cdot l_{eff}^2)$. Das bedeutet, daß für niedrige Ionenkonzentrationen und kleine Abstände der ionischen Gruppen die Persistenzlänge durch die elektrostatische Abstoßung bestimmt wird. Das Polymerknäuel ist stark aufgeweitet. Dagegen ist l_{el} sehr klein für Lösungen mit hoher Ionenstärke und großen Abständen l_{eff} zwischen den Ladungen am Polymer. Die Zugabe niedermolekularer Salze zur Polyelektrolytlösung bewirkt eine Abschirmung der ionischen Gruppen. Bei hohem Elektrolytgehalt verhält sich ein Polyelektrolyt daher wie ein ungeladenes Polymer und liegt als kompaktes Knäuel vor.

3.1.2 Kettensteife Polyelektrolyte

Den Grenzfall eines gestreckten, linearen Polyelektrolyten stellen kettensteife Polyelektrolyte dar. Bei diesen Polymeren ist der Beitrag des Polymerrückgrats l_p zur Persistenzlänge bestimmend ($l_p \gg l_{el}$). Die Konformation des Polyelektrolyten ist im Idealfall unabhängig von der Ionenstärke der Lösung, so daß diese Polymere als Modellpolymere herangezogen werden können. Die Anordnung der geladenen Gruppen am Polymer ist weitgehend fixiert und kann nur noch, wie z.B. im Falle von Poly(p-phenylen)en, durch Rotation der Wiederholungseinheiten in geringem Maße variieren. Im Gegensatz zu flexibelkettigen Polyelektrolyten besteht bei kettensteifen Polyelektrolyten keine Möglichkeit der intrakatenaren Wechselwirkung. Strukturelle, konformative Starrheit von Polymeren kann auf verschiedenen Prinzipien beruhen:

Kettensteifigkeit durch Ausbildung von Wasserstoffbrücken:

Dieses Merkmal findet sich bei ionischen Biopolymeren, wie Polysacchariden (Carrageenan, Cellulosederivate), DNA und Polypeptiden (Poly(L-glutaminsäure), Poly(L-lysin)). Typisch ist hierbei eine Ausbildung von helikalen Überstrukturen unter bestimmten Bedingungen. Aufgrund

der geringen Bindungsenergie der Wasserstoffbrücken sind die starren Ketten lediglich stabil bei niedriger Ionenkonzentration oder niedrigen Temperaturen /16/. Für schwache Polyelektrolyte, wie Poly(L-glutaminsäure), hat der pH-Wert einen direkten Einfluß auf die Stabilität der helikalen Überstrukturen. Bei hohem pH-Wert wird aufgrund der vollständigen Dissoziation der ionischen Gruppen die helikale Struktur zerstört, und der Polyelektrolyt nimmt eine Knäuelkonformation ein /17/.

Kettensteifigkeit durch sterisch anspruchsvolle Substituenten oder Wiederholungseinheiten:

Beispiele für dieses Prinzip stellen z.B. Poly(phthalocyaninosiloxan)e /18/ dar, aber auch Polymere mit flexiblem Polymerrückgrat, deren Wiederholungseinheiten räumlich anspruchsvolle (z.B. dendritische) Reste enthalten /19/.

Kettensteifigkeit durch konformativ starre Wiederholungseinheiten:

Vertreter dieser Gruppe sind Polymere, deren Polymerrückgrat aus p-Phenylene- oder Ethyleneneinheiten als Wiederholungseinheiten aufgebaut ist, wie z.B. Poly(p-phenylene), Poly(p-phenylene-ethinylene). In jüngster Zeit wurden zahlreiche Polyelektrolyte auf der Basis von Poly(p-phenylene) dargestellt und untersucht, die ionische Gruppen entweder über Spacer /20-22 / oder direkt am Polymerrückgrat /23/ angebunden enthalten.

3.2 Polyelektrolytadsorption

Die Adsorption von Polyelektrolyten ist von einer Reihe von Parametern abhängig. Um die Polyelektrolytadsorption zu verstehen, muß man sich zunächst dem allgemeinen Fall der Adsorption von ungeladenen Polymeren widmen.

3.2.1 Adsorption von ungeladenen Polymeren an Oberflächen

An Festkörperoberflächen, die in Kontakt mit einer Polymerlösung stehen, kommt es zu Wechselwirkungen zwischen Polymer und Oberfläche /12/. Ein Maß für die Wechselwirkungsenergie der Polymersegmente mit der Oberfläche ist der Sorptionsparameter χ_s . Gleichzeitig finden Wechselwirkungen zwischen den Polymersegmenten und dem Lösungsmittel statt, die über den FLORY-HUGGINS-Parameter χ für die Solvationsenergie beschrieben werden. Damit aus thermodynamischer Sicht eine Adsorption stattfinden kann, muß χ_s einen kritischen Wert χ_{sc} überschreiten, bei dem sowohl die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel χ als auch der entropische Verlust durch die Anlagerung kompensiert werden. Im Vergleich zur Adsorption niedermolekularer Moleküle addieren sich für Polymere die Wechselwirkungsenergien für die Adsorption der Polymersegmente an die Oberfläche, so daß die Anbindung kooperativ und dadurch stark ist /24/.

Zur theoretischen Beschreibung des Gleichgewichtszustands für die Adsorption von Polymeren und zur Berechnung der Verteilung der Polymersegmente und Lösungsmittelmoleküle in der Nähe der Wand, können Gittermodelle herangezogen werden /12,25/. Solche Gitter sind aus gleichartigen Schichten mit einer bestimmten Anzahl von Gitterplätzen aufgebaut. Ein Gitterplatz kann von einem Polymersegment oder einem Lösungsmittelmolekül besetzt sein. Der

Abstand der Positionen entspricht dabei dem mittleren Durchmesser der Teilchen. In die Kalkulation der Segmentverteilung durch Minimierung der freien Energie fließen Parameter wie die Konturlänge des Polymers, die Wechselwirkungsenergie der Segmente mit der Oberfläche und die Solvatationsenergie ein.

Die Adsorption führt zu einer Änderung der Konformation des Polymers: Das Polymer ist zu einem großen Anteil in langgestreckten Zügen (engl. *trains*) direkt an die Oberfläche angebunden. Daneben liegen in einem größerem Abstand z von der Oberfläche Schlaufen (*loops*) und freie Kettenenden (*tails*) vor, veranschaulicht in Abbildung 3.

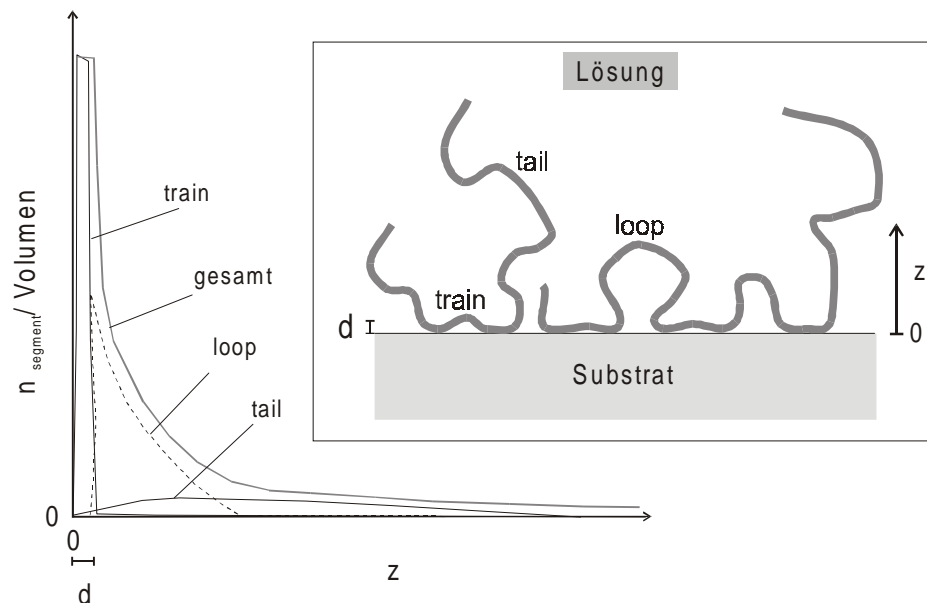


Abbildung 3: Konformation eines flexibelkettigen, an eine Oberfläche adsorbierten Polymers und Segmentdichte ($n_{\text{segment}}/\text{Volumen}$) als Funktion des Abstands z von der Wand (schematisch nach /12/)

Kettensteife Polymere

Einen Spezialfall stellt die Adsorption kettensteifer Polymere an planare Oberflächen dar. Anders als bei flexibelkettigen Polymeren ändert sich die Konformation bei der Adsorption nicht. Prinzipiell bestehen für adsorbierte Stäbchen die Grenzfälle einer parallelen und senkrechten Orientierung zur Substratoberfläche. Die Orientierung der stäbchenförmigen Polymere wird dabei von der Oberflächenbedeckung und der Wechselwirkung zwischen der Oberfläche und den Molekülen bestimmt. Aus Modellrechnungen von MATSUYAMA et al. /26/ geht hervor, daß bei schwacher Wechselwirkung zwischen stäbchenförmigen Molekülen und Substrat Molekülorientierungen parallel und senkrecht zur Oberfläche vorliegen können. Bei starker Wechselwirkung mit dem Substrat liegen die Moleküle vorzugsweise parallel zur Grenzfläche. Oberhalb bestimmter Konzentrationen an der Grenzfläche sind die Polymerketten parallel zueinander orientiert (anisotrope Orientierung innerhalb diskreter Bereiche). Eine solche parallele Anordnung konnte für die Adsorption von kettensteifen Polymeren unter bestimmten experimentellen Bedingungen tatsächlich nachgewiesen werden /19,27/.

Geladene Oberflächen

Im Vergleich zur Polymeradsorption an eine ungeladene Oberfläche ändert sich die Situation, wenn die Oberfläche geladen ist. Da das Gesamtsystem (Wand und Lösung) elektrisch neutral sein muß, werden die Wandladungen durch niedermolekulare Gegenionen neutralisiert. Es kommt zur Anreicherung von Gegenionen in direkter Grenzflächennähe und zur Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht /12,28/. Für die Adsorption von ungeladenen Polymeren hat die Gegenionencondensation zur Folge, daß die Gegenionen mit den Segmenten des Polymers um die freien Plätze direkt an der Grenzfläche konkurrieren und somit einer Polymeradsorption entgegenwirken. Dieser Konkurrenzeffekt wird umso stärker, je höher die Ladungsdichte am Substrat ist¹.

3.2.2 Adsorption von Polyelektrolyten an geladene Oberflächen

An einer geladenen Oberfläche, die in Kontakt mit einer Polyelektrolytlösung steht, kommt es zu COULOMB-Wechselwirkungen zwischen Polyelektrolyt und Oberfläche. Diese Wechselwirkungen bestimmen neben der Affinität des Polyelektrolyten zur Oberfläche (Sorptionsparameter χ_s , dieser Parameter bezieht sich auf die nicht-elektrostatischen Wechselwirkungen) das Adsorptionsverhalten des Polyelektrolyten. Die Anwesenheit von niedermolekularen Elektrolyten hat einen entscheidenden Einfluß auf die Gesamtsituation: Eine hohe Ionenstärke bewirkt eine Abschirmung der Ladungen an der Oberfläche und am Polyelektrolyten. Zudem wird, wie in Abschnitt 3.1.1 gezeigt, die Konformation von flexibelkettigen Polyelektrolyten in der Lösung durch die Ionenkonzentration beeinflusst. Im folgenden soll der Einfluß der Salzkonzentration, der Ladungsdichte α des Polymers und des Sorptionsparameters χ_s auf den Gleichgewichtszustand bei der Polyelektrolytadsorption an eine geladene Oberfläche verdeutlicht werden /12/ (vgl. Abbildung 4, S. 10):

Ist die Affinität des ungeladenen Polymers zur Oberfläche sehr klein (χ_s nahe 0), so liegt eine reine Elektrosorption vor. Das hat zur Folge, daß bei geringer Ladungsdichte am Polyelektrolyten mehr Polymer adsorbiert wird als bei hoher Ladungsdichte. Abbildung 4 (S. 10), links, verdeutlicht die Situation für adsorbierte Polyelektrolyte unterschiedlicher Ladungsdichte bei $\chi_s > \chi_{sc}$.

Eine hohe Salzkonzentration schirmt die Ladungen am Polymer und an der Oberfläche ab. Somit tritt die Elektrostatik bei der Polyelektrolytadsorption in den Hintergrund. Mit zunehmender Salzkonzentration konkurrieren Polymersegmente und die entgegengesetzt zur Wandladung geladenen Ionen. Bei sehr hohen Salzkonzentrationen kann eine Polyelektrolytadsorption bei $\chi_s < \chi_{sc}$ sogar vollständig unterdrückt sein. Weist das Polymer dagegen eine hohe Affinität zur Oberfläche auf ($\chi_s > \chi_{sc}$), so findet auch bei hohen Ionenstärken eine Polymeradsorption statt.

¹ Neben einer Anreicherung von Gegenionen an der geladenen Oberfläche bzw. in direkter Grenzflächennähe kommt es zu einer Verarmung von Ionen, die das gleiche Ladungsvorzeichen besitzen wie die Wand. Die Ionenkonzentration in Wandnähe besitzt damit einen direkten Einfluß auf den pH-Wert an der Grenzfläche: An einer positiv geladenen Oberfläche ist der pH-Wert höher als in der Lösung, an einer negativ geladenen Oberfläche entsprechend niedriger /29/.

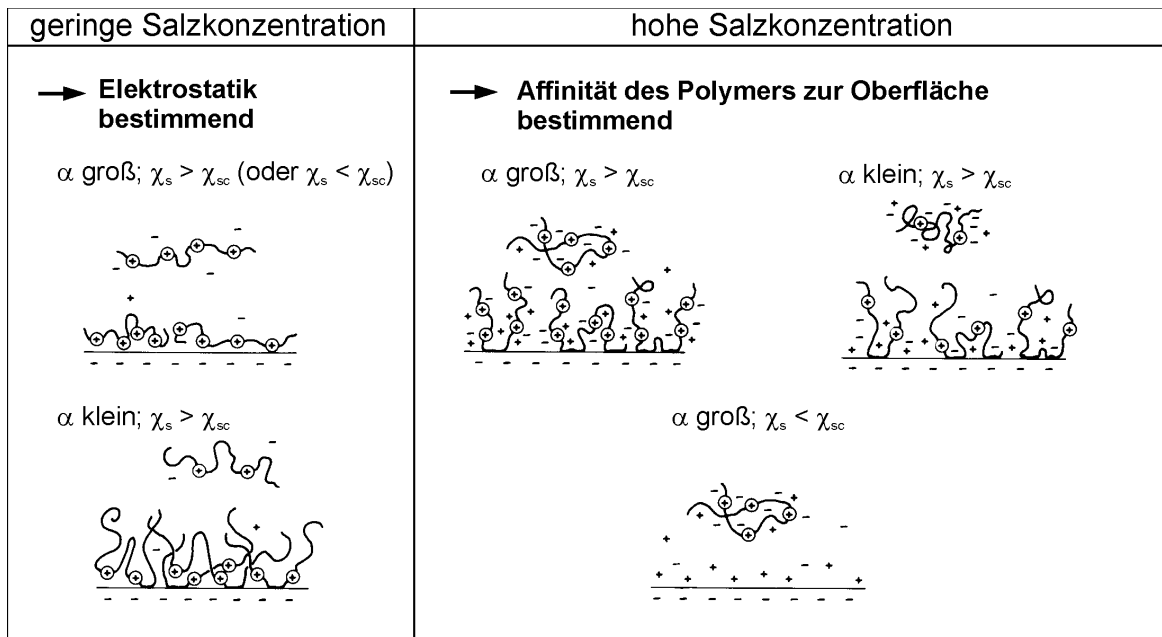


Abbildung 4: Adsorption eines Polyelektrolyten an eine entgegengesetzt geladene Wand: Einfluß von Salzkonzentration, Ladungsdichte α des Polyelektrolyten und Sorptionsparameter χ_s auf Menge und Konformation des adsorbierten Polyelektrolyten, Gleichgewichtszustand (nach /12/)

Bei der Adsorption eines schwachen Polyelektrolyten, wie z.B. Poly(acrylsäure), ist der Dissoziationsgrad der ionischen Gruppen, sowie Menge und Konformationsanteile des adsorbierten Polymers vom pH-Wert der Lösung abhängig /30-32/. Die Zusammenhänge zwischen der Ladungsdichte der Wand, dem pH-Wert und der adsorbierten Polymermenge sind für die Adsorption einer schwachen Poly(säure) ($pK_a = 5$) in Abbildung 5 (S. 11), links, veranschaulicht.

Für den Fall, daß die Oberfläche ungeladen ist (Ladungsdichte $\sigma_0 = 0$), ist bei niedrigem pH die adsorbierte Menge groß, wenn auch das Polymer ungeladen ist. Bei hohem pH-Wert liegen die Carbonsäuregruppen vollständig dissoziiert vor. Einer Anreicherung des Polymers an der Wand steht daher die elektrostatische Abstoßung zwischen gleichartig geladenen Segmenten des Polymers entgegen. Der Übergang liegt dabei im Bereich $pH = pK_a$.

Trägt die Oberfläche eine positive Ladung, konkurrieren die niedermolekularen Gegenionen mit den Polymersegmenten um die wandnahen Plätze. Dies führt dazu, daß bei niedrigem pH-Wert etwas weniger Polymer adsorbiert als bei gleichen Bedingungen bei ungeladener Oberfläche. Der Effekt wird mit zunehmender Ladungsdichte der Wand stärker. Bei hohem pH-Wert nimmt die elektrostatische Anziehung zwischen Wand und Polymersegmenten zu. Da es jedoch mit zunehmender Dissoziation zur Abstoßung zwischen gleichartig geladenen Segmenten kommt, ist die adsorbierte Polymermenge geringer als bei niedrigem pH-Wert. Die Balance zwischen der Konkurrenz ungeladener Segmente mit niedermolekularen Gegenionen bei niedrigem pH-Wert und starker COULOMB-Wechselwirkung bei hohem pH-Wert führt zu einem Maximum der adsorbierten Polymermenge bei einem pH-Wert unterhalb des pK_a der Säuregruppen.

Der Einfluß des pH-Werts auf die Konformationsanteile der adsorbierten Polymerketten bei konstanter Ladungsdichte an der Wand ($\sigma_0 = 0,5 \text{ C/m}^2$) ist in Abbildung 5 (S. 11), rechts, veranschaulicht. Bei niedrigem pH-Wert überwiegen *loop*- und *train*-Anteile. Bei hohem pH-Wert liegen die Polymersegmente überwiegend in *train*-Konfiguration vor. Ein vollständig dissoziierter Polyelektrolyt mit hoher Ladungsdichte liegt im wesentlichen flach an der Oberfläche an. Diese Resultate entsprechen den bereits geschilderten Zusammenhängen für die Polyelektrolytadsorption bei niedriger Salzkonzentration (vgl. Abbildung 4, S. 10, links).

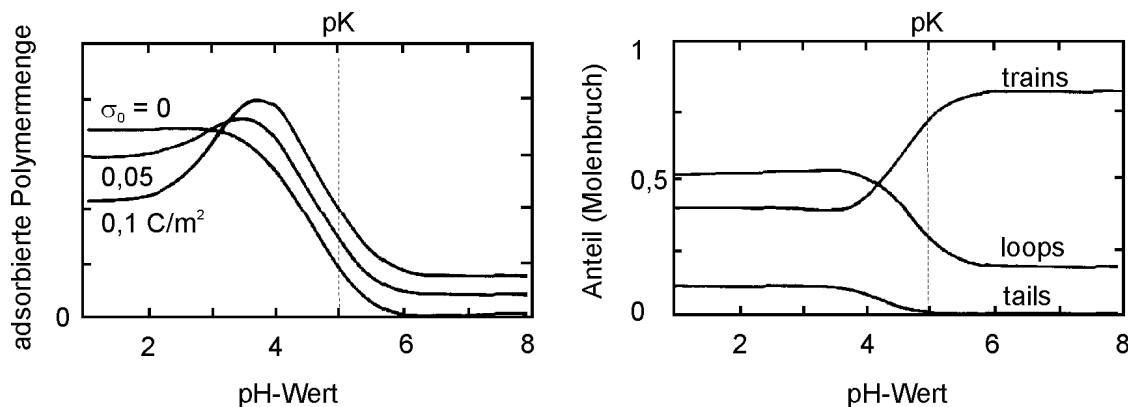


Abbildung 5: Adsorption einer schwachen Poly(säure) (pK_a 5) in Abhängigkeit vom pH-Wert nach /33/: Adsorbierte Polymermenge als Funktion des pH-Werts für unterschiedliche Oberflächenladungsdichten σ_0 (links); Anteile des adsorbierten Polymers in *train*-, *loop*-, *tail*-Konformation in Abhängigkeit vom pH-Wert für eine Oberfläche mit der Ladungsdichte $0,5 \text{ C/m}^2$ (rechts); Parameter s. /33/

3.2.3 Dynamische Prozesse bei der Polyelektrolytadsorption

In den vorangegangenen Abschnitten wurde der Gleichgewichtszustand der Polyelektrolytadsorption für unterschiedliche Systeme und Bedingungen betrachtet. Prozesse, die den zeitlichen Verlauf der Polymeranlagerung bestimmen und dynamische Vorgänge an der Oberfläche sind:

- **Diffusion der Polymermoleküle**

Vor der Anlagerung muß ein Polymermolekül zunächst aus der Lösung zur Substratoberfläche diffundieren. Die Anlagerung des Polyelektrolyten aus verdünnten Lösungen ist bis zu einem bestimmten Bedeckungsgrad diffusionskontrolliert. Der Diffusionskoeffizient für Polymere ist klein und liegt typischerweise zwischen 10^{-13} und $10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ /34/. Unter dem Diffusionsregime nimmt die adsorbierte Menge proportional mit der Quadratwurzel der Zeit zu /7/ (vgl. hierzu auch Abschnitt 7.2.2, S. 120ff). Ist ein bestimmter Bedeckungsgrad erreicht, versperert das bereits adsorbierte Polymer mehr und mehr die Oberfläche, so daß eine weitere Adsorption nicht mehr allein diffusionskontrolliert ist und deutlich langsamer erfolgt /12/.

² Nach EINSTEIN läßt sich der Diffusionskoeffizient D näherungsweise über den hydrodynamischen Durchmesser d des Polymers und die Viskosität η des Mediums abschätzen: $D = kT/(3\pi\eta d)$ /35/.

- ***Konformationsänderungen und Relaxation flexibelkettiger Polyelektrolyte***

Die Konformation des angelagerten Polyelektrolyten ist veränderlich. Für die Adsorption eines kationischen Poly(acrylamid)s an eine anionisch modifizierte Cellulose finden WÅGBERG et al., daß in der Anfangsphase der Adsorption die Zunahme der adsorbierten Polymermenge schneller ist als die Ladungskompensation an der Substratoberfläche /36/. Man schließt daraus, daß das Polymer zunächst in einer ausgedehnteren Konformation adsorbiert ist, bevor es in eine Konformation übergeht, in der es flach angelagert ist (Relaxation) und die Oberflächenladungen des Substrats neutralisiert. Untersuchungen an weiteren Systemen deuten darauf hin, daß die Relaxation des adsorbierten Polymers sehr langsam abläuft. In diesen Fällen kann von einem metastabilen („eingefrorenen“) Zustand der adsorbierten Polymerketten gesprochen werden /37,38/.

- ***Platzwechselfvorgänge und Austauschprozesse***

Durch Verdünnen der Lösung lassen sich adsorbierte Polyelektrolyte nicht ablösen. Unter bestimmten Bedingungen läßt sich jedoch der Austausch mit Polyelektrolyten aus der Lösung nachweisen. Polymere niedrigen Molekulargewichts adsorbieren schneller als höhermolekulare Polymere, können aber bei hohen Ionenstärken durch hochmolekulare Polymere verdrängt werden /24,39/.

Flexibelkettige Polymere ändern ihre Konformation bei der Anlagerung, um eine thermodynamisch günstige Konformation mit minimaler freier Energie zu finden. Dieses Verhalten hat Konsequenzen für die weitere Anlagerung, da, je nach Konformation und Anordnung der Segmente der zunächst angelagerten Polymermoleküle an der Oberfläche, die Adsorption weiterer Polymermoleküle erschwert wird. Für kettensteife Polyelektrolyte gewinnt der Aspekt der möglichen Anordnungen besondere Bedeutung. Zu Beginn der Adsorption können sich die Polymermoleküle isotrop an die Oberfläche anlagern. Wird eine bestimmte Belegungsdichte erreicht, müssen sich die adsorbierten Moleküle umordnen, bevor eine weitere Anlagerung erfolgen kann /26/. Die starke elektrostatische Wechselwirkung zwischen geladener Wand und Polyelektrolyt sollte eine derartige Umordnung erschweren.

3.3 Amphiphile

Amphiphile³ sind Substanzen, die über eine oder mehrere polare Gruppen und über einen oder mehrere hydrophobe Reste verfügen (vgl. Abbildung 6, S. 13). Entscheidendes Merkmal von Amphiphilen ist die räumliche Trennung der hydrophilen von den hydrophoben Anteilen. Die

³ Substanzen, die wie in Abbildung 6 (S. 13) gezeigt, aus Kopfgruppen und hydrophobem Rest aufgebaut sind, werden als Amphiphile, Tenside oder Lipide bezeichnet. Der (Ober-)Begriff „Amphiphil“ (aus dem griechischen „beides liebend“) ist nicht auf derartige Strukturen beschränkt, sondern kann beispielsweise auch auf Polymere angewendet werden. Die Begriffe „Tensid“ und „Lipid“ sind dagegen einem speziellen Aufbau aus Kopfgruppe(n) und hydrophobem Rest zuzuordnen. Von diesen beiden Begriffen ist wiederum der Begriff „Lipid“ der speziellere, auf biologische oder ähnliche aufgebaute Substanzen bezogen. Als Tenside werden meist Substanzen bezeichnet, die in Wasser löslich sind (z.B. Seifen) und die Oberflächeneigenschaften des Wassers ändern können. In dieser Arbeit wird, wenn weder exakt der eine, noch exakt der andere Spezialfall gemeint ist, der allgemeine Oberbegriff „Amphiphil“ verwendet (zur Begriffsdefinition vgl. auch /122/).

Balance aus hydrophilen und hydrophoben Wechselwirkungen ist für die in dieser Stoffklasse anzutreffende Selbstorganisation zu Aggregaten verantwortlich /40/. Einige häufige Aggregatstrukturen in wässrigen Systemen sind in Abbildung 6 dargestellt.

Die Tendenz zur Ausbildung bestimmter Aggregatstrukturen wird im wesentlichen über das geometrische Verhältnis zwischen polarer Kopfgruppe und hydrophobem Rest bestimmt /41,42/. In der Regel bilden einkettige Amphiphile Mizellen. Zweikettige Amphiphile, wie z.B. die in biologischen Zellmembranen vorkommenden Phospholipide, bilden Doppelschichten und Vesikel aus /43,44/. In wässrigen Systemen stehen gelöste Teilchen und Aggregate miteinander im Gleichgewicht.

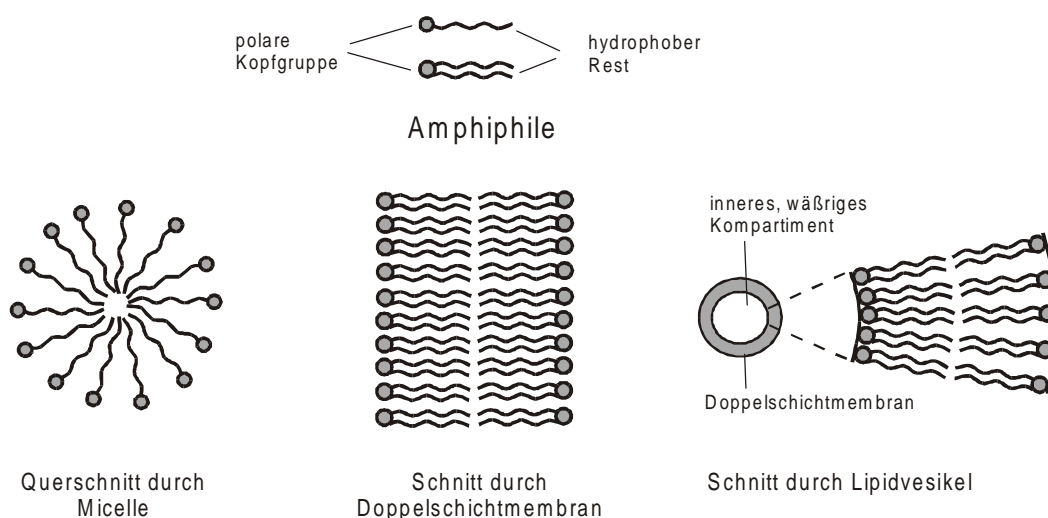


Abbildung 6: Aggregatstrukturen von Amphiphilen in wässrigen Systemen /40/

3.4 Amphiphil/Polyelektrolyt-Komplexe aus wässrigen Lösungen

Komplexe aus Polyelektrolyten und entgegengesetzt geladenen Tensiden können aus wässrigen Lösungen beider Komponenten hergestellt werden und sind in den vergangenen Jahren intensiv untersucht worden /45,46/. Ein besonderes Interesse richtet sich auf die Ausbildung supramolekularer Strukturen und die Materialeigenschaften dieser Komplexe in Abhängigkeit von den verwendeten Polyelektrolyten und Tensiden /47-49/. Die Herstellung erfolgt durch Zutropfen einer Polyelektrolytlösung zur Lösung einer etwa äquivalenten Menge des Tensids. Die so erhaltenen Komplexe sind nahezu stöchiometrisch zusammengesetzt und oftmals in organischen Lösungsmitteln löslich. Die supramolekulare Struktur dieser „*in vitro*-Komplexe“ wird durch die Organisation der langen Tensidreste über hydrophobe Wechselwirkungen bestimmt. Der räumliche Anspruch der komplexgebundenen Tensidmoleküle sowie elektrostatische Effekte können oberhalb eines bestimmten Komplexierungsgrades zu einer deutlich erhöhten Persistenzlänge der Polymerkette im Komplex führen /46,50/. Technische Bedeutung besitzen Tensid/Polyelektrolyt-Komplexe aufgrund ihrer extrem niedrigen Oberflächenenergie in der Herstellung von schmutzabweisenden Lacken oder Gleitbeschichtungen /47,51/.

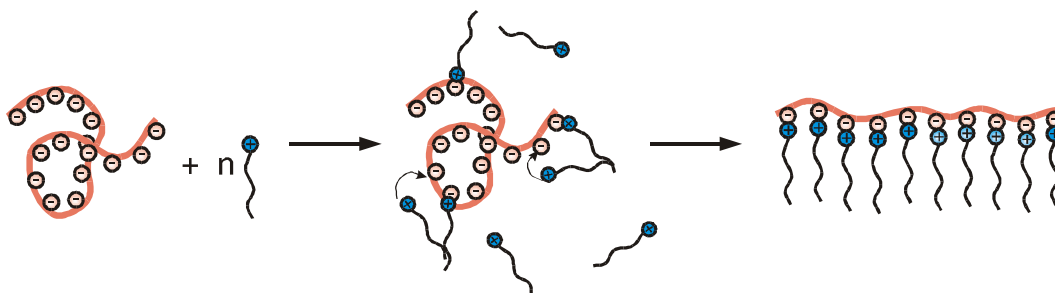
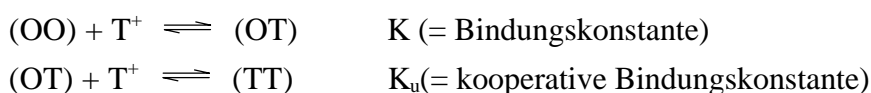


Abbildung 7: Kooperative Komplexbildung zwischen Polyelektrolyten und entgegengesetzt geladenen Amphiphilen

Im Vergleich zur Komplexbildung von Polyelektrolyten mit niedermolekularen anorganischen Gegenionen, ist die Komplexbildung mit Tensiden ein hochkooperativer Vorgang, bei dem gebundene Tensidmoleküle über hydrophobe Wechselwirkungen eine weitere Anlagerung beschleunigen. Die Komplexbildung lässt sich durch folgende Gleichgewichte beschreiben:



mit O = Bindungsstelle am Polymer
 T⁺ = freies Tensidmolekül
 OO = zwei benachbarte unbesetzte Bindungsstellen
 TT = zwei benachbarte besetzte Bindungsstellen

Die beiden Bindungskonstanten der Komplexbildung lassen sich konduktometrisch /52/ oder potentiometrisch /53/ bestimmen. Die kooperative Komplexbildung setzt bereits bei sehr niedrigen freien Tensidkonzentrationen ein. Die Kinetik der Tensid/Polyelektrolyt-Komplexbildung wurde von KWAK et al. an einer Reihe von anionischen Polyelektrolyten und Ammoniumtensiden untersucht /53-56/. Die Kooperativität der Komplexbildung wächst mit der Zahl der Methyleneinheiten im langen Tensidrest /54/ sowie mit der Ladungsdichte, der Flexibilität und der Hydrophobie des Polyelektrolyten /53/. Bei Anwesenheit von Salzen werden die elektrostatischen Wechselwirkungen abgeschwächt. Dadurch verlangsamt sich der nicht-kooperative erste Bindungsschritt. Andererseits erhöht sich durch die Zugabe von Salzen der polare Charakter des Mediums, wodurch der kooperative Bindungsschritt beschleunigt wird /55,56/.

3.5 Amphiphil/Polyelektrolyt-Komplexe an der Luft/Wasser-Grenze

3.5.1 Die Luft/Wasser-Grenze

An der Luft/Wasser-Grenze erfahren Wassermoleküle andere Wechselwirkungen als im Phaseninnern. Während sich im Innern der Phase die molekularen Kräfte vektoriell kompensieren, ist dies an der Grenzfläche nicht mehr der Fall. Auf die Moleküle an der Luft/Wasser-Grenze wirkt eine ins Phaseninnere gerichtete Kraft, die Oberflächenspannung. Da zwischen Wassermolekülen starke Dipol-Dipol-Wechselwirkungen auftreten, findet man für

Wasser eine vergleichsweise hohe Oberflächenspannung von 73 mN/m (zum Vergleich: Die Oberflächenspannung von Hexan liegt bei 19,5 mN/m) /28/.

Amphiphile, d.h. oberflächenaktive Substanzen, setzen die Oberflächenspannung des Wassers herab. Diese Substanzen reichern sich oberhalb bestimmter Lösungskonzentrationen an der Luft/Wasser-Grenze an. Sie ordnen sich dort so an, daß die hydrophile Gruppe in die Wasserphase und der hydrophobe Rest nach außen gerichtet ist. Die Grenzschicht wird nicht mehr aus Wassermolekülen gebildet, weshalb die Oberflächenspannung der wäßrigen Lösung erniedrigt ist.

3.5.2 *Polyelektrolyte an der Luft/Wasser-Grenze*

Auch einige Polyelektrolyte sind aufgrund der räumlichen Trennung von hydrophoben und hydrophilen Bestandteilen im Polymer in der Lage, sich an der Luft/Wasser-Grenze anzureichern und die Oberflächenspannung des Wassers herabzusetzen /57-59/. Dazu müssen sich die Polymermoleküle möglichst dicht gepackt anordnen. Beispiele für die mögliche Anordnung von Polyelektrolyten an der Luft/Wasser-Grenze sind in Abbildung 8 schematisch dargestellt. Einer solchen Anreicherung wirkt die Abstoßung zwischen den gleichartig geladenen Polymersegmenten entgegen. Daher kann eine dichte Anordnung von starken Polyelektrolyten an der Luft/Wasser-Grenze nur erfolgen, wenn die Ladungen z.B. durch die Zugabe von Salzen abgeschirmt werden. Bei schwachen Polyelektrolyten kann die Ladungsdichte am Polymer auch über den pH-Wert gesteuert werden. Aus diesem Grunde sind beispielsweise Poly(acrylsäure) und Poly(glutaminsäure) bei niedrigem pH-Wert oder bei Salzzugabe oberflächenaktiv /58/. Räumlich anspruchsvolle Substituenten am Polymerrückgrat wirken einer dichten Anordnung und damit einem Absinken der Oberflächenspannung entgegen.

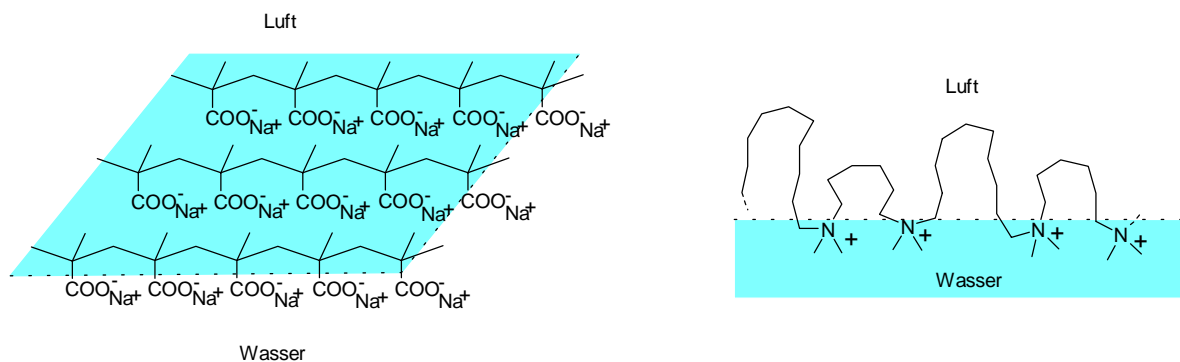


Abbildung 8: Veranschaulichung der Anordnung von Poly(natriummethacrylat) (links) und Poly([6,10]ionen) (rechts) an der Luft/Wasser-Grenze bei hohen Polymerkonzentrationen (nach /59/)

3.5.3 *Monoschichten schwerlöslicher Amphiphile*

Zahlreiche in Wasser schwerlösliche Amphiphile, die im einfachen Fall aus einem langen Alkylrest und einer polaren Kopfgruppe bestehen, bilden an der Luft/Wasser-Grenze geordnete, monomolekulare Schichten aus. Die Eigenschaften dieser Schichten können auf dem LANGMUIR-Trog untersucht werden. Der LANGMUIR-Trog besteht im wesentlichen aus einem

mit einer wäßrigen Subphase gefüllten Bassin, einer Kombination aus einer oder zwei Barrieren, von denen mindestens eine beweglich ist, und einem Sensor zur Messung des Oberflächendrucks (vgl. Abbildung 9). Der Oberflächendruck (oft auch als „Schub“ bezeichnet) ist dabei die Differenz zwischen der Oberflächenspannung des reinen Wassers und der mit der Monoschicht bedeckten Wasseroberfläche (vgl. hierzu Abschnitt 4.1.1, S. 24). Die zu untersuchende Substanz wird in einem organischen Lösungsmittel gelöst und in definierter Menge auf die wäßrige Subphase getropft („Spreiten“, vgl. Abbildung 9). Wenn den Molekülen ausreichend Fläche zur Verfügung steht, bildet sich nach Verdampfen des Lösungsmittels, eine monomolekulare Schicht (LANGMUIR-Film) aus. Diese Monoschicht kann mit Hilfe der beweglichen Barriere zusammengesoben werden. Durch Aufzeichnen der Änderung des Oberflächendrucks bei Verringern der Fläche erhält man Schub-Flächen-Isothermen, die für das jeweilige Amphiphil unter den gewählten Bedingungen (Temperatur, Subphasenzusammensetzung) charakteristisch sind.

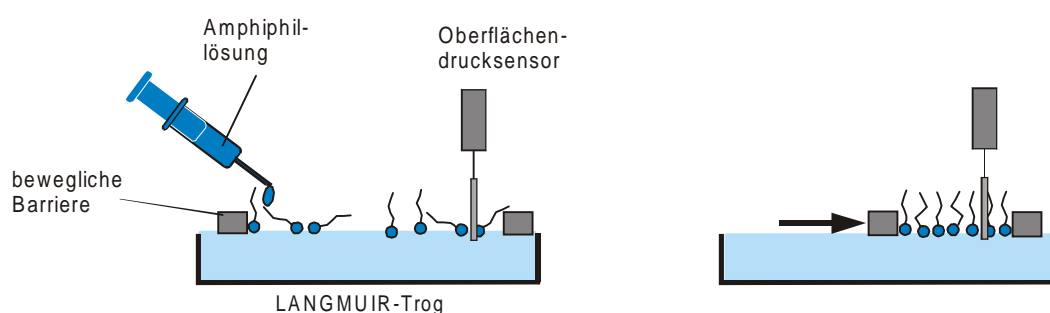


Abbildung 9: Spreiten einer Amphiphillösung und anschließendes Komprimieren der Amphiphilmonoschicht

Monoschichtverhalten schwerlöslicher Amphiphile

Auf einer Wasseroberfläche gespreitete Amphiphilmoleküle zeigen bei der Kompression ein charakteristisches Phasenverhalten, das mit dem Phasenverhalten nichtidealer Gase in drei Dimensionen verglichen werden kann. Das prinzipielle Monoschichtverhalten von unlöslichen Amphiphilen soll anhand der schematischen Schub-Flächen-Isotherme in Abbildung 10 (S. 17) erläutert werden: Bei ausreichendem Platzangebot üben die Teilchen untereinander keinerlei Wechselwirkungen aus. Somit verhält sich die Monoschicht wie ein zweidimensionales Gas und man spricht von einem gasanalogen Zustand (*gaseous*, G). Mit Verringerung der zur Verfügung stehenden Fläche kommt es bei einem sehr niedrigen Oberflächendruck zu einer Umwandlung des gasanalogen in einen flüssiganalog expandierten (*liquid expanded*, LE) Zustand, in dem die zwischenmolekularen Kräfte stärker sind. Der Oberflächendruck steigt bei Flächenabnahme deutlich an, bis die Umwandlung in den flüssiganalog kondensierten Zustand (*liquid condensed*, LC) erfolgt. Der Bereich dieser Umwandlung macht sich durch ein Plateau in der Schub-Flächen-Isothermen bemerkbar. Im Plateaubereich der Isotherme liegen LE- und LC-Phase nebeneinander vor (Koexistenzbereich). Die Alkylreste der Amphiphilmoleküle sind im LC-Zustand aufgerichtet, aber noch beweglich. Aufgrund der kompakteren Anordnung der Amphiphilmoleküle in der flüssiganalog kondensierten Monoschicht steigt der Oberflächendruck bei

Flächenabnahme in diesem Bereich stärker an als im LE-Zustand der Monoschicht. Im festanalogen Zustand (*solid*, S) schließlich ist die Packung der Teilchen ähnlich dicht wie in einem Festkörper (zweidimensionaler Kristall). Der Oberflächendruck steigt mit der weiteren Kompression der Monoschicht sehr stark an, bis die zweidimensionale Ordnung der Monoschicht kollabiert.

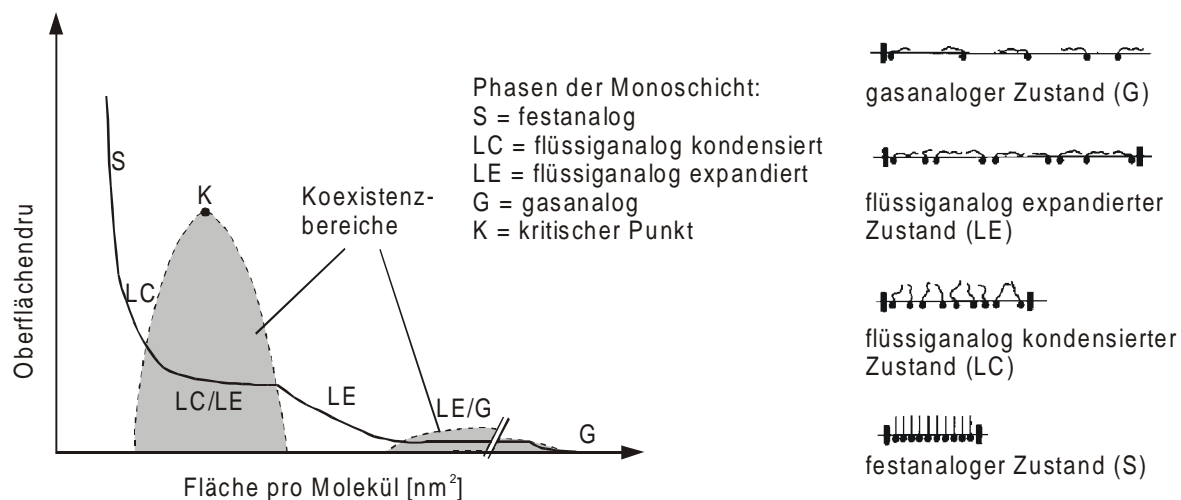


Abbildung 10: Schematischer Verlauf einer Schub-Flächen-Isotherme eines schwerlöslichen Amphiphils auf Wasser (links) /60/; Modellvorstellung für die Aggregatzustände in der Monoschicht (rechts) /61/

Sehr häufig findet man, abhängig vom Amphiphil und von der Subphasentemperatur, nicht alle beschriebenen Zustände und die Monoschicht befindet sich z.B. bereits direkt nach dem Spreiten im LE- oder LC-Zustand. Für tiefe Temperaturen findet der Phasenübergang allgemein bei niedrigeren Oberflächendrücken statt. Mit steigender Temperatur nimmt der Oberflächendruck, bei dem die Phasenumwandlung stattfindet, zu. Oberhalb der kritischen Temperatur verläuft die Isotherme oberhalb des kritischen Punkts K (vgl. Abbildung 10) und man findet keinen Phasenübergang mehr.

Extrapoliert man die Tangente der Isotherme im festanalogen Bereich auf den Oberflächendruck 0, so erhält man den Platzbedarf A_0 des Amphiphils, der im Idealfall dem Platzbedarf im Festkörper entspricht. Oberhalb eines bestimmten Drucks ist die Monoschicht nicht mehr stabil und sie kollabiert, was sich in einem Abknicken der Isotherme bemerkbar macht (Kollaspunkt). Der Kollaspunkt ist durch den Kollapsdruck Π_c und Platzbedarf am Kollaspunkt A_c definiert und ist ein Maß für die Stabilität der Monoschicht.

Das Monoschichtverhalten von Amphiphilen ist vom Aufbau des Amphiphilmoleküls und von der Art der Kopfgruppe abhängig. Voraussetzung für die Ausbildung von stabilen Monoschichten ist, daß die Amphiphilmoleküle in der Subphase schwer löslich sind. Räumlich anspruchsvolle Gruppen in den Amphiphilresten führen beispielsweise dazu, daß sich die Amphiphilmoleküle schlecht ordnen können, was mit einem hohen Platzbedarf und einer geringen Monoschichtstabilität einhergeht. Die Löslichkeit des Amphiphils wird mit abnehmender Polarität der Kopfgruppe und zunehmender Hydrophobie der langen Reste des Amphiphils -

einstellbar über die Kettenlänge, den strukturellen Aufbau sowie über die Anzahl der langen Reste des Amphiphils - geringer /62/.

Ionische Amphiphile

Die Eigenschaften von Monoschichten ionischer Amphiphile werden von elektrostatischen Wechselwirkungen bestimmt. Die Abstoßung zwischen den gleichartig geladenen Kopfgruppen wirkt der Ausbildung einer dicht gepackten Anordnung der Moleküle entgegen. Daher und auch aufgrund der Hydratation der Kopfgruppen ist der Platzbedarf für Monoschichten ionischer Amphiphile meist höher als für neutrale Amphiphile mit gleicher Struktur /62/. Die Wechselwirkung der ionischen Kopfgruppen mit der Wassersubphase führt zu einer erhöhten Löslichkeit. Ausreichend stabile, nicht-lösliche Monoschichten bilden ionische Amphiphile mit einfachem Alkylrest deshalb erst oberhalb einer Kettenlänge von 24 C-Atomen aus /62,63/. Die Monoschichteigenschaften können durch die Zugabe von Salzen zur Subphase beeinflusst werden. Durch Erhöhen der Ionenstärke der Subphase werden die elektrostatischen Wechselwirkungen teilweise abgeschirmt, so daß eine dichte Anordnung der Amphiphilmoleküle günstiger wird /64/. Das Ausmaß dieses Effekts hängt jedoch von der Art der Gegenionen ab.

Anwendung von Amphiphilmonoschichten

Amphiphilmonoschichten können beispielsweise als Modelle für biologische Zellmembranen dienen, die aus Doppelschichten von Phospholipiden (vgl. Abbildung 6, S. 13) aufgebaut sind. Die Eigenschaften und das Phasenverhalten dieser Lipide sowie die Wechselwirkung mit Proteinen kann auf dem LANGMUIR-Trog untersucht werden /29/. Es lassen sich aber auch zahlreiche andere Amphiphile untersuchen, die für verschiedene Fragestellungen mit bestimmten funktionellen Gruppen ausgestattet sein können /61/.

Amphiphilmonoschichten können mit Hilfe der LANGMUIR-BLODGETT(LB)-Technik zu geordneten Multischichten auf ein festes Substrat übertragen werden (vgl. hierzu Abschnitt 4.2, S. 31). Man erhält supramolekulare Strukturen, die aus einzelnen, kohärenten Monoschichten aufgebaut sind. LANGMUIR-BLODGETT(LB)-Filme sind für Anwendungen in der Nanotechnologie (Membranen, Optoelektronik und Sensorik) interessant /65,66/.

3.5.4 In situ-Komplexe

Neben der Komplexbildung in Lösung („*in vitro*“) lassen sich Amphiphil/Polyelektrolyt-Komplexe auch direkt an der Wasseroberfläche („*in situ*“) herstellen. Dazu wird eine Lösung eines ionischen Amphiphils auf einer wäßrigen Subphase gespreitet, die den entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten enthält (Abbildung 11, S. 19). Aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen zwischen Amphiphil und Polyelektrolyt bilden sich an der Luft/Wasser-Grenze Komplexe aus, die im folgenden als *in situ*-Komplexe bezeichnet werden. Diese Art der Komplexbildung wird bei GODDARD 1975 erstmalig beschrieben /67/ und wurde in den vergangenen Jahren hauptsächlich zur Stabilisierung von Monoschichten und LB-Filmen ionischer Amphiphile genutzt /68,69/. *In situ*-Komplexe sollen in der vorliegenden Arbeit ein-

gehend untersucht werden, um den besonderen Einfluß der Komplexbildung auf die Eigenschaften der Monoschicht zu untersuchen.

Monoschichten ionischer Amphiphile weisen, wie bereits erwähnt, meist nur eine geringe Stabilität auf. LB-Filme dieser Amphiphile sind thermisch nicht stabil, da die Teilchen im Film diffundieren können. Durch die *in situ*-Komplexbildung mit dem Polyelektrolyten werden die Ladungen der Kopfgruppen kompensiert und die Amphiphilmoleküle über die Anbindung an die Polymerkette miteinander verknüpft (vgl. Abbildung 11). Sogar bei der Verwendung löslicher Amphiphile können auf diese Weise stabile Monoschichten erhalten werden /70/. Es lassen sich thermisch stabile LB-Filme aus einer Vielzahl von Amphiphilen und Polyelektrolyten herstellen /68,69/. Derartige Filme lassen sich beispielsweise für den Aufbau von Trennmembranen /71/ oder in der Sensorik /72,73/ verwenden.

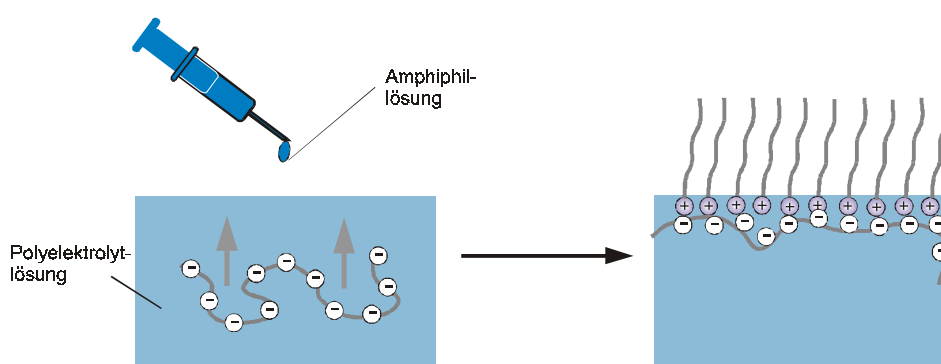


Abbildung 11: Herstellung und struktureller Aufbau von *in situ*-Komplexen aus Amphiphilen und entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten an der Luft/Wasser-Grenze /74,75/

Bestimmende Einflußgrößen für das Monoschichtverhalten von *in situ*-Komplexen

Die Bildung des *in situ*-Komplexes äußert sich in einem veränderten Monoschichtverhalten. So unterscheiden sich *in situ*-Komplexe im Hinblick auf den auf ein Amphiphilmolekül normierten Platzbedarf (im folgenden als Platzbedarf pro Amphiphilmolekül bezeichnet), Phasenverhalten und Kollaspunkt von der reinen Amphiphilmonoschicht /10/. Die Art und das Ausmaß der Änderung des Monoschichtverhaltens hängen in charakteristischer Weise von der Struktur und den Eigenschaften des Polyelektrolyten, aber auch vom verwendeten Amphiphil und den jeweils gewählten Bedingungen ab:

- ***Ladungsdichte am Polyelektrolyten***

Der Platzbedarf pro Amphiphilmolekül nimmt im *in situ*-Komplex mit abnehmender Ladungsdichte des Polyelektrolyten zu. Eine hohe Ladungsdichte am Polyelektrolyten ermöglicht eine kompakte Anordnung der Amphiphilmoleküle /10,76/. Die Ladungsdichte kann dabei über die Länge oder den räumlichen Anspruch der Wiederholungseinheit variiert werden /9, 76,77/. Bei Copolymeren aus geladenen und ungeladenen Einheiten kann diese Variation auch über das Einbauverhältnis der Einheiten erfolgen /78/. Für schwache Polyelektrolyte ist die Ladungsdichte vom pH-Wert der Subphase abhängig /77,79/. Beispielsweise wird für Komplexe

aus Poly(acrylsäure) und Ammoniumamphiphilen eine Zunahme des Platzbedarfs mit abnehmendem pH-Wert beobachtet, da der durchschnittliche Abstand der dissoziierten Gruppen am Polymer bei niedrigem pH-Wert größer ist /79/.

- **Hydrophobie des Polymerrückgrats**

Zwischen Polymerrückgrat und den Alkylresten des Amphiphils kann es zu hydrophoben Wechselwirkungen kommen. Eine starke hydrophobe Wechselwirkung führt z.B. im Fall von Polymeren mit partiell ungeladenen Sequenzen zu einer Insertion von Polymersegmenten in die Amphiphilmonoschicht /73,80/ (vgl. Abbildung 12a). Dadurch wird im Komplex der Platzbedarf pro Amphiphilmolekül erhöht. Eine Insertion wird auch bei der Anlagerung von Proteinen mit hydrophoben Anteilen an Lipidmonoschichten diskutiert /81/.

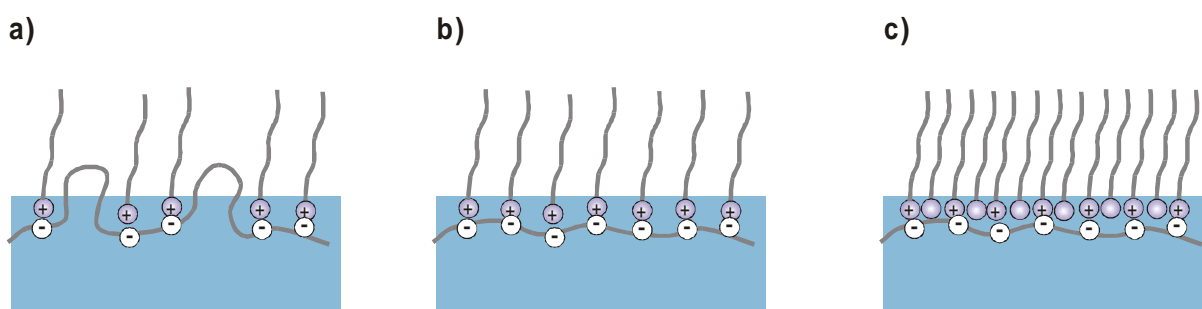


Abbildung 12: Veranschaulichung des Einflusses der Ladungsdichte am Polyelektrolyten und der Dissoziation der Kopfgruppen der Amphiphilmoleküle auf den Platzbedarf: a) Ladungsdichte am Polymer gering, mögliche Insertion der Polymersegmente führt zu hohem Platzbedarf /80/; b) hohe Ladungsdichte am Polyelektrolyten; c) hohe Ladungsdichte am Polyelektrolyten, schwach dissoziierte Kopfgruppen führen zu geringem Platzbedarf /77/

- **Molekulargewicht des Polymers**

Zum Einfluß des Molekulargewichts des Polyelektrolyten auf das Monoschichtverhalten finden sich in der Literatur bislang keine eindeutigen Aussagen. STROEVE et al. berichten, daß das Molekulargewicht von Poly(ethylenimin) in Komplexen mit einem anionischen Amphiphil keinen Einfluß auf den Isothermenverlauf besitzt /70/. Dagegen finden BERNDT et al. für Komplexe aus Poly(styrolsulfonat) und einem Ammoniumamphiphil, daß der Platzbedarf mit sinkendem Molekulargewicht des Polymers geringfügig zunimmt /82/.

- **Polymerkonformation**

Über den Einfluß der Polyelektrolytkonformation auf Struktur und Eigenschaften der *in situ*-Komplexe ist bislang wenig bekannt. Es wurden neben zahlreichen flexibelkettigen, vinylischen Polymeren auch einige Polymere mit eher starren Wiederholungseinheiten, z.B. auf der Basis von Polysacchariden, untersucht. OKAHATA et al. berichten über *in situ*-Komplexe aus DNA und kationischen Amphiphilen /83/. Die Komplexe zeigen im Hinblick auf ihre Eigenschaften

Ähnlichkeiten zu *hairy rod*-Polymeren⁴. Ein Zusammenhang zwischen der Konformation des Polyelektrolyten und den Eigenschaften der Monoschicht wird jedoch in den bisherigen Arbeiten nicht deutlich. Dabei ist zu erwarten, daß bei einer starren Polymerkonformation die ionischen Gruppen einen definierten Abstand zueinander besitzen, wodurch auch die Anordnung dieser Gruppen an der Luft/Wasser-Grenze festgelegt ist. Dieser Aspekt soll in der vorliegenden Arbeit durch den Vergleich kettensteifer und flexibelkettiger Polyelektrolyte genauer untersucht werden.

• ***Der Einfluß des Amphiphils***

Auch der Aufbau des Amphiphils hat einen Einfluß auf die mögliche Ordnung im *in situ*-Komplex. Die Anzahl der langen Alkylreste des Amphiphils sowie der sterische Anspruch der Kopfgruppe stellen geometrische Parameter für die mögliche Anordnung der Amphiphilmoleküle in der Monoschicht dar. So fanden HIGASHI und KUNITAKE für Komplexe aus Poly(styrol-sulfonat) und Ammoniumamphiphilen mit unterschiedlichem Molekülquerschnitt, daß der Platzbedarf für den Komplex, wie zu erwarten, mit dem Querschnitt des Amphiphils zunimmt /87/.

Über den Dissoziationsgrad der Kopfgruppen wird die Ladungsdichte der Monoschicht definiert. Leicht dissoziierbare Kopfgruppen sind Sulfat- oder quartäre Ammoniumgruppen. Bei ihnen liegt die Kopfgruppe unabhängig vom pH-Wert der Subphase vollständig in geladener Form vor. Der Dissoziationsgrad von Carbonsäure- und Aminogruppen hängt dagegen stark vom pH-Wert des Mediums ab. So wurde für Carbonsäureamphiphile in Komplexen mit kationischen Polyelektrolyten festgestellt, daß der Platzbedarf pro Amphiphilmolekül mit sinkendem pH-Wert abnimmt /77,88/ (vgl. hierzu Abbildung 12, S. 20). Die Ladungsdichte in der Monoschicht besitzt dabei, wie SEKI et al. an Komplexen zwischen Poly(silan)-Polyelektrolyten und Carbonsäureamphiphilen zeigen konnten, einen Einfluß auf die Konformation des Polyelektrolyten /89,90/. Mit abnehmender Ladungsdichte der Monoschicht nimmt das Polymer eine mehr und mehr gestreckte Konformation ein.

Komplex gestaltet sich der Einfluß des pH-Werts, wenn sowohl Amphiphil als auch Polyelektrolyt schwach ionische Gruppen tragen. Bei Komplexen zwischen Poly(ethylenimin) und Carbonsäureamphiphilen findet man bei niedrigem pH-Wert ein Monoschichtverhalten, das dem der reinen Carbonsäure entspricht /88/. Der Platzbedarf pro Amphiphilmolekül nimmt mit steigendem pH-Wert zu, hat ein Maximum bei pH 8 und nimmt mit weiter steigendem pH-Wert wieder ab. Bei hohem und niedrigem pH-Wert wird, wie IR-spektroskopisch an LB-Filmen nachgewiesen wurde, kaum Polymer adsorbiert, da die Wechselwirkungen der jeweils geladenen mit der jeweils ungeladenen Spezies schwach ist /88/.

⁴ *Hairy rod*-Polymere sind konformativ starre, stäbchenförmige Polymere, die von langen Seitenketten umgeben sind. Die Oberflächenaktivität und Monoschichteigenschaften dieser Polymere beruht auf ihrer Formanisotropie (zum Stichwort *hairy rod*-Polymere vgl. /84-86/).

Struktur und Stöchiometrie von in situ-Komplexen

Die Untersuchung der Struktur der *in situ*-Komplexe kann direkt auf der Wassersubphase erfolgen, gestaltet sich jedoch experimentell sehr aufwendig /78,91/. In einigen Arbeiten werden daher die Monoschichten zu LB-Filmen übertragen und anschließend mittels Röntgenreflektometrie /71/ oder -diffraktometrie /92,93/ untersucht. Auf diese Weise können Informationen über Schichtdicke und Neigung der Amphiphilmoleküle erhalten werden.

Die Struktur der *in situ*-Komplexe auf der Wasseroberfläche leitet sich von der Anordnung der Amphiphilmoleküle auf der reinen Wasseroberfläche ab. Die Polymerketten sind in einer dünnen Schicht direkt unter der Amphiphilmonoschicht lokalisiert (vgl. hierzu Abbildung 11, S. 19). Die Dicke der Polymerschicht ist experimentell schwer zugänglich. Es läßt sich jedoch für einige Komplexe mit flexibelkettigen Polyelektrolyten anhand der Monoschichtdicke abschätzen, daß die Polymerketten flach an die Amphiphilmonoschicht angelagert sind /91,92/. Die Polyelektrolytketten tragen nicht oder kaum zur Monoschichtdicke bei. Für einen Komplex aus einem Dialkylsulfonat und Poly(ethylenimin) wurde mittels Röntgendiffraktometrie an LB-Filmen für die Polyelektrolytschicht eine sehr geringe Dicke von 0,15 nm bestimmt /92/. Der Polyelektrolyt ist somit flach an die Amphiphilmonoschicht angelagert.

Die Zusammensetzung der *in situ*-Komplexe kann mittels Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) an LB-Filmen untersucht werden /68,87,92/. Man findet für zahlreiche *in situ*-Komplexe aus stark dissoziierten Komponenten ein nahezu ausgeglichenes Verhältnis zwischen Amphiphilmolekülen und ionischen Gruppen am Polymer. Diese Stöchiometrie kann wiederum nur erreicht werden, wenn alle ionischen Gruppen des Polymers direkt an der Grenzfläche lokalisiert sind und das Polymer flach an die Amphiphilmonoschicht angelagert ist. Liegen eine oder beide Komponenten schwach dissoziiert vor, so ist die adsorbierte Menge Polymer geringer als in einem stöchiometrischen Komplex /88/.

Strategien zur Untersuchung der Polyelektrolytanlagerung

In dieser Arbeit soll die Polyelektrolytanlagerung an eine zuvor komprimierte Amphiphilmonoschicht untersucht werden. Ansätze für eine geeignete Vorgehensweise finden sich beispielsweise in der Biophysik bei der Untersuchung der Proteinanlagerung an Lipidmonoschichten /11/. Für diese Untersuchungen wird eine Lipidmonoschicht komprimiert und mit der Proteinlösung in Kontakt gebracht. Geeignete Methoden werden im Abschnitt 7.1 (S. 111ff) vorgestellt. Die zeitliche Verfolgung der Proteinanlagerung ist beispielsweise über die Änderung des Oberflächendrucks oder, bei Proteinen mit Chromophoren, auch UV/Vis-spektroskopisch möglich /11/. Eine wichtige Voraussetzung für diese Untersuchungen ist es, daß die Amphiphilmonoschicht eine hinreichende Stabilität besitzt.

Die zeitliche Verfolgung der Polyelektrolytanlagerung an vorgefertigte, geladene Amphiphilmonoschichten ist bislang noch wenig etabliert. Beispielsweise beschreiben ASANO et al. die UV/Vis-spektroskopische Untersuchung der Adsorption eines mit einem Chromophor ausgestatteten Polyelektrolyten /94/. In dieser Arbeit wird jedoch keine komprimierte, kohärente Monoschicht verwendet, sondern die Adsorption unmittelbar nach dem Spreiten der Amphiphil-

lösung verfolgt. Es ist auch möglich, eine komprimierte Monoschicht mit einem geeigneten Substrat an der Luft/Wasser-Grenze zu fixieren und die Polyelektrolytadsorption mittels ATR-Spektroskopie (*Attenuated-Total-Reflection*) zu untersuchen /95/.

4 Untersuchungsmethoden

In dieser Arbeit werden Monoschichten von ionischen Amphiphilen an der Luft/Wasser-Grenze sowie übertragen auf feste Substrate untersucht. Die hierzu verwendeten Methoden werden im folgenden vorgestellt. Eine Zusammenstellung dieser Methoden findet sich in Tabelle 1 (S. 36).

4.1 Untersuchung von Monoschichten an der Luft/Wasser-Grenze

4.1.1 Schub-Flächen-Isothermen

Die Aufnahme von Schub-Flächen-Isothermen stellt die wichtigste Methode zur Charakterisierung von Monoschichten dar (vgl. Abschnitt 3.5.3, S. 15). Schub-Flächen-Isothermen geben Auskunft über Platzbedarf der Teilchen, Phasenübergänge, sowie die Stabilität der Monoschicht. Da diese Methode bereits ausführlich vorgestellt wurde, soll an dieser Stelle lediglich auf die Messung des Oberflächendrucks näher eingegangen werden.

Die Messung des Oberflächendrucks, der auch als lateraler Druck oder Schub bezeichnet wird, erfolgt in der vorliegenden Arbeit nach zwei unterschiedlichen Methoden. Bei der LANGMUIR-Methode (verwendet beim LANGMUIR-Trog FW1 der Firma Lauda) besteht der Drucksensor aus einem Floß, das auf der Subphase schwimmt (Abbildung 13). Auf der einen Seite des Floßes befindet sich die mit der Monoschicht bedeckte Wasseroberfläche (Oberflächenspannung γ_1), auf der anderen Seite die reine Subphasenoberfläche (Oberflächenspannung γ_0). Der Unterschied in der Oberflächenspannung führt zu einer Auslenkung des Floßes. Die auf das Floß wirkende Kraft ist direkt proportional zum Oberflächendruck. Entsprechend wird hier der Oberflächendruck Π direkt bestimmt nach [61]:

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma_1 \quad [\text{mN/m}]$$

Gleichung 5

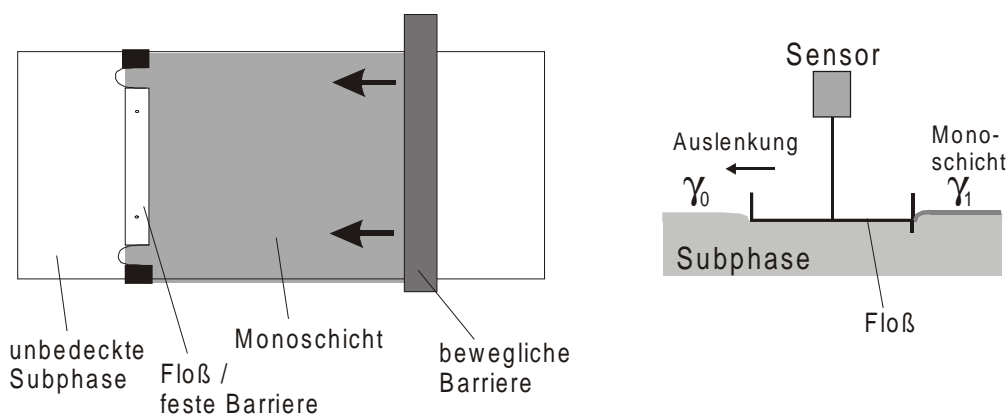


Abbildung 13: Oberflächendruckmessung nach der LANGMUIR-Methode: Prinzipieller Meßaufbau (links); Funktionsprinzip der Druckmessung (rechts)

Eine andere Methode zur Bestimmung des Oberflächendrucks stellt die WILHELMY-Methode dar (verwendet beim LANGMUIR-Trog 611MC der Firma Nima): Ein Filterpapier-Plättchen

(WILHELMY-plate) ist an einem Sensor aufgehängt und taucht senkrecht in die Subphase ein (vgl. Abbildung 14). Die Kräfte, die dabei auf den Sensor wirken, sind die Gewichtskraft des Plättchens, die Auftriebskraft sowie eine durch die Oberflächenspannung des Wassers verursachte, in die Subphase gerichtete Kraft /61/:

$$F = \rho_{\text{Subphase}} \cdot g \cdot (l \cdot t \cdot b) - \rho_{\text{Plättchen}} \cdot g \cdot (h \cdot t \cdot b) + 2 \cdot \gamma \cdot (t + b) \cdot \cos \Phi \quad \text{Gleichung 6}$$

mit l, t, b = Höhe, Dicke, Breite des Plättchens t = Eintauchtiefe des Plättchens
 ρ = Dichte γ = Oberflächenspannung
 Φ = Kontaktwinkel g = Gravitationskonstante

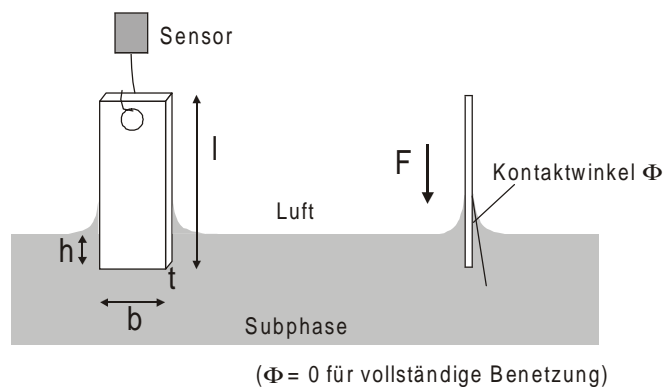


Abbildung 14: Oberflächendruckmessung nach der WILHELMY-Methode (Meßprinzip)

Die Monoschicht einer gespreiteten Substanz setzt die Oberflächenspannung herab. Variiert man den Drucksensor für die reine Subphase auf Null, so werden Gewichtskraft und der Auftrieb des Plättchens eliminiert. Ferner ist der Kontaktwinkel Φ bei einem vollständig benetzten Filterplättchen gleich null. Entsprechend gilt:

$$\Delta F = 2 \cdot \Delta \gamma \cdot (t + b) \quad [\text{N}] \quad \text{Gleichung 7}$$

wobei $\Delta \gamma = \Pi = \gamma_0 - \gamma_1$ [mN/m]

Sind Breite und Dicke des Plättchens bekannt, kann der Oberflächendruck Π nach Gleichung 7 bestimmt werden.

4.1.2 BREWSTER-Winkel-Mikroskopie

Zur Visualisierung von Monoschichten an der Luft/Wasser-Grenze kann die Anfang der neunziger Jahre entwickelte BREWSTER-Winkel-Mikroskopie eingesetzt werden /96-98/. Diese Methode liefert beispielsweise Informationen über Homogenität und Morphologie der Monoschicht im Verlauf der Kompression. Einen Überblick über Meßprinzip und Möglichkeiten der BREWSTER-Winkel-Mikroskopie geben AHUJA et al. /99/.

Prinzip der BREWSTER-Winkel-Mikroskopie /99/

Trifft ein Lichtstrahl auf eine Grenzfläche zwischen zwei Medien mit unterschiedlichen Brechungsindizes n_0 und n_2 , kommend vom Medium mit dem kleineren Brechungsindex n_0 , wird ein Teil des Lichts in das Medium mit hohem Brechungsindex gebrochen und ein Teil des Lichts

wird von der Grenzfläche reflektiert. Der BREWSTER-Winkel α_B ist definiert durch die Bedingung, daß reflektierter und gebrochener Strahl einen Winkel von 90° bilden. Für diese Bedingung gilt:

$$\tan(\alpha_B) = n_2/n_0 \quad \text{Gleichung 8}$$

Als physikalische Konsequenz aus dieser Bedingung wird am BREWSTER-Winkel parallel zur Einfallsebene polarisiertes (p-polarisiertes) Licht im Gegensatz zu senkrecht zur Einfallsebene polarisiertem (s-polarisiertem) Licht nicht reflektiert (vgl. Abbildung 15a). Für das System Luft ($n_0 = 1$)/Wasser ($n_2 = 1,33$) beträgt der BREWSTER-Winkel $53,1^\circ$.

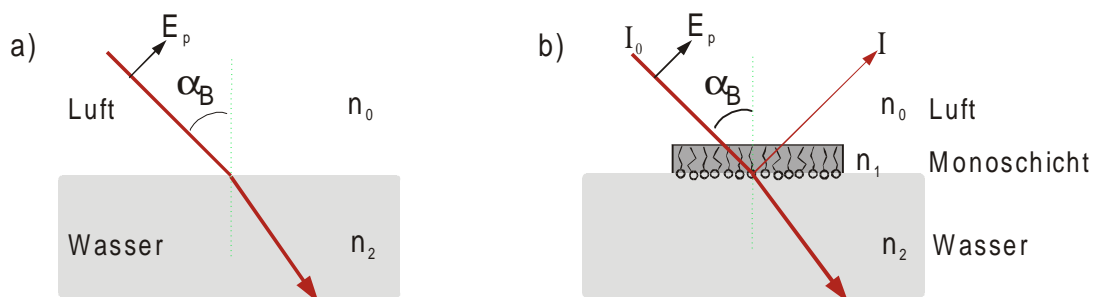


Abbildung 15: Prinzip der BREWSTER-Winkel-Mikroskopie: a) Lichteinfall im Winkel α_B führt zu keiner Reflexion von p-polarisiertem Licht bei einer unbedeckten Wasseroberfläche, b) bei gleichem Einfallswinkel führt die Anwesenheit einer Monoschicht zur Reflexion des p-polarisierten Lichts (E_p ist dabei der Feldvektor des polarisierten Lichts) /99/

Befindet sich an der Luft/Wasser-Grenze eine Monoschicht mit dem Brechungsindex n_1 , ändern sich die Reflexionseigenschaften der Wasseroberfläche (Abbildung 15 b). Es entstehen zwei neue Grenzflächen, zwischen Luft/Monoschicht und Monoschicht/Wasser. Daher existiert nun kein Winkel mehr, bei dem die Reflexion vollständig verschwindet. Dieser Effekt wird in der BREWSTER-Winkel-Mikroskopie ausgenutzt. Wenn man am BREWSTER-Winkel für die reine Subphase arbeitet, hebt sich die mit der Monoschicht bedeckte Oberfläche in ihrer Helligkeit deutlich von der reinen Subphasenoberfläche (dunkel) ab und die Monoschichten lassen sich visualisieren. Die Reflektivität am BREWSTER-Winkel (BREWSTER-Reflektivität) nimmt mit dem Brechungsindex und der Dicke der Monoschicht zu (vgl. hierzu Gleichung 28, S. 138).

Der prinzipielle Aufbau eines BREWSTER-Winkel-Mikroskops (BAM) besteht aus einem Laser und einer hochempfindlichen Kamera (Abbildung 16, S. 27). Zwischen Laser und Detektor ist ein Polarisator geschaltet, der nur für p-polarisiertes Licht durchlässig ist. Die Optik wird so eingestellt, daß das Licht im BREWSTER-Winkel für Luft/Wasser einfällt.

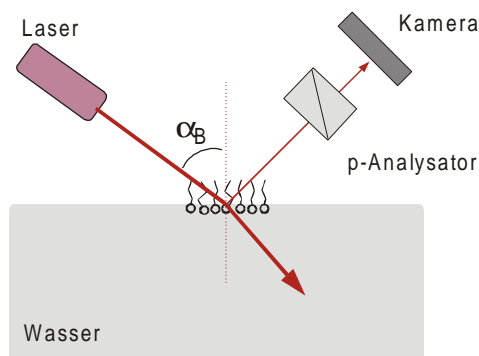


Abbildung 16: Prinzipieller Aufbau eines BREWSTER-Winkel-Mikroskops

Bilden sich in der Monoschicht größere Domänen mit gleicher Orientierung der Moleküle aus, ist die Monoschicht optisch anisotrop. Zur Untersuchung dieser Domänen kann ein drehbarer Polarisator vor dem Detektor verwendet werden. Je nach Stellung des Polarisators werden dann verschiedene Bereiche der Monoschicht mit ähnlicher Vorzugsorientierung der Teilchen sichtbar /100/. MÖBIUS et al. konnten zeigen, daß man den Isomerisierungsprozeß eines azobenzolhaltigen Amphiphils über die Änderung der BREWSTER-Reflektivität bei der Bestrahlung der Monoschicht verfolgen kann /101/. Dies ist möglich, weil die BREWSTER-Reflektivität für die verschiedenen Isomere der Azobenzoleinheiten sehr unterschiedlich ist.

Für Monoschichten geladener Amphiphile besitzt das Gegenion einen Einfluß auf die BREWSTER-Reflektivität und die Ausbildung von Domänen. REICHE et al. berichten über die Möglichkeit, die Adsorption von Polyelektrolyten an eine Amphiphilmonoschicht *in situ* über die Änderung der BREWSTER-Reflektivität zu verfolgen /102/. Während der Polyelektrolytanlagerung ändern sich die optischen Eigenschaften der Monoschicht.

4.1.3 UV/Vis-Spektroskopie an Monoschichten azobenzolhaltiger Amphiphile

Eigenschaften von Azobenzol

Azobenzol stellt eine sehr gut untersuchte photochrome Verbindung dar /103/. Die Photochromie beruht auf einer Photoisomerisierung des thermisch stabilen E-Isomers in das Z-Isomer, das thermisch oder mit sichtbarem Licht zurückisomerisiert werden kann. Durch die Isomerisierung ändern sich die UV/Vis-spektroskopischen Eigenschaften und auch das Dipolmoment μ des Azobenzols: Das E-Isomer ist mit $\mu \approx 0,5$ Debye fast unpolar, während das Z-Isomer mit $\mu \approx 3$ Debye polar ist /104/.

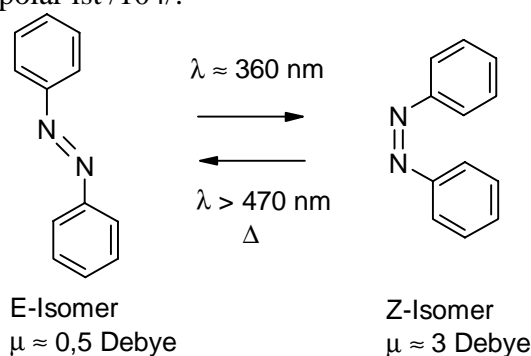


Abbildung 17: Thermische und photochemische Isomerisierung des Azobenzols

In Monoschichten azobenzolhaltiger Amphiphile wirkt sich ein hoher Z-Isomer-Anteil in charakteristischer Weise auf den Platzbedarf und die Stabilität aus. Aufgrund seiner gewinkelten Struktur läßt sich das Z-Isomer in Monoschichten nicht so dicht anordnen wie das gestreckte E-Isomer und hat daher einen größeren Platzbedarf /105/. Die Polarität des Z-Isomers bewirkt eine stärkere Wechselwirkung mit der Wassersubphase; damit geht ebenfalls eine Erhöhung des Platzbedarfs und eine Abnahme der Stabilität der Monoschicht einher.

Azobenzoleinheiten als Sonden für die Ordnung in Schichtsystemen

In Monoschichten azobenzolhaltiger Amphiphile kann der Chromophor als Sonde für die Ordnung der Amphiphilreste genutzt werden /10,106/. Die UV/Vis-Spektroskopie erlaubt dabei Rückschlüsse auf die Orientierung der Chromophore relativ zur Substratebene sowie über die relative Anordnung der Chromophore zueinander. Das E-Isomer des Azobenzols besitzt eine gestreckte Molekülgestalt. Man findet für das E-Isomer des Azobenzols drei elektronische Übergänge, den $\phi-\phi^*$ -Übergang (um 245 nm), den $\pi-\pi^*$ -Übergang (um 350 nm) und den symmetrisch nicht erlaubten $n-\pi^*$ -Übergang (um 420 nm). Das Übergangsdipolmoment der $\pi-\pi^*$ -Bande des Azobenzols liegt parallel zur langen Achse dieser Einheit (vgl. Abbildung 18). Anhand dieser Bande läßt sich die Orientierung der Chromophore in Monoschichten und LB-Filmen azobenzolhaltiger Substanzen UV/Vis-spektroskopisch untersuchen /106,107/. So findet man in LB-Filmen von Polymeren mit azobenzolhaltigen Seitenketten über polarisierte UV/Vis-Spektroskopie eine Vorzugsorientierung der Seitenketten parallel zur Tauchrichtung /107/. Die beim Transferprozeß wirkenden Scherkräfte besitzen einen orientierenden Einfluß.

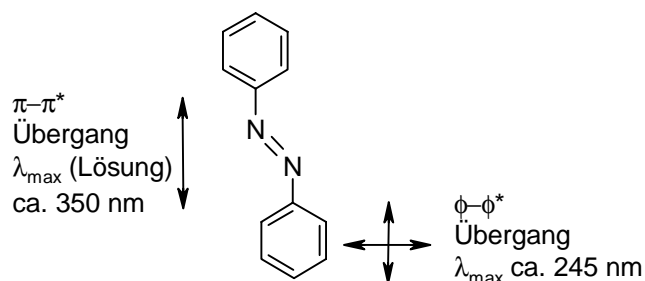


Abbildung 18: Lage der Übergangsdipolmomente des Azobenzols (E-Isomer) relativ zur Molekülachse

Für azobenzolhaltige Verbindungen findet man in organisierten Systemen - Flüssigkristallen, Vesikeln, Monoschichten, LB-Filmen - eine Veränderung der Absorptionseigenschaften im Vergleich zur Lösung /108/: Es kommt zu einer Verschiebung oder Verbreiterung der Banden. Die Änderung der spektroskopischen Eigenschaften ist auf eine Aggregatbildung der Chromophore zurückzuführen. Die Bandenverschiebung kann durch das „*molecular exciton model*“ nach KASHA et al. /109/ erklärt werden. Man geht dabei von der elektronischen Wechselwirkung der Übergangsdipolmomente zweier Chromophore aus. Der Einfluß der relativen Anordnung der Chromophore auf die elektronischen Zustände ist in Abbildung 19 (S. 29) am Beispiel eines Dimers schematisch dargestellt /109,110/. Betrachtet wird der Einfluß des von der Verbindungslinie der Chromophorschwerpunkte und den Übergangsmomenten eingeschlossenen Winkels θ

auf die Anregungsenergie. Die Übergangsmomente können gleichgerichtet oder entgegengerichtet angeordnet sein. Eine entgegengerichtete Anordnung ist aufgrund der vektoriellen Aufhebung der Übergangsmomente verboten (gestrichelte Kurve). Für die erlaubten Zustände mit gleichgerichteten Übergangsmomenten (durchgezogene Kurve) existieren zwei Grenzfälle: Eine Aneinanderreihung der Übergangsmomente ($\theta = 0^\circ$) führt zu einer Absenkung der Anregungsenergie, während eine parallele Anordnung ($\theta = 90^\circ$) die Anregungsenergie erhöht.

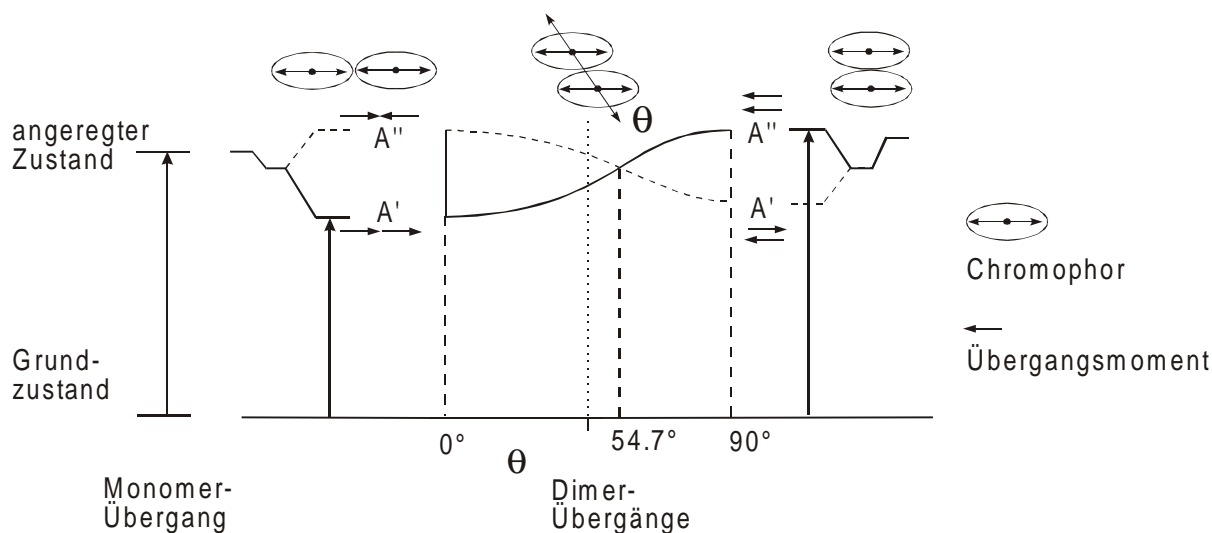


Abbildung 19: Schema zum Einfluß der geometrischen Anordnung zweier Chromophore in einem Dimer auf die Anregungsniveaus A' und A'' - „molecular exciton model“ nach KASHA et al. /109/

In den meisten (realen) Systemen liegt die Anordnung der Chromophore zwischen den beiden geometrischen Grenzfällen einer Aneinanderreihung und einer parallelen Ausrichtung der Übergangsmomente. Für kleine Werte von θ ($\theta < 54.7^\circ$) findet man eine Absenkung der Anregungsenergie im Vergleich zum nicht-aggregierten Chromophor, was einer Rotverschiebung der entsprechenden UV/Vis-Bande entspricht. Für große Werte von θ ($90^\circ \geq \theta \gg 55^\circ$) erhöht sich die Anregungsenergie für den betreffenden Übergang. Dies entspricht einer Blauverschiebung der Bande.

Neben dem Winkel θ haben die Anzahl der Monomere (Chromophoreinheiten) im Aggregat, der Abstand zwischen den Molekülen sowie die Verdrillung der Chromophore gegeneinander einen Einfluß auf den Betrag der Änderung der Lage des Bandenmaximums. Der Effekt wird für eine gegebene geometrische Anordnung mit der Zahl der Chromophore (Monomere) im Aggregat stärker. Eine Verdrillung der Chromophore wirkt einer elektronischen Wechselwirkung entgegen. Die Beschreibung dieser Zusammenhänge liefert Gleichung 9 (nach RAE und KASHA /111/):

$$\Delta\nu = \frac{\lambda}{h \cdot c} \cdot \left(\frac{N-1}{N} \right) \cdot \frac{\mu^2}{r^3} \cdot (\cos\alpha - \cos^2\theta) \quad \text{Gleichung 9}$$

mit	λ	Wellenlänge
	h	PLANCKSches Wirkungsquantum
	c	Lichtgeschwindigkeit
	N	Anzahl der Moleküle im Aggregat
	μ	Übergangsmoment für das Monomer
	r	Abstand zwischen den Molekülen
	θ	eingeschlossener Winkel zwischen Übergangsmoment und Verbindungslinie der Chromophorschwerpunkte
	α	Verdrillungswinkel zwischen den Übergangsmomenten

Von SHIMOMURA et al. wurde der Einfluß der Aggregatstruktur zahlreicher azobenzolhaltiger Ammoniumamphiphile auf Form und Lage der π - π^* -Bande der Azobenzoleinheit untersucht /108/. Die UV/Vis-Spektren der Amphiphile zeigen in Lösung eine scharfe π - π^* -Bande mit einem Maximum bei 350 nm. In wäßrigem Medium findet man, abhängig von der Architektur des Amphiphils, die Ausbildung verschiedener Überstrukturen. Die Ausbildung dieser Überstrukturen äußert sich in charakteristischer Weise in einer Bandenverschiebung der π - π^* -Bande der Azobenzoleinheit. Anhand der Bandenverschiebung wurde von SHIMOMURA et al. für die verschiedenen Aggregatzustände der untersuchten Ammoniumamphiphile in Wasser die in Abbildung 20 dargestellte Zuordnung vorgeschlagen.

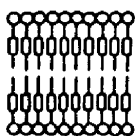
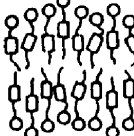
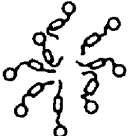

	H-Aggregate	Dimere	Monomere	J-Aggregate
$\Delta\lambda$	ca. - 50 nm	-15 bis -25 nm	0 nm	+5 - +25 nm
				
	kristalline Doppelschichten, mikrokristalline Dispersionen	flüssigkristalline Doppelschichten	Mizellen, Lösungen	kristalline Doppelschichten

Abbildung 20: Zuordnung der Verschiebung der π - π^* -Bande der Azobenzoleinheiten zu verschiedenen Überstrukturen aus Ammoniumamphiphilen nach SHIMOMURA et al. /108/

UV/Vis-Spektroskopie an Monoschichten von azobenzolhaltigen Amphiphilen

Im Vergleich zur Lösung liegt in Monoschichten azobenzolhaltiger Amphiphile oder Polymere meist keine isotrope Orientierung der Chromophore vor und die Chromophore besitzen eine Vorzugsorientierung relativ zur Wasseroberfläche. Die Absorption der Monoschicht hängt daher von der experimentellen Anordnung für die UV/Vis-spektroskopische Untersuchung ab.

Der in dieser Arbeit verwendete experimentelle Aufbau für die UV/Vis-Spektroskopie ist in Abbildung 21 (S. 31), links, schematisch dargestellt. Der Meßstrahl wird von der Quelle über einen Lichtleiter und eine Optik auf den Meßbereich geführt, von einem UV-Spiegel reflektiert und gelangt über die gleiche Optik und einen Lichtleiter in den Detektor des UV/Vis-

Spektrometers. Der Meßstrahl ist senkrecht zur Wasseroberfläche gerichtet. Daher wird im Falle von relativ zur Grenzfläche orientierten Chromophoren der Orientierungsanteil senkrecht zur Wasseroberfläche (*out of plane*) bei dieser Methode nicht direkt erfaßt. Es lassen sich jedoch über Veränderungen in der Absorption Informationen über Änderungen in der Orientierung der Chromophore, z.B. im Verlauf der Kompression der Monoschichten, erhalten /106/.

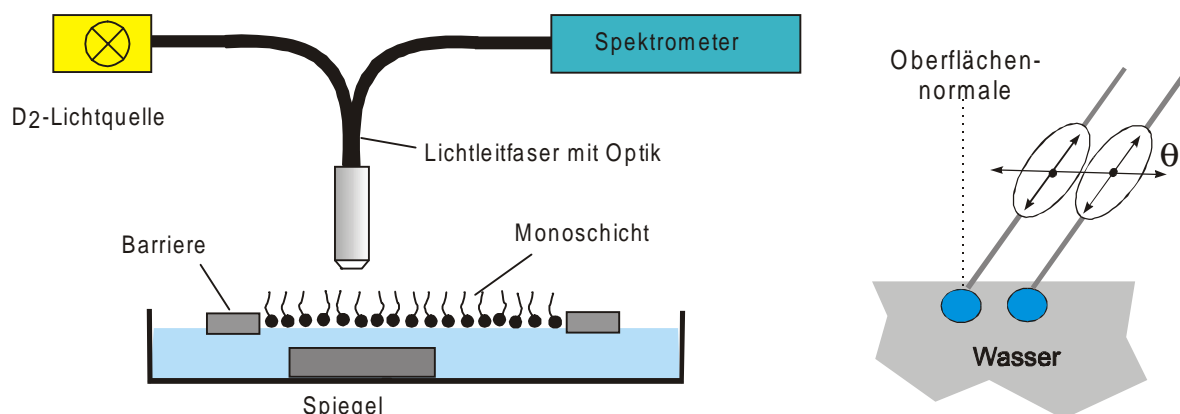


Abbildung 21: Meßaufbau für die UV/Vis-Spektroskopie an Monoschichten in Transmission (links) /112/ und relative Anordnung der Übergangsdipolmomente des π - π^* -Übergangs in einer Monoschicht azobenzolhaltiger Amphiphile

Abbildung 21, rechts, stellt die Anordnung zweier azobenzolhaltiger Amphiphilmoleküle auf der Wasseroberfläche schematisch dar (es sind lediglich die Übergangsmomente der π - π^* -Bande dargestellt). Die Moleküle sind an der Wasseroberfläche über die Kopfgruppen verankert und in einer kohärenten Monoschicht im Idealfall gleichartig geneigt. Dadurch kann es, wie bereits erläutert wurde, zu elektronischen Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren kommen. Der Winkel, der zwischen Übergangsdipolmoment und Wasseroberfläche eingeschlossen ist, entspricht dabei dem oben für die relative Anordnung zweier Chromophore definierten Winkel θ . Hieraus resultiert ein Zusammenhang zwischen der Neigung der Amphiphilreste zur Wasseroberfläche, der Lage des Absorptionsmaximums und der Absorption der π - π^* -Bande /106/. Die Komplexbildung mit dem Polyelektrolyten kann zu Änderungen der Anordnung der Chromophore und damit auch der spektroskopischen Eigenschaften der Monoschicht führen /10/. Die Möglichkeiten der UV/Vis-Spektroskopie zur Untersuchung von Monoschichten azobenzolhaltiger Amphiphile werden an späterer Stelle an konkreten Beispielen vorgestellt (vgl. z.B. Abschnitt 6.1.3, S. 59ff).

4.2 Untersuchung von LANGMUIR-BLODGETT-Filmen

4.2.1 LANGMUIR-BLODGETT-Filme

Der Untersuchung von Monoschichten an der Luft/Wasser-Grenze sind apparative und experimentelle Grenzen gesetzt. Auch werden im Hinblick auf die Stabilität der Monoschichten und die verwendbaren Materialien gewisse Anforderungen gestellt /74,91/. Vergleichsweise

einfach ist es dagegen, Monoschichten von der Wasseroberfläche mit Hilfe der LANGMUIR-BLODGETT(LB)-Technik auf ein planares, festes Substrat zu übertragen und anschließend mit geeigneten Methoden zu untersuchen. Mit dieser Technik können hochgeordnete Multischichten hergestellt werden. Die Struktur der Monoschichten im LB-Film entspricht dabei annähernd der Struktur der Monoschicht an der Luft/Wasser-Grenze unter den Herstellungsbedingungen /106/. Zur Herstellung eines LB-Films wird zunächst eine Monoschicht, wie in Abschnitt 3.5.3 (S. 15) beschrieben, hergestellt und auf einen bestimmten Oberflächendruck, den Transferdruck, komprimiert. Zum Transfer der Monoschicht wird ein vorbehandeltes, planares Substrat senkrecht zur Subphase ein- und ausgetaucht (Abbildung 22). Dabei wird die der Monoschicht zur Verfügung stehende Fläche so nachgeregelt, daß der Oberflächendruck konstant bleibt. Die wichtigste Voraussetzung für den Aufbau geordneter Multischichten ist, daß die Monoschicht im Laufe des Transfervorgangs stabil bleibt und ihre Ordnung beibehält.

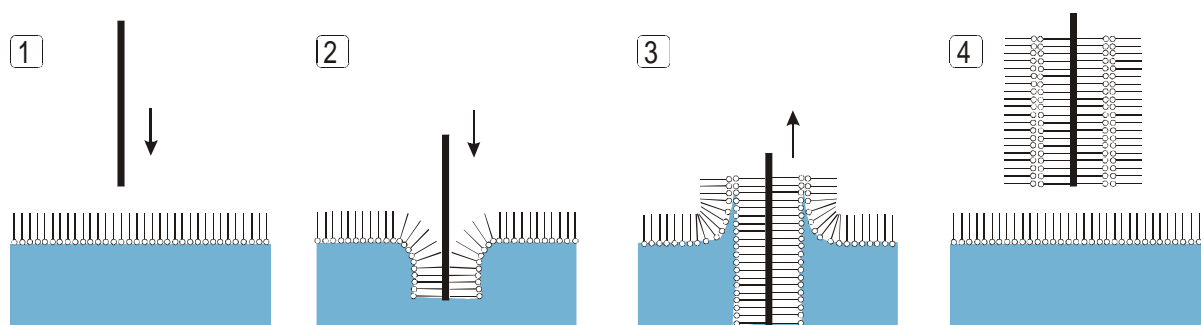


Abbildung 22: Herstellung von LANGMUIR-BLODGETT-Filmen: Darstellung des ersten Tauchzyklus

Bei der Verwendung hydrophober Substrate wird in den meisten Fällen sowohl beim Ein- als auch beim Austauchen des Substrates übertragen. Man erhält auf diese Weise einen LB-Film vom sogenannten Y-Typ⁵. Im Falle des Y-Transfers einfacher Amphiphilmonoschichten sind die Amphiphilreste beim Ein- und Austauchen des Substrats abwechselnd zur Substratoberfläche hin und von der Substratoberfläche weg gerichtet. Man erzeugt so eine geordnete Doppelschichtstruktur, in der eine Wiederholungseinheit (senkrecht zum Substrat) aus zwei Monoschichten besteht. Durch die beim Transfer auftretenden Scherkräfte kann es, wie für zahlreiche Amphiphile und Polymere gezeigt wurde, zu Orientierungsvorgängen kommen. Meist werden dabei die Amphiphilreste oder Polymerketten in Tauchrichtung orientiert /83,84,107/.

In dieser Arbeit soll die LB-Technik verwendet werden, um *in situ*-Komplexe für weitergehende Untersuchungen auf ein festes Substrat zu übertragen. Es soll die Möglichkeit genutzt werden, die Struktur der Monoschicht auf der Wasseroberfläche im LB-Film zu „konservieren“. Dabei interessieren weniger die Materialeigenschaften des LB-Films. Vielmehr sollen die aus der

⁵ Neben Multischichten vom Y-Typ (Transfer beim Ein- und Austauchen des Substrates) sind weniger häufig auch LB-Filme vom X-Typ (Transfer nur beim Eintauchen) und vom Z-Typ (Transfer nur beim Austauchen) bekannt. Abweichungen vom Y-Typ kann man künstlich erreichen wenn man einen speziellen Trog für den alternierenden Transfer verwendet /113/.

Untersuchung der Monoschichten an der Luft/Wasser-Grenze gewonnenen Erkenntnisse mit Informationen über die Struktur und die Zusammensetzung der Komplexe ergänzt und verglichen werden. Die verwendeten Methoden zur Untersuchung der LB-Filme werden im folgenden kurz vorgestellt.

4.2.2 UV/Vis-Spektroskopie an LANGMUIR-BLODGETT-Filmen

Für die UV/Vis-Spektroskopie an LB-Filmen gelten prinzipiell dieselben Überlegungen wie für die UV/Vis-Spektroskopie an Monoschichten. Wie in Abschnitt 4.1.3 (S. 27) eingeführt, können mit dieser Methode Informationen über die Aggregation und Orientierung der Azobenzoleinheiten erhalten werden /114/. Der Vergleich der Aggregatzusammensetzung in der Monoschicht (bei Transferbedingungen) und im LB-Film wird zeigen, ob beide Systeme im Hinblick auf ihre Struktur vergleichbar sind. Tritt beim Transfervorgang eine Orientierung der Chromophore auf, so läßt sich im Falle der Azobenzoleinheiten im LB-Film eine Vorzugsorientierung der Chromophore durch polarisierte UV/Vis-Spektroskopie nachweisen /107/.

4.2.3 Röntgenreflektometrie

Die Röntgenreflektometrie (*X-Ray Reflectometry*, XR) ist eine Methode zur Untersuchung der Schichtstruktur von Filmen auf planaren Oberflächen. Bei der Untersuchung von LB-Filmen lassen sich anhand dieser Methode Informationen über die Ordnung der Schichtstruktur, Filmrauhigkeit, die Gesamtfilmstärke sowie die Dicke pro Wiederholungsschicht - hier meist eine Doppelschicht, bestehend aus zwei Monolagen - erhalten /107, 115-117/.

Bei der Röntgenreflektometrie trifft ein monochromatischer Röntgenstrahl in einem Winkel Θ auf das Substrat und wird im Winkel 2Θ relativ zur ursprünglichen Richtung des Strahls reflektiert (vgl. Abbildung 23, S. 34). Befindet sich auf der Substratoberfläche eine regelmäßige Schichtstruktur, so wird der Röntgenstrahl an den Grenzebenen zwischen Schichten unterschiedlicher Elektronendichte reflektiert. Es kommt durch Interferenz zur Verstärkung bzw. Abschwächung der Intensität des reflektierten Strahls bei bestimmten Winkeln 2Θ . Trägt man die Intensität des reflektierten Strahls gegen den Winkel 2Θ auf, so erhält man Kurven mit Maxima in definierten Abständen, die den Reflexen der Wiederholungsschichten bzw. der Gesamtschicht zuzuordnen sind. Die genauen Schichtdicken lassen sich aus diesen Maxima anhand der BRAGG-Gleichung bestimmen:

$$d = n\lambda/2\sin\Theta \qquad \text{Gleichung 10}$$

mit λ = Wellenlänge
 n = Ordnung des Reflexes
 d = Abstand der Reflexionsebenen

Aus Gleichung 10 geht hervor, daß kleine Abstände d Reflexe bei einem großen Wert von 2Θ verursachen. Bei Doppelschichtsystemen wie typischen LB-Filmen vom Y-Typ findet man zum einen BRAGG-Reflexe, die den Reflexen an den „Wiederholungseinheiten“ (Doppelschichten) zuzuordnen sind. Zum anderen findet man KIESSIG-Säume, die aus der Gesamtfilmstärke resultieren. Die Gesamtfilmstärke des LB-Films ist dabei ein bekanntes Vielfaches (Anzahl der

Tauchzyklen) der Dicke der Doppelschicht. Ob beide Reflexarten auftreten, hängt von der Ordnung innerhalb der Schichten (Defekte) und von der Rauigkeit (unregelmäßige Oberflächen von Substrat, Filmoberfläche bzw. Reflexebenen) ab.

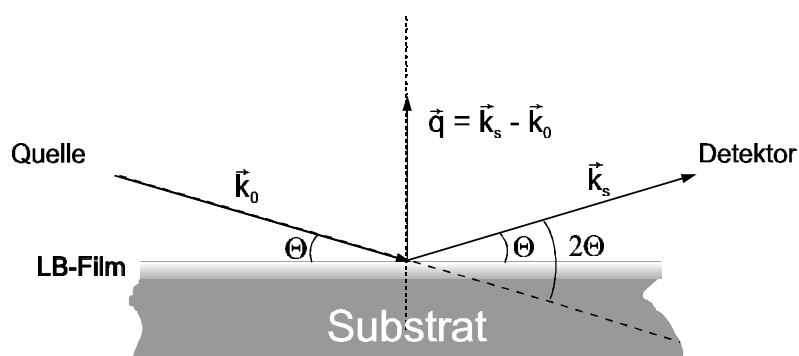


Abbildung 23: Geometrie für die Röntgenreflektometrie und Definition des Streuvektors \vec{q}

Die Intensität wird häufig gegen den sogenannten Betrag q des Streuvektors q aufgetragen. Der Streuvektor ist der Differenzvektor aus einfallendem k_0 und reflektiertem Strahl k_s und, für den vorliegenden Fall, daß Ein- und Austrittswinkel gleich sind, senkrecht zur Substratfläche gerichtet (vgl. Abbildung 23). Durch Verwendung von q werden sowohl der Winkel Θ als auch die verwendete Wellenlänge λ in der Gleichung 10 eliminiert. Dies ermöglicht einen Vergleich der Resultate mit Reflexionskurven, die mit anderen Wellenlängen erhalten wurden (z.B. aus der Neutronenreflektometrie). Der Betrag q des Streuvektors und der aus Gleichung 10 abgeleitete Zusammenhang mit der Schichtdicke d ist wie folgt definiert /115/:

$$q = 4\pi \frac{\sin \Theta}{\lambda} \quad \text{Gleichung 11} \quad \text{und} \quad d = \frac{2\pi n}{q} \quad \text{Gleichung 12}$$

4.2.4 Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie

Die chemische Zusammensetzung von Oberflächenschichten läßt sich mit Hilfe der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) untersuchen. Diese Methode soll in dieser Arbeit zur Untersuchung der Zusammensetzung von *in situ*-Komplexen herangezogen werden. Eine umfassende Beschreibung dieser Methode gibt beispielsweise BRUNDLE /118/.

Wird ein Atom mit monochromatischem Röntgenlicht hinreichend hoher Energie beschossen, so kann aus einer der inneren Elektronenschalen ein Photoelektron herausgelöst werden, das sich mit einer bestimmten kinetischen Energie bewegt. Die kinetische Energie KE des freigesetzten Photoelektrons entspricht dabei der Differenz aus der Energie des eingestrahlteten Photons $h\nu$ und der Bindungsenergie BE des Elektrons:

$$KE = h\nu - BE \quad \text{Gleichung 13}$$

In der XPS wird die kinetische Energie der abgelösten Photoelektronen gemessen und daraus die Bindungsenergie bestimmt. Die Bindungsenergie eines Elektrons ist abhängig vom jeweils besetzten Orbital und von der Atomsorte, so daß auf diese Weise eine Elementaranalyse möglich

ist. Darüber hinaus haben auch die Bindungszustände der Atome einen Einfluß auf den Betrag der Bindungsenergie, so daß hier in geringen Grenzen eine chemische Verschiebung der Signale auftreten kann.

Die XPS ist auf die Untersuchung von Festkörperoberflächen beschränkt, da die Röntgenstrahlen zwar tief in Materie eindringen können, die erzeugten Photoelektronen jedoch nur wenige Nanometer fester Materie durchdringen können. So liefert die XPS lediglich Informationen über die ersten ca. 5 nm einer Probe. Die in tieferen Schichten austretenden Photoelektronen werden inelastisch gestreut, was zu einem Energieverlust führt. Die verlangsamten Photoelektronen führen zu einem „Hintergrund“ im XPS-Spektrum (vgl. Abbildung 24).

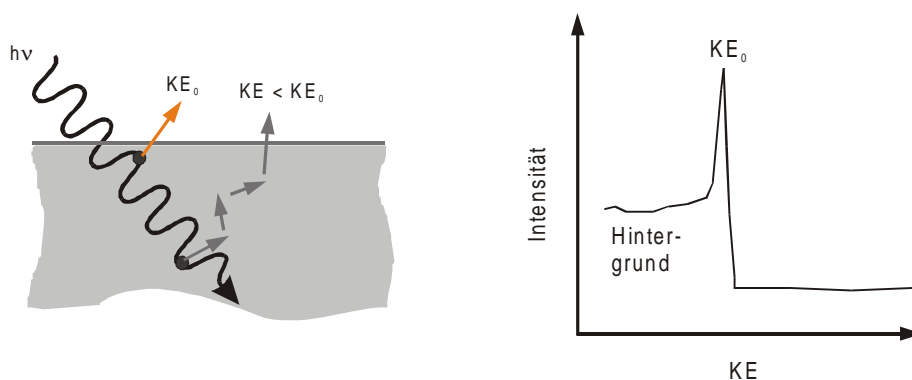


Abbildung 24: Schema zum Energieverlust austretender Photoelektronen durch inelastische Streuung und die daraus resultierende Signalform /118/

Bei der Verwendung weicher Röntgenstrahlung - üblicherweise werden AlK_{α} -Quellen mit einer Energie von 1486,6 eV verwendet - lassen sich bis auf Helium und Wasserstoff alle Elemente bestimmen. Zur Auswertung der Spektren muß der Bereich der Bindungsenergie für ein bestimmtes Orbital/Element bekannt sein. Da der Photoionisationsquerschnitt für verschiedene Orbitale und Elemente unterschiedlich ist, ist zur Auswertung der Signale für jede Atomsorte und jedes Orbital ein sog. Sensitivitätsfaktor zu berücksichtigen. Die quantitative Auswertung erfolgt durch Integration der Signale. Aufgrund von Streueffekten und Hintergrundstrahlung reicht die Genauigkeit dieser Methode allerdings nicht aus, um Spurenanalysen durchzuführen. Die vorgestellten Untersuchungsmethoden für Monoschichten an der Luft/Wasser-Grenze und in LB-Filmen sind in Tabelle 1 (S. 36) vergleichend zusammengestellt.

Tabelle 1: Zusammenstellung der Methoden zur Untersuchung der *in situ*-Komplexmonoschichten

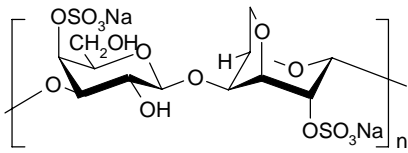
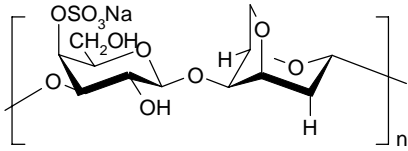
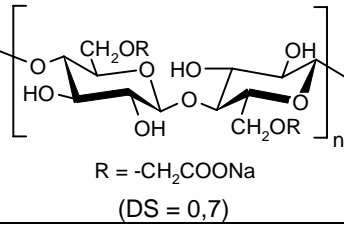
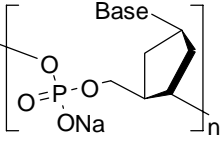
Monoschichten an Luft/Wasser-Grenze:		
Untersuchungsmethode	Voraussetzung	Information
Monoschichtverhalten (Schub-Flächen- Isothermen)	nicht lösliche, stabile Amphiphil- monoschichten	Platzbedarf, Phasenverhalten, Stabilität
BAM	Unterschied BREWSTER-Winkel- Reflektivität zu reiner Wasseroberfläche	Morphologie, Verteilung der Teilchen
UV/Vis-Spektroskopie	Chromophore (z.B. Azobenzol)	Orientierung und Aggregation der Chromophore
LB-Filme auf planaren Substraten:		
Untersuchungsmethode	Voraussetzung	Information
UV/Vis-Spektroskopie	Chromophore (z.B. Azobenzol)	Orientierung, Aggregation
XR	Elektronendichteunterschiede	Schichtstruktur, Ordnung im Film
XPS	Stabilität des LB-Films gegenüber den Meßbedingungen (Ultrahochvakuum)	Komplexzusammensetzung

5 Materialien und Synthesen

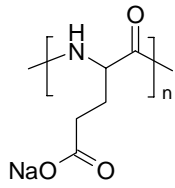
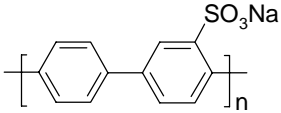
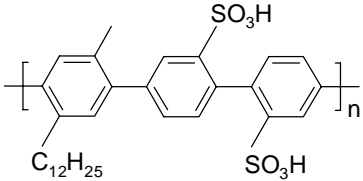
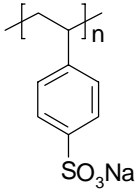
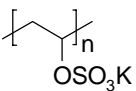
5.1 Auswahl der Polyelektrolyte

Im Rahmen dieser Arbeit werden verschiedene anionische (Tabelle 2) und kationische (Tabelle 3, S. 39) Polyelektrolyte zur Komplexbildung mit entgegengesetzt geladenen Amphiphilen eingesetzt. Es werden anionische Polyelektrolyte auf der Basis von Biopolymeren untersucht, für die in wässriger Lösung das Vorliegen einer kettensteifen Struktur bekannt ist (vgl. Tabelle 2). Diese Polyelektrolyte dienen zur Erprobung der Methodik. Weiterhin werden definierte, kettensteife Polyelektrolyte auf der Basis von Poly(p-phenylen) untersucht. Die Poly(p-phenylen)-Polyelektrolyte unterscheiden sich in der Ladung, der Art der Anbindung der ionischen Gruppen sowie in der Ladungsdichte am Polymerrückgrat. Als flexibelkettige Polymere werden Poly(styrolsulfonat) PSS, Poly(vinylsulfat) PVS sowie die kationischen Polymere Poly(allylaminhydrochlorid) PAA und Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) PDADMAC untersucht.

Tabelle 2: Untersuchte anionische Polyelektrolyte

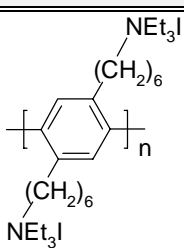
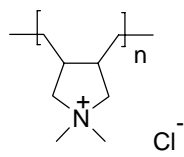
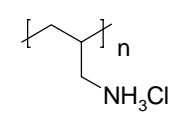
Polyelektrolyt (Abkürzung)	Strukturformel	P_n oder M_w	Konformation in wässriger Lösung
ι -Carrageenan		k.A.	doppelhelikale Sekundärstruktur /119/
κ -Carrageenan		k.A.	doppelhelikale Sekundärstruktur /119/
Carboxymethyl- cellulose, Na-Salz (CMC)		90000 g/mol	wurmartige Kette /120/
Desoxyribo- nukleinsäure, Na-Salz (DNA)		k.A.	doppelhelikale Sekundärstruktur /121/

Fortsetzung Tabelle 2: Untersuchte anionische Polyelektrolyte

Polyelektrolyt (Bezeichnung)	Strukturformel	P_n oder M_w	Konformation in wässriger Lösung
Poly(L- glutaminsäure), Na-Salz (PGA)		15000 g/mol	α -helikal (bei pH < 6) /16,17/
PPPS(P_n) ^{a)}		$P_n = 5,23^a), 36,$ $54^a)$	starre Stäbchen
PPPX ^{a)}		$P_n = 16$	starre Stäbchen
Poly(styrol-p- sulfonat), Na-Salz (PSS)		100000 g/mol	Knäuel
Poly(vinyl- sulfat), K-Salz (PVS)		170000 g/mol	Knäuel

^{a)} Diese Polymere wurden bereitgestellt von Frau Dr. D. Ulbrich und Herrn Dr. W.H. Meyer (Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz).

Tabelle 3: Untersuchte kationische Polyelektrolyte

Polyelektrolyt (Bezeichnung)	Strukturformel	P_n oder M_w	Konformation in wässriger Lösung
PPPN ^{b)}		$P_n = 38$	starres Stäbchen
Poly(diallyl-dimethyl-ammonium-chlorid) (PDADMAC) ^{c)}		90000 g/mol	Knäuel
Poly(allylamin-hydrochlorid) (PAA)		70000 g/mol	Knäuel

^{b)} Dieses Polymer wurde bereitgestellt von Herrn M. Wittemann und Herrn Prof. Dr. M. Rehahn (Polymer-Institut, Universität Karlsruhe).

^{c)} Dieses Polymer wurde bereitgestellt von Herrn Dr. W. Jaeger (Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung, Teltow).

Steckbriefe der untersuchten kettensteifen Polyelektrolyte

• *ι- und κ-Carrageenan*

Carrageenane werden durch Heißwasserextraktion von bestimmten Rotalgenarten gewonnen /122/ und hauptsächlich in der Lebensmittelchemie als Verdickungsmittel verwendet. Carrageenane sind aus sulfatierten Carrabioseeinheiten aufgebaute Polysaccharide, die doppelhelikale Sekundärstrukturen ausbilden /119/: Natives ι -Carrageenan bildet in Lösungen spontan doppelhelikale Strukturen aus, die bedingt durch Störstellen im chemischen Aufbau unterbrochen sind. Bei höheren Temperaturen ($>25^\circ\text{C}$) gehen die doppelhelikalen Strukturen in geknäuelte Strukturen über. Die Doppelhelices werden durch Wasserstoffbrücken über die Hydroxylgruppen stabilisiert, so daß die ionischen Sulfatgruppen nach außen gerichtet sind /119/. Die hier untersuchten Carrageenane unterscheiden sich in der Anzahl der Sulfatgruppen pro Carrabioseeinheit und damit in der Ladungsdichte: Bei ι -Carrageenan besitzt jede Carrabioseeinheit eine Sulfatgruppe, bei κ -Carrageenan nur jede zweite. Die Überstrukturen in wässrigen Lösungen und in Salzen sind einander sehr ähnlich /123/.

• *Carboxymethylcellulose CMC*

Carboxymethylcellulose ist ein großtechnisch produzierter Polyelektrolyt und findet vor allem als Verdickungsmittel Verwendung /122/. Das strukturelle Grundgerüst der Carboxymethyl-

cellulose bildet die Cellulose, die aus β -1,4-glykosidisch verknüpften Glucoseeinheiten besteht. Wasserstoffbrücken zwischen Ringsauerstoff und der Hydroxylgruppe am C(3)-Kohlenstoffatom der benachbarten Glucoseeinheit führen bei der Cellulose zu sehr langen, geraden Ketten /124/. Bedingt durch den Herstellungsprozeß ist die Veretherung der Hydroxylgruppen der Glucoseeinheiten nicht selektiv, so daß auch diejenigen Gruppen, die für die starre Gestalt des Cellulose-Grundgerüsts verantwortlich sind, substituiert sein können. In wäßrigen Lösungen liegt CMC daher eher als wurmartige Kette vor. Die Persistenzlänge dieses Polyelektrolyten in wäßriger Lösung ist entscheidend von den jeweiligen Herstellungsbedingungen und den Eigenschaften des Lösungsmittels abhängig /120/.

- ***Desoxyribonukleinsäure DNA***

Die Struktur der nativen b-DNA besteht aus zwei Polynukleotidsträngen, die eine rechtsgängige Doppelhelix bilden /121/. Die Stabilität erhält die Doppelhelix durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen je zwei Basen /125/. Wird eine DNA-Lösung über eine kritische Temperatur erhitzt, bricht die doppelhelikale Struktur auf. Die Stränge trennen sich und nehmen eine ungeordnete Struktur an, was sich beispielsweise in einem drastischen Sinken der Viskosität der Lösung äußert.

- ***Poly(L-glutaminsäure) PGA***

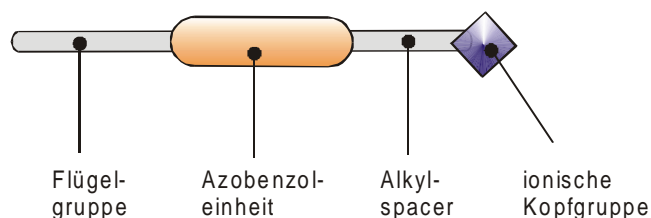
Poly(L-glutaminsäure) ist ein synthetisches Polypeptid, das in wäßriger Lösung im sauren Bereich ($\text{pH} < 5 - 6$) eine α -helikale Struktur ausbildet /16,17,126/, in der die Carbonsäuregruppen nach außen gerichtet sind. Mit steigendem pH-Wert nimmt die Dissoziation der Säuregruppen zu. Die abstoßenden Kräfte zwischen den Carboxylationen führen zur Destabilisierung der α -Helix, und eine Umwandlung in eine Knäuelkonformation setzt ein.

- ***Poly(p-phenylen)-Polyelektrolyte PPPS, PPPX und PPPN***

Die Konformation von Poly(p-phenylen)en, die synthetisch über eine Palladium-katalysierte SUZUKI-Kupplung hergestellt werden können (vgl. hierzu Abschnitt 5.3.4, S. 45), ist unabhängig von Einflüssen des Mediums. Darüber hinaus ist der Abstand der ionischen Gruppen weitgehend definiert und kann über die Wahl einer geeigneten Syntheseroute variiert werden. Daher eignen sich diese Polymere sehr gut als Modellpolymere. Allerdings ist für die anionischen Polyelektrolyte PPPS und PPPX im Gegensatz zum kationischen PPPN die Ausbildung von Aggregatstrukturen auch in verdünnten Lösungen bekannt /127/. Die Persistenzlänge von PPP in Lösungen liegt im Bereich von 13 - 20 nm. Poly(p-phenylene) sind folglich als gestreckte, wurmartige Ketten aufzufassen /128,129/.

5.2 Auswahl der Amphiphile

In dieser Arbeit sollen Amphiphile untersucht werden, die Monoschichten an der Luft/Wasser-Grenze ausbilden können. Diese Monoschichten sollen als Modelloberflächen für die Untersuchung der Polyelektrolytadsorption geeignet sein. Ein geeignetes Amphiphil für die *in situ*-Komplexbildung muß eine ionische Kopfgruppe besitzen und auf der Wassersubphase unlösliche und stabile Monoschichten ausbilden. Um eine definierte Ladungsdichte an der Monoschicht zu erhalten, sollte die Kopfgruppe möglichst vollständig dissoziiert vorliegen. Im Hinblick auf die UV/Vis-spektroskopische Untersuchung der Monoschichten ist es erforderlich, daß das Amphiphil eine Azobenzoleinheit trägt⁶. Der prinzipielle Aufbau eines derartigen funktionalisierten Amphiphils ist in Schema 1 dargestellt. Es besteht im einfachsten Fall aus einer ionischen Kopfgruppe und einem langen Alkylrest mit einer Azobenzoleinheit.



Schema 1: Aufbau eines einkettigen azobenzolhaltigen Amphiphils mit ionischer Kopfgruppe

Für die Untersuchung der Polyelektrolytanlagerung an eine komprimierte Amphiphilmonoschicht ist die Langzeitstabilität der Monoschicht Voraussetzung. Diese Anforderung wird insbesondere von Amphiphilen mit stark dissoziierter Kopfgruppe nur unter bestimmten Voraussetzungen erfüllt.

Kationische Amphiphile

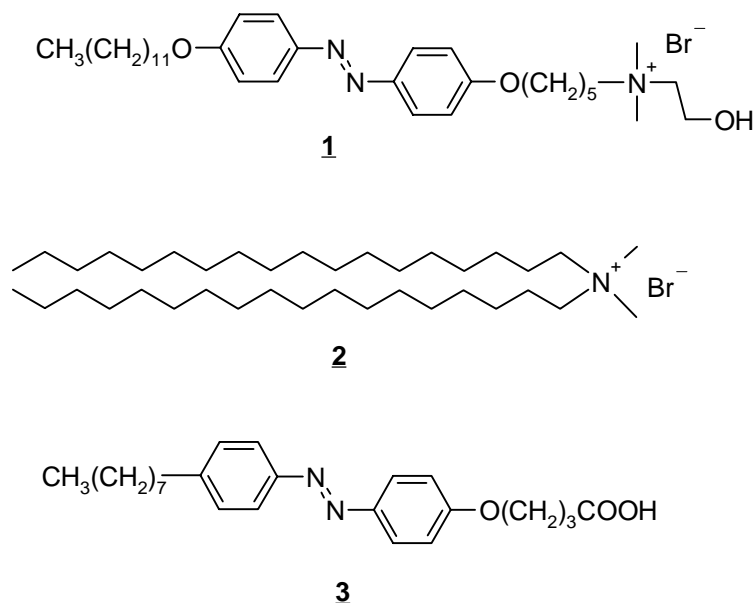
Zur Komplexbildung mit anionischen Polyelektrolyten erscheinen Amphiphile mit quartären Ammoniumkopfgruppen sehr gut geeignet /68/. Diese Kopfgruppen liegen in Monoschichten vollständig dissoziiert vor und erlauben eine Reihe von strukturellen Variationen /131/. Aufgrund der Löslichkeit der Ammoniumkopfgruppen spielt die Länge des hydrophoben Amphiphilrests eine wichtige Rolle für die Ausbildung stabiler Monoschichten /62/. Amphiphile mit einem langen azobenzolhaltigen Rest wie das von SHIMOMURA und KUNITAKE untersuchte Amphiphil **1** (Schema 2, S. 42) bilden für die Untersuchung von *in situ*-Komplexen ausreichend stabile Monoschichten aus /68/. Ähnlich aufgebaute einkettige Ammoniumamphiphile sollen auch in dieser Arbeit Verwendung finden. Die Kopfgruppe, die Länge der Flügelgruppe und des Alkylspacers zwischen Kopfgruppe und Azobenzoleinheit werden dabei in gewissen Grenzen variiert.

⁶ Einen Überblick über in der Literatur untersuchte, ionische Azobenzolamphiphile und deren Monoschichtverhalten geben MINGOTAUD et al. /130/.

Für die Ausbildung von langzeitstabilen Monoschichten muß die Länge des azobenzolhaltigen Alkylrests im Vergleich zu Amphiphil **1** deutlich erhöht werden. Neben der Variation der Länge des azobenzolhaltigen Rests besteht eine weitere Strategie zur Erhöhung der Stabilität darin, zweikettige Ammoniumamphiphile zu verwenden. Amphiphil **2** (Schema 2) ist ein zweikettiges Amphiphil, das langzeitstabile Monoschichten ausbildet /11/. Allerdings enthält **2** keine Azobenzoleinheiten. Für Experimente, die auf der UV/Vis-Spektroskopie beruhen, sollen daher auch zweikettige azobenzolhaltige Amphiphile dargestellt und untersucht werden.

Anionische Amphiphile

Für die Komplexbildung mit kationischen Polyelektrolyten sind Amphiphile mit einer Carbonsäurekopfgruppe geeignet. Die Dissoziation der Carbonsäuregruppen und damit die Ladungsdichte der Monoschicht ist vom pH-Wert der Lösung abhängig. Bei normalen Bedingungen (pH ca. 6) liegt die Carbonsäuregruppe nicht vollständig dissoziiert vor. Hieraus resultiert eine deutlich höhere Monoschichtstabilität als bei Ammoniumamphiphilen gleicher Kettenlänge. Ein azobenzolhaltiges Carbonsäureamphiphil, daß langzeitstabile Monoschichten ausbildet wurde von NISHIJAMA et al. untersucht (Amphiphil **3**, Schema 2 /77/). Analog aufgebaute Carbonsäureamphiphile mit unterschiedlicher Kettenlänge sollen in dieser Arbeit dargestellt und untersucht werden.

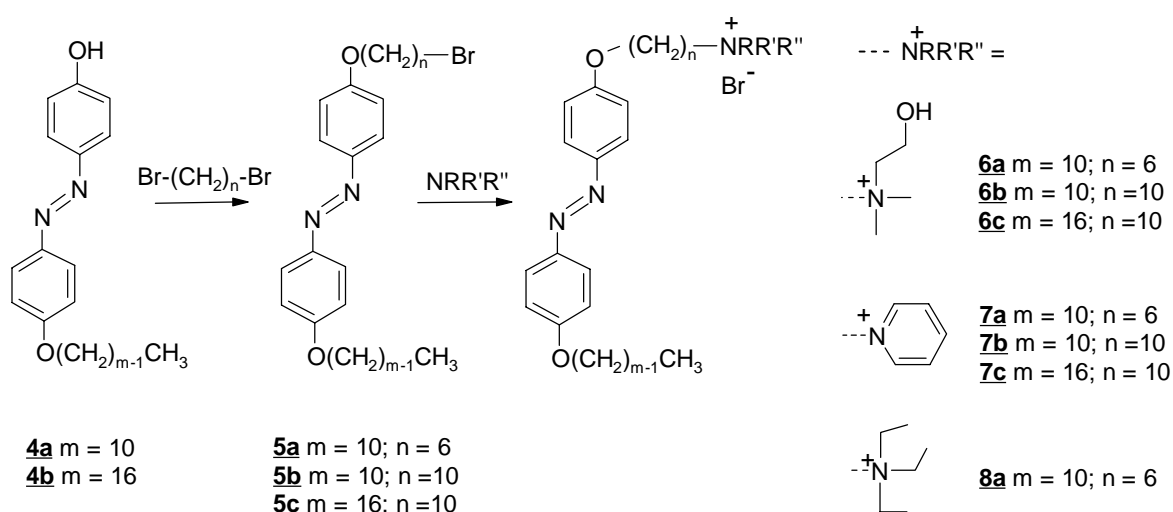


Schema 2: Beispiele für Amphiphile, die für die Herstellung und Untersuchung von *in situ*-Komplexen mit entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten geeignet sind /11,68,75/

5.3 Synthesen

5.3.1 Synthese der einkettigen Ammoniumamphiphile

Ausgangsverbindungen für die Darstellung der einkettigen azobenzolhaltigen Ammoniumamphiphile sind die Phenole **4a** und **4b**. Diese Verbindungen können durch Veretherung von 4-Hydroxyanilid mit dem entsprechenden n-Alkylbromid /132,133/, Abspaltung der Amidgruppe /134/ und anschließende Azokupplung mit Phenol /135/ erhalten werden⁷. Es folgt eine Veretherung nach WILLIAMSON mit 1,6-Dibromhexan bzw. 1,10-Dibromdecan /132/. Zur Herstellung der quarternären Ammoniumsalze werden die so erhaltenen Bromide **5a-c** mit dem entsprechenden tertiären Amin umgesetzt.

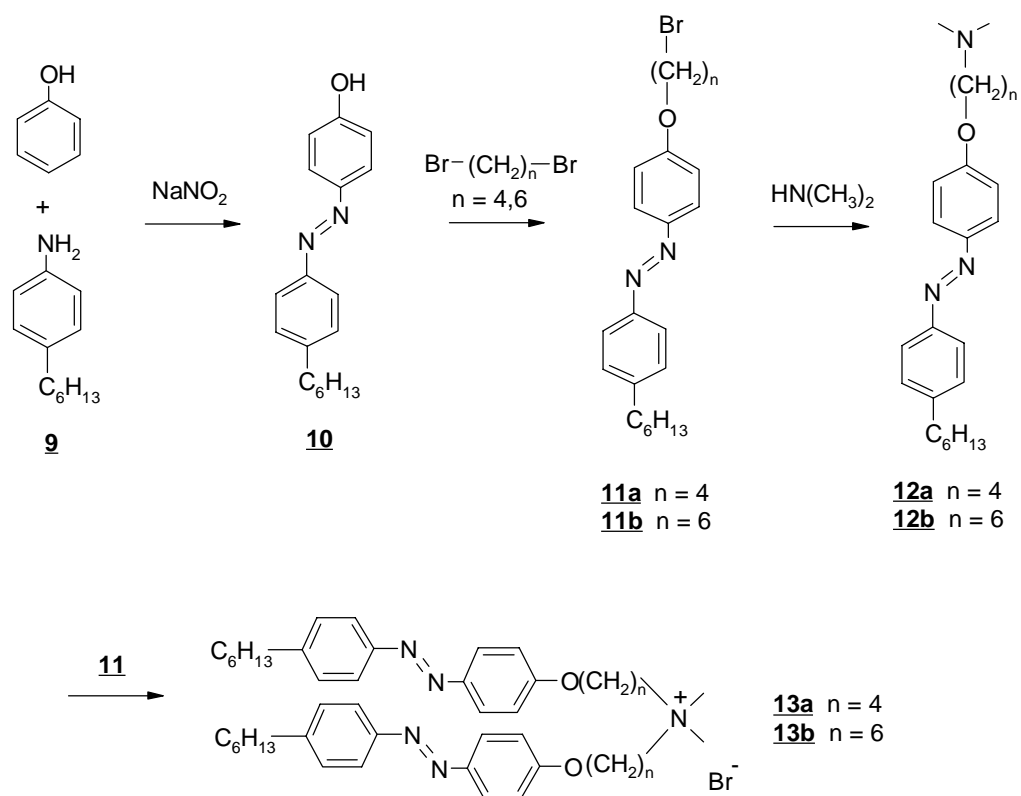


Schema 3: Syntheseweg zur Darstellung der einkettigen azobenzolhaltigen Ammoniumamphiphile

5.3.2 Synthese der zweikettigen Ammoniumamphiphile

Zur Darstellung der zweikettigen azobenzolhaltigen Amphiphile wird 4-Hexylanilin **9** diazotiert und mit Phenol gekuppelt /135/. Das Produkt wird nach WILLIAMSON mit 1,4-Dibrombutan bzw. 1,6-Dibromhexan verethert /133/. Die Herstellung der tertiären azobenzolhaltigen Amine **12a** und **12b** erfolgt durch Umsetzung der entsprechenden Bromide **11a** bzw. **11b** in einer 33%igen ethanolischen Dimethylaminlösung. Dimethylamin wird dabei in hohem Überschuß eingesetzt, um eine Quarternierung des gewünschten Produkts während der Reaktion zu vermeiden /136/. Die zweikettigen azobenzolhaltigen Ammoniumamphiphile **13a** und **13b** werden durch Umsetzung der Bromide **11a** und **11b** mit dem entsprechenden Amin **12a** bzw. **12b** erhalten.

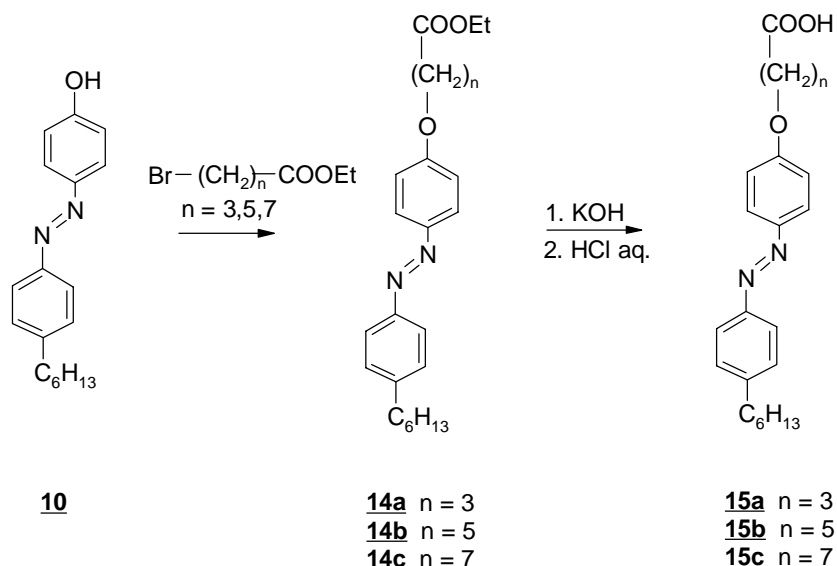
⁷ Die Phenolderivate **4a** und **4b** wurden mir von Frau Dr. Birgit Rambke zur Verfügung gestellt (zur Darstellung vgl. /132/).



Schema 4: Syntheseweg zur Darstellung der zweikettigen azobenzolhaltigen Ammonium-amphiphile

5.3.3 Synthese der Carbonsäureamphiphile

Zur Synthese der Carbonsäureamphiphile wird 4-(Hexylphenylazo)phenol **10** mit ω -Bromalkansäureethylester nach WILLIAMSON verethert⁸. Die resultierenden Ester **14a-c** werden anschließend in einer Mischung aus Wasser und Ethanol mit einem Überschuß Kaliumhydroxid verseift. Die Carbonsäure wird durch Eingießen der Reaktionsmischung in verdünnte Salzsäure erhalten.



Schema 5: Syntheseweg zur Darstellung der azobenzolhaltigen Carbonsäureamphiphile

5.3.4 Synthese des Polymers PPPS

Für die Synthese von substituierten Poly(p-phenylen)en hat sich die Palladium-katalysierte Polykondensation etabliert /137/, die auf der SUZUKI-Kupplung substituierteter Aromaten basiert /138/. Die SUZUKI-Kupplung erfolgt allgemein zwischen einer Boronsäurekomponente und einer Bromkomponente. Die Boronsäurekomponente wird durch Verwendung einer Base, meist Hydroxidionen, aktiviert. Als Katalysator wird meist Tetrakis(trisphenyl)phosphin palladium eingesetzt (zum allgemeinen Mechanismus der SUZUKI-Kupplung vgl. /138/). Aus 1,4-bifunktionellen Aromaten, die zwei Boronsäuregruppen (AA), zwei Bromidgruppen (BB) oder beide Funktionalitäten (AB) enthalten, lassen sich Poly(p-phenylen)e herstellen /137/.

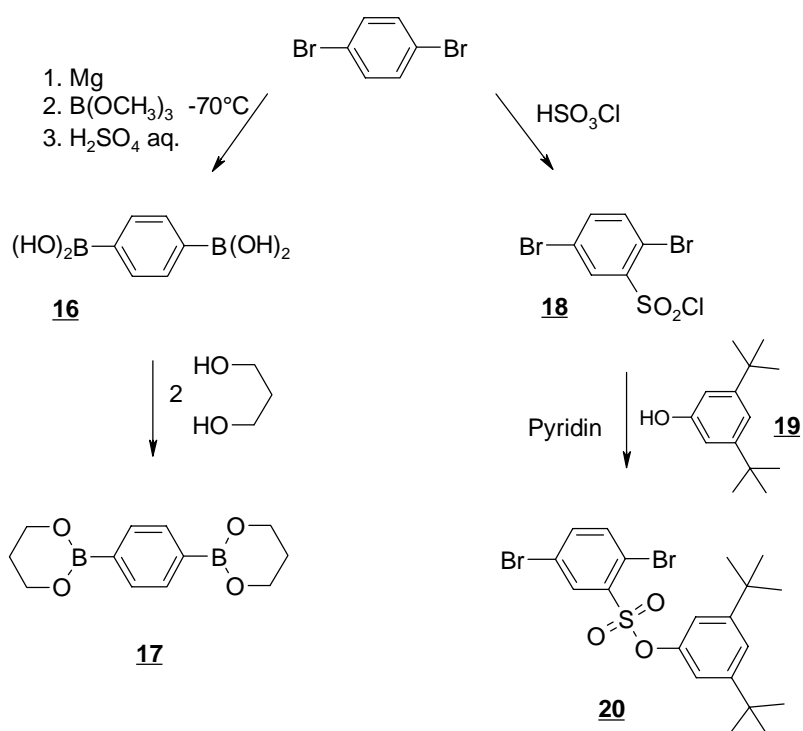
Im Rahmen dieser Arbeit soll das Polymer PPPS (vgl. Tabelle 2, S. 37) nach einer Vorschrift von RULKENS hergestellt werden /23/. Die Herstellung erfolgt durch Kupplung einer Dibromkomponente (AA) und einer Diboronsäureester-Komponente (BB) zu einem Precursor-Polymer für den eigentlichen Polyelektrolyten. Der Weg über einen in organischen Lösungsmitteln löslichen Precursor ist bei der Herstellung von Poly(p-phenylen)-Polyelektrolyten üblich /139-141/. Dieses Polymer kann zur einfacheren Charakterisierung mit Standardmethoden eingesetzt werden und wird in einer polymeranalogen Reaktion zum Polyelektrolyten umgesetzt. Im

⁸ Die Ester **14b** und **14c** wurden von Frau Dr. Birgit Rambke zur Verfügung gestellt.

folgenden werden die Synthesen der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Monomere und Polymere beschrieben.

Die Darstellung der Monomere

Die Monomere werden ausgehend von 1,4-Dibrombenzol hergestellt (Schema 6, S. 46). Die Diboronsäure **16** kann durch Umsetzung von 1,4-Dibrombenzol mit Borsäuretrimethylester in einer GRIGNARD-Reaktion und anschließender saurer Hydrolyse erhalten werden /142/. Die Diboronsäure wird anschließend mit 1,3-Propandiol zum Boronsäureester **17** umgesetzt. Zur Herstellung der Dibromkomponente mit der entsprechenden Sulfonsäureestergruppierung wird zunächst eine Chlorsulfonierung von 1,4-Dibrombenzol durchgeführt /135/. Das erhaltene Sulfonylchlorid **18** wird mit 3,5-Di-tert.-butylphenol **19** verestert /135/.



Schema 6: Synthese der Monomere **17** und **20**

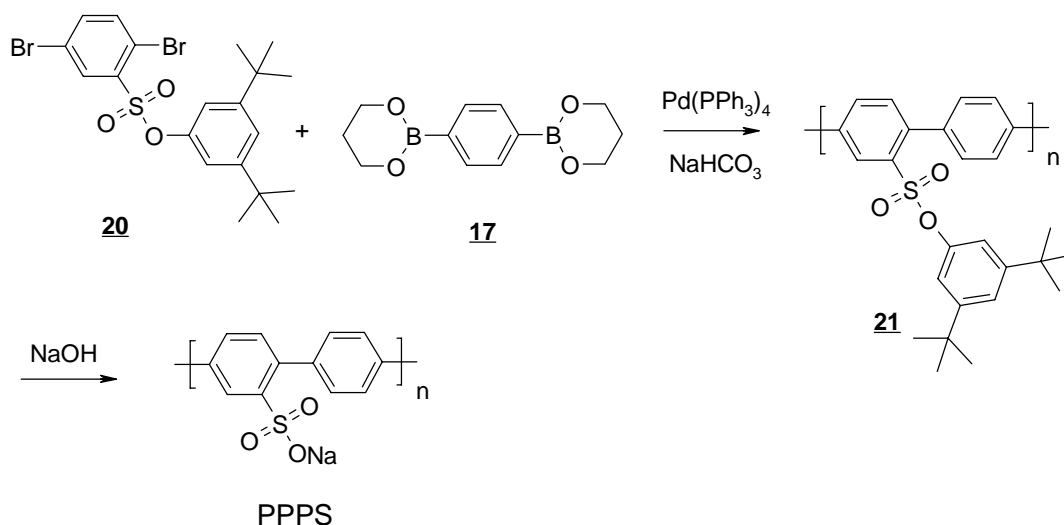
Polymerisation und polymeranaloge Verseifung

Die Polykondensation erfolgt unter Argon in einer siedenden Mischung aus Wasser/THF (2:3) mit 0,5 mol% Tetrakis(triphenylphosphin)palladium. Als Base wird Natriumhydrogencarbonat zugegeben. Zum Abbruch der Polymerisation wird Brombenzol zugegeben, um die Boronsäureendgruppen umzusetzen, die sonst zu einer Aggregatbildung führen können /27/. Auf diese Weise wurden zwei Precursor-Polymere mit unterschiedlichem Molekulargewicht dargestellt (Precursor-Polymere zu PPPS(5) und PPPS(36), vgl. Tabelle 2, S. 37). Die Molekulargewichte der erhaltenen Polymere wurden mittels GPC (THF) bestimmt⁹. Dabei wurde eine universelle GPC-Eichung verwendet, die von VANHEE et al. für die Molmassenbestimmung ähnlich

⁹ Die GPC-Untersuchungen wurden von Frau B. Müller (Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz) durchgeführt.

substituierter Poly(p-phenylene) /129/ erstellt wurde¹⁰. Die entsprechenden Daten für die Precursor-Polymere finden sich zusammen mit den mittels DSC bestimmten Glasübergangstemperaturen T_G in Tabelle 4 (S. 47). Das niedermolekulare Polymer (Precursor zu PPPS(5)) wurde zusätzlich mittels MALDI-TOF-Massenspektrometrie untersucht¹¹. Für die weitere Diskussion wird für dieses Polymer der mittels MALDI-TOF bestimmte mittlere Polymerisationsgrad verwendet.

Die Verseifung des Precursor-Polymers zum eigentlichen Polyelektrolyten erfolgte nach einer Vorschrift von RULKENS durch Reaktion mit Natriumhydroxid in toluolischer Lösung /23/. Der Umsatz bei der Verseifung wurde mittels IR- und ¹H-NMR-Spektroskopie überprüft.



Schema 7: Polykondensation von **17** mit **20** und polymeranaloge Verseifung des Precursor-Polymers **21** nach Rulkens /23/

Tabelle 4: Zusammenstellung der Daten für die dargestellten PPPS-Vorläufer

	T_G	M_w (GPC) ^{a)} [g/mol]	M_n (GPC) ^{a)} [g/mol]	M_w/M_n (GPC) ^{a)}	P_n (GPC) ^{a)}	P_n (MALDI-TOF)
21 Vorläufer zu PPPS(36)	146°C	31900	15000	2,13	35,7	-
21 Vorläufer zu PPPS(5)	138°C	3500	2800	1,25	6,7	5

^{a)} Werte ermittelt nach universeller Eichung für substituierte Poly(p-phenylene) /129/. Zum Vergleich: Bei Verwendung einer Poly(styrol)-Eichung liegt P_n für den PPPS(36)-Precursor bei 52 für den PPPS(5)-Precursor bei 8.

¹⁰ Die Molmassenbestimmung der Precursoren der Proben von PPPS und PPPX erfolgte ebenfalls mittels GPC.

¹¹ Die Untersuchung mittels MALDI-TOF wurde von Herrn Dr. M. Maskos (Institut für Physikalische Chemie der Universität Mainz durchgeführt).

6 Untersuchung von *in situ*-Komplexen

Das Ziel dieser Arbeit ist es, eine Amphiphilmonoschicht als Modelloberfläche zur Untersuchung der Polyelektrolytadsorption heranzuziehen. Dies erfordert, daß die zu erwartenden Unterschiede zwischen reiner Amphiphilmonoschicht und Komplex bekannt sind. Zu diesem Zweck werden in diesem Abschnitt verschiedene Kombinationen aus Amphiphilen und Polyelektrolyten untersucht. Die Komplexe werden durch Spreiten einer Amphiphilösung auf polyelektrolythaltiger Subphase hergestellt (*in situ*-Komplexe) und mit der reinen Amphiphilmonoschicht verglichen.

Die Untersuchung der Monoschichten an der Luft/Wasser-Grenze soll zeigen, ob und welche Unterschiede zwischen der reinen Amphiphilmonoschicht und der *in situ*-Komplexmonoschicht bestehen. Es wird sich dadurch herausstellen, welche Kombinationen für die Untersuchung der Polyelektrolytadsorption geeignet und welche Änderungen bei der jeweils untersuchten Meßgröße zu erwarten sind. Die Untersuchung von LB-Filmen soll darüber hinaus helfen, die Resultate in gewissem Umfang einzuordnen und zu diskutieren.

Folgende Fragen sollen in diesem Abschnitt beantwortet werden:

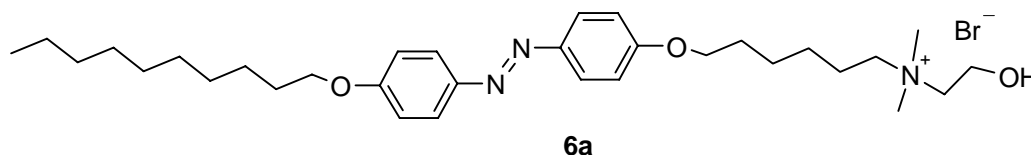
- Gibt es ausreichende Unterschiede in den betreffenden „Meßgrößen“ (anhand von Schub-Flächen-Isothermen sowie mittels BREWSTER-Winkel-Mikroskopie und UV/Vis-Spektroskopie)? Sind die Methoden geeignet?
- Welcher Zusammenhang besteht zwischen der „Meßgröße“ und den Eigenschaften der Komponenten?
- Welche Kombinationen eignen sich für die Untersuchung der Polyelektrolytadsorption mit welcher Methode?

Um Antworten auf diese Fragen zu erhalten, wird bei der Wahl der Systeme für die Untersuchung der *in situ*-Komplexe folgende Strategie verfolgt:

- Es wird ein Amphiphil in Komplexen mit verschiedenen Polyelektrolyten untersucht, um die Methodik zu erproben.
- Die Amphiphile werden variiert und z.T. mit denselben Polyelektrolyten kombiniert, um durch den Vergleich den charakteristischen Einfluß des Polyelektrolyten zu untersuchen.
- Gezielt werden besonders geeignete Amphiphile und Polyelektrolyte kombiniert, um anschließend die Kandidaten und Methoden für die Untersuchung der Polyelektrolytadsorption zu wählen.

6.1 *In situ*-Komplexe mit dem Ammoniumamphiphil **6a**

Das einkettige azobenzolhaltige Amphiphil **6a** bildet für die Untersuchungen von *in situ*-Komplexmonoschichten an der Luft/Wasser-Grenze hinreichend stabile Monoschichten aus /131/. Aufgrund der kationischen Kopfgruppe kann es für die Komplexbildung mit anionischen Polyelektrolyten verwendet werden. Die Azobenzoleinheit ermöglicht die UV/Vis-spektroskopische Untersuchung im Hinblick auf die Anordnung der Chromophore in den Monoschichten.



6.1.1 Monoschichtverhalten

Vorbemerkungen zur experimentellen Vorgehensweise

Die Untersuchung des Monoschichtverhaltens erfolgt durch Spreiten der Amphiphillösung auf Wasser oder der polyelektrolythaltigen Subphase. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wird die Monoschicht komprimiert. Eine Vielzahl von experimentellen Parametern kann einen Einfluß auf den Verlauf der Schub-Flächen-Isothermen von *in situ*-Komplexen besitzen /80,82/. Allerdings ist der Einfluß dieser Parameter ganz entscheidend von der Art des untersuchten Systems abhängig. KUNITAKE et al. berichten z.B. für die Komplexbildung aus quarternären Ammoniumamphiphilen und Poly(styrolsulfonat), daß weder Konzentration der gespreiteten Lösung noch Inkubationszeit (Wartezeit zwischen Spreiten und Aufnahme der Isotherme) einen Einfluß auf den Verlauf der Isotherme besitzen /82/. Für die Komplexbildung aus einem tertiären Amin und Poly(acrylsäure) wurde dagegen von TALROZE et al. eine deutliche Abhängigkeit der Isothermenverläufe von der Konzentration der gespreiteten Lösung und Inkubationszeit beobachtet /80/. Der schwach ionische Charakter beider Komponenten hat im letzteren Fall einen Einfluß auf die Ausbildung und Struktur des Komplexes. Um möglichst vergleichbare Resultate zu erhalten, wurden die Isothermen, auch in den nachfolgenden Abschnitten, unter ähnlichen Bedingungen aufgenommen (vgl. auch Abschnitt 9.4, S. 162):

- Die azobenzolhaltigen Amphiphile werden als 100% E-Isomer gespreitet und untersucht¹².
- Die Inkubationszeit beträgt 15 min.
- Die Polymerkonzentration orientiert sich an in der Literatur verwendeten Konzentrationsbereichen. Sie liegt bei 10^{-4} mol/L bzw. $5 \cdot 10^{-5}$ mol/L bezogen auf die ionischen Gruppen am Polymer¹³. Die polymergebundenen ionischen Gruppen in der Subphase liegen in einem ca. 500 bzw. 1000fachen Überschuß zu den ionischen Gruppen in der Amphiphilmonoschicht vor.

¹² Einen Anteil von 100% E-Isomer erhält man durch mindestens siebentägiges Dunkelstellen der Amphiphil-lösung bei Raumtemperatur /107/.

¹³ Zum Vergleich: In der Literatur werden für vergleichbare Untersuchungen Polymerkonzentrationen von 10^{-5} bis $2 \cdot 10^{-4}$ mol/L bezogen auf die ionischen Gruppen am Polymer eingesetzt /10,68,93/.

Monoschichtverhalten von 6a auf Wasser

Durch die Aufnahme von Schub-Flächen-Isothermen kann das charakteristische Verhalten von monomolekularen Schichten schwerlöslicher Amphiphile im Verlauf der Kompression untersucht werden. Dabei gibt der Verlauf der Isotherme Informationen über den Platzbedarf, das Phasenverhalten und die Stabilität der Monoschicht.

Die Schub-Flächen-Isotherme für Amphiphil 6a auf reiner Wassersubphase ist durch ein Plateau im Bereich von 0,52 bis 0,82 nm² gekennzeichnet (Abbildung 25, S. 51). Allgemein wird bei dem Auftreten eines Plateaus einer Phasenumwandlung, d.h. einem Übergang von einem expandierten flüssiganalogen in einen kondensierten flüssiganalogen Zustand zugeordnet (vgl. Abschnitt 3.5.3, S. 15). Ob tatsächlich ein solcher Übergang vorliegt, kann anhand der Schub-Flächen-Isothermen nicht entschieden werden. Daher soll zunächst allgemein von einem Übergang von einer weniger dichten in eine kompaktere Anordnung der Moleküle gesprochen werden.

Der Platzbedarf des Amphiphils A_0 (bestimmt durch Extrapolation des zweiten linearen Abschnitts der Isotherme auf 0 mN/m) liegt mit 0,55 - 0,60 nm² deutlich über dem Querschnitt für eine azobenzolhaltige Alkylkette von 0,25 - 0,30 nm² /105/. Die elektrostatische Abstoßung der Kopfgruppen untereinander, sowie die Hydratation der ionischen Gruppen führen zu einem erhöhten Platzbedarf und zur Destabilisierung der Monoschicht /143/. Die für das Amphiphil auf reinem Wasser ermittelte Fläche am Kollapsunkt A_c liegt mit 0,13 nm² deutlich unter der Querschnittsfläche eines azobenzolhaltigen Alkylrestes. Daher ist anzunehmen, daß die Monoschicht bereits vor dem ermittelten Kollapsunkt teilweise kollabiert vorliegt.

Monoschichtverhalten der in situ-Komplexe aus 6a und anionischen Polyelektrolyten

Wird 6a auf einer Subphase gespreitet, die anionische Polyelektrolyte enthält, ändert sich das Monoschichtverhalten. Die Komplexbildung wirkt sich in Abhängigkeit vom Polyelektrolyten in charakteristischer Weise auf den Platzbedarf, das Phasenverhalten und die Stabilität der Monoschicht aus (vgl. Abbildung 25 und Tabelle 5, S. 51). Diese Punkte sollen im folgenden einzeln diskutiert werden.

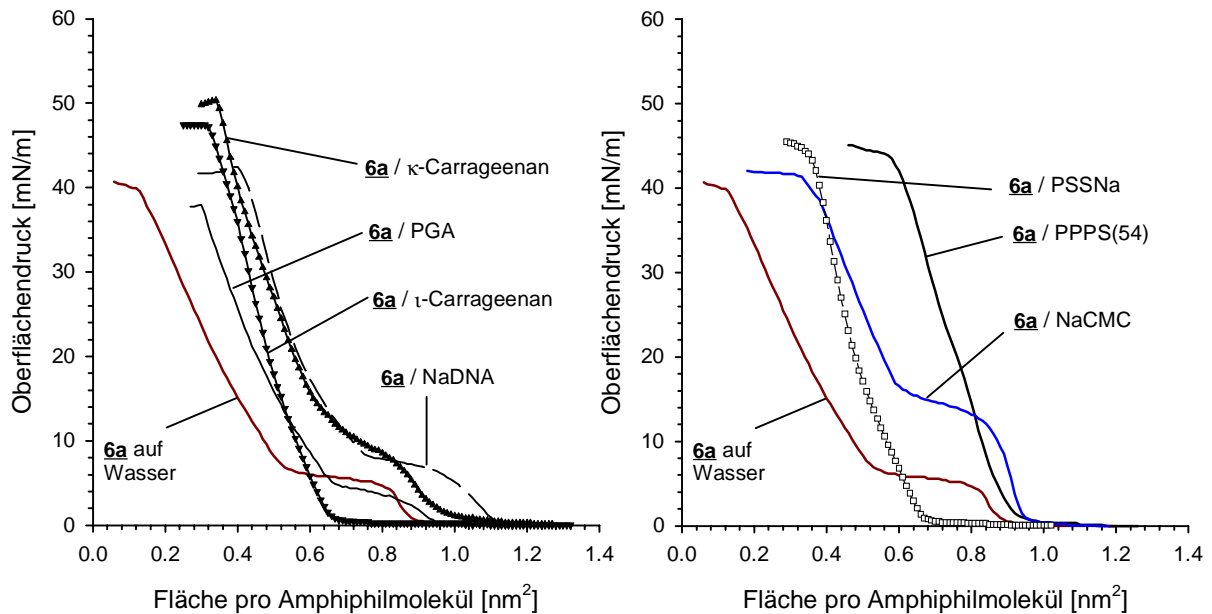


Abbildung 25: Schub-Flächen-Isothermen für Amphiphil **6a** (100% E-Isomer) auf Wasser und auf polyelektrolythaltiger Subphase (Subphasentemperatur 20°C; Polymerkonzentration: 10^{-4} mol/L bezogen auf die ionischen Gruppen am Polymer; $5 \cdot 10^{-5}$ mol/L für PPPS(54); Trog: FW1)

Tabelle 5: Charakteristische Größen für die Monoschichten des Amphiphils **6a** auf Wasser und auf polyelektrolythaltiger Subphase (vgl. Abbildung 25)

Polyelektrolyt	A_0 [nm ²]	A_c [nm ²]	Π_c [mN/m]	Langzeitstabilität bis Π [mN/m]	pH-Wert der Subphase
(ohne)	0,55-0,60	0,13	40	-	6,0
ι-Carrageenan	0,60	0,32	47	40	6,0
κ-Carrageenan	0,63	0,34	50	40	n.b.
PGA	0,60	0,31	38	-	7,8
DNA	0,67	0,40	42	35	7,4
CMC	0,73	0,40	38	35	7,3
PSS	0,55	0,36	44	40	n.b.
PPPS(54)	0,90	0,60	43	35	n.b.

• **Platzbedarf pro Amphiphilmolekül A_0 :**

Die Komplexbildung mit anionischen Polyelektrolyten führt für alle untersuchten Polyelektrolyte zu einem erhöhten Platzbedarf bei hohem Oberflächendruck. Der extrapolierte Flächenbedarf A_0 pro Amphiphilmolekül¹⁴ liegt für die Komplexe zwischen $0,55 \text{ nm}^2$ (**6a** / PSS) und $0,90 \text{ nm}^2$ (**6a** / PPPS(54)) und damit für den überwiegenden Teil der Komplexe über dem Flächenbedarf von Amphiphil **6a** auf der Wassersubphase.

¹⁴ Der Platzbedarf A_0 pro Amphiphilmolekül wurde jeweils durch Extrapolation des linearen Abschnitts der Isotherme vor dem Kollaps auf den Oberflächendruck 0 mN/m ermittelt.

Nimmt man an, daß stöchiometrische Komplexe gebildet werden /68,87/, dann kann der unterschiedliche Platzbedarf auf die unterschiedliche Ladungsdichte am Polyelektrolyten zurückgeführt werden. So liegt der Ladungsabstand z.B. für PPS(54) mit 0,88 nm deutlich höher als für PSS mit 0,25 nm /144/. Dies erklärt den deutlich höheren Platzbedarf im **6a** / PPS-Komplex (vgl. Abbildung 26). Bei stöchiometrischer Komplexzusammensetzung sollten auf jedes Amphiphilmolekül in der Monoschicht zwei Phenyleneinheiten kommen. Damit läßt sich bei dem gefundenen Platzbedarf von 0,90 nm² pro Phenyleneinheit ein Platzbedarf von 0,45 nm² berechnen. Dieser Wert stimmt gut mit dem Platzbedarf überein, den man in der Literatur für Monoschichten ungeladener Poly(p-phenylen)e pro Phenyleneinheit findet (0,30 - 0,50 nm² /23,145/).

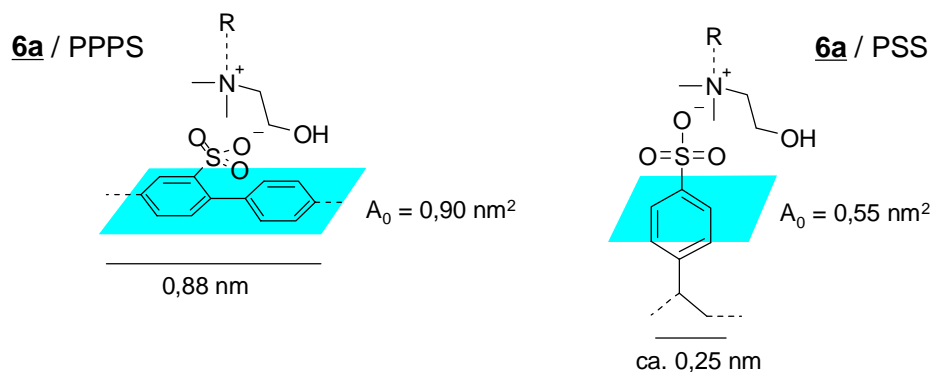


Abbildung 26: Modell zur Erklärung des unterschiedlichen Platzbedarfs für die *in situ*-Komplexe **6a** / PPS und **6a** / PSS

Für die Carboxymethylcellulose (CMC) ist je nach Orientierung der Wiederholungseinheiten ein Platzbedarf zwischen 0,5 und 1,1 nm² zu erwarten (vgl. Abschnitt 6.1.3, S. 59ff). Für den **6a** / CMC-Komplex wird ein Platzbedarf gefunden, der zwischen den beiden Werten liegt. Für das Monoschichtverhalten dieses Komplexes wird an späterer Stelle ein Modell entwickelt und diskutiert.

Die Polymere PGA, Carrageenan und DNA liegen unter bestimmten Bedingungen in einer helikalen bzw. doppelhelikalen Struktur vor (vgl. Abschnitt 5.1, S. 37ff). Man kann sich diese Polymere idealisiert als Zylinder vorstellen, auf deren Oberfläche die Ladungen in definierten Abständen verteilt sind. Aus dieser Vorstellung läßt sich der zu erwartende Flächenbedarf abschätzen¹⁵. Bei einer stöchiometrischen Komplexierung der Zylinder an der Luft/Wasser-Grenze erwartet man bezogen auf eine ionische Gruppe am Polymer für PGA einen Flächenbedarf von 0,20 nm², für ι -Carrageenan 0,20 - 0,30 nm² und für DNA 1,10 - 1,20 nm². Der für die Komplexe ermittelte Flächenbedarf A_0 liegt für PGA und ι -Carrageenan mit 0,60 nm² deutlich über bzw. für DNA mit 0,67 nm² deutlich unter den für die Zylindermodelle berechneten Werten.

¹⁵ PGA: Werte aus den Maßen für die α -Helix von Poly(5-methyl-L-glutamat) nach PAULING und COREY /146/; ι -Carrageenan: Werte für doppelhelikale Struktur ι -Carrageenans in Kristallen des Ca²⁺-Salzes nach /147/; DNA: Werte für die idealisierte, native b-DNA nach /125/.

Zudem ist der Flächenbedarf pro ionischer Gruppe am Polymer bei κ -Carrageenan nach den Ausführungen bei der Vorstellung der Polyelektrolyte (Abschnitt 5.1, S. 37) nur halb so groß wie bei ι -Carrageenan. Dennoch findet man für den **6a** / κ -Carrageenan-Komplex einen Platzbedarf A_0 , der annähernd identisch mit dem ι -Carrageenan-Komplex ist und nur um $0,03 \text{ nm}^2$ höher liegt. Der Verlauf der Isothermen ist jedoch für beide Komplexe sehr unterschiedlich: Bis zu einem Oberflächendruck von 40 mN/m ist der Platzbedarf für den Komplex mit κ -Carrageenan deutlich erhöht. Zudem weist die Isotherme für den κ -Carrageenan-Komplex im Gegensatz zu **6a** / ι -Carrageenan ein Plateau auf.

Bei der Diskussion der Ergebnisse muß berücksichtigt werden, daß für die Ermittlung des zu erwartenden Platzbedarfs angenommen wurde, daß eine 1:1-Stöchiometrie vorliegt. Eine Abweichung von einer stöchiometrischen Zusammensetzung des Komplexes kann, wie in Abschnitt 3.5.4 (S. 18ff) gezeigt, den Platzbedarf pro Amphiphilmolekül in charakteristischer Weise beeinflussen. Für die Polyelektrolyte, die doppelhelikale oder helikale Strukturen ausbilden, ist es denkbar, daß bei intakter Sekundärstruktur nicht alle ionischen Gruppen des Polymers der Komplexbildung zugänglich sind. In diesem Falle sollte im Komplex ein Überschuß der ionischen Gruppen des Polymers vorliegen und der Platzbedarf pro Amphiphilmolekül größer sein, als für einen 1:1-Komplex berechnet. Die Kenntnis der Komplexstöchiometrie ist daher für die Diskussion der Ergebnisse gerade auch für diese Polymere von entscheidender Bedeutung. Neben einer Abweichung von einer stöchiometrischen Komplexzusammensetzung kann auch eine Insertion des Polymerrückgrats in die Monoschicht zu einem erhöhten Flächenbedarf führen.

Es wurde weiterhin davon ausgegangen, daß die starre, stäbchenförmige Konformation der Polyelektrolyte intakt ist. Es ist aber auch denkbar, daß die auf H-Brücken basierenden, starren Überstrukturen bei der Komplexbildung oder im Verlauf der Kompression zerstört werden. Für PGA ist bekannt, daß sich eine α -helikale Überstruktur erst unterhalb von pH 6 ausbildet /16,17/. Folglich liegt dieses Polymer unter den untersuchten Bedingungen überwiegend als Knäuel vor. Die Komplexbildung an der Luft/Wasser-Grenze kann einen stabilisierenden oder destabilisierenden Einfluß auf die α -helikale Überstruktur besitzen /148,149/. Für *in situ*-Komplexe aus Ammoniumamphiphilen und DNA ist bekannt, daß die doppelhelikale Sekundärstruktur in den Komplexen erhalten bleibt /83/. Die Konformation von Carrageenanen in wäßriger Lösung wurde von REES et al. untersucht. ι - und κ -Carrageenan bilden doppelhelikale Strukturen aus, die bei höherer Temperatur ($> 25^\circ\text{C}$) zerstört werden. Allerdings verwenden die Autoren chemisch degradierte Polymere, die deutlich weniger Störstellen enthalten als die aus Algen gewonnenen Polymere /119/. Es ist ohne zusätzliche Untersuchungen nicht auszuschließen, daß die doppelhelikale Konformation dieser Polymere entweder bereits in der Lösung nicht vorliegt oder durch die Komplexbildung zerstört wird. Allein anhand von Schub-Flächen-Isothermen können keine Aussagen zur Konformation des Polyelektrolyten gemacht werden. Diese Frage wird aber in Abschnitt 6.1.4 (S. 69) im Zusammenhang mit der Untersuchung der Komplexstöchiometrie und der Schichtstruktur erneut diskutiert.

Phasenübergänge

Durch die Komplexbildung mit dem Polyelektrolyten verändert sich die Isotherme auch im Hinblick auf das Plateau, das eine Strukturumwandlung im Verlauf der Kompression anzeigt. Wie das Amphiphil **6a** auf der Wassersubphase weisen auch einige der untersuchten Komplexe (mit CMC, κ -Carrageenan, DNA, PGA) in der Isotherme ein Plateau auf. Entsprechend liegen die Monoschichten dieser Komplexe vor der Kompression in einem Zustand vor, in dem die Teilchen in der Monoschicht weniger kompakt angeordnet sind. Im Plateaubereich der Isotherme geht die Monoschicht in einen Zustand mit kompakterer Anordnung der Teilchen über. Der Flächenbereich des Übergangs und der Oberflächendruck im Plateau unterscheiden sich dabei vom Amphiphil auf reinem Wasser. Der Übergang beim **6a** / CMC-Komplex ist sehr stark ausgeprägt. Der Oberflächendruck im Plateau liegt bei ca. 14 mN/m und liegt damit um 8 mN/m höher als für die reine Amphiphilmonoschicht (Ansätze zur Erklärung dieses Verhaltens werden in Abschnitt 6.1.3, S. 59ff vorgestellt). Die Isothermen der Komplexe mit ι -Carrageenan und PSS zeigen kein Plateau. Die Monoschichten dieser Komplexe liegen bereits vor der Kompression in einem dicht gepackten Zustand vor.

Kollapsdruck Π_c und Langzeitstabilität der Monoschichten

Durch die Komplexbildung mit dem Polyelektrolyten ändert sich auch die Stabilität der Monoschicht. Der Kollapsdruck Π_c beschreibt die *dynamische Stabilität* der Monoschicht im Verlauf der Kompression. Im Vergleich zur reinen Amphiphilmonoschicht (mit $\Pi_c = 40$ mN/m) weisen die Komplexmonoschichten einen Kollapsdruck von 38 mN/m (CMC, PGA) bis 50 mN/m (κ -Carrageenan) auf. Für den überwiegenden Teil der Komplexe findet man einen höheren Kollapsdruck als für das Amphiphil auf Wasser, d.h. die Monoschichten der Polyelektrolytkomplexe sind stabiler.

Der Isothermenverlauf kann von der Geschwindigkeit der Kompression beeinflusst werden, wenn dynamische Umordnungsprozesse vorliegen /61/. Daher wird allgemein eine sehr geringe Schubgeschwindigkeit für die Aufnahme von Isothermen gewählt. Dynamische Prozesse, die sehr langsam ablaufen, können ausgeschlossen werden, wenn die Barrierengeschwindigkeit nahe Null ist. Zur Untersuchung der Langzeitstabilität der Monoschicht wird eine Monoschicht zunächst auf einen bestimmten Oberflächendruck komprimiert. Anschließend wird der Oberflächendruck durch eventuelles Nachregeln der Fläche konstantgehalten. Von einer langzeitstabilen Monoschicht spricht man, wenn bei konstantem Oberflächendruck die Fläche über einen längeren Zeitraum konstant bleibt¹⁶. Gibt die Monoschicht nach, so können hierfür entweder Umordnungsprozesse oder ein Kollabieren der Monoschicht die Ursache sein. Für einen geordneten Transfer von Monoschichten mit der LB-Technik ist die Langzeitstabilität eine Grundvoraussetzung (vgl. hierzu Abschnitt 4.2.1, S. 31).

¹⁶ Eine weitere Möglichkeit zur Untersuchung der Langzeitstabilität besteht darin, die Monoschicht auf einen bestimmten Oberflächendruck zu komprimieren und bei konstant gehaltener Fläche die Änderung des Oberflächendrucks mit der Zeit zu verfolgen.

Monoschichten des Amphiphils **6a** auf reiner Wassersubphase sind bei anliegendem Oberflächendruck nicht langzeitstabil. Als Ursache hierfür können die elektrostatische Abstoßung der Kopfgruppen untereinander und die starke Wechselwirkung mit der Wassersubphase angeführt werden. Es ist anzunehmen, daß die Monoschicht kollabiert oder ein Teil der Amphiphilmoleküle unter Bildung von löslichen Aggregaten in die Subphase übergeht.

Die Polyelektrolytzugabe zur Subphase bewirkt mit Ausnahme von Poly(L-glutaminsäure) bei allen untersuchten Polymeren eine Langzeitstabilisierung der Monoschicht bis knapp unterhalb des Kollapsdrucks (vgl. Tabelle 5, S. 51). Durch die Anlagerung des Polyelektrolyten werden die Ladungen der Kopfgruppen einerseits kompensiert, zum anderen die Amphiphilmoleküle über die Polymerketten verknüpft. Beide Effekte tragen zu einer verbesserten Stabilität der Monoschichten bei.

Fazit:

Das Monoschichtverhalten der Polyelektrolytkomplexe unterscheidet sich im Hinblick auf den Flächenbedarf, Kollapsdruck und die Phasenumwandlungen vom Monoschichtverhalten des Amphiphils auf reinem Wasser. Die Komplexe weisen bei hohen Oberflächendrücken einen im Vergleich zur reinen Amphiphilmonoschicht höheren Platzbedarf auf. Der Kollapsdruck der Komplexe ist in der Regel höher als für die reine Amphiphilmonoschicht. Da sich das Monoschichtverhalten der Komplexe deutlich voneinander unterscheidet, kann man schließen, daß der Polyelektrolyt über die Anordnung der ionischen Gruppen und über die Polymerstruktur Eigenschaften und Struktur der Monoschicht mitbestimmt. Die Anlagerung des Polyelektrolyten bewirkt eine Kompensation der Ladungen der Kopfgruppen und führt so zu einer Stabilisierung der Monoschichten.

6.1.2 BREWSTER-Winkel-Mikroskopie

Mit Hilfe der BREWSTER-Winkel-Mikroskopie (BAM) können Monoschichten an der Luft/Wasser-Grenze sichtbar gemacht werden (vgl. Abschnitt 4.1.2, S. 25). Der Einfluß der Komplexbildung auf die Morphologie und Homogenität der Monoschicht wurde mittels BREWSTER-Winkel-Mikroskopie untersucht. Abbildung 27 (S. 56) zeigt BAM-Aufnahmen von Monoschichten des Amphiphils **6a** auf verschiedenen Subphasen beim Oberflächendruck 0 mN/m.

Monoschichten von Amphiphil **6a** auf reinem Wasser erscheinen bei diesen Bedingungen nahezu homogen. Dieser visuelle Befund schließt jedoch aufgrund des Auflösungsvermögens des verwendeten Mikroskops ($> 40 \mu\text{m}$) nicht aus, daß Aggregatstrukturen (Domänen) vorliegen (vgl. hierzu auch UV/Vis-Spektroskopie an Monoschichten, Abschnitt 6.1.3, S. 59).

Auf polyelektrolythaltiger Subphase bilden sich Domänen im Größenbereich von mehreren Millimetern aus, die unbedeckte Wasseroberfläche erscheint dunkel. Die Bildung der Domänenstrukturen kann direkt verfolgt werden. Sie verläuft unter den Versuchsbedingungen spontan im Zeitraum von einigen Sekunden nach dem Spreiten. Für das Amphiphil auf reiner Wassersubphase ist anzunehmen, daß die abstoßenden Kräfte zwischen den gleichartig gela-

denen Kopfgruppen und die Solvatation der Kopfgruppen eine Ausbildung größerer Aggregate verhindern. Durch die Komplexbildung mit dem entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten werden die Ladungen der Kopfgruppen kompensiert, die attraktiven Kräfte dominieren und führen so zur Ausbildung von Domänenstrukturen.

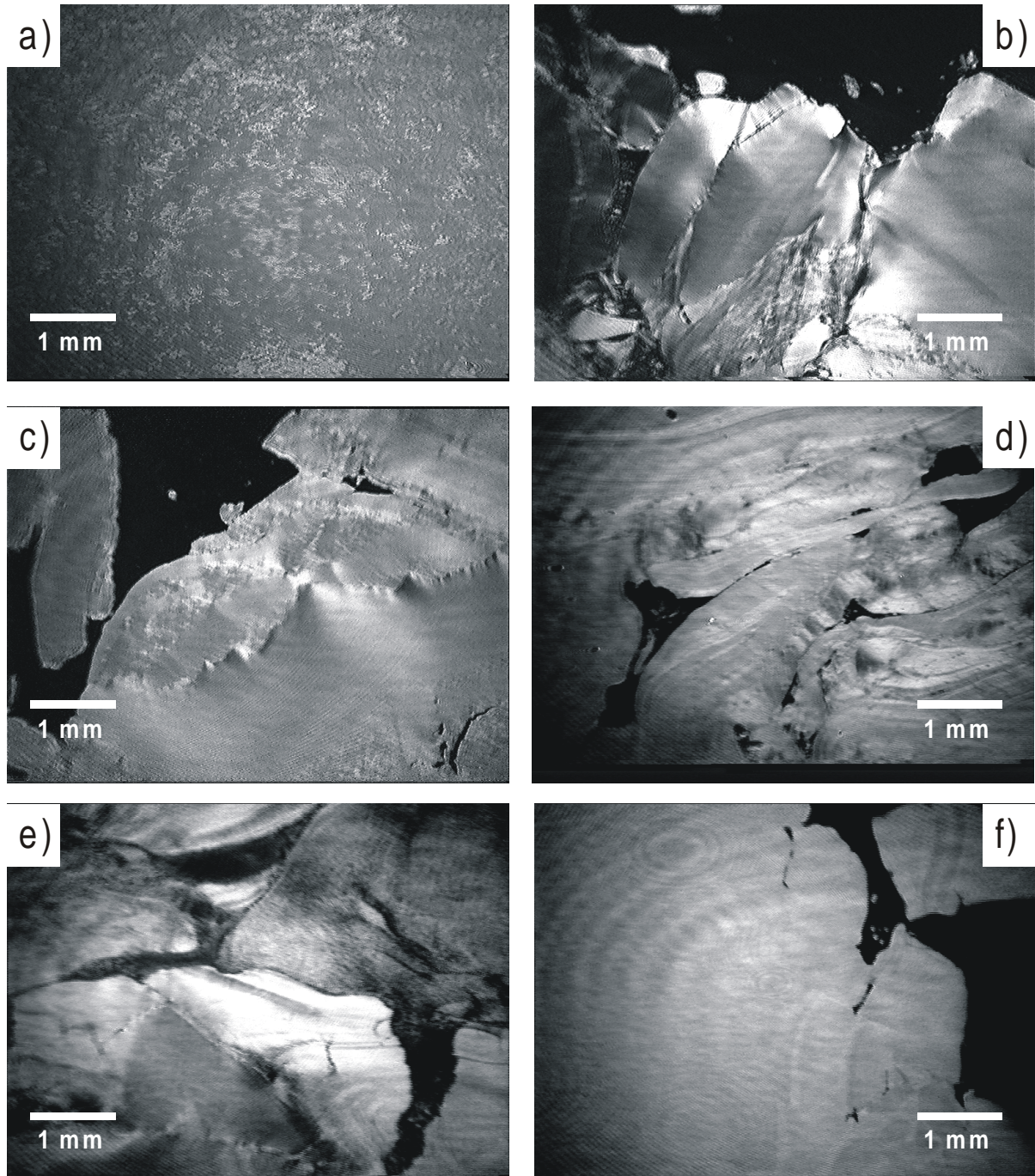


Abbildung 27: BAM-Aufnahmen von Monoschichten des Amphiphils **6a** auf Wasser und auf polyelektrolythaltiger Subphase beim Oberflächendruck 0 mN/m: a) auf Wasser, auf Subphasen mit b) CMC, c) ι -Carrageenan, d) PPPS, e) DNA, f) PSS (Bedingungen vgl. Abbildung 25, S. 51)¹⁷

¹⁷ Die Aufnahmen erfolgten mit einer automatischen Kontrastregelung, um den Kontrast für die Reproduktion zu erhöhen.

Die optische Erscheinung und Morphologie der Domänen hängt vom verwendeten Polyelektrolyten ab. Sehr deutlich wird dieser Unterschied beim Vergleich der Komplexe **6a** / CMC und **6a** / ι -Carrageenan: Domänen von **6a** / CMC weisen eine gewisse optische Anisotropie auf - innerhalb der Domänen sind weiche hell-dunkel Übergänge sichtbar. Im Verlauf der Kompression der Monoschicht kann ein Aufbrechen der Domänen beobachtet werden, die Domänen sind als spröde zu bezeichnen. Die optische Anisotropie innerhalb der Domänen kann mit dem Vorliegen einer einheitlichen Orientierung der Teilchen innerhalb größerer Bereiche der Domänen erklärt werden (Monoschichten von **6a** / DNA, zeigen ähnliche Effekte, Abbildung 27e). Das Auftreten einer optischen Anisotropie innerhalb von diskreten Bereichen wird z.B. auch für Monoschichten von Fettsäuren und Flüssigkristallbildnern gefunden /98/. Im Falle der Pentadecansäure können diese Effekte einer gleichartigen Orientierung und kontinuierlichen Änderung der Orientierung der Moleküle innerhalb von Domänenstrukturen zugeordnet werden /98/.

Im Vergleich hierzu sind Domänen im **6a** / ι -Carrageenan-Komplex optisch einheitlicher und zeigen im Verlauf der Kompression eine gewisse Fluidität. Der „wachsartige“ Zustand der Domänen wird bei der Kompression der Monoschicht sichtbar, wenn die Domänen zusammenfließen. Die Eigenschaften beider Komplexe lassen darauf schließen, daß innerhalb der Domänen im CMC-Komplex, verglichen mit dem **6a** / ι -Carrageenan-Komplex, eine höhere Ordnung und möglicherweise eine gewisse Tendenz zur Kristallisation vorliegt. Dagegen ist eine derartige Ordnung für den ι -Carrageenan-Komplex nicht anzunehmen. Ähnlich wie der **6a** / ι -Carrageenan-Komplex zeigen auch Komplexe des Amphiphils **6a** mit PSS und PPPS(54) die Ausbildung fluider Domänen.

Im Verlauf der Kompression werden die Domänen zusammengeschoben. Bei allen untersuchten Komplexen kann man beobachten, daß die Korngrenzen zwischen den Domänen verschwinden und die Monoschichten optisch homogener werden. Dies ist in Abbildung 28 (S. 58) am Beispiel des **6a** / CMC-Komplexes gezeigt. Zu Beginn der Kompression (Oberflächendruck 0 mN/m) berühren sich die Domänen kaum (Abbildung 27b, S. 56). Bei Kompression der Monoschicht werden die Domänen zusammengeschoben, der Oberflächendruck steigt an. Die ursprüngliche Domänenstruktur und die Korngrenzen bleiben im ersten Anstieg der Isotherme erhalten. Im Bereich des Plateaus verschwinden die Korngrenzen, so daß im zweiten Anstieg der Isotherme eine optisch homogenere Monoschicht vorliegt. Im Plateau der Isotherme findet demnach eine Änderung der Morphologie der Monoschicht statt. Nach Erreichen des Kollapspunktes bilden sich in der zunächst homogen erscheinenden Monoschicht Schlieren aus, die auf die Ausbildung von Bereichen hindeuten, in denen die Monoschicht zu dreidimensionalen Gebilden kollabiert ist. Auf eine Abbildung wird an dieser Stelle verzichtet, da die Helligkeitsunterschiede für die Reproduktion zu gering sind. Die Ausbildung von Schlieren am Kollapspunkt wurde auch für alle weiteren **6a** -Komplexe beobachtet (vgl. hierzu auch **2** / PPPS(23)-Monoschicht, Abschnitt 6.4.2, S. 93). Sehr gut erkennbar ist die Schlierenbildung im Kollaps von **6a** / PSS-Monoschichten (vgl. Abbildung 29, S. 58).

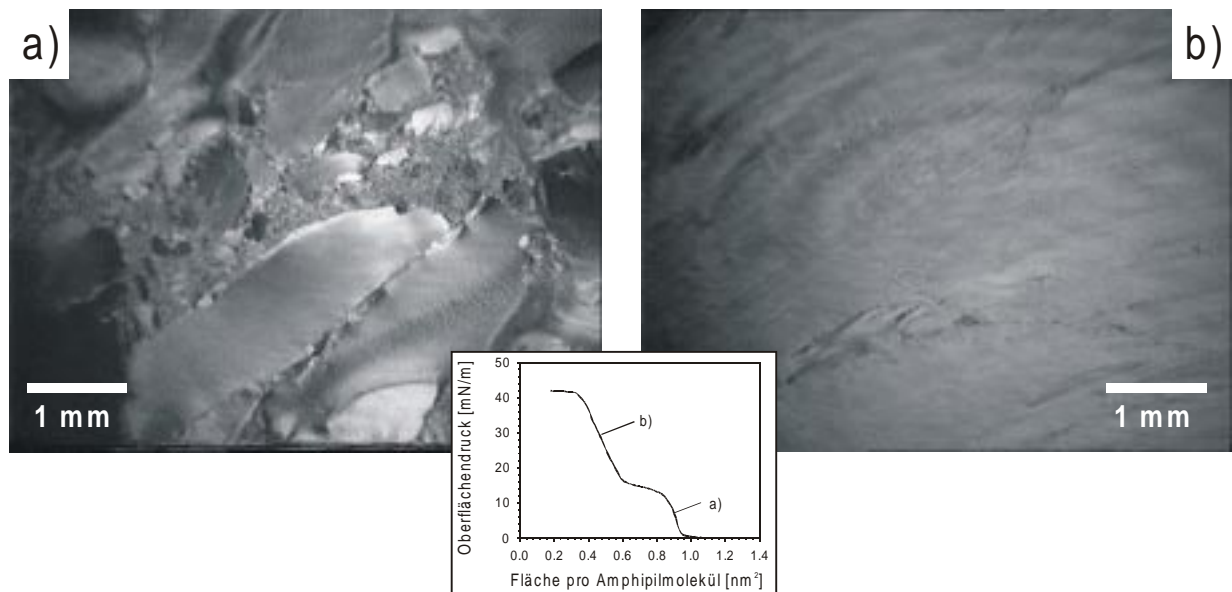


Abbildung 28: BAM-Aufnahmen einer Monoschicht **6a** / CMC bei a) 7,5 mN/m, 0,84 nm², b) 30 mN/m, 0,44 nm² (vgl. hierzu auch Abbildung 27b, S. 56)

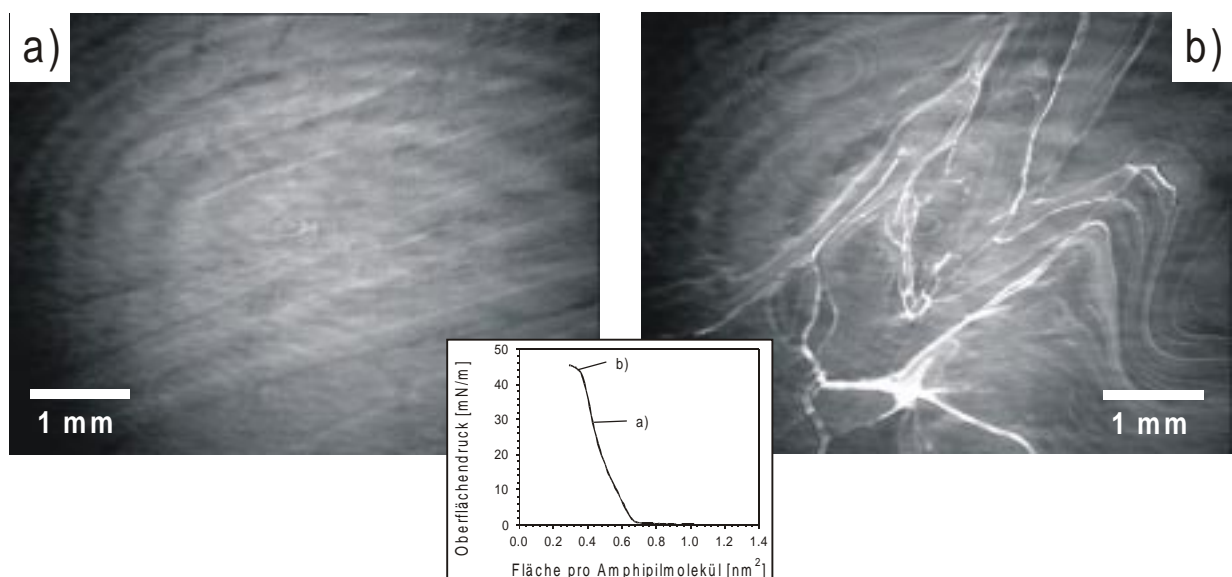


Abbildung 29: BAM-Aufnahmen einer Monoschicht **6a** / PSS bei a) 31 mN/m, 0,38 nm², b) 44 mN/m, 0,29 nm² (vgl. hierzu auch Abbildung 27f, S. 56)

Fazit:

Mittels BREWSTER-Winkel-Mikroskopie konnten morphologische Unterschiede zwischen reiner Amphiphilmonoschicht und *in situ*-Komplexen festgestellt werden. Monoschichten von Amphiphil **6a** auf Wasser erscheinen (zumindest im Auflösungsbereich des verwendeten BREWSTER-Winkel-Mikroskops) optisch homogen. Die Wechselwirkungen der ionischen Kopfgruppen mit der Subphase und untereinander verhindern möglicherweise die Ausbildung von größeren Aggregaten. Dagegen führt die Komplexbildung mit anionischen Polyelektrolyten zur Kompensation der Ladungen der Amphiphilmonoschicht. Dadurch können sich Domänen im

Größenbereich von einigen Millimetern ausbilden, die sich in Abhängigkeit vom Polyelektrolyten optisch und in ihrer Morphologie unterscheiden.

6.1.3 UV/Vis-Spektroskopie an Monoschichten

Die Organisation der azobenzolhaltigen Amphiphilreste in der Monoschicht kann mittels UV/Vis-Spektroskopie direkt auf der Wasseroberfläche untersucht werden /10/. Eine Aggregation der Azobenzoleinheiten sollte sich im Vergleich zur Amphiphillösung in einer Verschiebung des Maximums der π - π^* -Bande des Azobenzols oder einer Verbreiterung dieser Bande äußern (vgl. Abschnitt 4.1.3, S. 27ff). Eine mögliche Umorientierung der Chromophore und Änderung der Aggregatzusammensetzung im Verlauf der Kompression der Monoschicht kann spektroskopisch verfolgt werden /10,106/.

Vergleich der UV/Vis-Spektren für Monoschichten bei 0 mN/m

In Chloroform gelöst zeigt das Amphiphil **6a** ein Maximum der π - π^* -Bande bei 360 nm. Demgegenüber ist die Bandenlage und -form für die Monoschichten des Amphiphils auf reinem Wasser und auf polyelektrolythaltiger Subphase verändert (Abbildung 30, S. 60). Für das Amphiphil auf Wasser liegt das Maximum der π - π^* -Bande bei 390 nm ($\Delta\lambda_{\max} = 30$ nm). Die Rotverschiebung der π - π^* -Bande im Vergleich zum Lösungsspektrum zeigt, daß die Chromophore zu Beginn der Kompression in J-Aggregaten vorliegen (geneigte Anordnung der Chromophore, vgl. Abschnitt 4.1.3, S. 27ff). Die Amphiphilmoleküle liegen an der Luft/Wasser-Grenze folglich nicht vereinzelt und homogen verteilt vor, sondern bilden größere, geordnete Molekülverbände (Aggregate) aus, in denen es zu elektronischen Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren kommt. Auch für den **6a** / CMC-Komplex und den **6a** / DNA-Komplex findet man bei einem Oberflächendruck von 0 mN/m ein Maximum der π - π^* -Bande bei 390 nm. Die Chromophore sind also ebenfalls in J-Aggregaten angeordnet. Beim **6a** / ι -Carrageenan-Komplex ist die π - π^* -Bande aus zwei Banden zusammengesetzt und besitzt Maxima bei 370 und 385 nm. Es ist anzunehmen, daß hier in diskreten Bereichen der Monoschicht zum einen J-Aggregate, zum anderen nicht in J-Aggregaten angeordnete Azobenzoleinheiten nebeneinander vorliegen. Für den **6a** / PSS-Komplex findet man eine breite Bande mit einem Maximum bei 363 nm ($\Delta\lambda_{\max} = 3$ nm) mit einer Schulter im langwelligen Bereich. In diesem Komplex ist die Ausbildung von J-Aggregaten unterdrückt.

Das Polymer PPS ist für die UV/Vis-spektroskopische Untersuchung im Komplex mit Amphiphil **6a** nicht geeignet, da es zu einer störenden Überlagerung der π - π^* -Bande mit der Absorptionsbande des Polymers (λ_{\max} um 320 nm) kommt. Auf eine Abbildung und Diskussion der Spektren für diesen Komplex wird daher verzichtet. Auf die UV/Vis-spektroskopischen Eigenschaften dieses Polymers wird im Abschnitt 6.4.3 (S. 94ff) näher eingegangen.

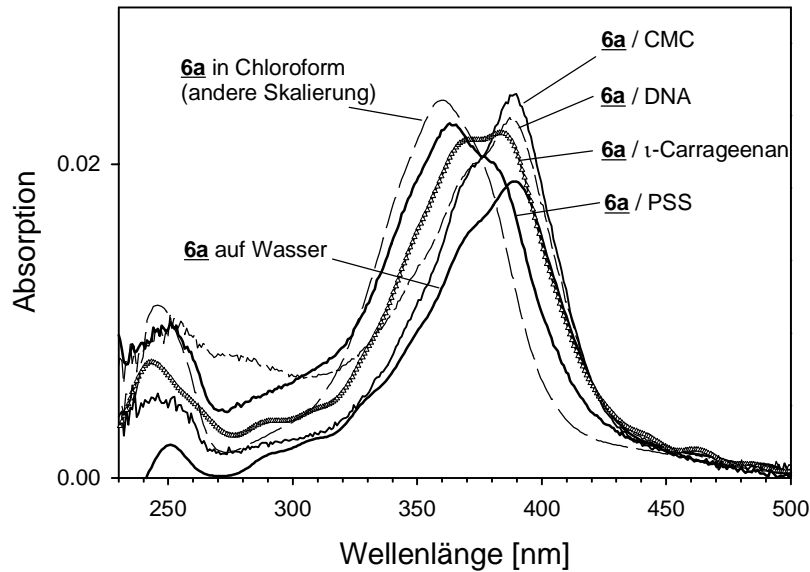


Abbildung 30: UV/Vis-Spektren von Monoschichten des Amphiphils **6a** auf Wasser und auf polyelektrolythaltiger Subphase bei einem Oberflächendruck von 0 mN/m; die Fläche pro Amphiphilmolekül liegt jeweils um 1,00 nm² (Bedingungen siehe Abbildung 25, S. 51)

Vergleicht man die Ergebnisse der UV/Vis-Spektroskopie mit den Schub-Flächen-Isothermen der entsprechenden Monoschichten, so ergibt sich eine interessante Korrelation. Die Isothermen für **6a** auf Wasser, sowie auf CMC- und DNA-Subphase weisen ein Plateau auf, welches eine strukturelle Änderung in der Monoschicht anzeigt. Für eben diese Monoschichten wird spektroskopisch bei einem Oberflächendruck von 0 mN/m eine J-Aggregation der Chromophore beobachtet. Es läßt sich vermuten, daß die beobachteten Strukturumwandlungen direkt mit der Anordnung der Amphiphilreste beim Oberflächendruck 0 mN/m zusammenhängen. Zum Nachweis wurden Monoschichtspektren im Verlauf der Kompression aufgenommen.

UV/Vis-Spektroskopie im Verlauf der Kompression der Monoschicht

Das UV/Vis-spektroskopische Verhalten von Amphiphil **6a** auf Wasser sowie des **6a** / CMC-Komplexes bei Kompression der Monoschicht ist sehr ähnlich (Abbildung 31, S. 61). Bis zum Erreichen des Plateaus der Isotherme findet man keine Änderung der Lage des Bandenmaximums ($\lambda_{\max} = 390$ nm). Die Chromophore liegen in J-Aggregaten vor. Im Bereich des Plateaus kommt es zu einer Blauverschiebung der π - π^* -Bande. Im weiteren Verlauf der Kompression (Anstieg der Isotherme nach dem Plateau) erreicht λ_{\max} einen Wert von ca. 360 nm. Die Änderung von λ_{\max} mit der Fläche pro Amphiphilmolekül für den **6a** / CMC-Komplex ist in Abbildung 32 (S. 61) dargestellt. Für **6a** auf Wasser nimmt die Absorption der π - π^* -Bande mit abnehmender Fläche zunächst kontinuierlich zu (Abbildung 31), da die Chromophore im Meßstrahl verdichtet werden.

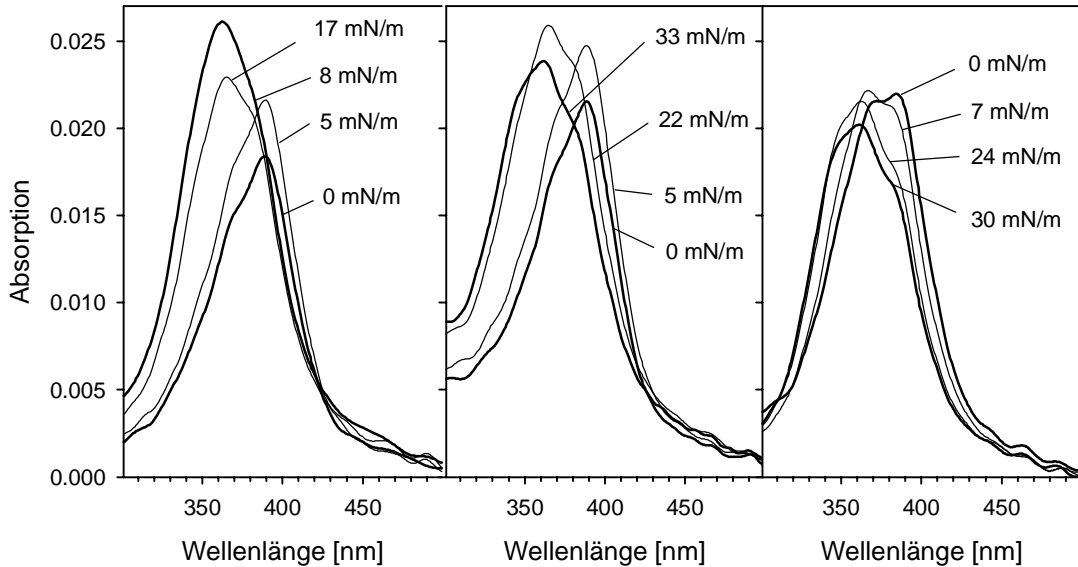


Abbildung 31: UV/Vis-Spektroskopie an Monoschichten im Verlauf der Kompression: Amphiphil **6a** auf Wasser (links), **6a** / CMC (Mitte) und **6a** / ι -Carrageenan (rechts) bei verschiedenen Oberflächendrücken (Bedingungen siehe Abbildung 25, S. 51)

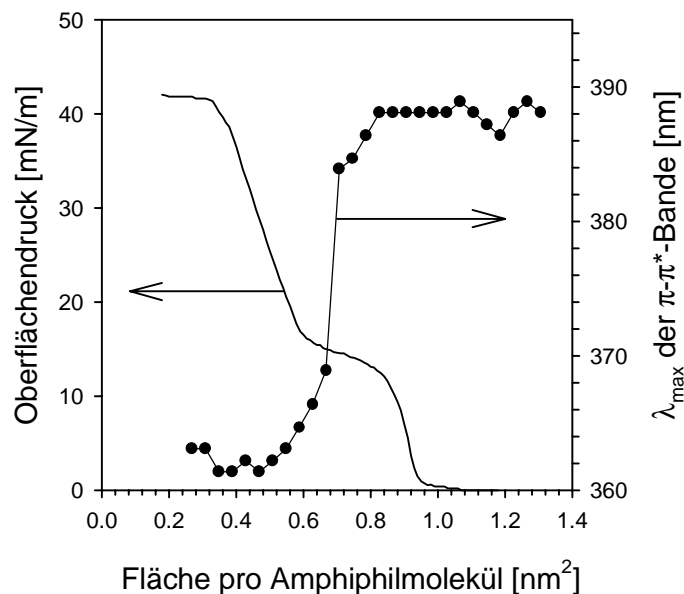


Abbildung 32: UV/Vis-Spektroskopie an einer **6a** / CMC-Monoschicht: Oberflächendruck und Lage des Maximums der π - π^* -Bande als Funktion der Fläche pro Amphiphilmolekül (vgl. hierzu Abbildung 31, Mitte)

Eine geringfügige Zunahme der Absorption mit dem Anstieg des Oberflächendrucks ist auch beim **6a** / CMC-Komplex im ersten Anstieg der Isotherme zu verzeichnen. Im zweiten Anstieg der Isotherme beobachtet man dagegen eine leichte Abnahme der Absorption. Dieser Effekt wurde auch für Monoschichten von Poly(L-glutamate)n mit azobenzolhaltigen Seitenketten beschrieben und ist mit einem Aufrichten der Amphiphilreste im Verlauf der Kompression zu erklären /106/.

Für den **6a** / ι -Carrageenan-Komplex findet man bereits zu Beginn der Kompression eine hohe Absorption bei 360 nm (Abbildung 31, S. 61). Dieser Komplex zeigt, wie oben beschrieben, eine Doppelbande bei 370 und 385 nm. Mit zunehmenden Oberflächendruck nimmt die Absorption der Bande bei 385 nm ab (Abbildung 31). Für die komprimierte Monoschicht nimmt λ_{\max} einen Wert von ca. 360 nm an. Mit zunehmendem Oberflächendruck nimmt die Absorption der π - π^* -Bande ab, so daß auch hier ein Aufrichten der Chromophore mit abnehmender Fläche diskutiert werden kann.

Im Vergleich zu den bislang beschriebenen Systemen findet man beim **6a** / PSS-Komplex (nicht abgebildet) im Verlauf der Kompression keine Änderung der Lage des Maximums und nur eine geringfügige Änderung der Form der π - π^* -Bande. Die Anordnung der Chromophore ändert sich folglich bei diesem Komplex mit abnehmender Fläche nicht. Anhand des UV/Vis-spektroskopischen Vergleichs der Komplexe zeigt sich also, daß, wie oben vermutet, das Auftreten des Plateaus tatsächlich direkt mit der Anordnung der Chromophore bei einem Oberflächendruck von 0 mN/m in Zusammenhang steht.

Erklärung des UV/Vis-spektroskopischen Verhaltens von **6a**-Monoschichten

Die Anordnung der Chromophore in der Monoschicht wird u.a. dadurch bestimmt, daß die Amphiphile mit den Kopfgruppen an der Wasseroberfläche verankert sind. Die Chromophore müssen deshalb in der Monoschicht mehr oder weniger parallel zueinander liegen und zeigen daher starke elektronische Wechselwirkungen. Der Neigungswinkel der Amphiphilmoleküle bzw. der Chromophore und damit auch der Winkel θ (vgl. Abschnitt 4.1.3, S. 27ff) hängt mit dem Platzbedarf pro Amphiphilmolekül zusammen. Der Winkel θ kann nach dem „*molecular exciton model*“ von KASHA et al. /109/ zur Erklärung des UV/Vis-spektroskopischen Verhaltens aggregierter Chromophore herangezogen werden. In Abbildung 33 (S. 63) ist der Zusammenhang zwischen der Neigung der Moleküle, dem Platzbedarf und der Lage der π - π^* -Bande schematisch dargestellt. Bei hohem Platzbedarf pro Amphiphilmolekül sind die Amphiphilreste (und Chromophore) stark zur Wasseroberfläche geneigt ($\theta \ll 55^\circ$), es kommt zur Ausbildung von J-Aggregaten und zu einer Rotverschiebung der π - π^* -Bande. Diese Anordnung der Chromophore findet man für das reine Amphiphil **6a** auf Wasser und auf CMC-haltiger Subphase bei Oberflächendruck 0 mN/m. Bei einer Anordnung mit einem Platzbedarf, der der Querschnittsfläche der azobenzolhaltigen Kette entspricht, sind die Amphiphile mehr oder weniger senkrecht zur Wasseroberfläche orientiert ($\theta \gg 55^\circ$). Es bilden sich H-Aggregate aus und die π - π^* -Bande verschiebt sich in diesem Falle zu kürzeren Wellenlängen. Dieser Fall wird für die hier untersuchten Monoschichten nicht beobachtet. Wie zuvor beschrieben, wird für eine stark zur Wasseroberfläche geneigte Anordnung eine größere Fläche pro Amphiphilmolekül benötigt als für eine Anordnung senkrecht zur Wasseroberfläche. Daher ist die Ausbildung von J-Aggregaten zu erwarten, wenn der räumliche Anspruch der Kopfgruppe groß ist oder wenn im Falle eines *in situ*-Komplexes der Platzbedarf pro ionischer Gruppe am Polymer groß ist. Die geneigte Anordnung bei Oberflächendruck 0 mN/m ist im Falle des Amphiphils **6a** auf Wasser

auf die Wechselwirkung der Kopfgruppen, im Falle des CMC-Komplexes auf den hohen Platzbedarf der ionischen Gruppen am Polymer zurückzuführen.

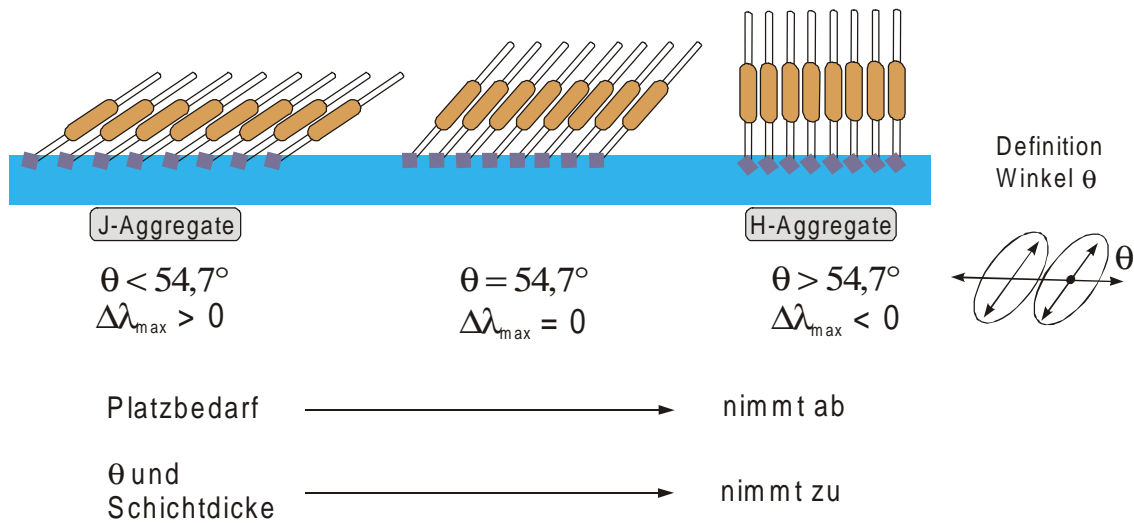


Abbildung 33: Zusammenhang zwischen der geometrischen Anordnung azobenzolhaltiger Amphiphile in einer Monoschicht und der Lage des Maximums der π - π^* -Bande

Im Falle der **6a** / PSS-Monoschicht ist die Lage der π - π^* -Bande bei Oberflächendruck 0 mN/m im Vergleich zum Lösungsspektrum des Amphiphils unverändert. Dieses Verhalten lässt sich nach dem Modell in Abbildung 33 mit einem Winkel θ nahe 55° erklären. Eine weitere mögliche Erklärung ist eine Störung der Aggregatbildung, z.B. durch eine Insertion der Polymerketten in die Amphiphilmonoschicht (Abbildung 34, links). Gegen diesen Erklärungsansatz spricht allerdings der im Vergleich zu anderen Komplexen geringe Platzbedarf A_0 . Man darf auch aufgrund des Monoschichtverhaltens davon ausgehen, daß eine kompakte Anordnung der Amphiphilmoleküle vorliegt. Nicht vollständig widerlegen lässt sich die dritte Möglichkeit, daß die Aggregatbildung durch eine versetzte Anordnung der Chromophore unterdrückt sein kann (Abbildung 34, rechts).

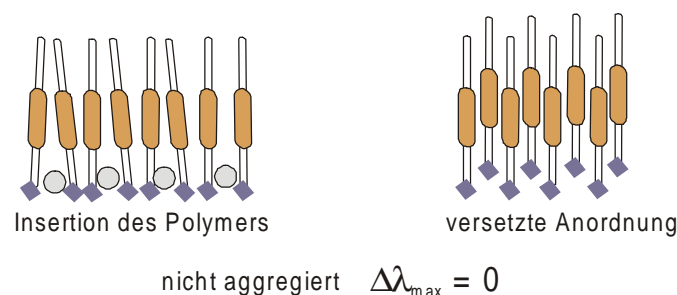


Abbildung 34: Strukturmodell für die mögliche Störung der Aggregation in Monoschichten azobenzolhaltiger Amphiphile

Der Fall, daß der Winkel θ tatsächlich nahe 55° liegt und für den gefundenen Wert von λ_{\max} beim **6a** / PSS-Komplex verantwortlich ist, ist aufgrund der Eigenschaften des Amphiphils **6a** zu favorisieren. Es ist für ähnliche azobenzolhaltige Ammoniumamphiphile bekannt, daß die

Anordnung der Moleküle in Aggregaten in starkem Maße von der Struktur des Amphiphils abhängt. Neben Amphiphil **6a** wurde eine breite Palette von einkettigen azobenzolhaltigen Amphiphilen mit dieser Kopfgruppe von SHIMOMURA und KUNITAKE untersucht und nach ihrer Tendenz zur Bildung von Aggregaten eingeordnet /108,150/. Für das Amphiphil **6a** wird sowohl in *Casting*-Filmen¹⁸ als auch in Doppelschichtaggregaten im wäßrigen Medium keine Bandenverschiebung im Vergleich zum Lösungsspektrum gefunden. Der Winkel θ liegt in diesen Fällen nahe 55° . Dieses Resultat ist insofern wertvoll, da die so erhaltenen Aggregatstrukturen aus Amphiphilmonoschichten im kondensierten Zustand aufgebaut sind. Bei der Diskussion der Isothermen hat sich gezeigt, daß die **6a**/PSS-Monoschicht im Gegensatz zur reinen Amphiphilmonoschicht und anderen Komplexen bereits bei Oberflächendruck 0 mN/m in einem Zustand vorliegt, in dem die Teilchen dicht gepackt sind. Es ist also denkbar, daß die Amphiphile im **6a**/PSS-Komplex bei Oberflächendruck 0 mN/m in gleicher Weise organisiert sind wie in Doppelschichtaggregaten und *Casting*-Filmen. In diesem Fall liegt der in Abbildung 33 (S. 63), Mitte, schematisch dargestellte Spezialfall vor, daß der Winkel θ nahe 55° liegt ($\Delta\lambda \approx 0$ nm). Die kompakte Anordnung der Amphiphilmoleküle in diesem Komplex wird durch den geringen Abstand der ionischen Gruppen an diesem Polymer begünstigt.

Aufgrund des Zusammenhangs zwischen der Neigung der Amphiphilmoleküle und dem Platzbedarf gilt, daß bei der Kompression der Monoschicht mit abnehmendem Platzangebot die Amphiphilmoleküle mehr und mehr aufgerichtet werden. Damit muß der Winkel θ größer werden, und es resultiert eine Blauverschiebung der π - π^* -Bande, wie sie auch beim Amphiphil **6a** auf Wasser und beim **6a**/CMC-Komplex gefunden wird. Beide Systeme gehen im Bereich des Plateaus der Isotherme von einem Zustand mit J-Aggregation der Chromophore (λ_{\max} bei 390 nm) in einen Zustand mit λ_{\max} bei 360 nm über. Es ist anzunehmen, daß die Amphiphilmoleküle bei geringem Platzangebot den bevorzugten kompakten Ordnungszustand annehmen, in dem der Winkel θ nahe 55° liegt. Demnach beschreibt das Plateau der Isotherme unmittelbar den Übergang von der geneigten (J-Aggregation, $\theta < 55^\circ$) in eine aufgerichtete Anordnung der Chromophore mit θ nahe 55° .

Modellvorstellung für das Monoschichtverhalten des **6a/CMC-Komplexes**

Für das Verhalten der **6a**/CMC-Monoschicht bei Kompression lassen sich anhand der Schubflächen-Isothermen und der UV/Vis-Spektroskopie einfache Modellvorstellungen ableiten (Abbildung 35, S. 66). Die Anhydroglucoseeinheiten der Carboxymethylcellulose stellen idealisiert Quader dar, deren Kantenlängen sich anhand eines einfachen Strukturmodells abschätzen lassen¹⁹. Grundlage dieser Schätzung ist eine Carboxymethylcellulose mit dem Substitutionsgrad eins, in der nur jeweils die primären Hydroxylgruppen der Anhydroglucoseeinheiten substituiert sind. Es wird eine stöchiometrische Komplexzusammensetzung angenommen,

¹⁸ *Casting*-Filme werden durch Auftropfen einer Lösung des Amphiphils auf eine glatte Oberfläche und anschließendes Verdampfen des Lösungsmittels hergestellt. Die Amphiphilmoleküle vom Typ des Amphiphils **6a** bilden durch Selbstorganisation geordnete Schichtstrukturen aus, die röntgenographisch untersucht werden können /150/.

¹⁹ Die Ermittlung der Strukturdaten erfolgte mit Hilfe des Programms "Moplo 2.0", G. Thieme Verlag.

wie sie auch für verschiedene *in situ*-Komplexe in der Literatur gefunden wird /68,87/. Die Länge pro Anhydroglucoseeinheit beträgt 0,52 nm /120/. Liegt die CMC mit der flachen Seite an der Oberfläche (*flat on*), sind alle Säuregruppen der Komplexbildung zugänglich. Bei seitlicher Annäherung (*site on*) wären dagegen bei intakter Sekundärstruktur des Polymers nur die Hälfte der Säuregruppen zugänglich. Diese Anordnung ist also weniger günstig. Die erstgenannte Anordnung besitzt pro Säuregruppe etwa einen Flächenbedarf von 1,0 - 1,2 nm², was etwas über dem gefundenen Flächenbedarf des Komplexes im expandierten Zustand liegt (0,95 nm², vgl. Abbildung 25, S. 51). Somit wird der Platzbedarf pro ionischer Gruppe am Polymer bestimmend. Der hohe Platzbedarf begünstigt eine Anordnung der Azobenzoleinheiten in J-Aggregaten. Die Änderung der Lage des Maximums der π - π^* -Bande im Verlauf der Kompression und der im Vergleich zur Amphiphilmonoschicht erhöhte Oberflächendruck im Plateau der Isotherme lassen sich durch zwei alternative Modelle erklären (Abbildung 35, S. 66):

Modell A

Eine einfache Modellvorstellung basiert auf Überlegungen von MINX für das Monoschichtverhalten von substituierter Hydroxypropylcellulose /151/: Wird der Oberflächendruck erhöht, kann es neben dem Aufrichten der azobenzolhaltigen Amphiphilreste zu einem „Umdrehen“ der Polymerkette auf die Seite kommen (*site on*-Anordnung). In der so entstandenen Anordnung sind die J-Aggregate der Azobenzoleinheiten aufgebrochen, weil die Chromophore versetzt zueinander angeordnet sind. Der Platzbedarf pro Amphiphilmolekül ist in dieser Anordnung deutlich kleiner. Diese Strukturänderung benötigt insgesamt eine größere Krafteinwirkung als das alleinige Aufrichten der azobenzolhaltigen Ketten, was sich experimentell im höheren Oberflächendruck für das Plateau in der Schub-Flächen-Isotherme äußert.

Modell B

Besser geeignet erscheint jedoch ein Modell, bei dem sich die Amphiphilreste bei Kompression der Monoschicht aufrichten, wobei sich der Winkel θ ändert (vgl. Abbildung 33, S. 63). Es resultiert eine kompakte Anordnung der Amphiphilmoleküle mit θ nahe 55°. Bei dieser Anordnung entspricht λ_{\max} dem für das Amphiphil in Lösung gefundenen Maximum bei 360 nm. Für eine derartige Umordnung ist es erforderlich, daß die Wiederholungseinheiten gegeneinander verdreht werden (vgl. Abbildung 35, S. 66). Die H-Brücken zwischen den Anhydroglucoseeinheiten müssen dazu aufgebrochen werden, was den erhöhten Oberflächendruck beim Plateau der Isotherme erklären kann. Für dieses Modell spricht, daß der Oberflächendruck im Plateau bei Erhöhen der Temperatur auf 30°C nur noch halb so hoch ist. Durch die erhöhte Temperatur werden die H-Brückenbindungen abgeschwächt. Bei 10°C entspricht der Isothermenverlauf dagegen demjenigen bei 20°C. Hysteresemessungen zeigen, daß sowohl der Phasenübergang als auch die Änderung der spektroskopischen Eigenschaften der Monoschicht vollständig reversibel sind. Hierfür kann eine Wiederausbildung der H-Brücken beim Expandieren der Monoschicht die Ursache sein.

Für eine Entscheidung zwischen beiden Modellen ist eine Kenntnis der Polymerkonformation an der Grenzfläche erforderlich, die mit den hier verwendeten Methoden nicht zugänglich ist.

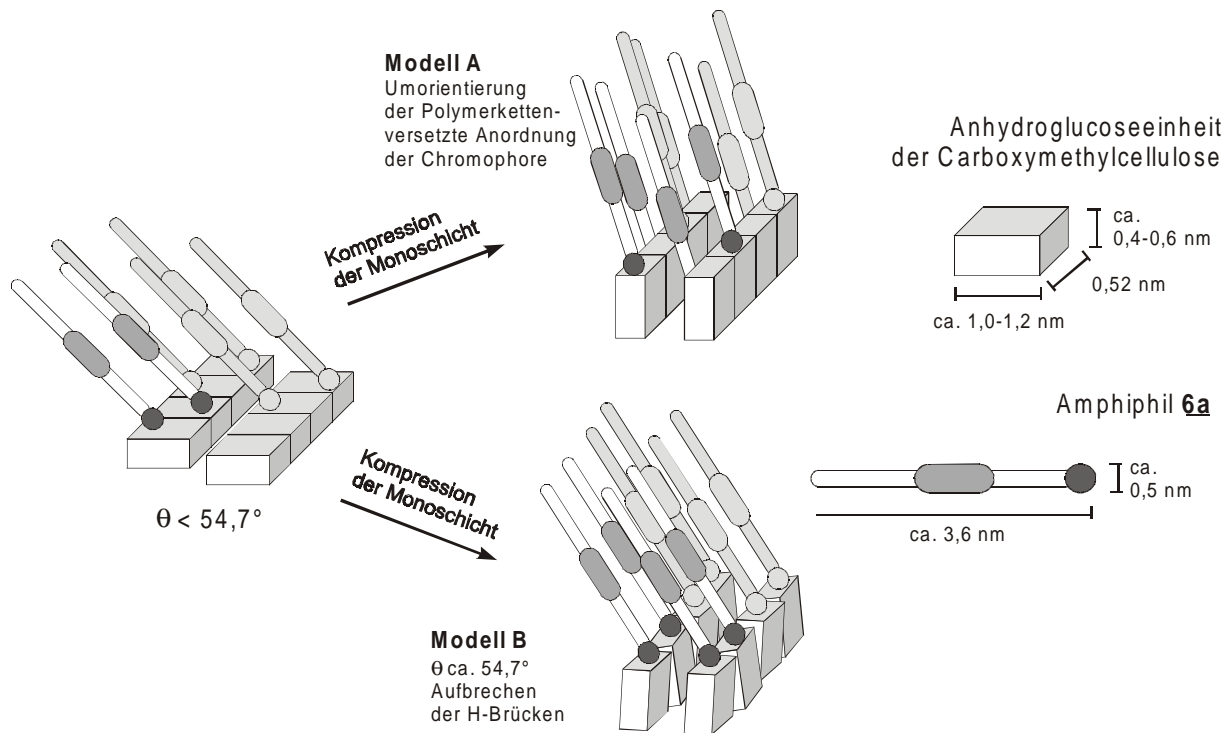


Abbildung 35: Modellvorstellungen zum Monoschichtverhalten des **6a** / CMC-Komplexes

Fazit

Der Einfluß der Komplexbildung und der Kompression auf die Anordnung der Azobenzoleinheiten in **6a**-Monoschichten kann mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht werden. Abhängig vom verwendeten Polyelektrolyten führt die Komplexbildung zu charakteristischen Änderungen der spektroskopischen Eigenschaften der Monoschicht im Vergleich zur **6a**-Monoschicht auf Wasser. Dabei können die spektroskopischen Eigenschaften der reinen Amphiphilmonoschicht und der *in situ*-Komplexe über die Neigung der Chromophore oder deren Abstand erklärt werden. Diese Größen werden durch die Komplexbildung mit dem Polyelektrolyten und durch die Kompression beeinflusst.

6.1.4 Untersuchung von LANGMUIR-BLODGETT-Filmen

Der Transfer der Monoschichten auf ein festes Substrat nach der LANGMUIR-BLODGETT-Technik stellt eine Möglichkeit dar, die Struktur und Stöchiometrie der *in situ*-Komplexe zu untersuchen. Grundbedingungen für die Herstellung von LB-Filmen sind:

- Langzeitstabilität der Monoschicht beim Transferdruck
- Fluidität der Monoschicht
- Haftung der Schichten am Substrat bzw. Film während des Transfers

Nur wenn alle drei Bedingungen erfüllt sind, ist ein geordneter Transfer möglich. Die Haftung der Monoschichten am Substrat kann unter Umständen durch Variation der Hydrophobie bzw. Hydrophilie des Substrats oder der Rauigkeit der Oberfläche [71] verbessert werden. Mitentscheidend für eine gute Haftung der Komplexmonoschichten am Substrat bzw. Film ist

die Trocknungszeit nach jedem Tauchvorgang /91/, da Wassereinschlüsse eine Haftung zwischen den Polyelektrolytschichten verhindern können.

Monoschichten des Amphiphils **6a** auf reiner Wassersubphase sind nicht langzeitstabil. Die Monoschichten kollabieren bei Anlegen eines Oberflächendrucks. Daher können in diesem Falle keine geordneten LB-Filme hergestellt werden. Für Monoschichten des **6a** / CMC-Komplexes wurden Transferversuche bei 5, 20 und 30 mN/m durchgeführt. Obwohl die Monoschicht bei diesen Bedingungen langzeitstabil ist (vgl. Tabelle 5, S. 51), läßt sie sich nicht zu geordneten LB-Filmen übertragen. Nach dem ersten Tauchgang wird die letzte Schicht im nachfolgenden Tauchgang wieder abgelöst, es erfolgt kein weiterer Transfer. Grund für die schlechten Transfereigenschaften können zum einen eine zu hohe Steifigkeit der Monoschicht, zum anderen die Hydrophilie des Polymerrückgrats sein. Zwischen Substrat und Monoschicht eingelagertes Wasser kann zum Ablösen des Films führen. Der **6a** / ι -Carrageenan-Komplex ist bei niedrigen Oberflächendrücken nicht übertragbar. Dieses System läßt sich aber ab einem Oberflächendruck von 30 mN/m mit einer Übertragungsrate von 90% übertragen. Die so erhaltenen Filme werden im folgenden untersucht.

UV/Vis-Spektroskopie an LB-Filmen von **6a** / ι -Carrageenan

Mittels UV/Vis-Spektroskopie kann die Orientierung der Chromophore im LB-Film sowie die Aggregatzusammensetzung untersucht werden /107/. Der Vergleich der auf die Teilchenzahl normierten UV/Vis-Spektren des LB-Films, der Monoschicht beim Übertragungsdruck (30 mN/m) und des Amphiphils in Chloroform in Abbildung 36 (S. 68) zeigt, daß Form und Absorption der π - π^* -Bande für Monoschicht und LB-Film annähernd identisch sind. Das bedeutet, daß die Aggregatzusammensetzung und die Orientierung der Azobenzoleinheiten (relativ zur Substratebene) innerhalb der Monoschicht im LB-Film „konserviert“ ist. Im Vergleich zum Lösungsspektrum - hier liegen die Teilchen isotrop in alle Raumrichtungen verteilt vor - ist die Absorption für den LB-Film und die Monoschicht etwas niedriger. Dies deutet auf eine leichte *out of plane*-Orientierung der Azobenzoleinheiten hin.

Die Ausrichtung der Chromophore in der Projektion zur Substratebene kann mittels polarisierter UV/Vis-Spektroskopie erfaßt werden und läßt sich anschaulich in einem Polarogramm darstellen. In Polarogrammen wird die Absorption für eine ausgewählte Wellenlänge bei verschiedenen Polarisatorwinkeln dargestellt (zur Definition der Richtungen im LB-Film vgl. Abbildung 37). Aus der Absorption in Tauchrichtung (A_{\parallel}) und senkrecht dazu (A_{\perp}) kann ein Ordnungsparameter S^{λ} für die Projektion der Chromophore in die Substratebene berechnet werden. Dabei wird für die Berechnung des Ordnungsparameters S die Beziehung verwendet, die zur Charakterisierung der Ordnung in flüssigkristallinen, nematischen Systemen verwendet wird /152/ (nachfolgende Seite):

$$S^\lambda = \frac{A_{\parallel} - A_{\perp}}{A_{\parallel} + 2 \cdot A_{\perp}} \quad \text{Gleichung 14}$$

mit A_{\parallel} = Absorption bei λ parallel zur Tauchrichtung
 A_{\perp} = Absorption bei λ senkrecht zur Tauchrichtung

Das Polarogramm in Abbildung 37 zeigt, daß die Azobenzoleinheiten im Komplex mit einem Ordnungsparameter von $S = 0,22$ bevorzugt in Tauchrichtung orientiert sind. Die azobenzolhaltigen Amphiphilreste besitzen demnach eine gewisse Fluidität und werden durch die beim Transfer herrschenden Scherkräfte orientiert. Eine ganz analoge Vorzugsorientierung der Chromophore findet man beispielsweise in LB-Filmen von Poly(glutamat)en mit azobenzolhaltigen Seitenketten /107/.

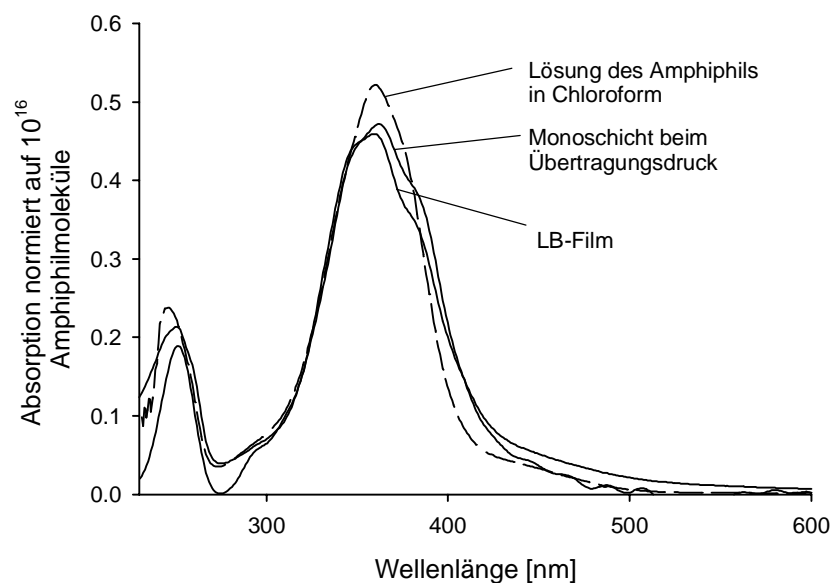


Abbildung 36: Normierte UV/Vis-Spektren für den **6a** / ι -Carrageenan-LB-Film, die Monoschicht beim Übertragungsdruck und das Amphiphil in Chloroform (der LB-Film wurde übertragen bei 30 mN/m, 20°C bei einer Tauchgeschwindigkeit von 2,5 cm/min)

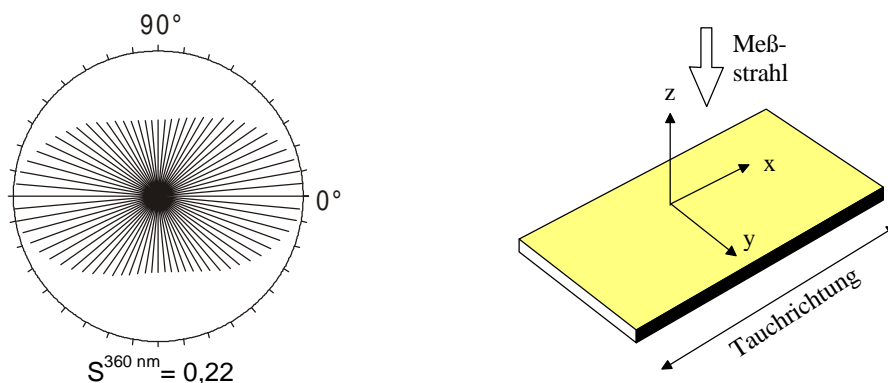


Abbildung 37: Polarogramm für den **6a** / ι -Carrageenan-LB-Film bei 360 nm (links); Festlegung der Raumrichtungen im LB-Film (rechts; $x \ni 0^\circ$; $y \ni 90^\circ$ zur Tauchrichtung)

Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)

Die Diskussion der Schub-Flächen-Isothermen hat gezeigt, daß für die verschiedenen helikalen Polyelektrolyte der extrapolierte Platzbedarf nicht unbedingt mit dem theoretisch kalkulierten Wert übereinstimmt. So wurde z.B. für den **6a** / ι -Carrageenan-Komplex ein deutlich höherer Platzbedarf ermittelt als theoretisch erwartet. Zur Berechnung des theoretischen Platzbedarfs wurde jedoch angenommen, daß die doppelhelikale Überstruktur des Polyelektrolyten im Komplex erhalten bleibt und eine stöchiometrische Komplexbildung vorliegt. Die Kenntnis der Stöchiometrie des Komplexes ist für die Diskussion des Monoschichtverhaltens sehr wichtig. Im Falle des **6a** / ι -Carrageenan-Komplexes läßt sich die Stöchiometrie mittels Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) über das Verhältnis von Schwefel (Sulfatgruppen am Polyelektrolyten) zu Stickstoff (Ammoniumgruppe und Diazogruppe am Amphiphil)²⁰ bestimmen. Das Übersichtsspektrum findet sich in Abbildung 38. Aus dem ermittelten Verhältnis Stickstoff : Schwefel im Komplex (experimentell 2,88:1) läßt sich die Bildung eines 1:1-Komplexes ableiten. Darüber hinaus ist eine sehr gute Übereinstimmung der experimentell ermittelten Anteile der Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel im Film mit den theoretisch für einen 1:1-Komplex erwarteten Werten festzustellen (Tabelle 6, S. 70). Für einige *in situ*-Komplexe aus Ammoniumamphiphilen und Poly(styrolsulfonat) wird in der Literatur ebenfalls eine 1:1-Stöchiometrie gefunden /87/. Im Falle des Poly(styrolsulfonat)s kann man diesen Befund damit erklären, daß sich das Polymer bei der Bildung des Komplexes flach an die Grenzfläche anlagert. Durch die Beweglichkeit der Polymersegmente zum Zeitpunkt der Komplexbildung sind alle ionischen Gruppen des Polymers zugänglich.

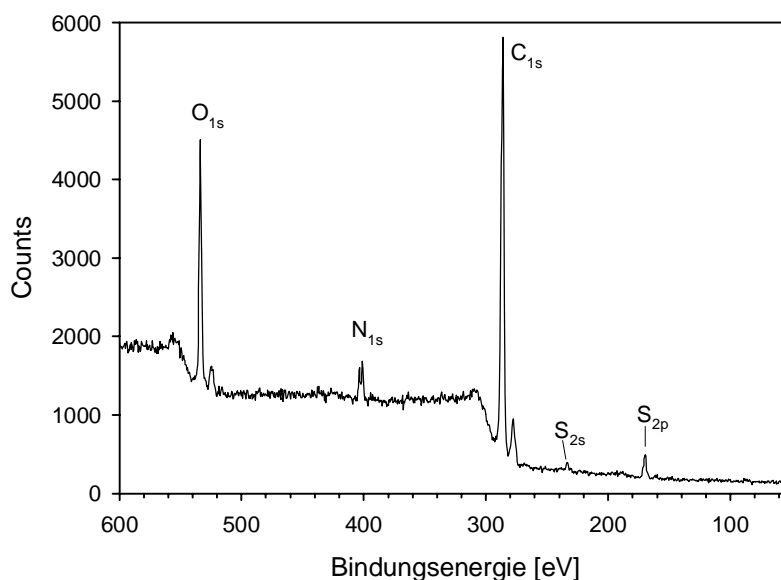


Abbildung 38: XPS-Übersichtsspektrum eines **6a** / ι -Carrageenan-LB-Films (14 Tauchzyklen, Transfer bei 30 mN/m, 20°C)

²⁰ Die Untersuchungen wurden von Herrn Dr. Andreas Heise (damals MPI für Polymerforschung, Mainz) bei Herrn Prof. Dr. H. Duschner (Institut für Angewandte Strukturanalytik, Fachbereich Medizin der Universität Mainz) durchgeführt.

Tabelle 6: Zusammenstellung der XPS-Daten: Experimentell ermitteltes Verhältnis der Anteile C, O, N und S im **6a** / ι -Carrageenan-Komplex (aus hochaufgelösten Spektren) und Vergleich mit dem theoretisch für einen 1:1-Komplex ermittelten Wert (Zusammensetzung: $C_{76}H_{122}N_6O_{21}S_2$ pro Wiederholungseinheit des Polymers)

Signal	Anteil exp. [%]	Anteil theor. [%]
C (C_{1s})	74,6	72,4
O (O_{1s})	18,4	20,0
S (S_{2p})	1,8	1,9
N (N_{1s})	5,2	5,7

Bei der Diskussion des Monoschichtverhaltens in Abschnitt 6.1.1 (S. 49) wurde für den **6a** / ι -Carrageenan-Komplex unter der Annahme einer stöchiometrischen Zusammensetzung und intakter doppelhelikaler Struktur ein Platzbedarf A_0 von 0,2 - 0,3 nm² berechnet. Der experimentell ermittelte Wert weicht mit 0,60 nm² deutlich davon ab. Da nach den XPS-Resultaten aber tatsächlich eine 1:1-Stöchiometrie vorliegt, muß davon ausgegangen werden, daß im Komplex die doppelhelikale Struktur des Polyelektrolyten aufgebrochen ist oder der Polyelektrolyt in Lösung von vornherein nicht doppelhelikal vorliegt. Für diese Vermutung spricht auch die Ähnlichkeit des Monoschichtverhaltens für **6a** / ι -Carrageenan und **6a** / PSS (vgl. Abbildung 25, S. 51). Da ι -Carrageenan lediglich zur Erprobung der Methodik dienen sollte, wurden keine weiteren Untersuchungen zur Konformation des Polymers durchgeführt.

Röntgenreflektometrie (XR)

Mittels UV/Vis-Spektroskopie können lediglich Informationen über die Orientierung und die relative Anordnung der Chromophore zueinander erhalten werden. Um zusätzlich Informationen über die Dicke der Monoschicht und die Neigung der Amphiphilmoleküle zu erhalten, wurden LB-Filme des Systems **6a** / ι -Carrageenan mittels Röntgenreflektometrie untersucht²¹. Das Röntgenreflektogramm für einen LB-Film (12 Tauchzyklen) in Abbildung 39 (S. 71) zeigt drei BRAGG-Reflexe und ausgeprägte KIESSIG-Säume. Aus den Reflexen lassen sich folgende Schichtdicken bestimmen:

Doppelschicht: $4,76 \pm 0,02$ nm (ermittelt aus den BRAGG-Reflexen)

Gesamtschichtdicke: ca. 59,8 nm (ermittelt aus den KIESSIG-Säumen)

Die aus den KIESSIG-Säumen ermittelte Gesamtdicke des Films entspricht etwa dem zwölfwachen Wert der anhand der BRAGG-Reflexe ermittelten Schichtdicke. Der untersuchte Film besitzt folglich eine geordnete Doppelschichtstruktur.

²¹ Die Messungen wurden von Frau Dr. D. Ulbrich am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz durchgeführt.

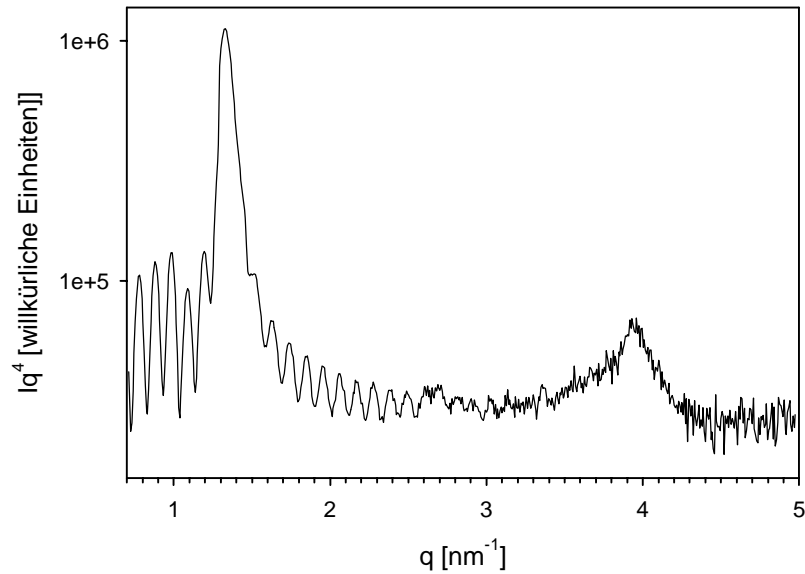


Abbildung 39: Röntgenflektogramm eines **6a** / ι -Carrageenan-LB-Films (12 Tauchzyklen, übertragen bei 30 mN/m)

Aus der ermittelten Schichtdicke pro Doppelschicht läßt sich mit der Annahme, daß die Dicke der Polyelektrolytschicht vernachlässigbar klein ist²², ein Neigungswinkel φ der Amphiphilreste zur Substratnormalen bestimmen nach:

$$\cos \varphi = \frac{\text{Dicke der Monoschicht}}{\text{Länge des Amphiphilmoleküls}} \quad \text{Gleichung 15}$$

Unter Berücksichtigung der ermittelten Schichtdicke pro Monoschicht von 2,38 nm und der Länge des gestreckten Amphiphilmoleküls von 3,6 nm /144/ beträgt der Winkel φ ca. 50°. Die geringe Schichtdicke der Monoschicht spricht, ebenso wie die XPS-Resultate, gegen das Vorliegen einer doppelhelikalen Sekundärstruktur des Polyelektrolyten im Komplex. Da der Durchmesser der Helices ca. 1,0 nm beträgt /147/, sollte dies zu deutlich höheren Schichtdicken des Komplexes führen.

Der gefundene Wert für φ steht im Einklang mit den Resultaten aus der UV/Vis-Spektroskopie. Aus diesen Resultaten ging hervor, daß der Winkel θ der Chromophore bei diesem Komplex nahe 55° liegt. Damit nehmen die Chromophore einen Winkel von etwa 35° zur Substratnormalen ein. Da Chromophor und Gesamtalkylkette aufgrund der Bindungswinkel, wie in Abbildung 40 (S. 72) gezeigt, einen unterschiedlichen Winkel zur Substratnormalen einnehmen, entspricht dies dem röntgenographisch bestimmten Wert. Damit wird auch die Annahme einer vernachlässigbar kleinen Schichtdicke bestätigt. Sollte die Polyelektrolytschicht entgegen der obigen Annahme eine höhere Dicke aufweisen, so müßte sich der Unterschied in

²² Diese Annahme erscheint berechtigt, weil für andere *in situ*-Komplexe in der Literatur für die Schichtdicke der Polyelektrolytschicht sehr kleine Werte von 0,15 nm gefunden werden /92/ bzw. der Polyelektrolyt nicht zur Schichtdicke beiträgt /91/. Ohne genaue Kenntnis der Schichtdicke der Polyelektrolytschicht kann der auf diese Art ermittelte Neigungswinkel zumindest als Orientierungswert dienen.

der Neigung des gesamten Amphiphils und der Chromophore auf einen nicht begründbar hohen Wert vergrößern.

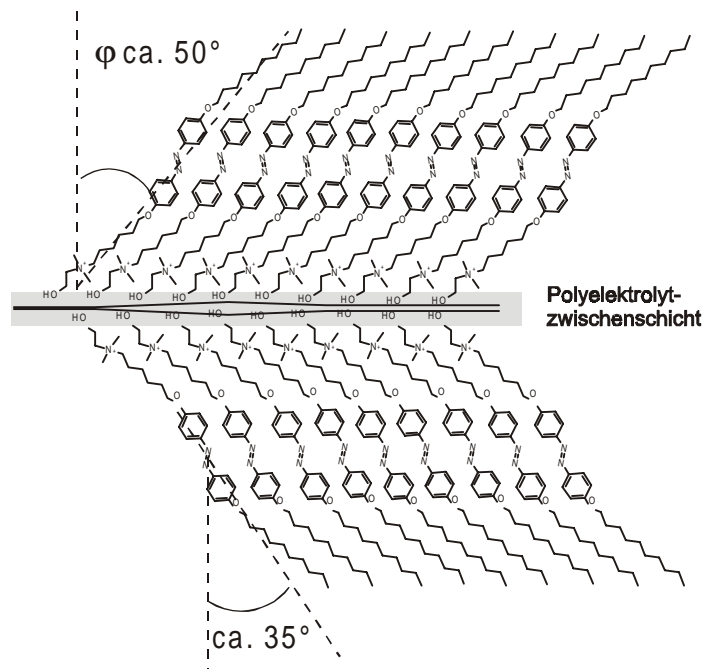


Abbildung 40: Strukturvorschlag für einen LB-Film von **6a** / ι -Carrageenan übertragen bei einem Oberflächendruck von 30 mN/m (dargestellt ist eine Doppelschicht)

Fazit:

Am Beispiel des **6a** / ι -Carrageenan-Komplexes wurde gezeigt, daß die Untersuchung von LB-Filmen ergänzende Informationen zur Struktur und zur Zusammensetzung von *in situ*-Komplexen liefern kann. Die Struktur der Monoschicht an der Luft/Wasser-Grenze bleibt beim LB-Transfer erhalten. Man findet für diesen Komplex eine stöchiometrische Zusammensetzung. Der LB-Film besitzt eine hochgeordnete, aus Doppelschichten aufgebaute Schichtstruktur. Die stöchiometrische Komplexzusammensetzung und die ermittelten Schichtdicken sprechen gegen das Vorliegen einer doppelhelikalen Sekundärstruktur des Polyelektrolyten im Komplex.

6.1.5 Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Durch Spreiten von Amphiphil **6a** auf polyelektrolythaltigen Subphasen bilden sich *in situ*-Komplexe aus. Die Eigenschaften dieser Komplexe unterscheiden sich abhängig vom untersuchten Polyelektrolyten in charakteristischer Weise von der reinen Amphiphilmonoschicht. Unterschiede findet man im Monoschichtverhalten, in der Morphologie und in den spektroskopischen Eigenschaften der Monoschicht. Anhand des Monoschichtverhaltens und der UV/Vis-spektroskopischen Ergebnisse zeichnet sich ab, daß neben dem Polyelektrolyten auch die Struktur des Amphiphils die geometrische Anordnung der Moleküle in den Komplexmonoschichten beeinflusst. Um diesen Aspekt zu untersuchen und zur besseren Einordnung der Ergebnisse, scheint eine Variation des Amphiphils im Hinblick auf die Kopfgruppe, Kettenlänge oder den Amphiphilquerschnitt sinnvoll. Monoschichten des Amphiphils **6a** sind nicht langzeitstabil. Damit ist **6a** für eine Untersuchung der Polyelektrolyt-

adsorption an eine komprimierte Monoschicht nicht geeignet. Es ist daher nach geeigneten azobenzolhaltigen Amphiphilen zu suchen, die langzeitstabile Monoschichten ausbilden.

Polyelektrolyte wie ι -Carrageenan, die helikale oder doppelhelikale Überstrukturen ausbilden, eignen sich nach den vorliegenden Ergebnissen nicht sehr gut für die Verwendung als kettensteife Modellpolymere. Die Sekundärstruktur dieser Polyelektrolyte kann durch die Komplexbildung gestört werden. Dies erschwert eine Zuordnung der gefundenen Effekte. Vielversprechender ist dagegen die Verwendung von Polyelektrolyten auf der Basis von Poly(p-phenylen), deren Kettensteifigkeit nicht auf der Ausbildung von Überstrukturen begründet ist. Der Übergang von der Verwendung von Biopolymeren zu definierten, synthetischen Polyelektrolyten mit kettensteifem oder flexibelkettigem Polymerrückgrat erscheint im Hinblick auf die Diskussion der Monoschichteigenschaften notwendig.

6.2 Variation des Amphiphils

Die Untersuchungen an *in situ*-Komplexen des Amphiphils **6a** haben gezeigt, daß der Polyelektrolyt einen charakteristischen Einfluß auf die Eigenschaften der Komplexmonoschicht besitzt. Nicht bekannt ist bei der Untersuchung nur eines Amphiphils, inwiefern der Einfluß des Polyelektrolyten durch hydrophobe Wechselwirkungen zwischen den azobenzolhaltigen Ketten, durch den Querschnitt des hydrophoben Rests oder durch den sterischen Anspruch der Kopfgruppe überdeckt wird. Am Beispiel einkettiger Ammoniumamphiphile soll deshalb untersucht werden, inwieweit die Variation des Amphiphils das Monoschichtverhalten der *in situ*-Komplexe beeinflusst. (Zum Einfluß des Molekülquerschnitts des Amphiphils auf das Monoschichtverhalten von *in situ*-Komplexen vgl. Abschnitt 6.4.1, S. 87ff).

Abbildung 41 (S. 74) zeigt den Vergleich des Monoschichtverhaltens fünf verschiedener einkettiger Amphiphile auf Wasser, auf CMC-haltiger und auf PSS-haltiger Subphase. Verglichen werden Amphiphil **6a** und zwei weitere Amphiphile mit demselben azobenzolhaltigen Rest und unterschiedlicher Kopfgruppe, ferner drei Amphiphile mit Pyridiniumkopfgruppe und unterschiedlich langem azobenzolhaltigen Rest (Strukturformeln s. Abbildung 41, S. 74).

In den Isothermen für die Amphiphile auf Wasser findet man, mit Ausnahme von Amphiphil **7c**, ein Plateau, das eine strukturelle Umwandlung in der Monoschicht anzeigt. Die Unterschiede im Isothermenverlauf bei gleichem Rest können auf den unterschiedlichen räumlichen Anspruch der Kopfgruppen und die unterschiedliche Abschirmung der Kopfgruppenladung zurückgeführt werden. Monoschichten der Pyridiniumamphiphile zeigen mit wachsender Kettenlänge eine Zunahme des Kollapsdrucks. Die Fläche A_c am Kollapspunkt liegt für die drei kurz-kettigen Amphiphile bei 0,05 bis 0,17 nm² und damit deutlich unter dem zu erwartenden Platzbedarf einer azobenzolhaltigen Alkylkette. Man kann daher davon ausgehen, daß die Monoschichten dieser Amphiphile bereits vor dem ermittelten Kollapspunkt kollabiert vorliegen.

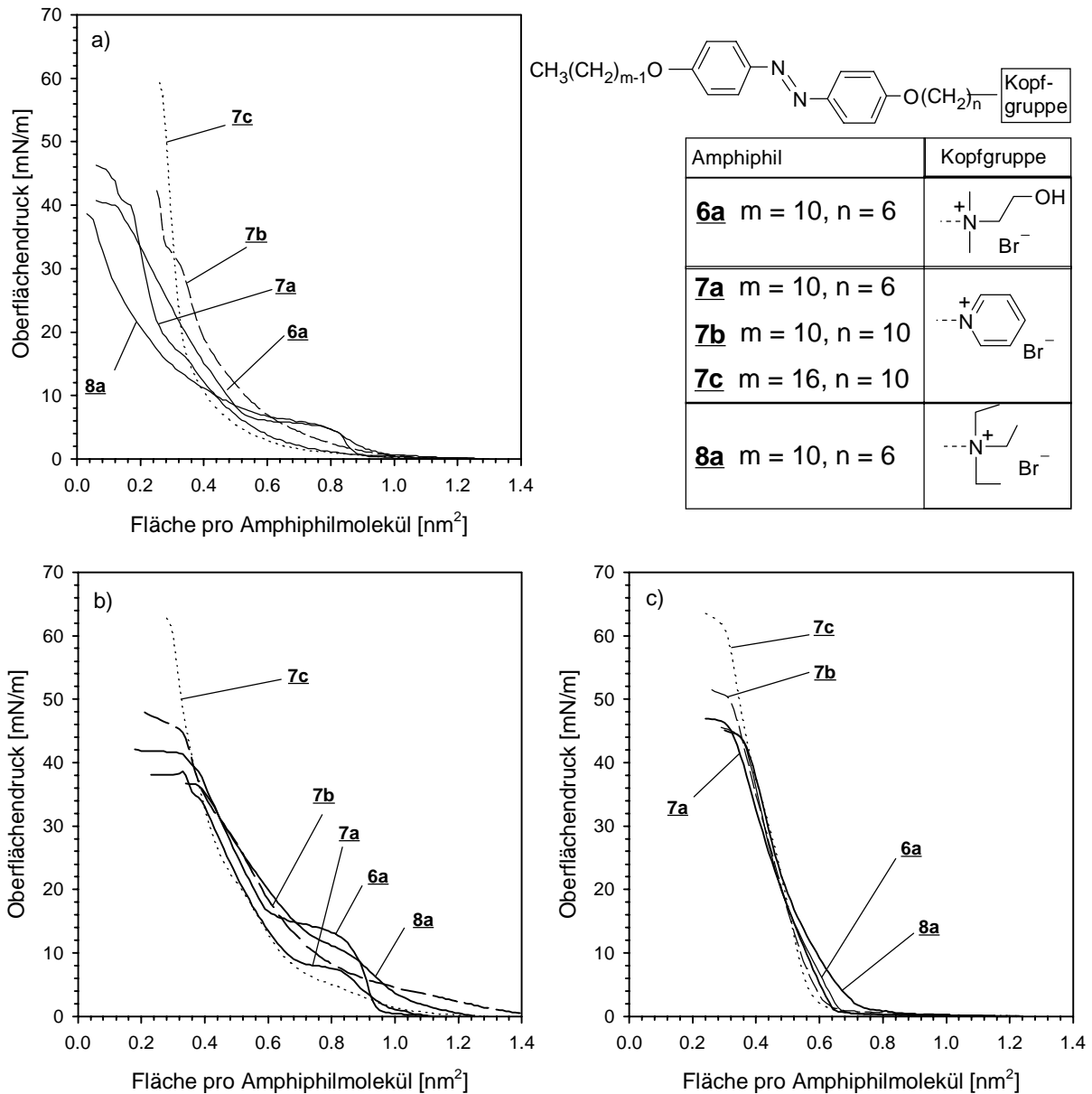


Abbildung 41: Monoschichtverhalten einkettiger Amphiphile a) auf Wasser und auf Subphase, die b) CMC, c) PSS enthält (100% E-Isomer, Konzentration der Polyelektrolyte 10^{-4} mol/L bzgl. ionischer Gruppen am Polymer; Trog: FW1)

Für die Komplexe mit CMC findet man einen qualitativ ähnlichen Isothermenverlauf. Bei Kompression der CMC-Komplex-Monoschichten nimmt der Oberflächendruck bereits bei hohem Platzangebot zu und steigt bei weiterer Kompression nur langsam an (hohe Kompressibilität). Die Komplexbildung mit CMC führt somit zur Ausbildung von expandierten Monoschichten. Wie für die reinen Amphiphilmonoschichten sind die Isothermen für die CMC-Komplexe mit Ausnahme der Komplexe der langkettigen Pyridiniumsalze durch ein Plateau gekennzeichnet. Dieses Plateau kann, wie in Abschnitt 6.1.3 für den **6a**/CMC-Komplex diskutiert, einem Übergang von einer zur Wasseroberfläche geneigten in eine aufgerichtete Anordnung der Amphiphilmoleküle im Komplex zugeordnet werden. Im Vergleich zu den Amphiphilmonoschichten auf reinem Wasser ist für die Komplexe von CMC mit **6a** und **8a** der Oberflächendruck im Plateau der Isotherme erhöht.

Die Isothermen der Komplexe mit PSS sind einander sehr ähnlich und weisen kein Plateau auf. Offenbar führt der kurze Abstand der ionischen Gruppen am Polymerrückgrat des PSS zu einer kompakten Anordnung der Amphiphilmoleküle, wie sie beispielsweise für den **6a**/PSS-Komplex im vorangegangenen Abschnitt diskutiert wurde. Der räumliche Anspruch der Triethylammoniumkopfgruppe macht sich beim **8a**/PSS-Komplex in einem erhöhten Platzbedarf am ersten Druckanstieg der Isotherme bemerkbar.

Bei Variation der Kopfgruppe des Amphiphils kann kein Einfluß auf die Stabilität der Monoschicht festgestellt werden. Für die Pyridiniumamphiphile erhöht sich jedoch die Stabilität der Monoschicht mit zunehmender Kettenlänge deutlich (vgl. hierzu Abbildung 42, S. 75, links). Die hydrophoben Wechselwirkungen zwischen den Amphiphilmolekülen werden mit wachsender Kettenlänge stärker und erhöhen so die Stabilität der Monoschicht. Der Platzbedarf dieser Amphiphile auf Wasser und CMC-Subphase bei 25 mN/m variiert erheblich mit der Kettenlänge des Amphiphils, während er für die PSS-Komplexe annähernd identisch ist (Abbildung 42 rechts). Beim Vergleich der Pyridiniumsalze fällt auf, daß der Verlauf der Isotherme für das langkettige Amphiphil **7c** auf Wasser, CMC und PSS-Subphase sehr ähnlich ist.

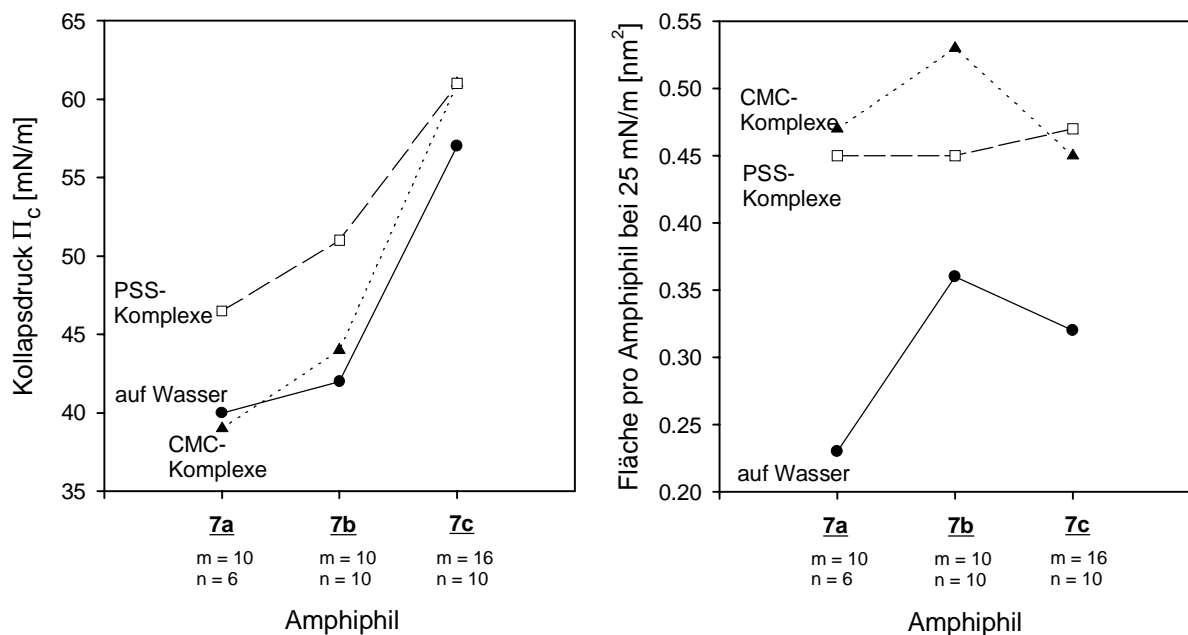


Abbildung 42: Einfluß der Kettenlänge einkettiger azobenzolhaltiger Amphiphile mit Pyridiniumkopfgruppe auf den Kollapsdruck Π_c und den Platzbedarf beim Oberflächendruck von 25 mN/m (vgl. Isothermen Abbildung 41, S. 74)

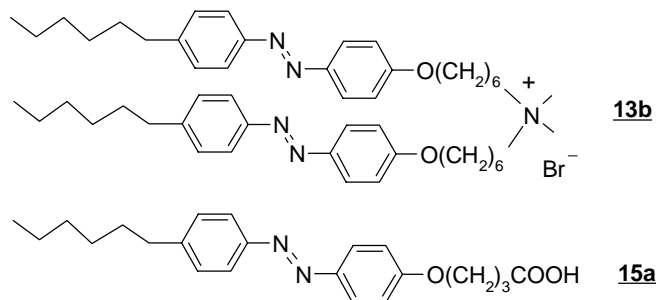
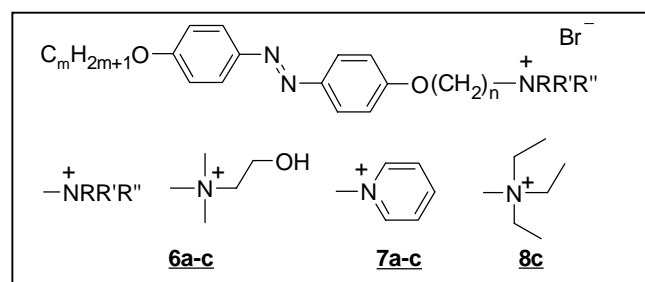
Optimierung der Langzeitstabilität der Amphiphilmonoschicht

Amphiphil **6a** und auch die oben behandelten einkettigen Ammoniumamphiphile bilden auf der Wasseroberfläche schwerlösliche Monoschichten aus. Diese Monoschichten sind jedoch bei anliegendem Oberflächendruck nicht langzeitstabil. Die Langzeitstabilität der Amphiphilmonoschicht ist eine wichtige Voraussetzung für die Untersuchung des Anlagerungsprozesses (vgl. Abschnitt 3.5.4, S. 18ff). Es werden daher Amphiphile benötigt, die ionische Kopfgruppen tragen und langzeitstabile Monoschichten ausbilden. Es gibt drei Strategien, um die

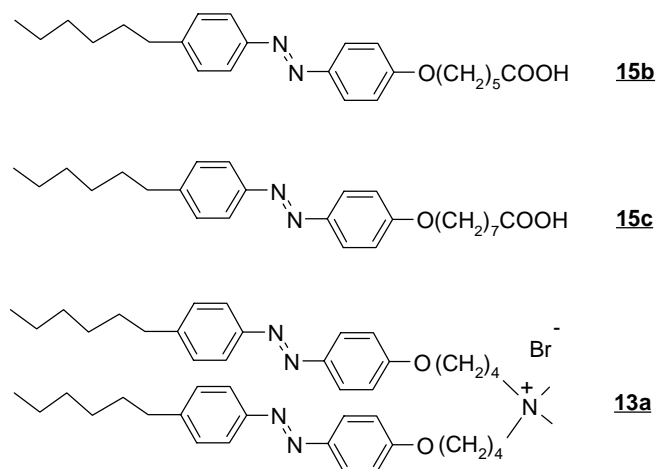
Langzeitstabilität der Amphiphilmonoschicht zu erhöhen (vgl. hierzu auch Grundüberlegungen bei GAINES /62/):

- Verlängerung der azobenzolhaltigen Reste
- Erhöhen der Hydrophobie der Reste und Verändern der Geometrie des Amphiphils durch Verwendung zweikettiger Amphiphile
- Herabsetzen der Dissoziation der Kopfgruppe (z.B. durch Verwendung von Carbonsäurekopfgruppen)

Diese drei Möglichkeiten wurden bei der Auswahl der Amphiphile verfolgt und teilweise kombiniert. Die Amphiphile sind in Schema 8 und Schema 9 (S. 76) zusammengestellt und nach ihren Eigenschaften geordnet.



Schema 8: Azobenzolhaltige Amphiphile, die unlösliche, nicht-langzeitstabile Monoschichten ausbilden



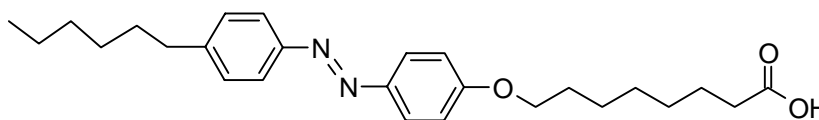
Schema 9: Azobenzolhaltige Amphiphile, die langzeitstabile Monoschichten ausbilden

Drei der untersuchten Amphiphile bilden langzeitstabile Monoschichten aus: Die Carbonsäureamphiphile **15b** und **15c** (langzeitstabil bis zu einem Oberflächendruck von 15 mN/m bzw.

20 mN/m) und das zweikettige Ammoniumamphiphil **13a** (langzeitstabil bis zu einem Oberflächendruck von 5 mN/m)²³. Diese Amphiphile sind demnach prinzipiell für eine Untersuchung der Polyelektrolytanlagerung geeignet.

6.3 *In situ*-Komplexe mit dem Carbonsäureamphiphil **15c**

Für die Komplexbildung mit kationischen Polyelektrolyten, wie dem kettensteifen Polyelektrolyten PPPN, kann als Amphiphil die azobenzolhaltige Carbonsäure **15c** verwendet werden. Das Amphiphil **15c** bildet Monoschichten aus, die bis zu einem Oberflächendruck von 20 mN/m langzeitstabil sind. Damit eignet sich dieses Amphiphil prinzipiell für die Untersuchung der Polyelektrolytadsorption (vgl. Abschnitt 7, S. 111). Die erhöhte Langzeitstabilität der Monoschicht ist zum einen mit der, verglichen mit Ammoniumamphiphilen, geringen Dissoziation der Kopfgruppe, zum anderen mit dem kleinen Platzbedarf der Kopfgruppe zu begründen. Beide Faktoren begünstigen die Ausbildung einer geordneten, stabilen Monoschicht.



15c

Das Polymer PPPN ist ein kettensteifer Polyelektrolyt mit einem Poly(p-phenylen)-Rückgrat, das im Gegensatz zum Polymer PPS keine UV/Vis-Bande im Bereich der π - π^* -Bande der Azobenzoleinheit aufweist (zum UV/Vis-spektroskopischen Verhalten von Poly(p-phenylen)en vgl. auch Abschnitt 6.4.3, S. 94). Bei der Verwendung von Azobenzoleinheiten als Sonden würde eine solche Bande stören. Daher kann man PPPN für UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen zusammen mit dem azobenzolhaltigen Amphiphil **15c** verwenden.

6.3.1 *Monoschichtverhalten*

Für Monoschichten des Amphiphils auf reiner Wassersubphase und auf Subphasen, die PAA oder PDADMAC enthalten, findet man ein sehr ähnliches Monoschichtverhalten (Abbildung 43, S. 78). Die Isothermen unterscheiden sich im wesentlichen im Kollapsdruck. Der Kollapsdruck ist dabei für beide Komplexe deutlich höher als für die reine Amphiphilmonoschicht (Tabelle 7, S. 78). Die Komplexbildung mit PAA und PDADMAC führt demnach zu einer Stabilisierung der Monoschicht. Der Platzbedarf A_0 für die reine Amphiphilmonoschicht liegt bei $0,30 \text{ nm}^2$ und entspricht damit annähernd dem Querschnitt einer azobenzolhaltigen Alkylkette /105/. Für die Komplexe mit PAA und PDADMAC liegt der Platzbedarf mit $0,32 \text{ nm}^2$ nur wenig höher. Der steile Anstieg der Isotherme bei Kompression deutet auf das Vorliegen einer kondensierten, festanalogen Monoschicht hin.

Auf PPPN-haltiger Subphase findet man ein deutlich verändertes Monoschichtverhalten. Der Flächenbedarf pro Amphiphilmolekül steigt von $0,30$ auf $0,43 \text{ nm}^2$. Darüber hinaus besitzt der **15c** / PPPN-Komplex eine höhere Kompressibilität, die sich in einem flacheren Anstieg der

²³ Die Untersuchung der Langzeitstabilität erfolgte mit der Filmwaage FW1.

Isotherme äußert. Daher kann das Vorliegen einer weniger dicht gepackten, flüssiganalogen Monoschicht angenommen werden. Der Kollapsdruck für den **15c** / PPPN-Komplex liegt mit 42 mN/m nahe dem für den **15c** / PAA-Komplex gefundenen Wert.

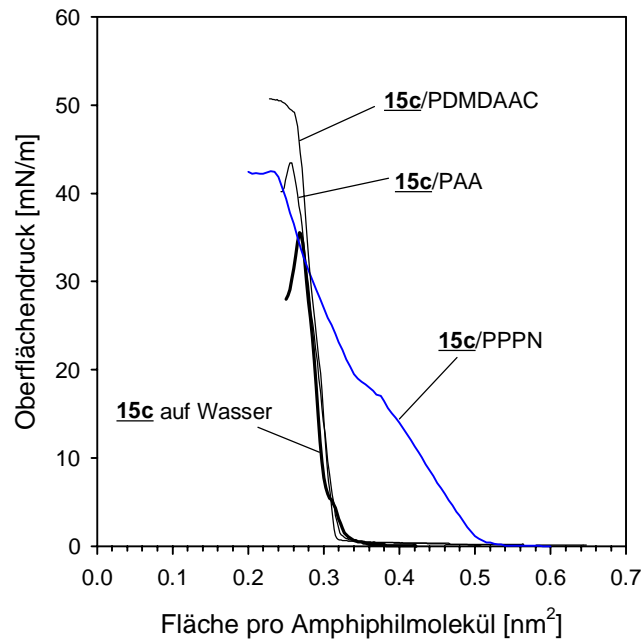


Abbildung 43: Schub-Flächen-Isothermen für Amphiphil **15c** auf Wasser und auf polyelektrolythaltiger Subphase (Polyelektrolytkonzentration $5 \cdot 10^{-5}$ mol/L bzgl. der ionischen Gruppen am Polyelektrolyten; Trog 611MC; **15c** / PPPN: Trog FW1)

Tabelle 7: Charakteristische Größen für Monoschichten des Amphiphils **15c** auf reinem Wasser und auf polyelektrolythaltiger Subphase (vgl. Abbildung 43)

Polyelektrolyt	A_0 [nm ²]	A_c [nm ²]	Π_c [mN/m]
(ohne)	0,30	0,27	35
PAA	0,32	0,26	43
PDADMAC	0,31	0,26	49
PPPN	0,43	0,24	42

6.3.2 BREWSTER-Winkel-Mikroskopie

Die reine **15c**-Monoschicht sowie die Komplexe mit PAA und PDADMAC unterscheiden sich in ihrem Monoschichtverhalten sehr deutlich vom **15c** / PPPN-Komplex. Während bei den erstgenannten Systemen ein kondensierter, festanaloger Zustand angenommen wurde, spricht der erhöhte Platzbedarf und die hohe Kompressibilität der Monoschicht des **15c** / PPPN-Komplexes für das Vorliegen eines expandierten, flüssiganalogen Zustands. Daher sind morphologische Unterschiede zwischen den untersuchten Systemen zu erwarten. Abbildung 44 (S. 79) zeigt BAM-Aufnahmen der **15c**-Monoschichten bei einem Oberflächendruck von 0 mN/m. Die Monoschicht der reinen Carbonsäure auf Wasser (Abbildung 44a) zeigt eine gewisse

Strukturierung, die im Grenzbereich des Auflösungsvermögens des verwendeten Mikroskops liegt.

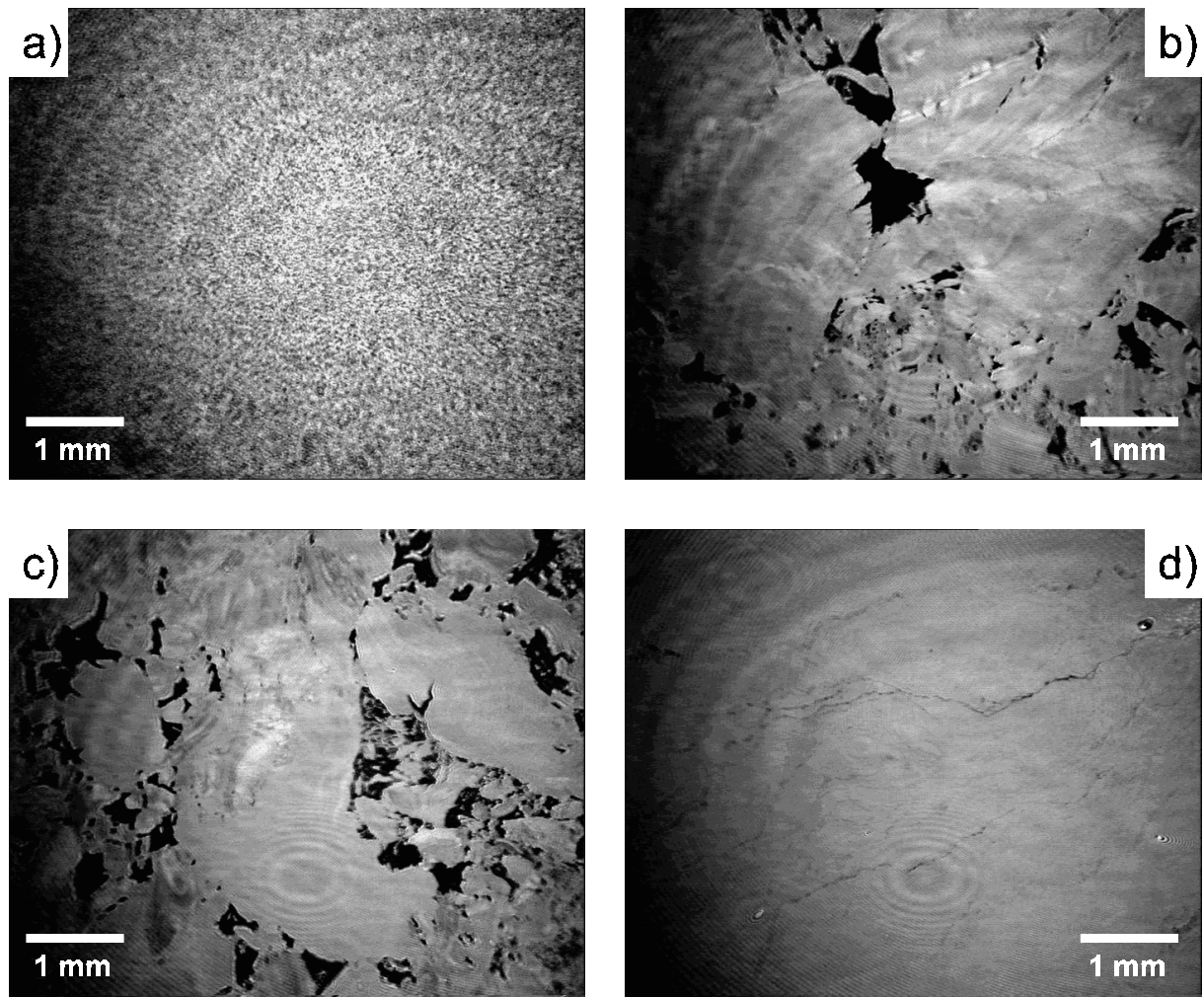


Abbildung 44: BAM-Aufnahmen von Monoschichten des Amphiphils **15c** bei Oberflächendruck 0 mN/m a) auf Wasser, b) auf PAA-Subphase, c) auf PDADMAC-Subphase und d) auf PPPN-Subphase (Polymerkonzentration jeweils $5 \cdot 10^{-5}$ mol/L bezogen auf die ionischen Gruppen am Polymer)

Komplexe der Carbonsäure **15c** mit PAA und PDADMAC zeigen dagegen eine ausgeprägte Domänenstruktur, die das Vorliegen eines festanalogen Zustands stützt. Die Monoschicht des PPPN-Komplexes weist keine Domänenstruktur auf und erscheint optisch sehr homogen. Dies bestätigt die obige Annahme, daß die Monoschicht dieses Komplexes in einem expandierten, flüssiganalogen Zustand ist. Die Komplexbildung mit PPPN führt folglich zu einer deutlich veränderten Monoschichtmorphologie.

6.3.3 UV/Vis-Spektroskopie an Monoschichten

Der für die Amphiphilmonoschicht auf Wasser gefundene Platzbedarf von etwa $0,30 \text{ nm}^2$ entspricht in etwa der Querschnittsfläche einer azobenzolhaltigen Alkylkette. Der Platzbedarf ist damit deutlich kleiner als für das azobenzolhaltige Ammoniumamphiphil **6a** und es ist anzunehmen, daß die Amphiphilmoleküle nahezu senkrecht zur Wasseroberfläche orientiert sind.

Dies sollte sich auf die Anordnung der Chromophore und damit auf die UV/Vis-spektroskopischen Eigenschaften der Monoschicht auswirken.

Im Vergleich zum Lösungsspektrum des Amphiphils **15c** in Chloroform ($\lambda_{\max} = 352$ nm) ist die π - π^* -Bande für die Monoschicht bei Oberflächendruck 0 mN/m deutlich blauverschoben ($\lambda_{\max} = 324$ nm). Diese Blauverschiebung deutet an, daß die Chromophore sehr dicht und nahezu parallel angeordnet sind, so daß eine Chromophor-Chromophor-Wechselwirkung stattfinden kann. Nach KASHA et al. /109/ ist eine Blauverschiebung zu erwarten, wenn der Winkel θ deutlich größer als 55° ist. Die Amphiphilreste sind also aufgerichtet (vgl. Abbildung 33, S. 63).

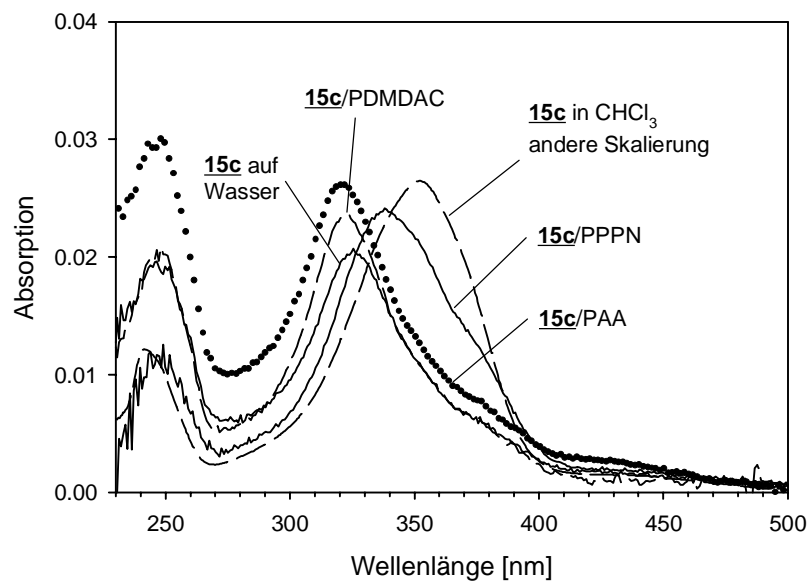


Abbildung 45: UV/Vis-Spektren von Monoschichten des Amphiphils **15c** auf Wasser und auf polyelektrolythaltiger Subphase bei einem Oberflächendruck von 0 mN/m; die Fläche pro Amphiphilmolekül liegt jeweils um $0,60 \text{ nm}^2$ (Bedingungen siehe Abbildung 43, S. 78)

Für die *in situ*-Komplexe mit PAA und PDADMALC ist die Blauverschiebung der π - π^* -Bande des Azobenzols mit $\lambda_{\max} = 320$ nm bzw. 321 nm noch etwas stärker ausgeprägt als für die reine Amphiphilmonoschicht auf Wasser. Die Komplexbildung mit den Polyelektrolyten führt somit zu einer kompakteren Anordnung oder stärkeren Aufrichtung der Chromophore in der Monoschicht. Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit der erhöhten Stabilität der Monoschichten und der ausgeprägten Domänenstruktur dieser Komplexe.

Beim **15c** / PPPN-Komplex bei Oberflächendruck 0 mN/m findet man im Vergleich zum Amphiphil in Lösung ebenfalls eine Blauverschiebung des Maximums der π - π^* -Bande ($\lambda_{\max} = 339$ nm). Diese Verschiebung ist jedoch deutlich schwächer ausgeprägt als bei der reinen Amphiphilmonoschicht oder beim PAA- bzw. PDADMALC-Komplex. Bei Kompression der **15c** / PPPN-Monoschicht verschiebt sich das Maximum der π - π^* -Bande jedoch mit zunehmendem Oberflächendruck sehr deutlich von 339 nm auf 316 nm (vgl. Abbildung 46, S. 81).

Auch bei der Kompression der reinen Amphiphilmonoschicht, sowie der *in situ*-Komplexe mit PAA und PDADMAC findet man mit zunehmendem Oberflächendruck eine Blauverschiebung der π - π^* -Bande. Die Verschiebung ist jedoch nicht so stark ausgeprägt wie für den **15c** / PPPN-Komplex. Auch dies kann darauf hindeuten, daß auf Wassersubphase bzw. Subphasen, die PAA oder PDADMAC enthalten, eine eher kondensierte, festanaloge Monoschicht ausgebildet wird, in der sich die Anordnung der Chromophore bei Kompression nur wenig ändert. Die Lage der Maxima der π - π^* -Bande für die verschiedenen Systeme bei Oberflächendruck 0 mN/m und unmittelbar vor dem Kollaps der Monoschicht ist in Tabelle 8 zusammengestellt.

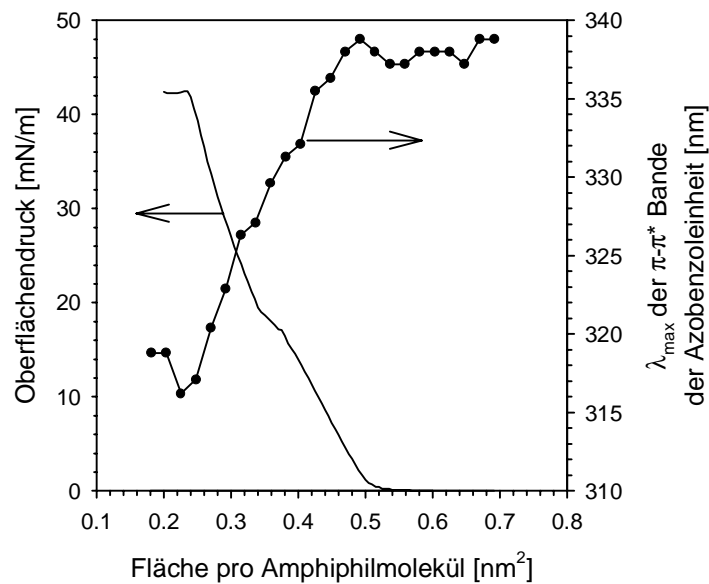


Abbildung 46: λ_{\max} der π - π^* -Bande und Oberflächendruck als Funktion der Fläche pro Amphiphilmolekül für den **15c** / PPPN-Komplex (Bedingungen s. Abbildung 43, S. 78)

Tabelle 8: Lage des Maximums der π - π^* -Bande für Monoschichten von **15c** auf Wasser sowie für die *in situ*-Komplexe bei Oberflächendruck 0 mN/m ($\lambda_{\max,0}$) und unmittelbar vor dem Kollaps der Monoschicht ($\lambda_{\max,c}$)

	$\lambda_{\max,0}$ [nm]	$\lambda_{\max,c}$ [nm]	$\Delta(\lambda_{\max,0}-\lambda_{\max,c})$ [nm]
15c auf Wasser	324	315	- 9
15c / PAA	320	311	- 9
15c / PDADMAC	321	312	- 9
15c / PPPN	339	316	- 23

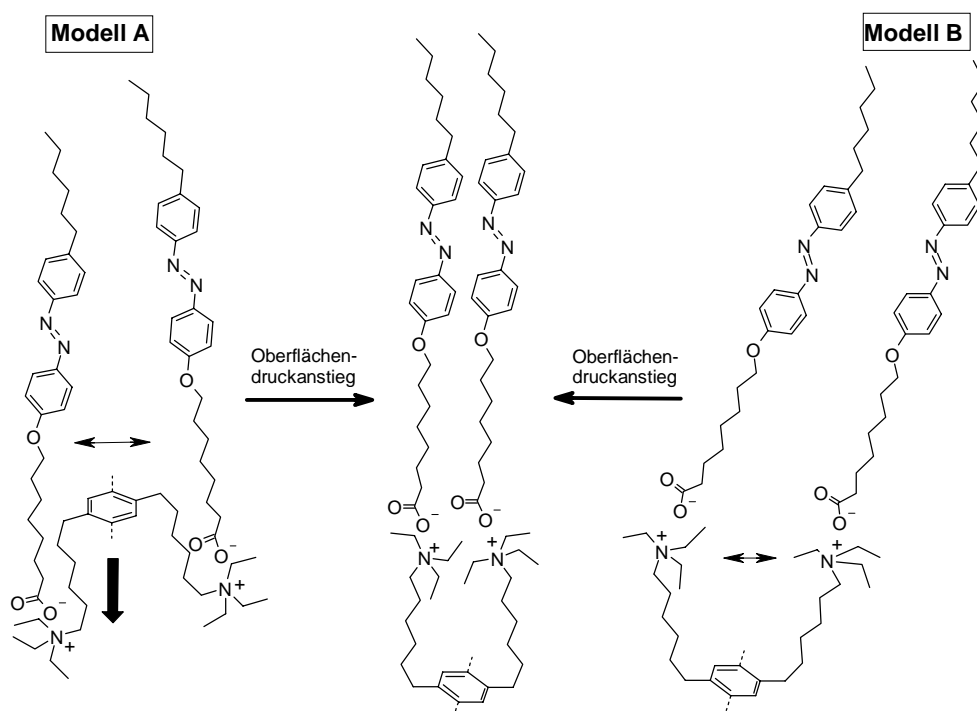
Zur Erklärung des besonderen UV/Vis-spektroskopischen Verhaltens der **15c** / PPPN-Monoschicht können zwei Erklärungsansätze herangezogen werden, die sich aus den grundsätzlichen Überlegungen zum UV/Vis-spektroskopischen Verhalten azobenzolhaltiger Amphiphile ableiten (vgl. Schema 10, S. 82):

Modell A

Bei Oberflächendruck 0 mN/m ist die Wechselwirkung der Chromophore durch eine stark versetzte Anordnung der Amphiphilreste oder eine Insertion des hydrophoben Rückgrats des Polyelektrolyten gestört. Allerdings spricht die Blauverschiebung der π - π^* -Bande mit zunehmendem Oberflächendruck gegen eine versetzte Anordnung der Chromophore. Daher erscheint die Insertion des hydrophoben Polymerrückgrats wahrscheinlicher. Man kann sich vorstellen, daß im Verlauf der Kompression das zunächst insertierte, hydrophobe Polymerückgrat aus der Monoschicht herausgedrückt wird und sich die Amphiphilreste dicht anordnen können. Für eine Insertion des Polymers spricht der vergleichsweise hohe Platzbedarf am ersten Druckanstieg ($0,51 \text{ nm}^2$), der in etwa der Summe aus den Querschnittsflächen einer Alkylkette und einer azobenzolhaltigen Alkylkette entspricht.

Modell B

Aus dem sterischen Anspruch der Triethylammoniumgruppen des Polymers oder aus dem durch die Anbindung über Alkylspacer verursachten Abstand dieser Gruppen resultiert bei der Anlagerung eine aufgeweitete Anordnung der Amphiphilmoleküle. Die Chromophore sind weniger dicht gepackt (mit einer schwächeren elektronischen Wechselwirkung) oder besitzen eine stärkere Neigung (θ nahe 55°). Dies würde die UV/Vis-spektroskopischen Befunde und die hohe Kompressibilität der Monoschicht erklären. Bei Kompression der Monoschicht werden die Amphiphilmoleküle dichter angeordnet und richten sich gleichzeitig auf. Dadurch wird der Winkel θ größer und es kommt zur Verschiebung von λ_{max} . Diese Modell ist gegenüber dem Insertionsmodell (Modell A) zu favorisieren, da kein mechanisch anspruchsvoller Prozeß wie das Herausdrücken einer eingelagerten Polymerkette erforderlich ist.



Schema 10: Modellvorstellungen zum Verhalten der **15c** / PPPN-Monoschicht bei Kompression

6.3.4 Untersuchung von LANGMUIR-BLODGETT-Filmen

Die Untersuchung von LB-Filmen der *in situ*-Komplexe stellt wie bereits gezeigt im Hinblick auf die Aufklärung der Monoschichtstruktur und Zusammensetzung eine Ergänzung der Untersuchung der Monoschichteigenschaften dar. Anders als im Falle des einkettigen azobenzolhaltigen Amphiphils **6a** - hier wurde die gut dissoziierte Kopfgruppe für die geringe Stabilität der Monoschicht verantwortlich gemacht - bildet die Carbonsäure **15c** bis zu einem Oberflächendruck von 20 mN/m langzeitstabile Monoschichten aus. Der Transfer der Monoschicht nach der LB-Technik gelingt dennoch nicht. Auch für Monoschichten anderer Carbonsäuren auf Wassersubphase ist bekannt, daß sie sich nur unter Zugabe bivalenter Kationen zur Subphase übertragen lassen /61/. Für das Amphiphil **15c** wurde bereits angenommen, daß die Monoschichten sehr wahrscheinlich in einem kondensierten, festanalogen Zustand vorliegen. Daher kann möglicherweise eine zu geringe Fluidität der Monoschicht Ursache für die schlechten Transfereigenschaften der reinen Amphiphilmonoschicht sein.

Monoschichten des **15c** / PAA-Komplexes sind bis zu einem Oberflächendruck von 30 mN/m langzeitstabil und lassen sich bei einem Oberflächendruck von 20 mN/m mit einer Übertragungsrate von 90% auf hydrophobe Substrate übertragen. Die Komplexbildung mit dem Polyelektrolyten führt demnach, verglichen mit der reinen Amphiphilmonoschicht, zu deutlich verbesserten Transfereigenschaften.

Der Vergleich der normierten UV/Vis-Spektren in Abbildung 47 zeigt, daß die Lage der π - π^* -Bande für den LB-Film etwa derjenigen der Monoschicht beim Übertragungsdruck entspricht. Im Vergleich zum normierten Lösungsspektrum des Amphiphils ist die Absorption der π - π^* -Bande für den LB-Film deutlich geringer. Dies ist auf eine *out of plane*-Orientierung der Chromophore zurückzuführen /114/.

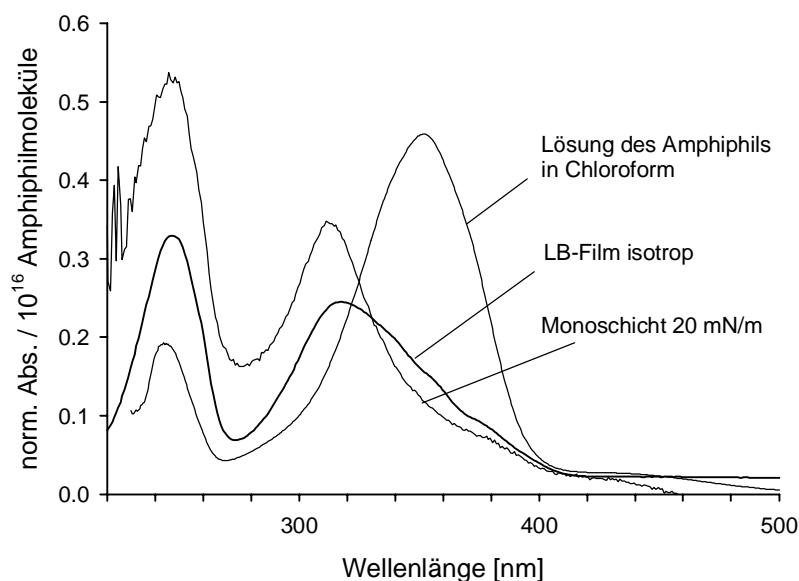


Abbildung 47: Normierte UV/Vis-Spektren eines **15c** / PAA-LB-Films (Übertragungsdruck 20 mN/m; Tauchgeschwindigkeit 2,5 cm/min), der Lösung des Amphiphils in Chloroform und der Monoschicht beim Übertragungsdruck

Unerwartet ist das Resultat aus der polarisierten UV/Vis-Spektroskopie am **15c** / PAA-Film. Man findet sowohl für die π - π^* -Bande als auch für die ϕ - ϕ^* -Bande einen Dichroismus (vgl. Abbildung 48). Dies ist insofern bemerkenswert, da ein Dichroismus der ϕ - ϕ^* -Bande nur zu erwarten ist, wenn die Phenylringe der Azobenzoleinheiten einheitlich geneigt angeordnet sind (vgl. Abbildung 49).

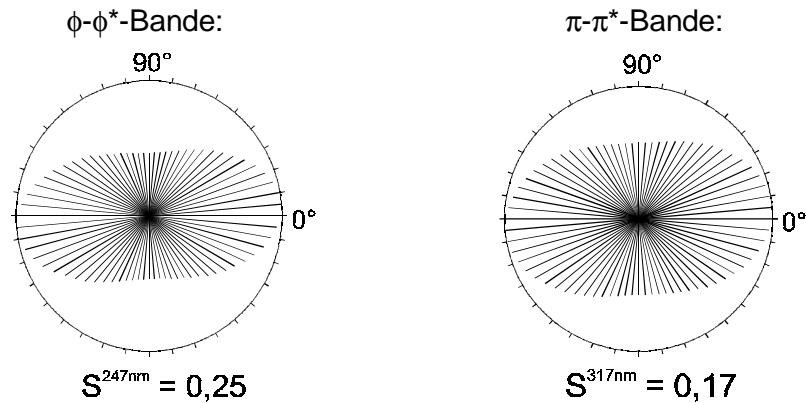


Abbildung 48: Polarogramme und Ordnungsparameter für einen **15c** / PAA-LB-Film für die Maxima der π - π^* -Bande und ϕ - ϕ^* -Bande der Azobenzoleinheit (rechts) (Übertragungsbedingungen s. Abbildung 47, S. 83)

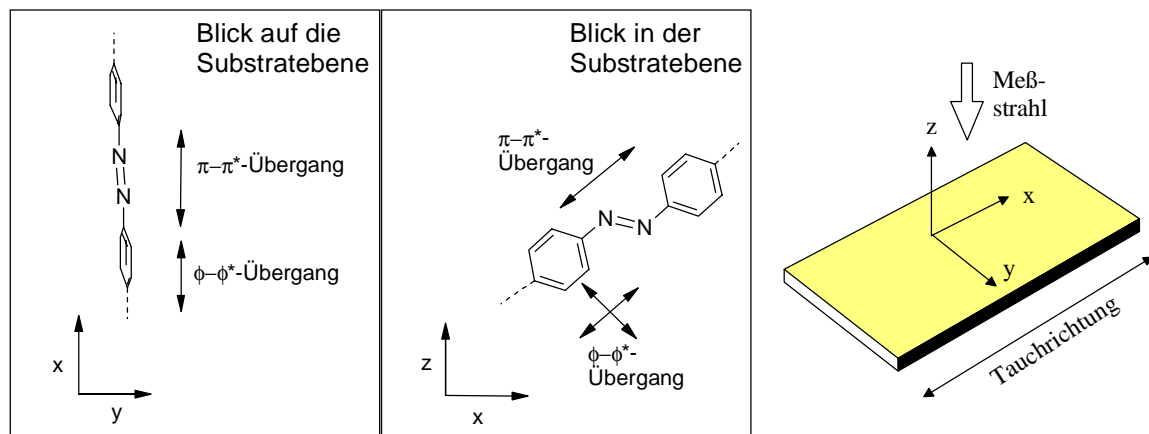


Abbildung 49: Mögliche Orientierung der Azobenzoleinheiten im **15c** / PAA-LB-Film

LB-Filme des Systems **15c** / PAA wurden mittels Röntgenreflektometrie untersucht²⁴. Die Röntgenreflexionskurve für einen LB-Film von **15c** / PAA in Abbildung 50 zeigt keine KIESSIG-Säume, sondern lediglich BRAGG-Reflexe, die Schichtdicken von 5,3 und 3,3 nm zugeordnet werden können. Daraus ergibt sich, daß kein einfaches Doppelschichtsystem vorliegt. Das Amphiphil besitzt in gestreckter Konformation eine Länge von etwa 2,8 nm /144/. Aus den ermittelten Schichtdicken läßt sich nach Gleichung 15 (S. 71), unter Vernachlässigung der Dicke der Polyelektrolytschicht, ein Neigungswinkel ϕ der Amphiphilmoleküle zur Substratnormalen

²⁴ Die Messungen wurden von Frau Dr. D. Ulbrich am Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz, durchgeführt.

ermitteln: Er beträgt 19° für eine Doppelschichtdicke von 5,3 nm und 54° für eine Doppelschichtdicke von 3,3 nm²⁵.

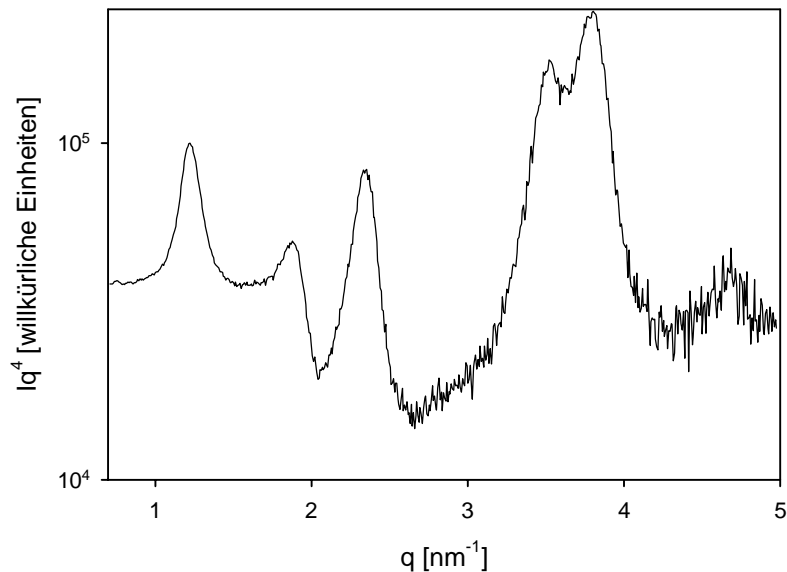


Abbildung 50: Röntgenreflexionskurve für einen LB-Film von **15c** / PAA (16 Tauchzyklen; Bedingungen siehe Abbildung 47, S. 83)

Aus dem geringen Platzbedarf A_0 in der Monoschicht beim Übertragungsdruck wie auch aus den Resultaten aus der UV/Vis-Spektroskopie läßt sich schließen, daß die Amphiphilmoleküle nur eine geringe Neigung besitzen. Dies ist im Einklang mit einer Schichtdicke von 5,3 nm pro Doppelschicht, steht jedoch im Widerspruch zu der zweiten gefundenen geringeren Schichtdicke von 3,3 nm pro Doppelschicht. Es ist anzunehmen, daß sich evtl. durch einen Umordnungsvorgang nach dem Transfer neben der Doppelschichtstruktur des LB-Films eine zweite Struktur ausgebildet hat (z.B. Kristall). Dies könnte auch die ungewöhnliche Orientierung der Azobenzoleinheiten erklären. Umordnungsprozesse erscheinen insbesondere deshalb wahrscheinlich, da es sich sowohl beim Polyelektrolyten als auch beim Amphiphil um schwache Elektrolyte handelt, die möglicherweise unter den gewählten Bedingungen keine stöchiometrischen Komplexe ausbilden. Es ist anzunehmen, daß nicht-komplexierte Amphiphilmoleküle im LB-Film eine gewisse Beweglichkeit besitzen und somit in der Lage sind, eine zweite Struktur neben der Doppelschichtstruktur auszubilden. Mittels Neutronen- und Röntgenreflektometrie wurden LB-Filme eines (D₃₉-)Arachidinsäure / PAA-Komplexes als Vergleichssystem untersucht²⁶. Auch in LB-Filmen dieses Systems liegen nach den vorliegenden Resultaten sehr wahrscheinlich zwei Strukturen, Doppelschichtstruktur des LB-Films und Kristallstruktur, nebeneinander vor.

²⁵ Die Werte für ϕ sind als Orientierungswerte zu verstehen. Unter Berücksichtigung einer Dicke der Polyelektrolytschicht von 0,15 nm /92/ erhält man Werte von 31° (Doppelschichtdicke 5,3 nm) bzw. 61° (3,3 nm).

²⁶ Die Untersuchungen mittels Neutronenreflektometrie wurden von Herrn Dr. Ralf Oeser (Hahn-Meitner-Institut, Berlin) durchgeführt. Monoschichten von Arachidinsäure / PAA lassen sich bei einem Übertragungsdruck von 20 mN/m mit einer Übertragungsrate von 97 - 99% zu LB-Filmen übertragen.

6.3.5 Zusammenfassung

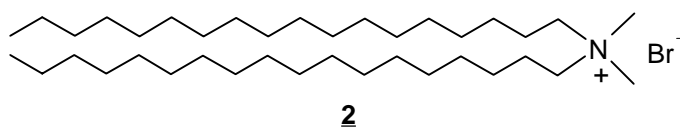
Auf reinem Wasser bildet das Amphiphil **15c** Monoschichten aus, in denen die Amphiphilmoleküle dicht gepackt sind und nahezu senkrecht zur Wasseroberfläche orientiert sind. Die Komplexbildung mit den flexibelkettigen Polyelektrolyten PAA und PDADMAC ändert diese Anordnung nur wenig, führt jedoch zu einer höheren Stabilität der Monoschicht. Dagegen führt die Komplexbildung mit PPPN zu einer weniger dichten bzw. stärker geneigten Anordnung der Amphiphilreste, was sich im erhöhten Platzbedarf und insbesondere in den spektroskopischen Eigenschaften der Monoschicht äußert. Es ist anzunehmen, daß die Polymerkette in die Amphiphilmmonoschicht insertiert ist oder zumindest einen sterischen Einfluß auf die Anordnung der Amphiphilmoleküle ausübt. Bei Kompression der Monoschicht wird die elektronische Wechselwirkung zwischen den Chromophoren stärker, was sich in einer Blauverschiebung der π - π^* -Bande der Azobenzoleinheit äußert.

6.4 *In situ*-Komplexe mit dem Ammoniumamphiphil **2**

In den vorangegangenen Abschnitten wurden Monoschichten von *in situ*-Komplexen mit azobenzolhaltigen Amphiphilen untersucht. Der entscheidende Vorteil dieser Amphiphile liegt in der Möglichkeit, die UV/Vis-Spektroskopie zur Untersuchung der Organisation der Amphiphilreste in der Monoschicht einzusetzen.

Um Informationen über den Einfluß des Polyelektrolyten auf die Monoschicht eines *in situ*-Komplexes zu erhalten, ist es nicht unbedingt erforderlich, azobenzolhaltige Amphiphile einzusetzen. Bei der Untersuchung von Komplexen mit PPPS ist eine isolierte Betrachtung der π - π^* -Bande des Azobenzols (λ_{\max} bei 320 nm in Lösung) nicht möglich, da es zu einer Überlagerung dieser Bande mit einer Absorptionsbande des Polymers (λ_{\max} bei 350 nm in Lösung) kommt. Ein Einsatz von azobenzolhaltigen Amphiphilen ist in diesem Fall nicht sinnvoll²⁷. Daher soll zur Untersuchung von Komplexen mit anionischen Polyelektrolyten ein kationisches Amphiphil ohne Chromophor eingesetzt werden.

Dioctadecyldimethylammoniumbromid **2** ist ein gut untersuchtes kationisches Amphiphil mit zwei langen Alkylresten, das kein Chromophor trägt und über einen weiten Oberflächendruckbereich langzeitstabile Monoschichten ausbildet /11/. Die Stabilität der Monoschichten macht einen Einsatz für die Untersuchung der Polyelektrolytadsorption möglich (vgl. Abschnitt 7.2, S. 114ff).



6.4.1 Monoschichtverhalten

Das Monoschichtverhalten des Amphiphils **2** auf reiner Wassersubphase ist bereits in der Literatur beschrieben /155-157/. Die Schub-Flächen-Isotherme für **2** auf Wasser (Abbildung 51, S. 89) zeigt einen ersten Druckanstieg bei einer Fläche pro Amphiphilmolekül von $1,25 \text{ nm}^2$. Die Isotherme steigt zunächst sehr flach an, was das Vorliegen einer flüssiganalog expandierten Phase anzeigt. Die gegenseitige Abstoßung der Kopfgruppen und die Hydratation der ionischen Kopfgruppen und ihrer Gegenionen begünstigt die Ausbildung einer expandierten Monoschicht /158/. Bei weiterer Kompression geht die **2**-Monoschicht von einer flüssiganalog expandierten in eine flüssiganalog kondensierte Phase über /158/. Der Phasenübergang findet bei einem Oberflächendruck von ca. 20 mN/m statt. Der durch Extrapolation ermittelte Platzbedarf pro Amphiphilmolekül liegt mit $0,68 \text{ nm}^2$ deutlich höher, als für eine dichte Anordnung zweier Alkylreste zu erwarten ist ($0,40 \text{ nm}^2$). In der Literatur wird für reine **2**-Monoschichten unter vergleichbaren Bedingungen ein Platzbedarf von $0,58 - 0,65 \text{ nm}^2$ gefunden /155,157,158/. Der

²⁷ Es ist bekannt, daß das Substitutionsmuster an der Azobenzoleinheit einen starken Einfluß auf die Lage des Maximums der π - π^* -Bande besitzt. So kann beispielsweise eine Donor-Akzeptor-Substitution am Azobenzol das Maximum dieser Bande in den langwelligen Bereich auf 380 bis 410 nm verschieben (vgl. hierzu /153,154/). Es ist also denkbar, in den Amphiphilresten Azobenzoleinheiten zu verwenden, bei denen sich die π - π^* -Bande nicht mit der Bande des Polymers überlagert.

Isothermenverlauf ist jedoch sehr stark abhängig von der Temperatur der Subphase /156,157/. Auch die Anwesenheit von Gegenionen in der Subphase hat einen deutlichen Effekt auf das Phasenverhalten und den Platzbedarf /159/.

Der hohe Platzbedarf für die **2**-Monoschicht ist nicht allein durch die Solvataion der Kopfgruppen und die Abstoßung gleichartig geladener Kopfgruppen untereinander zu erklären. Aus Strukturuntersuchungen am **2**-Einkristall geht hervor, daß die Geometrie der Kopfgruppe des Amphiphils nur eine stark zur Wasseroberfläche geneigte Anordnung der Alkylreste zuläßt. Die sterische Überfrachtung am Stickstoffatom führt dazu, daß nur ein Alkylrest des Amphiphils die gestreckte (all-trans) Konformation einnehmen kann, während der andere Rest zunächst eine gefaltete und erst am Ende eine gestreckte Konformation aufweist. Im Einkristall sind die Alkylreste daher um 45° zur Bezugsebene geneigt /160/. Der Platzbedarf im Einkristall liegt mit $0,56 \text{ nm}^2$ pro Amphiphilmolekül schon recht nahe am ermittelten Platzbedarf A_0 des Amphiphils in der Monoschicht.

Für die *in situ*-Komplexe aus **2** und anionischen Polyelektrolyten findet man ein verändertes Monoschichtverhalten (Abbildung 51, S. 89). Komplexe mit den flexibelkettigen Polymeren PSS und PVS weisen einen Phasenübergang bei deutlich erniedrigtem Oberflächendruck auf. Der Platzbedarf liegt mit $0,61$ bzw. $0,60 \text{ nm}^2$ niedriger als der Platzbedarf der reinen Amphiphilmonoschicht. Beide Polymere sind Polyelektrolyte auf der Basis substituierter vinylicher Monomere. Der kleinste Abstand der ionischen Gruppen am Polymer ist damit in beiden Fällen gleich und beträgt ca. $0,25 \text{ nm}$ /144/. Aufgrund der Abstoßung der Ladungen entlang des Polymers ist zu erwarten, daß die ionischen Gruppen einen möglichst großen Abstand zueinander einnehmen. Dieser maximale Abstand beträgt für PSS - die Sulfonsäuregruppen sind über Phenylringe mit dem Polymerrückgrat verknüpft - etwa $1,2 \text{ nm}$ /144/. Dagegen kann man für PVS - die Sulfatgruppen sind direkt an das Polymerrückgrat angebunden - einen Wert von etwa $0,5 \text{ nm}$ abschätzen. Der aus letzterem Wert zu berechnende Platzbedarf pro Wiederholungseinheit liegt immer noch deutlich unter dem experimentell ermittelten Platzbedarf A_0 für den **2** / PVS-Komplex. Der Platzbedarf A_0 für diese Komplexe wird folglich wie bei der reinen Amphiphilmonoschicht durch die geometrisch mögliche Anordnung der Amphiphilmoleküle bestimmt. Der ermittelte, im Vergleich zur reinen Amphiphilmonoschicht etwas geringere Platzbedarf kann dabei auf die Kompensation der Kopfgruppenladungen durch die Komplexbildung zurückgeführt werden. Die Ladungskompensation und die Verknüpfung der Amphiphilmoleküle über die Polymerketten bewirkt eine erhöhte Stabilität der Komplexmonoschichten.

Für den **2** / CMC-Komplex findet man bei jeder Fläche pro Amphiphilmolekül einen deutlich höheren Oberflächendruck als für die reine **2**-Monoschicht (vgl. Abbildung 51, S. 89). Wie im Fall des **6a** / CMC-Komplexes führt die Komplexbildung von **2** mit CMC zu einer im Vergleich zur reinen Amphiphilmonoschicht oder zum PSS-Komplex weniger kompakten Anordnung der Amphiphilmoleküle. Der Phasenübergang findet bei einem Oberflächendruck von ca. 28 mN/m statt.

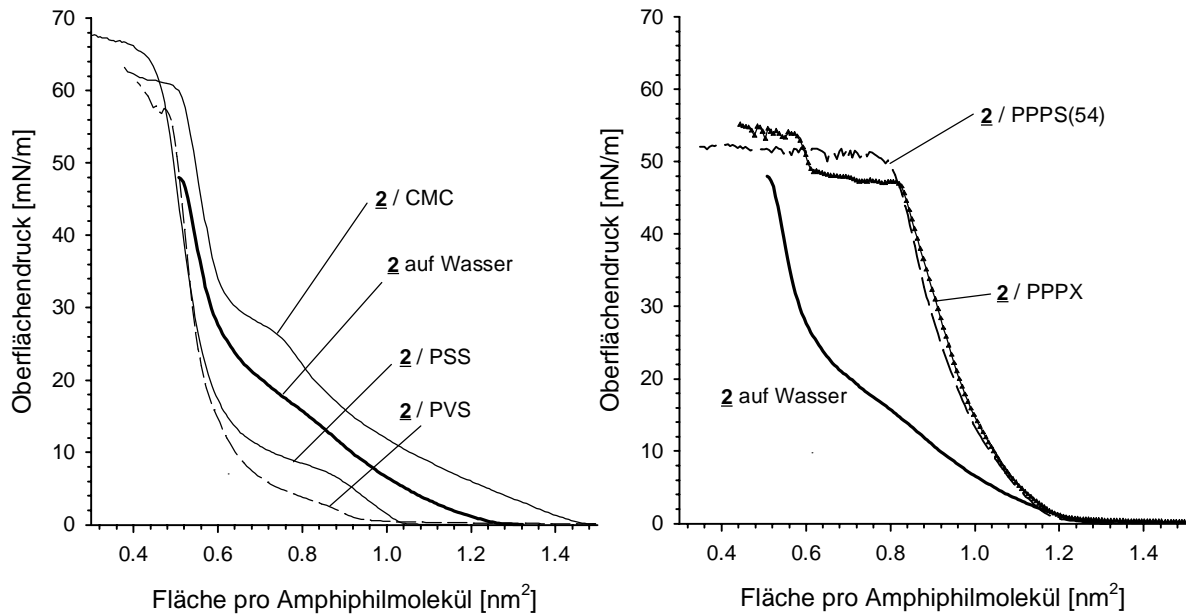
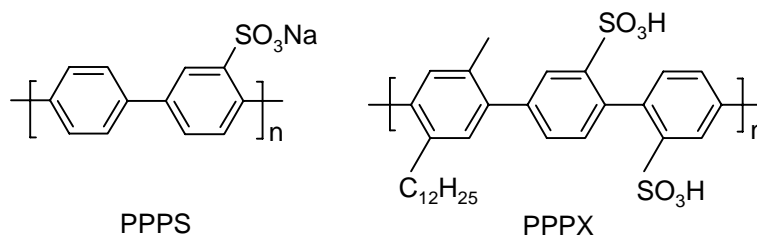


Abbildung 51: Schub-Flächen-Isothermen für **2** auf reinem Wasser und auf polyelektrolythaltiger Subphase (20°C; Polymerkonzentration $0,5 \cdot 10^{-4}$ mol/L bezogen auf die ionischen Gruppen am Polymer; Trog: 611MC)

Tabelle 9: Charakteristische Größen für Monoschichten des Amphiphils **2** auf Wasser und auf polyelektrolythaltiger Subphase (vgl. Abbildung 51)

Polyelektrolyt	A_0 [nm ²]	A_c [nm ²]	Π_c [mN/m]
(ohne)	0,68	0,52	48
PSS	0,61	0,46	65
PVS	0,60	0,49	57
CMC	0,68	0,52	60
PPPS(54)	1,02	0,79	51
PPPX	1,06	0,82	47

In situ-Komplexe aus **2** und den anionischen Poly(p-phenylen)-Polyelektrolyten PPPS(54) und PPPX sind einander im Monoschichtverhalten sehr ähnlich. Beide Komplexe weisen im Vergleich zur reinen Amphiphilmonoschicht und zu den *in situ*-Komplexen mit den flexibelkettigen Polyelektrolyten einen deutlich höheren Platzbedarf auf. Auch findet man in den Isothermen kein Plateau, das eine Strukturumwandlung anzeigt. Für Monoschichten ungeladener Poly(p-phenylen)-Derivate findet man in der Literatur für den Platzbedarf pro Phyleneinheit Werte von 0,30 bis 0,50 nm² /23,145/. Für einen stöchiometrischen **2** / PPPS(54)-Komplex fallen auf ein **2**-Molekül zwei Phyleneinheiten. In guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten für Monoschichten ungeladener Poly(p-phenylen)e läßt sich ein Flächenbedarf von 0,51 nm² pro Phyleneinheit berechnen (vgl. hierzu auch Abschnitt 6.1.1, S. 49ff).



Das Polymer PPPX (2 Sulfonsäuregruppen pro 3 Phenyleneinheiten) besitzt eine um 33% höhere Ladungsdichte als PPS(54) (1 Sulfonsäuregruppen pro 2 Phenyleneinheiten). Daher ist für den **2** / PPPX-Komplex eigentlich ein kleinerer Platzbedarf zu erwarten als für **2** / PPS(54). Tatsächlich findet man für beide Komplexe einen ähnlichen Platzbedarf. Dieses Resultat läßt sich dadurch erklären, daß die Alkylreste am PPPX (2 Reste pro 3 Phenyleneinheiten) in die Monoschicht inseriert sind oder durch ihren sterischen Anspruch zum Platzbedarf dieses Komplexes beitragen. Berücksichtigt man dies, so kommen bei stöchiometrischer Komplexzusammensetzung auf ein **2**-Molekül 1,5 Phenyleneinheiten ($1,5 \times 0,5 \text{ nm}^2$) und 1 Alkylrest ($0,2 \text{ nm}^2$). Der Platzbedarf pro **2**-Molekül berechnet sich somit zu $0,95 \text{ nm}^2$. Dieser Wert stimmt gut mit dem experimentellen Platzbedarf von $1,06 \text{ nm}^2$ überein.

Das Monoschichtverhalten der *in situ*-Komplexe wird, wie auch in den vorangegangenen Abschnitten gezeigt wurde, zu einem Teil vom Amphiphil mitbestimmt. Es ist daher sinnvoll, die Resultate für die **2**-Komplexe mit weiteren Ammoniumamphiphilen zu vergleichen, um den charakteristischen Einfluß der Polyelektrolytanlagerung auf das Monoschichtverhalten der Komplexmonoschicht zu untersuchen. In Abbildung 52 (S. 91) werden Isothermen der Amphiphile **6a** und **13b** auf reinem Wasser, auf PSS-haltiger Subphase und auf PPS(54)-haltiger Subphase verglichen. Für alle Komplexe ist der Isothermenverlauf unterschiedlich. Dabei ist der Platzbedarf für den PPS(54)-Komplex jeweils deutlich höher als für den PSS-Komplex. Die Differenz im Platzbedarf zwischen PSS-Komplex und PPS(54)-Komplex liegt jeweils bei ca. $0,35 - 0,40 \text{ nm}^2$, ist folglich nahezu unabhängig vom Querschnitt des Amphiphils (vgl. Tabelle 10, S. 91).

Die beiden Polyelektrolyte unterscheiden sich in der Ladungsdichte und in der Flexibilität der Polymerkette. Die ionischen Gruppen am Polymer sind bei PPS direkt an das Polymerrückgrat gebunden, während sie bei PSS über einen Phenylring als Spacer mit der aliphatischen Hauptkette verknüpft sind. Der Ladungsabstand am PSS ist dadurch mit etwa 0,25 bis 1,2 nm sehr variabel, so daß die ionischen Gruppen auf kurze Abstände zusammenrücken können. Es ist also für einem Komplex mit PSS zu erwarten, daß sich die ionischen Gruppen des Polymers sehr gut den räumlichen Erfordernissen des Amphiphils anpassen können. Beim PPS sind die Abstände der Ladungen durch das starre Polymergerüst, das nur Rotationen der Phenyleneinheiten um die Achse des Polymers erlaubt, nicht variabel und liegen etwa zwischen 0,9 und 1,1 nm /144/. Anhand dieses Unterschieds in der möglichen Anordnung der ionischen Gruppen kann der unterschiedliche Platzbedarf für PSS- und PPS-Komplexe erklärt werden.

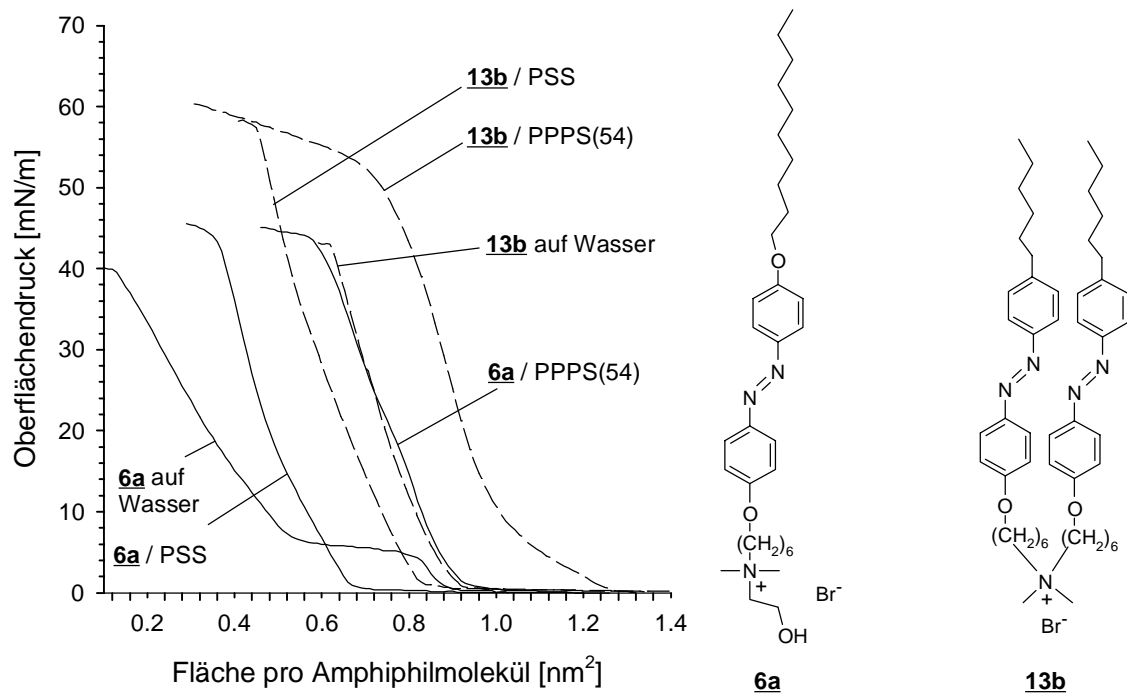


Abbildung 52: Schub-Flächen-Isothermen für Monoschichten der Amphiphile **6a** und **13b** (jeweils 100% E-Isomer) auf Wasser, auf PSS- und PPPS(54)-Subphase (20°C; Polyelektrolytkonzentration; 10⁻⁴ mol/L für PSS bzw. 0,5·10⁻⁴ mol/L für PPPS(54) bezogen auf die ionischen Gruppen am Polymer; Trog: FW1)

Tabelle 10: Vergleich des Platzbedarfs A_0 für *in situ*-Komplexe aus den Amphiphilen **2**, **6a** und **13b** und den anionischen Polyelektrolyten PSS und PPPS (vgl. hierzu Abbildung 51 und Abbildung 52)

Amphiphil	Querschnitt des Amphiphils [nm ²]	PPPS(54)-Komplex A_0 [nm ²]	PSS-Komplex A_0 [nm ²]	ΔA_0 [nm ²]
6a	0,3	0,90	0,55	0,35
2	0,4	1,02	0,61	0,41
13b	0,6	1,03	0,67	0,36

Vergleicht man die *in situ*-Komplexe mit jeweils demselben Polyelektrolyten (Tabelle 10), so zeigt sich, daß der Platzbedarf mit der Querschnittsfläche des Amphiphils zunimmt. Dies gilt für beide Polyelektrolyte. Der Querschnitt des Amphiphils hat folglich einen Einfluß auf den Platzbedarf des Komplexes. Betrachtet man die PPPS(54)-Komplexe, so findet man einen recht großen Unterschied im Platzbedarf A_0 zwischen dem Komplex mit dem einkettigen Amphiphil **6a** und den Komplexen mit den beiden zweikettigen Amphiphilen ($\Delta A_0 = 0,12-0,13$ nm²). Dagegen ist A_0 für die Komplexe mit den zweikettigen Amphiphilen annähernd identisch. Dieses Resultat läßt sich erklären, wenn man annimmt, daß das Polymerrückgrat zwischen die hydrophoben Ketten des Amphiphils eingelagert ist. Der Platzbedarf pro Amphiphilmolekül im Komplex wird in diesem Fall vom Abstand der ionischen Gruppen des Polymers und vom Querschnitt der hydrophoben Ketten des Amphiphils bestimmt. Der ähnliche Platzbedarf für die

beiden zweikettigen Amphiphile mit PPPS(54) ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß das Polymerrückgrat lediglich im kopfgruppennahen Bereich der Amphiphilreste eingelagert ist. Die Azobenzoleinheiten im Amphiphil **2** tragen somit nicht zusätzlich zum Platzbedarf bei. Eine Insertion der Polymerketten in den Bereich der Amphiphilreste ist experimentell aber nur schwer nachweisbar²⁸.

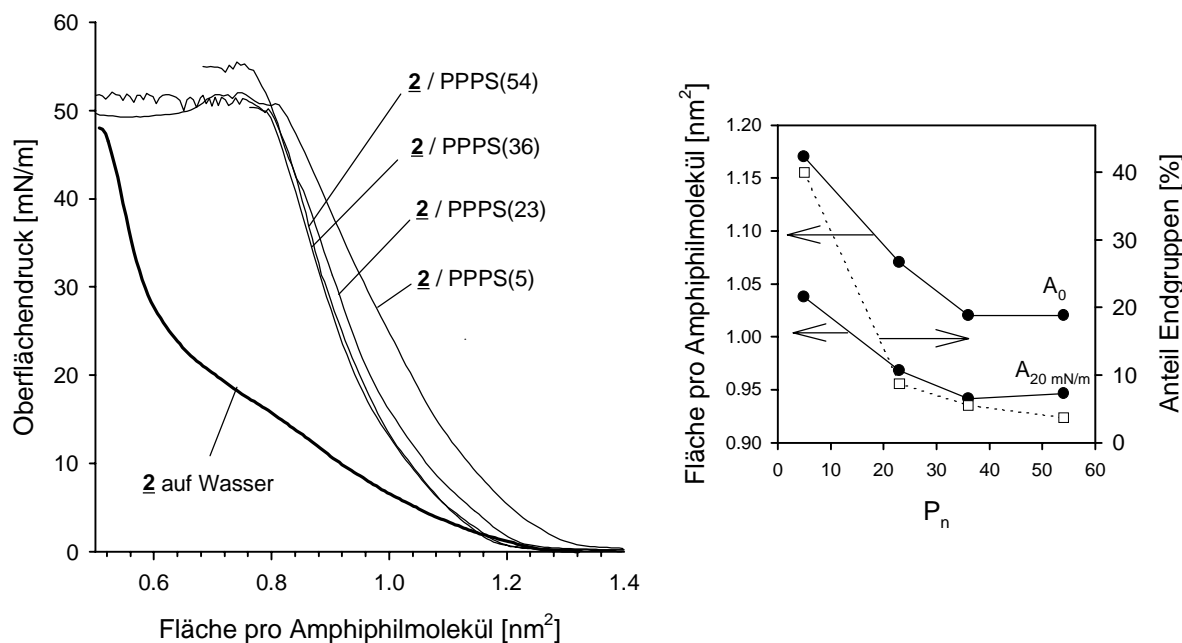


Abbildung 53: Monoschichtverhalten verschiedener **2** / PPPS-Komplexe: Schub-Flächen-Isothermen (links) und Flächenbedarf und Anteil der Endgruppen in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad des PPPS (rechts) (Polymerkonzentration $5 \cdot 10^{-5}$ mol/L bzgl. ionischer Gruppen am Polymer; Trog: 611MC)

Neben der Ladungsdichte des Polyelektrolyten und der möglichen Anordnung der ionischen Gruppen des Polymers an der Luft/Wasser-Grenze hat auch der Polymerisationsgrad einen Einfluß auf den Platzbedarf pro Amphiphilmolekül. Dies kann am Beispiel von **2** / PPPS-Komplexen gezeigt werden (vgl. Abbildung 53). Der Platzbedarf pro Amphiphilmolekül nimmt mit abnehmendem Polymerisationsgrad von $1,02 \text{ nm}^2$ ($P_n = 54$) auf $1,17 \text{ nm}^2$ ($P_n = 5$) zu. Dieser Effekt ist auf den mit abnehmendem Polymerisationsgrad zunehmenden Anteil von Endgruppen zurückzuführen (vgl. Abbildung 53, rechts). Endgruppen stellen Störstellen in der Monoschicht dar und können daher den Platzbedarf erhöhen.

Auch in der Literatur wird für *in situ*-Komplexe aus einem zweikettigen Ammoniumamphiphil und Poly(styrolsulfonat) eine Zunahme des Flächenbedarfs mit abnehmendem Molekulargewicht gefunden /82/. Allerdings wird von den Autoren keine Erklärung für diese Beobachtung gegeben. In der zitierten Arbeit liegt der Polymerisationsgrad des Polymers zwischen 50 und 2400, so daß Endgruppeneffekte keine Rolle spielen sollten.

²⁸ Eine Möglichkeit, die Insertion des Polymers in die Amphiphilmonoschicht zu untersuchen, stellt die Neutronenreflektometrie an LB-Filmen (mit einer Schicht) aus Polymer und perdeutertem Amphiphil und anschließende Simulation des Streulängendichteprofiles dar. Das Polymer setzt im Falle einer Insertion lokal die Streulängendichte der perdeutertierten Amphiphilreste herab.

6.4.2 BREWSTER-Winkel-Mikroskopie

Die BREWSTER-Winkel-Mikroskopie basiert auf einem hinreichend großen Unterschied der Reflektivität zwischen reiner Wasseroberfläche und mit der Monoschicht bedeckter Wasseroberfläche. Die reine $\underline{2}$ -Monoschicht auf der Wasseroberfläche und die *in situ*-Komplexe von $\underline{2}$ mit PSS und CMC geben kaum Kontrast zur reinen Wassersubphase. Diese Monoschichten lassen sich daher nicht abbilden²⁹.

Die Komplexe $\underline{2}$ / PPPS(23), $\underline{2}$ / PPPS(54) und $\underline{2}$ / PPPX zeigen dagegen einen deutlichen Kontrast zur reinen Wasseroberfläche (Abbildung 54 und Abbildung 55, S. 94). Interessant beim Vergleich von Komplexen mit PPPS(23) und PPPS(54) ist, daß wie bei der Untersuchung des Monoschichtverhaltens (Abbildung 53, S. 92) auch mittels BAM ein Unterschied für beide Komplexe gefunden wird. Bei einem Oberflächendruck von 0 mN/m besitzen die Komplexe eine unterschiedliche Morphologie. Während die $\underline{2}$ / PPPS(54)-Monoschicht optisch homogen wirkt, zeigt sich bei $\underline{2}$ / PPPS(23) eine gewisse Strukturierung mit hellen und dunklen Zonen, die möglicherweise durch eine ungleichmäßige Verteilung der Teilchen an der Grenzfläche oder optische Anisotropie der Monoschicht hervorgerufen wird.

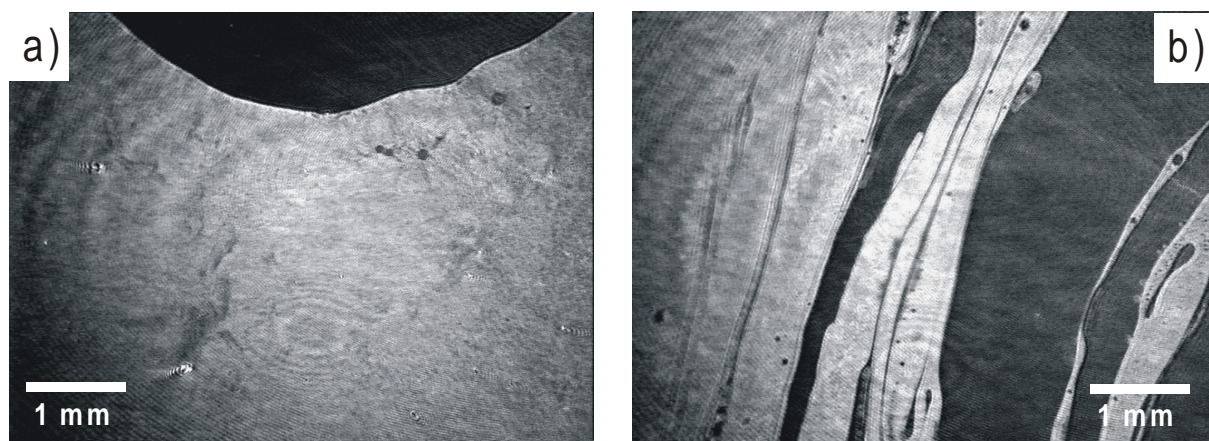


Abbildung 54: BAM-Aufnahmen von Monoschichten von a) $\underline{2}$ / PPPS(54) und b) $\underline{2}$ / PPPX-Monoschichten bei Oberflächendruck 0 mN/m (Bedingungen siehe Abbildung 51, S. 89)

Bei der Kompression der $\underline{2}$ / PPPS(23)-Monoschicht werden gleichartig orientierte Bereiche sichtbar, die auf Fließ- und Orientierungsvorgänge bei der Kompression hindeuten. Im Kollaps findet man bei allen drei Systemen helle Kollapszonen, die der Ausbildung von Multischichten zuzuordnen sind.

²⁹ Es sei darauf hingewiesen, daß in der Literatur Untersuchungen an $\underline{2}$ -Monoschichten mittels BAM beschrieben sind /99,159/. In den zitierten Arbeiten wird ein hochauflösendes BAM verwendet, das weitaus empfindlicher ist, als das in der vorliegenden Arbeit verwendete Gerät.

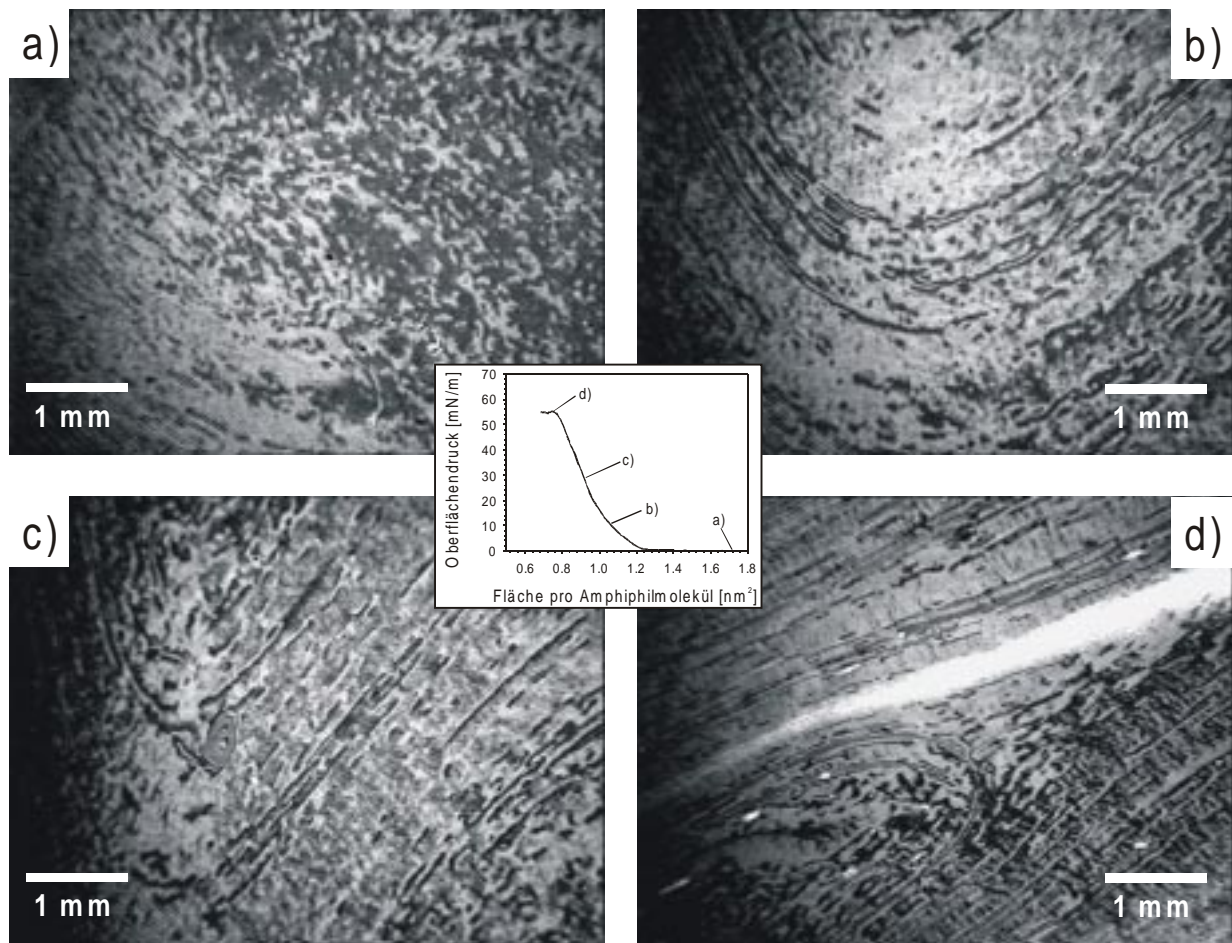


Abbildung 55: BAM-Aufnahmen einer Monoschicht eines **2** / PPPS(23)-Komplexes im Verlauf der Kompression: a) 1,78 nm², 0 mN/m; b) 1,06 nm², 10 mN/m; c) 0,93 nm², 26 mN/m und d) 0,72 nm², 55 mN/m (Kollaps)

6.4.3 UV/Vis-Spektroskopie an Monoschichten

Poly(p-phenylene)s zeigen abhängig von der Substitution der Phenyleneinheiten allgemein zwei Absorptionsbanden im UV/Vis-Bereich /161,162/. Die kurzwellige B-Bande ist elektronischen Übergängen zwischen lokalisierten Orbitalen der Phenyleneinheiten zuzuordnen und liegt meist um 200 nm. Die langwellige A-Bande ($\lambda_{\max} > 300$ nm) wird durch Übergänge zwischen durch Konjugation der Phenyleneinheiten delokalisierten Orbitalen verursacht. Für unsubstituierte Poly(p-phenylene)s gilt als Näherung, daß λ_{\max} für die A-Bande von der Anzahl der konjugierten Phenyleneinheiten abhängig ist und je nach verwendetem Modell gegen einen Wert von 339 nm /163/ bzw. 344 nm /164/ strebt. Sind die Phenyleneinheiten durch die Substitution mit Methyl- oder Methylenheiten stark gegeneinander verdrillt, so wird die effektive Konjugationslänge herabgesetzt. Dadurch wird die A-Bande mit zunehmendem Substitutionsgrad am Polymerückgrat in Richtung kürzerer Wellenlängen verschoben. Dieser Effekt führt im Falle der von REHAHN untersuchten Poly(2,4-dialkyl-p-phenylene)s dazu, daß die A-Bande fast vollständig unterdrückt wird bzw. stark blauverschoben ist /137,165/. Dieser Fall liegt auch für das in Abschnitt 6.3 (S. 77ff) untersuchte PPPN vor (vgl. Lösungsspektrum in Abbildung 56, S. 95). Aus diesem Grund können azobenzolhaltige Amphiphile in Komplexen mit PPPN für die

UV/Vis-spektroskopische Untersuchung der Monoschichten eingesetzt werden. Dagegen kommt es beim Polymer PPPS nicht zu einer derartig starken Verdrillung der Phenyleinheiten. Die A-Bande dieses Polymers überlagert sich mit der π - π^* -Bande der Azobenzoleinheiten, weshalb azobenzolhaltige Amphiphile nicht als Sondenmoleküle für die Untersuchung von Komplexen mit diesem Polymer geeignet sind. Das Lösungsspektrum von PPPS(54) zeigt zwei Banden bei 210 und 317 nm. Für das Oligomer PPPS(5) ist die langwellige Bande (A-Bande) zu kürzeren Wellenlängen verschoben und liegt bei 308 nm. Die Blauverschiebung der A-Bande ist darauf zurückzuführen, daß die mittlere Kettenlänge für einen großer Teil der Polymere unter der effektiven Konjugationslänge des PPPS-Polymers liegt. Dieser Wert liegt erfahrungsgemäß bei 9 bis 11 Phenylenen /145,166/. Das Polymer PPPX zeigt in wäßriger Lösung eine offensichtlich aus zwei Banden zusammengesetzte A-Bande um 280 nm. Die Blauverschiebung der A-Bande im Vergleich zu PPPS kann auf die Substitution der Phenyleinheiten im PPPX und die damit verbundene Verdrillung der Phenyleinheiten zurückgeführt werden. Das kationische Polymer PPPN zeigt, wie bereits beschrieben, im längerwelligen Bereich (über 300 nm) keine Bande, da die Verdrillung der Phenyleinheiten durch die Alkylreste am Polymerrückgrat zu einer stark verringerten effektiven Konjugationslänge führt.

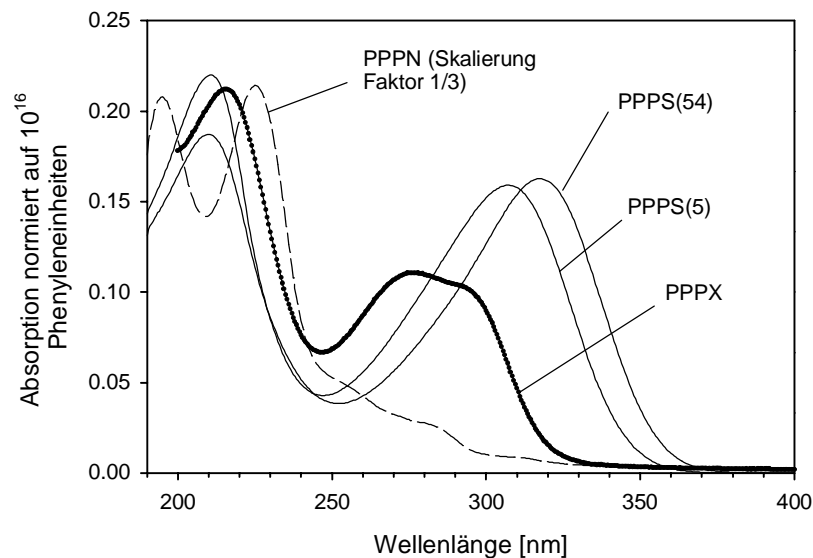


Abbildung 56: Normierte UV/Vis-Spektren der untersuchten Poly(p-phenylen)-Polyelektrolyte in wäßriger Lösung

Die Lage und Form der langwelligen Konjugationsbande bei konjugierten aromatischen oder heteroaromatischen Polymeren kann durch die Bildung von Aggregaten beeinflusst werden. Beispielsweise finden BRADLEY et al. für ein Poly(fluoren)-Derivat, daß es in bestimmten Lösungsmitteln zu einer Aggregatbildung kommt, die im Vergleich zu einer molekular dispersen Lösung zum Auftreten einer zusätzlichen, langwelligen Bande führt /167/. Ein ganz analoges UV/Vis-spektroskopisches Verhalten wird von FIESEL et al. für ein alkylsubstituiertes Poly(p-phenylen-ethinylen) beschrieben /168/. Man geht in diesem Fall davon aus, daß sich die Polymerketten in den Aggregaten parallel zueinander anordnen. Bedingt durch die Geometrie der Wiederholungseinheit und den geringen Abstand der π -Systeme benachbarter Polymerketten

kommt es (ganz analog zur Aggregation bei Azobenzolchromophoren) zu einer Chromophor-Chromophor-Wechselwirkung und einer Verschiebung der Konjugationsbande des Polymers. Eine starke Rotverschiebung der Konjugationsbande und das Auftreten von zusätzlichen Absorptionsbanden finden OCHIAI et al. für ein alkylsubstituiertes Poly(thiophen) in LB- und *Spin Coating*-Filmen /169/. Allerdings ordnen die Autoren diese Verschiebung in beiden Fällen einer Planarisierung des Polymerrückgrats und Erhöhung der effektiven Konjugationslänge zu.

Zweidimensionaler piezochromer Effekt

An einem *in situ*-Komplex aus **2** / PPS(54) wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie der Einfluß der Kompression der Monoschicht auf die Lage des Maximums der A-Bande des Polymers untersucht. Zu Beginn der Kompression liegt das Maximum der A-Bande bei 321 nm und ist damit im Vergleich zum Lösungsspektrum (317 nm) leicht rotverschoben (Abbildung 57, S. 96). Im Verlauf der Kompression der Monoschicht nimmt die Absorption dieser Bande kontinuierlich zu, da sich die Chromophore im Meßstrahl verdichten. Außerdem verschiebt sich das Maximum der A-Bande mit zunehmendem Oberflächendruck zu höheren Wellenlängen. Die Rotverschiebung der Bande wird deutlich, wenn man λ_{\max} als Funktion der Fläche pro Amphiphil aufträgt (Abbildung 57, rechts). Die Rotverschiebung der A-Bande erreicht mit 334 nm ihren Maximalwert kurz vor dem Kollabieren der Monoschicht. Nach dem Kollaps fällt λ_{\max} auf einen Wert von 330 nm ab. Es liegt folglich eine druckinduzierte Bandenverschiebung des an die Amphiphilmonoschicht angelagerten Polymers vor. Dieses Phänomen kann als „zweidimensionaler piezochromer Effekt“³⁰ bezeichnet werden und wurde bislang für Poly(p-phenylen)e noch nicht beschrieben.

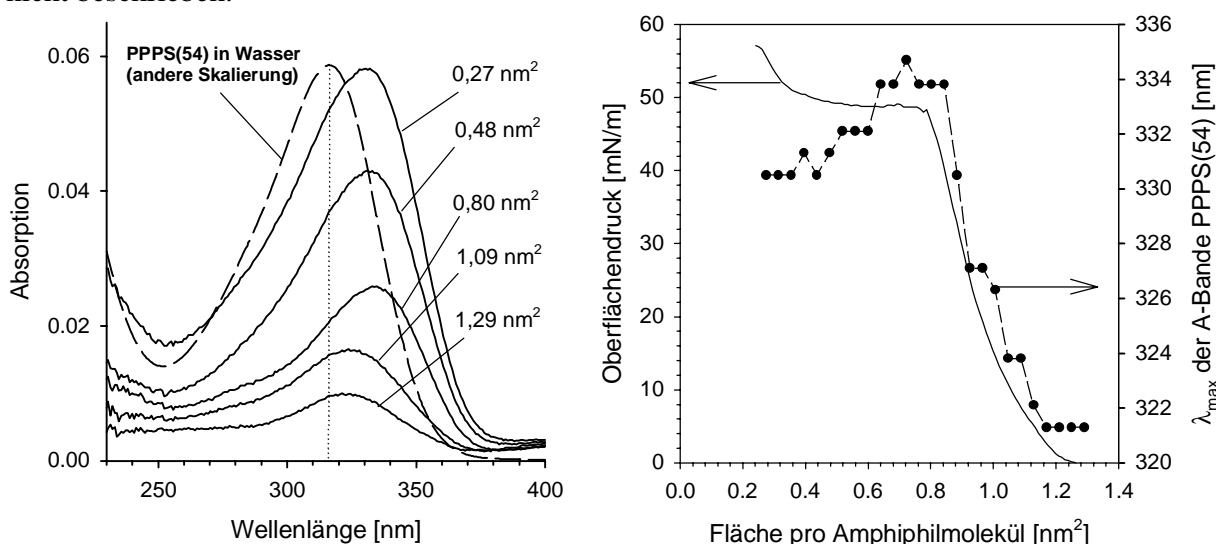


Abbildung 57: UV/Vis-Spektren einer **2** / PPS(54)-Monoschicht im Verlauf der Kompression (links); Änderung von λ_{\max} der A-Bande von PPS(54) als Funktion der Fläche pro Amphiphilmolekül (rechts)

³⁰ Von YOSHIDA et al. wurde eine ähnliche Bandenverschiebung bei Kompression von Monoschichten eines Polysilans gefunden /170/ und dort als zweidimensionaler piezochromer Effekt bezeichnet. Als Ursache für die Verschiebung der σ - σ^* -Bande des Polysilans wird eine druckinduzierte Änderung der Konformation des Polymers in eine *all trans*-Konformation angeführt.

Für Monoschichten von 2/PPPS(5) findet man eine ganz ähnliche, deutliche Verschiebung der A-Bande im Verlauf der Kompression. Bei PPPS(5) liegt das Maximum der A-Bande in wässriger Lösung bei 308 nm. In der 2/PPPS(5)-Monoschicht findet man bei einem Oberflächendruck von 0 mN/m ein Maximum bei 319 nm. Bei Kompression steigt λ_{\max} auf einen Wert von 334 nm an.

Unter Berücksichtigung der Literatur kann der gefundene piezochrome Effekt für 2/PPPS-Monoschichten sowohl auf eine Planarisierung des Poly(p-phenylen)-Rückgrats als auch auf Aggregatbildung und elektronische Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten zurückgeführt werden.

- ***Planarisierung als Erklärungsansatz***

Mit steigendem Oberflächendruck werden die Polymerketten zusammengedrückt. Die resultierende Änderung der Konformation des Polymerrückgrats (Planarisierung) führt zu einer Erhöhung der effektiven Konjugationslänge und einer Rotverschiebung der A-Bande des Polymers. Im Kollaps relaxiert die aufgebaute Ordnung. Dies erklärt die teilweise Umkehr der Verschiebung der A-Bande beim Kollabieren der Monoschicht. Da der Oberflächendruck nach dem Kollaps (Plateau in der Isotherme) noch recht hoch ist, sind die Polymerketten noch starken mechanischen Kräften ausgesetzt. Die Umkehr der Bandenverschiebung nach dem Kollaps ist daher nicht sehr stark ausgeprägt.

- ***Chromophor-Chromophor-Wechselwirkung als Erklärungsansatz***

Eine weitere Erklärungsmöglichkeit stellt eine Chromophor-Chromophor-Wechselwirkung dar, wie sie beispielsweise auch bei der Aggregation von Azobenzoleinheiten auftritt. Die Polymerketten besitzen zu Beginn der Kompression der Monoschicht einen gewissen Abstand zu den benachbarten Polymerketten. Mit abnehmender Fläche und zunehmendem Oberflächendruck erlangen die Polymerketten eine dichtere Anordnung, in der sie parallel zueinander angeordnet sind. Diese Anordnung macht eine elektronische Wechselwirkung der Chromophore möglich. Zur Illustration dieser Vorstellung und zum direkten Vergleich kann das UV/Vis-spektroskopische Verhalten der azobenzolhaltigen Carbonsäure **15a** auf reiner Wassersubphase herangezogen werden (vgl. Abbildung 58, S. 98). Zu Beginn der Kompression liegt das Maximum der π - π^* -Bande der Azobenzoleinheit bei etwa 332 nm. Im Vergleich zum Lösungsspektrum ($\lambda_{\max} = 352$ nm) ist die π - π^* -Bande damit deutlich blauverschoben. Bei Kompression kommt es zu einer weiteren Blauverschiebung dieser Bande bis auf einen Wert von 312 nm. Der Kollaps führt zu einer Relaxation der Ordnung der Monoschicht und λ_{\max} sinkt auf einen Wert von 319 nm ab. Die Blauverschiebung der π - π^* -Bande mit fortschreitender Kompression der Monoschicht ist auf eine mehr und mehr parallele Anordnung der Chromophore zurückzuführen. Die Verankerung der Amphiphile an der Wasseroberfläche führt dabei zu einer nahezu parallelen Anordnung der Chromophore. Der Winkel θ (vgl. Abbildung 58, S. 98, rechts) ist damit viel größer als 55° und es resultiert eine Blauverschiebung der π - π^* -Bande.

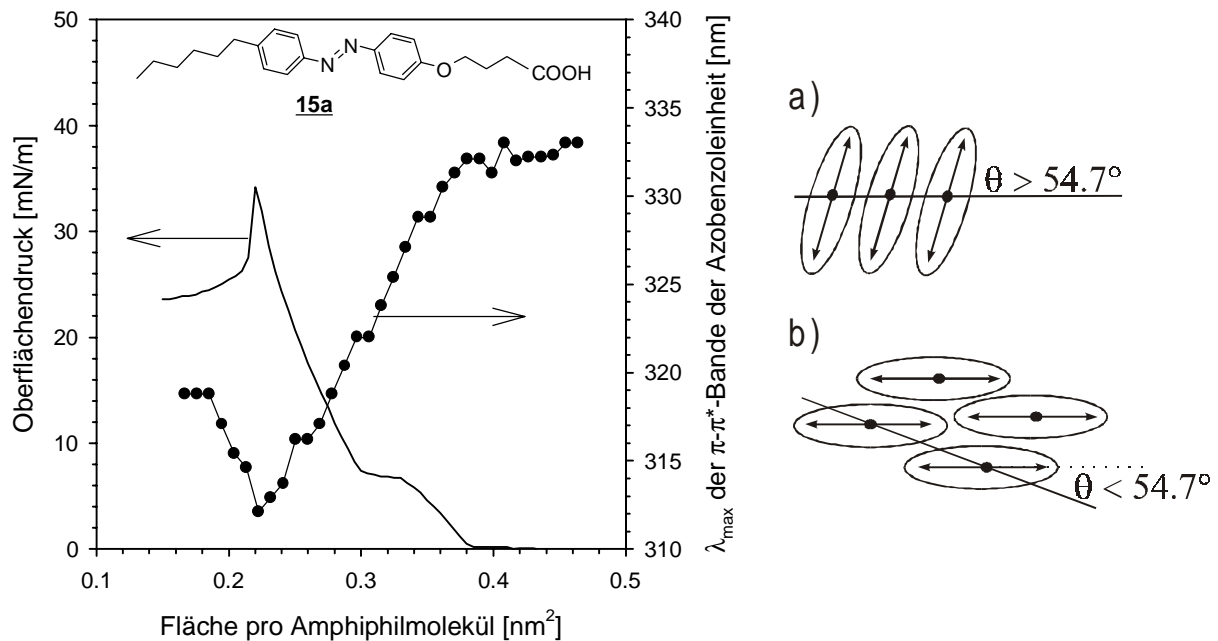


Abbildung 58: λ_{\max} der π - π^* -Bande der Azobenzoleinheit von Amphiphil **15a** als Funktion der Fläche pro Amphiphilmolekül (links); Modell zum Unterschied der Anordnung der Chromophore: a) in einer Monoschicht des azobenzolhaltigen Carbonsäureamphiphils **15a** ($\theta > 55^\circ$), b) im Falle der in Grenzflächenebene orientierten PPPS-Polymerketten ($\theta < 55^\circ$) (rechts)

Die Situation für die **2** / PPPS-Monoschicht ist vergleichbar, allerdings mit dem Unterschied, daß die chromophoren Polymerketten in der Grenzflächenebene orientiert sind. Bei Kompression müssen die Polymerketten zum Erlangen einer dichten Anordnung eine Orientierung parallel zueinander einnehmen. Dabei sind allerdings die Übergangsdipole gegeneinander versetzt, so daß der Winkel θ kleiner als 55° ist (vgl. Abbildung 58b). Die Wechselwirkung der Chromophore führt daher in diesem Falle zu einer Rotverschiebung der A-Bande des Polymers. Beide Erklärungen für den piezochromen Effekt - Planarisierung des Polymerrückgrats und π -Wechselwirkung der Chromophore - gehen von einer hochgeordneten Anordnung der Polymerketten parallel zueinander aus. Zunächst sind die Polymerketten weniger dicht in der Grenzflächenebene angeordnet. Die Kompression der auf diese Weise vorgeordneten Polymere führt zu einer dichteren Anordnung. Dabei kommt es zu einer mechanischen oder elektronischen Wechselwirkung der Chromophore und zur Rotverschiebung der A-Bande. Im Kollaps relaxiert die so aufgebaute Ordnung und die Bandenverschiebung geht teilweise zurück. Für eine π -Wechselwirkung der Chromophore in der Monoschicht ist eine sehr hohe Ordnung erforderlich. Aus diesem Grund ist der Erklärungsansatz über die Planarisierung des Polymerrückgrats leicht zu favorisieren.

Neben den beiden genannten Vorstellungen zur Erklärung des piezochromen Effekts bei **2** / PPPS sind weitere Erklärungsansätze denkbar. Die Rotverschiebung der A-Bande im Vergleich zum Lösungsspektrum vor der Kompression kann z.B. auch auf einen elektronischen

Effekt durch die Kompensation der Ladung bei der Komplexbildung zurückzuführen sein. Auch ein sterischer Effekt durch die Komplexbildung mit der Ammoniumkopfgruppe ist denkbar. Ein solvatochromer Effekt durch den Übergang von einem stark polaren Medium (Wasser) zu einer weniger polaren Umgebung (Amphiphilmonoschicht) bei der Anlagerung ist nicht auszuschließen.

Um den Einfluß solvatochromer Effekte durch das Medium sowie den Effekt der Komplexbildung auf die Lage der A-Bande einzugrenzen, wurden UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen an wäßrigen Lösungen des oligomeren PPPS(5) durchgeführt. In reinem Wasser gelöst findet man für PPPS(5) ein Bandenmaximum bei 308 nm. Die Zugabe von weniger polaren Lösungsmitteln, wie z.B. Dioxan und THF³¹, zur wäßrigen PPPS(5)-Lösung in einem 1:1-Verhältnis führt zu einer geringfügigen Rotverschiebung der A-Bande um ca. 3 nm (vgl. Tabelle 11). Ein solvatochromer Effekt ist als Ursache für die Bandenverschiebung bei Kompression der **2** / PPPS-Monoschicht folglich nicht vollständig auszuschließen. Allerdings scheint der solvatochrome Effekt nicht ausgeprägt genug, um die beobachteten Effekte vollständig zu erklären³². Dagegen führt die Zugabe von Tetrabutylammoniumiodid (TBA) im hohen Überschuß zu einer deutlicheren Rotverschiebung der A-Bande um 7 nm. Hier ist anzunehmen, daß eine Komplexbildung mit dem TBA-Kation stattfindet und das Gegenion so einen elektronischen oder sterischen Einfluß ausübt. Niedrige TBA-Konzentrationen sowie die Zugabe eines hohen Überschusses an Natriumchlorid führen dagegen zu keiner Änderung der Bandenlage. Folglich kann die Komplexbildung zu einer Bandenverschiebung führen. Die weitere Verschiebung der Bande im Verlauf der Kompression läßt sich über diesen Effekt jedoch nicht erklären.

Tabelle 11: Einfluß des Lösungsmittels und der Zugabe von Tetrabutylammoniumiodid (TBA) bzw. Natriumchlorid auf die Lage der A-Bande für wäßrige Lösungen von PPPS(5) Konzentration 10 mg/L (bei RT)

Lösungsmittel	λ_{\max} [nm]
Wasser	308,0
Wasser/Methanol(1:1)	308,0
Wasser/Ethanol (1:1)	308,0
Wasser/Dioxan (1:1)	311,5
Wasser/THF (1:1)	311,5
TBA (2eq)	310,5
TBA (20eq)	315,0
TBA (40eq)	315,5
NaCl (20eq)	310,0

³¹ Dielektrizitätskonstanten bei Raumtemperatur: Wasser 80,4; Methanol 33,6; Ethanol 24,3; Dioxan 2,21; THF 7,47 /171,172/

³² Eine Änderung von λ_{\max} in unpolaren Medien ist möglicherweise auch auf die schwächere Abschirmung der ionischen Gruppen zurückzuführen. Die vergleichsweise stärkere Abstoßung der ionischen Gruppen kann eine Planarisierung des Polymerrückgrates begünstigen und damit die effektive Konjugationslänge erhöhen.

Daß das piezochrome Verhalten für Poly(p-phenylen)-Monoschichten keinesfalls typisch ist, zeigt der Vergleich mit 2 / PPPX-Monoschichten: Das Polymer PPPX zeigt in wäßriger Lösung eine A-Bande mit zwei Maxima bei 275 und 295 nm. Während in Lösung das Maximum der A-Bande bei 275 nm liegt (vgl. Abbildung 56, S. 95), findet man für die Monoschicht des 2 / PPPX-Komplexes beim Oberflächendruck 0 mN/m ein Maximum bei 295 nm. Im Verlauf der Kompression ändert sich die Lage des Maximums nicht (vgl. Tabelle 12, S. 101). Eine abschließende Klärung des piezochromen Effekts bei 2 / PPS und des Verhaltens von 2 / PPPX kann im Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgen.

6.4.4 Untersuchung von LANGMUIR-BLODGETT-Filmen

UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektroskopie an 2 / PPS-Monoschichten hat gezeigt, daß im Verlauf der Kompression eine Ordnung aufgebaut wird, die zur Verschiebung der A-Bande des Polymers führt. Im folgenden soll untersucht werden, ob die spektroskopischen Eigenschaften der Monoschicht beim Transfer zu LB-Filmen erhalten bleiben. Da das Übergangsdipolmoment für die A-Bande parallel zum Polymerrückgrat liegt, kann man mittels polarisierter UV/Vis-Spektroskopie auch die Orientierung der Polymerketten im LB-Film untersuchen /161/.

Die hier untersuchten Komplexe mit PPPX und PPS wurden zum besseren Vergleich jeweils bei einem Oberflächendruck von 35 mN/m übertragen. Ein niedrigerer Oberflächendruck führt z.T. zu deutlich schlechteren Transferraten. Im Falle des 2 / PPPX-Komplexes findet ein gleichmäßiger Transfer erst ab 35 mN/m statt. In Tabelle 12 (S. 101) sind die Daten zur UV/Vis-Spektroskopie an 2 / PPS und 2 / PPPX-Filmen zusammengestellt. Wie in den komprimierten Monoschichten ist auch im LB-Film das Maximum der A-Bande der PPS-Polymere im Vergleich zum Spektrum in Lösung deutlich rotverschoben. Die Maxima der PPS-Polymere im LB-Film liegen bei 330 nm und damit nur etwas unterhalb derjenigen Werte, die für die entsprechenden auf den Übertragungsdruck komprimierten Monoschichten auf der Wasseroberfläche gefunden werden. Die bei der Kompression der Monoschicht aufgebaute Ordnung bleibt demnach auch im LB-Film erhalten.

Die Polymerketten im Komplex werden durch den LB-Transfer bevorzugt in Transferrichtung orientiert, wie dies für zahlreiche *hairy rod*-Polymere /84,107,173/, aber auch für flexibelkettige Polymere /170/ beschrieben wurde. Dabei nimmt die Ordnung im LB-Film, definiert über den zweidimensionalen Ordnungsparameter S_{2D} , mit dem Polymerisationsgrad des verwendeten PPS zu (vgl. Tabelle 12 und Abbildung 59, S. 101). Zur Berechnung des Ordnungsparameters S_{2D} wurde eine Formel verwendet, die sich aus dem des Ordnungsparameters S aus Gleichung 14 (S. 68) ableitet. Da die Polymerketten ausschließlich in Substratebene orientiert sind, gilt /173/:

$$S_{2D}^{\lambda} = \frac{A_{\parallel} - A_{\perp}}{A_{\parallel} + A_{\perp}} \quad \text{Gleichung 16}$$

mit A_{\parallel} = Absorption bei λ parallel zur Tauchrichtung
 A_{\perp} = Absorption bei λ senkrecht zur Tauchrichtung

Die Orientierung der PPPS-Ketten in Tauchrichtung wird durch die beim Transfer wirkenden Scherkräfte verursacht. Die Polymerketten besitzen in der Monoschicht eine ausreichende Fluidität und werden beim Transfer orientiert.

Tabelle 12: UV/Vis-spektroskopische Daten für LB-Filme von 2 / PPPS und 2 / PPPX (jeweils übertragen bei 35 mN/m, Tauchgeschwindigkeit 1 cm/min); Vergleich mit der Monoschicht beim Übertragungsdruck und wässriger Lösung

	Transferrate [%]	λ_{\max} A-Bande (Lösung ^{a)}) [nm]	λ_{\max} A-Bande (Monoschicht bei 35 mN/m) [nm]	λ_{\max} A-Bande (LB-film) [nm]	$S_{2D} \pm 0,02$ ^{b)}
<u>2</u> / PPPS(5)	92	308	331	328	0,14
<u>2</u> / PPPS(23)	88	313	n.b.	330	0,18
<u>2</u> / PPPS(36)	95	317	n.b.	330	0,32
<u>2</u> / PPPS(54)	95	317	332	330	0,39
<u>2</u> / PPPX	88	275	295	295	0,37

^{a)} Lösung in Wasser, Polymerkonzentration bei $5 \cdot 10^{-5}$ mol/L bzgl. der ionischen Gruppen am Polymer

^{b)} Ordnungsparameter bestimmt am Maximum der A-Bande nach Gleichung 16 (S. 100)

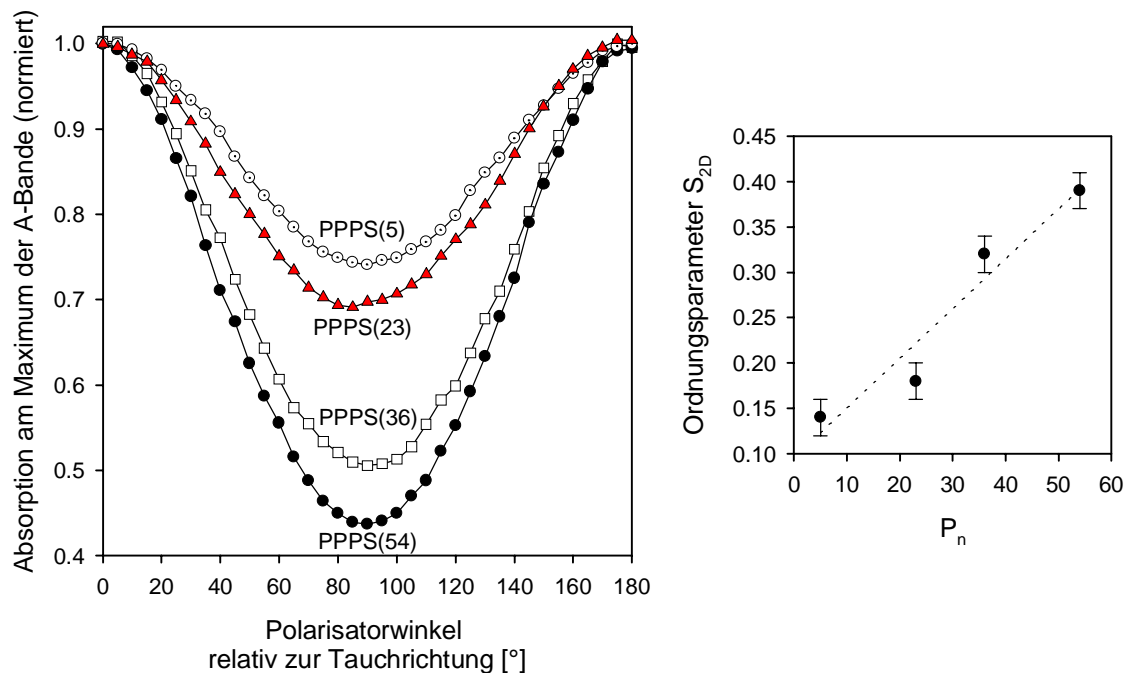


Abbildung 59: UV/Vis-Spektroskopie an LB-Filmen von 2 / PPPS: Normierte Absorption am Maximum der A-Bande des Polymers als Funktion des Polarisatorwinkels (links); zweiseidimensionaler Ordnungsparameter S_{2D} als Funktion des Polymerisationsgrads (rechts) (Herstellungsbedingungen s. Tabelle 12)

Die Rotverschiebung der A-Bande, die man bei Kompression von 2 / PPPS-Monoschichten beobachtet, findet sich auch im LB-Film wieder. Die Frage, ob es sich beim piezochromen Effekt

um eine Chromophor-Chromophor-Wechselwirkung handelt, kann möglicherweise beantwortet werden, wenn man die PPPS-Ketten mit einem Fremdpolymer verdünnt. In einem entsprechenden Experiment wird eine Subphase hergestellt, die 44% PPPS(36) und 56% PSS als „Verdünner“ enthält. Anschließend werden wie oben LB-Filme hergestellt und UV/Vis-spektroskopisch untersucht. Der erhaltene Mischfilm zeigt, verglichen mit einem reinen $\underline{2}$ / PPPS(36)-Film, pro Monoschicht nur noch 47% der Absorption der A-Bande ($S_{2D} = 0,21$). Damit ist zunächst nachgewiesen, daß der Chromophor wie erwartet auf etwa den PPPS-Anteil in der Subphase verdünnt ist. Das Maximum der A-Bande in der Mischung liegt bei 328 nm also nur 2 nm unter dem Wert für den reinen $\underline{2}$ / PPPS(36)-Film (vgl. Tabelle 12, S. 101). Die Bandenverschiebung tritt also auch im Mischfilm auf. Anhand der vorliegenden Ergebnisse lassen sich jedoch keine Aussagen machen, ob tatsächlich eine Mischung auf molekularer Ebene vorliegt. Es ist gerade aufgrund der unterschiedlichen Gestalt und Molmasse der Polymere mit einer Entmischung zu rechnen. Für eine vollständig separierte Mischmonoschicht ist zu erwarten, daß sich die Monoschichteigenschaften additiv aus den Eigenschaften der beiden separierten Komponenten zusammensetzt /174/. Tatsächlich findet man bei Verwendung der eingesetzten Mischsubphase für das ternäre System $\underline{2}$ / PPPS(36) / PSS einen Platzbedarf A_0 ($0,79 \text{ nm}^2$), der sich exakt aus dem Verhältnis der beiden Polymere berechnen läßt. Ohne weitere Untersuchungen ist also das Vorliegen vollständig separierter Bereiche unterschiedlicher Zusammensetzung anzunehmen.

Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie

Bei der Diskussion des Monoschichtverhaltens wurde angenommen, daß es sich bei den *in situ*-Komplexen aus $\underline{2}$ und PPPS um stöchiometrische Komplexe handelt. Für die von WEGNER et al. untersuchten Poly(p-phenylen)-Polyelektrolyte vom Typ PPPS und PPPX ist bekannt, daß sie in wäßriger Lösung zylindrische Aggregate ausbilden, die aus mehreren parallel zueinander angeordneten Polymerketten aufgebaut sind /175/. Die Aggregate bilden sich abhängig vom Polymerisationsgrad bereits bei sehr niedrigen Polymerkonzentrationen und stehen mit molekular gelösten Polymerketten im Gleichgewicht /127,176/. Die zylindrischen Aggregate von Polymer PPPX besitzen, wie mittels Kleinwinkelstreuung nachgewiesen wurde, eine radiale Aggregationszahl von sieben und einen Durchmesser von ca. 3,7 nm. Analog bildet auch Polymer PPPS zylindrische Aggregate mit einer radialen Aggregationszahl von vier und einem Durchmesser von etwa 2,2 nm /175/. Die Tendenz zur Aggregatbildung und zur Bildung von Mesophasen nimmt mit dem Polymerisationsgrad zu. Die Bildung von Aggregaten bei den von WEGNER et al. untersuchten anionischen Poly(p-phenylen)-Polyelektrolyten ist zum einen auf die Kettensteifigkeit der Moleküle zum anderen auf die Kombination aus hydrophoben und ionischen Gruppen am Polymer zurückzuführen.

Bei der Untersuchung von *in situ*-Komplexen aus kationischen Amphiphilen mit PPPS und PPPX kann die Anlagerung von Aggregaten an die Amphiphilmonoschicht zunächst nicht ausgeschlossen werden. Die Bestimmung der Komplexstöchiometrie mittels XPS an LB-Filmen kann Informationen über die Art der angelagerten Spezies liefern. Im Falle der Anlagerung von

Aggregaten ist zu erwarten, daß im Komplex z.B. ein Überschuß an Schwefel zu finden ist. Untersucht wurden LB-Filme von *in situ*-Komplexen von **2** / PPPS(23) und **2** / PPPX³³. Die Übersichtsspektren für beide Systeme finden sich in Abbildung 60. Die experimentell bestimmten Atomverhältnisse für beide Komplexe stimmen sehr gut mit den theoretischen, für 1:1-Komplexe berechneten Werten überein (vgl. Tabelle 13). Man kann also davon ausgehen, daß sich tatsächlich einzelne Polymermoleküle flach an die Monoschicht angelagert haben und somit in den Komplexen keine Aggregate vorliegen.

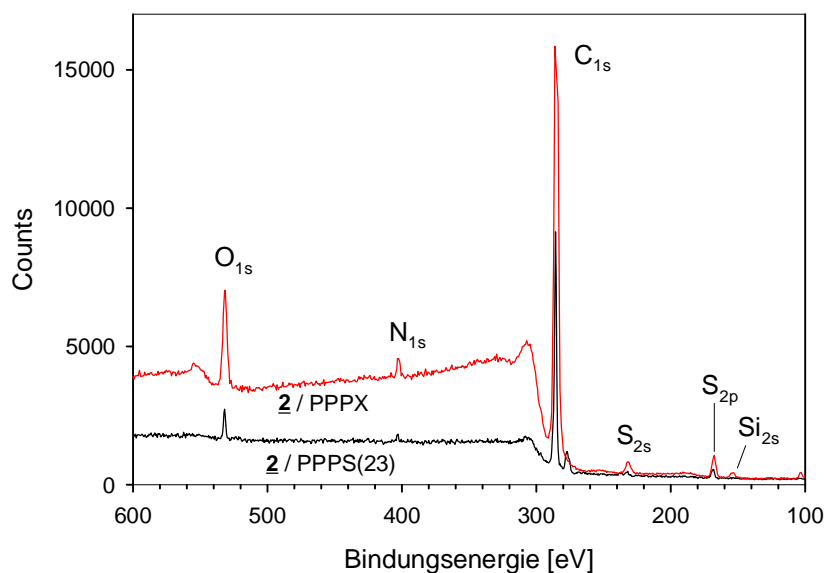


Abbildung 60: XPS-Übersichtsspektren von LB-Filmen von **2** / PPPX (28 Schichten) und **2** / PPPS(23) (26 Schichten)

Tabelle 13: Zusammensetzung der **2** / PPPX- und **2** / PPPS-Komplexe bestimmt aus den XPS-Spektren und Vergleich mit dem theoretischen Atomverhältnis für einen 1:1-Komplex³⁴ (ausgewertet wurden hochauflösende Spektren)

	2 / PPPS(23)		2 / PPPX	
	exp. [%]	theor. (1:1) [%]	exp. [%]	theor. (1:1) [%]
C (C _{1s})	90,8	90,9	89,2	91,3
O (O _{1s})	5,7	5,4	6,1	5,2
S (S _{2s})	1,7	1,8	1,5	1,7
N (N _{1s})	1,7	1,8	1,5	1,7

³³ Die XPS-Untersuchungen wurden von Frau Dr. K. Schenk-Meuser (Institut für Angewandte Strukturanalytik, Universität Mainz, Fachbereich Medizin) durchgeführt.

³⁴ Komplexzusammensetzung für 1:1-Komplexe pro Wiederholungseinheit: **2** / PPPS - C₅₀H_xN₃O₃S und bei **2** / PPPX - C₁₀₅H_xN₂O₆S₂.

Röntgenreflektometrie

Als weitere Methode, um das Vorliegen von Aggregaten der Poly(p-phenylen)-Polyelektrolyte im *in situ*-Komplex zu untersuchen, kann die Röntgenreflektometrie herangezogen werden. Die zylindrischen Aggregate von PPPS und PPPX weisen wie beschrieben eine im Vergleich zur Dicke einer 2-Monoschicht³⁵ einen erheblichen Durchmesser von 2,2 bzw. 3,7 nm auf. Daher sollte sich ein Vorliegen von Aggregaten in der Monoschicht in der Röntgenreflektometrie in einer erhöhten Monoschichtdicke (für hohe Aggregatkonzentrationen) oder einer gestörten Schichtstruktur des LB-Films äußern.

LB-Filme der Systeme 2/PPPS(5), 2/PPPS(36) und 2/PPPX wurden röntgenreflektometrisch untersucht³⁶. Für alle drei Systeme findet man im gewählten Meßbereich KIESSIG-Säume und BRAGG-Reflexe (Abbildung 61). Aus den BRAGG-Reflexen lassen sich für die PPPS-Komplexe Schichtdicken von 3,1 nm für eine Doppelschicht berechnen (vgl. Tabelle 14, S. 105). Das Auftreten von KIESSIG-Säumen für q -Werte von über $4,6 \text{ nm}^{-1}$ läßt auf eine hochgeordnete Schichtstruktur und geringe Rauigkeit für beide Filme schließen. Größere Anteile von PPPS-Aggregaten im Komplex können aufgrund der geordneten Schichtstruktur und der geringen Schichtdicke pro Monoschicht ausgeschlossen werden.

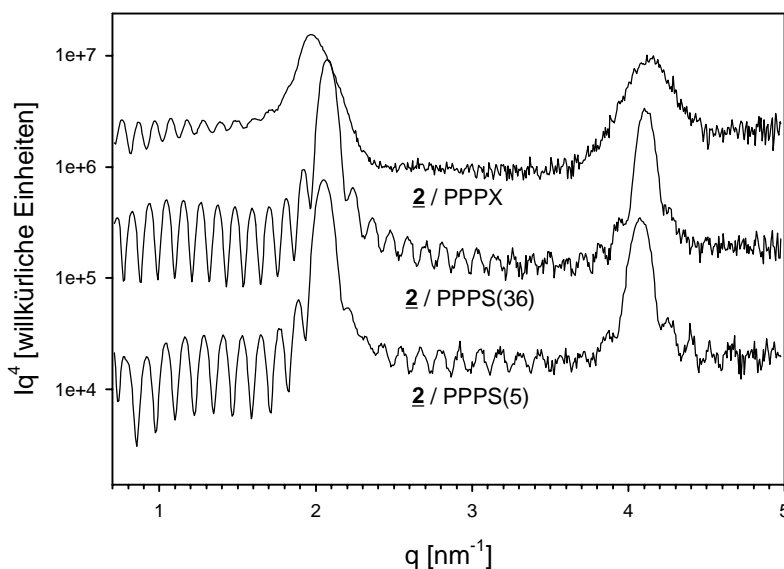


Abbildung 61: Vergleich der Röntgenreflektogramme für LB-Filme von 2 / PPPX (18 Tauchzyklen), 2 / PPPS(36) (18 Tauchzyklen) und 2 / PPPS(5) (16 Tauchzyklen) (Herstellungsbedingungen s. Abbildung 59, S. 101)

Für das System 2 / PPPX findet man zwar BRAGG-Reflexe, der Film besitzt jedoch eine höhere Rauigkeit. Die mit 3,1 bis 3,3 nm pro Doppelschicht im Vergleich zu 2 / PPPS etwas größere Schichtdicke läßt sich durch die Einlagerung der Alkylreste des PPPX in die Amphiphilmonoschicht erklären. Eine derartige Insertion sollte den Neigungswinkel φ der 2-Alkylreste zur Substratnormalen (vgl. Gleichung 15, S. 71) verkleinern. Die geringere Ordnung im 2 / PPPX-

³⁵ Das Amphiphil besitzt selbst nur eine Länge von ca. 2,5 nm. Entsprechend sind geringere Monoschichtdicken in LB-Filmen zu erwarten (vgl. auch Tabelle 14, S. 105).

³⁶ Ich danke Herrn Michael Steiert und Frau Dr. Dagmar Ulbrich (beide MPI für Polymerforschung, Mainz) für die Durchführung der Messungen.

Film läßt sich durch die schlechteren Transfereigenschaften dieses Systems (Transferrate 88% im Vergleich zu 92 bzw. 95% bei 2 / PPPS) erklären. Der Einschluß größerer Anteile von zylindrischen Aggregaten in die Filmstruktur ist aufgrund der geringen Schichtdicke pro Monoschicht auch in diesem Falle unwahrscheinlich (vgl. auch XPS-Resultate).

Die Doppelschichtdicke für LB-Filme des Amphiphils 2 wird in der Literatur mit 4,3 nm angegeben /91/. Nach Gleichung 15 (S. 71) läßt sich aus der Schichtdicke und der Gesamtlänge des Amphiphils von ca. 2,50 nm ein Neigungswinkel ϕ von etwa 28° berechnen /91/. Für LB-Filme von 2 / PSS-Komplexen wurden in der Literatur ebenfalls Doppelschichtdicken von 4,2 - 4,3 nm bestimmt /69,91/, das heißt, die Polyelektrolytketten tragen praktisch nicht zur Schichtdicke bei. Für 2 / PPPS- und 2 / PPPX-Filme wird eine im Vergleich zum reinen Amphiphil und zum PSS-Komplex deutlich kleinere Schichtdicke bestimmt (3,1 - 3,3 nm). Dies läßt sich mit dem größeren Platzbedarf der Monoschichten beim Übertragungsdruck erklären. Um den größeren Platzbedarf in der Kopfgruppenregion auszugleichen, müssen sich die Alkylketten in den 2 / PPPS- und 2 / PPPX-Komplexen stärker neigen. Nimmt man auch hier an, daß die Polyelektrolytketten nicht zur Schichtdicke beitragen, läßt sich aus den Röntgendaten ein Neigungswinkel ϕ zur Substratnormalen von ca. 50° berechnen³⁷. In Tabelle 14 sind die aus der Röntgenreflektometrie erhaltenen Daten sowie die aus den Doppelschichtdicken ermittelten Werte für den Neigungswinkel ϕ zusammengestellt.

Tabelle 14: Zusammenstellung der XR-Daten zu den bei 35 mN/m übertragenen Komplexen mit 2 und Vergleich mit Literaturdaten /69,91/; Neigungswinkel ϕ ermittelt nach Gleichung 15 (S. 71)

System	d (Doppelschicht) ^{a)} [nm]	d (Doppelschicht) ^{b)} [nm]	Neigungswinkel ϕ [°]
<u>2</u> / PPPS(5)	3,08±0,01	3,28±0,02	49-52
<u>2</u> / PPPS(36)	3,05±0,01	3,23±0,01	49-52
<u>2</u> / PPPX	3,09-3,26	3,42±0,02	47-52
<u>2</u> /91/	4,3		28
<u>2</u> / PSS /69,91/	4,2-4,3		28

^{a)} ermittelt aus den BRAGG-Reflexen

^{b)} ermittelt aus der Gesamtschichtdicke (berechnet aus den KIESSIG-Säumen)

Der Platzbedarf beim Übertragungsdruck von 35 mN/m ist für den 2 / PPPS(5)-Komplex etwa 7 % kleiner als für 2 / PPPS(36) (vgl. Abschnitt 6.4.1, S. 87). Als Ursache für den größeren Platzbedarf wurde der mit sinkendem Polymerisationsgrad zunehmende Anteil von Endruppen angeführt. Die Schichtdicke pro Doppelschicht für 2 / PPPS(5) sollte somit aufgrund einer zu erwartenden stärkeren Neigung der Amphiphilreste zur Wasseroberfläche etwas geringer sein als für das System 2 / PPPS(36). Tatsächlich findet man für beide Systeme eine annähernd

³⁷ Der ermittelte Neigungswinkel ϕ ist ohne die genaue Kenntnis der Polyelektrolytschichtdicke wiederum lediglich als Orientierungswert zu verstehen.

identische Doppelschichtdicke. Dieses Ergebnis kann mit dem Vorliegen einer durch die Endgruppen verursachten „Lückenstruktur“ im 2 / PPPS(5)-Film erklärt werden. Diese „Lücken“ werden von den Amphiphilresten möglicherweise nicht homogen ausgefüllt. Beim mehrtägigen Tempern eines 2 / PPPS(5)-Films (3 Tage bei 90°C und 1 Tag bei 120°C) nimmt die Doppelschichtdicke von 3,07 auf 2,96 nm ab. Die Abnahme der Schichtdicke kann entweder durch das Verdampfen von Wasser aus den Zwischenschichten oder durch eine Reorganisation der Teilchen beim Tempern erklärt werden.

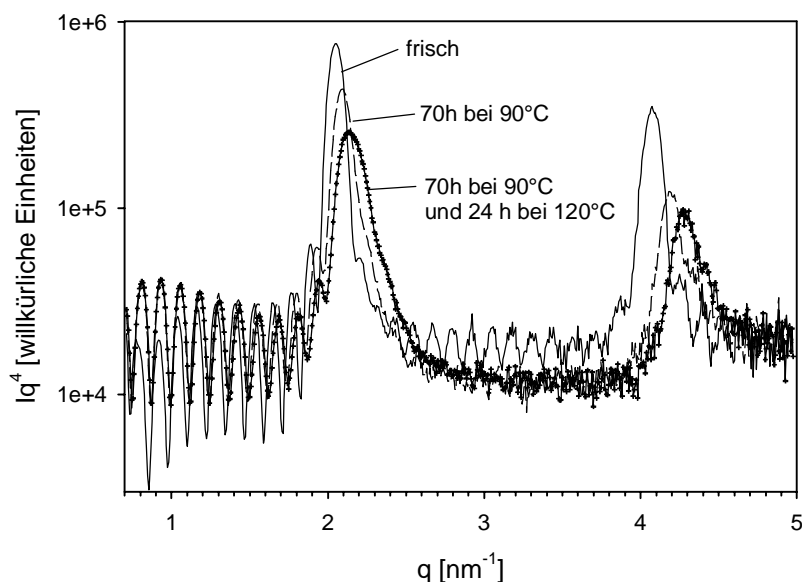


Abbildung 62: Röntgenreflektometrie an einem LB-Film von 2 / PPPS(5) (16 Tauchzyklen) frisch, 70 h bei 90°C getempert und anschließend 24 h bei 120°C getempert (Herstellungsbedingungen siehe Abbildung 59, S. 101)

6.4.5 Zusammenfassung

Das zweikettige Amphiphil 2 stellt ein gut geeignetes kationisches Modellamphiphil dar. Für Monoschichten von *in situ*-Komplexen mit flexibelkettigen Polyelektrolyten und steifkettigen Polyelektrolyten auf der Basis von Poly(p-phenylen)en findet man ein sehr unterschiedliches Monoschichtverhalten. Die Komplexbildung mit PSS und PVS führt zu einer Verringerung des Platzbedarfs. Eine dicht gepackte Anordnung der Amphiphilmoleküle wird begünstigt. Dies kann zum einen mit der Kompensation der Kopfgruppenladungen, zum anderen mit der Flexibilität des Polymerrückgrats und der hohen Ladungsdichte beider Polyelektrolyte erklärt werden. Der Platzbedarf pro Amphiphilmolekül wird dabei durch die Struktur des Amphiphils limitiert. Dagegen ist der Platzbedarf in Komplexen mit PPPS deutlich höher, da dieses Polymer eine geringe Ladungsdichte besitzt und der Abstand der ionischen Gruppen am Polymer nur wenig variabel ist. Für 2 / PPPS-Komplexe mit Polymeren mit unterschiedlichem Polymerisationsgrad konnte gezeigt werden, daß der mit abnehmendem Polymerisationsgrad zunehmende Anteil an Endgruppen einen deutlichen Einfluß auf den Platzbedarf besitzt.

Monoschichten der hier untersuchten 2 / PPPS-Komplexe zeigen in der UV/Vis-Spektroskopie bei der Kompression der Monoschicht eine Rotverschiebung der Konjugationsbande. Diese

Bandenverschiebung ist auf den Aufbau einer dichten Anordnung der Polymerketten in der Monoschicht zurückzuführen. Die Untersuchung von LB-Filmen zeigt, daß die Bandenverschiebung im LB-Film erhalten bleibt. Darüber hinaus findet man eine Vorzugsorientierung der Polymerketten parallel zur Tauchrichtung beim LB-Transfer. Mit dem Polymerisationsgrad nimmt der zweidimensionale Ordnungsparameter zu.

Mittels XPS konnte für **2**/PPPS und **2**/PPPX-Komplexe eine 1:1-Stöchiometrie nachgewiesen werden. Die Stöchiometrie belegt, daß an die Monoschichten keine Aggregate angelagert sind. Die aus den Komplexen hergestellten LB-Filme weisen eine geordnete Doppelschichtstruktur auf, in der die Amphiphilmoleküle, bedingt durch den hohen Platzbedarf der Komplexe beim Übertragungsdruck, stark zur Substratebene geneigt sind.

6.5 *In situ*-Komplexe - Zusammenfassung

Es wurde anhand verschiedener Kombinationen aus Amphiphilen und Polyelektrolyten gezeigt, daß die *in situ*-Komplexbildung zu veränderten Eigenschaften der Monoschicht im Vergleich zur reinen Amphiphilmonoschicht führt. Dabei sind die verwendeten Methoden - die Aufnahme von Schub-Flächen-Isothermen, BREWSTER-Winkel-Mikroskopie und UV/Vis-Spektroskopie - geeignet, die vorhandenen Unterschiede zu detektieren. Die prinzipielle Eignung der Methoden wurde anhand des azobenzolhaltigen Ammoniumamphiphils **6a** getestet. Dieses Amphiphil ist allerdings für weitergehende Untersuchungen des Adsorptionsprozesses nicht geeignet, da es auf reiner Wassersubphase keine langzeitstabilen Monoschichten auszubilden vermag. Die Langzeitstabilität der Amphiphilmonoschicht stellt jedoch eine Grundvoraussetzung für die Untersuchung der Polyelektrolytadsorption an eine komprimierte Amphiphilmonoschicht dar.

Es wurden daher weitere, besser geeignete Amphiphile gesucht, die sowohl langzeitstabile Monoschichten ausbilden als auch im Vergleich zur reinen Amphiphilmonoschicht in Komplexen mit Polyelektrolyten meßbare und charakteristische Unterschiede der Monoschichteigenschaften aufweisen. Als geeignete Amphiphile haben sich die azobenzolhaltige Carbonsäure **15c** und das zweikettige Ammoniumamphiphil **2** herausgestellt. Das Carbonsäureamphiphil **15c** zeigt in Komplexen mit dem kationischen Poly(p-phenylen)-Polymer PPPN deutliche Unterschiede im Monoschichtverhalten, in der Morphologie sowie in den spektroskopischen Eigenschaften. Dagegen sind die Unterschiede für Komplexe mit den flexibelkettigen Polymeren PAA und PDADMAC nur gering.

Das Ammoniumamphiphil **2** ist nicht mit Azobenzoleinheiten als Sonden ausgestattet und eignet sich daher nicht wie die azobenzolhaltigen Amphiphile zur Untersuchung mittels UV/Vis-Spektroskopie. Man findet jedoch für mehrere Komplexe mit verschiedenen Polyelektrolyten anhand der Schub-Flächen-Isothermen und der BREWSTER-Winkel-Mikroskopie deutliche und charakteristische Unterschiede in Monoschichteigenschaften. Daher erscheint dieses Amphiphil im Hinblick auf die Verfolgung der Polyelektrolytadsorption gut verwendbar.

6.6 *In situ*-Komplexe - neue Perspektiven

Eigenschaften und struktureller Aufbau von *in situ*-Komplex-Monoschichten werden sowohl durch die Struktur und die Ordnungstendenz der Amphiphilmoleküle an der Luft/Wasser-Grenze als auch durch die Struktur des angelagerten Polyelektrolyten bestimmt. *In situ*-Komplexe stellen somit eine Art „Hybrid“-System dar, in welchem Amphiphil- und Polymereigenschaften an der Luft/Wasser-Grenze kombiniert sind.

Die *in situ*-Technik zur Herstellung von Amphiphil/Polyelektrolyt-Komplexen an der Luft/Wasser-Grenze bietet die Möglichkeit, eine Vielzahl von Amphiphilen und Polyelektrolyten nach dem „Baukastenprinzip“ zu kombinieren und supramolekulare Strukturen aufzubauen. Auf diese Weise lassen sich Funktionalitäten in polymere Matrizes einbauen. Die Eigenschaften der *in situ*-Komplexe können durch gezielte Variation der strukturellen Parameter des Amphiphils und des Polymers, beispielsweise für den Einsatz in der LB-Technik, optimiert werden. Besonders interessante Materialeigenschaften sind zu erwarten, wenn beide Komponenten Funktionalitäten enthalten.

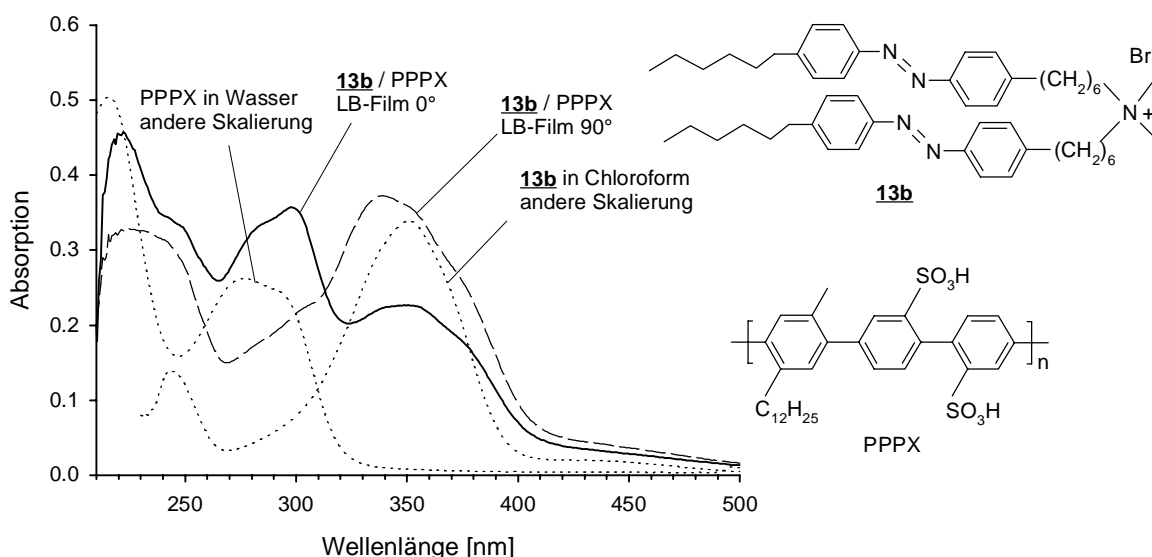


Abbildung 63: Polarisierte UV/Vis-Spektroskopie an einem LB-Film von **13b** / PPPX (13 Tauchzyklen; übertragen bei 35 mN/m; 1 cm/min; 20°C; $\dot{U} = 90\%$) und Vergleich mit den Lösungsspektren beider Komponenten

Ein Beispiel hierfür ist die Kombination aus dem zweikettigen azobenzolhaltigen Amphiphil **13b** und dem Polyelektrolyten PPPX. Es werden zwei Chromophore kombiniert, die unterschiedliche Absorptionsbereiche besitzen. So ist es möglich, in LB-Filmen UV/Vis-spektroskopisch sowohl die Orientierung der Polymerhauptketten als auch der Azobenzolchromophore zu untersuchen (vgl. Abbildung 63). Aus der Kombination **13b** / PPPX resultieren überraschende Eigenschaften im LB-Film: Die Polymerketten sind bevorzugt parallel zur Tauchrichtung orientiert. Die Azobenzoleinheiten sind dagegen in der Filmebenenprojektion bevorzugt senkrecht zur Tauchrichtung orientiert (Abbildung 64, S. 109). Dieses Orientierungsphänomen widerspricht dem typischen Orientierungsverhalten von stäbchenförmigen Chromophoren beim LB-Transfer

und kann lediglich durch eine ganz spezifische Anordnung und gespreizte Orientierung der Amphiphilreste am Polymerrückgrat erklärt werden (vgl. Abbildung 64).

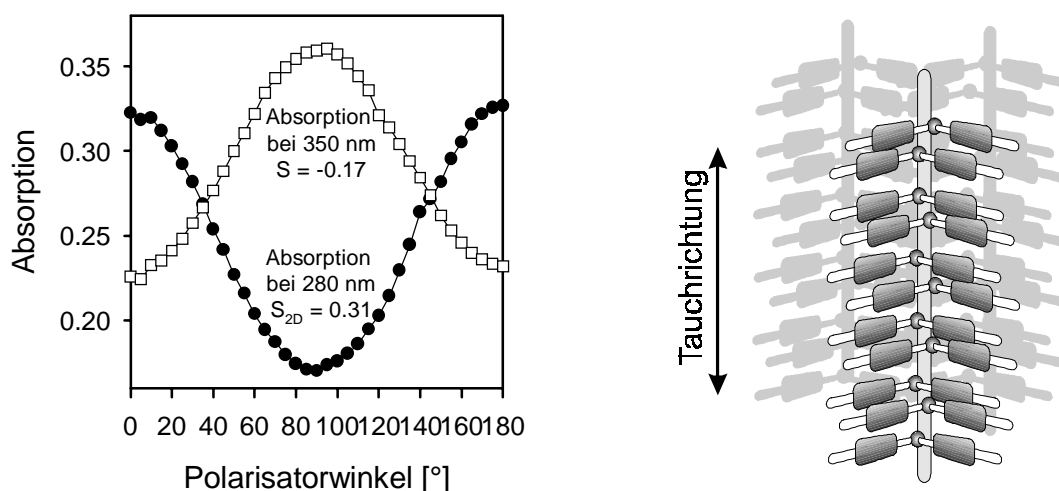


Abbildung 64: Absorption als Funktion des Polarisatorwinkels für einen LB-Film von **13b** / PPPX (Bedingungen s. Abbildung 63) für die Absorptionsmaxima der Azobenzoleinheit (350 nm) und für eine Wellenlänge im Bereich der A-Bande von PPPX (280 nm) (links); vereinfachtes Modell für die Orientierung der Polymerketten und die Anordnung der Azobenzoleinheiten im LB-Film (rechts)

Eine weitere, interessante Möglichkeit zur Variation der Eigenschaften von *in situ*-Komplexen besteht darin, Mischungen aus verschiedenen Polymeren bzw. Amphiphilen zu verwenden. Die so erhaltenen ternären (quarternären etc.) Systeme ermöglichen es, *Composites* mit definierten Eigenschaften herzustellen. Die Verdünnung von Chromophoren in der Polymerschicht in **2** / PPPS-LB-Filmen (vgl. Abschnitt 6.4.4, S. 100ff) stellt hierfür nur ein Beispiel dar. Ein wichtiger Aspekt bei der Untersuchung von Mischfilmen ist der Grad der Mischung beider polymerer Komponenten bzw. die Frage, ob und wann eine molekular disperse Mischung der Polymermoleküle vorliegt. Indiz für das Vorhandensein von echten Mischfilmen ist eine diskontinuierliche Änderung der Monoschichtcharakteristika mit der Änderung des Verhältnisses beider Komponenten. Als Beispiel für ein ternäres System aus einem Amphiphil und zwei Polyelektrolyten wurde das System **6a** / CMC / PSS untersucht (Abbildung 65, S. 110). Eigenschaften, wie der Kollapsdruck oder der Flächenbedarf, ändern sich diskontinuierlich mit dem Mischungsverhältnis der beiden Polyelektrolyte, was auf das Vorliegen einer echten Mischung beider Polymere in der Komplexmonoschicht hindeutet. Beide Polymere besitzen eine ähnliche Molmasse, was möglicherweise eine molekular disperse Mischung in der Monoschicht begünstigt. Es kann nun nach weiteren, gut definierten Kombinationen gesucht werden, die sich für diese Fragestellung eignen.

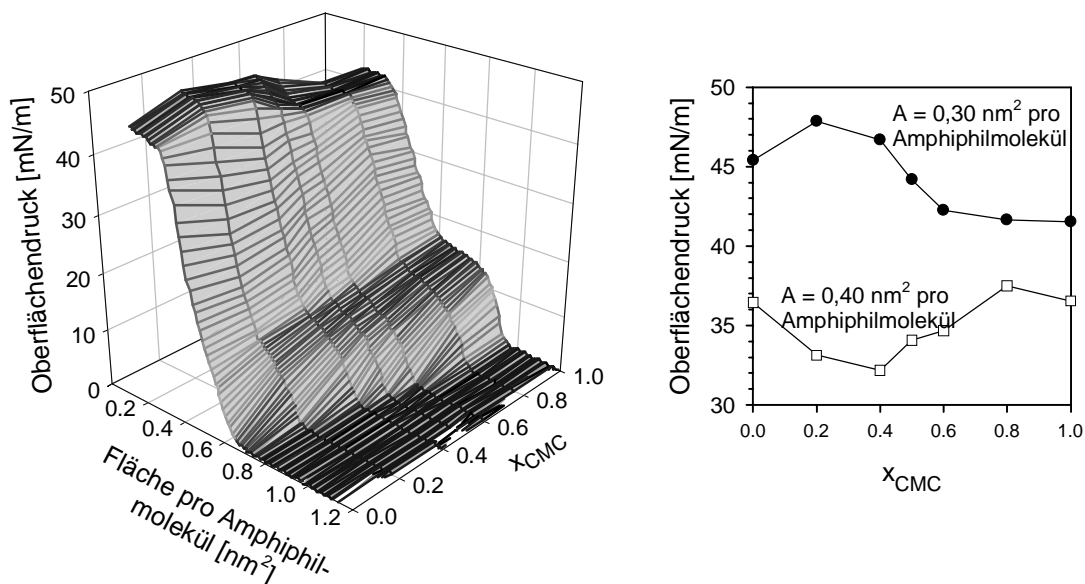


Abbildung 65: Untersuchung des ternären Systems **6a** / CMC / PSS; Änderung des Monoschichtverhaltens mit dem Molenbruch x_{CMC} (100% E-Isomer; Polyelektrolytkonzentration gesamt: 10^{-4} mol/L; Trog: FW1)

In dieser Arbeit wurden anhand ausgewählter Methoden eine Reihe von *in situ*-Komplexen untersucht. Für spezielle Fragen, beispielsweise die Frage nach einer Insertion der Polymerketten, müssen weitere Untersuchungsmethoden herangezogen werden. Die Neutronenreflektometrie stellt in Kombination mit der Röntgenreflektometrie eine Methode dar, um eine mögliche Insertion des Polymers in die Monoschicht nachzuweisen (vgl. Fußnote 28, S. 92). Mittels Röntgendiffraktometrie (*X-ray Diffraction*, XD) an LB-Filmen /92/ lassen sich weitere Informationen über die Dicke der Polyelektrolytschicht und die Neigung der Amphiphilreste erhalten. Röntgendiffraktometrie unter streifendem Einfall (*Grazing Incidence X-ray Diffraction*, GIXD) erlaubt darüber hinaus eine Untersuchung von Monoschichten direkt auf der Wasseroberfläche /78,177/. Die genaue Kenntnis der Struktur der *in situ*-Komplexe ermöglicht ein Verständnis für den Ursprung der durch die Komplexbildung hervorgerufenen Eigenschaftsänderungen der Amphiphilmonoschicht. Um eben diese Eigenschaftsänderungen im Verlauf der Bildung von Komplexen wird es im folgenden Abschnitt gehen.

7 Untersuchung der Polyelektrolytadsorption

In den vorangegangenen Abschnitten wurden Amphiphil/Polyelektrolyt-Komplexe untersucht, die durch Spreiten einer Amphiphillösung auf einer polyelektrolythaltigen Subphase hergestellt wurden. Diese *in situ*-Komplexe zeigen im Vergleich zur reinen Amphiphilmonoschicht ein verändertes Monoschichtverhalten und bei Verwendung azobenzolhaltiger Amphiphile veränderte spektroskopische Eigenschaften. Da die Amphiphilmoleküle vor der Bildung der *in situ*-Komplexe frei beweglich sind und an der Luft/Wasser-Grenze ausreichend Platz zur Verfügung steht, können sich stöchiometrische Komplexe ausbilden. Damit stellt die *in situ*-Komplexbildung an der Luft/Wasser-Grenze ein zweidimensionales Analogon zur Amphiphil/Polyelektrolyt-Komplexbildung aus Lösungen dar (vgl. Abschnitt 3.4, S. 13).

Von der Polyelektrolytanlagerung an geladene feste Substratoberflächen weiß man, daß die Anlagerung in der Regel zu einer Überkompensation der Ladungen der Oberfläche führt /4/. Dies ist ein Indiz dafür, daß sich (komprimierter) *in situ*-Komplex und Adsorbatschicht an einem festen Substrat grundsätzlich voneinander unterscheiden. Im Gegensatz zur Amphiphilmonoschicht, in der die Teilchen abhängig vom Platzangebot frei beweglich sind, sind die Ladungen an einem festen Substrat fixiert. Eine Umordnung der Polymerketten kann im letzteren Fall nach erfolgter Anlagerung kaum stattfinden. Daher stellt die *in situ*-Komplexbildung durch Spreiten einer Amphiphillösung auf einer polyelektrolythaltigen Subphase ein vergleichsweise schlechtes Modell für die Polyelektrolytadsorption an feste Substrate dar.

Ein besseres Modell für die Untersuchung der Polyelektrolytadsorption erhält man, wenn zunächst eine definierte Anordnung der Amphiphilmoleküle durch Kompression der Monoschicht aufgebaut und diese anschließend in möglichst definierter Weise mit der Polyelektrolytlösung in Kontakt gebracht wird. Die Adsorption des Polyelektrolyten kann dann über die Änderung der Eigenschaften der Monoschicht verfolgt werden.

7.1 Methoden zur Untersuchung der Polyelektrolytadsorption

Es gibt drei unterschiedliche Methoden, um eine komprimierte Amphiphilmonoschicht mit einer Polyelektrolytsubphase in Kontakt zu bringen. Die einfachste Lösung besteht darin, eine Polyelektrolytlösung in die Subphase zu injizieren. Diese Vorgehensweise wird z.B. zur Untersuchung der Proteinadsorption an Lipidmonoschichten verwendet /178-180/. Die Subphase muß gerührt werden, um möglichst schnell eine homogene Verteilung des Polymers zu erreichen. Daher kommt es jedoch bei dieser Vorgehensweise zu einer starken mechanischen Beanspruchung der Monoschicht. Ein weiteres Problem für die Anwendung dieser Methode in dieser Arbeit besteht darin, daß sich einige der verwendeten Polymere nicht ausreichend gut lösen, um als konzentrierte Lösungen injiziert werden zu können.

Der Einsatz konzentrierter Lösungen und die sich daraus ergebenden Schwierigkeiten werden vermieden, wenn man die Subphase über ein Strömungssystem kontinuierlich austauscht (siehe

Abbildung 66) /91,102/. Für diese apparativ sehr aufwendige Methode müssen Zu- und Ablauf simultan geregelt werden, damit das Subphasenniveau konstant bleibt. Um die Belastung der Monoschicht gering zu halten, darf die Fließgeschwindigkeit nicht zu groß sein. Das Vorliegen einer laminaren Strömung der Subphase führt jedoch zu einem Konzentrationsgradienten senkrecht zur Strömungsrichtung, und somit je nach Trogvolumen zu langen Austauschzeiten /102/. Ein großer Vorteil des Subphasenaustausches besteht darin, daß alternierend unterschiedlich geladene Polyelektrolyte adsorbiert /91/ oder Verdrängungsstudien durchgeführt werden können /102/.

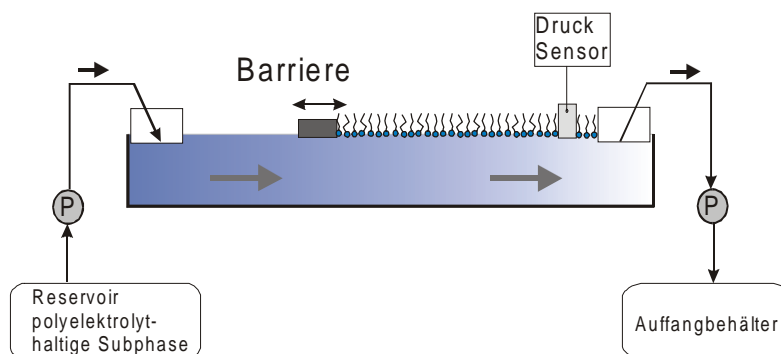


Abbildung 66: Aufbau für einen kontrollierten Subphasenaustausch (nach /102/)

Eine vergleichbare Methode stellt die Verwendung eines Multikompartimenten(MC)-Trots dar /11,181-183/. Diese Methode wurde von FROMHERZ zur Untersuchung der Enzymadsorption an Lipidmonoschichten entwickelt /184,185/ und wird in der vorliegenden Arbeit eingesetzt. Der Trog besteht im einfachsten Fall, wie auch in dieser Arbeit, aus zwei durch eine Wand voneinander getrennten Kompartimenten. Der experimentelle Ablauf ist in Abbildung 67 (S. 113) schematisch dargestellt. Die Amphiphillösung wird in einem Kompartiment auf einer reinen Wassersubphase gespreitet. Im nächsten Schritt wird die Monoschicht auf einen bestimmten Oberflächendruck komprimiert und anschließend auf die Polyelektrolytlösung transferiert. Während des Transfervorgangs erhöht sich die Kontaktfläche zwischen Monoschicht und Polyelektrolytsubphase linear von 0 auf 100%. Dabei kommt es zu einer geringfügigen Vermischung beider Subphasen. Aufgrund der mechanischen Belastung der Monoschicht beim Transfer sind, wie bei beiden anderen Methoden, auch hier der Geschwindigkeit des „Austausches“ - d.h. Transfers - Grenzen gesetzt. Die Anlagerung des Polymers kann sehr einfach über die Änderung des Oberflächendrucks bei konstantgehaltener Fläche oder über die Änderung der Fläche der Monoschicht bei konstantgehaltenem Oberflächendruck verfolgt werden. Bei der Wahl geeigneter Systeme lassen sich weitere Methoden wie zum Beispiel die UV/Vis-Spektroskopie /181/ zum Studium der Polyelektrolytadsorption verwenden.

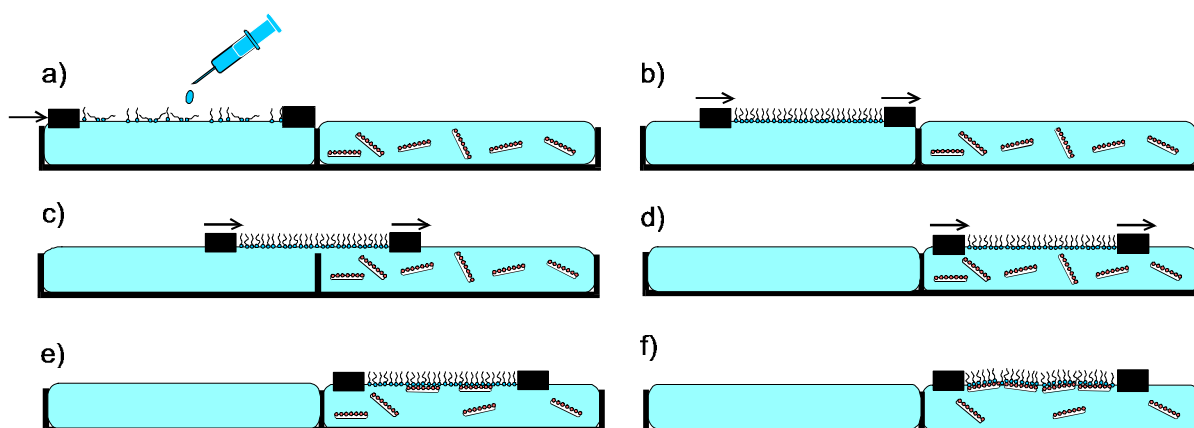


Abbildung 67: FROMHERZ-Methode /184/: a) Spreiten der Lösung auf polyelektrolytfreier Subphase und anschließende Kompression der Monoschicht, b)-d) Transfer der komprimierten Monoschicht auf die polyelektrolythaltige Subphase, e), f) Anfang und Ende des Anlagerungsvorgangs

Obwohl die Methode sehr vielseitig einsetzbar ist, werden an die untersuchten Systeme gewisse Anforderungen gestellt, um sie für Adsorptionsversuche nutzen zu können. Voraussetzungen für die Anwendbarkeit der FROMHERZ-Methode zur Untersuchung der Polyelektrolytadsorption sind:

- **Stabilität der reinen Amphiphilmonoschicht**

Die Langzeitstabilität der Monoschicht im angestrebten Druckbereich ist erforderlich, da die Monoschicht sonst beim Komprimieren oder Transfer kollabieren kann. Einige Amphiphile, die bis zu einem bestimmten Oberflächendruck langzeitstabile Monoschichten ausbilden, sind: Dioctadecyldimethylammoniumbromid **2** sowie die azobenzolhaltigen Amphiphile **13a**, **15b** und **15c**. Das Amphiphil **2** wurde in der Literatur bereits zum Studium der Proteinanlagerung nach der FROMHERZ-Methode verwendet /11/.

- **Unterschied zwischen reiner Amphiphilmonoschicht und Polyelektrolytkomplex**

Will man den Anlagerungsvorgang verfolgen, so muß die Polyelektrolytanlagerung zu detektierbaren Änderungen der jeweils untersuchten Monoschichteigenschaften führen. Einen Anhaltspunkt für die Art und das Ausmaß der Änderung gibt der Vergleich der reinen Amphiphilmonoschicht mit dem *in situ*-Komplex. Es können zur Untersuchung der Polyelektrolytadsorption herangezogen werden: Die Änderung des Oberflächendrucks (bei konstant gehaltener Fläche) /11,181-184/, der UV/Vis-spektroskopischen Eigenschaften, sowie der Morphologie oder der BREWSTER-Reflektivität der Monoschicht /102/.

7.2 Untersuchung der Oberflächendruckänderung

Die Voraussetzung für eine Oberflächendruckänderung bei der Polyelektrolytadsorption läßt sich beim Vergleich der Schub-Flächen-Isothermen für die reine Amphiphilmonoschicht und für den *in situ*-Komplex mit dem entsprechenden Polyelektrolyten prüfen. Man geht dabei in erster Näherung davon aus, daß Anfangs- und Endzustand mit der reinen Amphiphilmonoschicht bzw. mit dem *in situ*-Komplex vergleichbar sind. Die zeitliche Verfolgung der Oberflächendruckänderung stellt keine direkte Methode zur Untersuchung der Polyelektrolytadsorption dar. Der Oberflächendruck ist eine Meßgröße, die auf die Homogenität der Monoschicht, sowie die Anordnung der Teilchen in der Monoschicht anspricht (vgl. Abschnitt 3.5.3, S. 15). Man kann sich vereinfacht vorstellen, daß die Polymermoleküle zunächst zur Amphiphilmonoschicht diffundieren, sich anlagern und dann eine Reorganisation der Monoschicht erfolgen muß, damit sich der Oberflächendruck ändert. Ist der Reorganisationsvorgang langsam, so ist es vorstellbar, daß die Änderung des Oberflächendrucks zum ersten, diffusionskontrollierten Schritt verzögert abläuft. Eine Veranschaulichung dieses vorläufigen Arbeitsmodells liefert Abbildung 68.

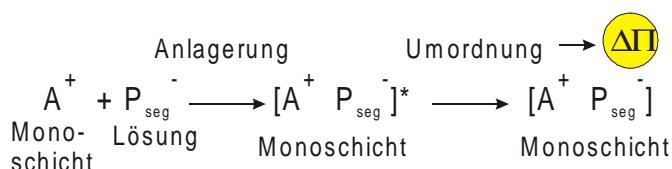


Abbildung 68: Vorläufiges Arbeitsmodell für die zeitliche Verfolgung des Oberflächendrucks

7.2.1 Adsorption von flexibelkettigen Polyelektrolyten an 2-Monoschichten

Diocetyltrimethylammoniumbromid 2 stellt im Hinblick auf die Langzeitstabilität der reinen Amphiphilmonoschicht ein geeignetes Amphiphil für die FROMHERZ-Methode dar /11,91/. In der Isotherme von Amphiphil 2 auf reinem Wasser findet man Bereiche, die einen flüssiganalog expandierten und einen flüssiganalog kondensierten Zustand zugeordnet werden können /158/ (vgl. Abbildung 69, S. 115). In beiden Bereichen sind 2-Monoschichten langzeitstabil und entsprechend für den Transfer geeignet /11/.

Untersucht wurde die Adsorption der flexibelkettigen Polyelektrolyte PSS (M_w ca. 100000 g/mol) und CMC (M_w ca. 90000 g/mol). Der Vergleich der Isothermen für die reine Amphiphilmonoschicht und die beiden *in situ*-Komplex-Monoschichten in Abbildung 69 (S. 115) zeigt, daß sich die Isothermen in ihrem Verlauf deutlich unterscheiden: Bei einer bestimmten Fläche pro Amphiphil weist der CMC-Komplex, verglichen mit einer 2-Monoschicht auf reinem Wasser, über den gesamten Verlauf der Isotherme einen höheren Oberflächendruck auf, während der Oberflächendruck in der 2 / PSS-Isotherme niedriger ist.

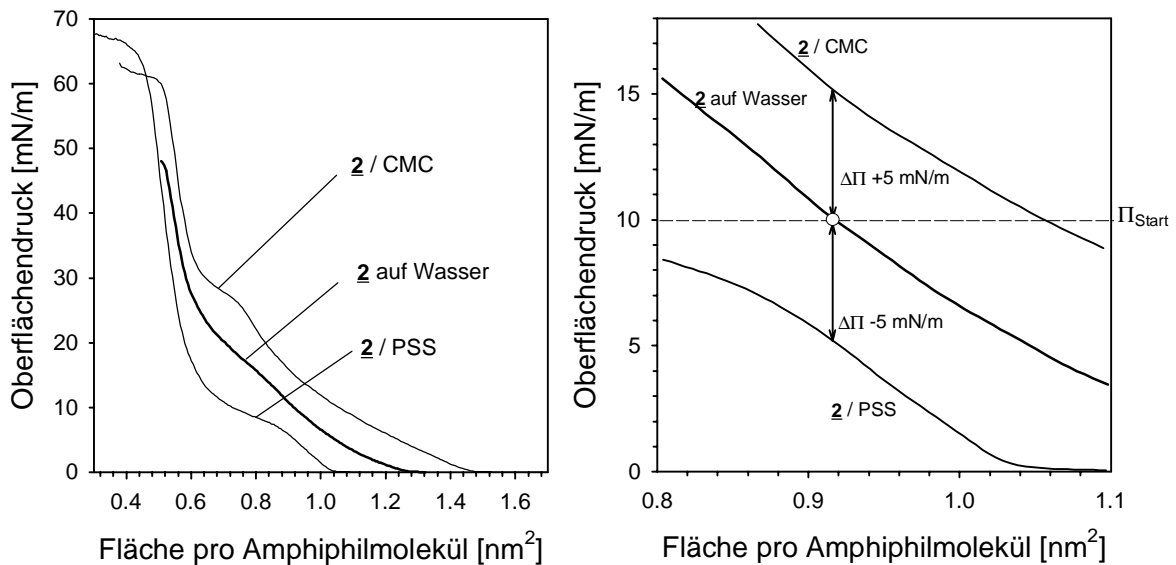


Abbildung 69: Vergleich der Isothermen für **2** auf reinem Wasser, auf CMC-Subphase und auf PSS-Subphase (links); vergrößerter Ausschnitt aus den Isothermen (rechts) (Konzentration des Polyelektrolyten $5 \cdot 10^{-5}$ mol/L bzgl. ionischer Gruppen)

Die Auswahl der Startbedingungen³⁸:

Für die Polyelektrolytadsorption an **2**-Monoschichten bei konstant gehaltener Fläche wurde ein Startdruck Π_{Start} von 10 mN/m (Fläche pro Amphiphilmolekül $0,92 \text{ nm}^2$) ausgewählt. Die zu erwartenden Unterschiede im Oberflächendruck sind ausreichend groß (vgl. Abbildung 69, rechts). Die **2**-Monoschicht befindet sich in einem expandierten, flüssiganalogen Zustand. Somit sollten strukturelle Änderungen in der Monoschicht bei der Polymeranlagerung möglich sein.

Abbildung 70 (S. 116) zeigt die Oberflächendruck-Zeit-Kurven für die Adsorption beider Polyelektrolyte an **2** bei gleicher Polymerkonzentration in der Subphase. Es zeigt sich, daß Art und Größenordnung der Oberflächendruckänderung dem erwarteten Verhalten entsprechen. Für die Anlagerung von CMC findet man eine Zunahme des Oberflächendrucks um 4 mN/m, bei PSS eine Abnahme um ca. 6 mN/m. Abbildung 70, rechts, zeigt den Verlauf der Transferphase. Während dieser Phase nimmt die Kontaktfläche zwischen Monoschicht und Polyelektrolyt-subphase linear zu, bis sich die gesamte Monoschicht auf der Polyelektrolytsubphase befindet. Bei der Adsorption von PSS findet man eine gewisse Verzögerung der Druckänderung. Der Oberflächendruck steigt während der Transferphase zunächst etwas an, bevor eine Druckabnahme erfolgt. Möglicherweise führt die mechanische Belastung oder die Mischungsdynamik an der Grenzfläche zu derartigen Effekten.

³⁸ Die genauen Bedingungen und die standardisierte Vorgehensweise sind im Abschnitt 9.4 (S. 162ff) beschrieben.

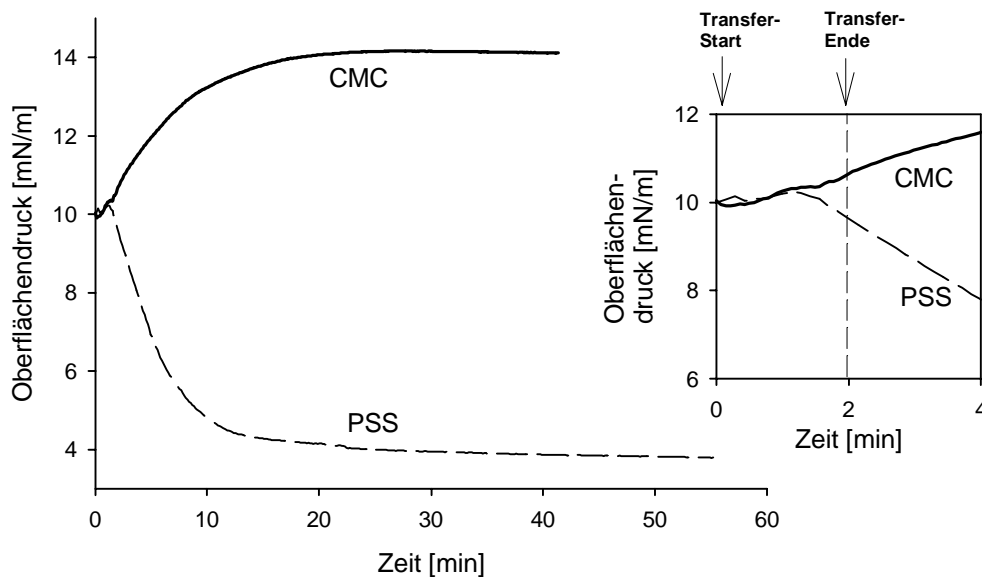


Abbildung 70: Zeitliche Änderung des Oberflächendrucks bei der Adsorption von PSS und CMC an eine komprimierte $\underline{2}$ -Monoschicht; der Ausschnitt rechts zeigt vergrößert die Transferphase (Startdruck 10 mN/m; Polymerkonzentration: $5 \cdot 10^{-5}$ mol/L bzgl. ionischer Gruppen)

Konzentrationsabhängige Messungen

In den beiden obigen Beispielen wurde gezeigt, daß die Änderung des Oberflächendrucks für die verwendeten Konzentrationen deutlich langsamer erfolgt als der Transferprozeß. Die Geschwindigkeit der Oberflächendruckänderung sollte konzentrationsabhängig sein, wenn die Diffusion der Polymermoleküle zur Monoschicht langsamer ist, als die zur Oberflächendruckänderung führende Umordnung der Monoschicht. Für hohe Polymerkonzentrationen dagegen kann die Anlagerung sehr schnell verlaufen, so daß möglicherweise der Transfervorgang oder die Umordnung der Monoschicht geschwindigkeitsbestimmend werden.

Um diese Effekte bei der Anlagerung zu untersuchen, wurden für beide Polyelektrolyte konzentrationsabhängige Messungen durchgeführt. Für die Untersuchung der CMC-Adsorption wurde die Konzentration zwischen 1,5 und 60,0 mg/L ($0,6 \cdot 10^{-6}$ bis $3,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L) variiert³⁹. Der Oberflächendruck zu Beginn des Transfervorgangs beträgt hier und bei den folgenden Experimenten, falls nicht anders beschrieben, 10 mN/m.

Der Endwert des Oberflächendrucks beträgt $14 \pm 0,5$ mN/m und ist im gewählten Konzentrationsbereich unabhängig von der jeweiligen Konzentration des Polyelektrolyten. Allerdings unterliegen sowohl der Endwert als auch der Verlauf der Kurven gewissen Schwankungen. Daher wurde für jede Polymerkonzentration eine Kurvenschar (5 - 10 Kurven) ausgewertet. Die Startwerte des Oberflächendrucks wurden auf 10 mN/m korrigiert und anschließend gemittelte Kurven berechnet. Abbildung 71 (S. 117) zeigt auf diese Art gemittelte Adsorptionskurven für die Anlagerung von CMC an $\underline{2}$ -Monoschichten.

³⁹ Der Überschuß der am Polyelektrolyten gebundenen Ladungen in der Subphase gegenüber den Ladungen an der Amphiphilmonoschicht ist somit etwa 60 bis 2500fach.

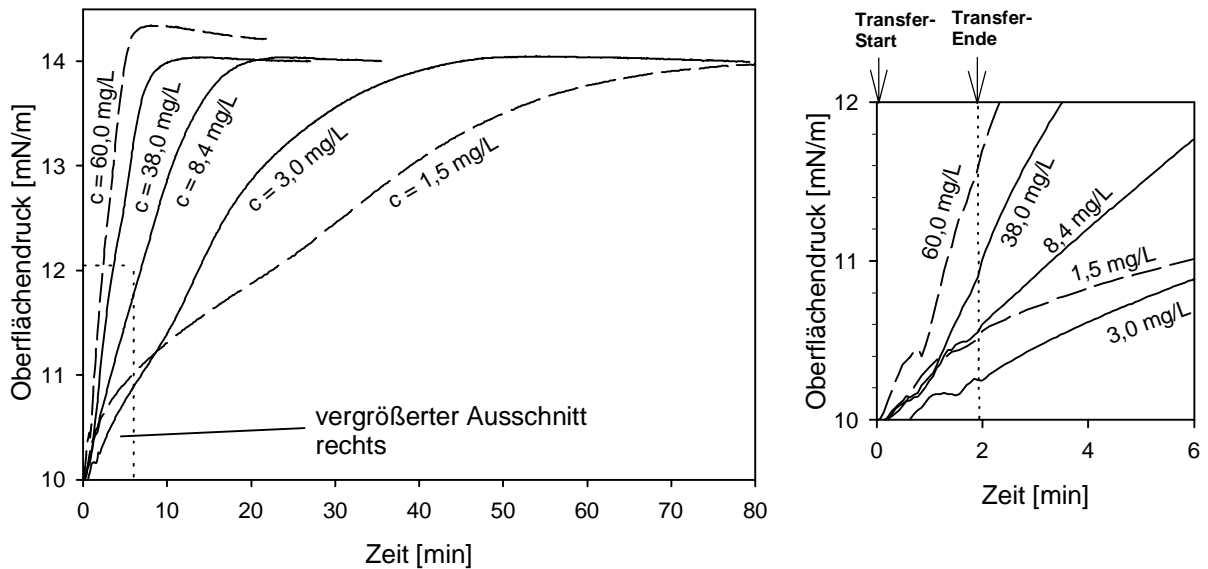


Abbildung 71: Oberflächendruck-Zeit-Kurven für die Adsorption von CMC an 2-Monoschichten (Startdruck 10 mN/m) für unterschiedliche Polyelektrolytkonzentrationen in der Subphase (gemittelte Kurven); rechts: vergrößerter Ausschnitt der Startphase

Bei niedrigen Polymerkonzentrationen in der Subphase erfolgt die Oberflächendruckänderung deutlich langsamer als bei hohen Konzentrationen. Daraus läßt sich schließen, daß im gewählten Konzentrationsbereich das Angebot an Polymermolekülen aus der Subphase die Geschwindigkeit der Oberflächendruckänderung bestimmt. Der Zusammenhang zwischen der Polymerkonzentration und der Geschwindigkeit der Oberflächendruckänderung wird besonders deutlich, wenn man die Halbwertszeit $t_{0,5}$ gegen die Polymerkonzentration aufträgt (Abbildung 72, S. 118). Die Halbwertszeit ist die Zeit, in welcher der Oberflächendruck den halbmaximalen Wert erreicht und kann als Bezugspunkt für den Vergleich der Adsorptionskurven dienen. Der Wert für $t_{0,5}$ nimmt mit steigender Polymerkonzentration exponentiell ab. Da die ermittelten Werte für $t_{0,5}$ mit geringen Abweichungen auf einer Kurve liegen, kann man annehmen, daß ein definierter Zusammenhang zwischen $t_{0,5}$ und der Polymerkonzentration besteht. Dieser Zusammenhang soll in Abschnitt 7.2.2 (S. 120ff) eingehender untersucht werden.

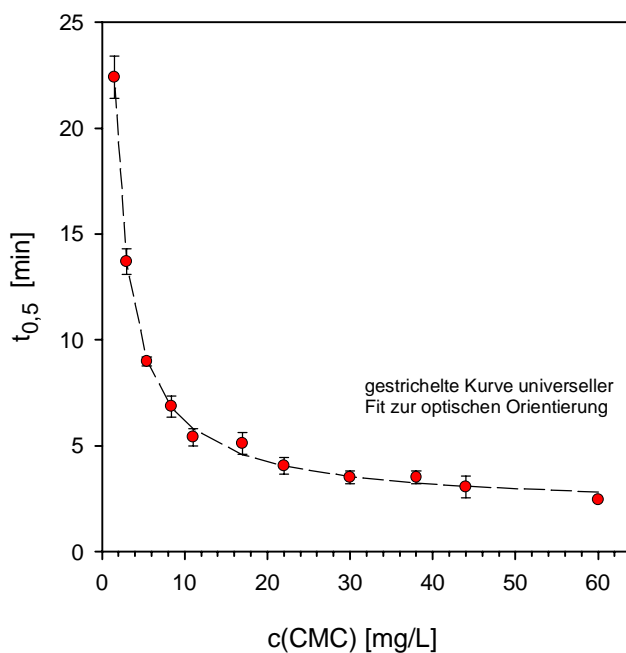


Abbildung 72: Adsorption von CMC an 2-Monoschichten: Halbwertzeit $t_{0,5}$ ($\Delta\Pi/\Delta\Pi_{\max} = 0,5$) als Funktion der Polymerkonzentration in der Subphase

Zum direkten Vergleich wurden auch für die Adsorption von PSS an 2-Monoschichten konzentrationsabhängige Messungen durchgeführt. Die Polymerkonzentrationen wurden dabei zwischen 1,3 und 40,0 mg/L variiert, was einer Konzentration von $6 \cdot 10^{-6}$ bis $2 \cdot 10^{-4}$ mol/L bzgl. der ionischen Gruppen am Polyelektrolyten entspricht (Abbildung 73, S. 119). Da Verlauf und Endwerte der Oberflächendruck-Zeit-Kurven gewissen Schwankungen unterliegen, wurden auch hier 5 bis 10 Messungen pro Konzentration durchgeführt und gemittelte Kurven berechnet. Alle Kurven zeigen in der Transferphase einen Bereich, in dem der Oberflächendruck leicht ansteigt (Abbildung 73, rechts). Dieser Druckanstieg kann auf die mechanische Beanspruchung beim Transferprozeß zurückgeführt werden. Für sehr niedrige Konzentrationen (5,0 mg/L und niedriger) steigt der Druck während des Transfers wie beschrieben an, der folgende Abfall verläuft jedoch mit einer gewissen Induktion: Im Falle der niedrigsten Konzentration bildet sich nach dem Transfer ein Plateau aus, bevor der Oberflächendruck abfällt. Anders als bei der oben beschriebenen Adsorption von CMC findet man bei PSS einen deutlichen Einfluß der Konzentration des Polyelektrolyten auf den erreichten Enddruck. Der Enddruck steigt mit zunehmender Konzentration von 3,0 (1,3 mg/L) auf 5,7 mN/m (40,0 mg/L), d.h. die maximale Druckänderung nimmt mit zunehmender Polymerkonzentration ab (Abbildung 74, S. 119).

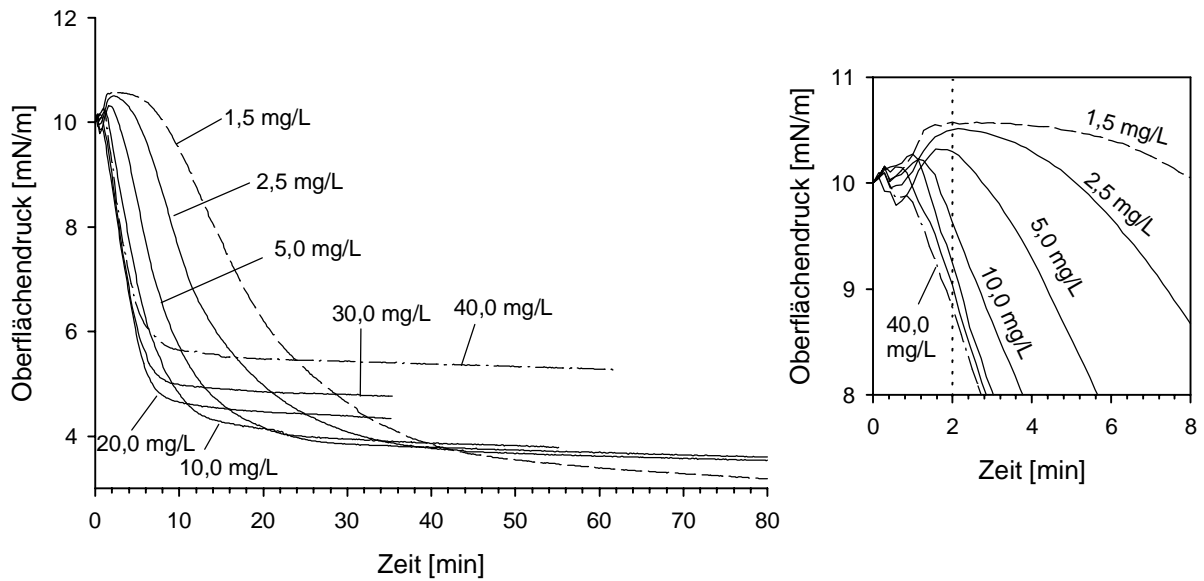


Abbildung 73: Adsorption von PSS an β -Monoschichten (Startdruck 10 mN/m); gemittelte Oberflächendruck-Zeit-Kurven für unterschiedliche Polymerkonzentrationen (links); vergrößerter Ausschnitt der Startphase (rechts)

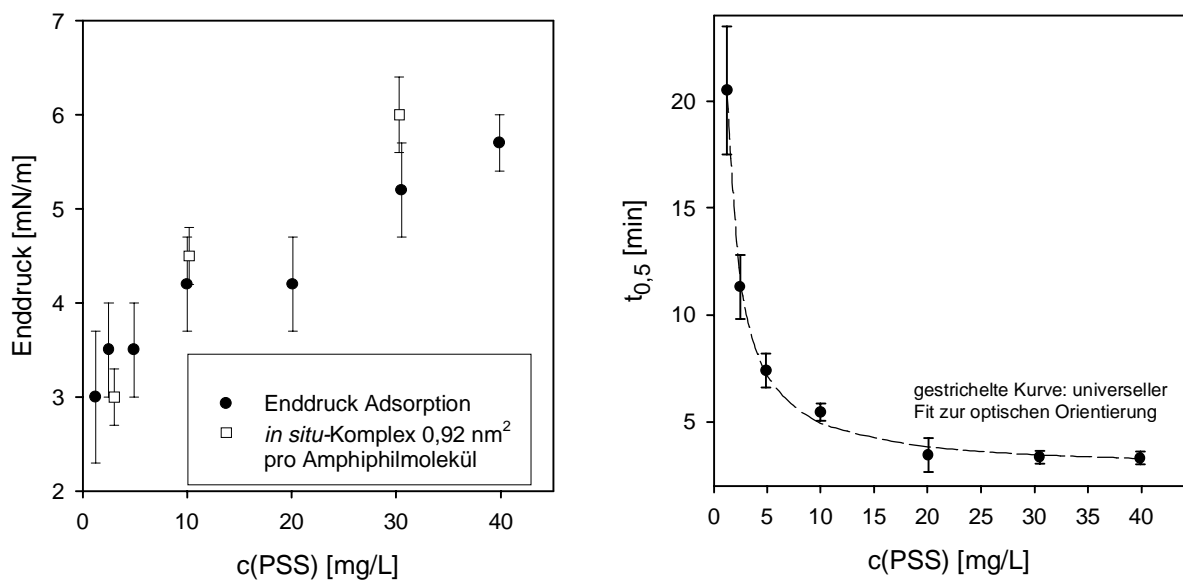


Abbildung 74: Adsorption von PSS an β -Monoschichten: Abhängigkeit zwischen Enddruck und Polyelektrolytkonzentration und Vergleich mit *in situ*-Komplexen (links); Änderung der Halbwertszeit $t_{0,5}$ mit der Polyelektrolytkonzentration (rechts)

Für die niedrigste untersuchte Polymerkonzentration (1,5 mg/L) ist im Bereich der „Sättigung“ eine deutliche Drift des Oberflächendrucks zu niedrigeren Werten zu beobachten (Abbildung 73). Diese Drift ist wahrscheinlich einem sehr langsamen Umordnungsprozess im gebildeten Komplex zuzuordnen.

Es lässt sich folglich feststellen, daß bei der Adsorption von PSS nicht nur die Geschwindigkeit der Oberflächendruckänderung, sondern auch der Kurvenverlauf von der Konzentration des Polymers abhängt. Ein interessanter Aspekt ergibt sich aus dem Vergleich der *in situ*-Komplexe mit den Adsorptionsexperimenten (Abbildung 74, links): Auch bei der Untersuchung der *in situ*-Komplexe findet man beim entsprechenden Flächenbedarf ein Absinken des Oberflächendrucks

mit abnehmender Polymerkonzentration in der Subphase. Dabei stimmen die ermittelten Werte in etwa mit den bei den jeweiligen Konzentrationen gefundenen Enddrücken überein. Es zeigt sich also, daß *in situ*-Komplex und Endzustand der Adsorption unter denselben Bedingungen vergleichbar sind. Möglicherweise hat die Polymerkonzentration einen Einfluß auf die Konformation des Polyelektrolyten oder die mögliche Anordnung bei der Anlagerung, was zu einem unterschiedlichen Verhalten führt.

Bei der Auftragung der Halbwertzeit $t_{0,5}$ gegen die Polymerkonzentration (Abbildung 74, S. 119) ergibt sich qualitativ derselbe Verlauf wie für die Adsorption von CMC an 2-Monoschichten (vgl. Abbildung 72, S. 118). Der Zusammenhang zwischen der Halbwertzeit $t_{0,5}$ und der Polymerkonzentration wird im nachfolgenden Abschnitt 7.2.2 genauer untersucht.

Es kann für die beiden untersuchten Polyelektrolyte festgestellt werden, daß sich der Oberflächendruck nach dem Transfer der Monoschicht spontan ändert. Die Geschwindigkeit dieser Änderung ist von der Konzentration der Polymere in der Subphase abhängig und wird mit abnehmender Polymerkonzentration langsamer. Damit sollte die Diffusion der Polymermoleküle zur Amphiphilmonoschicht, zumindest bei niedrigen Polymerkonzentrationen, die Geschwindigkeit der Oberflächendruckänderung bestimmen.

7.2.2 Überprüfung des Diffusionsregimes

Die Diffusion der Polymermoleküle aus einer Lösung zum Substrat ist ein limitierender Faktor für den zeitlichen Verlauf der Polymeradsorption (vgl. Abschnitt 3.2.3, S. 11). Die Diffusion von Molekülen an eine Wand kann theoretisch als eindimensionaler Fall des zweiten FICKSchen Gesetzes behandelt werden. Die Randbedingungen sind dabei, daß die Wand ($z = 0$) eine Senke für die Polymerkonzentration ist ($c = 0$) und daß zum Zeitpunkt $t = 0$ im Abstand z von der Wand eine Konzentration c_0 des Polymers in der Lösung herrscht /186/. Das zweite FICKSche Gesetz für den eindimensionalen Fall lautet:

$$\frac{\partial c(z, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(z, t)}{\partial z^2} \quad \text{Gleichung 17}$$

(2. FICKSches-Gesetz für den eindimensionalen Fall)

D ist dabei der Diffusionskoeffizient. Unter Berücksichtigung der Randbedingungen lautet die Lösung:

$$c(z, t) = c_0 \operatorname{erf}(z / 2\sqrt{Dt}) \quad \text{Gleichung 18}$$

Die Error-Funktion $\operatorname{erf}(a)$ ist definiert als:

$$\operatorname{erf}(a) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^a e^{-x^2} dx \quad \text{Gleichung 19}$$

Der Fluß j in Richtung einer Wand wird durch die Ableitung des Konzentrationsprofils am Ort $z = 0$ nach dem ersten FICKSchen-Gesetz beschrieben (nachfolgende Seite):

$$j(z = 0, t) = D \frac{\partial c(z = 0, t)}{\partial z} = \frac{Dc_0}{\sqrt{D\pi t}} \quad \text{Gleichung 20}$$

Die Integration des Flusses j nach der Zeit liefert den Ausdruck für die adsorbierte Menge $A(t)$ an der Wand als Funktion der Zeit /186/:

$$A(t) = (2 / \sqrt{\pi}) c_0 \sqrt{Dt} \quad \text{Gleichung 21}$$

Nach dieser Beziehung ist für eine bestimmte Polymerkonzentration die adsorbierte Menge proportional zu \sqrt{t} . Die Gültigkeit dieser Beziehung wurde für die Adsorption von ungeladenen Polymeren /186/ und von Polyelektrolyten an planare Substrate /7/ anhand von ellipsoidometrischen Messungen bestätigt.

Bei festen Substraten kann oberhalb eines bestimmten Bedeckungsgrades eine weitere Anlagerung nur noch dann erfolgen, wenn sich bereits adsorbierte Polymermoleküle umordnen oder das zur Oberfläche hin diffundierende Polymer durch die bereits angelagerte Polymer-schicht diffundiert /186/. Dieser Vorgang ist vergleichsweise langsam. Daher weicht die weitere Anlagerung in der Kinetik deutlich vom diffusionskontrollierten Anlagerungsprozeß zu Beginn der Adsorption ab. Aus diesem Grund kann zur Überprüfung eines Diffusionsregimes nur die Anfangsphase der Adsorption herangezogen werden.

Überprüfung des Diffusionsregimes für die Adsorption von CMC und PSS an 2-Monoschichten

Sollte die Änderung des Oberflächendrucks bei der Adsorption von CMC und PSS an 2-Monoschichten proportional zur Menge des angelagerten Polymers sein, so ist nach Gleichung 21 für einen diffusionskontrollierten Prozeß eine \sqrt{t} -Abhängigkeit zu erwarten. Anhand der Änderung des Oberflächendrucks können strenggenommen keine direkten Rückschlüsse auf die adsorbierte Polymermenge gezogen werden (vgl. Abschnitt 7.2, S. 114). Um den zeitlichen Verlauf des Anlagerungsvorgangs dennoch anhand von Gleichung 21 bewerten zu können, müssen folgende Annahmen gemacht werden:

- Die (noch nicht genauer definierten) Umordnungsvorgänge, die zur Oberflächendruckänderung führen, laufen wesentlich schneller ab als die Diffusion der Polymermoleküle zur Amphiphilmonoschicht. In diesem Fall hängt die Änderung des Oberflächendrucks direkt mit der Menge des angelagerten Polymers zusammen. Diese Annahme sollte zumindest für niedrige Polymerkonzentrationen gültig sein.
- Weiterhin soll angenommen werden, daß sich der Polyelektrolyt aus sehr verdünnten Lösungen bei niedrigen Ionenkonzentrationen überwiegend „flach“ an die Grenzfläche anlagern wird (vgl. hierzu Abschnitt 3.2.2, S. 9). Platzwechselforgänge der Teilchen in der Monoschicht sind möglich, so daß die Stöchiometrie im Endzustand als näherungsweise ausgeglichen gelten kann. Somit tragen alle Segmente des angelagerten Polymermoleküls zur Änderung des Oberflächendrucks bei.
- Die Oberflächendruckänderung sei in der Anfangsphase der Adsorption proportional zur angelagerten Polymermenge.

Eine einfache Möglichkeit zur Überprüfung der Gültigkeit von Gleichung 21 (S. 121) stellt die Auftragung der Oberflächendruckänderung $\Delta\Pi$ gegen \sqrt{t} dar [7]. Diese Auftragung ist in Abbildung 75 für die Adsorption von CMC an 2-Monoschichten dargestellt. In der Transferphase, in der die Kontaktfläche zwischen der Polyelektrolytsubphase und der Monoschicht kontinuierlich erhöht wird, weichen die $\Delta\Pi$ - \sqrt{t} -Kurven deutlich vom erwarteten Verlauf ab. Erst gegen Ende der Transferphase nimmt der Oberflächendruck wie erwartet linear mit \sqrt{t} zu. Dieser lineare Bereich der Kurve endet oberhalb eines bestimmten Werts von $\Delta\Pi$. Dies kann ein Hinweis auf das Erreichen einer kritischen Belegungsichte sein, oberhalb derer die Diffusion nicht mehr allein geschwindigkeitsbestimmend ist.

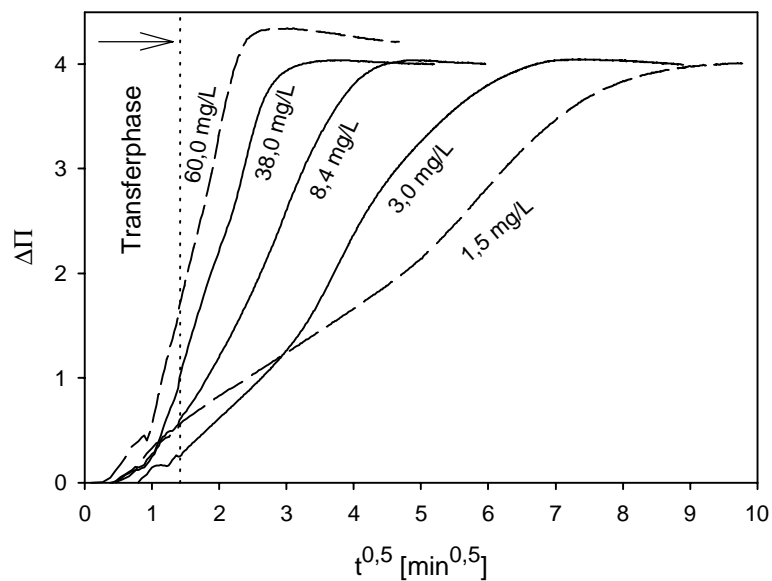


Abbildung 75: Adsorption von CMC an 2-Monoschichten bei unterschiedlichen Polymerkonzentrationen - Oberflächendruckänderung $\Delta\Pi$ als Funktion von \sqrt{t} , Auftragung nach Gleichung 21 (vgl. hierzu auch Abbildung 71, S. 117)

Diese erste Auswertung spricht folglich für das Vorliegen einer diffusionskontrollierten Oberflächendruckänderung. Für eine Bewertung der Adsorptionskinetik ist die alleinige Betrachtung des Verlaufs der Adsorptionskurven jedoch nicht ausreichend. Die Abweichungen vom erwarteten Kurvenverlauf im Bereich der Transferphase erschweren eine weitergehende Auswertung der Kurven. Die Annahme, daß die Oberflächendruckänderung unmittelbar proportional zur angelagerten Polymermenge ist, ist möglicherweise nicht zulässig (vgl. hierzu auch nachfolgenden Abschnitt). Zur weitergehenden Bewertung der ablaufenden Prozesse erscheint es daher günstiger, die Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächendruckänderung anhand eines definierten Punktes in jeder Kurve zu untersuchen, an dem der Oberflächendruck vergleichbar ist. An diesem Punkt sollte auch die jeweils angelagerte Polymermenge ähnlich sein. Einen solchen Bezugspunkt stellt zum Beispiel der Punkt der halbmaximalen Oberflächendruckänderung ($t = t_{0,5}$) dar (vgl. Abbildung 72, S. 118, und Abbildung 74, S. 119). Zur Auswertung der Halbwertszeiten nach Gleichung 21 (S. 121) werden die obigen Annahmen wie folgt erweitert:

- Die Proportionalität der Oberflächendrucks zur adsorbierten Polymermenge (s.o.) ist nicht unbedingt zwingend, wenn man als Bezugspunkt den Punkt der halbmaximalen Oberflächen-druckänderung ($\Delta\Pi/\Delta\Pi_{\max} = 0,5$; $t = t_{0,5}$) betrachtet. An diesem Punkt sei für alle Polymerkonzentrationen die adsorbierte Polymermenge gleich.
- Die Anlagerung ist mindestens bis zur Zeit $t = t_{0,5}$ diffusionskontrolliert.

Aus Gleichung 21 ergibt sich die Abhängigkeit der Halbwertzeit $t_{0,5}$ von der Polymerkonzentration zu:

$$t_{0,5} = \left(\frac{A(t_{0,5})^2 \pi}{4D} \right) c_0^{-2} \quad \text{Gleichung 22}$$

Die Halbwertzeit sollte somit proportional zu c_0^{-2} sein. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß der Diffusionskoeffizient D bei Polyelektrolyten stark von der Polymerkonzentration c_0 abhängt /7,187/ und mit steigender Polymerkonzentration abnimmt. Allgemein gilt für verdünnte Lösungen der Zusammenhang /188/:

$$D \sim c_0^h \quad \text{Gleichung 23}$$

Dabei liegt der Wert des Exponenten h abhängig vom untersuchten Polyelektrolyten und dem Molekulargewicht zwischen -0,1 und -1,0 /7/ Durch Substitution des Diffusionskoeffizienten in Gleichung 22 durch Gleichung 23 ergibt sich für die Konzentrationsabhängigkeit der Halbwertzeit:

$$t_{0,5} \sim c_0^{-2-h} \quad \text{Gleichung 24}$$

Trägt man $t_{0,5}$ gegen die Polymerkonzentration doppeltlogarithmisch auf, so ist nach Gleichung 24 ein linearer Zusammenhang zu erwarten. Dabei sollte die Steigung der Geraden im Bereich zwischen -1 und -2 liegen. Tatsächlich findet man bei der entsprechenden Auftragung für das System 2 / CMC eine Gerade, die eine Steigung von -0,58 besitzt (s. Abbildung 76, S. 124, links). Damit liegt der Exponent h für die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten (Gleichung 22) bei ca. -1,4. Dieser Wert liegt damit vom Betrag her deutlich über den Literaturwerten für andere Polyelektrolyte. Bislang wurde für CMC noch kein Exponent h bestimmt. Diese Abweichung kann daher möglicherweise auf das spezielle Verhalten dieses Polyelektrolyten zurückgeführt werden.

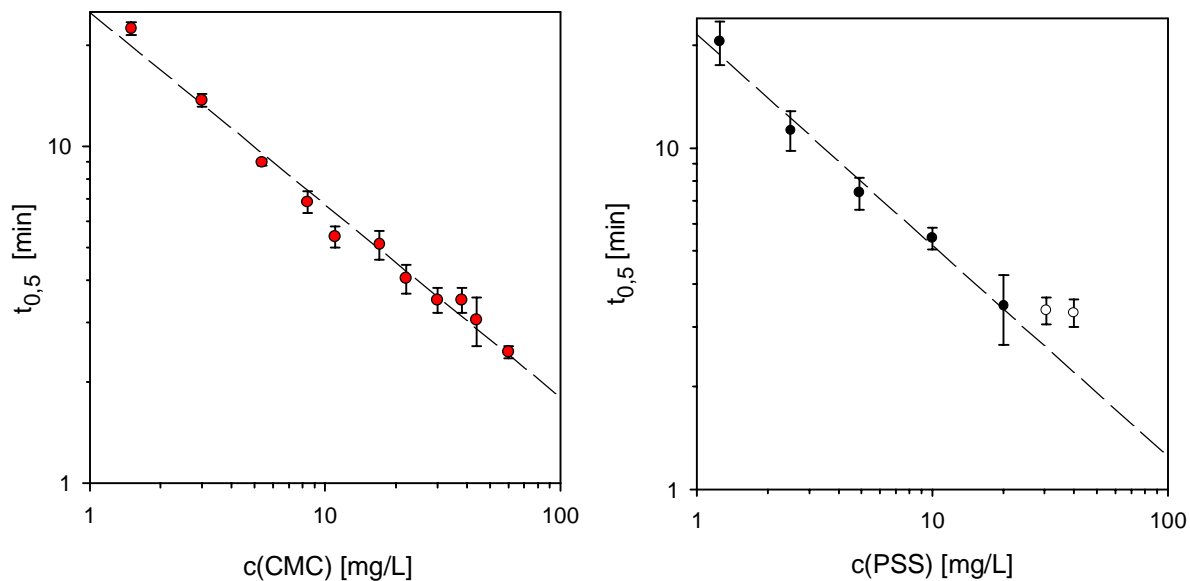


Abbildung 76: Auftragung der Halbwertzeiten $t_{0,5}$ gegen die Polymerkonzentration in der Subphase nach Gleichung 24 für die Adsorption von CMC (links) und PSS (rechts) an 2-Monoschichten (die Wertepaare für die beiden höchsten PSS-Konzentrationen (o) wurden bei der linearen Regression nicht berücksichtigt)

Für das System 2 / PSS findet man bei der doppeltlogarithmischen Auftragung von $t_{0,5}$ gegen die Polymerkonzentration ebenfalls einen linearen Zusammenhang. Die Steigung der Geraden entspricht dabei mit $-0,62$ etwa derjenigen, die für das System 2 / CMC gefunden wurde⁴⁰. Der Exponent h in Gleichung 23 besitzt damit wiederum einen Wert von ca. $-1,4$. SEDLAK et al. fanden für Poly(styrolsulfonat) in wässrigen Lösungen (M_w 100000 g/mol; c_0 zwischen 0,01 g/L und 45 g/L) für den Exponenten h einen Wert von $-0,34$ /188/. Der hier gefundene Wert für h weicht folglich deutlich vom Literaturwert für die Diffusion in Lösung ab. Möglicherweise kann dieser Unterschied darauf zurückgeführt werden, daß mit der Diffusion in Lösung und der Diffusion an eine geladene Wand zwei unterschiedliche Prozesse verglichen werden. So fanden z.B. auch WALTER et al. für die Adsorption eines Polyampholyten an ein negativ geladenes Substrat einen Wert h von -1 , der im Betrag deutlich höher liegt als für zahlreiche untersuchte Polyelektrolyte in Lösung /7/. Eine abschließende Bewertung kann an dieser Stelle nicht erfolgen.

Es bleibt festzuhalten, daß die Geschwindigkeit der Oberflächendruckänderung für die Systeme 2 / CMC und 2 / PSS von der Polyelektrolytkonzentration abhängt. Aus der definierten Abhängigkeit zwischen der Halbwertzeit der Oberflächendruckänderung und der Polymerkonzentration läßt sich auf einen diffusionskontrollierten Prozeß schließen. Nach Gleichung 21 (S. 121) ist prinzipiell eine Berechnung des Diffusionskoeffizienten möglich, wenn die Menge

⁴⁰ Die Wertepaare für die beiden höchsten gewählten PSS-Konzentrationen weichen deutlich von einer linearen Abhängigkeit ab. Die Abweichungen für diese Konzentrationen können auf einen Einfluß der Transferphase zurückgeführt werden. Während des Transferprozesses erfolgt beim System 2 / PSS ein leichtes Ansteigen des Oberflächendrucks (vgl. Abbildung 73, S. 119). Das Abfallen des Oberflächendrucks erfolgt erst gegen Ende der Transferphase, so daß eine Verzögerung der Druckänderung vorliegt. Daher sind die Halbwertzeiten für die drei höchsten Konzentrationen fast identisch.

des adsorbierten Polymers bekannt ist /7/. Da jedoch der genaue Zusammenhang zwischen dem Oberflächendruck und der adsorbierten Polymermenge nicht bekannt ist, soll hier keine Berechnung der Diffusionskoeffizienten erfolgen.

7.2.3 Adsorption von kettensteifen Polyelektrolyten an $\underline{2}$ -Monoschichten

Die zeitliche Verfolgung der Oberflächendruckänderung ist prinzipiell zur Untersuchung der Adsorption der flexibelkettigen Polyelektrolyte CMC und PSS anwendbar. Bei der Adsorption kettensteifer Polyelektrolyte an $\underline{2}$ -Monoschichten ist ein Verhalten zu erwarten, daß sich von dem flexibelkettigen Polymere unterscheiden sollte. Anders als bei flexibelkettigen Polyelektrolyten kann bei der Anlagerung kettensteifer Polymere keine Änderung der Konformation erfolgen. Zudem erfordert eine dichte Belegung an der Luft/Wasser-Grenze eine parallele Anordnung der stäbchenförmigen Polymerketten (vgl. MATSUYAMA et al. /26/). Insbesondere unter diesem Aspekt sollte sich das Verhalten stäbchenförmiger Polymere von demjenigen flexibelkettigen Polymere unterscheiden, da zur Erlangung einer solchen Anordnung Umordnungsprozesse erfolgen müssen.

Um diese Annahme zu prüfen, wurde die Adsorption der kettensteifen Polyelektrolyte PPPS ($P_n = 5, 36, 54$) und PPPX ($P_n = 13$) an $\underline{2}$ -Monoschichten untersucht. Als Anhaltspunkt für die zu erwartende Änderung des Oberflächendrucks dient wiederum der Vergleich der Isothermen für die reine $\underline{2}$ -Monoschicht mit den jeweiligen *in situ*-Komplexen (Abbildung 77). Bei einem Startdruck von 10 mN/m ist für alle Polymere eine deutliche Zunahme des Oberflächendrucks auf Werte von 25 (PPPS(36) und PPPS(54)) bis 36 mN/m (PPPS(5)) zu erwarten.

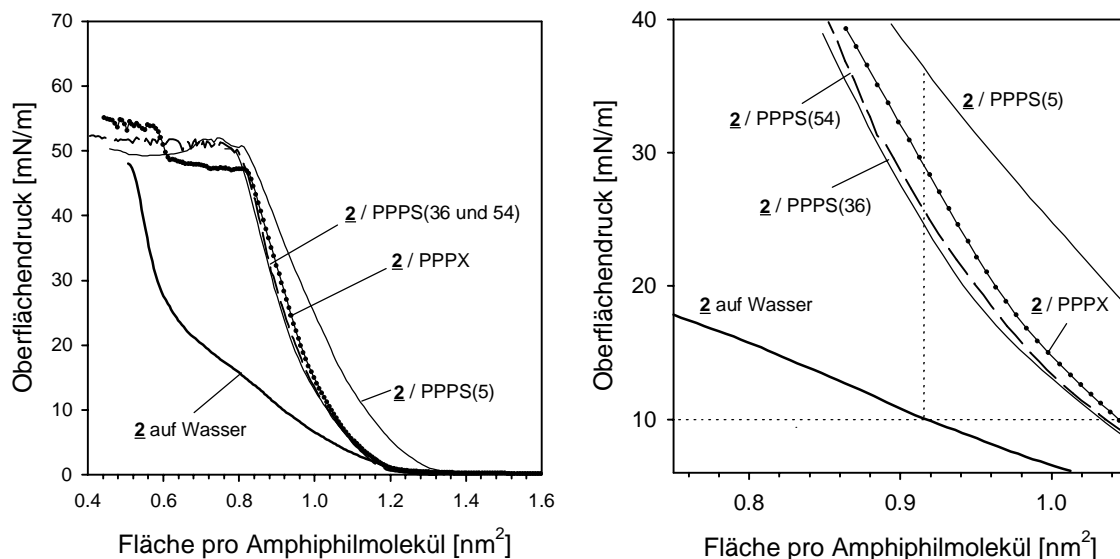


Abbildung 77: Vergleich der Isothermen für $\underline{2}$ auf reinem Wasser, auf PPPS-Subphase und auf PPPX-Subphase (links); vergrößerter Ausschnitt der Isothermen (rechts) (Konzentration des Polyelektrolyten $5 \cdot 10^{-5}$ mol/L bzgl. der ionischen Gruppen)

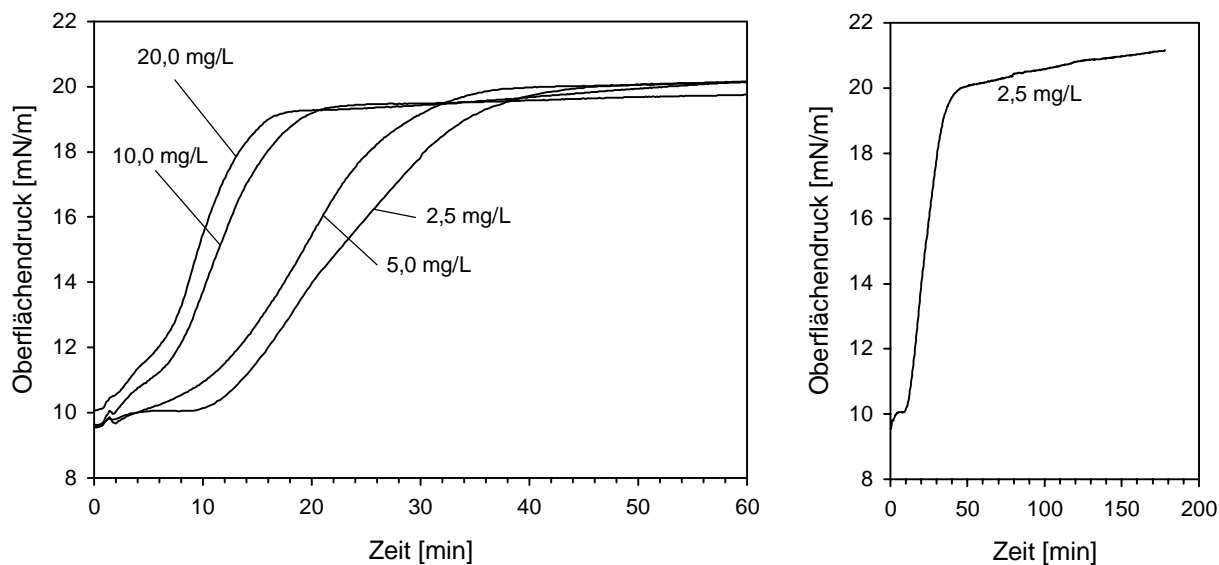


Abbildung 78: Oberflächendruck-Zeit-Kurven für die Adsorption von PPPS(36) an 2-Monolagen für unterschiedliche Polymerkonzentrationen (Startdruck 10 mN/m); Langzeituntersuchung für eine PPPS(36)-Konzentration von 2,5 mg/L (rechts)

Abbildung 78 zeigt Oberflächendruck-Zeit-Kurven für die Adsorption von PPPS(36) für vier Polymerkonzentrationen im Bereich von 2,5 bis 20,0 mg/L (10^{-5} bis $8 \cdot 10^{-5}$ mol/L). Die PPPS(36)-Adsorptionskurven besitzen im Gegensatz zu den Adsorptionskurven für CMC und PSS eine sigmoidale Form. Damit weicht der Kurvenverlauf deutlich von dem für einen diffusionskontrollierten Prozeß erwarteten Verlauf ab. Der zeitliche Verlauf der Oberflächendruckänderung läßt sich in drei Phasen einteilen: In der ersten Phase ändert sich der Oberflächendruck wenig. Die Dauer dieser Induktionsphase übersteigt die für den Transferprozeß benötigte Zeit und nimmt mit abnehmender Konzentration zu. Nach der Induktionsphase erfolgt ein abrupter Anstieg des Oberflächendrucks. Der Oberflächendruck erreicht dann einen „Sättigungswert“ und es findet nur noch eine sehr langsame Druckänderung statt. Die Steigung der Adsorptionskurve unmittelbar nach der Induktionsphase nimmt mit abnehmender Konzentration leicht ab. Der Sättigungsdruck liegt für die Einzelmessungen zwischen 19 und 21 mN/m, damit deutlich unter dem anhand der Schub-Flächen-Isothermen erwarteten Wert. Die Langzeituntersuchung in Abbildung 78 zeigt jedoch, daß der Oberflächendruck auch noch einige Stunden nach Erreichen der Sättigung langsam ansteigt und möglicherweise gegen den zu erwartenden Oberflächendruck von 25 mN/m strebt.

Der sigmoidale, durch eine Induktionsphase gekennzeichnete Verlauf der Oberflächendruck-Zeit-Kurve wird auch für die Adsorption von PPPS(5) und PPPS(54) gefunden (Abbildung 79, S. 127). Auch für diese Polymere wird die Induktionsphase mit abnehmender Konzentration länger. Für das oligomere PPPS(5) findet man jedoch im Vergleich zu PPPS(36) bei vergleichbaren Polymerkonzentrationen eine deutlich verkürzte Induktionsphase. Der für das niedermolekulare PPPS(5) gefundene Sättigungsdruck liegt wie bei PPPS(36) zwischen 19 und 22 mN/m, obwohl nach der Betrachtung der Schub-Flächen-Isothermen ein weitaus höherer Endwert als für PPPS(36) zu erwarten war. Für das hochmolekulare PPPS(54) ist der

sigmoidale Kurvenverlauf sehr ausgeprägt. Der Sättigungsdruck liegt mit 21-24 mN/m etwas höher als für die Polymere mit niedrigerem Polymerisationsgrad. Beim Vergleich der unterschiedlichen PPPS-Polymere läßt sich folglich feststellen, daß jeweils Induktionsphasen auftreten, die bei vergleichbaren Polymerkonzentrationen mit zunehmendem Polymerisationsgrad länger andauern. Dieser Unterschied läßt sich darauf zurückführen, daß mit zunehmenden Polymerisationsgrad die Diffusion der Polymermoleküle zur Amphiphilmonoschicht langsamer wird, aber möglicherweise auch die Umordnungsprozesse, die zur Oberflächendruckänderung führen, langsamer erfolgen können.

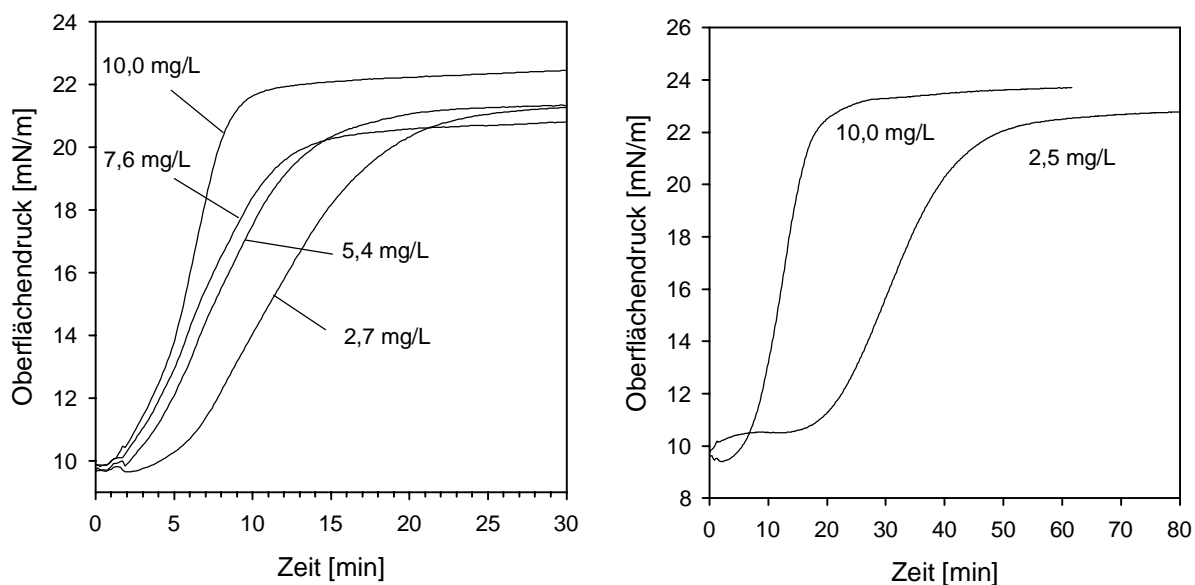


Abbildung 79: Oberflächendruck-Zeit-Kurven für die Adsorption von PPPS(5) (links) und PPPS(54) (rechts) für unterschiedliche Konzentrationen (Startdruck 10 mN/m)

Wie für die PPPS-Polymere kann man auch bei der Adsorption von PPPX an 2-Monoschichten eine konzentrationsabhängige Induktionsphase beobachten. Während sich der „Sättigungsdruck“ für die PPPS-Polymere mit der Polymerkonzentration im untersuchten Bereich nicht ändert, nimmt dieser Wert bei PPPX mit sinkender Polymerkonzentration deutlich ab (Abbildung 80, S. 128). Die ermittelten Schwankungen im Sättigungsdruck liegen dabei im Bereich von $\pm 1,5$ mN/m. Der Oberflächendruck erreicht auch bei der höchsten untersuchten Polymerkonzentration von 15,0 mg/L den theoretisch zu erwartenden Wert von ca. 30 mN/m im beobachteten Zeitraum nicht, jedoch nimmt der Oberflächendruck auch noch nach einigen Stunden kontinuierlich zu (Abbildung 80, S. 128). Dieser Effekt ist deutlich stärker ausgeprägt als bei den anderen PPPS-Polymeren. Im Gegensatz zu den PPPS-Polymeren ist PPPX mit Alkylresten substituiert. Bei der Diskussion des Monoschichtverhaltens des 2 / PPPX-Komplexes wurde angenommen, daß die Alkylreste am Polymer zum Platzbedarf des Komplexes beitragen. Man kann sich daher vorstellen, daß die Alkylreste des PPPX in einem sekundären Schritt nach der eigentlichen Anlagerung zwischen die Amphiphilreste in der Amphiphilmonoschicht eingelagert werden. Dieser Prozeß kann möglicherweise zu der beobachteten langsamen Erhöhung des Oberflächendrucks führen.

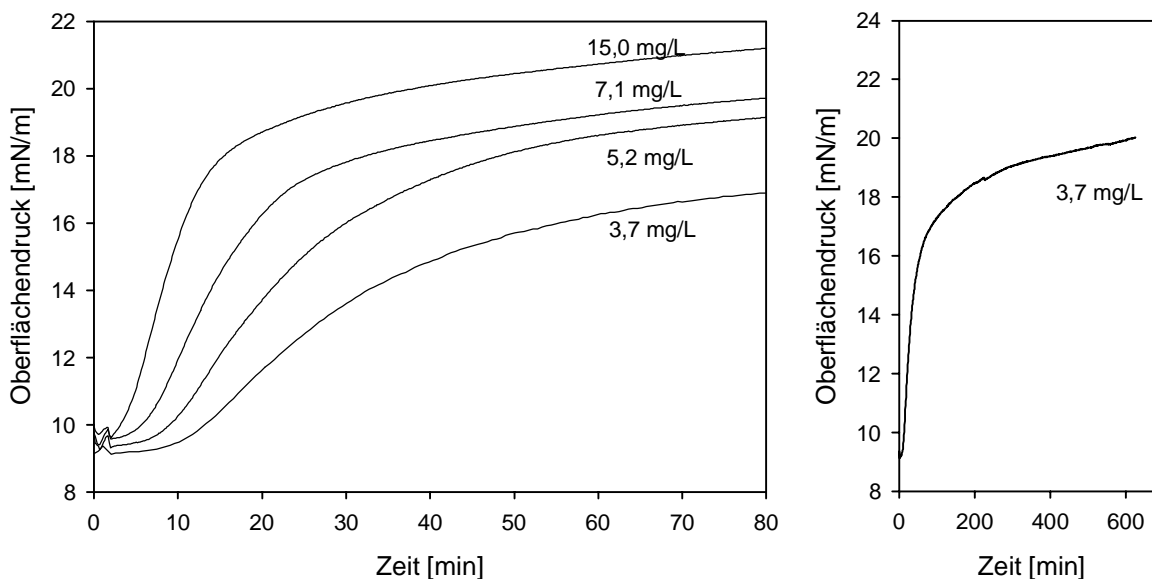


Abbildung 80: Oberflächendruck-Zeit-Kurven für die Adsorption von PPPX an 2-Monoschichten bei unterschiedlichen Polymerkonzentrationen (links); Langzeituntersuchung für eine Polymerkonzentration von 3,7 mg/L (rechts)

Für alle untersuchten anionischen Poly(p-phenylen)-Polyelektrolyte ist festzuhalten, daß sich der Verlauf der Oberflächendruck-Zeit-Kurven für diese Polymere deutlich von den oben beschriebenen Adsorptionskurven für PSS und CMC unterscheidet. Man findet eine konzentrationsabhängige Induktionsphase. Für einen diffusionskontrollierten Prozeß ist dagegen eine spontane Oberflächendruckänderung zu erwarten. Die gefundene Induktionsphase für die Anlagerung der kettensteifen Polyelektrolyte ist folglich nicht mit einem rein diffusionskontrollierten Prozeß vereinbar.

7.2.4 Ansätze zur Beschreibung der Oberflächendruckänderung

Bei der zeitlichen Verfolgung der Oberflächendruckänderung wird nicht direkt die Menge des angelagerten Polymers erfaßt, sondern vielmehr eine Reorganisation der Monoschicht, die unmittelbar nach der eigentlichen Polymeranlagerung erfolgt. Diese Reorganisation ist notwendig, weil sich die Strukturen für die reine Amphiphilmonoschicht auf Wasser und für die Komplexmonoschicht unterscheiden. Bei der Herstellung des *in situ*-Komplexes, d.h. beim Spreiten des Amphiphils auf einer Polyelektrolytlösung, liegen für die Komplexbildung ausreichend Freiheiten vor. Erst bei Kompression der Monoschicht wird eine dichte Packung erzeugt. Dagegen müssen bei der Adsorption eines Polymermoleküls an eine zuvor komprimierte Monoschicht zum Erreichen einer dichten zweidimensionalen Packung des angelagerten Polymers Platzwechselforgänge erfolgen. Man kann sich dabei vorstellen, daß die nicht-komplexierten Amphiphilmoleküle aus dem komplexierten Bereich diffundieren und somit die zweidimensional dichte Packung der Komplexe ermöglichen. Zugleich werden dadurch neue, freie Bereiche für die Polymeranlagerung geschaffen.

Zweidimensionale Kristallisation - Ein Modell für die Adsorption kettensteifer Polyelektrolyte

Der gefundene sigmoidale Verlauf der Adsorptionskurven für die Anlagerung der anionischen Poly(p-phenylene) weicht deutlich von dem für eine rein diffusionskontrollierte Anlagerung zu erwartenden Verlauf ab. Für den Fall der Adsorption kettensteifer Polymere an eine Amphiphilmonoschicht liegt der Gedanke nahe, daß die Polymerketten eine parallele Anordnung einnehmen müssen, um eine dichte Packung zu bilden. Diese Überlegung wird durch Modellrechnungen zur Adsorption von stäbchenförmigen Molekülen an feste Oberflächen von MATSUYAMA et al. gestützt [26,189]: Oberhalb einer bestimmten Polymerkonzentration kommt es bei starker Wechselwirkung zwischen Wand und Polymer zu einer anisotropen Anordnung der Polymerketten, die als eine zweidimensional-nematische Phase aufgefaßt werden kann. Im Falle einer Amphiphilmonoschicht als Modelloberfläche läßt sich die Bildung solcher nematischen Bereiche durch Platzwechselforgänge auch bei niedrigen Polymerkonzentrationen an der Grenzfläche erreichen. Die Bildung dieser Bereiche kann als eine Art Kristallisation in der Grenzfläche aufgefaßt werden.

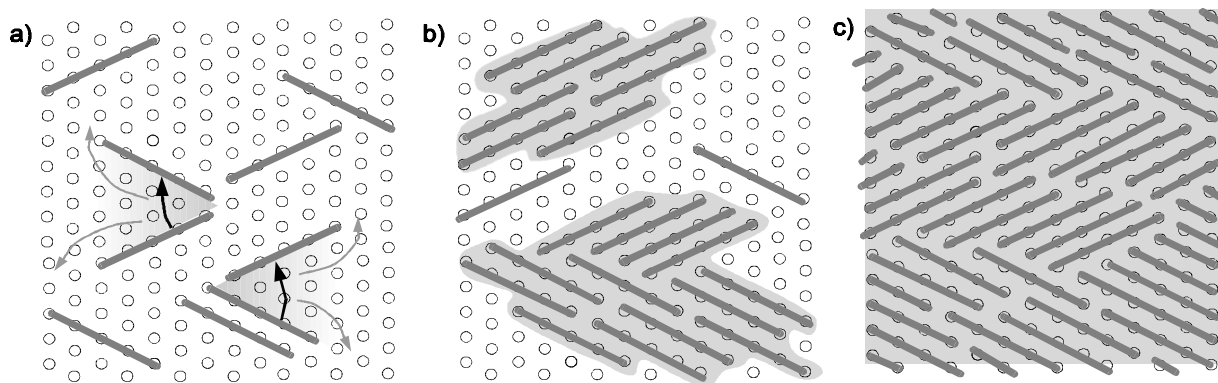


Abbildung 81: Modell zur Umordnung stäbchenförmiger Polyelektrolyte angelagert an eine Amphiphilmonoschicht: a) niedrige Belegungsichte, isotrope Verteilung einzelner Moleküle, b) Ausbildung separierter, zweidimensional-nematischer (kristalliner) Bereiche, c) idealer Endzustand des Adsorptions- und Umordnungsvorgangs mit 100% Belegung (Amphiphilpositionen als leere Kreise symbolisiert)

Eine Vorstellung von den Vorgängen bei der Anlagerung von PPS gibt Abbildung 81. Zunächst lagern sich einzelne Polymerketten parallel zur Grenzfläche an. Die Orientierung der Polymerketten in der Grenzfläche ist dabei zunächst isotrop. Einzelne angelagerte Polymermoleküle ändern die Eigenschaften der Monoschicht nicht. Durch Platzwechselforgänge bilden die Polymerketten oberhalb einer bestimmten Belegung Aggregate aus, in denen die Polymerketten parallel zueinander angeordnet sind. Die Eigenschaften dieser Aggregate unterscheiden sich von der reinen Monoschicht. Es kommt zur Ausbildung separierter Phasen, in denen die reine Amphiphilmonoschicht mit vereinzelt angelagerten Polymermolekülen und zweidimensional-nematische Bereiche nebeneinander vorliegen. Eine weitere Anlagerung führt dann zum Wachstum dieser Bereiche in der Art eines zweidimensionalen Kristallwachstums. Der ideale Endzustand entspricht einem stöchiometrischen Komplex mit dicht gepackter Anordnung

der Polymerketten, wie er auch durch *in situ*-Komplexbildung und anschließende Kompression der Monoschicht erhalten werden kann.

Ein Kristallisationsprozeß ist durch eine Induktionsphase gekennzeichnet, in der zunächst Keime gebildet werden. Die Geschwindigkeit der Kristallisation nimmt zu Beginn stark zu, sinkt dann wieder ab und die Kristallisation nähert sich einem Gleichgewicht, in dem die Kristalle nicht mehr weiter wachsen. Die Umsatz-Zeit-Kurve der Kristallisation besitzt daher einen S-förmigen Verlauf, wie auch die Oberflächendruck-Zeit-Kurve für die Adsorption von PPPS an 2-Monoschichten. Damit ist ein erster Ansatz zur Beschreibung der Prozesse im Verlauf der PPPS-Adsorption gefunden. Die Kinetik des Wachstums polymerer Kristalle läßt sich durch die AVRAMI-Gleichung beschreiben (hier ausgedrückt über den Umsatz U der Schmelze) /190,191/:

$$U = 1 - \exp(-kt^n) \quad \text{Gleichung 25}$$

Dabei ist k die Geschwindigkeitskonstante und n der AVRAMI-Exponent, der idealerweise ganzzahlig ist. Der AVRAMI-Exponent ist die Summe aus der Ordnung der Wachstumsreaktion und der Anzahl der Dimensionen, in denen das Wachstum stattfindet, und gibt Auskunft über die geometrische Form des Wachstums.

Im Falle einer monomolekularen Schicht parallel zur Grenzfläche angelagerter, stäbchenförmiger Moleküle sollte ein Wachstum nur in zwei Dimensionen erfolgen, analog zum Wachstum scheibenförmiger Kristallite. Für den Grenzfall eines zweidimensionalen Wachstums und einen Wachstumsprozeß erster Ordnung ist der AVRAMI-Exponent $n = 3$ ($= 2 + 1$). Bestimmt die Diffusion der Teilchen die Wachstumsgeschwindigkeit (beispielsweise bei der Kristallisation aus Lösungen), so findet man für den zweidimensionalen Fall $n = 2$. In der Realität wird der AVRAMI-Exponent für den Fall einer Kristallisation in zwei Dimensionen zwischen zwei und drei liegen /190/.

Liegt ein Kristallisationsprozeß vor, so kann man nach der AVRAMI-Gleichung (Gleichung 25) bei der Auftragung von $\ln(-\ln(1-U))$ gegen $\ln(t)$ eine Gerade erhalten, deren Steigung der AVRAMI-Exponent n und deren Achsenabschnitt $\ln(k)$ ist /192/. Zur Auswertung der Adsorptionskurven für das System 2/ PPPS wurde $\Delta\Pi/\Delta\Pi_{\max}$ als Maß für den Umsatz der Amphiphilmonoschicht verwendet (anstelle von U in Gleichung 25). Eine exemplarische Auswertung für die Adsorption von PPPS(36) (10,0 mg/L) an 2-Monoschichten ist in Abbildung 82 (S. 131) dargestellt. Abgesehen von gewissen Abweichungen in der Start- und Endphase der Adsorption wird wie erwartet ein linearer Zusammenhang gefunden. Die Abweichungen in der Start- und Endphase sind auf den Transfervorgang bzw. auf das Erreichen einer Sättigungsbelegung zurückzuführen. In Tabelle 15 (S. 131) sind die ermittelten Werte für n und $\ln(k)$ für die Adsorption von PPPS bei unterschiedlichen Polymerkonzentrationen zusammengestellt. Wie in Abbildung 82 (S. 131) für die Adsorption von PPPS(36) an 2-Monoschichten gezeigt ist, stimmen die nach der AVRAMI-Gleichung berechneten Kurven gut mit den auf den Startdruck 0 und Enddruck 1 normierten Adsorptionskurven (aus Abbildung 78, S. 126) überein.

Die gefundenen Werte für den AVRAMI-Exponenten liegen in dem für einen zweidimensionalen Kristallisationsprozeß erwarteten Bereich zwischen 2 und 3. Während die Geschwindigkeits-

konstante k mit abnehmender Polyelektrolytkonzentration in der Subphase stark abnimmt, ist der gefundene Exponent n wenig von der Polyelektrolytkonzentration abhängig. Die beobachtete Oberflächendruckänderung bei der Adsorption von PPPS an 2-Monoschichten läßt sich somit sehr gut über eine Kristallisationskinetik in zwei Dimensionen beschreiben.

Tabelle 15: AVRAMI-Exponent n und Geschwindigkeitskonstante k für die Adsorption von PPPS(5) und PPPS(36) an 2-Monoschichten bei unterschiedlichen Polymerkonzentrationen in der Subphase

PPPS(5)			PPPS(36)		
c(Polymer) [mg/L]	n ^{a)}	ln(k [min ⁻¹]) a)	c(Polymer) [mg/L]	n ^{a)}	ln(k [min ⁻¹]) a)
2,7	2,9±0,3	-7,7±0,8	2,5	2,8±0,3	-9,3±0,8
5,4	2,3±0,3	-5,0±0,5	5,0	2,7±0,4	-8,3±0,8
7,6	2,3±0,3	-4,8±0,4	10,0	2,6±0,3	-6,6±0,4
10,0	2,6±0,3	-4,9±0,7	20,0	2,2±0,3	-5,2±0,6

a) Die angegebenen Fehlergrenzen für n und $\ln(k)$ sind die mittleren Abweichungen innerhalb einer Kurvenschar

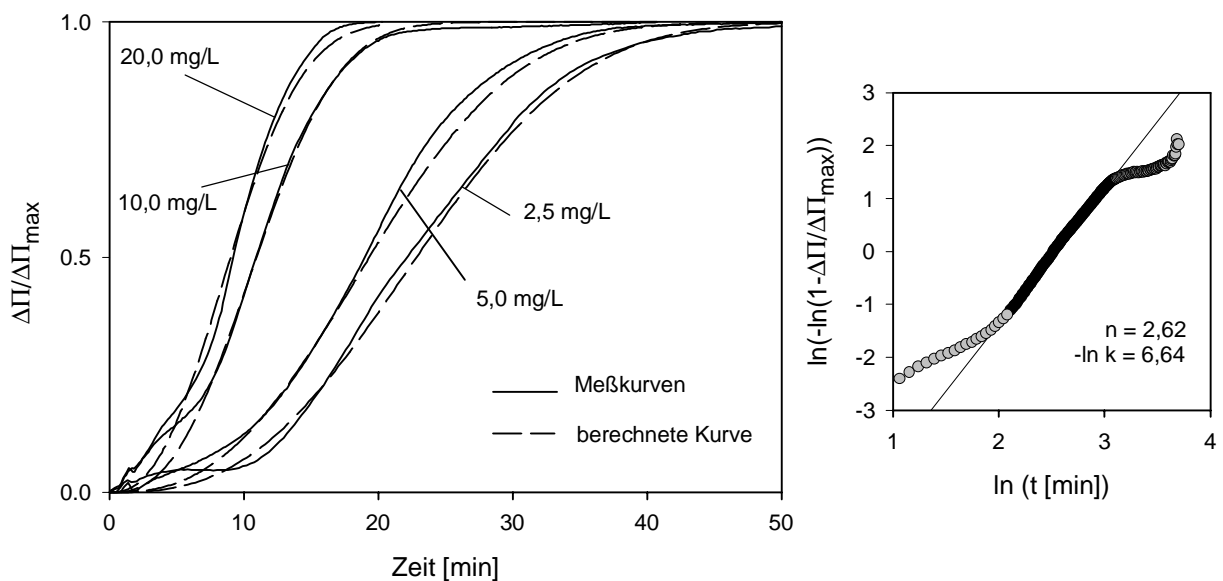


Abbildung 82: Vergleich der normierten Adsorptionskurven für das System 2 / PPPS(36) mit den berechneten AVRAMI-Kurven (links); die verwendeten Parameter n und k wurden durch lineare Regression der Auftragung $\ln(-\ln(1-\Delta\Pi/\Delta\Pi_{\max}))$ gegen $\ln(t)$ nach Gleichung 25 bestimmt wie rechts exemplarisch für die Konzentration 10,0 mg/L gezeigt

Die Anwendung des Kristallisationsmodells auf die Adsorption der Polymere PSS und CMC ist nicht möglich, da sich der Verlauf der Kurven für die flexibelkettigen Polymere deutlich von den PPPS-Polymeren unterscheidet. (Für die Oberflächendruckänderung bei der Adsorption von PSS und CMC an 2-Monoschichten wird keine Induktionsphase gefunden.) Es ist anzunehmen, daß die strukturellen Änderungen, die zur Oberflächendruckänderung führen, unmittelbar mit der Anlagerung und weitaus weniger kooperativ erfolgen als bei den kettensteifen Polymeren.

Allerdings zeigt die Adsorptionskurve für PSS in den niedrigsten untersuchten Konzentrationen ebenfalls einen leicht sigmoidalen Verlauf (vgl. Abbildung 73, S. 119), so daß noch keine abschließende Beurteilung erfolgen kann. Im Rahmen einer Diplomarbeit wurde in ersten Untersuchungen zur Adsorption linearer und verzweigter Poly(acrylsäure) an 2-Monoschichten ebenfalls ein sigmoidaler Verlauf der Oberflächendruck-Zeit-Kurve mit einer in diesem Fall sogar ausgeprägten Induktionsphase gefunden [193]. Da es sich um flexibelkettige bzw. sternförmige Polymere handelt, erscheint ein Kristallisationsmodell zur Beschreibung der Vorgänge bei diesen Polymeren nicht so naheliegend wie bei den kettensteifen Polymeren. Es ist auch aus diesem Grund nach einem stark erweiterten Modell zu suchen, daß ganz allgemein die Prozesse beschreiben kann, die zur Änderung des Oberflächendrucks bei der Polymeranlagerung führen.

Weitere Ansätze zur Beschreibung der Oberflächendruckänderung

Die Kristallisation ist der Spezialfall einer Phasenseparation. Es bilden sich Kristallite aus, die sich zunächst nicht berühren. Da sich die Phasengrenze des wachsenden Kristalls mit der Zeit mehr und mehr vergrößert, findet man kein lineares, sondern ein exponentielles Wachstum der Kristalle bis sie einander berühren. Der Kristallisationsansatz zur Beschreibung der Anlagerung kettensteifer Polymere bietet zwei wichtige Ansatzpunkte: Der eine Aspekt ist die Ausbildung einer bestimmten Ordnung und läßt sich besonders für kettensteife Polymere gut nachvollziehen. Der andere Aspekt ist die Aufteilung der Monoschicht in separierte Bereiche mit unterschiedlichen Monoschichteigenschaften (Phasenseparation). Gerade der letztgenannte Punkt, der auf die intermolekulare Wechselwirkung und Homogenität der Monoschicht abzielt, erscheint auch im Hinblick auf das Verhalten flexibelkettiger Polymere relevant. Man hat sich weiterhin auch mit der Frage zu beschäftigen, welcher Zusammenhang zwischen der Anreicherung von Polymermolekülen an der Luft/Wasser-Grenze und dem Oberflächendruck besteht. Möglicherweise liefern Konzepte, die das Verhalten von oberflächenaktiven Polymeren an der Luft/Wasser-Grenze beschreiben, weitere Ansätze für das Verständnis der ablaufenden Prozesse bei der Polyelektrolytadsorption an eine Amphiphilmonoschicht. Jedoch muß bereits an dieser Stelle betont werden, daß die Situation bei der Polyelektrolytanlagerung an eine Amphiphilmonoschicht nicht vollständig derjenigen eines freien oberflächenaktiven Polymermoleküls an der Luft/Wasser-Grenze entspricht: Bei der Polyelektrolytadsorption entsteht aus freien, nicht-komplexierten Amphiphilmolekülen ein (oberflächenaktiver) Komplex mit im Vergleich zur reinen Amphiphilmonoschicht veränderten Eigenschaften (vgl. Abbildung 68, S. 114). Dieser Komplex und die freie Amphiphilmonoschicht liegen nebeneinander vor. Die im folgenden vorgestellten Ansätze können daher nur einen Einblick geben, welche weiteren Beschreibungen, neben dem obigen Kristallisationsansatz, für die Oberflächendruckänderung bei der Polyelektrolytadsorption denkbar sind.

• *Der Oberflächendruck für Polymermonoschichten*

Der Oberflächendruck ist die Differenz zwischen der Oberflächenspannung der reinen und der mit der Monoschicht bedeckten Subphase und beschreibt als physikalische Meßgröße eine

kontinuierliche Eigenschaft der Wasseroberfläche. Die Anwesenheit einer monomolekularen Schicht von oberflächenaktiven Molekülen kann zu einer Änderung dieser Meßgröße führen. In dem Fall, daß die Teilchen an der Luft/Wasser-Grenze frei beweglich sind und einander nicht berühren, bleibt die Oberflächenspannung der Subphase unverändert. Dies ist sowohl für niedermolekulare Amphiphile als auch für oberflächenaktive Polymere der Fall. Werden z.B. Polymermoleküle auf einer Wasseroberfläche gespreitet, so sind die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen oftmals sehr stark, so daß sich Domänen ausbilden⁴¹. Eine Domänenstruktur wird z.B. für Monoschichten von *hairy rod*-Polymeren, z.B. Poly(L-glutamat)e, gefunden /106/. In diesen Monoschichten liegen freie Wasseroberfläche (mit vereinzelt Polymermolekülen) und Polymerdomänen als zwei getrennte Phasen nebeneinander vor. Der Oberflächendruck ändert sich bei Kompression der Monoschicht solange nicht, bis die Domänen einander berühren. Erst wenn die Domänen in Kontakt stehen und sich allmählich eine geschlossene Monoschicht als homogene Phase ausbildet, kann es zu einer Änderung des Oberflächendrucks kommen. Dieses Beispiel veranschaulicht den Zusammenhang zwischen der Wechselwirkung der Polymermoleküle, der Homogenität der Monoschicht und dem Oberflächendruck. (Einen Einblick in das Monoschichtverhalten von Polymeren an der Luft/Wasser-Grenze gibt z.B. GAINES /194/.)

• **Scaling-Ansatz**

VILANOVE und RONDELEZ leiteten eine theoretischen Beschreibung zur Abhängigkeit des Oberflächendrucks von der Konzentration eines oberflächenaktiven Polymers an der Luft/Wasser-Grenze ab /195/. Das Modell basiert dabei auf dem *Scaling*-Konzept von DE GENNES, das ursprünglich zur Beschreibung der Thermodynamik und der viskoelastischen Eigenschaften von Polymerlösungen entwickelt und angewendet wurde /196/.

Ein monomolekularer Film eines Polymers an der Luft/Wasser-Grenze kann als Lösung des Polymers in zwei Dimensionen aufgefaßt werden. Dabei stellt die Luft/Wasser-Grenze das Lösungsmittel dar. Die Segmente des Polymers üben Wechselwirkungen untereinander und mit der Grenzfläche als Lösungsmittel aus. Die Abhängigkeit des Oberflächendrucks Π einer Polymermonoschicht von der Oberflächenkonzentration Γ kann beschrieben werden nach /196-200/:

$$\Pi = \text{konst} \cdot \Gamma^{\gamma} \quad \text{mit } \gamma = 2\nu / (2\nu - 1) \quad \text{Gleichung 26}$$

Der Parameter ν wird als der kritische Exponent des ausgeschlossenen Volumens bezeichnet. Dieser Parameter gibt Auskunft über die Stärke der Wechselwirkung der Polymermoleküle untereinander und mit der Luft/Wasser-Grenze als zweidimensionales Lösungsmittel. Die Änderung des Oberflächendrucks ist nach diesem Konzept nicht direkt proportional zur Polymerkonzentration an der Oberfläche, sondern ändert sich mit der Stärke der Wechselwirkung zwischen den Polymersegmenten. In dem Fall, daß die Luft/Wasser-Grenze ein gutes

⁴¹ Der Leser kann sich anhand der in Abschnitt 6 untersuchten *in situ*-Komplexe ein Bild davon machen, wie solche Domänenstrukturen „aussehen“ und welcher Zusammenhang zwischen der Homogenität einer polymeren Monoschicht und dem Oberflächendruck besteht (Abschnitt 6.1.2, S. 55).

Lösungsmittel ist, die Polymerketten also expandiert und homogen verteilt auf der Wasseroberfläche liegen, wird theoretisch ein Wert v von 0,77 gefunden /201/. Dieser Wert wird für einige Polymere, die auf einer Wasseroberfläche gespreitet sind, wie Poly(vinylacetat), Poly(methylacrylat) und Poly(ethylenoxid), auch experimentell bestätigt /201/. Entsprechend ist die Luft/Wasser-Grenze für diese Polymere ein gutes Lösungsmittel. Für θ -Bedingungen kann theoretisch ein Wert für v von 0,51 - 0,59 berechnet werden /201/. Ein Polymer, für das experimentell ein v -Wert von 0,53 ermittelt wurde, ist Poly(methylmethacrylat) /200/. Für dieses Polymer ist die Luft/Wasser-Grenze demnach ein schlechtes Lösungsmittel, die Wechselwirkungen zwischen den Polymersegmenten sind stärker als diejenigen zwischen Polymersegmenten und Luft/Wasser-Grenze. Die Beschreibung des Oberflächendrucks nach Gleichung 26 stellt eine idealisierte Betrachtung der Polymermonoschicht dar, die strenggenommen nur für niedrige bis mittlere Polymerkonzentrationen an der Luft/Wasser-Grenze gültig ist. Polymerspezifische Umordnungsprozesse und Phasenumwandlungen finden keine Berücksichtigung.

Das für die reine Luft/Wasser-Grenze entwickelte Konzept läßt sich auf eine Wasseroberfläche übertragen, auf der sich eine Amphiphilmonoschicht befindet. Man hat dabei jedoch zu berücksichtigen, daß die angelagerten (und komplexierten) Polymermoleküle nicht mehr nur mit der Luft/Wasser-Grenze wechselwirken, sondern auch mit der Amphiphilmonoschicht. Eine Wechselwirkung zwischen den Polymermolekülen wird dadurch unter Umständen abgeschwächt. Die freien Amphiphilmoleküle und die Luft/Wasser-Grenze dienen im vorliegenden Falle als zweidimensionales Lösungsmittel.

Für die anionischen PPPS-Polymere in Lösung ist die Ausbildung von Aggregatstrukturen bekannt /127,175/. Die Wechselwirkungen zwischen den Polymermolekülen und die Neigung zur Bildung supramolekularer Verbände ist aufgrund der starren, stäbchenförmigen Polymerstruktur groß. Nimmt man an, daß diese Ketten auch angelagert an Amphiphilmoleküle zur Ausbildung geordneter Bereiche (in zwei Dimensionen) neigen, gelangt man wiederum zu dem oben diskutierten Modell der zweidimensionalen Kristallisation: Bei ausreichender Mobilität der angelagerten Polymerketten findet eine Bildung von Kristallisationskeimen und eine Phasenseparation statt. Die Monoschicht ist nun inhomogen aufgebaut und besteht aus abgegrenzten Kristalliten und der freien Amphiphilmonoschicht, an die vereinzelte Moleküle angelagert sind (vgl. Abbildung 83a, S. 135). Der Oberflächendruck ändert sich im Vergleich zur reinen Amphiphilmonoschicht nur wenig. Erst bei einer nahezu vollständigen Umwandlung von der „Amphiphilphase“ in den Komplex bzw. bei der Interaktion der separierten Bereiche liegt eine homogene Phase vor und der Oberflächendruck ändert sich deutlich.

Man kann sich nun vorstellen, daß andere, z.B. flexibelkettige Polymere wie PSS und CMC, nicht zur Kristallisation oder Phasenseparation in der Monoschicht neigen, da die Wechselwirkungen zwischen den angelagerten Polymermolekülen gering sind. Es bilden sich keine separierten Bereiche aus und die angelagerten Polymermoleküle sind in der Monoschicht homogen verteilt (gelöst im Sinne einer zweidimensionalen Lösung, vgl. Abbildung 83b, S. 135). In diesem Fall führen bereits geringe adsorbierte Polymermengen zu einer deutlichen

Oberflächendruckänderung. Liegen dagegen starke Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Polymermolekülen vor, können sich wie für die kettensteifen Polyelektrolyte angenommen, separierte Bereiche ausbilden (Abbildung 83c). Bei geringen adsorbierten Polymermengen ändert sich daher der Oberflächendruck, ebenso wie bei der Anlagerung kettensteifer Polymere, zunächst nur wenig mit zunehmender Polymerkonzentration an der Luft/Wasser-Grenze.

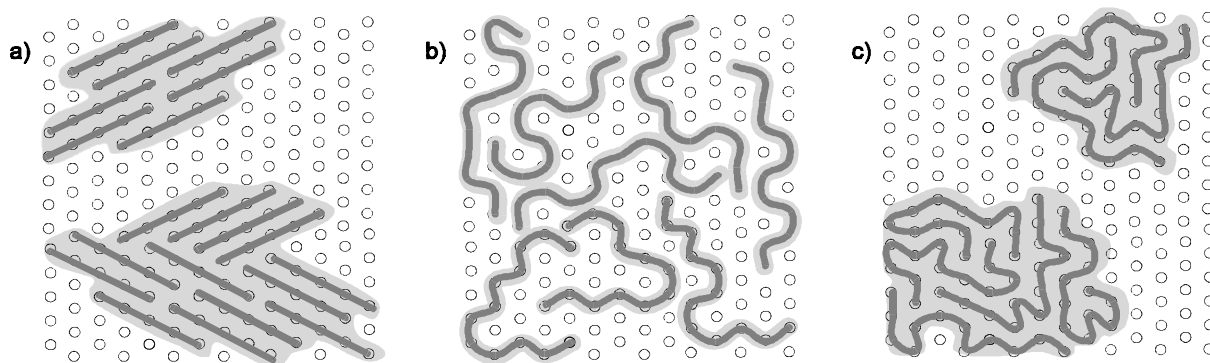


Abbildung 83: Modellvorstellung zur Verteilung an eine Amphiphilmonoschicht angelagerter Polymermoleküle bei etwa halbmaximaler Belegung: a) Bildung von separierten 2D-nematischen Bereichen bei kettensteifen Polymeren, b) homogene Verteilung bei flexibelkettigen Polymeren, c) Bildung von separierten Phasen bei flexibelkettigen Polymeren

Basierend auf dem *Scaling*-Konzept läßt sich das unterschiedliche Verhalten der untersuchten Polyelektrolyte bei der Anlagerung an eine Amphiphilmonoschicht qualitativ beschreiben. Bei starker Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Teilchen ist ν (Gleichung 26, S. 133) klein und eine Induktion der Oberflächendruckänderung zu erwarten. Bei schwachen Wechselwirkungen der adsorbierten Polymermoleküle ist ν groß und man sollte keine Induktion finden. Ist die Belegungsdichte der Monoschicht zur Zeit t bekannt, sollte sich der kritische Exponent ν in Gleichung 26 bestimmen lassen (vgl. /194/). Die Anwendbarkeit des Modells für Polymere an Grenzflächen ist somit prinzipiell überprüfbar.

• *FRUMKINSches Adsorptionsmodell*

Zur qualitativen Betrachtung der Ordnungsphänomene bei der Adsorption von Polyelektrolyten an eine Amphiphilmonoschicht reicht das oben beschriebene Modell bereits aus. Der *Scaling*-Ansatz ist insbesondere deshalb sehr vielversprechend, da er das Verhalten von Polymeren an der Luft/Wasser-Grenze beschreibt. Allerdings muß die Anwesenheit der Amphiphilmonoschicht noch explizit in die Theorie eingearbeitet werden.

Eine Induktionsphase für die Oberflächendruckänderung, wie sie hier für die Adsorption von PPPS und PPPX gefunden wurde, beschreiben STEBE et al. für die Adsorption des Enzyms Lysozym an eine freie Wasseroberfläche /183/. Diese Induktionsphase wird mit einem Übergang der adsorbierten Enzymmonoschicht von einer gasanalogen in eine flüssiganaloge Phase erklärt. Man geht davon aus, daß die Wechselwirkungen der adsorbierten Proteinmoleküle untereinander sehr groß sind, so daß zu Beginn der Anlagerung gasanaloge und flüssiganaloge expandierte Enzymmonoschicht in separierten Bereichen nebeneinander vorliegen. In diesem Koexistenz-

bereich beider Phasen steigt der Oberflächendruck mit der Zunahme der Enzymkonzentration an der Luft/Wasser-Grenze nicht an. Dies entspricht dem Verhalten unlöslicher Lipidmonoschichten im Bereich einer Phasenumwandlung. Man findet dort ein Plateau in der Schub-Flächen-Isotherme (vgl. Abschnitt 3.5.3, S. 15ff). Erst bei vollständiger Phasenumwandlung kommt es daher zu einem Anstieg des Oberflächendrucks mit der Konzentration der adsorbierten Enzymmoleküle an der Luft/Wasser-Grenze.

Die Änderung des Oberflächendrucks bei der Adsorption einer löslichen, oberflächenaktiven Substanz an eine Wasseroberfläche kann nach STEBE et al. anhand des FRUMKINSchen Adsorptionsmodells beschrieben werden /183,202-204/. Das FRUMKINSche Adsorptionsmodell berücksichtigt neben den Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkungen auch die lateralen Wechselwirkungen zwischen den Adsorbateilchen. STEBE et al. kommen zu dem allgemeinen Schluß, daß ein Phasenübergang und eine Induktion bei der Oberflächendruckänderung dann auftritt, wenn starke Wechselwirkungskräfte zwischen den adsorbierten Teilchen wirksam sind.

Befinden sich vor der Adsorption des Enzyms Lysozym Lipidmoleküle in einer bestimmten Konzentration an der Luft/Wasser-Grenze (binäres System), so findet man keine Induktionsphase für die Oberflächendruckänderung /183/. Der Oberflächendruck steigt mit dem Beginn der Adsorption kontinuierlich an. In diesem Fall spielen neben den Wechselwirkungen der Adsorbateilchen auch die Wechselwirkungen der Adsorbateilchen mit den Lipidmolekülen eine Rolle. Es wird folglich ein System mit den Komponenten 1 (unlösliches Lipid) und 2 (wasserlösliches, oberflächenaktives Enzym) betrachtet. Die Differenz zwischen dem Oberflächendruck einer Monoschicht mit den Konzentrationen x_1 und x_2 beider Komponenten und dem Oberflächendruck der Monoschicht der Substanz 1 (Konzentration x_1) läßt sich beschreiben nach /183,202/:

$$\Delta\Pi = -RT\Gamma_{2\infty} \left[\ln \left(1 - \frac{x_2}{1-x_1} \right) - K_{12}x_1x_2 - \frac{K_{22}}{2}x_2^2 \right] \quad \text{Gleichung 27}$$

mit x_1, x_2 = durch die Komponente 1 bzw. 2 bedeckter Anteil der Grenzfläche
 K_{12} = Parameter für die Stärke der Wechselwirkung zwischen Teilchen 1 und 2
 K_{22} = Parameter für die Stärke der Wechselwirkung zwischen Teilchen 2 und 2
 $\Gamma_{2\infty}$ = Oberflächenkonzentration der Komponente 2 bei vollständiger Bedeckung

Die Konstanten K_{12} und K_{22} sind negativ im Falle einer attraktiven und positiv im Falle einer repulsiven Wechselwirkung. Ein Phasenübergang tritt auf, wenn die Funktion $\Delta\Pi = f(\Gamma_2)$ einen Wendepunkt besitzt. Anhand dieser Beziehung für den Gleichgewichtszustand läßt sich zeigen, daß bereits bei geringen Lipidkonzentrationen an der Grenzfläche die Wechselwirkung der adsorbierten Teilchen und die Phasenseparation unterdrückt wird /183,202/. Ein Phasenübergang und eine Induktionsphase der Oberflächendruckänderung im Verlauf der Anlagerung ist nur bei geringen Lipidkonzentrationen, starken Wechselwirkungen zwischen beiden Komponenten oder starken Wechselwirkungen der adsorbierten Teilchen untereinander zu erwarten. Es ist anhand dieses Modells auch möglich, die Diffusion der Moleküle der Komponente 2 zur Luft/Wasser-Grenze zu berücksichtigen und so den zeitlichen Verlauf der

Oberflächendruckänderung zu beschreiben /183,203/. Um diesen Ansatz zur Beschreibung der Oberflächendruckänderung bei der Polyelektrolytadsorption an Amphiphilmonoschichten verwenden zu können, erscheinen jedoch Anpassungen erforderlich. Im Hinblick auf die Charakteristika des vorliegenden Prozesses, insbesondere die Dynamik, bestehen wesentliche Unterschiede zu den bislang beschreibbaren Systemen:

- Die Wechselwirkung zwischen Polyelektrolyt und entgegengesetzt geladenem Amphiphil ist sehr stark (K_{12} in Gleichung 27, S. 136, viel kleiner als 0).
- Man betrachtet im Falle der Polyelektrolytadsorption nicht die Adsorption einer oberflächenaktiven Substanz - von Ausnahmen wie Poly(acrylsäure) abgesehen. Vielmehr „reagiert“ das Polymer mit dem entgegengesetzt geladenen Amphiphil und bildet einen oberflächenaktiven Komplex.
- Die Konzentration der freien Amphiphilmoleküle in der Monoschicht nimmt im Verlauf der Adsorption des Polymers ab, da freie Amphiphilmoleküle (Komponente 1) in komplexierte Amphiphilmoleküle umgewandelt werden ($x_1 = f(t)$). Gleichzeitig nimmt die Konzentration des oberflächenaktiven Komplexes (Komponente 2) zu ($x_2 = f(t)$).

Vergleich beider Konzepte

Beide vorgestellten Konzepte sind prinzipiell geeignet, die Oberflächendruckänderung bei der Polyelektrolytadsorption an eine Amphiphilmonoschicht zumindest qualitativ zu beschreiben. Die wesentlichen Unterschiede sind in Tabelle 15 zusammengestellt. Eine Zuordnung der Effekte ist evtl. möglich, wenn die tatsächlich adsorbierte Menge Polymer zur Zeit t bekannt ist. Es ist jedoch eine theoretische Anpassung erforderlich, um z.B. die Dynamik der Vorgänge an der Luft/Wasser-Grenze beschreiben zu können.

Tabelle 16: Vergleich der beiden Modelle und Einschätzung der Verwendbarkeit für die Oberflächendruckänderung bei der Polyelektrolytadsorption

<i>Scaling</i> -Konzept	Ansatz nach STEBE et al. /183/
+ Berücksichtigung des polymeren Charakters des gebildeten Komplexes	+ binäres System beschreibbar + Eigenschaftsänderung erklärt durch Phasenübergang
– bislang lediglich Beschreibung ungeladener, oberflächenaktiver Polymere	– polymerer Charakter des gebildeten Komplexes unberücksichtigt
– bislang dynamische Prozesse unberücksichtigt	
– Amphiphilmonoschicht wird vernachlässigt	

Beide Konzepte beschäftigen sich mit der Verteilung der angelagerten Moleküle in der Grenzfläche und deren Wechselwirkungen, vernachlässigen aber einen möglichen „mechanischen“ Aspekt der Oberflächendruckänderung: Bei der Diskussion des Monoschichtverhaltens für 2 / PPS- und 2 / PPX-Komplexe wurde z.B. eine Insertion der Polymerketten in die Mono-

schicht nicht ausgeschlossen. Eine derartige Einlagerung kann möglicherweise auch bei der Adsorption an eine Amphiphilmonoschicht stattfinden und Ursache für eine Oberflächendruckänderung sein. Die ursprüngliche Ordnung in der Amphiphilmonoschicht muß dazu „aufgebrochen“ werden. Die Insertion ist für kettensteife Polymere ein sehr anspruchsvoller Prozeß, da aufgrund der starren Verknüpfung der Segmente die gesamte Kette kooperativ eingelagert werden muß. Man kann sich daher vorstellen, daß dieser Prozeß kinetisch gehemmt ist. Die Bildung von (Kristallisations-)Keimen, von denen aus oberhalb einer bestimmten Belegungsdichte eine Einlagerung oder Reorganisation stattfindet, wäre eine sehr gute Erklärung dafür, daß sich die Oberflächendruckänderung für das System 2 / PPPS über eine Kristallisationskinetik beschreiben läßt. Um den eigentlichen Prozeß, der zur Änderung der Oberflächendruckänderung führt, für spezielle Systeme besser zu verstehen, müssen die theoretischen Modelle erweitert werden. Zum anderen muß die Struktur der Monoschicht vor und nach der Komplexbildung mit dem Polyelektrolyten eingehender untersucht werden.

7.3 Weitere Methoden zur Untersuchung der Polyelektrolytadsorption

Die Polyelektrolytadsorption an eine Amphiphilmonoschicht läßt sich über die Oberflächendruckänderung zeitlich verfolgen. Die zu erwartenden Änderungen im Verlauf der Adsorption lassen sich dabei durch den Vergleich der Isothermen abschätzen. Ganz ähnlich sollte man bei der Untersuchung der Adsorption mittels BREWSTER-Winkel-Mikroskopie und UV/Vis-Spektroskopie vorgehen können. Es sollen hierfür Systeme verwendet werden, bei denen zwischen reiner Amphiphilmonoschicht und *in situ*-Komplex ein hinreichender Unterschied in der betreffenden Meßgröße besteht.

7.3.1 BREWSTER-Winkel-Mikroskopie

Die BREWSTER-Winkel-Mikroskopie basiert darauf, daß die Reflektivität der Wasseroberfläche für p-polarisiertes Licht durch die Anwesenheit eines monomolekularen Films verändert wird. Die Monoschicht kann auf diese Weise sichtbar gemacht werden. Die BREWSTER-Reflektivität I der Luft/Wasser-Grenze ist eine Funktion der Schichtdicke d und des Brechungsindex n_1 des Films. Dabei gilt [205]:

$$I = |R|^2 \quad \text{mit} \quad R = i\pi \frac{d}{\lambda} \frac{(n_1^2 - n_2^2 - 1 + n_2^2 / n_1^2)}{\sqrt{1 + n_2^2}} \quad \text{Gleichung 28}$$

Dabei ist n_2 der Brechungsindex von Wasser ($n_2 = 1,333$), R der Reflexionskoeffizient und λ die Wellenlänge des Lichts. Die BREWSTER-Reflektivität I läßt sich als Meßgröße zur Untersuchung der Polyelektrolytadsorption nutzen, wenn die Polymeranlagerung zu einer Änderung des Brechungsindex oder der Schichtdicke der Amphiphilmonoschicht führt.

Ein System, bei welchem in der BREWSTER-Winkel-Mikroskopie ein deutlicher Unterschied zwischen Amphiphilmonoschicht und *in situ*-Komplex gefunden wird, ist 2 / PPPS(54) (vgl.

hierzu BAM-Aufnahmen, Abbildung 54, S. 93). Während die reine Amphiphilmonoschicht kaum Kontrast zur Wasseroberfläche zeigt, hebt sich der *in situ*-Komplex deutlich gegen die reine Wasseroberfläche ab

Die Untersuchung der PPPS-Adsorption über die BREWSTER-Reflektivität erscheint aufgrund der Resultate für die Oberflächendruckänderung besonders interessant: Die Oberflächendruck-Zeit-Kurve für die Adsorption von PPPS(54) an 2 ist durch eine Induktionsphase gekennzeichnet, die nicht einem rein diffusionskontrollierten Prozeß (\sqrt{t} -Abhängigkeit) entspricht. Die BREWSTER-Winkel-Mikroskopie stellt bei einer entsprechenden Auswertung möglicherweise eine direktere Methode zur Erfassung der Menge des angelagerten Polymers dar, weil eine Veränderung in der Monoschichtstruktur nicht notwendig ist, um einen Meßeffect hervorzurufen /102/.

Die BREWSTER-Reflektivität kann mit dem verwendeten BREWSTER-Winkel-Mikroskop nicht direkt gemessen werden. Stattdessen wird hier die Änderung der mittleren Bildhelligkeit verfolgt. Da zwischen der Bildhelligkeit und der Reflektivität I der Grenzfläche eine lineare Abhängigkeit besteht /205/, reicht diese einfache Auswertung aber für eine Einschätzung im Hinblick auf die Verwendbarkeit dieser Methode aus.

Zur Untersuchung wird das Amphiphil, wie in Abschnitt 7.2 beschrieben, auf reinem Wasser gespreitet, auf 10 mN/m komprimiert und anschließend auf die PPPS(54)-Subphase transferiert. Unmittelbar nach dem Transfer erfolgt die Justage des BREWSTER-Winkel-Mikroskops und die Videoaufzeichnung⁴². Es wird das PPPS-Polymer mit dem höchsten Molekulargewicht und eine geringe Polymerkonzentration (2,5 mg/L) gewählt, um den Großteil der Induktionsphase zu erfassen. Die Dauer des Anlagerungsvorgangs sollte daher für eine Untersuchung der Induktionsphase ausreichend lang sein⁴³. In einminütigen Abständen werden Bilder digitalisiert und mit Hilfe eines Bildverarbeitungsprogramms /206/ die mittlere Helligkeit über den gesamten Bildbereich ermittelt. Die Änderung von gemittelter Bildhelligkeit und Oberflächendruck im Verlauf der PPPS(54)-Adsorption ist in Abbildung 84 (S. 140) dargestellt.

Während der Induktionsphase der Oberflächendruck-Zeit-Kurve ändert sich die Helligkeit kaum. Die Helligkeit nimmt am Ende der Induktionsphase deutlich zu und erreicht eine Sättigung, bevor die Oberflächendruckänderung in den Bereich der Sättigung übergeht. Im weiteren zeitlichen Verlauf der Adsorption nimmt die Bildhelligkeit nur wenig zu. Damit stimmt der Verlauf der Helligkeitskurve qualitativ mit der Oberflächendruck-Zeit-Kurve überein, ist jedoch noch eingehender auszuwerten. Die gefundene Änderung der Bildhelligkeit ist gut reproduzierbar. Schwankungen im Bereich der Sättigung rühren von der Bewegung der Monoschicht auf der Wasseroberfläche und von Vibrationen der Umgebung her. Die Änderung der BREWSTER-Reflektivität I nach Gleichung 28 ist sowohl eine Funktion der Schichtdicke d (I proportional zu d^2) als auch des Brechungsindex n_1 der Monoschicht. Die Änderung der

⁴² Ich danke Herrn Martin Schnitter für die Unterstützung bei den Messungen.

⁴³ Die Justage des BAM dauert ca. 1 Minute, so daß bei den BAM-Messungen von der Startphase der Adsorption (zusammen mit dem Transfer der Monoschicht) die ersten 3 Minuten fehlen.

Bildhelligkeit kann daher prinzipiell durch die Änderung der Schichtdicke, des Brechungsindex der Monoschicht oder durch beides verursacht werden.

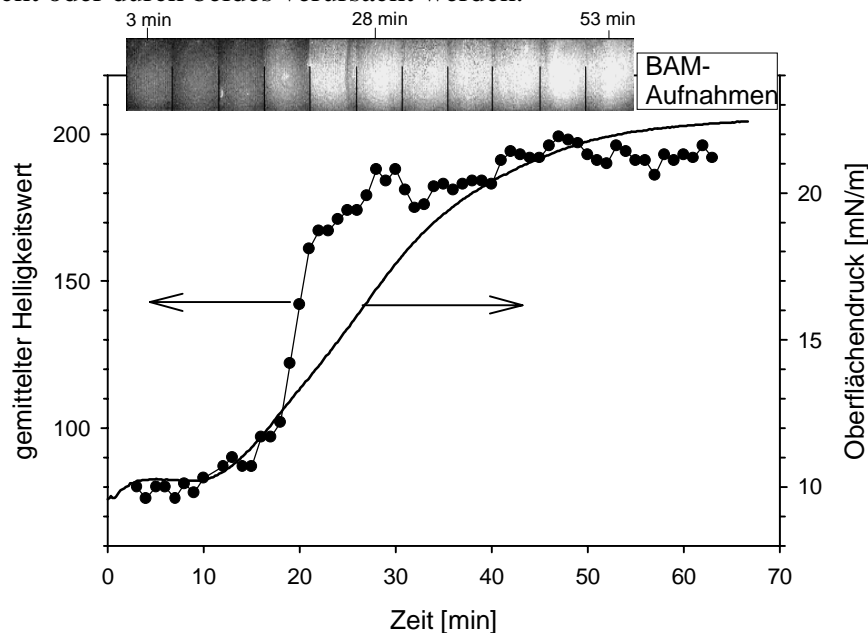


Abbildung 84: Änderung der mittleren Helligkeit des BAM-Bildes und des Oberflächendrucks im Verlauf der PPPS(54)-Adsorption an eine komprimierte 2-Monoschicht (Polymerkonzentration 2,5 mg/L)

Wird eine Zunahme der Schichtdicke als Ursache für die Erhöhung der Bildhelligkeit angenommen, vernachlässigt man mögliche Änderungen der optischen Eigenschaften der Monoschicht. Die Untersuchungen an LB-Filmen von 2 / PPPS-Komplexen deuten jedoch darauf hin, daß die Schichtdickenänderung durch die Anlagerung der PPPS-Moleküle gering ist. Daher ist die Schichtdickenänderung möglicherweise nicht die alleinige Ursache für den gefundenen Meßeffect. Die Änderung des Brechungsindex der Monoschicht durch die Adsorption des Polyelektrolyten läßt sich zunächst nur anhand von Vergleichssubstanzen abschätzen. Zur Orientierung können für die flüssiganaloge Amphiphilmonoschicht Stearinsäure ($n_D^{70}=1,4332$), Dodecan ($n_D^{20}=1,4215$), Decan ($n_D^{20}=1,4120$) und für das angelagerte PPPS Biphenyl ($n_D^{77}=1,5882$) dienen /207/⁴⁴. Der Unterschied der Brechungsindizes könnte also zu der beobachteten Änderung der Bildhelligkeit beitragen. Auch eine Phasenumwandlung - bei der Adsorption von PPPS war bislang meist von einer Art Kristallisation die Rede - kann zu erheblichen Änderung in der Reflektivität führen /96/. Eine quantitative Bewertung der Ergebnisse kann an dieser Stelle nicht erfolgen. Für eine solche Auswertung müßte der Absolutwert der BREWSTER-Reflektivität I bekannt sein. Zudem benötigt man eine konkrete Vorstellung entweder vom Brechungsindex oder von der Schichtdicke der Monoschicht (sowohl vor als auch nach der Komplexbildung).

Es konnte gezeigt werden, daß die Anlagerung des Polymeres PPPS an 2-Monoschichten mittels BREWSTER-Winkel-Mikroskopie verfolgt werden kann. Allerdings kann anhand der vorliegenden

⁴⁴ Die Vergleichsindizes gelten jeweils für flüssige Phasen.

Ergebnisse noch nicht entschieden werden, welcher Parameter - Brechungsindex, Schichtdicke oder beide - für die gefundenen Änderungen verantwortlich ist. Eine quantitative Erfassung der BREWSTER-Reflektivität I (s. Gleichung 28, S. 138) mit vorausgehender Kalibrierung des verwendeten BAM erscheint für weiterführende Untersuchungen und im Hinblick auf quantitative Aussagen notwendig. Der Unterschied zwischen der Reflektivität der reinen **2**-Monoschicht und dem **2** / PPPS(54)-Komplex ist groß. Um die hier vorgestellte Methode auch für andere Systeme zu verwenden, ist möglicherweise auch ein geringerer Unterschied ausreichend.

7.3.2 UV/Vis-Spektroskopie

Die Komplexbildung mit Polyelektrolyten beeinflusst die Aggregatzusammensetzung azobenzolhaltiger Amphiphile und damit auch die spektroskopischen Eigenschaften der Monoschicht. Daher sollte es bei Verwendung entsprechender Amphiphile möglich sein, die Polyelektrolytadsorption mittels UV/Vis-Spektroskopie zu verfolgen. Zur Verwendung dieser Methode ist es erforderlich, daß sich reine Amphiphilmonoschicht und Komplex UV/Vis-spektroskopisch voneinander unterscheiden.

Bei der Verwendung azobenzolhaltiger Amphiphile erscheint es möglich, die Reorganisation der Amphiphilmoleküle mittels UV/Vis-Spektroskopie direkt sichtbar zu machen. Ein Amphiphil, für welches der Einfluß des Polyelektrolyten auf die spektroskopischen Eigenschaften der Monoschicht eingehend untersucht wurde, ist die Carbonsäure **15c**. Bei einem Oberflächendruck von 0 mN/m liegt das Maximum der π - π^* -Bande bei 324 nm. Unter gleichen Bedingungen findet man dagegen für den **15c** / PPPN-Komplex ein Maximum der Bande bei 339 nm. Für den **15c** / PPPN-Komplex verschiebt sich λ_{\max} mit zunehmendem Oberflächendruck auf 316 nm. Mit abnehmender Fläche pro Amphiphilmolekül kommt es folglich zu starken elektronischen Wechselwirkungen der Chromophore. Um einen möglichst großen und damit gut meßbaren Unterschied in der Absorption der Monoschicht zu erhalten, muß die Amphiphilmonoschicht bei einem Oberflächendruck von 0 mN/m mit der PPPN-Subphase zusammengebracht werden. Die zu erwartende maximale Änderung der Absorption läßt sich abschätzen, wenn man die UV/Vis-Spektren für die reine Amphiphilmonoschicht und den *in situ*-Komplex bei gleichem Flächenbedarf vergleicht (Abbildung 85, S. 142). Das Differenzspektrum bei einer Fläche pro Amphiphilmolekül von 0,46 nm² besitzt ein Maximum bei ca. 350 nm.

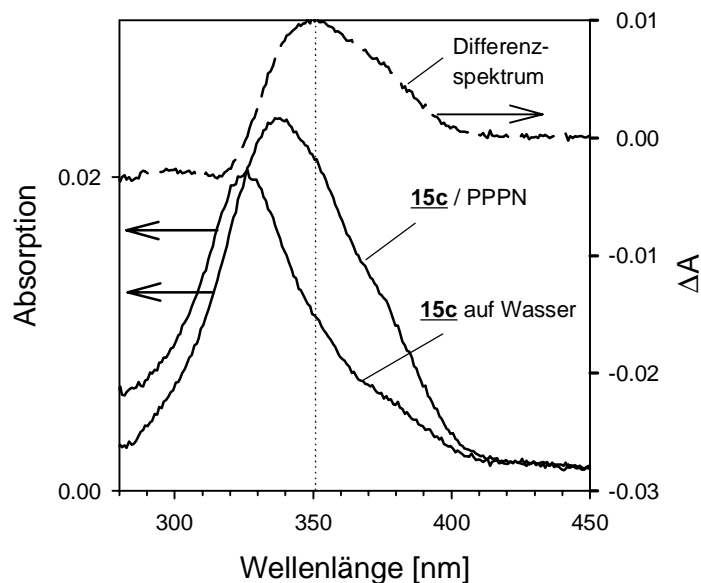


Abbildung 85: Monoschichtspektren von **15c** auf reinem Wasser und auf PPPN-haltiger Subphase ($5 \cdot 10^{-5}$ mol/L bzgl. ionischer Gruppen am Polymer) jeweils bei einer Fläche von $0,46 \text{ nm}^2$ pro Amphiphilmolekül aufgenommen und das Differenzspektrum

Zur UV/Vis-spektroskopischen Untersuchung der PPPN-Adsorption wird das Amphiphil **15c** auf reinem Wasser gespreitet und anschließend auf eine Fläche von $0,46 \text{ nm}^2$ pro Amphiphilmolekül komprimiert. Unmittelbar nach dem Transfer der Monoschicht auf die PPPN-Subphase wird ein Spektrum der Monoschicht aufgenommen. Dieses Spektrum dient als Referenz für die UV/Vis-spektroskopische Verfolgung des Adsorptionsprozesses, stellt somit die Basislinie dar. Eine Veränderung des Oberflächendrucks wird im Verlauf der Adsorption nicht beobachtet.

Abbildung 86 (S. 143) zeigt die Änderung der Absorption der Monoschicht im Verlauf der PPPN-Adsorption für eine Polymerkonzentration in der Subphase von $3,8 \text{ mg/L}$. Zu Beginn der Untersuchung ändert sich die Absorption im Bereich der π - π^* -Bande nur wenig. Nach einer Induktionsphase nimmt die Absorption in diesem Bereich stetig zu, bis nach etwa 10 Minuten ein Sättigungswert erreicht ist. Die Lage des Maximums der „Differenz“-Bande entspricht mit 350 nm genau demjenigen Wert, der aus dem Vergleich der reinen Amphiphilmonoschicht und dem Komplex unter den gewählten Bedingungen hervorgeht (vgl. Abbildung 85, S. 142). Die Absorption der Bande im Endzustand ist jedoch etwas niedriger als erwartet. In einem „Blindversuch“ - ohne Verwendung des Polymers in der Subphase, unter sonst gleichen Bedingungen - konnte gezeigt werden, daß auch bei längeren Meßzeiten keine signifikanten Änderungen der Absorption der Monoschicht erfolgen. Die Änderungen im Verlauf der PPPN-Adsorption sind demnach allein auf die Polyelektrolytadsorption zurückzuführen.

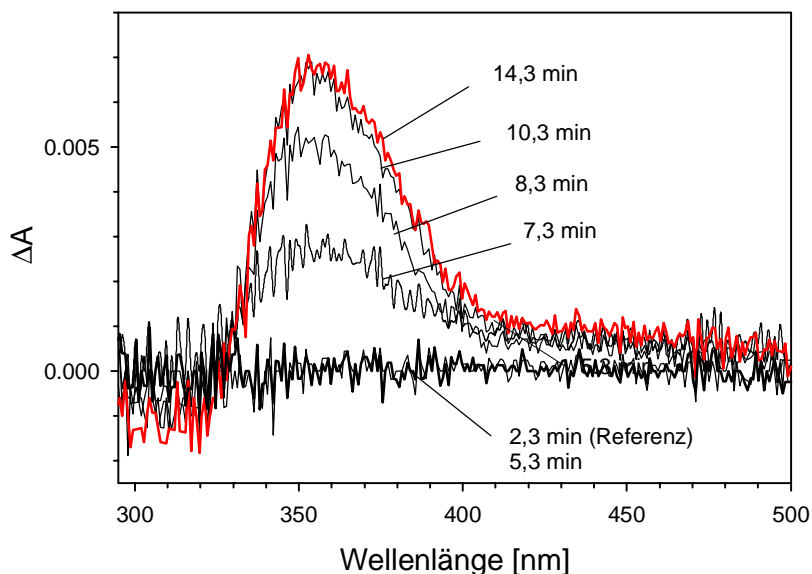


Abbildung 86: Differenzspektren einer **15c**-Monoschicht im Verlauf der Adsorption von PPPN (3,8 mg/L)

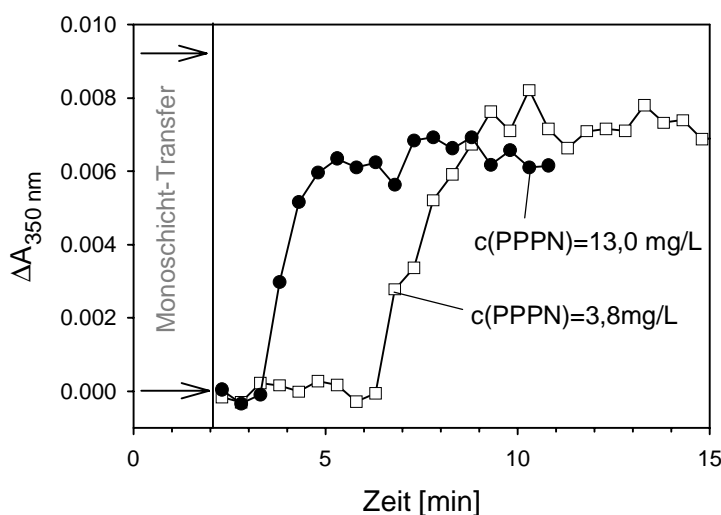


Abbildung 87: Änderung der Absorption bei 350 nm für eine **15c**-Monoschicht im Verlauf der PPPN-Adsorption für zwei unterschiedliche Polymerkonzentrationen

Trägt man die Absorption bei 350 nm gegen die Zeit auf (Abbildung 87), so zeigt sich ebenso wie für die Oberflächendruckänderung bei der PPPS-Adsorption an **2**-Monoschichten ein sigmoidaler Verlauf. Die Ähnlichkeit dieser Resultate ist insofern bemerkenswert, da es sich um unterschiedliche Untersuchungsmethoden und Systeme handelt.

Für den **15c** / PPPN-Komplex wurde in Abschnitt 6.3.3 (S. 79) ein Modell vorgestellt, das die spektroskopischen Eigenschaften der Monoschicht bei 0 mN/m über eine Insertion der Polymerketten in die Amphiphilmonoschicht erklärt. Eine weitere Erklärung besteht in der Vergrößerung des Abstands zwischen den Amphiphilkopfgruppen im Vergleich zur reinen Amphiphilmonoschicht. Anhand dieser Vorstellungen läßt sich auch der Prozeß erklären, der zur Änderung der Absorption der **15c**-Monoschicht durch die PPPN-Anlagerung führt. Zu Beginn der Anlagerung sind die Amphiphilmoleküle aufgerichtet und die Chromophore nahezu parallel

zueinander angeordnet. Es kommt zu starken elektronischen Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren und zu einer Blauverschiebung der π - π^* -Bande im Vergleich zum Lösungsspektrum. Nach der Anlagerung der Polymermoleküle ändert sich die Anordnung der Chromophore in der Monoschicht. Die Neigung der Chromophore zur Wasseroberfläche oder der Abstand der Chromophore zueinander wird größer, was zu einer Rotverschiebung der π - π^* -Bande führt.

Es ist anzunehmen, daß - analog zum Erklärungsansatz für die Oberflächendruckänderung bei der PPS-Adsorption - auch hier zunächst einzelne Polymermoleküle angelagert werden, ohne daß eine strukturelle Änderung in der Monoschicht erfolgt. Oberhalb einer bestimmten Polymerkonzentration an der Grenzfläche setzt eine Reorganisation möglicherweise in der Art einer Kristallisation ein. Auch hier kann die parallele Anordnung der Polymerketten in Nukleationszonen eine wichtige Rolle spielen. Ein interessanter Aspekt ergibt sich aus der Tatsache, daß die Amphiphilmoleküle, wie aus den Voruntersuchungen in Abschnitt 6.3 (S. 77ff) hervorgeht, vor der Komplexbildung in einer gewissen Ordnung vorliegen und starke Wechselwirkungen untereinander ausüben. Indiz hierfür ist die Blauverschiebung der π - π^* -Bande der Azobenzoleinheit in der **15c**-Monoschicht (im Vergleich zur Lösung des Amphiphils) bereits zu Beginn der Kompression. Bei der Reorganisation, die zur Änderung der spektroskopischen Eigenschaften der Monoschicht führt, muß die ursprüngliche Ordnung gegen diese Wechselwirkungen „aufgebrochen“ werden. Die Betrachtung eines derartigen Prozesses als Keimbildung und Kristallisation (oder Schmelzvorgang), wie für die Oberflächendruckänderung bei der PPS-Adsorption an **2**-Monoschichten ist daher durchaus schlüssig.

Es ist festzuhalten, daß es am Beispiel der PPN-Adsorption an **15c**-Monoschichten gelungen ist, die Polyelektrolytadsorption UV/Vis-spektroskopisch über die Reorganisation azobenzolhaltiger Amphiphilmoleküle in der Monoschicht zu detektieren. Zwar besitzt diese Methode gewisse Einschränkungen im Hinblick auf die einsetzbaren Systeme, sie stellt aber eine interessante Ergänzung zu den bislang vorgestellten Methoden dar.

7.4 Zusammenfassung

Die Untersuchung der Polyelektrolytadsorption über die Änderung des Oberflächendrucks hat sich als eine allgemein und auf verschiedene Systeme anwendbare Methode herausgestellt. Damit ist der Vergleich des Adsorptionsverhaltens unterschiedlicher Polyelektrolyte möglich. Man erfaßt allerdings über den Oberflächendruck nicht direkt die Menge des angelagerten Polymers, sondern betrachtet vielmehr eine strukturelle Umwandlung der Monoschicht, möglicherweise auch eine Änderung der Verteilung der angelagerten Polymermoleküle in der Grenzfläche. Das zeigt sich ganz besonders deutlich bei der Untersuchung der Adsorption der anionischen, kettensteifen Poly(p-phenylen)-Polyelektrolyte PPS und PPPX. Bei diesen Polymeren findet man eine Induktionsphase bei der Oberflächendruckänderung, die nicht mit einem diffusionskontrollierten Prozeß vereinbar ist. Es wurde gezeigt, daß sich der Verlauf der Oberflächendruckänderung für PPS-Polymere über eine Kristallisationskinetik beschreiben läßt.

Für die untersuchten flexibelkettigen Polyelektrolyte findet man dagegen eine spontane Änderung des Oberflächendrucks. Die Geschwindigkeit dieser Änderung ist (im untersuchten Konzentrationsbereich) von der Konzentration des Polyelektrolyten abhängig und wird von der Diffusion der Polymermoleküle zur Oberfläche bestimmt. Ein genaues Verständnis der Vorgänge, die zur Änderung des Oberflächendrucks führen, ist noch zu entwickeln.

Mittels UV/Vis-Spektroskopie kann die Anlagerung von PPPN an Monoschichten der azobenzolhaltigen Carbonsäure **15c** verfolgt werden. Man beobachtet dabei die Reorganisation der Amphiphilmoleküle in der Monoschicht und findet in diesem speziellen Fall ebenfalls eine Induktionsphase bei der Änderung der spektroskopischen Eigenschaften. Die Anlagerung von PPPS an **2**-Monoschichten konnte mittels BREWSTER-Winkel-Mikroskopie über die Änderung der Bildhelligkeit verfolgt werden. Diese Methode sollte weniger von Umordnungsprozessen beeinflusst sein, als die beiden anderen vorgestellten Methoden. Sie verspricht daher bei entsprechender Auswertung direkte Rückschlüsse auf den zeitlichen Verlauf des Adsorptionsprozesses.

7.5 Ausblick Polyelektrolytadsorption an Amphiphilmonoschichten

Die bislang untersuchten Meßgrößen, insbesondere die Oberflächendruckänderung und die Änderung der UV/Vis-spektroskopischen Eigenschaften, werden von Ordnungsprozessen in der Monoschicht bestimmt. Bei der Anlagerung der Polyelektrolyte kann man über die tatsächliche Menge des adsorbierten Materials daher keine Aussage treffen. Es stellt sich die Frage, welche weiteren Möglichkeiten sich anbieten, die Anlagerung direkt zu verfolgen.

Für den Fall, daß das angelagerte Polymer ein Chromophor ist, läßt sich die Polyelektrolyt-anlagerung über UV/Vis-Reflektometrie verfolgen /95/. Anders als bei dem hier verwendeten Aufbau für die UV/Vis-Spektroskopie in Transmission, wird bei der UV/Vis-Spektroskopie in Reflexion lediglich das von der Luft/Wasser-Grenzfläche reflektierte Licht spektroskopisch erfaßt /61/. Diese Methode kann direkte Rückschlüsse auf die adsorbierte Polymermenge liefern und bietet sich für das hier untersuchte Polymer PPPS an, das ein Chromophor ist. Der Nachteil der UV/Vis-Reflexionsspektroskopie ist, daß diese Methode auf Chromophore angewiesen ist. Daher läßt sich das Meßprinzip auf die meisten anderen Polymeren nicht anwenden.

Die Einsetzbarkeit bestimmter Meßmethoden zur Verfolgung der Polyelektrolytadsorption hängt ganz wesentlich vom untersuchten System ab. Zudem muß es sich um eine „schnelle“ Methode handeln, damit der ablaufende Prozeß zeitlich aufgelöst verfolgt werden kann. Die *Ellipsometrie* stellt eine solche schnelle, optische Methode dar /91/. Sie ähnelt im Meßprinzip der BREWSTER-Winkel-Mikroskopie und liefert Informationen über Schichtdicken oder Brechungsindizes der Monoschicht. Will man die Polyelektrolytanlagerung an eine Monoschicht zeitlich verfolgen, so muß man zur Auswertung eine Vorstellung vom Brechungsindex bzw. von der Dicke der Monoschicht vor und nach der Adsorption haben. Es sind ähnliche Einschränkungen zu machen wie bei der BREWSTER-Winkel-Mikroskopie.

8 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Polyelektrolytadsorption an geladene Amphiphilmonoschichten als Modelloberflächen untersucht. Voraussetzung für die Untersuchung des Adsorptionsvorgangs ist der Unterschied zwischen reiner Amphiphilmonoschicht und Amphiphil/Polyelektrolyt-Komplexmonoschicht. Um Kombinationen zu finden, die diese Voraussetzung erfüllen, wurden an der Luft/Wasser-Grenze verschiedene ionische Amphiphile mit flexibelkettigen und kettensteifen Polyelektrolyten kombiniert.

Die durch Spreiten einer Amphiphillösung auf reinem Wasser und auf polyelektrolythaltiger Subphase erhaltenen Monoschichten (*in situ*-Komplexe) weisen deutliche Unterschiede in ihren Eigenschaften auf. Diese Unterschiede äußern sich in einem veränderten Monoschichtverhalten (Isothermenverlauf, Kollapsdruck, Platzbedarf, Stabilität). Das Verhalten der *in situ*-Komplexe an der Luft/Wasser-Grenze wird dabei durch die Eigenschaften des Amphiphils und durch die Anordnung der ionischen Gruppen des Polymers an der Grenzfläche bestimmt. Untersuchungen mittels BREWSTER-Winkel-Mikroskopie zeigen, daß sich durch die Komplexbildung auch die Morphologie der Monoschichten und die BREWSTER-Reflektivität der Grenzfläche ändert. Es wurden verschiedene azobenzolhaltige Amphiphile untersucht, bei denen die Komplexbildung zu charakteristischen Änderungen der spektroskopischen Eigenschaften der Monoschicht führt. Diese Unterschiede lassen sich auf eine unterschiedliche Organisation der als Sonden fungierenden Chromophore zurückführen.

Einige Komplexe wurden auf feste Substrate zu LANGMUIR-BLODGETT-Filmen übertragen und mittels Röntgenreflektometrie und Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie im Hinblick auf ihre Struktur und Zusammensetzung untersucht. Die Ergebnisse zeigen, daß die Ladungen des Polyelektrolyten vollständig kompensiert werden und die Polyelektrolytketten flach an die Modelloberfläche angelagert sind.

Zur Untersuchung der Polyelektrolytadsorption wurden zwei für die Anwendung bestimmter Methoden geeignete Amphiphile ausgewählt: Dioctadecyldimethylammoniumbromid und eine azobenzolhaltige Carbonsäure. Die aus diesen Amphiphilen auf reiner Wassersubphase hergestellten Monoschichten wurden komprimiert und nach der FROMHERZ-Methode mit einer polyelektrolythaltigen Subphase in Kontakt gebracht. Der Adsorptionsvorgang konnte anhand der Änderung des Oberflächendrucks, sowie mittels BREWSTER-Winkel-Mikroskopie und UV/Vis-Spektroskopie zeitlich verfolgt werden.

Für die hier untersuchten flexibelkettigen und kettensteifen Polyelektrolyte wurde ein unterschiedliches Adsorptionsverhalten gefunden. Bei der Adsorption der flexibelkettigen Polyelektrolyte Poly(styrolsulfonat) und Carboxymethylcellulose ist eine spontane Oberflächen-druckänderung detektierbar, deren Geschwindigkeit von der Polymerkonzentration abhängt. Hierbei bestimmt die Diffusion der Polyelektrolytmoleküle zur Amphiphilmonoschicht die Änderung dieser Meßgröße. Im Gegensatz dazu ändert sich der Oberflächendruck bei

anionischen kettensteifen Polyelektrolyten auf der Basis von Poly(p-phenylen)en erst nach einer Induktionsphase, was sich nicht mit einem rein diffusionskontrollierten Prozeß vereinbaren läßt. Vielmehr läßt sich die Kinetik wie eine zweidimensionale Kristallisation beschreiben. Die genaue Ursache für das unterschiedliche Verhalten der untersuchten Polyelektrolyte ist in nachfolgenden Arbeiten noch eingehend zu untersuchen. Der Oberflächendruck als Meßgröße erlaubt keine direkten Rückschlüsse auf die adsorbierte Polymermenge, sondern wird durch Prozesse bestimmt, die noch eingehender zu klären sind. Diese Prozesse können Umordnungsvorgänge in der Monoschicht sein.

Die Polyelektrolytadsorption konnte bei Verwendung eines azobenzolhaltigen Amphiphils auch UV/Vis-spektroskopisch verfolgt werden. Allerdings beruht auch die Änderung dieser spektroskopischen Eigenschaft der Monoschicht auf Umordnungsvorgängen, im Verlauf derer sich die Anordnung der Chromophore zueinander ändert. Dagegen stellt die BREWSTER-Winkel-Mikroskopie eine Methode dar, die direkte Rückschlüsse auf die adsorbierte Polymermenge liefern kann.

Die Polyelektrolytadsorption an Amphiphilmonoschichten kann über verschiedene Methoden zeitlich verfolgt werden, die mehr oder weniger stark von vorausgehenden Umordnungsprozessen abhängen. Alle Methoden ergeben für kettensteife Polyelektrolyte auf Basis von Poly(p-phenylen)en eine Induktionsperiode, die zum Beispiel bei der Adsorption von Poly(styrolsulfonat) nicht auftritt. Die Adsorption läßt sich als zweidimensionale Kristallisation beschreiben, dennoch erscheint eine Verfeinerung der Methoden und des theoretischen Verständnisses notwendig.

9 Experimenteller Teil

9.1 Synthesen

9.1.1 Lösungsmittel und Reagentien

Aceton	Riedel de Haën	99%
n-Butanol	BASF	techn.
Brombenzol	Fluka	99,5%
Chloroform	Riedel de Haën	99%
Chlorsulfonsäure	Aldrich	99%
1,4-Dibrombenzol	Fluka	97%
1,4-Dibrombutan	Fluka	97%
1,10-Dibromdecan	Fluka	95%
1,2-Dibromethan	Aldrich	99%
1,6-Dibromhexan	Riedel de Haën	98%
3,5-Di-tert.-butylphenol	Aldrich	99%
Dichlormethan	Riedel de Haën	99,5%
Diethylether	Chemische Werke Hüls AG	techn.
Dimethylamin	Fluka	33%ig in EtOH
Ethanol	Kraul, Wilkening & Stelling	techn.
N,N-Dimethylaminoethanol	Fluka	98%
4-Hexylanilin	Aldrich	techn.
Kaliumcarbonat	Acros	99%
Kaliumjodid	Fluka	99,5%
Magnesiumspäne	Fluka	99,8%
Methanol	Degussa	techn.
Methylethylketon (MEK)	Deutsche Texaco	techn.
Natriumhydrogencarbonat	Fluka	99,7%
Natriumhydroxid	Riedel de Haën	99%
Natriumnitrit	Acros	98%
Natriumsulfat	Fluka	99%
Pentan	Riedel de Haën	techn.
Petrolether	Raab-Karcher	techn.
1,3-Propandiol	Acros	98%
Pyridin	Merck	99,5%
Schwefelsäure	Fluka	purum
Salzsäure	Fluka	37%
Tetrabutylammoniumhydrogensulfat	Acros	98%
Tetrahydrofuran	BASF	techn.
Tetrakis(trisphenylphosphin)- palladium(0)	Acros	99%
Toluol	Brenntag	techn.
Triethylamin	BASF	techn.
Trimethylborat	Fluka	99%

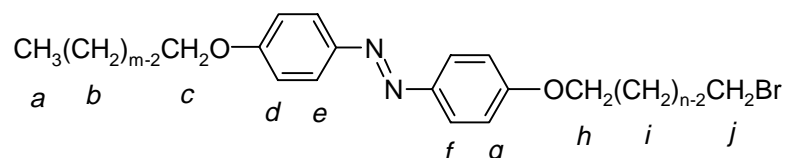
Alle Chemikalien wurden, sofern diese nicht in der jeweils erforderlichen Reinheit vorlagen, nach gängigen Verfahren gereinigt /208/.

9.1.2 Synthese der azobenzolhaltigen Amphiphile

9.1.2.1 Einkettige Ammoniumamphiphile und Vorstufen

ω -(4-(4-(Decyloxyphenylazo)phenoxy)alkylbromide 5a, 5b und 5c

Die Darstellung erfolgt nach einer allgemeinen Vorschrift aus /133/ durch Umsetzung des Phenols 4a bzw. 4b⁴⁵ mit einem 2,5fachen Überschuß des jeweiligen Alkylbromids in MEK. Das Produkt wird mehrmals aus Petrolether (5a, 5b) bzw. CHCl₃ (5c) umkristallisiert.



6-(4-(4-Decyloxyphenylazo)phenoxy)hexylbromid 5a

Ausbeute:	39% (6,5 mmol Ansatz)
Schmelzpunkt:	95°C
¹ H-NMR (CDCl ₃) [ppm]:	0,80 (T,3H,H-a); 1,00-2,05 (M,24H,H-b,H-i); 3,45 (T,2H,H-j); 4,00 (T,4H,H-c,H-h); 6,95 (D,4H,H-d,H-g); 7,85 (D,4H,H-e,H-f)
IR (KBr) [cm ⁻¹]:	2919 (s), 2851 (m), 1602 (m), 1581 (m), 1497 (m), 1474 (m), 1247 (s), 1150 (m), 1025 (m), 843 (s)
MS:	518 (M ⁺ ,100), 516 (98)

10-(4-(4-Decyloxyphenylazo)phenoxy)decylbromid 5b

Ausbeute:	69% (4,04 mmol Ansatz)
Schmelzpunkt:	97°C
¹ H-NMR (CDCl ₃) [ppm]:	0,80-2,15 (M,35H,H-a-b,H-i); 3,35 (T,2H,H-j); 4,05 (T,4H,H- c,H-h); 6,85-7,1 (M,4H,H-d,H-g); 7,70-8,05 (M,4H,H-e,H-f)
IR (KBr) [cm ⁻¹]:	(vgl. <u>5a</u>)
MS:	574 (M ⁺ , 100), 572 (98)

10-(4-(4-Hexadecyloxyphenylazo)phenoxy)decylbromid 5c

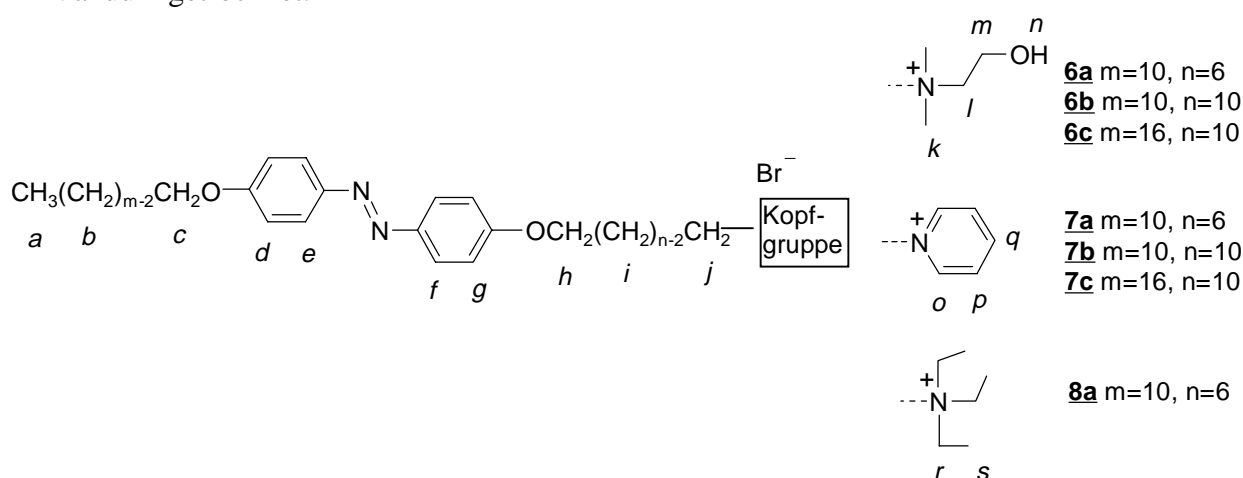
Ausbeute:	53% (4,33 mmol Ansatz)
Schmelzpunkt:	100-102°C
¹ H-NMR (CDCl ₃) [ppm]:	0,88 (T,3H,H-a); 1,22-1,90 (M,44H,H-b,H-i); 3,41 (T,2H,H-j); 4,03 (M,4H,H-c,H-h); 6,98 (D,4H,H-d,H-g); 7,86 (D,4H,H-e,H-f)
IR (KBr) [cm ⁻¹]:	(vgl. <u>5a</u>)

⁴⁵ Die Phenole 4a und 4b wurden von Frau Dr. Birgit Rambke zur Verfügung gestellt. Eine Reinigung erfolgte durch Umkristallisation aus DCM (4a) bzw. CHCl₃ (4b). Die Reinheit wurde überprüft mittels DC (CHCl₃) und ¹H-NMR-Spektroskopie.

FAB: 657 (M^+ , 100)

Darstellung der quartären Ammoniumsalze

Die Darstellung der Ammoniumsalze erfolgt durch Erhitzen einer Lösung des jeweiligen Bromids (**5a**, **5b** bzw. **5c**) in MEK mit einem sechs- bis achtfachen Überschuß des entsprechendenamins unter Rückfluß. Die Reaktionskontrolle erfolgt mittels DC (CHCl_3). Die Reaktionsdauer beträgt 2 bis 4 d. Das quartäre Ammoniumsalz kristallisiert in den meisten Fällen beim Abkühlen der Reaktionsmischung auf RT aus und wird durch mehrmalige Umkristallisation aus MEK gereinigt. In den Fällen, in denen das Ammoniumsalz aus dem Reaktionsansatz nicht auskristallisiert, wird die Reaktionslösung zunächst eingedampft und das Produkt durch Zugabe von DEE ausgefällt. Dieser Vorgang wird mehrmals wiederholt. Die Produkte werden bei 60°C im Vakuum getrocknet.



N,N-Dimethyl-*N*-(2-hydroxyethyl)-*N*-(6-(4-(4-decyloxyphenylazo)phenoxy)hexylammonium)bromid **6a**

Ausbeute: 68% (0,97 mmol Ansatz)

Schmelzpunkt: 165°C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: 0,85 (T, 3H, H-a); 1,15-2,05 (M, 24H, H-b, H-i); 3,10-3,85 (M, 10H, H-j, H-k, H-l); 3,90-4,20 (M, 6H, H-h, H-m); 4,95 (T, 1H, H-n); 6,80-7,10 (M, 4H, H-d, H-g); 7,70-8,00 (M, 4H, H-e, H-f)

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3240 (b), 2925 (s), 2855 (m), 1596 (s), 1578 (m), 1498 (m), 1468 (m), 1251 (s), 1147 (m), 843 (m)

FAB: 526 (M^+ ohne Br)

N,N-Dimethyl-*N*-(2-hydroxyethyl)-*N*-(10-(4-(4-decyloxyphenylazo)phenoxy)decylammonium)bromid **6b**

Ausbeute: 44% (0,52 mmol Ansatz)

Schmelzpunkt: 179°C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: wie **6a** außer: 1,23-1,85 (M, 32H, H-b, H-i)

IR (KBr) [cm^{-1}]: (vgl. **6a**)

FAB: 582 (M⁺ ohne Br)

N,N-Dimethyl-*N*-(2-hydroxyethyl)-*N*-(10-(4-(4-hexadecyloxyphenylazo)phenoxy)decylammoniumbromid **6c**

Ausbeute: 61% (0,46 mmol Ansatz)

Schmelzpunkt: 174°C

¹H-NMR (CDCl₃) [ppm]: wie **6a** außer: 1,23-1,85 (M,44H,H-b,H-i)

IR (KBr) [cm⁻¹]: (vgl. **6a**)

FAB: 666 (M⁺ ohne Br)

N-(6-(4-(4-Decyloxyphenylazo)phenoxy)hexylpyridiniumbromid **7a**

Ausbeute: 68% (0,97 mmol Ansatz)

Schmelzpunkt: 138°C

¹H-NMR (CDCl₃) [ppm]: 0,88 (T,3H,H-a); 1,22-2,12 (M,24H,H-b,H-i); 4,01 (M,4H,H-c,H-h); 5,04 (T,2H,H-j); 6,96 (M,4H,H-d,H-g); 7,84 (M,4H,H-e,H-f); 8,08 (M,2H,H-p); 8,46 (M,1H,H-q); 9,51 (D,2H,H-o)

IR (KBr) [cm⁻¹]: 2925 (s), 2855 (m), 1601 (s), 1580 (m), 1497 (m), 1475 (m), 1246 (s), 1147 (m), 1018 (m), 848 (m)

FAB: 516 (M⁺ ohne Br)

N-(10-(4-(4-Decyloxyphenylazo)phenoxy)decylpyridiniumbromid **7b**

Ausbeute: 35% (0,44 mmol Ansatz)

Schmelzpunkt: 146°C

¹H-NMR (CDCl₃) [ppm]: wie **6b** außer: 1,20-2,10 (M,32H,H-b,H-i)

IR (KBr) [cm⁻¹]: (vgl. **6b**)

FAB: 572(M⁺ ohne Br)

N-(10-(4-(4-Hexadecyloxyphenylazo)phenoxy)decylpyridiniumbromid **7c**

Ausbeute: 57% (0,43 mmol Ansatz)

Schmelzpunkt: 139°C

¹H-NMR (CDCl₃) [ppm]: wie **6b** außer: 1,22-2,08 (M,44H,H-b,H-i)

IR (KBr) [cm⁻¹]: (vgl. **6b**)

FAB: 556 (M⁺ ohne Br)

N,N,N-Triethyl-*N*-(6-(4-(4-decyloxyphenylazo)phenoxy)hexylammoniumbromid **8a**

Ausbeute: 45% (0,58 mmol Ansatz)

Schmelzpunkt: 169°C

¹H-NMR (CDCl₃) [ppm]: 0,88 (T,3H,H-a); 1,24-1,90 (M,33H,H-b,H-i,H-s); 3,31 (M,4H,H-j); 3,49 (Q,6H,H-r); 4,25 (M,4H,H-c,H-h); 6,98 (D,4H,H-d,H-g); 7,85 (D,4H,H-e,H-f)

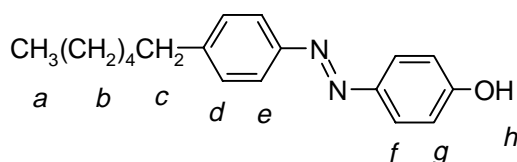
IR (KBr) [cm⁻¹]: (vgl. **7a**)

FAB: 538 (M^+ ohne Br)

9.1.2.2 Zweikettige Ammoniumamphiphile und Vorstufen

4-(4-Hexylphenylazo)phenol **10**

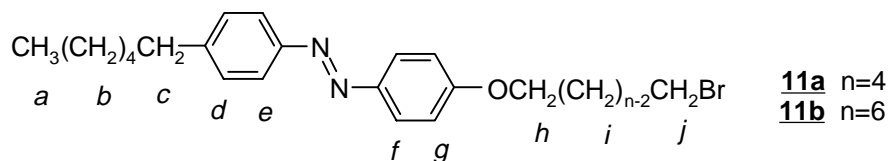
Die Darstellung von **10** erfolgt nach einer allgemeinen Vorschrift aus /135/ durch Azokupplung von 4-Hexylanilin **9** und Phenol. Das erhaltene Rohprodukt wurde durch mehrmalige Umkristallisation aus Petrolether gereinigt.



Ausbeute: 39% (88 mmol Ansatz)
 Schmelzpunkt: 78°C
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: 0,85 (T,3H,H-a); 1,00-1,82 (M,8H,H-b); 2,70 (T,2H,H-c); 5,50 (S,1H,H-h); 6,80-7,10 (M,2H,H-g); 7,10-7,4 (M,2H,H-d); 7,70-8,10 (M,4H,H-e,H-f)
 IR (KBr) [cm^{-1}]: 3417 (b), 2955 (m), 1594 (s), 1501 (m), 1442 (m), 1250 (s), 842(s)

ω -(4-(4-Hexylphenylazo)phenoxy)alkylbromide **11a**, **11b**

Die Darstellung der Bromide **11a** und **11b** erfolgt nach einer allgemeinen Vorschrift aus /133/ über eine Veretherung des Phenolderivats **10** mit dem entsprechenden Dibromalkan (vgl. Darstellung von **5a** und **5b**) in MEK. Die Produkte werden durch Umkristallisation aus Petrolether gereinigt.



4-(4-(4-Hexylphenylazo)phenoxy)butylbromid **11a**

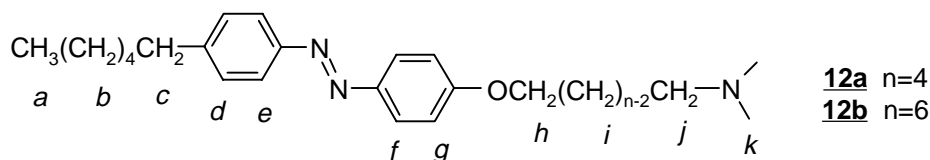
Ausbeute: 56% (21 mmol Ansatz)
 Schmelzpunkt: 63°C
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: 0,88 (T,3H,H-a); 1,10-2,28 (M,12H,H-b,H-i); 2,68 (T,2H,H-c); 3,54 (T,2H,H-j); 4,08 (T,2H,H-h); 6,88-7,50 (M,4H,H-d,H-g); 7,60-8,15 (M,4H,H-e,H-f)
 IR (KBr) [cm^{-1}]: 2924 (m), 2852 (m), 1602 (m), 1581 (m), 1498 (m), 1464 (m), 1257 (s), 1140 (m), 843 (m)
 MS: 416 (M^+ ,100), 229 (53), 161 (74), 137 (47), 91 (74)

4-(4-(4-Hexylphenylazo)phenoxy)hexylbromid **11b**

Ausbeute:	57% (28 mmol Ansatz)
Schmelzpunkt:	83-84°C
¹ H-NMR (CDCl ₃) [ppm]:	0,89 (T,3H,H-a); 1,26-1,90 (M,16H,H-b,H-i); 2,67 (T,2H,H-c); 3,43 (T,2H,H-j); 4,03 (T,2H,H-h); 6,98 (D,2H,H-g); 7,29 (D,2H,H-d); 7,79 (D,2H,H-f); 7,88 (D,2H,H-e)
IR (KBr) [cm ⁻¹]:	(vgl. 11a)
MS:	446 (M ⁺ ,100), 161 (63), 91 (51)

N,N-Dimethyl-*N*-ω-(4-(4-hexylphenylazo)phenoxy)alkylamine **12a**, **12b**

Zur Darstellung der Amine werden je 1 mmol des entsprechenden Bromids (**11a** bzw. **11b**) in jeweils 10 mL einer 33%igen Lösung Dimethylamin gelöst und für 3 d unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung in Wasser gegeben und das Produkt mit Ether extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel entfernt und das Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet.



N,N-Dimethyl-*N*-4-(4-(4-hexylphenylazo)phenoxy)butylamin **12a**

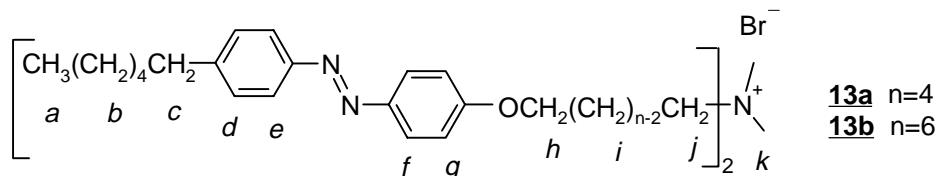
Ausbeute:	77% (4,1 mmol Ansatz)
Schmelzpunkt:	42-44°C
¹ H-NMR (CDCl ₃) [ppm]:	0,80 (t,3H,H-a); 1,15-1,90 (M,12H,H-b,H-i); 2,15-2,40 (M,8H,H-j, H-k); 2,65 (T,2H,H-c); 4,05 (T,2H,H-h); 6,90 (D,2H,H-g); 7,20 (D,2H,H-d); 7,60-8,00 (D,4H,H-f,H-e)
IR (KBr) [cm ⁻¹]:	2927 (m), 2855 (m), 1598 (m), 1580 (m), 1499 (m), 1466 (m), 1251 (s), 1151 (m), 1140 (m), 840 (m)
MS:	446 (M ⁺ ,100), 161 (63), 91 (51)

N,N-Dimethyl-*N*-6-(4-(4-hexylphenylazo)phenoxy)hexylamin **12b**

Ausbeute:	56% (1,5 mmol Ansatz)
Schmelzpunkt:	52-54°C
¹ H-NMR (CDCl ₃) [ppm]:	wie 12a außer: 1,15-1,90(m,16H,H-b,H-i)
IR (KBr) [cm ⁻¹]:	(vgl. 12a)
MS:	446 (M ⁺ ,100), 161 (63), 91(51)

Zweikettige azobenzolhaltige Ammoniumsalze **13a** und **13b**

Das Bromid (**11a** bzw. **11b**) und 1,2 Äquivalente des entsprechenden tertiären Amins **12a** bzw. **12b** werden in Aceton gelöst und 5 d unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Produkt kristallisiert nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf RT aus und wird durch mehrmalige Umkristallisation aus Aceton gereinigt.



N,N-Dimethyl-*N,N*-bis-4-(4-(4-hexylphenylazo)phenoxy)butylammoniumbromid **13a**

Ausbeute:	64% (4,1 mmol Ansatz)
Schmelzpunkt:	216°C
¹ H-NMR (CDCl ₃) [ppm]:	0,88 (T,6H,H-a); 1,25-2,00 (M,24H,H-b,H-i); 2,65 (T,4H,H-c); 3,40 (S,6H,H-k); 3,71 (M,4H,H-j); 4,06 (T,4H,H-h); 6,96 (D,4H,H-g); 7,27 (D,4H,H-d); 7,77 (D,4H,H-f); 7,85 (D,4H,H-f)
IR (KBr) [cm ⁻¹]:	2924 (m), 2853(m), 1600 (m), 1582 (m), 1499 (m), 1477 (m), 1251 (s), 1153 (m), 1141 (m), 1013 (m), 844 (m)
FAB:	719 (M ⁺ ohne Br)

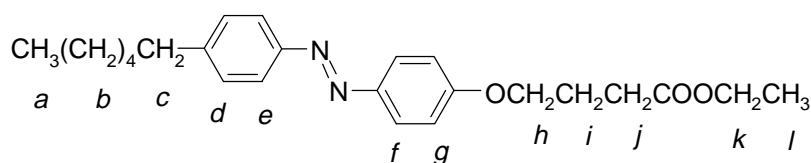
N,N-Dimethyl-*N,N*-bis-6-(4-(4-hexylphenylazo)phenoxy)hexylammoniumbromid **13b**

Ausbeute:	49% (0,75 mmol Ansatz)
Schmelzpunkt:	161°C
¹ H-NMR (CDCl ₃) [ppm]:	wie 13a außer: 1,25-1,88 (m,32H,H-b,H-i)
IR (KBr) [cm ⁻¹]:	(vgl. 13a)
FAB:	775 (M ⁺ ohne Br)

9.1.2.3 Carbonsäureamphiphile

4-(4-(4-Hexylphenylazo)phenoxy)butansäureethylester **14a**

Der Ester wird nach Williamson durch Umsetzung des Phenolderivats **10** mit 4-Brombutansäureethylester (1,5facher Überschuß) in Aceton dargestellt (vgl. Vorschrift zur Darstellung von **5a**, **5b** und **5c**). Das Produkt wird durch Umkristallisation in Methanol gereinigt.



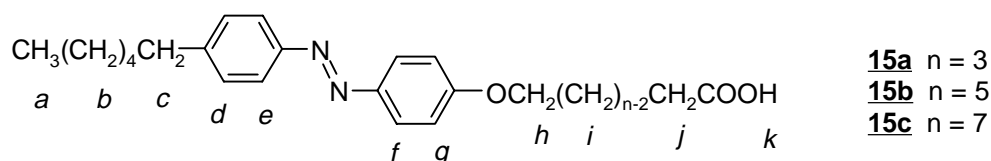
Ausbeute:	80% (7,1 mmol Ansatz)
Schmelzpunkt:	46°C
¹ H-NMR (CDCl ₃) [ppm]:	0,89 (T,3H,H-a); 1,22-1,70 (M,11H,H-b,H-l); 2,15 (M,2H,H-

i); 2,53 (M,2H,H-j); 2,66 (T,2H,H-c); 4,08 (T,2H,H-h); 4,15 (Q,2H,H-k); 6,98 (D,2H,H-g); 7,29 (D,2H,H-d); 7,79 (D,2H,H-f); 7,89 (D,2H,H-e)

IR (KBr) [cm⁻¹]: 2927 (m), 2850 (m), 1732 (s), 1601 (m), 1585 (m), 1501 (m), 1245 (s), 1178 (m), 1141 (m), 1019 (m), 852(m)

***ω*-4-(4-(4-Hexylphenylazo)phenoxy)alkansäure 15a-c**

In einer 1:1-Mischung aus Wasser/Ethanol werden je 1 mmol des entsprechenden Esters⁴⁶ **14a,14b** bzw. **14c** mit jeweils 0,5 g Kaliumhydroxid (9 mmol) versetzt und für 1 d bei RT, anschließend unter Rückfluß 1 h zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird in einen Überschuß verd. Salzsäure gegeben, wobei das Produkt ausfällt. Die Reinigung erfolgt durch wiederholte Umkristallisation aus Ethanol.



4-(4-(4-Hexylphenylazo)phenoxy)butansäure 15a

Ausbeute: 94% (2,5 mmol Ansatz)
 DSC: zwei endotherme Peaks bei 154,7°C und 160,0°C (zweites Aufheizen)
¹H-NMR (CDCl₃) [ppm]: 0,88 (T,3H,H-a); 1,26-1,70 (M,8H,H-b); 2,16 (M,2H,H-i); 2,62 (T,2H,H-j); 2,67 (T,2H,H-c); 4,10 (T,2H,H-h); 6,98 (D,2H,H-g); 7,29 (D,2H,H-d); 7,79 (D,2H,H-f); 7,89 (D,2H,H-e)
 IR (KBr) [cm⁻¹]: 3150-3600 (b), 2927 (m), 1702 (s), 1597 (m), 1499 (m), 1252 (s), 1141(m), 1049 (m), 842 (m)
 MS: 368 (M⁺,89), 283 (23), 207 (26), 179 (100), 161 (70)

6-(4-(4-Hexylphenylazo)phenoxy)hexansäure 15b

Ausbeute: 85% (2,2 mmol Ansatz)
 DSC: Schmelzpunkt 142°C
¹H-NMR (CDCl₃) [ppm]: 0,89 (T,3H,H-a); 1,26-1,90 (M,14H,H-b,H-i); 2,42 (T,2H,H-j); 2,67 (T,2H,H-c); 4,04 (T,2H,H-h); 6,98 (D,2H,H-g); 7,29 (D,2H,H-d); 7,79 (D,2H,H-f); 7,88 (D,2H,H-e)
 IR (KBr) [cm⁻¹]: (vgl. **15a**)
 MS: 396 (M⁺,100), 235(15), 161(48), 91(45)

8-(4-(4-Hexylphenylazo)phenoxy)octansäure 15c

Ausbeute: 90% (0,88 mmol Ansatz)

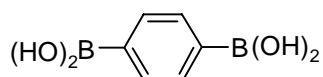
⁴⁶ Die Ester **14b** und **14c** wurden von Frau Dr. Birgit Rambke bereitgestellt.

DSC:	drei endotherme Peaks bei 116°C, 119,5°C und 124,8°C (zweites Aufheizen)
¹ H-NMR (CDCl ₃) [ppm]:	wie 15a außer 1,26-1,90 (M, 18H, H-b, H-i)
IR (KBr) [cm ⁻¹]:	(vgl. 15b)
MS:	424 (M ⁺ , 100), 161 (34), 91 (26)

9.1.3 Synthese des Polymers PPPS

Monomersynthese

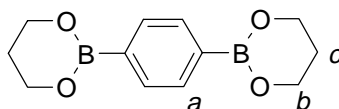
1,4-Benzoldiboronsäure **16** /142/



16,7 g (0,66 mol) Magnesiumspäne werden nach Zugabe von wenig Jod angeätzt, ausgeheizt und mit 400 mL abs. THF versetzt. Unter Rühren wird langsam eine Lösung von 78,7 g (0,33 mol) 1,4-Dibrombenzol in 150 mL abs. THF zugetropft. Gegen Ende der exothermen Reaktion wird die Mischung für zwei Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Diese Mischung wird nach Abkühlen innerhalb von 1,5 h bei -70°C zu einer Lösung von 74,3 mL (0,66 mol) Trimethyl-borat in 150 mL abs. DEE gegeben. Nach weiteren 1,5 h bei -70°C und 2 d bei RT wird die Reaktionmischung auf 700 g Eis, versetzt mit 20 mL (0,36 mol) konz. Schwefelsäure, gegeben. Die Mischung wird mit Diethylether extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man einen farblosen bis gelblichen Feststoff, der mit Petrolether gewaschen und zweimal aus Wasser umkristallisiert wird. Das Produkt wird für 2 h bei 100°C im Vakuum getrocknet.

Ausbeute:	27 g (50%) farbloses Pulver
Schmelzpunkt:	Zersetzung oberhalb 250°C
IR (KBr) [cm ⁻¹]:	3418 (m), 3286 (m), 1588 (m), 1515 (w), 1331 (s), 1175 (w), 1123 (m), 1010 (m), 824 (m)
MS:	166 (M ⁺ , 100), 148 (29), 78 (94)

1,4-Benzoldiboronsäure-bis-1',3'-propandiolester **17** /142/

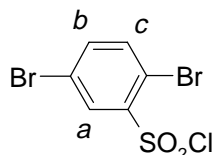


9,0 g (55 mmol) Diboronsäure **16** und 8 mL (110 mol) 1,3-Propandiol in Benzol werden am kühlbaren Wasserabscheider 2 d unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wird entfernt und das erhaltene Produkt durch mehrmalige Umkristallisation aus Petrolether/Chloroform gereinigt.

Ausbeute:	6,8 g (51%) farblose Kristalle
Schmelzpunkt:	220-225°C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]:	2,03 (M,2H,H-c); 4,15 (T,8H,H-b); 7,73 (S,4H,H-a)
IR (KBr) [cm^{-1}]:	2970 (m), 1511 (w), 1481 (m), 1424 (m), 1311 (s), 1157 (s), 1127 (m), 1029 (w), 1006 (w), 922 (w), 840 (m)
MS:	246 (M^+ , 100), 188 (42), 130 (18)

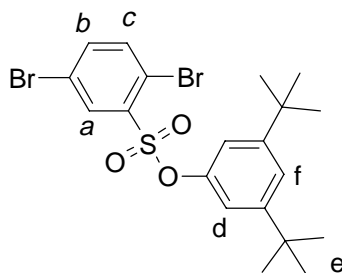
2,5-Dibrombenzolsulfonsäurechlorid 18 /135/



Zu einer Lösung von 50 g (0,212 mol) 1,4-Dibrombenzol in 150 mL DCM werden langsam unter Eiskühlung 50 mL Chlorsulfonsäure gegeben. Nach 2,5 h bei RT wird 1 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die bräunliche Reaktionsmischung wird auf 300 g Eis gegeben. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, mit einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nach Filtration über Kieselgel wird das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wird aus Petrolether umkristallisiert. Man erhält ein farbloses, kristallines Produkt.

Ausbeute:	49 g (69%) farblose Kristalle
Schmelzpunkt:	50°C
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]:	7,7 (M,2H,H-b,H-c); 8,30 (S,1H,H-a)
IR (KBr) [cm^{-1}]:	3096 (w), 1448 (m), 1377 (s), 1172 (s), 1090 (m), 1023 (m), 835 (m)
MS:	236 ($\text{M}^+ - \text{SO}_2\text{Cl}$, 100), 155 (33)

3',5'-Di-tert-butylphenyl-2,5-dibrombenzolsulfonat 20 /135/



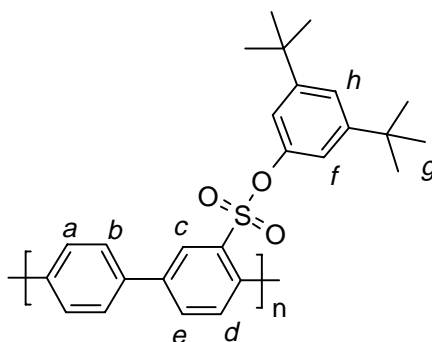
Eine Lösung von 10 g (29,8 mmol) Säurechlorid 18 und 7,4 g (36 mmol, 1,2 eq) 3,5-Di-tert.-butylphenol 19 in 40 mL trockenem DCM wird vorgelegt. Unter Rühren wird 10 mL (124 mmol) Pyridin bei 0 - 3°C zugetropft. Nach weiteren 30 min bei 0°C wird das Reaktionsgemisch für 3 h auf RT erwärmt. Die Reaktionsmischung wird auf 100 mL Eis gegeben, dem 20 mL konzentrierte Salzsäure zugesetzt sind. Die Mischung wird mit Chloroform extrahiert. Nach Waschen mit Wasser wird die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Das nach entfernen des Lösungsmittels erhaltene farblose bis gelbliche Rohprodukt wird durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Pentan und Ethanol gereinigt.

Ausbeute:	9,7 g (65%) farblose Kristalle
-----------	--------------------------------

Schmelzpunkt:	99-100°C (Lit: 100°C /127/)
¹ H-NMR (CDCl ₃) [ppm]:	1,22 (S,18H,H-e); 6,86 (D,2H,H-d); 7,28 (T,1H,H-f); 7,57 (DD,1H,H-c); 7,69 (D,1H, H-b); 8,04 (D,1H,H-a)
IR (KBr) [cm ⁻¹]:	2965 (m), 1613 (m), 1584 (m), 1440 (m), 1400 (s), 1359 (m), 1192 (s), 1164 (m), 1026 (s), 940 (s), 878 (s), 820 (s), 800 (s)
MS:	504 (M ⁺ , 28), 489 (68), 206 (35), 191 (100)

Polymer-synthese und polymeranaloge Verseifung

*Poly(4,4'-m-di-tert-butylphenyl-1,1'-biphenyl-3'-sulfonat) **21** /23/*



Durch eine Mischung von 17 mL dest. Wasser und 28 mL THF wird Argon geleitet, um gelösten Sauerstoff zu verdrängen. Zu dieser Mischung werden exakt stöchiometrische Mengen des Boronsäurederivats **17** (1 g, 4,067 mmol) und Dibromids **20** (2,051 g, 4,067 mmol), sowie 3 g Natriumhydrogencarbonat gegeben. Im Argon-Gegenstrom werden 20 mg (0,0373 mmol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) zugegeben. Die Mischung wird unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach 3,5 d werden 0,5 mL (4,7 mmol) Brombenzol zugegeben und für weitere 6 h zum Sieden erhitzt.

Das Rohprodukt wird in 150 mL Ethanol ausgefällt, mit 100 mL Wasser gewaschen und anschließend in 70 mL Toluol aufgelöst. Die anorganischen Salze werden durch Filtration abgetrennt. Das Polymer wird durch wiederholtes Fällen in Ethanol gereinigt und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

¹ H-NMR (CDCl ₃) [ppm]:	1,21 (S,18 H,H-g); 6,6-6,95 (M,2H,H-f); 7,26-7,30 (M,1H,H-h); 7,50-7,80 (M,5H,H-a,H-b,H-d); 7,80-8,05 (M,1H,H-e); 8,15-8,4 (M,1H,H-c)
IR (KBr) [cm ⁻¹]:	2962 (s), 1610 (m), 1583 (m), 1470 (m), 1387 (m), 1364 (m), 1191 (s), 1166(m), 946 (m), 821(m)

Charakterisierung der Precursor-Polymere für PPPS(5) und PPPS(36):

Die Molekulargewichte wurden mittels GPC nach der universellen Eichung nach VANHEE et al. /129/ bestimmt. Die Messungen wurden von Frau B. Müller (MPI für Polymerforschung, Mainz, Abteilung für Polymeranalytik) durchgeführt. Die Charakterisierung eines ebenfalls hergestellten Oligomers mittels MALDI-TOF wurde von Herrn Dr. M. Maskos (Universität Mainz, Institut für Physikalische Chemie) durchgeführt. Für die Diskussion der Ergebnisse zu dem resultieren-

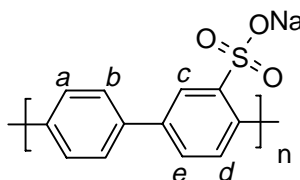
den Polyelektrolyten wird bei dem Oligomer der mittlere Polymerisationsgrad nach MALDI-TOF verwendet.

Tabelle 17: Charakterisierung der PPPS-Precursor-Polymere **21**

	Ausbeute %	T _G	M _w (GPC) ^{a)} [g/mol]	M _n (GPC) ^{a)} [g/mol]	P _n (GPC) ^{a)}	P _n (MALDI- TOF)
Precursor zu PPPS(36)	90%	146°C	31900	15000	36	-
Precursor zu PPPS(5)	36%	138°C	3500	2800	7	5

^{a)} Werte ermittelt nach universeller Eichung für ähnlich substituierte Poly(p-phenylene) /129/

Poly-4,4'-(natrium-1,1'-biphenyl-3'-sulfonat) PPPS



0,83 g (1,98 mmol) des Precursor-Polymers werden in 40 mL Toluol aufgelöst. Unter Argon wird die Lösung zum Sieden erhitzt und eine Lösung aus 0,42 g (10,5 mmol) Natriumhydroxid in 40 mL Butanol zugetropft. Das Produkt beginnt nach ca. 20 min als farbloser bis grauer Niederschlag auszufallen. Nach 2 d wird das Polymer abfiltriert, anschließend mit Toluol und Ethanol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Produkt enthält nach IR geringe Anteile der Estergruppierungen und wird einer erneuten Verseifung in einer ethanolischen Lösung unter Zugabe derselben Menge Natriumhydroxid unterzogen. Nach 2 d wird das erhaltene Produkt mit Ethanol extrahiert und im Ölpumpenvakuum bei 60°C getrocknet. Der Umsatz der Verseifung wird mittels IR und ¹H-NMR geprüft.

Ausbeute:	410 mg (82%) farbloses Pulver
¹ H-NMR (DMSO-d ₆)	
[ppm]:	7,30-7,45 (1H,H-d); 7,55-7,9 (5H,H-a,H-b,H-e); 8,3 (1H,H-c)
IR (KBr) [cm ⁻¹]:	3440 (m), 1626 (m), 1191 (s), 1096(m), 1062 (w), 1028 (w), 999 (w), 818 (m)

9.2 Polyelektrolyte und Amphiphil 2

Kommerziell erhältliche Polyelektrolyte

Polyelektrolyt/Amphiphil	Anbieter	Spezifikationen
Carboxymethylcellulose Na-Salz CMC CAS-Nr. 9004-32-4	Aldrich,	M_w ca. 90000 g/mol; DS 0,7
ι -Carrageenan, Na-Salz	Fluka	k.A.
κ -Carrageenan, Na-Salz	Fluka	k.A.
DNA, Na-Salz	ICN	k.A.
Poly(allylaminhydrochlorid) PAA	Aldrich	M_w ca. 70000 g/mol
Poly(L-glutaminsäure), Na-Salz PGA CAS-Nr. 26247-79-0	Sigma	M_w 15300 g/mol P_n 101, M_w/M_n 1,20 (SEC-LALLS)
Poly(p-styrolsulfonat), Na-Salz PSS CAS-Nr. 25704-18-1	Acros	M_w ca. 100000 g/mol
Poly(vinylsulfat), K-Salz PVS CAS-Nr. 26182-60-5	Aldrich	M_w ca. 170000 g/mol

Poly(p-styrolsulfonat) PSS wurde durch Dialyse (Dialyseschläuche Spectra/Por 2, Firma ROTH, MWCO 12000-14000) gereinigt und anschließend durch Gefriertrocknung in einer Ausbeute von 60% isoliert. Die anderen, kommerziell erhältlichen Polyelektrolyte wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Poly(p-phenylen)-Polyelektrolyte

Polymer	P_n	M_w/M_n
PPPS(23) ^{a)}	23	1,5
PPPS(54) ^{a)}	54	4,5
PPPX ^{a)}	16	2,3
PPPN ^{b)}	38	n.b.

a) dargestellt von Frau Dr. D. Ulbrich, Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz; P_n , und M_w/M_n bestimmt über GPC des entsprechenden *Precursor*-Polymers nach universeller Eichung /129/

b) dargestellt von Herrn M. Wittemann, Polymer-Institut, Universität Karlsruhe; P_n bestimmt über Membranosemose des entsprechenden *Precursor*-Polymers

Amphiphil 2

Diocetyltrimethylammonium-
bromid 2 (CAS-Nr. 3700-67-2) Fluka Reinheit >99%

9.3 Charakterisierung der Substanzen

Schmelzpunktbestimmung

Schmelzpunkte wurden mit einer Apparatur der Firma Büchi, Typ 510, bestimmt.

IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer Equinox IFS 55 der Firma Bruker aufgenommen. Die Spektren wurden als KBr-Preßlinge (KBr für IR-Spektroskopie - Aldrich) in einer Konzentration von 1 mg/100 mg aufgenommen.

¹H-NMR-Spektroskopie

Die ¹H-NMR-Spektren wurden am Institut für Organische Chemie der Universität Hannover mit Spektrometern WP 200 SY (200 MHz) und AM 400 (400 MHz) der Firma Bruker aufgenommen. Als innerer Standard diente Tetramethylsilan. Die Probenkonzentration betrug 10 - 30 mg/mL.

Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden am Institut für Organische Chemie der Universität Hannover mit einem Spektrometer MAT 312 der Firma Finnigan aufgenommen. *Fast-Atom-Bombardement* (FAB)-Spektren wurden am Institut für Organische Chemie der Universität Hannover mit einem Spektrometer VG Autospec der Firma Finnigan aufgenommen. MALDI-TOF-Spektrometrie wurde durchgeführt von Herrn Dr. Michael Maskos, Institut für Physikalische Chemie der Universität Mainz. Verwendet wurde ein Bruker REFLEX MALDI-TOF-Massenspektrometer, ausgestattet mit einem 337 nm N₂-Laser. Als Matrixmaterial diente 1,8,9-Trihydroxyanthrazen (Dithranol).

Gelpermeationschromatographie

Die Gelpermeationschromatographie wurde von Frau B. Müller am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz durchgeführt. Die Messungen erfolgten an einem Gerät der Firma Waters, Typ „830/V3.0“, mit einer Kombination aus drei Säulen der Firma PSS (500, 10⁴, 10⁶ Å) mit einem RI-Detektor. Als Lösungsmittel diente THF (Flußrate 1 mL/min, 30°C). Die Eichung erfolgte durch universelle Kalibrierung an Poly(p-phenylen)en /129/.

DSC

Die differentialkalorimetrischen Untersuchungen wurden an einem Gerät der Firma Netzsch, Typ „DSC 204/1/F“, durchgeführt. Die Proben wurden in ein Aluminiumpfännchen eingewogen und unter Stickstoffatmosphäre gemessen. Die Heizrate betrug 10 K/min.

UV/Vis-Spektroskopie

Die Aufnahme der UV/Vis-Spektren der Lösungen der Amphiphile **6a** und **15c** in Chloroform sowie der Poly(p-phenylen)-Polyelektrolyte in Wasser erfolgte mit einem Spektrometer Lambda 5 der Firma Perkin Elmer. Zur Messung wurden verschließbare Quarzküvetten mit einer Schichtdicke von 1 cm verwendet. Als Referenz diente eine Küvette mit reinem Lösungsmittel.

Die Konzentrationen lagen bei jeweils bei ca. $2,5 - 5 \cdot 10^{-5}$ mol/L bezogen auf Azobenzoleinheiten bzw. Wiederholungseinheiten am Polymer.

9.4 Untersuchung von Monoschichten und LB-Filmen

Experimentelle Bedingungen zur Herstellung der in situ-Komplexe und Untersuchung von Monoschichten

- Die azobenzolhaltigen Amphiphile werden als 100% E-Isomer gespreitet. Ein Gehalt von 100% E-Isomer wird erhalten durch Dunkelstellen der Lösungen bei RT für mindestens 7 d.
- die Konzentration der Spreitlösung beträgt um $7 \cdot 10^{-4}$ mol/L (Lösungsmittel: Chloroform);
- die Inkubationszeit beträgt 15 min
- die Kompressionsrate beträgt 0,01 - 0,03 (nm²/Molekül)/min
- Die Polymerkonzentration liegt bei 10^{-4} mol/L bzw. $5 \cdot 10^{-5}$ mol/L bezogen auf die ionischen Gruppen am Polymer.
- es werden keine niedermolekularen Salze, Säuren, Laugen oder Puffer zur Subphase gegeben.

Filmwaage FWI

• *Der LANGMUIR-Trog*

Die Untersuchung des Monoschichtverhaltens und die Übertragungsversuche (Abschnitte 6.1, 6.2 und teilweise Abschnitt 6.3) wurde mit einer Filmwaage der Firma Lauda Typ FW-1 durchgeführt. Als Subphase diente hochgereinigtes Wasser (>18 M Ω ·cm) aus einem NanoPureIII Filtersystem der Firma Barnstead. Die Subphasentemperatur wurde über einen Thermostaten SC 12 der Firma Julabo geregelt (Temperaturkonstanz $\pm 0,5^\circ\text{C}$). Alle Versuche mit azobenzolhaltigen Substanzen wurden unter Rotlicht durchgeführt.

• *Filmlift*

Die Übertragung von Monoschichten zu LB-Filmen in den Abschnitten 6.1 und 6.3 erfolgte mit einem Filmlift FL-1E der Firma Lauda.

Zweikompartiment-Trog 611MC

• *Der LANGMUIR-Trog*

Für die in Abschnitt 7 (S. 111) beschriebenen Untersuchungen von Monoschichten, Adsorptionsmessungen und den LB-Transfer wurde, falls nicht anders vermerkt, ein spezieller LANGMUIR-Trog der Firma Nima Modell 611MC verwendet, der nach eigenen Vorgaben gefertigt wurde (vgl. Abbildung 88, S. 163). Der Trog besitzt eine Gesamtfläche von 300 cm² und ist in zwei getrennt befüllbare Kompartimente A und B aufgeteilt (jeweils ca. 150 cm²). Die Füllhöhe liegt bei ca. 3 - 4 mm. Die Oberflächendruckmessung erfolgt mittels Oberflächendrucksensor SP4 (Fa. Nima) mit einem WILHELMY-Plättchen (Filterpapier). Bei allen Messungen ist der Drucksensor auf einer Barriere montiert. Die Aufnahme der Meßdaten erfolgt über einen PC mit dem Programm TroughV4.8 (DOS) der Firma Nima, das für die Adsorptionsexperimente und den LB-Transfer modifiziert wurde.

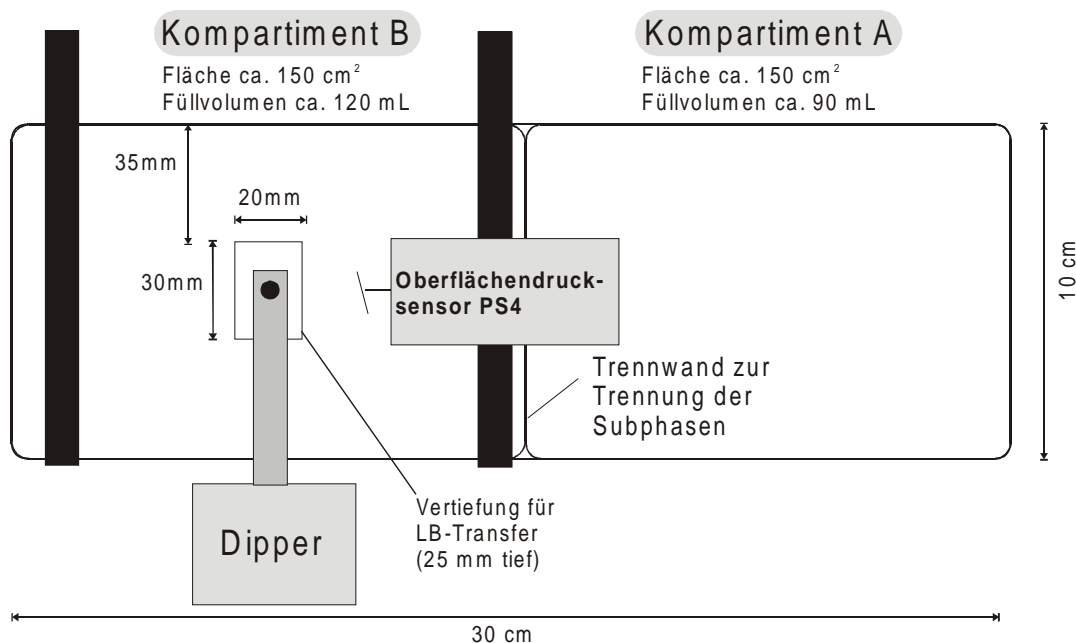


Abbildung 88: Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten Zweikompartimenten-Trogs 611MC (Aufsicht)

- **Aufnahme der Isothermen**

Für die Aufnahme der Schub-Flächen-Isothermen, BAM-Untersuchungen und UV/Vis-Spektroskopie wurde das Amphiphil in Chloroform gelöst auf der Subphase gespreitet. Die Kompressionsrate beträgt dabei $10 \text{ cm}^2/\text{min}$. Azobenzolhaltige Amphiphile werden als E-Isomer unter Rotlicht vermessen.

- **LB-Transfer**

Für den Transfer der Komplex-Monoschichten zu LB-Filmen in den Abschnitten 6.4.4 und 6.6 wurde ein Dipper D1L-25 (Firma Nima) verwendet. Die Transfergeschwindigkeit betrug $10 \text{ mm}/\text{min}$. Die Trockenzeiten der LB-Filme an der Luft nach jedem Tauchzyklus lagen bei 6 bis 10 min (Präparation der Substrate s.u.).

- **Adsorptionsversuche mit 2- und 15c-Monoschichten**

Die Lösung von 2 ($30 \mu\text{L}$ einer $0,30 \text{ mg}/\text{mL}$) wird auf dem mit Wasser gefüllten Kompartiment A ($V \approx 90 \text{ mL}$) gespreitet. Nach 10 min wird die Monoschicht auf den gewünschten Oberflächendruck (wenn nicht anders beschrieben $10 \text{ mN}/\text{m}$) komprimiert. Nach 3 min (Oberflächendruck und Fläche bleiben konstant) wird die Monoschicht bei einer Geschwindigkeit von $9 \text{ cm}/\text{min}$ unter Konstanthaltung der Fläche auf die polyelektrolythaltige Subphase geschoben. Das Kompartiment B besitzt ein Volumen von 120 mL . Der Transfervorgang dauert jeweils 2 min.

Die Untersuchung der Adsorption an 15c-Monoschichten erfolgte in analoger Weise. Hier wurde lediglich nicht auf einen bestimmten Enddruck, sondern auf eine bestimmte Fläche pro Amphiphilmolekül komprimiert. Die Untersuchungen an 15c-Monoschichten erfolgten unter Rotlicht-Bedingungen.

• **Substrate für den LB-Transfer**

Als Substrat wurden Quarzküvettenfenster der Dicke 1,25 mm sowie Siliciumwafer benutzt.

Reinigung und Hydrophobisierung der Substrate:

- 15 min im Ultraschallbad in Chloroform, Abspülen mit hochreinem Wasser
- 15 min im Ultraschallbad in einer 1%igen Lösung Helmanex® , Abspülen mit hochreinem Wasser
- 1,5 h in frisch präparierter „Piranha“-Lösung (35%ige Wasserstoffperoxidlösung und konzentrierte Schwefelsäure im Volumenverhältnis 30:70; Vorsicht! - heftige Gas- und Wärmeentwicklung; stark ätzend!); Abspülen mit hochreinem Wasser und Trocknen im Stickstoffstrom

Die so präparierten Substrate werden durch zwölfstündiges Lagern in einer Hexamethyldisilazan-Atmosphäre (250 mbar) hydrophobisiert und anschließend für den LB-Transfer eingesetzt.

Messung der pH-Werte

Die Messung der pH-Werte erfolgte mit dem pH-Meter vom Typ GPH014 und einer Standardelektrode GE014 der Firma Greisinger. Die Eichung erfolgte mit Pufferlösungen von pH 4,0 und 7,0.

BREWSTER-Winkel-Mikroskopie

Die BAM-Aufnahmen entstanden unter Verwendung eines MiniBAM der Firma NFT, Göttingen. Dieses Gerät arbeitet mit p-polarisiertem monochromatischem Licht (Diodenlaser, $\lambda = 688 \text{ nm}$) und ist fest auf den BREWSTER-Winkel der Luft/Wasser-Grenze (53° zur Grenzflächennormalen) eingestellt. Für die Untersuchung der in situ-Komplexmonoschichten wurde eine automatische Kontrastregelung (AGC-Modus) verwendet. Der AGC-Modus wurde für die Adsorptionsversuche (Abschnitt 7.3.1, S. 138) ausgeschaltet.

UV/Vis-Spektroskopie an Monoschichten und LB-Filmen

Für die UV/Vis-Spektroskopie an Monoschichten und LB-Filmen wurde ein Spektrometer TIDAS (Transputer-Integriertes Dioden-Array-Spektrometer) der Firma J&M verwendet. Als Lichtquelle diente eine Kombination aus einer Deuterium- und einer Wolframlampe der Firma J&M. Der Meßbereich dieses Spektrometers liegt zwischen 200 und 600 nm.

Monoschichten: Als Referenz diente die reine Subphase ohne Monoschicht. Die Untersuchungen an Monoschichten azobenzolhaltiger Amphiphile wurden unter Rotlicht durchgeführt, um eine Photoisomerisierung durch Umgebungslicht auszuschließen.

LB-Filme: Als Referenz wurde der unbeschichtete Teil des als Substrat verwendeten Quarzplättchens verwendet. Zum Erzeugen von polarisiertem Licht wurde ein Glan-Taylor Prismen Polarisator aus Calcit der Firma LOT benutzt. Messungen an LB-Filmen mit azobenzolhaltigen Amphiphilen wurden unter Rotlicht durchgeführt.

Normierung der UV/Vis-Spektren:

Um die Absorption einer Lösung und eines LB-Films vergleichen zu können, wird die Absorption auf die Anzahl der Azobenzoleinheiten pro 1 cm^2 durchstrahlter Fläche normiert. In Lösung geschieht dies durch Umrechnen der Konzentration der Lösung auf die Anzahl der Azobenzoleinheiten pro 1 cm^3 Lösung (die UV-Küvette hat eine Querschnittsfläche von 1 cm^2). Im LB-Film wird aus dem Platzbedarf pro Azobenzoleinheit beim Übertragungsdruck die Anzahl der Azobenzoleinheiten pro 1 cm^2 Substratoberfläche berechnet und mit der Schichtanzahl der LB-Filme multipliziert.

Röntgen-Photonen-Spektroskopie (XPS)

Röntgen-Photoelektronen-Spektren wurden aufgenommen mit einem ESCA 5600CI Spektrometer (Physical Electronics). Es wurde monochromatische AlK_α Strahlung (300W) verwendet. Der *take off*-Winkel betrug 45° (Standard), wobei die mittlere Eindringtiefe bei 5,0 nm liegt. Die Signale wurden vor der Auswertung mit einem Sensitivitätsfaktor für den jeweiligen Übergang korrigiert. Die Messungen wurden von Dr. A. Heise und Dr. K. Schenk-Meuser am Institut für Angewandte Struktur und Mikroanalytik, Fachbereich Medizin der Universität Mainz, durchgeführt.

Röntgenreflektometrie (XR)

Die in dieser Arbeit aufgeführten Röntgenreflexionskurven wurden mit einem Siemens D500 Θ, Θ -Pulverdiffraktometer im Reflexionsmodus aufgenommen (CuK_α -Strahlung, $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$). Die Messungen wurden von Frau Dr. D. Ulbrich und Herrn M. Steiert am MPI für Polymerforschung in Mainz durchgeführt.

10 Literatur

- /1/ J. Rühle, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **42**, 1237 (1994)
- /2/ H. Dautzenberg, W. Jaeger, J. Kötz, B. Philipp, Ch. Seidel, D. Stscherbina: „*Polyelectrolytes - Formation, Characterization and Application*“, Carl Hanser Verlag, München (1994)
- /3/ G. Decher, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **41**, 793 (1993),
- /4/ G. Decher, M. Eckle, J. Schmitt, B. Struth, *Curr. Opin. Coll. Interf. Sci.* **3**, 32 (1998)
- /5/ F. van Ackern, L. Krasemann, B. Tieke, *Thin Solid Films* **327-329**, 762 (1998)
- /6/ A.C. Fou, O. Onitsuka, M. Ferreira, M.F. Rubner, B.R. Hsieh, *J. Appl. Phys.* **79**, 7501 (1996)
- /7/ H. Walter, C. Harrats, P. Müller-Buschbaum, R. Jérôme, M. Stamm, *Langmuir* **15**, 1260 (1999)
- /8/ N.A. Kotov, I. Dékány, J.H. Fendler, *Adv. Mater.* **8**, 637 (1996)
- /9/ H. Tachibana, R. Azumi, M. Tanaka, M. Matsumoto, S. Sako, H. Sakai, M. Abe, Y. Kondo, N. Yoshino, *Thin Solid Films* **284-285**, 73 (1996)
- /10/ N. Kimizuka, T. Kunitake, *Coll. Surf.* **38**, 79 (1989)
- /11/ Z. Kozarac, A. Dhathathreyan, D. Möbius, *Coll. Surf.* **33**, 11 (1988)
- /12/ G.J. Flier, M. A. Cohen Stuart, J.M.H.M. Scheutjens, T. Cosgrove, B. Vincent: „*Polymers at Interfaces*“, Chapman & Hall, London (1993)
- /13/ J.W. Nicholson, *Chem. Soc. Rev.* **53** (1994)
- /14/ R.S. Koene, M. Mandel, *Macromoleules* **16**, 220 (1983)
- /15/ R.S. Koene, T. Nicolai, M. Mandel, *Macromolecules* **16**, 227 (1983)
- /16/ M. Nagasawa, A. Holtzer, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 538 (1964)
- /17/ A. Wada, *J. Mol. Phys.* **3**, 409 (1960)
- /18/ E. Orthmann, V. Enkelmann, G. Wegner, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **4**, 687 (1983)
- /19/ W. Stocker, B.L. Schürmann, J.P. Rabe, S. Förster, P. Lindner, I. Neubert, A.D. Schlüter, *Adv. Mater.* **10**(10), 793 (1998)
- /20/ G. Brodowski, A. Horvath, M. Ballauff, M. Rehahn, *Macromolecules* **29**, 6962 (1996)
- /21/ I.U. Rau, M. Rehahn, *Makromol. Chem.* **194**, 2225 (1993)
- /22/ S. Kim, J. Jackiw, E. Robinson, K.S. Schanze, J.R. Reynolds, J. Baur, M.F. Rubner, D. Boils, *Macromolecules* **31**, 964 (1998)
- /23/ R. Rulkens, G. Wegner, V. Enkelmann, M. Schulze, *Ber. Bunsen. Phys. Chem.* **100**, 707 (1996)
- /24/ H. Tanaka, L. Ödberg, L. Wågberg, T. Lindström, *J. Coll. Interf. Sci.* **134**, 229 (1990)
- /25/ B. Van Lent, J.M.H.M. Scheutjens, *Macromolecules* **22**, 1931 (1989)

- /26/ A. Matsuyama, R. Kishimoto, T. Kato, *J. Chem. Phys.* **106**, 6744 (1997)
- /27/ D. Ulbrich, Dissertation, Universität Mainz (1999)
- /28/ H.-D. Dörfler: „*Grenzflächen- und Kolloidchemie*“, VCH, Weinheim (1994)
- /29/ G. Adam, P. Läger, G. Stark: „*Physikalische Chemie und Biophysik*“, Springer-Verlag, Heidelberg, 3. Aufl. (1995)
- /30/ A.W.P. Vermeer, F.A.M. Leermakers, L.K. Koopal, *Langmuir* **13**, 4413 (1997)
- /31/ O.A. Evers, G.J. Fleer, J.M.H.M. Scheutjens, J. Lyklema, *J. Coll. Interf. Sci.* **111**, 446 (1986)
- /32/ J. Blaakmeer, M.R. Böhmer, M.A. Cohen Stuart, G.J. Fleer, *Macromolecules* **23**, 2301 (1990)
- /33/ M.R. Böhmer, O.A. Evers, J.M.H.M. Scheutjens, *Macromolecules* **23**, 2288 (1990)
- /34/ B. Nystrom, J. Roots, *Prog. Polym. Sci.* **8**, 333 (1982)
- /35/ G. Wedler: „*Lehrbuch der Physikalischen Chemie*“, 3. Aufl., VCH-Weinheim (1987)
- /36/ L. Wågberg, L. Ödberg, T. Lindström, R. Aksberg, *J. Coll. Interf. Sci.* **123**, 287 (1988)
- /37/ J. Meadows, P.A. Williams, M.J. Garvey, R.A. Harrop, G.O. Phillips, *Coll. Surf.* **32**, 275 (1988)
- /38/ P.F. Luckham, J. Klein, *J. Chem. Soc. Farad. Trans. I* **80**, 865 (1984)
- /39/ R. Ramachandran, P. Somasundaran, *J. Coll. Interf. Sci.* **120**, 185 (1987)
- /40/ O. W. Thiele: „*Lipide, Isoprenoide mit Steroiden*“, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1979)
- /41/ H. Eibl, *Angew. Chem.* **96**, 247 (1984)
- /42/ J. N. Israelachvili, D. J. Mitchel, B. W. Ninham, *J. Chem. Soc. Farad. Trans. II* **72**, 1525 (1976)
- /43/ M. N. Jones, D. Chapman: „*Micelles, Monolayers and Biomembranes*“, Wiley Liss, New York (1995)
- /44/ S.J. Singer, G. L. Nicolson, *Science* **175**, 720 (1972)
- /45/ M. Antonietti, C. Burger, A. Thünemann, *Trends Polym. Sci.* **5**(8), 262 (1997)
- /46/ C.K. Burger, G. Wegner, *Adv. Mater.* **9**, 17 (1997)
- /47/ M. Antonietti, S. Henke, A. Thünemann, *Adv. Mater.* **8**, 41 (1996)
- /48/ M. Antonietti, C. Burger, J. Effing, *Adv. Mater.* **7**, 751 (1995)
- /49/ M. Antonietti, J. Conrad, *Angew. Chem.* **104**, 1927 (1994)
- /50/ G.H. Fredrickson, *Macromolecules* **26**, 2825 (1993)
- /51/ A. Kistenmacher, M. Antonietti, J. Conrad, *Ger. Offen.* DE 4428641 vom 15.02.1996
- /52/ J. Garcia Dominguez, P. Erra, M.R. Julia, M.R. Infante, *J. Disp. Sci. Tech.* **6**, 437 (1985)
- /53/ K. Hayakawa, J. P. Santerre, J. C. T. Kwak, *Macromolecules* **16**, 1642 (1983)
- /54/ K. Hayakawa, J.P. Santerre, J.C.T. Kwak, *Biophys. Chem.* **17**, 175 (1983)
- /55/ A. Malavikova, K. Hayakawa, J. C. T. Kwak, *J. Phys. Chem.* **88**, 1930 (1984)
- /56/ K. Hayakawa, J. C. T. Kwak, *J. Phys. Chem.* **87**, 506 (1983)

- /57/ Y. Ishimuro, K. Überreiter, *Coll. Polym. Sci.* **258**, 928 (1980)
- /58/ Y. Ishimuro, K. Überreiter, *Coll. Polym. Sci.* **258**, 1052 (1980)
- /59/ T. Okubo, *J. Coll. Interf. Sci.* **125**, 387 (1988)
- /60/ A.W. Adamson, A.P. Gast: „*Physical Chemistry of Surfaces*“, Sixth Edition, John Wiley & Sons (1997) New York
- /61/ G. Roberts (Hrsg.): „*Langmuir-Blodgett Films*“, Plenum Press, New York (1990)
- /62/ G. L. Gaines: „*Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*“, Wiley & Sons, New York (1966)
- /63/ J.T. Davies, *Proc. Roy. Soc.* **A208**, 224 (1951)
- /64/ R.C. Ahuja, P-L. Caruso, D. Möbius, *Thin Solid Films* **242**, 195 (1994)
- /65/ H. Fuchs, H. Ohst, W. Prass, *Adv. Mater.* **3**, 10 (1991)
- /66/ B. Tieke, *Adv. Mater.* **3**, 532 (1991)
- /67/ E.D. Goddard, *Coll. Surf.* **19**, 301 (1986)
- /68/ M. Shimomura, T. Kunitake, *Thin Solid Films* **132**, 243 (1985)
- /69/ C. Erdelen, A. Laschewsky, H. Ringsdorf, J. Schneider, A. Schuster, *Thin Solid Films* **180**, 153 (1989)
- /70/ P. Stroeve, M. van Os, R. Kunz, J.F. Rabolt, *Thin Solid Films* **284-285**, 200 (1996)
- /71/ F. Penacorada, J. Reiche, T. Zetzsche, R. Dietel, L. Brehmer, J.A. de Saja, *Thin Solid Films* **295**, 246 (1997)
- /72/ Y. Okahata, X. Ye, A. Shimizu, H. Ebato, *Thin Solid Films* **180**, 51 (1989)
- /73/ M. Niwa, A. Mukai, N. Higashi, *Langmuir* **6**, 1432 (1990)
- /74/ K. de Meijere, G. Brezesinski, H. Möhwald, *Macromolecules* **30**, 2337 (1997)
- /75/ K. Nishijama, M. Fujihira, *Chem. Lett.* 1257 (1988)
- /76/ M. Shimomura, S. Aiba, *Nippon Kagaku Kaishi* **8**, 905 (1993)
- /77/ K. Nishijama, M. Kurihara, M. Fujihira, *Thin Solid Films* **179**, 477 (1989)
- /78/ K. de Meijere, G. Brezesinski, K. Kjaer, H. Möhwald, *Langmuir* **14**, 4204 (1998)
- /79/ M. Shimomura, K. Kasuga, T. Tsukada, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 845 (1991)
- /80/ R.V. Talroze, T.L. Lebedeva, G. A. Shandryuk, N.A. Plate, N.D. Stepina, L.G. Yanusova, L.A. Feigin, *Thin Solid Films* **325**, 232 (1998)
- /81/ J. Teissie, *Biochemistry* **20**, 1554 (1981)
- /82/ P. Berndt, K. Kurihara, T. Kunitake, *Langmuir* **8**, 2486 (1992)
- /83/ Y. Okahata, T. Kobayashi, K. Tanaka, *Langmuir* **12**, 1326 (1996)
- /84/ G. Wegner, *Thin Solid Films* **216**, 105 (1992)
- /85/ G. Wegner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **95**, 1326 (1991)
- /86/ H. Menzel, in: „*The Polymeric Materials Encyclopedia: Synthesis, Properties and Applications*“, J.S. Salamone (Ed.), CRC Press, Boca Raton, S. 2917ff (1996)
- /87/ N. Higashi, T. Kunitake, *Chem. Lett.* 105 (1986)
- /88/ P. Stroeve, M.J. Hwa, *Thin Solid Films* **284**, 561 (1996)

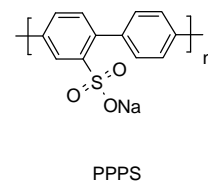
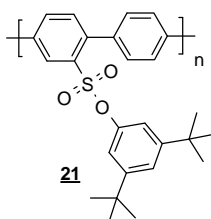
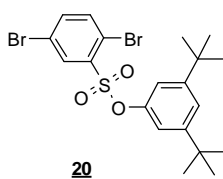
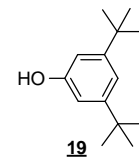
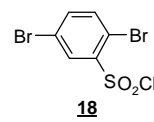
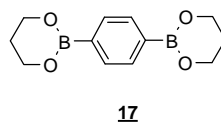
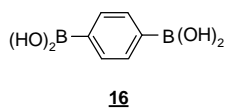
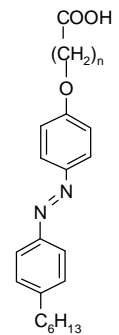
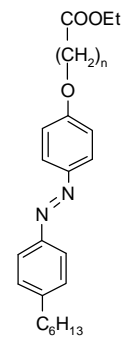
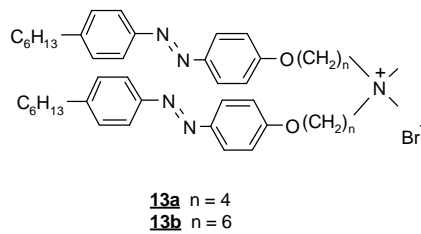
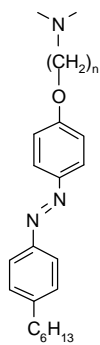
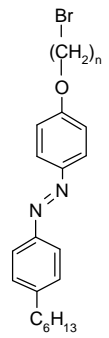
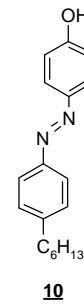
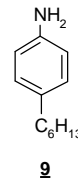
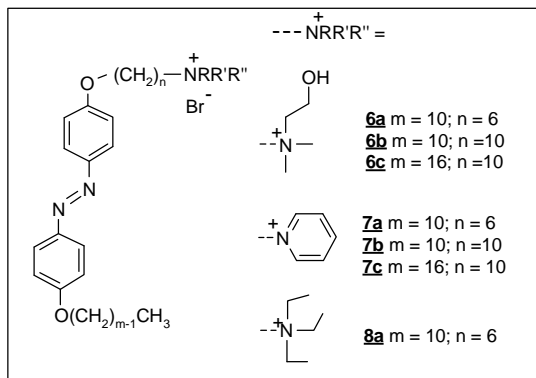
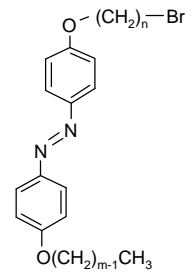
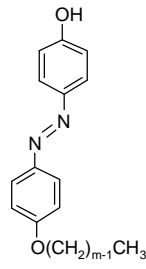
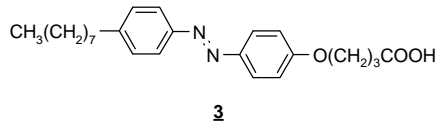
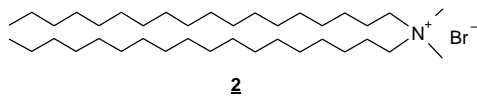
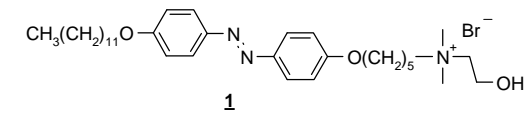
- /89/ T. Seki, A. Tohnai, N. Tanigaki, K. Yase, T. Tamaki, A. Kaito, *Macromolecules* **30**, 1768 (1997)
- /90/ T. Seki, A. Tohnai, T. Tamaki, K. Ueno, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1876 (1993)
- /91/ F. Eßler, Dissertation, Universität Mainz (1998)
- /92/ T. Kajiyama, L. Zhang, M. Uchida, Y. Oishi, A. Takahara, *Langmuir* **9**, 760 (1993)
- /93/ A. Takahara, N. Morotomi, S. Hiraoka, N. Higashi, T. Kunitake, T. Kajiyama, *Macromolecules* **22**, 617 (1989)
- /94/ K. Asano, K. Miyano, H. Ui, M. Shimomura, Y. Ohta, *Langmuir* **9**, 3587 (1993)
- /95/ K. Miyano, K. Asano, M. Shimomura, *Langmuir* **7**, 444 (1991)
- /96/ S. Hénon, J. Meunier, *Thin Solid Films* **210/211**, 121, (1992)
- /97/ D. Hönic, D. Möbius, *Thin Solid Films*, **210/211**, 64 (1992)
- /98/ D. Hönic, G. Overbeck, D. Möbius, *Adv. Mater.* **4**, 419 (1992)
- /99/ R.C. Ahuja, P.-L. Caruso, D. Hönic, J. Maack, D. Möbius, G. Overbeck in: „*Microchemistry*“, H. Masuhara et al. (Ed), Elsevier Science, 1994, S. 211ff
- /100/ G.A. Overbeck, D. Hönic, D. Möbius, *Thin Solid Films* **242**, 213 (1994)
- /101/ J. Maack, R.C. Ahuja, D. Möbius, H. Tachibana, M. Matsumoto, *Thin Solid Films* **242**, 122 (1994)
- /102/ K. Morawetz, J. Reiche, L. Brehmer, W. Jaeger, präsentiert auf der „*ECOF7-7th European Conference on Organized Films*“, Potsdam (1998)
- /103/ H. Rau, *Angew. Chem.* **85**, 248 (1973)
- /104/ D. J. W. Bullock, C. W. N. Cumper, A. I. Vogel, *J. Chem. Soc.* 5316 (1965)
- /105/ J. Freimanis, E. Markava, G. Matisova, L. Gerca, I. Muzikante, M. Rutkis, E. Silinsh *Langmuir* **10**, 3311 (1994)
- /106/ H. Menzel, J.S. McBride, B. Weichart, M. Rütther, *Thin Solid Films* **284-285**, 640 (1996)
- /107/ H. Menzel, B. Weichart, M.L. Hallensleben, *Thin Solid Films* **223**, 181 (1993)
- /108/ M. Shimomura, R. Ando, T. Kunitake, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **87**, 1134 (1983)
- /109/ M. Kasha, H.R. Rawls, M. Ashraf El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.* **11**, 371 (1965)
- /110/ R. Kröger, Dissertation, Universität Hannover (1994)
- /111/ E.G. Rae, M. Kasha in: „*Physical Processes in Radiation Biology*“, L. Augenstein, R. Mason, B. Rosenberg (Eds.), Academic Press, New York, 23 (1964)
- /112/ H. Menzel, *Macromol. Chem. Phys.* **195**, 3747 (1994)
- /113/ Internetseite der Firma Nima, Coventry: <http://www.warwick.ac.uk/nima> (12/99)
- /114/ H. Menzel, B. Weichart, A. Schmidt, S. Paul, W. Knoll, J. Stumpe, T. Fischer, *Langmuir* **10**, 1926 (1994)
- /115/ F. Rieutord, J.J. Benattar, L. Bosio, P. Robin, C. Blot, R. de Kouchovsky, *J. Physique* **48**, 679 (1987)
- /116/ F. Peñacorada, J. Reiche, R. Dietel, T. Zetzsche, B. Stiller, H. Knobloch, L. Brehmer, *Langmuir* **12**, 1351 (1996)

- /117/ N. Rozlosnik, G. Antal, T. Pusztai, G. Faigel, *Supramol. Sci.* **4**, 215 (1997)
- /118/ C.R. Brundle, C.A. Evan, S. Wilson: „*Encyclopedia of Materials Characterization - Surfaces, Interfaces, Thin Films*“, Butterworth Heinemann, Boston (1992)
- /119/ D.A. Rees, E.J. Welsh, *Angew. Chem.* **89**, 228 (1977)
- /120/ M. Tricot, *Macromolecules* **17**, 1698 (1984)
- /121/ J.D. Watson, F. H. C. Crick, *Nature* **171**, 737 (1953); *Nature* **171**, 964 (1953)
- /122/ „*Römpp Chemielexikon*“, J. Falbe, M. Regitz (Hrsg.), G. Thieme Verlag, Stuttgart (1989)
- /123/ N.S. Anderson, J.W. Campbell, M.M. Harding, D.A. Rees, J.W.B. Samuel, *J. Mol. Biol.* **45**, 85 (1969)
- /124/ L. Stryer: „*Biochemie*“, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg (1991), S. 356
- /125/ D. Voet, J. G. Voet: „*Biochemie*“, VCH, Weinheim (1994), S. 794ff
- /126/ H. Block in: „*Poly(γ -benzyl-L-glutamat)e and other Glutamic Acids Containing Polymers*“, M. B. Huglin (Ed.), Gordon and Breach, Science Publisher, New York (1983)
- /127/ R. Rulkens, Dissertation, Universität Mainz (1996)
- /128/ F.E. Goodson, T.I. Wallow, B.M. Novak, *Macromolecules* **31**, 2047 (1998)
- /129/ S. Vanhee, R. Rulkens, U. Lehmann, C. Rosenauer, M. Schulze, W. Köhler, G. Wegner, *Macromolecules* **29**, 5136 (1996)
- /130/ A.-F. Mingotaud, C. Mingotaud, L.K. Patterson: „*Handbook of Monolayers - Vol. 2*“, Academic Press Inc., San Diego (1993)
- /131/ J. Engelking, Diplomarbeit, Universität Hannover (1996)
- /132/ B. Weichart, Dissertation, Universität Hannover (1994)
- /133/ S. Hünig, G. Märkel, J. Sauer, „*Integriertes Organisches Praktikum*“, Verlag Chemie, Weinheim (1979), S. 195
- /134/ A. Streitwieser, C. Heathcock: „*Organische Chemie*“, Verlag Chemie, Weinheim (1980), S. 1392
- /135/ „*Organikum*“, Autorenkollektiv, 18. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1990)
- /136/ P.A.S. Smith, S. Frank, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 509 (1952)
- /137/ M. Rehahn, Dissertation, Universität Mainz (1990)
- /138/ N. Miyaura, T. Ishiyama, H. Sasaki, M. Ishikawa, M. Satoh, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 314 (1989)
- /139/ R. Rulkens, M. Schulze, G. Wegner, *Makromol. Rapid Commun.* **15**, 669 (1994)
- /140/ I.U. Rau, Dissertation, Universität Karlsruhe (1993)
- /141/ G. Brodowski, A. Horvath, M. Ballauff, M. Rehahn, *Macromolecules* **29**, 6962 (1996)
- /142/ I.G.C. Coutts, H.R. Goldschmidt, O.C. Musgrave, *J. Chem. Soc. (C)* 488 (1970)
- /143/ Z. Kozarac, R.C. Ahuja, D. Möbius, *Langmuir* **11**, 568 (1995)
- /144/ Programm: „*ACD/3D*“, Version 1.20 der Firma Advanced Chemistry Developments, Toronto (1998)

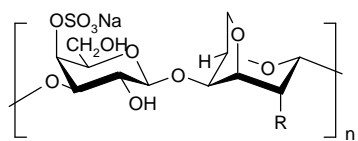
- /145/ T. Vahlenkamp, Dissertation , Universität Mainz (1992)
- /146/ L. Pauling, R. B. Corey, H. R. Branson, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.* **37**, 205 (1951)
- /147/ S. Arnott, W.E. Scott, D.A. Rees, C.G.A. McNab, *J. Mol. Biol.* **90**, 253 (1974)
- /148/ H. Maeda, H. Kato, S.Ikeda, *Biopolymers* **23**, 1333 (1984)
- /149/ I. Satake, J.Y. Yang, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **54**, 930 (1973)
- /150/ M. Shimomura, S. Aiba, *Langmuir* **11**, 969 (1995)
- /151/ C. Minx, Dissertation, Universität Hannover (1996)
- /152/ F. Jones, T.J. Reeve, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **60**, 99 (1980)
- /153/ M. Pedersen, S. Hvilsted, N.C.R. Holme, P.S. Ramanujam, *Macromol. Symp.* **137**, 115 (1999)
- /154/ D.L. Ross, J. Blanc in: „*Techniques of Chemistry - Volume III: Photochromism*“, G.H. Brown (Ed.), Wiley-Interscience, New York (1971), S. 471ff
- /155/ K. Tajima, M. Takahashi, *Thin Solid Films* **178**, 381 (1989)
- /156/ F. Bonosi, G. Gabrielli, *Coll. Surf.* **52**, 277 (1991)
- /157/ D.M. Taylor, Y. Dong, C.C. Jones, *Thin Solid Films* **284**, 130 (1996)
- /158/ Z. Kozarac, R.C. Ahuja, D. Möbius, *Langmuir* **11**, 568 (1995)
- /159/ R.C. Ahuja, P.-L. Caruso, D. Möbius, *Thin Solid Films* **242**, 195 (1994)
- /160/ T. Kunitake, *Angew. Chem.* **104**, 692 (1992)
- /161/ T. Vahlenkamp, G. Wegner, *Makromol. Chem. Phys.* **195**, 1933 (1994)
- /162/ H. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **32**, 1340 (1959)
- /163/ A.S. Davydov, *Zh. Eks, Teor. Fiz.* **18**, 515 (1948)
- /164/ W. Kuhn, *Helv. Chim. Acta* **31**, 1780 (1958)
- /165/ M. Rehahn, A.-D. Schlüter, G. Wegner, *Makromol. Chem.* **191**, 1991 (1990)
- /166/ D. Ulbrich, persönliche Mitteilung
- /167/ D.D.C. Bradley, M. Grell, X. Long, H. Mellor, A. Grice, *SPIE* **3145**, 254 (1997)
- /168/ R. Fiesel, C.E. Halkyard, M.E. Rampey, L. Kloppenburg, S.L. Studer-Martinez, U. Scherf, U.H.F. Bunz, *Makromol. Rapid Commun.* **20**, 107 (1999)
- /169/ K. Ochiai, Y. Tabuchi, M. Rikukawa, K. Sanui, N. Ogata, *Thin Solid Films* **327-329**, 454 (1998)
- /170/ M. Yoshida, F. Nakanishi, T. Seki, K. Sakamoto, H. Sakurai, *Macromolecules* **30**, 1860 (1997)
- /171/ R.C. Weast, M.J. Astle: „*CRC Handbook of Chemistry and Physics*“, 63th Edition, CRC Press, Inc. (1982)
- /172/ C. Laurence, P. Nicolet, M.T. Dalati, J.-M.M. Abboud, R. Notario, *J. Phys. Chem.* **98**, 5807 (1994)
- /173/ S. Schwiegk, T. Vahlenkamp, Y. Xu, G. Wegner, *Macromolecules* **25**, 2513 (1992)
- /174/ R.H.G. Brinkhuis, A.J. Shouten, *Macromolecules* **25**, 5692 (1992)
- /175/ R. Rulkens, G. Wegner, T. Thurn-Albrecht, *Langmuir* **15**, 4022 (1999)

- /176/ M. Bockstaller, W. Köhler, G. Wegner, D. Vlassopoulos, G. Fytas, präsentiert auf dem „BPS'99 - Bayreuth Polymer & Materials Research Symposium: Polymeric Functional and Structural Materials“ in Bayreuth (1999)
- /177/ K. de Meijere, G. Brezesinski, O. Zschöring, K. Arnold, H. Möhwald, *Physika B* **248**, 269 (1998)
- /178/ A. Alsina, J.A. Pérez, M. Garcia, F. Reig, I. Haro, *Supramol. Sci.* **4**, 195 (1997)
- /179/ S. Taneva, D.R. Voelker, K.M.W. Keough, *Biochemistry* **36**, 8173 (1997)
- /180/ M. Kawaguchi, M. Yamamoto, T. Kato, *Langmuir* **14**, 2582 (1998)
- /181/ Z. Kozarac, A. Dhathathreyan, D. Möbius, *FEBS Lett.* **229**(2), 372 (1988)
- /182/ Z. Kozarac, A. Dhathathreyan, D. Möbius, *Eur. Biophys. J.* **15**, 193 (1987)
- /183/ S. Sundaram, J.K. Ferri, D. Vollhardt, K.J. Stebe, *Langmuir* **14**, 1208 (1998)
- /184/ P. Fromherz, *Biochim. Biophys. Acta* **225**, 382 (1971)
- /185/ P. Fromherz, *Rev. Sci. Instrum.* **46**(10), 1380 (1975)
- /186/ H. Motschmann, M. Stamm, C. Toprakcioglu, *Macromolecules* **24**, 3681 (1991)
- /187/ M.G. Oostwal, M.H. Blees, J. de Bleijser, J.C. Leyte, *Macromolecules* **26**, 7300 (1993)
- /188/ M. Sedlak, E.J. Amis, *J. Chem. Phys.* **96**, 826 (1992)
- /189/ A. Matsuyama, T. Kato, *Macromolecules* **28**, 131 (1995)
- /190/ L. Mandelkern: „*Crystallization of Polymers*“, McGraw-Hill, Inc., New York (1964)
- /191/ M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **7**, 1103 (1939); **8**, 212 (1940); **9**, 177 (1941)
- /192/ J.M.G. Cowie: „*Chemie und Physik der synthetischen Polymeren*“, Vieweg, Braunschweig (1997)
- /193/ M. Schnitter, Diplomarbeit, Universität Hannover (1999)
- /194/ G.L. Gaines, *Langmuir* **7**, 834 (1991)
- /195/ R. Vilanove, F. Rondelez, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1502 (1980)
- /196/ P.-G. de Gennes: „*Scaling Concepts in Polymer Physics*“, Cornell University Press, New York (1979)
- /197/ R. Ober, R. Villanove, *Colloid Polym. Sci.* **255**, 1067 (1977)
- /198/ M. Kawaguchi, S. Komatsu, M. Matsuzumi, A. Takahashi, *J. Colloid Interface Sci.* **102**, 356 (1984)
- /199/ A. Takahashi, A. Yoshida, M. Kawaguchi, *Macromolecules* **15**, 1196 (1982)
- /200/ R. Vilanove, D. Poupinet, F. Rondelez, *Macromolecules* **21**, 2880 (1988)
- /201/ Q. Jiang, Y.C. Chiew, *Macromolecules* **27**, 32 (1994)
- /202/ S. Sundaram, K.J. Stebe, *Langmuir* **12**, 2028 (1996)
- /203/ S. Sundaram, K.J. Stebe, *Langmuir* **13**, 1729 (1997)
- /204/ J.K. Ferri, K.J. Stebe, *J. Coll. Interf. Sci.* **209**, 1 (1999)
- /205/ D. Höning, Dissertation, Universität Göttingen (1994)
- /206/ Programm: „*Paint Shop Pro*“, Version 4.12, JASC, Inc. (1997)

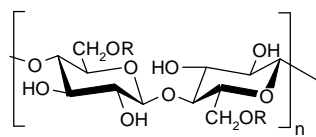
- /207/ C. Synowietz, K. Schäfer(Hrsg.): „*Chemiker Kalender*“, 3. Auflage, Springer Verlag, Berlin (1984)
- /208/ D.D. Perrin, W.L.F. Armarego: „*Purification of Laboratory Chemicals*“, 3rd Edition, Pergammon Press, Oxford (1988)



Anionische Polyelektrolyte

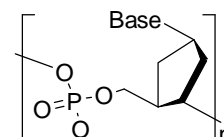


R = $-\text{OSO}_3\text{Na}$ α -Carrageenan
 R = $-\text{H}$ κ -Carrageenan

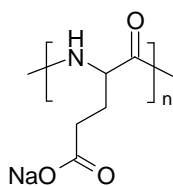


R = $-\text{CH}_2\text{COONa}$

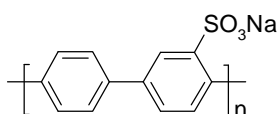
CMC



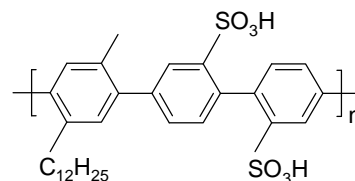
DNA



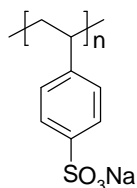
PGA



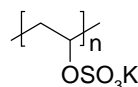
PPS(n)



PPPX

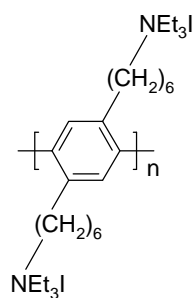


PSS

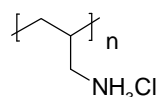


PVS

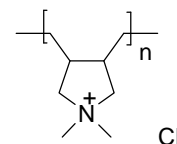
Kationische Polyelektrolyte



PPPN



PAA



PDADMAC