

Oberflächenaktive Moleküle

zur Steuerung von Oberflächeneigenschaften

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

vorgelegt dem

Zentrum für Ingenieurwissenschaften

der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

als organisatorische Grundeinheit für Forschung und Lehre im Range einer Fakultät

(§75 Abs. 1 HAG LSA, §19 Abs. 1 Grundordnung)

von Herrn Dipl.-Wirt.-Ing. Sascha Reuter

geboren am 26.09.1980 in Halle (Saale)

Gutachter:

1. Prof. Dr. Jörg Kreßler
2. Prof. Dr. Hans-Joachim Niclas

Tag der Verteidigung: 20.07.2010

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Polymere an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg. An dieser Stelle möchte ich bei all jenen bedanken, die mich dabei direkt oder indirekt unterstützt haben.

Mein erster Dank gilt meinem Betreuer *Prof. Dr. Jörg Kreßler*, der mir die Möglichkeit gab, verschiedene, interessante Forschungsthemen in seiner Arbeitsgruppe im Rahmen einer Promotion zu bearbeiten. Für die Bereitschaft zur kritischen Diskussion, die vielen nützlichen Anregungen und wertvollen Hinweise sowie für sein stetes Interesse am Fortgang meiner Arbeit bin ich ihm zu großen Dank verpflichtet.

Prof. Dr. Carsten Tschierske danke ich für die Bereitstellung von Proben.

Bei der Firma *SKW Stickstoffwerke Piesteritz GmbH* möchte ich mich für die Ermöglichung der Bearbeitung eines industriellen Forschungsprojekts und für die gute Zusammenarbeit bedanken. Hierbei sind besonders *Prof. Dr. Hans-Joachim Niclas*, *Dr. Ute Radics* und *Dr. Petra Reinhardt* zu erwähnen, denen ich für die hilfreichen Gespräche und Ratschläge danke.

Des Weiteren möchte ich mich bei all meinen Kollegen aus der Arbeitsgruppe für ihre ständige Kooperation und Hilfe bedanken. Ein besonderer Dank gilt *Dr.-Ing. Zofia Funke*, *Dr. Karsten Busse* und *Dr.-Ing. Henning Kausche* für ihre Unterstützung in sämtlichen experimentellen Angelegenheiten. Den Herren *Samuel Kyeremateng* und *Zheng Li* sei gedankt, da sie bei meinen Fragen zu chemischen Sachverhalten stets ein offenes Ohr für mich hatten. Meinem Kollegen *Hangsheng Li* danke ich für das angenehme Arbeitsklima und die anregenden Diskussionen während unserer gemeinsamen Zeit im gleichen Büro.

Dem *Agrochemischen Institut Piesteritz e.V.* bin ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit dankbar.

Zum Schluss gebührt mein ganz besonderer Dank meinen Eltern, die mir meine bisherige Ausbildung ermöglicht und mich immer und überall unterstützt haben.

Halle (Saale), März 2010

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-------------------------------------|---|-----------|
| Inhaltsverzeichnis | III | |
| Abkürzungsverzeichnis | VI | |
| Symbolverzeichnis | VIII | |
| Chemisches Formelverzeichnis | X | |
| 1 | EINLEITUNG | 1 |
| 1.1 | Oberflächenaktive Substanzen | 1 |
| 1.2 | Langmuir-Filme und Langmuir-Blodgett-Filme | 5 |
| 1.3 | Oberflächenmodifizierung von Düngemitteln | 8 |
| 1.4 | Motivation und Zielstellung | 14 |
| 2 | LANGMUIR-FILME UND LANGMUIR-BLODGETT-FILME VON FACIALEN <i>p</i>-TERPHENYL-DERIVATEN | 16 |
| 2.1 | Einleitung | 16 |
| 2.2 | Experimenteller Teil | 18 |
| 2.2.1 | Materialien | 18 |
| 2.2.2 | Oberflächendruckmessungen auf dem Langmuir-Trog | 20 |
| 2.2.3 | Brewsterwinkel-Mikroskopie auf dem Langmuir-Trog | 21 |
| 2.2.4 | Herstellung von Langmuir-Blodgett-Filmen | 21 |
| 2.2.5 | Rasterkraftmikroskopie an Langmuir-Blodgett-Filmen | 21 |
| 2.3 | Ergebnisse und Diskussion | 22 |
| 2.3.1 | Langmuir-Isothermen der facialen <i>p</i> -Terphenyl-Derivate | 22 |
| 2.3.2 | Reversibilität der Langmuir-Isothermen | 32 |
| 2.3.3 | Brewsterwinkel-Mikroskopie an den facialen <i>p</i> -Terphenyl-Derivaten | 37 |
| 2.3.4 | Morphologie der Langmuir-Blodgett-Filme | 43 |
| 2.4 | Zusammenfassung | 52 |

| | | |
|------------|--|-----------|
| 3 | LANGMUIR-FILME UND LANGMUIR-BLODGETT-FILME VON 1-ACYL-1,2,4-TRIAZOLEN | 55 |
| 3.1 | Einleitung | 55 |
| 3.2 | Experimenteller Teil | 57 |
| 3.2.1 | Synthese von 1-Acyl-1,2,4-triazolen | 57 |
| 3.2.2 | Oberflächendruckmessungen auf dem Langmuir-Trog | 60 |
| 3.2.3 | Herstellung von Langmuir-Blodgett-Filmen | 61 |
| 3.2.4 | Rasterkraftmikroskopie an Langmuir-Blodgett-Filmen | 61 |
| 3.3 | Ergebnisse und Diskussion | 61 |
| 3.3.1 | Langmuir-Isothermen der 1-Acyl-1,2,4-triazole | 61 |
| 3.3.2 | Reversibilität der Langmuir-Isothermen | 65 |
| 3.3.3 | Relaxation der Langmuir-Isothermen | 67 |
| 3.3.4 | Morphologie der Langmuir-Blodgett-Filme | 71 |
| 3.4 | Zusammenfassung | 75 |
| 4 | ENTWICKLUNG VON OBERFLÄCHENMODIFIZIERTEN STICKSTOFF-SCHWEFEL-DÜNGERGRANULATEN | 77 |
| 4.1 | Einleitung | 77 |
| 4.2 | Experimenteller Teil | 78 |
| 4.2.1 | Materialien | 78 |
| 4.2.2 | Thermische Charakterisierung | 79 |
| 4.2.3 | Lichtmikroskopie | 79 |
| 4.2.4 | Elektronenmikroskopie | 80 |
| 4.2.5 | Weitwinkel-Röntgenstreuung | 80 |
| 4.2.6 | Wasseraufnahmetest | 80 |
| 4.2.7 | Bodenmodelltest | 81 |
| 4.3 | Ergebnisse und Diskussion | 82 |
| 4.3.1 | Charakterisierung von 1,2,4-Triazol und Paraffinwachs | 82 |
| 4.3.2 | Charakterisierung von Beschichtungsmischungen aus 1,2,4-Triazol und Paraffinwachs | 84 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 4.3.3 | Charakterisierung von 1-Acyl-1,2,4-triazolen hinsichtlich ihrer Verwendung zur Substitution von 1,2,4-Triazol | 86 |
| 4.3.3.1 | Thermische Analyse | 86 |
| 4.3.3.2 | Morphologie | 90 |
| 4.3.3.3 | Weitwinkel-Röntgenuntersuchungen | 91 |
| 4.3.3.4 | Nitrifikationshemmende Wirkung | 92 |
| 4.3.4 | Charakterisierung von Beschichtungsmischungen aus 1-Acyl-1,2,4-triazolen und Paraffinwachs | 95 |
| 4.3.4.1 | Mischungsversuche | 95 |
| 4.3.4.2 | Thermische Analyse ausgewählter 1-Acyl-1,2,4-triazol/Paraffinwachs-Mischungen | 95 |
| 4.3.4.3 | Thermooptische Analyse ausgewählter 1-Acyl-1,2,4-triazol/Paraffinwachs-Mischungen | 99 |
| 4.3.5 | Beschichtung von Düngergranulaten | 103 |
| 4.3.5.1 | Beschichtungsverfahren | 103 |
| 4.3.5.2 | Beurteilung der Beschichtung | 104 |
| 4.3.5.2.1 | Wasseraufnahme | 104 |
| 4.3.5.2.2 | Oberflächenmorphologie | 108 |
| 4.3.5.2.3 | Alternative Verfahren der Oberflächenanalytik | 113 |
| 4.4 | Zusammenfassung | 119 |
| 5 | ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK | 123 |
| | Literaturverzeichnis | 127 |
| | Anhang | 136 |
| A | Strukturformeln und 400 MHz- ¹ H-NMR-Spektren von 1-Acyl-1,2,4-triazolen | 136 |
| B | Ergebnisse von Weitwinkel-Röntgenuntersuchungen | 141 |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|---------------------|--|
| AcT-C2 | 1-Acetyl-1,2,4-triazol |
| AFM | <i>atomic force microscopy</i> (Rasterkraftmikroskopie) |
| AT | 1-Acyl-1,2,4-triazol |
| ATs | 1-Acyl-1,2,4-triazole |
| BAM | <i>brewster angle microscopy</i> (Brewsterwinkel-Mikroskopie) |
| BuT-C4 | 1-Butyl-1,2,4-triazol |
| CaT-C6 | 1-Capronyl-1,2,4-triazol |
| CMC | <i>critical micelle concentration</i> (kritische Mizellbildungskonzentration) |
| Col _h | hexagonale kolumnare Phase |
| Col _{h(Δ)} | hexagonale kolumnare Phase mit einer Anordnung der aromatischen Segmente in Zylindern mit dreieckigem Querschnitt, welche die polaren Segmente mit kreisförmigem Querschnitt umschließen |
| Cr | kristalline Phase |
| DeT-C10 | 1-Decyl-1,2,4-triazol |
| DoT-C12 | 1-Dodecyl-1,2,4-triazol |
| DSC | <i>differential scanning calorimetry</i> (dynamische Differenzkalorimetrie) |
| EDX | <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i> (energie-dispersive Röntgenspektroskopie) |
| ESEM | <i>environmental scanning electron microscopy</i> (Umwelt-Raster-elektronenmikroskopie) |
| HeT-C7 | 1-Heptyl-1,2,4-triazol |
| Iso | isotrope flüssige Phase |
| LB | Langmuir-Blodgett |
| LCD | <i>liquid crystal display</i> (Flüssigkristallanzeige) |
| mmA | <i>mean molecular area</i> (mittlere Fläche pro Molekül) |
| Ma.-% | Massenprozent |
| MyT-C14 | 1-Myristoyl-1,2,4-triazol |
| NI | Nitrifikationsinhibitor |
| NMR | <i>nuclear magnetic resonance</i> (kernmagnetische Resonanz) |
| NoT-C9 | 1-Nonyl-1,2,4-triazol |
| N-S-Dünger | Stickstoff-Schwefel-Dünger |
| OcT-C8 | 1-Octyl-1,2,4-triazol |

| | |
|--------------|--|
| P | Paraffinwachs |
| PaT-C16 | 1-Palmitoyl-1,2,4-triazol |
| PEO | Polyethylenoxid |
| R | n-Alkylkette |
| RT | Raumtemperatur |
| SmA | smektische A-Phase |
| StT-C18 | 1-Stearoyl-1,2,4-triazol |
| T | 1,2,4-Triazol |
| TGA | <i>thermogravimetric analysis</i> (thermogravimetrische Analyse) |
| TMS | Tetramethylsilan |
| TP | <i>p</i> -Terphenyl-Derivat |
| T/P-Mischung | 1,2,4-Triazol-Paraffinwachs-Mischung |
| T15 | 4-Cyano-4''-pentyl- <i>p</i> -terphenyl |
| vgl. | vergleiche |
| WAXS | <i>wide-angle X-ray scattering</i> (Weitwinkel-Röntgenstreuung) |
| 3D | dreidimensional |
| 5CT | 4-Cyano-4''-pentyl- <i>p</i> -terphenyl |

Englische Begriffe, für die kein entsprechendes deutsches Äquivalent existiert, sind im Text kursiv gekennzeichnet. Für den Sachverhalt der Erhöhung der Hydrophobizität werden das Verb ‚hydrophobisieren‘ beziehungsweise das Nomen ‚Hydrophobisierung‘ verwendet.

Symbolverzeichnis

| <i>Symbol</i> | <i>Erläuterung</i> | <i>Einheit</i> |
|-------------------------------|---|------------------|
| <u>Lateinische Buchstaben</u> | | |
| <i>A</i> | Ober-/Grenzfläche | m ² |
| <i>a</i> | Länge einer n-Alkylkette | Å |
| <i>b</i> | Molalität | mol/kg |
| <i>G</i> | freie Enthalpie | Nm |
| <i>K</i> | Wert für Nitrifikationshemmung | - |
| <i>k_f</i> | kryoskopische Konstante | K·kg/mol |
| <i>K_x</i> | gesamte Umwandlungskonstante | - |
| <i>m</i> | Länge der n-Alkylketten | - |
| <i>mmA</i> | <i>mean molecular area</i> (mittlere Fläche pro Molekül) | Å ² |
| <i>m_n</i> | Masse der Düngergranulate nach Wasseraufnahme | g |
| <i>m_v</i> | Masse der Düngergranulate vor Wasseraufnahme | g |
| <i>n</i> | Molzahl | mol |
| <i>n</i> | Anzahl der Oxyethylen-Einheiten | - |
| <i>p</i> | Druck | N/m ² |
| <i>t</i> | Zeit | min |
| <i>t_i</i> | Induktionszeit | min |
| <i>t₅₀</i> | Anzahl der Tage, nach denen 50 % der Ammoniumionen zu Nitrationen umgewandelt worden sind | d |
| <i>S</i> | Entropie | Nm/K |
| <i>T</i> | Temperatur | °C (K) |
| <i>W</i> | Arbeit | Nm |
| <i>x</i> | Zeitexponent | - |
| <i>Z</i> | Ordnungszahl | - |
| <u>Griechische Buchstaben</u> | | |
| <i>γ</i> | Oberflächenspannung der mit Molekülen bedeckten Luft-Wasser-Grenzfläche | mN/m |

| | | |
|------------|--|--------|
| γ_0 | Oberflächenspannung der reinen Luft-Wasser-Grenzfläche | mN/m |
| δ | chemische Verschiebung | ppm |
| λ | Wellenlänge | nm |
| μ | chemisches Potential | Nm/mol |
| π | Oberflächendruck | mN/m |

Indizes

| | |
|----------|---------------------------|
| AP | Anfang des Pseudoplateaus |
| EA | erster Anstieg |
| EP | Ende des Pseudoplateaus |
| EK | endgültiger Kollaps |
| i | Komponente |
| K | Kristallisation |
| MK | Monofilm-Kollaps |
| Onset | Anfang |
| S | Schmelzen |
| ST | steilster Anstieg |
| t | Zeitpunkt, Zeit |
| 0 | am Anfang |
| ∞ | unendlich |

Naturkonstanten

$R = 8,315 \text{ Nm/mol/K}$ universelle Gaskonstante

Chemisches Formelverzeichnis

| | |
|--|--|
| Al | Aluminium |
| Al ₂ O ₃ | Aluminiumoxid |
| Ca | Kalzium |
| CDCl ₃ | deutერიertes Chloroform |
| C ₂ H ₃ N ₃ | 1,2,4-Triazol |
| C ₄ H ₅ N ₃ O | 1-Acetyl-1,2,4-triazol |
| C ₆ H ₉ N ₃ O | 1-Butyl-1,2,4-triazol |
| C ₈ H ₁₃ N ₃ O | 1-Capronyl-1,2,4-triazol |
| C ₉ H ₁₅ N ₃ O | 1-Heptyl-1,2,4-triazol |
| C ₁₀ H ₁₇ N ₃ O | 1-Octyl-1,2,4-triazol |
| C ₁₁ H ₁₉ N ₃ O | 1-Nonyl-1,2,4-triazol |
| C ₁₂ H ₂₁ N ₃ O | 1-Decyl-1,2,4-triazol |
| C ₁₄ H ₂₅ N ₃ O | 1-Dodecyl-1,2,4-triazol |
| C ₁₆ H ₂₉ N ₃ O | 1-Myristoyl-1,2,4-triazol |
| C ₁₈ H ₃₃ N ₃ O | 1-Palmitoyl-1,2,4-triazol |
| C ₂₀ H ₃₇ N ₃ O | 1-Stearoyl-1,2,4-triazol |
| CO ₂ | Kohlendioxid |
| CO(NH ₂) ₂ | Harnstoff |
| DMSO- <i>d</i> ₆ | deutერიertes Dimethylsulfoxid |
| H ⁺ | Hydroniumion (Verkürzung für H ₃ O ⁺) |
| HCO ₃ ⁻ | Hydrogencarbonation |
| H ₂ N-COONH ₄ | Ammoniumcarbammat |
| HNO ₃ | Salpetersäure |
| H ₂ O | Wasser |
| H ₂ SO ₄ | Schwefelsäure |
| K | Kalium |
| Mg | Magnesium |
| N | Stickstoff (elementar) |
| N ₂ | Stickstoff |
| NH ₃ | Ammoniak |
| NH ₄ ⁺ | Ammoniumion |

| | |
|------------------------------|---------------------|
| NH_4NO_3 | Ammoniumnitrat |
| $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | Ammoniumsulfat |
| NO | Stickstoffmonoxid |
| N_2O | Distickstoffmonoxid |
| NO_2^- | Nitrition |
| NO_3^- | Nitration |
| O_2 | Sauerstoff |
| P | Phosphor |
| S | Schwefel |

1 Einleitung

1.1 Oberflächenaktive Substanzen

Oberflächen- beziehungsweise grenzflächenaktive Substanzen, die allgemein als Tenside bekannt sind, bestehen gemäß Abbildung 1.1 aus einem polaren Teil (hydrophiler Kopf) und einem unpolaren Teil (hydrophober Schwanz). Diese chemische Eigenschaft heißt amphiphil. Aufgrund dieses Merkmals sind amphiphile Moleküle in der Lage, die Oberflächenspannung einer polaren Flüssigkeit beziehungsweise die Grenzflächenspannung zweier nicht miteinander mischbarer Phasen, die häufig hydrophil und lipophil sind, zu verringern. Eine Klassifizierung einfacher Tenside erfolgt nach der chemischen Struktur des polaren Teils. Dieser kann nicht-ionisch, ionisch (kationisch, anionisch) oder amphoter beziehungsweise zwitterionisch (Molekül weist sowohl kationische als auch anionische Bestandteile auf) sein. Der unpolare Teil besteht zumeist aus Kohlenwasserstoffresten. In Abhängigkeit des Einsatzgebiets werden Tenside mitunter auch als Netzmittel, Detergenzien oder Emulgatoren bezeichnet.¹⁻⁶

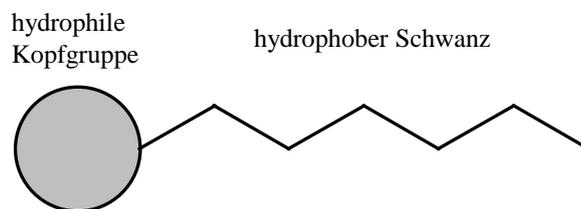


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung eines einfachen, oberflächenaktiven Moleküls.

Bei der Zugabe einer oberflächenaktiven Substanz zu der Flüssigkeit Wasser lagern sich die Moleküle zunächst in einem dünnen Film auf der Wasseroberfläche an. Dabei zeigen die hydrophilen Kopfgruppen der Moleküle in Richtung des polaren Wassers, während die hydrophoben Schwänze kaum mit diesem interagieren. Stattdessen befinden sich diese Bestandteile außerhalb der wässrigen Phase und sind in Richtung Luft orientiert. Durch die Adsorption der oberflächenaktiven Moleküle auf der Wasseroberfläche wird die Oberflächenspannung des Wassers reduziert. Hierbei gilt, dass sich die Oberflächenspannung mit zunehmender Adsorption verringert.⁷

Die Oberflächenspannung γ , die gelegentlich auch als Oberflächen- oder Grenzflächenenergie pro Ober- beziehungsweise Grenzfläche bezeichnet wird, definiert sich nach Gleichung (1.1.)

als Quotient aus der verrichteten Arbeit ΔW zur Vergrößerung der Ober- beziehungsweise Grenzfläche und der Vergrößerung dieser Ober- beziehungsweise Grenzfläche ΔA bei konstanter Temperatur T und konstantem Druck p .^{3,7}

$$\gamma = \left(\frac{\Delta W}{\Delta A} \right)_{T,p} \quad (1.1)$$

Aus thermodynamischer Sicht wird γ gemäß Gleichung (1.2) als partielle Ableitung der freien Enthalpie G nach der Ober- beziehungsweise Grenzfläche A berechnet, wobei T und p konstant sind. Die Bestimmung von G , deren Reduzierung als Triebkraft für den Adsorptionsprozess der oberflächenaktiven Moleküle wirkt, erfolgt aus der *Gibbs-Duhem*-Gleichung (1.3). Hierbei stehen S für die Entropie und n_i für die Molzahl der Komponente i mit dem chemischen Potential μ_i .^{3,7}

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p} \quad (1.2)$$

$$dG = -SdT + Ad\gamma + \sum n_i \mu_i \quad (1.3)$$

Die experimentelle Bestimmung der Oberflächen- beziehungsweise Grenzflächenspannung ist mit vielen unterschiedlichen Verfahren möglich, zum Beispiel durch Messung der Steighöhe von Flüssigkeiten in Kapillaren, Kontaktwinkelmessung, Wilhelmy-Plattenmethode, Bügel-Methode, Du-Noüy-Ringmethode, Blasendruck-Methode, Tropfen-Volumen-Methode, *spinning*- beziehungsweise *rotating-drop*-Methode (Methode des rotierenden Tropfens) oder *pendant-drop*-Methode (Methode des hängenden Tropfens).^{7,8}

Die Adsorption der oberflächenaktiven Substanz an der Wasseroberfläche beziehungsweise die Reduzierung der Oberflächenspannung erfolgen nicht unbegrenzt, da die Oberfläche ab einer gewissen Konzentration dieser Substanz vollständig mit Molekülen bedeckt ist. Folglich ist bei der weiteren Zugabe der Substanz zum Wasser keine Anordnung der Moleküle auf der Oberfläche mehr möglich. Stattdessen zeigt sich bei Überschreitung dieser Konzentration eine typische Eigenschaft oberflächenaktiver Substanzen: die spontane Selbstaggregation mehrerer Moleküle innerhalb des Wassers zu so genannten Mizellen in Größenordnungen von etwa 20 bis 100 Molekülen pro Mizelle. Bei diesen Aggregaten sind die hydrophilen Kopfgruppen der Moleküle in Richtung des Wassers orientiert, wohingegen die hydrophoben Schwänze sich im Inneren der Aggregate zusammenlagern und dort einen eigenen Kern ausbilden. Somit wird der Kontakt der hydrophoben Anteile mit dem Wasser reduziert, und dadurch verringert sich die freie Enthalpie des Systems. Dieser Effekt wird als Triebkraft für die Ausbildung von

Mizellen definiert. Die Konzentration der oberflächenaktiven Substanz, bei der die Moleküle sich zu Mizellen formieren, wird als kritische Mizellbildungskonzentration *CMC* (*critical micelle concentration*) bezeichnet. Dabei befinden sich die Mizellen in einem dynamischen Gleichgewicht, in dem sich die Moleküle ständig zwischen den Mizellen und der Flüssigkeit hin und her bewegen. Den thermodynamischen Zusammenhang zwischen der Änderung der freien Standardenthalpie bei der Bildung von Mizellen pro Mol G_m^0 und dem CMC-Wert zeigt die Gleichung (1.4), wobei R die universelle Gaskonstante darstellt und T die Temperatur ist, bei der die CMC-Messung erfolgt.^{3,9}

$$\Delta G_m^0 = RT \ln(\text{CMC}) \quad (1.4)$$

Ab dem CMC-Wert bleibt die Oberflächenspannung unverändert und kann auch bei weiterer Konzentrationserhöhung der oberflächenaktiven Substanz nicht weiter verringert werden. Diese Tatsache wird bei der experimentellen Bestimmung von CMC-Werten berücksichtigt, bei der γ in Abhängigkeit der Konzentration gemessen wird. Alle Tenside besitzen bei einer definierten Temperatur einen speziellen CMC-Wert. Bei ionischen Tensiden wird unter der *Krafft*-Temperatur die Temperatur verstanden, oberhalb der ein signifikanter Anstieg in der Löslichkeit der Tenside aufgrund der Ausbildung von Mizellen stattfindet.^{1,3,5,7,8} Tenside zeigen in Abhängigkeit von ihrer Konzentration in Wasser auch deutliche Veränderungen bei anderen physikalischen Eigenschaften ab dem CMC-Bereich auf, wie es in Abbildung 1.2 für einige Beispiele schematisch dargestellt ist.^{3,8}

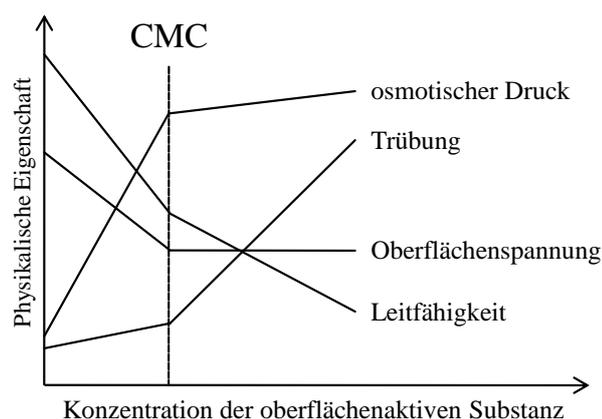


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung der Abhängigkeiten verschiedener physikalischer Eigenschaften von der Konzentration der oberflächenaktiven Substanz in Wasser im Bereich des CMC-Werts.^{3,8}

In Abhängigkeit von Struktur und Konzentration der oberflächenaktiven Substanz in Wasser können die Moleküle sich bei Überschreitung des CMC-Werts nicht nur in kugelförmigen Mizellen, sondern auch in anderen geometrischen Formen selbst zusammenlagern.^{7,10,11}

Typische Ausprägungen wie beispielsweise lamellar, scheibenförmig oder zylindrisch werden in Abbildung 1.3 gezeigt.³ Eine Besonderheit bilden inverse Mizellen, die nur in unpolaren Lösungsmitteln auftreten. Die Moleküle sind bei dieser Form im Vergleich zu herkömmlichen Mizellen umgekehrt angeordnet. Das bedeutet, die polaren Kopfgruppen lagern sich im Inneren der Aggregate zusammen, und die hydrophoben Bestandteile sind in Richtung der Flüssigkeit orientiert. Dichtgepackte Anordnungen der Mizellen werden als lyotrope Flüssigkristalle bezeichnet.⁸

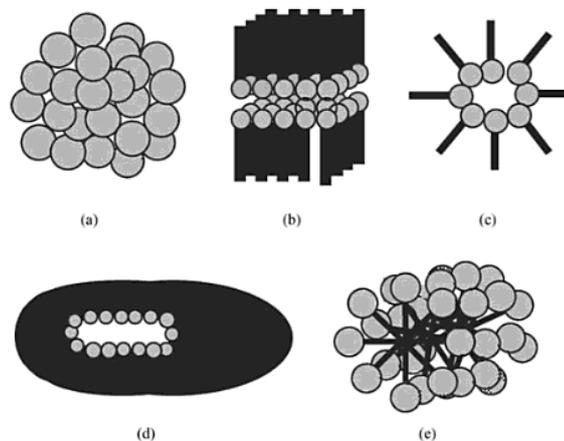


Abbildung 1.3: Mögliche Ausprägungsformen für die Selbstaggregation oberflächenaktiver Moleküle bei Überschreitung des CMC-Werts: a) kugelförmige Mizellen, b) lamellare Schichten, c) inverse Mizelle, d) scheibenförmige Schichten, e) zylindrische beziehungsweise stäbchenförmige Schichten.³

Neben einfachen Amphiphilen mit je einem hydrophilen und einem hydrophoben Teil (vgl. Abbildung 1.1) existieren auch amphiphile Moleküle, die einen hydrophilen Kopf und zwei hydrophobe Schwänze besitzen. Ein typisches Beispiel sind Phospholipide, die sich in Wasser in einer Doppellipidschicht und in Öl in einer inversen Doppellipidschicht anordnen.^{3,7-11} Moleküle mit komplexeren Strukturen wie zum Beispiel Flüssigkristalle können ebenfalls amphiphile Eigenschaften aufweisen.¹² Flüssigkristalle sind anisotrope, fluide Substanzen mit teilweise geordneten Strukturen, die aus thermodynamischer Sicht zwischen einer isotropen Flüssigkeit und einem geordneten, festen Aggregatzustand eines Kristalls einzuordnen sind.¹³ Zwischen der flüssigen und der festen Phase sind flüssigkristalline Substanzen in der Lage, in verschiedenen Mesophasen (Zwischenphasen) aufzutreten. Im Hinblick auf die Ursache für die Entstehung dieser Mesophasen werden die Flüssigkristalle grundsätzlich in die zwei Arten thermotrop und lyotrop eingeteilt. Lyotrope Flüssigkristalle, die gewöhnlich durch amphiphile Moleküle gebildet werden, liegen vor, wenn die Substanzen mit geeigneten Lösungsmitteln in Kontakt geraten. Dabei bilden sich in Abhängigkeit der Konzentration unterschiedliche

Mesophasen aus. Bei lyotropen Systemen handelt es sich stets um Mischungen, wohingegen thermotrope Flüssigkristalle oftmals einzelne Verbindungen darstellen. Die Mesophasen von thermotropen Flüssigkristallen treten aufgrund von Änderungen der Temperatur auf. Sie werden entsprechend des strukturellen Aufbaus der Moleküle weiter differenziert, vorwiegend in calamitisch (stäbchenförmig) und diskotisch (scheibenförmig). Andere Formen sind zum Beispiel sanidisch (brettförmig), pyramidoid (schüssel- beziehungsweise kegelförmig) oder gebogen (bananenförmig). Flüssigkristalle, die lyotrope und thermotrope Mesophasen zeigen, heißen amphitrop. Eine weitere Unterteilung von Mesophasen wird hinsichtlich der Ordnung der Moleküle innerhalb dieser Phasen vorgenommen. Beispiele für lyotrope Phasen sind kubisch (Mizellen), nematisch, hexagonal, lamellar oder invers kubisch (inverse Mizellen). Thermotrope Phasen werden unterschieden in nematisch, smektisch oder kolumnar (cholesterisch).¹⁴⁻²⁰

Eine neuartige Form thermotroper, calamitischer Flüssigkristalle sind faciale Flüssigkristalle mit amphiphilen Eigenschaften, die aus drei verschiedenen Teilen aufgebaut sind. Darunter werden Moleküle mit einer rigiden, aromatischen Grundeinheit (zum Beispiel Biphenyl- oder Terphenyl-Gruppe) verstanden, an die terminal zwei hydrophobe Gruppen und lateral eine hydrophile Gruppe gebunden sind. In Abhängigkeit der Position der lateralen Gruppe zur Grundeinheit besitzen die Moleküle eine Y-förmige oder T-förmige Topologie. Das heißt, die hydrophile Gruppe befindet sich am Rand beziehungsweise in der Mitte der Grundeinheit.²¹⁻²⁴ Aufgrund der amphiphilen Eigenschaft können sich die Moleküle dieser Flüssigkristalle in dünnen Filmen auf der Wasseroberfläche anordnen. Von den Molekülen facialer *p*-Terphenyl-Derivate, die als rigide Grundeinheit eine *p*-Terphenyl-Gruppe besitzen, ist beispielsweise bekannt, dass sie in Abhängigkeit von Position, Art und Länge der hydrophilen Gruppe unterschiedliche Orientierungen auf der Wasseroberfläche einnehmen.²⁵⁻²⁷

1.2 Langmuir-Filme und Langmuir-Blodgett-Filme

Das Verhalten von monomolekularen Filmen amphiphiler Moleküle an der Luft-Wasser-Grenzfläche kann durch die Messung von Langmuir-Isothermen (Kompressionsisothermen) mit einer Filmwaage untersucht werden (Abbildung 1.4). Dabei wird der Oberflächendruck π , der mitunter auch als Schub bezeichnet wird, als Funktion der mittleren Fläche pro Molekül mmA (*mean molecular area*) bestimmt.²⁸ Voraussetzung dafür ist das vorherige Spreiten, das heißt das Auftragen der amphiphilen Moleküle, die in einem leicht flüchtigen Lösungsmittel als Hilfsmittel gelöst sind, auf die Wasseroberfläche.

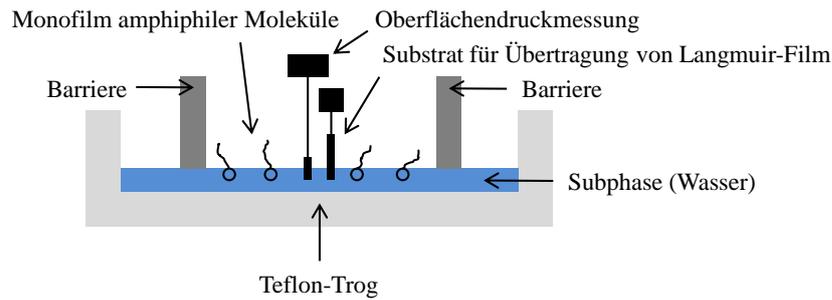


Abbildung 1.4: Schematischer Aufbau einer Filmwaage.

Während des Spreitens ordnen sich die Moleküle in einem Monofilm (Langmuir-Film) an der Luft-Wasser-Grenzfläche an. Dadurch verringert sich die Oberflächenspannung γ . Durch die Subtraktion von γ von der Oberflächenspannung γ_0 der reinen Luft-Wasser-Grenzfläche ohne Monofilm gemäß Gleichung (1.5) berechnet sich der Oberflächendruck π . Der Wert γ_0 für Wasser beträgt bei 25 °C ~ 72 mN/m.

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \tag{1.5}$$

Durch die Kompression des monomolekularen Films mit beweglichen Barrieren wird die Fläche, die den Molekülen zur Verfügung steht, verkleinert. Dies hat einen Anstieg des Oberflächendrucks zur Folge. Während des Kompressionsvorgangs nehmen die Moleküle unterschiedliche Phasenzustände ein, die anhand einer Kompressionsisotherme diskutiert werden können (Abbildung 1.5).²⁹⁻³⁴ Horizontale Abschnitte im Kurvenverlauf der Kompressionsisotherme mit einem konstant bleibenden Oberflächendruck werden als Plateau bezeichnet. Der Begriff Pseudoplateau wird dagegen für einen annäherungsweise horizontal verlaufenden Bereich im Kurvenverlauf der Kompressionsisotherme genutzt, in dem der Oberflächendruck leicht ansteigt.

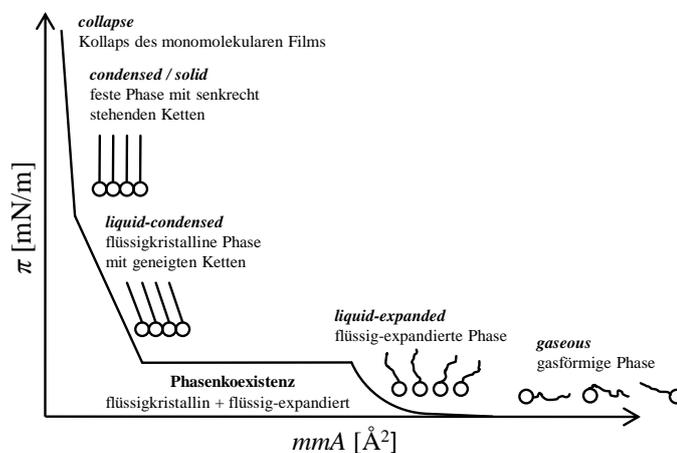


Abbildung 1.5: Schematische Darstellung des Oberflächendrucks als Funktion der mittleren Fläche pro Molekül.

Aus der Form der Langmuir-Isotherme und der Bestimmung spezieller *mmA*-Werte an dieser lassen sich Schlussfolgerungen zur Orientierung der amphiphilen Moleküle ziehen. Eine Vielzahl an Methoden, die direkt an den Langmuir-Filmen an der Luft-Wasser-Grenzfläche anwendbar sind, können zur weiteren Charakterisierung genutzt werden. Die Fluoreszenz-Mikroskopie und Brewsterwinkel-Mikroskopie (BAM - *brewster angle microscopy*) dienen beispielsweise der Visualisierung der Phasenzustände und zeigen die unterschiedlichen Anordnungen der Moleküle in Form von Domänen auf. Zudem ist es mit Hilfe von BAM möglich, Abschätzungen zu den Schichtdicken von Langmuir-Filmen zu treffen. Genaue Schichtdicken lassen sich mittels Röntgenreflexionsmessungen oder Ellipsometrie auf dem Langmuir-Trog bestimmen.^{32,33,35-38}

Die Übertragung von Langmuir-Filmen von der Luft-Wasser-Grenzfläche auf ein festes Substrat (Trägerstück) erfolgt bei beliebigen Phasenzuständen durch die Langmuir-Blodgett-Technik. Dabei wird das Substrat bei konstant gehaltenem Oberflächendruck in das Wasser eingetaucht und/oder herausgezogen.^{30,33,39-43} Die auf diese Weise erzeugten Filme heißen LB-Filme (Langmuir-Blodgett). Eine Charakterisierung dieser Filme ist mit unterschiedlichen Methoden durchführbar. Dabei ist anzumerken, dass aufgrund des Transferprozesses die Eigenschaften von Langmuir-Filmen und LB-Filmen differieren können. Zur Beurteilung der Oberflächenmorphologie der LB-Filme wird gewöhnlich die Rasterkraftmikroskopie (AFM - *atomic force microscopy*) genutzt. Diese Technik ermöglicht die Aufnahme von Höhen- und Phasenbildern sowie die Bestimmung von Kraft-Abstands-Kurven, aus denen Rückschlüsse auf Materialeigenschaften gezogen werden können. Die Analyse der LB-Filme in Form von Röntgenuntersuchungen liefert Informationen zur Orientierung der Moleküle und zu exakten Schichtdicken.^{28,33,42,44,45}

Langmuir-Filme und LB-Filme sind hervorragend für die Analyse der Oberflächenaktivität amphiphiler Moleküle geeignet. Aus derartigen Untersuchungen lassen sich grundlegende Aussagen zum Verhalten dieser Substanzen an der Luft-Wasser-Grenzfläche ableiten und Kenntnisse zur genauen Organisationsstruktur der Moleküle gewinnen. Die Informationen sind entscheidend für die gezielte Steuerung und Optimierung von Oberflächeneigenschaften.

1.3 Oberflächenmodifizierung von Düngemitteln

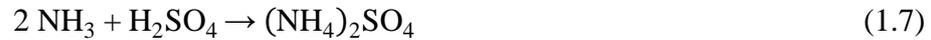
Dünger dienen der Erhöhung des Nährstoffangebots für Kulturpflanzen, um ein schnelleres Wachstum, höhere Erträge und eine bessere Qualität zu erzielen.⁴⁶ Da die Nährstoffaufnahme von Pflanzen überwiegend durch die Wurzeln erfolgt, wird vorrangig eine Düngung des Bodens vorgenommen. Ergänzend kann ein direktes Auftragen des Düngers auf die Pflanzen stattfinden, wobei die Nährstoffe über die Poren in den Blättern aufgenommen werden.⁴⁷

Die wichtigsten Bestandteile von Düngemitteln sind primär Stickstoff (N), Phosphor (P) und Kalium (K) und sekundär Kalzium (Ca), Schwefel (S) und Magnesium (Mg). In geringen Mengen können außerdem Spurenelemente (Bor, Chlor, Kupfer, Eisen, Mangan, Molybdän, Zink) enthalten sein.^{48,49} Die wachstumsfördernde Wirkung von N, P und K auf Pflanzen wurde erstmals von dem Chemiker *Justus von Liebig* um 1840 nachgewiesen, der seitdem als Begründer der Agrochemie gilt. Er formulierte auch das Minimumgesetz, nach dem das Pflanzenwachstum durch den am knappsten vorliegenden Nährstoff bestimmt wird.^{46,50-52}

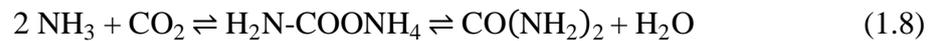
Dünger können nach den enthaltenen Nährstoffen (Einnährstoffdünger wie zum Beispiel N-Dünger, P-Dünger; Mehrnährstoffdünger wie zum Beispiel NPK-Dünger, N-S-Dünger), der Form (fest, flüssig) oder der Wirkungsdauer (kurz-, mittel-, langfristig) unterschieden werden. Die hauptsächliche Differenzierung erfolgt jedoch unter dem Aspekt, in welcher Form die Nährstoffe im Dünger gebunden sind: organisch oder anorganisch.^{46,47,52} Abhängig von der Bindungsform können die Nährstoffe von den Pflanzen sofort oder erst nach chemischer Umwandlung aufgenommen werden. In organischen Düngern, die vorwiegend Abfallstoffe tierischer oder pflanzlicher Herkunft aus der Landwirtschaft darstellen, sind die Nährstoffe in kohlenstoffhaltigen Substanzen gebunden. Beispiele sind Gülle, Jauche, Mist, Kompost, Blut- und Knochenmehl, Guano, Klärschlamm, Harnstoff. Anorganische oder mineralische Dünger sind Substanzen, in denen die Nährstoffe vorwiegend in Form von Salzen gebunden sind. Der Begriff Kunstdünger bezeichnet synthetisch hergestellte Dünger, die sowohl anorganisch als auch organisch sein können. Diese Düngerart besitzt in der Düngemittelindustrie eine besondere Bedeutung, da durch die Synthese mehrere Nährstoffe in einem Dünger kombiniert werden können. Dementsprechend wird ein an den spezifischen Nährstoffbedarf der Pflanze optimal angepasstes Nährstoffangebot gewährleistet.

In anorganischen Kunstdüngern ist Stickstoff meist in Form von Ammoniumnitrat (NH_4NO_3) oder Ammoniumsulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) gebunden. Ammoniumnitrat wird nach Gleichung (1.6) durch die Neutralisationsreaktion von Ammoniak (NH_3) und Salpetersäure (HNO_3) erzeugt.

Ammoniumsulfat entsteht gemäß Gleichung (1.7) durch die Reaktion von Ammoniak und Schwefelsäure (H_2SO_4).^{48,52,53}

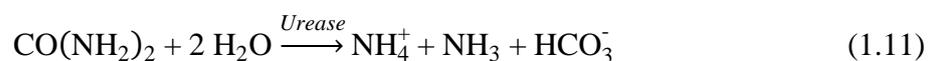


Organische Kunstdünger enthalten Stickstoff vorwiegend in Form von Harnstoff ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$). Harnstoff, der aufgrund seines hohen Stickstoffanteils von 46 % als weltweit wichtigster Stickstoffdünger gilt, wird industriell über zwei Prozessstufen entsprechend Gleichung (1.8) hergestellt.⁵⁴ In einem ersten Schritt reagieren Ammoniak und Kohlendioxid in einer exothermen Reaktion zu Ammoniumcarbamat ($\text{H}_2\text{N-COONH}_4$), das anschließend in einer endothermen Reaktion zu Harnstoff und Wasser reagiert.⁵³



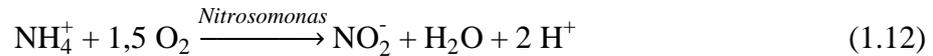
Das zur Herstellung der verschiedenen Stickstoffdünger notwendige Ammoniak wird großtechnisch im Haber-Bosch-Verfahren erzeugt.

Nach der Zugabe von anorganischen Ammoniumdüngern an den Boden liegt Stickstoff in Form von Ammoniumionen (NH_4^+) direkt vor, da die Dünger im Wasser, das im Boden verfügbar ist, dissoziieren. Bei organischen Düngern sind die Ammoniumionen zum Teil auch direkt nach der Zugabe vorhanden. Der andere Teil wird dagegen durch die Zersetzung von organischem Bodenmaterial mittels Mikroorganismen im Boden nach den Gleichungen (1.9) und (1.10) erst produziert. Diese Prozesse, bei denen die organischen Dünger als Futtermittel für die Mikroorganismen dienen, heißen Ammonifikation und Desaminierung.⁴⁶ Bei Harnstoff enthaltenden Düngern werden die Ammoniumionen durch die Harnstoffhydrolyse mit Hilfe von Mikroorganismen, die das Enzym *Urease* besitzen, gemäß Gleichung (1.11) auch erst erzeugt.⁵⁵

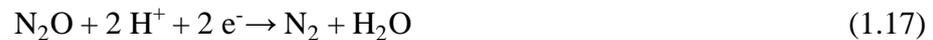
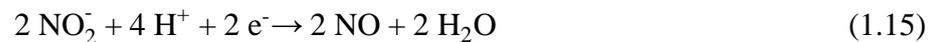
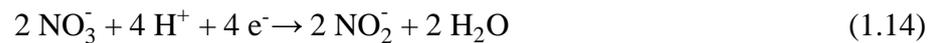


Ammoniumionen können im Boden gemäß Gleichung (1.12) durch Bakterien der Gattung *Nitrosomonas* zu Nitriten (NO_2^-) oxidieren, die anschließend gemäß Gleichung (1.13) durch Bakterien der Gattung *Nitrobacter* zu Nitrationen (NO_3^-) oxidiert werden. Die zwei

Reaktionen sind pH-Wert- und temperaturabhängig und werden zusammen als Nitrifikation bezeichnet.^{46,48,55-57}



Ammonium- und Nitrationen sind prinzipiell die Formen von Stickstoff, die von Pflanzen aufgenommen werden.^{46,52,58} Da das Aufnahmevermögen der Pflanzen begrenzt ist, kann eine zu starke Düngung zu einem Überschuss an diesen Ionen im Boden führen (Überdüngung). Während bei der Nitrifikation Ammonium- zu Nitrationen oxidiert werden, erfolgt bei der Denitrifikation entsprechend den Gleichungen (1.14) bis (1.17) die bakterielle Reduktion der Nitrationen zu Stickstoff (N₂). Dieser Prozess verläuft über die Zwischenprodukte Nitritionen, Stickstoffmonoxid (NO) und Distickstoffmonoxid (N₂O).^{46,47,49,52,53}



Die Zwischenprodukte stellen für die Pflanzen keine Nährstoffe dar und werden nicht von diesen aufgenommen, so dass Stickstoffoxide und Stickstoff größtenteils in die Atmosphäre entweichen. Das bedeutet somit einen anteiligen Verlust des vormals im Dünger enthaltenen Stickstoffs. Weitere Stickstoffverluste treten durch die Auswaschung der Nitrationen auf, wodurch sie in das Grundwasser gelangen und dort eine Gefahr für die Umwelt darstellen (Eutrophierung).^{48,53,56,58}

Ammonifikation, Nitrifikation und Denitrifikation sind wichtige Bestandteile des Stickstoffkreislaufs im Boden, der am globalen Stickstoffkreislauf insgesamt einen Anteil von etwa 95 % hat (Abbildung 1.6).⁴⁶

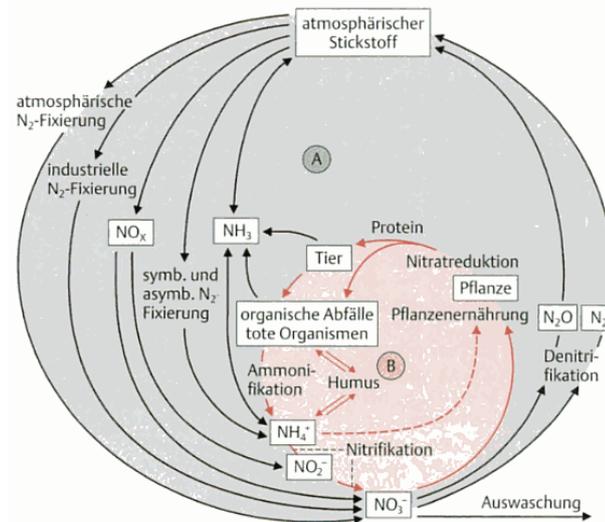


Abbildung 1.6: Vereinfachtes Schema des Stickstoffkreislaufs mit (A) Kreislauf zwischen Boden und Atmosphäre und (B) Kreislauf im Boden.⁴⁶

Zur Reduzierung der Stickstoffverluste werden Inhibitoren eingesetzt, die für eine gewisse Zeit eine Verzögerung des Nitrifikationsprozesses bewirken, indem die Bakterien der Gattung *Nitrosomonas* abgetötet oder deren Stoffwechselprozesse unterbrochen werden. Somit werden die Ammoniumionen stabilisiert, und die Umwandlung in Nitraten erfolgt verzögert. Gleichzeitig wird dadurch der Denitrifikation sowie der Auswaschung des Nitrats vorgebeugt.^{47,48,56,58,59} Viele organische Substanzen wirken als Nitrifikationsinhibitor, wobei sich insbesondere Dicyandiamid und heterocyclische Stickstoffverbindungen (zum Beispiel Pyrazol, 1,2,4-Triazol, Pyridazin, Benzotriazol, Indazol) durch hohe, nitrifikationshemmende Wirkungen auszeichnen. Diese Wirkungen sind temperaturabhängig.^{56,60-63}

Weitere Strategien zur Dezimierung der Stickstoffverluste verändern direkt den Dünger.⁴⁷⁻⁴⁹ In der Literatur existieren hierzu unzählige Fachartikel und Patente, die sich oftmals auf spezielle Anwendungsfälle beziehen. Grundsätzlich lassen sich derartige Dünger in *slow-release*-Dünger und *controlled-release*-Dünger einteilen. In *slow-release*-Düngern wird durch die chemische Modifizierung der im Dünger enthaltenen Komponenten eine verzögerte Stickstofffreisetzung erreicht.⁶⁴⁻⁷² Bei *controlled-release*-Düngern wird durch die Umhüllung der Dünger (Verkapselung) mit wasserunlöslichen Hüllen (zumeist aus Polymeren) versucht, eine kontrollierte Freisetzung der Nährstoffe zu erreichen.⁷³⁻⁸⁵ Beide Strategien können auch in einem Dünger vereint sein. Durch die Herstellung dieser Spezialdünger in Kombination mit Nitrifikationsinhibitoren soll langfristig und gezielt die Sättigung des Pflanzennährstoffbedarfs so weit optimiert werden, dass möglichst nur eine Düngerzugabe erfolgen muss. Dies erhöht sowohl die Wirtschaftlichkeit als auch die Umweltverträglichkeit.

Neben möglichen Stickstoffverlusten haben Dünger eine weitere problematische Eigenschaft, denn die Granulate neigen während des Transports und der Lagerung dazu, miteinander zu großen Agglomeraten zu verbacken und sich mitunter vollständig zu verfestigen (*caking*). Dieser Prozess wird durch die Ausbildung von Kontaktregionen zwischen den Granulaten hervorgerufen. Nach der Art des Kontakts lassen sich zwei Ausprägungen unterscheiden: Phasenkontakt (Flüssigkeits-, Feststoffbrücken) und adhäsiver Kontakt (kapillare Adhäsion).⁸⁶ Flüssigkeitsbrücken sind gesättigte Lösungen aus dem Düngermaterial, die zwischen den Oberflächen der Granulate in der Kontaktregion entstehen. Die Ursache hierfür liegt in der Hygroskopie der Dünger, wodurch aus der umgebenden Atmosphäre Wasserdampf entzogen wird. Durch Veränderungen in den Umgebungsbedingungen (Temperatur, Luftfeuchtigkeit) trocknen die Flüssigkeitsbrücken aus, und in einem Rekristallisationsprozess entstehen daraus härtere Feststoffbrücken (Kristall-, Salzbrücken) mit einer Porenstruktur. Bei einem erneuten Wechsel der Umgebungsbedingungen kann sich wieder Düngermaterial auflösen (Ausbildung von Flüssigkeitsbrücken) und leicht in die Poren diffundieren, wodurch die Feststoffbrücken bei einem wiederholten Austrocknen weiter verhärten.⁸⁷ Da Temperatur und Luftfeuchtigkeit während Transport und Lagerung von Düngern oft wechseln, treten die Prozesse Auflösung und Rekristallisation mehrmals auf. Dadurch können die Feststoffbrücken massive Ausmaße annehmen. Feststoffbrücken stellen somit die schwierigste Form des *caking* dar. Deutlich schwächer und daher weniger problematisch als der Phasenkontakt ist der adhäsive Kontakt, der infolge der molekularen Anziehungskräfte (*Van-der-Waals*-Kräfte) zwischen den Oberflächen zweier in Kontakt stehender Düngergranulate auftritt.⁸⁶ Der Verbackungsprozess von Düngergranulaten kann von vielen Faktoren beeinflusst werden, die sich in interne und externe Faktoren einteilen lassen. Interne Faktoren betreffen die physikalisch-chemische Beschaffenheit der Dünger, zum Beispiel Feuchtigkeitsgehalt, chemische Zusammensetzung, Größe, Form, Rauigkeit der Oberfläche, Härte oder Hygroskopie. Es gilt, dass die Dünger mit niedrigem Feuchtigkeitsgehalt, einheitlicher (möglichst kugelförmiger) Morphologie, geringer Rauigkeit der Oberfläche sowie großer Härte weniger anfällig für das Verbacken sind. Externe Einflussfaktoren bezeichnen die Umweltbedingungen, welchen die Düngergranulate während Transport und Lagerung ausgesetzt sind, wie zum Beispiel Temperatur, Luftfeuchtigkeit, Lagerdauer oder Umgebungsdruck. Niedrige Temperatur, niedrige Luftfeuchtigkeit, kurze Lagerzeit und ein geringer Umgebungsdruck sind hierbei die Bedingungen, bei denen die Neigung zum Verbacken herabgesetzt wird.⁸⁶⁻⁸⁹ Verbackene Dünger können zunächst nicht in diesem Zustand genutzt werden, da für eine Weiterverwendung freifließende Produkte erforderlich sind. Das bedeutet, dass zuvor erst

eine Zerstörung der agglomerierten Granulate notwendig ist. Daraus resultieren nicht nur zusätzliche Kosten, sondern es geht durch diesen zusätzlichen Prozess auch ein Teil der Granulate verloren.⁹⁰ Weitere Strategien gegen das *caking* sind daher präventiver Art. Durch die Verbesserung der Produktions-, Transport- und Lagerbedingungen sollen die Wasseraufnahme der Granulate und die Tendenz zum Verbacken reduziert werden. Einige Maßnahmen sind beispielsweise die Anwendung verschiedener Trocknungsprozesse, um einen geringen Restfeuchtigkeitsgehalt der Granulate zu erzeugen, oder die Herstellung größerer Granulate in einer einheitlichen Form, um die Anzahl der Kontaktregionen zwischen den Granulaten zu verringern. Beim Transport der Dünger werden feuchtigkeitsresistente Materialien verwendet und bei der Lagerung zudem niedrige Temperatur und Luftfeuchtigkeit angestrebt.⁸⁶ Eine weitere wichtige präventive Maßnahme zur Vermeidung des Verbackens, die sich in der Düngemittelindustrie besonders etabliert hat und oftmals zusätzlich zu den genannten Möglichkeiten genutzt wird, ist die Anwendung von so genannten Antibackmitteln (*anti-caking agents*). Antibackmittel sind Additive für Düngergranulate, die eine freie Fließfähigkeit der Granulate gewährleisten sollen. Abhängig von ihrer Anwendungsform können sie in Beschichtungsmittel (*coating agents*) und interne Konditionierer eingeteilt werden.⁸⁶⁻⁸⁹ Beschichtungsmittel, welche die Dünger mit einer dünnen Schicht auf deren Oberfläche umhüllen sollen (Verkapselung), werden weiter in oberflächenaktive und nicht oberflächenaktive Substanzen untergliedert. Nicht oberflächenaktive Substanzen sind zum einen inerte Pulver (zum Beispiel aus Talk, Kaolinlehm, Kieselgur), die als mechanische Sperren zwischen den Düngergranulaten dienen und mögliche Flüssigkeiten (zumeist Wasser), die auf den Oberflächen der Dünger auftreten können, aufnehmen sollen. Das Problem dieser Pulver liegt in deren erhöhter Neigung zur Staubbildung und somit möglichen Luftverschmutzung. Daher werden als zweite Variante von nicht oberflächenaktiven Substanzen Materialien wie Paraffinwax, Polymere und Öle genutzt, die auf den Oberflächen der Granulate eine feuchtigkeitsresistente Schicht ausbilden und die Dünger somit hydrophobisieren. Dadurch wird die Feuchtigkeitsaufnahme reduziert. Als oberflächenaktive Substanzen finden Tenside Anwendung, die, je nach ihrer Art, den adhäsiven Kontakt zwischen den Granulaten reduzieren und inhibierend auf die Ausbildung von Flüssigkeits- und Feststoffbrücken wirken. Interne Konditionierer sind Antibackmittel, die bereits während der Düngerherstellung in geringen Mengen zu den Granulaten gegeben werden. Diese Substanzen sollen verhärtende Wirkungen auf die Dünger ausüben, um so deren Lagerfähigkeit zu verbessern. Beispiele sind Formaldehyd, Magnesiumnitrat, Eisen- und Aluminiumphosphat.^{47,49,86,87,89,91}

1.4 Motivation und Zielstellung

Die Motivation für die vorliegende Arbeit liegt in der systematischen Untersuchung zur Oberflächenaktivität verschiedener amphiphiler Stoffsysteme. Im Fokus der Betrachtung sollen vor allem die Aufklärung der Verhaltensweisen der oberflächenaktiven Substanzen und die Entwicklung eines grundlegenden Verständnisses für die Organisationsstrukturen der Moleküle an der Luft-Wasser-Grenzfläche stehen, da aus diesen Informationen Maßnahmen für eine gezielte Steuerung und Optimierung von Oberflächeneigenschaften abgeleitet werden können.

Im zweiten Kapitel dieser Arbeit sind Untersuchungen zur Oberflächenaktivität von Flüssigkristallen anhand von facialen *p*-Terphenyl-Derivaten mit amphiphilen Eigenschaften an der Luft-Wasser-Grenzfläche durchzuführen. Thermotrope und gegebenenfalls lyotrope *bulk*-Eigenschaften der Flüssigkristalle sind für die Arbeit nicht relevant und werden daher nicht ausführlich untersucht. Stattdessen sind Langmuir-Filme und LB-Filme der Substanzen zu erzeugen und umfassend zu charakterisieren. Hierbei soll aufgeklärt werden, wie sich die Modifikationen der beiden terminalen, hydrophoben Ketten und der lateralen, hydrophilen Kette auf die Anordnung dieser Flüssigkristallmoleküle an der Luft-Wasser-Grenzfläche auswirken. Für die unterschiedlichen Organisationsstrukturen sind Modellvorstellungen zu entwickeln. Flüssigkristalle stellen ein interessantes Forschungsgebiet dar, da schon bei deren Synthese zielgerichtet auf Art und Anordnung der hydrophilen und hydrophoben Bestandteile innerhalb der Moleküle und somit auf das Verhalten dieser Moleküle an der Luft-Wasser-Grenzfläche Einfluss genommen werden kann.

In Kapitel 3 dieser Arbeit ist das amphiphile Stoffsystem zunächst herzustellen. Das heißt, es sind einfache Derivate der hydrophilen Substanz 1,2,4-Triazol zu synthetisieren, die über amphiphile Eigenschaften verfügen. Anschließend ist die Oberflächenaktivität der Substanzen in Form von Langmuir-Filmen und LB-Filmen zu untersuchen und die Verhaltensweisen der Moleküle an der Luft-Wasser-Grenzfläche zu erklären. Die Ergebnisse der Untersuchungen dieser 1,2,4-Triazol-Derivate können sowohl für die Düngemittelindustrie als auch für die Polymerforschung hilfreich sein, da Triazole als Nitrifikationsinhibitor genutzt werden beziehungsweise in der *click*-Chemie Anwendung finden (zum Beispiel bei der Synthese von multifunktionalen Blockcopolymeren als Bindeglied zwischen den Blöcken). Die Auswahl von 1,2,4-Triazol als Ausgangspunkt für das herzustellende, amphiphile Stoffsystem erfolgte im Hinblick auf die weitere Verwendung der 1,2,4-Triazol-Derivate in dieser Arbeit.

Das vierte Kapitel der Arbeit beschäftigt sich am Beispiel einer technischen Anwendung zur Steuerung von Oberflächeneigenschaften mit einer Aufgabenstellung aus einem industriellen Forschungsprojekt. Ausgehend von dem Versuchsdünger eines Industriebetriebs soll die Weiterentwicklung und Optimierung dieses Düngers zu einem modifizierten Dünger erfolgen, der spezifische Anforderungen erfüllen muss. Die Optimierung bezieht sich hierbei auf die den Dünger umgebende Deckschicht. Diese soll die Aufgaben Nitrifikationshemmung und Hydrophobisierung in einer Schicht und auf der gesamten Oberfläche der Granulate in einer gleichmäßigen Form gewährleisten. Bezüglich der Nitrifikationshemmung soll geprüft werden, inwieweit die in Kapitel 3 synthetisierten 1,2,4-Triazol-Derivate diese Funktion anstelle des bis jetzt in dem vorliegenden Düngersystem verwendeten 1,2,4-Triazols zu leisten imstande sind. Aufgrund einer möglichen Nutzung dieser Substanzen, die chemische Modifikationen des 1,2,4-Triazols darstellen, und der Verwendung eines Antibackmittels zur Hydrophobisierung des Düngers, kann dieser Dünger als *slow-release*- und *controlled-release*-Dünger verstanden werden.

Im letzten Abschnitt der Arbeit (Kapitel 5) werden eine abschließende Zusammenfassung und ein Ausblick auf mögliche weiterführende Untersuchungen gegeben.

2 Langmuir-Filme und Langmuir-Blodgett-Filme von facialen *p*-Terphenyl-Derivaten

2.1 Einleitung

Es ist bekannt, dass amphiphile Moleküle an der Luft-Wasser-Grenzfläche spreiten können und sich in molekular geordneten Langmuir-Filmen selbst organisieren.^{29,92} Dabei ist es von fundamentalem Interesse, ein Verständnis für diese Selbstorganisation zu entwickeln, da über die Steuerung dieser Organisation eine anwendungsorientierte Optimierung von Grenz- und Oberflächeneigenschaften möglich ist. In den letzten Jahren stellten besonders Flüssigkristalle ein interessantes Forschungsfeld in diesem Zusammenhang dar, vor allem auch hinsichtlich der Entwicklung von LCD-Anzeigen. Flüssigkristallmoleküle, die amphiphile Eigenschaften aufweisen, können sich ebenfalls in stabilen Langmuir-Filmen mit geordneten Strukturen an der Luft-Wasser-Grenzfläche anordnen.⁹³⁻¹⁰⁰ Ein typisches Beispiel hierfür stellt das kalamitische 4-Cyano-4'-*n*-Octyl-biphenyl (8CB) dar. Die rigide Grundeinheit in diesem Flüssigkristallmolekül bildet eine Biphenyl-Gruppe, an deren beiden Enden eine hydrophile Cyano- und eine hydrophobe *n*-Octylgruppe gebunden sind. Die für 8CB charakteristische Langmuir-Isotherme zeichnet sich durch ein breites Pseudoplateau mit leicht ansteigenden π -Werten aus, das von zwei steilen Anstiegen des Oberflächendrucks als Funktion von *mmA* begrenzt wird.¹⁰¹⁻¹⁰⁴ Dieses Pseudoplateau wird als Bereich beschrieben, in dem sich aus dem Monofilm ein einheitlicher Dreifachfilm infolge eines *roll-over*-Mechanismus ausbildet. Der *roll-over*-Mechanismus ist ein Kollapsmechanismus, der erstmalig von *Ries*¹⁰⁵ für den Kollaps von 2-Hydroxy-Lignocerinsäure (2-Hydroxy-Tetracosansäure) vorgeschlagen wurde. Dabei gleitet ein aus dem Monofilm gebildeter Zweifachfilm aufgrund der Filmkompression an der Luft-Wasser-Grenzfläche auf den Monofilm. So werden in BAM-Untersuchungen der Langmuir-Filme von 8CB in dem Pseudoplateaubereich kreisförmige Domänen als Doppelschicht identifiziert, die sich auf dem Monofilm befinden.^{102,103} Zu den gleichen Aussagen gelangen *Fang et al.* in AFM-Untersuchungen an entsprechenden LB-Filmen von 8CB.¹⁰⁴ Ähnliche Pseudoplateaubereiche wie für 8CB werden auch in den Langmuir-Isothermen anderer Flüssigkristallmoleküle beobachtet und ebenfalls als Anzeichen für die Ausbildung von Vielfachfilmen interpretiert.¹⁰⁶⁻¹¹⁰ Eine andere Erklärung für ein Pseudoplateau ist, dass in diesem Bereich die Umorientierung der Moleküle von einer horizontalen zu einer vertikalen Anordnung auf der Wasseroberfläche stattfindet.¹¹¹ In weiteren Arbeiten wird das Verhalten amphiphiler Flüssigkristallmoleküle am Beispiel des

kalamitischen 4-Cyano-4'-n-pentyl-*p*-terphenyls (T15 oder 5CT) an der Luft-Wasser-Grenzfläche untersucht.¹¹²⁻¹¹⁵ Im Vergleich zu 8CB besitzt 5CT eine zusätzliche Phenyl-Gruppe in der rigiden Grundeinheit (das heißt *p*-Terphenyl-Gruppe stellt rigide Grundeinheit dar), an die eine kürzere n-Alkylkette gebunden ist. Die Langmuir-Isotherme von 5CT unterscheidet sich in ihrem Verlauf deutlich von der Langmuir-Isotherme von 8CB, da der Kollaps des Monofilms bei einem höheren Oberflächendruck und einem geringeren *mmA*-Wert erfolgt. Daraus wird geschlussfolgert, dass 5CT einen stabileren Monofilm als 8CB ausbildet, in dem die Moleküle dichter gepackt und in einer annähernd senkrechten Orientierung zur Wasseroberfläche angeordnet sind. Die Ausbildung von Vielfachfilmen wird aufgrund der Abwesenheit eines Pseudoplateaus in der Langmuir-Isotherme ausgeschlossen. Ähnliche Orientierungen wie bei 5CT sind auch für Terthiophen-Derivate beschrieben.¹¹⁶

Eine neue Form von kalamitischen Flüssigkristallen mit amphiphilen Eigenschaften, die sich ebenfalls in stabilen Langmuir-Filmen an der Luft-Wasser-Grenzfläche anordnen, stellen faciale *p*-Terphenyl-Derivate dar.²⁵⁻²⁷ Die rigide Grundeinheit bildet auch hier eine *p*-Terphenyl-Gruppe, an die terminal zwei hydrophobe n-Alkylketten und lateral eine hydrophile Kette gebunden sind. Kennzeichnende Merkmale der Langmuir-Isothermen dieser Flüssigkristallmoleküle sind erneut Pseudoplateaus. Diese werden zum einen wie bei 8CB als Bereiche erklärt, in denen aufgrund des *roll-over*-Mechanismus ein einheitlicher Dreifachfilm entsteht. Zum anderen werden die Pseudoplateaus auch als Indiz einer Umorientierung der Moleküle von einer horizontalen zu einer vertikalen Anordnung auf der Wasseroberfläche wie bei 5CT interpretiert. In den systematischen Untersuchungen der Langmuir-Filme der *p*-Terphenyl-Derivate wird offensichtlich, dass die unterschiedlichen Anordnungen der Moleküle in Abhängigkeit von Art, Position und Länge der hydrophilen Kette auftreten. Damit wird bewiesen, dass eine zielgerichtete Beeinflussung der Orientierung dieser Flüssigkristallmoleküle über Veränderungen in der Molekülstruktur möglich ist.

In diesem Kapitel werden Untersuchungen zur Oberflächenaktivität von facialen *p*-Terphenyl-Derivaten präsentiert, an deren rigide *p*-Terphenyl-Einheiten terminal zwei n-Alkylketten als hydrophobe Bestandteile und lateral eine Oligo(oxyethylen)kette als hydrophile Gruppe gebunden sind. Den Abschluss der Oligo(oxyethylen)kette bildet eine Carboxylgruppe. Im Fokus der Untersuchungen steht, ob durch eine gezielte Modifikation der n-Alkylkettenlänge ein ähnlicher Einfluss auf die Anordnung der Flüssigkristallmoleküle besteht, wie es bereits von Variationen in der hydrophilen Gruppe bekannt ist.²⁵⁻²⁷ Zusätzlich wird geprüft, wie sich neben der Änderung der n-Alkylkettenlänge gleichzeitige Änderungen in der Kettenlänge der

Oligo(oxyethylen)kette bemerkbar machen. Insgesamt werden fünf unterschiedliche *p*-Terphenyl-Derivate untersucht. Dafür erfolgt zunächst die Messung der Langmuir-Isothermen dieser Flüssigkristallmoleküle, aus denen verschiedene Modellvorstellungen zur Orientierung der Moleküle in den Langmuir-Filmen abgeleitet werden. Zur Visualisierung der Langmuir-Filme werden an der Luft-Wasser-Grenzfläche zusätzlich BAM-Experimente durchgeführt. Weitere Untersuchungen überprüfen die Reversibilität der Langmuir-Isothermen. Nach dem Transfer der Langmuir-Filme auf feste Substrate werden die Oberflächen der so erzeugten LB-Filme mittels AFM untersucht. In den LB-Filmen werden unterschiedliche Morphologien beobachtet, die mit den Modellvorstellungen gut übereinstimmen.

2.2 Experimenteller Teil

2.2.1 Materialien

Die in dieser Arbeit genutzten, thermotropen Flüssigkristalle stellten faciale *p*-Terphenyl-Derivate mit amphiphilen Eigenschaften dar, die in der Arbeitsgruppe von Prof. Tschierske synthetisiert^{23,24,117} und für die Untersuchung ihrer Oberflächenaktivität zur Verfügung gestellt wurden. Bei den Substanzen handelte es sich um ternäre Amphiphile, die T-förmig aus einem rigiden *p*-Terphenyl-Grundgerüst, zwei *n*-Alkylketten identischer Länge ($m = 4, 8, 10, 16$) und einer Oligo(oxyethylen)kette ($n = 3, 4$) mit einer endständigen Carboxylgruppe aufgebaut waren. Die hydrophoben *n*-Alkylketten und die hydrophile Oligo(oxyethylen)kette waren über Ether-Brücken terminal an den 4- und 4'-Positionen beziehungsweise lateral an der 2'-Position an die *p*-Terphenyl-Einheit gebunden. Eine allgemeine Strukturformel der facialen *p*-Terphenyl-Derivate zeigt Abbildung 2.1.

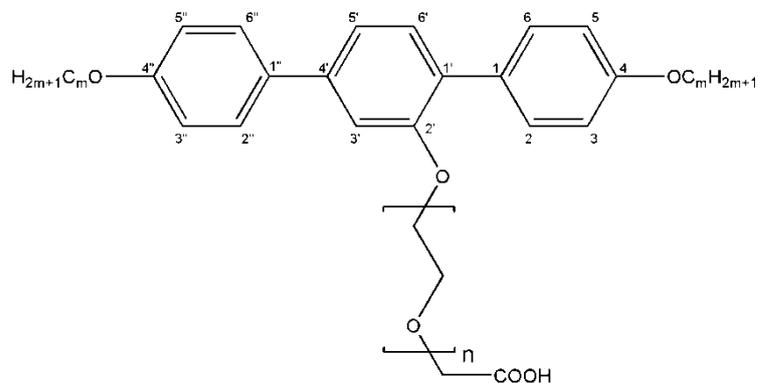


Abbildung 2.1: Allgemeine Strukturformel der *p*-Terphenyl-Derivate.

In der Tabelle 2.1 ist für alle untersuchten *p*-Terphenyl-Derivate eine detaillierte Übersicht mit den entsprechenden Molmassen und Umwandlungstemperaturen²³ angegeben. Die Namen der unterschiedlichen Flüssigkristallmoleküle sind systematisch gewählt. Bei ‚TP‘ handelt es sich um eine Abkürzung für *p*-Terphenyl-Derivat. Die erste Zahl nach ‚TP‘ repräsentiert die Länge *m* der *n*-Alkylketten, die zweite Zahl stellt die Anzahl *n* der Oxyethylen-Einheiten in den Flüssigkristallmolekülen dar.

Tabelle 2.1: Molmassen und Umwandlungstemperaturen²³ der *p*-Terphenyl-Derivate. In der Tabelle repräsentieren *m* die Längen der *n*-Alkylketten und *n* die Anzahl der Oxyethylen-Einheiten in den Flüssigkristallmolekülen. Die Abkürzungen haben die folgenden Bedeutungen: Col_h - hexagonale kolumnare Phase, Col_{h(Δ)} - hexagonale kolumnare Phase mit einer Anordnung der aromatischen *p*-Terphenyl-Kerne in Zylindern mit dreieckigem Querschnitt um die polaren Säulen aus *n*-Alkylketten mit kreisförmigem Querschnitt, Cr - kristalline Phase, Iso - isotrope flüssige Phase, SmA - smektische A-Phase.

| Flüssigkristallmolekül | <i>m</i> | <i>n</i> | Molmasse [g/mol] | Umwandlungstemperaturen [°C] |
|------------------------|----------|----------|------------------|--|
| TP8/3 | 8 | 3 | 693 | Cr 22 Col _{h(1)} 43 Iso |
| TP10/3 | 10 | 3 | 749 | Cr ₁ 8 Cr ₂ 23 Cr ₃ 40 Cr ₄ 56 (Col _{h(1)}) 46 SmA 56) Iso |
| TP16/3 | 16 | 3 | 917 | Cr 79 SmA 100 Iso |
| TP4/4 | 4 | 4 | 625 | Cr ₁ 41 Cr ₂ 46 Iso |
| TP10/4 | 10 | 4 | 793 | Cr 45 Col _{h(1)} 50 Col _{h(Δ)} 51 Iso |

Abbildung 2.2 zeigt die Kalotten-Modelle für die *p*-Terphenyl-Grundeinheit der *p*-Terphenyl-Derivate und für ein vollständiges Flüssigkristallmolekül am Beispiel von TP10/3. Zusätzlich enthalten die Schemata Längenangaben, die für die Auswertung der durchzuführenden Untersuchungen notwendig sind.¹¹⁸

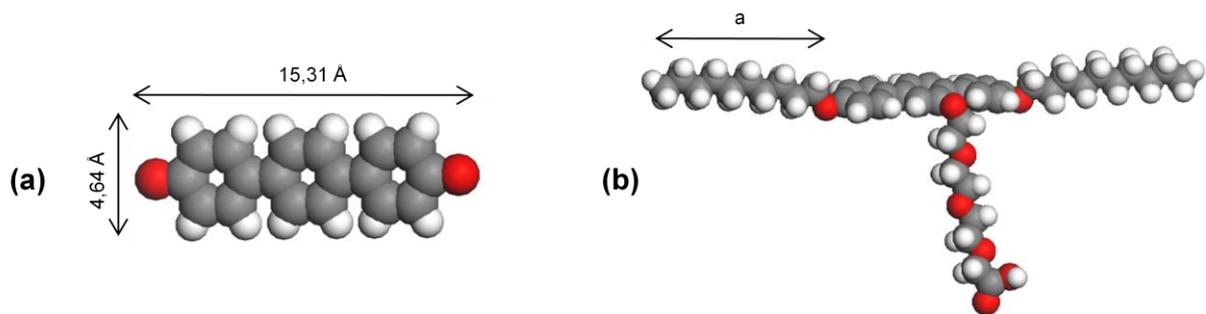


Abbildung 2.2: Kalotten-Modelle inklusive Längenangaben von (a) rigider *p*-Terphenyl-Grundeinheit und (b) Flüssigkristallmolekül TP10/3. Mit *a* wird die Länge einer *n*-Alkylkette im Flüssigkristallmolekül bezeichnet, die in Tabelle 2.2 für die unterschiedlichen *p*-Terphenyl-Derivate angegeben ist. Der Abstand zwischen zwei gegenüber liegenden Wasserstoffatomen in der *n*-Alkylkette wurde mit 1,86 Å bestimmt.¹¹⁸

In Tabelle 2.2 wird die Länge a einer *n*-Alkylkette im Flüssigkristallmolekül (vgl. Abbildung 2.2 (b)) für die unterschiedlichen *p*-Terphenyl-Derivate dargestellt.

Tabelle 2.2: Länge a einer *n*-Alkylkette in den unterschiedlichen *p*-Terphenyl-Derivaten (vgl. Abbildung 2.2 (b)).

| Flüssigkristallmolekül | Länge a einer <i>n</i> -Alkylkette [Å] |
|------------------------|--|
| TP8/3 | 8,84 |
| TP10/3 | 11,34 |
| TP16/3 | 18,87 |
| TP4/4 | 3,87 |
| TP10/4 | 11,34 |

2.2.2 Oberflächendruckmessungen auf dem Langmuir-Trog

Die Langmuir-Isothermen der *p*-Terphenyl-Derivate an der Luft-Wasser-Grenzfläche wurden mit der Filmwaage *KSV 2002-2* (KSV Instruments) bestimmt, die über zwei bewegliche Barrieren zur Kompression der Moleküle verfügte. Mittels einer Wilhelmy-Platte wurde die Veränderung der Oberflächenspannung in Abhängigkeit der mittleren Fläche pro Molekül mm^2 gemessen. Nach Gleichung (1.5) erfolgte daraus die Berechnung des Oberflächendrucks π . Die maximal verfügbare Oberfläche des Langmuir-Trogs der Filmwaage betrug 768 cm^2 . Als Subphase diente bidestilliertes Wasser, das durch das *Purelab-System* (ELGA) auf eine Leitfähigkeit $< 0,06 \mu\text{S/cm}$ gereinigt wurde. Zur Überprüfung, dass die Wasseroberfläche in ausreichend reiner Form vorlag, wurde vor jedem Experiment eine maximale Kompression mit dem Kriterium durchgeführt, einen π -Wert kleiner als $0,15 \text{ mN/m}$ zu erhalten. In der Regel erfolgten die Messungen bei einer Temperatur der Subphase von $20 \text{ }^\circ\text{C}$, ausgewählte Versuche fanden auch bei höheren Temperaturen von bis zu $34 \text{ }^\circ\text{C}$ statt. Mit Hilfe eines Wasserkreislaufs und eines Thermostats wurden die Temperaturen über die gesamte Dauer eines Experiments konstant gehalten. Der hier beschriebene experimentelle Aufbau befand sich unter einer Abdeckhaube, um Verunreinigungen auszuschließen und eine konstante Luftfeuchtigkeit sicherzustellen.

Zunächst wurden Lösungen der *p*-Terphenyl-Derivate in Chloroform in Konzentrationen von $1\text{-}5 \text{ mg/ml}$ präpariert. Anschließend erfolgte mittels digitaler Mikroliterspritze (Hamilton) das gleichmäßige Spreiten dieser Lösungen durch tröpfchenweise Zugabe in Mengen von $10\text{-}50 \mu\text{l}$ an der Luft-Wasser-Grenzfläche. Nach der Wartezeit von 20 min , die der einheitlichen Verteilung der Moleküle an der Luft-Wasser-Grenzfläche und der vollständigen Verdampfung

des Chloroforms diente, wurden die Untersuchungen mit der Kompressionsgeschwindigkeit von 15 cm²/min durchgeführt.

2.2.3 Brewsterwinkel-Mikroskopie auf dem Langmuir-Trog

Zur direkten Beobachtung der Langmuir-Filme an der Luft-Wasser-Grenzfläche wurde die Brewsterwinkel-Mikroskopie mit dem Gerät *MiniBAM* (Nanofilm Technologie) durchgeführt.

2.2.4 Herstellung von Langmuir-Blodgett-Filmen

Die LB-Filme der *p*-Terphenyl-Derivate wurden bei verschiedenen π -Werten erzeugt. Die Abscheidung erfolgte auf etwa 25 mm x 15 mm große Silizium-Substrate, die vor der Nutzung mit bidestilliertem Wasser gereinigt wurden. Vor dem Experiment wurde das Substrat in die Subphase eingetaucht. Anschließend erfolgte die Kompression mit einer Geschwindigkeit von 15 cm²/min bis zu einem gewünschten Transferdruck, der nach dem Erreichen für 20 min konstant gehalten wurde, um den Molekülen die Anordnung in einem stabilen Film zu ermöglichen. Nach dieser Wartezeit wurde das Substrat mit einer konstanten Transfargeschwindigkeit von 5 mm/min vertikal aus der Subphase herausgezogen, währenddessen sich die Abscheidung des LB-Films bei konstant gehaltenem π auf das Substrat vollzog. Abschließend wurde das Substrat für ~24 h in einem Exsikkator getrocknet.

2.2.5 Rasterkraftmikroskopie an Langmuir-Blodgett-Filmen

Die Morphologie der LB-Filme wurde mit dem Rasterkraftmikroskop *NanoWizard* (JPK Instruments) im *tapping*-Modus untersucht. Für die Experimente kamen Blattfedern (*cantilever*) aus Silizium des Typs *Arrow* (NanoWorld) mit einer Resonanzfrequenz von ~285 kHz und einer Federkonstanten von ~42 mN/m zum Einsatz.

Die Untersuchungen wurden mit unterschiedlichen Verfahren durchgeführt. Zum einen erfolgte die Aufnahme von Höhen- und Phasenbildern. Hierfür fand ein Abrastern der Oberfläche durch die *cantilever*-Spitze mit einer festen Frequenz statt. Dadurch traten Wechselwirkungskräfte zwischen *cantilever*-Spitze und Probenoberfläche auf, so dass sich die Schwingungsamplitude veränderte. In einem Regelkreis wurde die Schwingungsamplitude dann durch die Anpassung des Abstands zwischen *cantilever*-Spitze und Probenoberfläche konstant gehalten. Zum anderen fanden Untersuchungen zur Bestimmung von Kraft-Abstands-Kurven statt, um Aussagen über Materialeigenschaften zu erhalten. Dabei wurde die *cantilever*-Spitze mit einer definierten Kraft (Anregungsamplitude) an einer Stelle auf die

Probenoberfläche gedrückt und wieder zurückgezogen. Durch die Variation des Abstands zwischen *cantilever*-Spitze und Probenoberfläche veränderten sich die auf die *cantilever*-Spitze wirkenden Kräfte (Schwingungsamplitude, Phase). Die Bestimmung dieser Kräfte in Abhängigkeit des Abstands ermöglichte Rückschlüsse auf Adhäsionskräfte und Module an der untersuchten Stelle.¹¹⁹

2.3 Ergebnisse und Diskussion

2.3.1 Langmuir-Isothermen der facialen *p*-Terphenyl-Derivate

Abbildung 2.4 (a) zeigt die Langmuir-Isotherme von TP10/3 (4,4'-Di(decyloxy)-2'-(12-carboxyl-1,4,7,10-tetraoxadodecyl)-*p*-terphenyl). Diese Isotherme hat einen ähnlichen Verlauf wie die Langmuir-Isothermen ähnlicher *p*-Terphenyl-Derivate, deren Oligo(oxyethylen)kette anstelle der endständigen Carboxylgruppe wie bei TP10/3 zwei endständige Hydroxylgruppen aufweist.²⁵⁻²⁷ Charakteristisch für die Langmuir-Isotherme von TP10/3 sind zwei steile Anstiege des Oberflächendrucks mit zunehmender Kompression, die durch ein Pseudoplateau voneinander getrennt sind. Dieses Pseudoplateau ist im Vergleich zu den Pseudoplateaus der Langmuir-Isothermen der ähnlichen *p*-Terphenyl-Derivate zu geringeren *mmA*-Werten verschoben. Ein Grund hierfür kann in der höheren Hydrophilität der Moleküle von TP10/3 gegenüber den Molekülen der ähnlichen *p*-Terphenyl-Derivate liegen. Der erste Anstieg von π in der Langmuir-Isotherme von TP10/3 erfolgt bei einem *mmA*-Wert von $\sim 105 \text{ \AA}^2$ (mmA_{EA}). An diesem Punkt geraten die Moleküle zum ersten Mal miteinander in Kontakt. Es wird angenommen, dass die rigide *p*-Terphenyl-Einheit und die *n*-Alkylketten flach auf der Wasseroberfläche wie in Abbildung 2.3 (a) liegen. Dadurch ist die Oligo(oxyethylen)kette gezwungen, in die Subphase einzutauchen. Diese Annahme, die einem theoretischen *mmA*-Bedarf von etwa 106 \AA^2 entspricht, stimmt gut mit dem mmA_{EA} -Wert (105 \AA^2) überein. Der theoretische *mmA*-Wert basiert auf Berechnungen aus den Längenangaben, die mit Hilfe einer Computersoftware bestimmt werden (Abbildung 2.2 und Tabelle 2.2),¹¹⁸ sowie auf Berechnungen, die sich auf das Volumen und die Höhe einer flach liegenden *p*-Terphenyl-Einheit beziehen. Das Volumen berechnet sich nach dem Inkrementsystem von *Immirzi et al.*¹²⁰ unter Berücksichtigung von Korrekturfaktoren für Flüssigkristalle.¹²¹ Die Höhe der flach liegenden *p*-Terphenyl-Einheit ($4,5\text{-}5 \text{ \AA}$) stammt aus Röntgenuntersuchungen ähnlicher *p*-Terphenyl-Derivate, wie sie hier betrachtet werden.²¹ Des Weiteren lässt sich diese Höhe auch über die sich aus der Langmuir-Isothermen abgeleiteten Querschnittsfläche eines senkrecht zur Wasseroberfläche orientierten Moleküls von 5CT ($23\text{-}27 \text{ \AA}^2$) sowie der

Dimension einer Phenyl-Gruppe (4,64 Å, vgl. Abbildung 2.2) ermitteln.¹¹²⁻¹¹⁵ Für die Höhe einer flach liegenden Biphenyl-Gruppe, die gleich der Höhe einer *p*-Terphenyl-Gruppe ist, wird ein ähnlicher Wert (4-5 Å) angegeben.¹²² Unter Anwendung der verschiedenen Berechnungsmethoden ergibt sich für eine flach liegende *p*-Terphenyl-Einheit inklusive der Ether-Brücken zu den *n*-Alkylketten ein theoretischer *mmA*-Bedarf von etwa 57-71 Å². Dieses Ergebnis differiert von dem von Schröter *et al.*²⁵ angegebenen Wert von 90 Å².

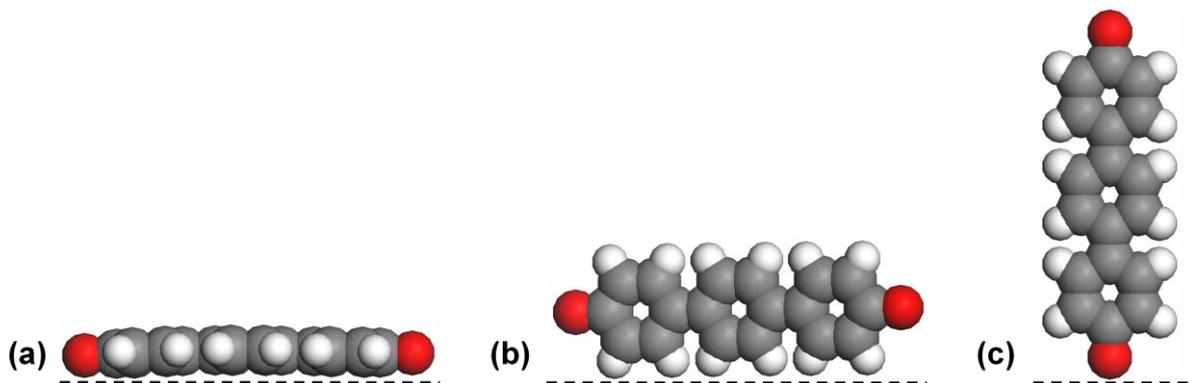


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung von möglichen Orientierungen der *p*-Terphenyl-Grundeinheit an der Luft-Wasser-Grenzfläche: (a) flach liegend, (b) aufrecht stehend, (c) senkrecht stehend.

Bei weiterer Kompression ereignet sich in der Langmuir-Isotherme von TP10/3 ein erster signifikanter, steiler Anstieg des Oberflächendrucks bis zu einem π -Wert von 21,9 mN/m (π_{AP}) und einem *mmA*-Wert von 65,8 Å² (*mmA*_{AP}). Ab diesem Punkt ist ein Abknicken der Messwerte vom stetigen Anstieg des Oberflächendrucks erkennbar, das den Beginn des sich anschließenden Pseudoplateaus kennzeichnet. Es wird vermutet, dass dieser erste Anstieg von π den Bereich darstellt, in dem sich die *n*-Alkylketten der Moleküle von TP10/3 aufrichten und in einer senkrechten Orientierung zur Wasseroberfläche anordnen. Folglich ist die Oberfläche am Beginn des Pseudoplateaus nur von einem Monofilm von dicht gepackten, flach liegenden *p*-Terphenyl-Einheiten in einer parallelen Anordnung zueinander bedeckt. Die hydrophile Seitengruppe bleibt weiterhin in der Subphase eingetaucht. Diese Vermutung leitet sich aus der Langmuir-Isotherme von TP10/3 ab, da der *mmA*_{AP}-Wert (65,8 Å²) gut mit dem berechneten, theoretischen *mmA*-Wert für eine flach liegende *p*-Terphenyl-Einheit (57-71 Å²) übereinstimmt. Es muss an dieser Stelle aber angemerkt werden, dass auch eine aufrecht stehende Orientierung der *p*-Terphenyl-Einheiten wie in Abbildung 2.3 (b) möglich ist, da die diesbezügliche Berechnung des *mmA*-Werts ~69 Å² ergibt. Welche genaue Ausrichtung jedoch tatsächlich vorliegt, ist aus der Langmuir-Isotherme allein nicht bestimmbar. Es kann nur geschlussfolgert werden, dass die *n*-Alkylketten eine senkrechte Orientierung zur

Wasseroberfläche aufweisen. In dem Bereich des Pseudoplateaus steigt der Oberflächendruck aufgrund der anhaltenden Kompression nur leicht bis auf 23,1 mN/m (π_{EP}) an. Hier wird das Ende des Pseudoplateaus bei einem mmA -Wert von $18,2 \text{ \AA}^2$ (mmA_{EP}) durch ein Abknicken der Messwerte zu einem steileren Anstieg des Oberflächendrucks angezeigt. Der mmA_{EP} -Wert wird als Schnittpunkt der Steigung des Pseudoplateaus mit der Steigung dieses zweiten, steilen Anstiegs von π bestimmt. Es wird angenommen, dass das Pseudoplateau den Bereich kennzeichnet, in dem sich durch einen *roll-over*-Mechanismus ein Dreifachfilm aus den Molekülen von TP10/3 bildet. Der Dreifachfilm entsteht aufgrund der Filmkompression an der Luft-Wasser-Grenzfläche, da der am Beginn des Pseudoplateaus gebildete Monofilm zunächst in einen Zweifachfilm kollabiert und anschließend auf den Monofilm gleitet. In diesem Fall sollte der Dreifachfilm in etwa einen mmA -Wert von einem Drittel des mmA_{AP} -Werts des Monofilms ($65,8 \text{ \AA}^2$) aufweisen, das heißt im Idealfall $\sim 22 \text{ \AA}^2$. Dieser berechnete, theoretische Wert zeigt mit dem mmA_{EP} -Wert ($18,2 \text{ \AA}^2$), bei dem sich der Dreifachfilm vollständig ausgebildet hat, eine gute Übereinstimmung. Der angenommene *roll-over*-Mechanismus wird bei ähnlichen *p*-Terphenyl-Derivaten, wie sie hier vorliegen,²⁵⁻²⁷ sowie bei Substanzen, deren rigide Einheit eine Biphenyl-Gruppe ist,^{101-104,106} ebenfalls als Erklärung für das Pseudoplateau angegeben. Eine weitere, mögliche Erklärung für das Pseudoplateau ist ein Mechanismus, bei dem eine Umorganisation der Moleküle durch Aufrichten und die Ausbildung eines Monofilms mit zur Wasseroberfläche senkrecht stehenden Molekülen wie in Abbildung 2.3 (c) stattfinden. Der mmA_{EP} -Wert ($18,2 \text{ \AA}^2$) stimmt annähernd mit dem mmA -Wert von $23-25 \text{ \AA}^2$ für die Querschnittsfläche einer senkrecht stehenden *p*-Terphenyl-Einheit¹¹²⁻¹¹⁴ (*Dutta et al.* geben einen kleineren Wert von $\sim 17 \text{ \AA}^2$ an)¹³⁵ beziehungsweise mit dem mmA -Wert von $18-21 \text{ \AA}^2$ für die Querschnittsfläche einer senkrecht zur Wasseroberfläche orientierten *n*-Alkylkette überein.^{31,123-125} Bei Messungen zum Oberflächenpotenzial für ähnliche *p*-Terphenyl-Derivate stellte sich der Mechanismus jedoch als falsch heraus, so dass er für TP10/3 auch ausgeschlossen wird.²⁵ Außerdem müssten sich bei diesem Mechanismus die hydrophoben *n*-Alkylketten aufgrund ihrer Länge auf einer Seite der Moleküle in die Subphase Wasser hinein orientieren. Dies ist aber sehr unwahrscheinlich. Nach dem Pseudoplateau erfolgt bei weiterer Kompression ein zweiter signifikanter, steiler Anstieg des Oberflächendrucks. Dieser endet im endgültigen Kollaps des Dreifachfilms bei einem π -Wert von 33,1 mN/m (π_{EK}) und dem mmA -Wert von $16,1 \text{ \AA}^2$ (mmA_{EK}). Alle Schlussfolgerungen, die das Verhalten der Moleküle von TP10/3 an der Luft-Wasser-Grenzfläche entlang der Langmuir-Isotherme erklären, sind in Abbildung 2.5 (a) schematisch zusammengefasst. Eine Übersicht zu allen relevanten π - und mmA -Werten zeigt Tabelle 2.3.

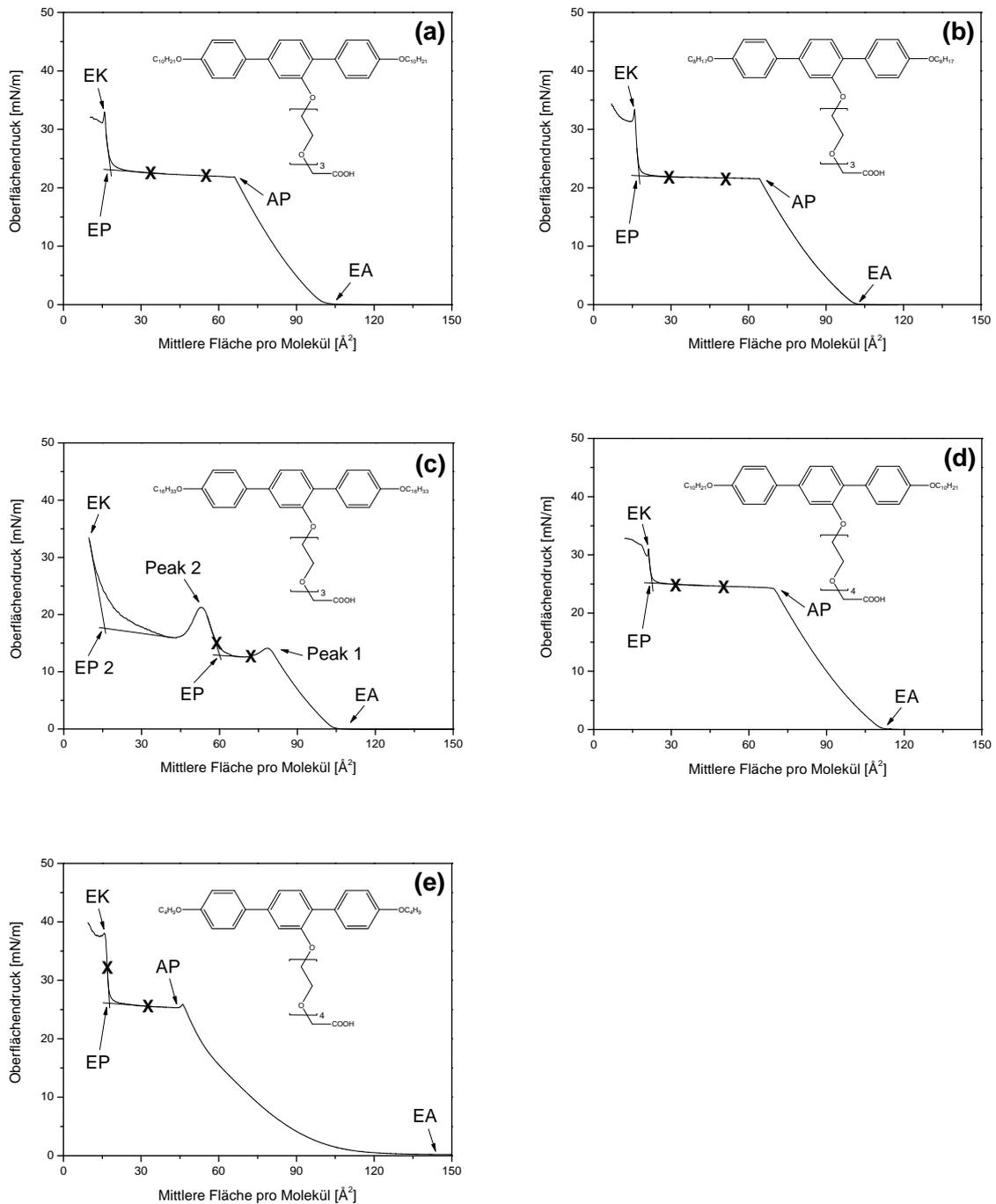


Abbildung 2.4: Langmuir-Isothermen von (a) TP10/3, (b) TP8/3, (c) TP16/3, (d) TP10/4 und (e) TP4/4. Die Langmuir-Isothermen wurden an der Luft-Wasser-Grenzfläche mit einer Kompressionsgeschwindigkeit von 15 cm²/min bei 20 °C gemessen. Die Abkürzungen bezeichnen spezielle Werte für π und mmA und haben die folgenden Bedeutungen: EA - erster Anstieg, AP - Anfang des Pseudoplateaus, EP - Ende des Pseudoplateaus, EK - endgültiger Kollaps. **Die Substanzen wurden bei Oberflächendrücken, die mit X gekennzeichnet sind, als LB-Filme auf Silizium-Substrate übertragen.**

Im nächsten Schritt soll untersucht werden, wie die Länge der *n*-Alkylketten das Verhalten der *p*-Terphenyl-Derivate an der Luft-Wasser-Grenzfläche beeinflusst. Die Substitution der *n*-Decylketten durch kürzere *n*-Octylketten in TP8/3 (4,4'-Di(octyloxy)-2'-(12-carboxyl-1,4,7,10-tetraoxadodecyl)-*p*-terphenyl) zeigt keinen signifikanten Einfluss auf die Langmuir-Isotherme von TP8/3 (Abbildung 2.4 (b)). Der Verlauf und die ermittelten, charakteristischen π - und *mmA*-Werte dieser Langmuir-Isotherme ähneln der Langmuir-Isotherme von TP10/3 (Tabelle 2.3). Dies deutet auf ein ähnliches Verhalten der Moleküle von TP8/3 und TP10/3 bei der Kompression an der Wasseroberfläche hin. Ein kleiner Unterschied in der Langmuir-Isotherme von TP8/3 besteht in dem ersten Anstieg von π , der bei einem geringeren *mmA*-Wert von $\sim 101 \text{ \AA}^2$ (*mmA*_{EA}) erfolgt. Der Grund hierfür liegt in den kürzeren *n*-Alkylketten von TP8/3 gegenüber TP10/3. Im Vergleich des *mmA*_{EA}-Werts (101 \AA^2) mit dem berechneten, theoretischen *mmA*-Bedarf (97 \AA^2) für die flach liegende *p*-Terphenyl-Einheit und die zwei *n*-Octylketten wird eine gute Übereinstimmung festgestellt.

Tabelle 2.3: Charakteristische Daten der Langmuir-Isothermen der *p*-Terphenyl-Derivate. Die Langmuir-Isothermen wurden an der Luft-Wasser-Grenzfläche mit einer Kompressionsgeschwindigkeit von $15 \text{ cm}^2/\text{min}$ bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ gemessen. Die Bedeutung der π - und *mmA*-Werte ist in Abbildung 2.4 erläutert.

| Flüssigkristallmolekül | <i>mmA</i> _{EA} [\AA^2] | <i>mmA</i> _{AP} / π _{AP} [\AA^2] / [mN/m] | <i>mmA</i> _{EP} / π _{EP} [\AA^2] / [mN/m] | <i>mmA</i> _{EK} / π _{EK} [\AA^2] / [mN/m] |
|------------------------|--|---|---|---|
| TP8/3 | 101 | 64,3 / 21,6 | 17,7 / 22,2 | 16,1 / 33,4 |
| TP10/3 | 105 | 65,8 / 21,9 | 18,2 / 23,1 | 16,1 / 33,1 |
| TP16/3 | 112 | - | 60,1 / 12,8 | 9,7 / 33,4 |
| TP4/4 | 144 | 44,4 / 25,4 | 17,9 / 26,1 | 15,8 / 38,1 |
| TP10/4 | 110 | 69,8 / 24,3 | 22,7 / 25,1 | 21,3 / 31,1 |

Werden die *n*-Decylketten von TP10/3 durch längere *n*-Hexadecylketten substituiert, liegt das Molekül TP16/3 (4,4'-Di(hexadecyloxy)-2'-(12-carboxyl-1,4,7,10-tetraoxadodecyl)-*p*-terphenyl) vor. Abbildung 2.4 (c) zeigt die Langmuir-Isotherme von TP16/3, die sich deutlich von den Langmuir-Isothermen von TP10/3 und TP8/3 unterscheidet. Der erste Anstieg von π ereignet sich bei einem *mmA*-Wert von $\sim 112 \text{ \AA}^2$ (*mmA*_{EA}). Da der *mmA*_{EA}-Wert nicht mit dem berechneten, theoretischen *mmA*-Bedarf von $\sim 134 \text{ \AA}^2$ für die flach liegende *p*-Terphenyl-Einheit inklusive der Hexadecylketten übereinstimmt, muss an diesem Punkt eine andere Orientierung der Moleküle von TP16/3 vorliegen. Es wird angenommen, dass die Oligo(oxyethylen)kette nicht in die Subphase eingetaucht ist, sondern in der so genannten *pancake*-Konformation, das heißt in einer flachen Form, noch auf der Wasseroberfläche

verankert ist. Auf dieser lateralen Kette wird die *p*-Terphenyl-Einheit vermutet. Die im Vergleich zu TP10/3 und TP8/3 längeren und somit hydrophoberen *n*-Alkylketten von TP16/3 sind dabei bereits teilweise senkrecht zur Wasseroberfläche orientiert. Demzufolge wird auf die Oligo(oxyethylen)kette kein Zwang ausgeübt, in die Subphase einzutauchen, wie es durch die flach auf der Wasseroberfläche liegenden *n*-Alkylketten bei TP10/3 und TP8/3 erfolgte. Die Annahmen für die Orientierung der Moleküle von TP16/3 am Beginn des ersten π -Anstiegs, die auch von Plehnert *et al.*²⁷ für ähnliche *p*-Terphenyl-Derivate beschrieben werden, lassen sich mit dem *mmA*-Wert einer Oxyethylen-Einheit aus der Oligo(oxyethylen)kette von TP16/3 begründen. Die vereinfachte Berechnung, das heißt die übrigen Bestandteile der Oligo(oxyethylen)kette (endständige Carboxylgruppe, Ether-Brücke zur *p*-Terphenyl-Einheit) werden vernachlässigt, über die Division des *mmA*_{EA}-Werts (112 Å²) durch die Anzahl der Oxyethylen-Einheiten ($n = 3$) ergibt einen *mmA*-Wert von ~ 37 Å² für eine Oxyethylen-Einheit. Dieser *mmA*-Wert stimmt mit den Werten überein, wie sie für die Oxyethylen-Monomereinheiten in *pancake*-Konformation von Polyethylenoxid (PEO)-Homopolymeren¹²⁶ beziehungsweise von PEO-Blockcopolymeren¹²⁷⁻¹²⁹ angegeben sind. Bei weiterer Kompression zeigt die Langmuir-Isotherme von TP16/3 in Abbildung 2.4 (c) einen steilen Anstieg des Oberflächendrucks bis zu einem Peak 1 bei einem π -Wert von 14,1 mN/m und einem *mmA*-Wert von 78,6 Å². Danach folgt ein kleines Pseudoplateau mit leicht ansteigendem π -Wert (~ 12 -13 mN/m). Der Peak 1 wird als Anzeichen für die Kristallisation interpretiert, wie es auch Diep-Quang *et al.*¹³⁰ für rigide Flüssigkristalle mit zwei polaren Kopfgruppen berichten. Weitere Hinweise auf die Kristallisation liefern die bei höheren Temperaturen gemessenen Langmuir-Isothermen und die BAM-Untersuchungen von TP16/3, die später in Abbildung 2.6 beziehungsweise in Kapitel 2.3.3 diskutiert werden. Das kleine Pseudoplateau stellt den Bereich dar, in dem die Oligo(oxyethylen)kette von der Wasseroberfläche verschwindet und in die Subphase eintaucht. In der Literatur wird für Blockcopolymeren mit PEO als hydrophilem Block von ähnlichen Pseudoplateaus bei Oberflächendrücken von annähernd 10 mN/m berichtet. Diese Pseudoplateaus stellen für PEO den so genannten *pancake-to-brush*-Übergang dar, bei dem sich PEO in der *brush*-Konformation in die Subphase ausbreitet.^{126-129,131-134} Das Ende des kleinen Pseudoplateaus von TP16/3 bei einem *mmA*-Wert von 60,1 Å² (*mmA*_{EP}) kennzeichnet die vollständige Ausdehnung der Oligo(oxyethylen)kette in die Subphase. Nach dem Pseudoplateau erfolgt bei der weiteren Kompression von TP16/3 ein zweiter, steiler Anstieg des Oberflächendrucks, der in einem Peak 2 bei einem π -Wert von 21,3 mN/m und einem *mmA*-Wert von 53,1 Å² endet. Dieser Peak wird erneut als ein Indiz für die Kristallisation interpretiert.¹³⁰ Das nach dem

Peak 2 folgende zweite Pseudoplateau, das sich bis zu einem π -Wert von 17,6 mN/m (π_{EP2}) und einem mmA -Wert von $15,7 \text{ \AA}^2$ (mmA_{EP2}) ausdehnt, charakterisiert den Bereich, in dem die kristallinen Strukturen in ungeordnete Vielfachfilme kollabieren. Der endgültige Kollaps in der Langmuir-Isotherme von TP16/3 wird bei einem π -Wert von 33,4 mN/m (π_{EK}) und einem mmA -Wert von $9,7 \text{ \AA}^2$ (mmA_{EK}) beobachtet. Es wird darauf hingewiesen, dass der mmA_{EK} -Wert formal zu gering für einen mmA -Wert eines Monofilms ist. Dieser Wert lässt sich somit nur mit übereinander liegenden Vielfachfilmen erklären. Eine schematische Darstellung zu dem Verhalten der Moleküle von TP16/3 an der Luft-Wasser-Grenzfläche entlang der Langmuir-Isotherme zeigt Abbildung 2.5 (b). In der Tabelle 2.3 sind alle charakteristischen π - und mmA -Werte zusammengefasst.

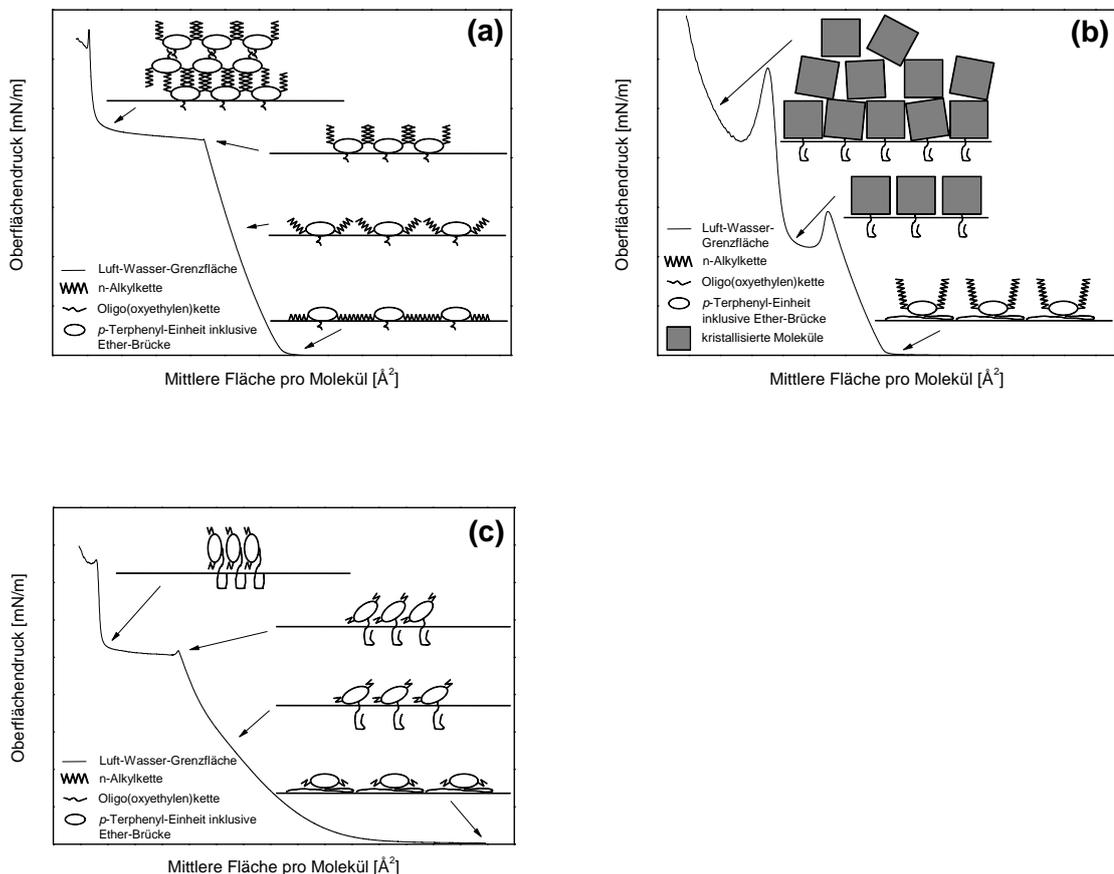


Abbildung 2.5: Schematische Darstellungen für das Verhalten der Moleküle an der Luft-Wasser-Grenzfläche entlang der Langmuir-Isotherme für (a) TP8/3, TP10/3, TP10/4, (b) TP16/3 und (c) TP4/4.

In weiteren Versuchen wird der Einfluss der Anzahl der Oxyethylen-Einheiten in der hydrophilen Oligo(oxyethylen)kette auf das Verhalten der *p*-Terphenyl-Derivate an der Luft-Wasser-Grenzfläche untersucht. Durch die Einführung einer zusätzlichen Oxyethylen-Einheit

in TP10/3 und unter Beibehaltung der Länge der *n*-Alkylketten wird das Molekül TP10/4 (4,4'-Di(decyloxy)-2'-(15-carboxyl-1,4,7,10,13-pentaoxapentadecyl)-*p*-terphenyl) erhalten. Die Langmuir-Isotherme von TP10/4 in Abbildung 2.4 (d) hat im Vergleich zu den Langmuir-Isothermen von TP10/3 und TP8/3 einen ähnlichen Verlauf. Dies deutet auf ein ähnliches Verhalten der Moleküle von TP10/4, TP10/3 und TP8/3 bei der Kompression auf der Wasseroberfläche hin. Kleine Unterschiede im Kurvenverlauf der Langmuir-Isotherme von TP10/4 bestehen in geringfügig höheren mmA -Werten an dem Punkt des ersten Anstiegs des Oberflächendrucks ($mmA_{EA} = 110 \text{ \AA}^2$) sowie am Anfang und am Ende des Pseudoplateaus ($mmA_{AP} = 69,8 \text{ \AA}^2$ und $mmA_{EP} = 22,7 \text{ \AA}^2$). Deutlicher zeigt sich ein Einfluss der längeren Oligo(oxyethylen)kette auf die π -Werte im Pseudoplateaubereich ($\pi_{AP} = 24,3 \text{ mN/m}$ und $\pi_{EP} = 25,1 \text{ mN/m}$), die im Vergleich zu den entsprechenden π -Werten in der Langmuir-Isotherme von TP10/3 signifikant höher sind. Dieser Unterschied erklärt sich durch die zusätzliche Oxyethylen-Einheit in den Molekülen von TP10/4, woraus eine höhere Hydrophilität dieser Moleküle gegenüber den Molekülen von TP10/3 resultiert. Folglich werden die Moleküle von TP10/4 über die Oligo(oxyethylen)kette stabiler im Wasser verankert und die molekularen Filme an der Luft-Wasser-Grenzfläche stabilisiert.²⁵⁻²⁷

Im letzten Schritt wird untersucht, wie sich die gemeinsame Variation der Längen der *n*-Alkylketten und der Oligo(oxyethylen)kette auf das Verhalten der *p*-Terphenyl-Derivate an der Luft-Wasser-Grenzfläche auswirkt. Als Beispiel dafür dient das Molekül TP4/4 (4,4'-Di(butyloxy)-2'-(15-carboxyl-1,4,7,10,13-pentaoxapentadecyl)-*p*-terphenyl). TP4/4 weist von den in dieser Arbeit betrachteten Flüssigkristallmolekülen die kürzesten *n*-Alkylketten ($m = 4$) auf und besitzt wie TP10/4 die längste Oligo(oxyethylen)kette ($n = 4$). Abbildung 2.4 (e) zeigt die Langmuir-Isotherme von TP4/4. Der erste Anstieg des Oberflächendrucks findet bei einem mmA -Wert von $\sim 144 \text{ \AA}^2$ (mmA_{EA}) statt. In Analogie zu TP16/3 wird angenommen, dass die Oligo(oxyethylen)kette von TP4/4 an diesem Punkt auch in der *pancake*-Konformation auf der Wasseroberfläche liegt und sich die *p*-Terphenyl-Einheit inklusive der *n*-Alkylketten darauf befinden. Die Annahme lässt sich erneut durch die Bestimmung des mmA -Werts für eine Oxyethylen-Einheit aus der Oligo(oxyethylen)kette begründen. Aus der Division des mmA_{EA} -Werts (144 \AA^2) durch die Anzahl der Oxyethylen-Einheiten ($n = 4$) ergibt sich ein mmA -Wert von 36 \AA^2 für eine Oxyethylen-Einheit. Dieser mmA -Wert stimmt gut mit den mmA -Werten für Oxyethylen-Monomereinheiten in *pancake*-Konformation von PEO-Homopolymeren¹²⁶ beziehungsweise PEO-Blockcopolymeren¹²⁷⁻¹²⁹ überein. Die weitere Kompression von TP4/4 an der Luft-Wasser-Grenzfläche führt zu einem stetig zunehmenden

Oberflächendruck bei abnehmendem *mmA*-Wert bis zu einem gering ausgeprägten Peak bei einem π -Wert von 25,8 mN/m und einem *mmA*-Wert von 46,2 Å². Dem Peak folgt ein Pseudoplateau mit leicht ansteigendem Oberflächendruck zwischen 25,4 mN/m (π_{AP}) und 26,1 mN/m (π_{EP}), das sich zwischen einem *mmA*-Wert von 44,4 Å² (*mmA*_{AP}) und einem *mmA*-Wert von 17,9 Å² (*mmA*_{EP}) erstreckt. In dem Bereich der Langmuir-Isotherme von TP4/4 zwischen dem ersten Anstieg des Oberflächendrucks und dem Beginn des Pseudoplateaus fällt auf, dass das ausgeprägte ‚PEO-Pseudoplateau‘, das in der Langmuir-Isotherme von TP16/3 bei etwa 12-13 mN/m als Anzeichen für das Eintauchen der Oligo(oxyethylen)kette in die Subphase beobachtet wurde,^{126-129,131-134} nicht auftritt. Dennoch wird angenommen, dass die Oligo(oxyethylen)kette der Moleküle von TP4/4 in diesem Bereich von der Wasseroberfläche verschwindet und in die Subphase eintaucht. Außerdem heben sich diese Moleküle auf einer Seite der *p*-Terphenyl-Einheit aus der Subphase, so dass sie eine gewisse Neigung zur Wasseroberfläche aufweisen.⁹³ Der Kontakt der Oligo(oxyethylen)kette zur Subphase bleibt dabei bestehen. Eine ähnliche Anordnung wird in der Literatur für Terthiophen-Derivate¹¹⁶ und ähnliche *p*-Terphenyl-Derivate^{27,113,135} beschrieben. Für diese Annahme spricht der gegenüber TP10/3, TP8/3 und TP10/4 reduzierte *mmA*_{AP}-Wert (44,4 Å²) in der Langmuir-Isotherme von TP4/4. Es wird vermutet, dass das Pseudoplateau den Bereich kennzeichnet, in dem sich die Moleküle von TP4/4 vollständig aufrichten und in nahezu senkrecht stehender Anordnung in einem Monofilm auf der Wasseroberfläche orientieren. Als Beweis hierfür dient der *mmA*_{EP}-Wert (17,9 Å²), der in etwa mit dem *mmA*-Wert von 23-25 Å² für die Querschnittsfläche einer senkrecht stehenden *p*-Terphenyl-Einheit¹¹²⁻¹¹⁴ (Dutta *et al.* geben einen kleineren Wert von ~17 Å² an)¹³⁵ beziehungsweise mit dem *mmA*-Wert von 18-21 Å² für die Querschnittsfläche einer senkrecht zur Wasseroberfläche orientierten n-Alkylkette übereinstimmt.^{31,123-125} Die Neigung beziehungsweise die senkrecht stehende Orientierung der Moleküle, die bei TP10/3 wegen der langen n-Decylketten ausgeschlossen wurde, ist für TP4/4 möglich, da dessen n-Butylketten im Vergleich zu der Oligo(oxyethylen)kette (Länge dieser gestreckten Kette ist ~18,7 Å)¹¹⁸ kürzer sind. Dadurch bleibt während des Aufrichtens der Moleküle von TP4/4 der Kontakt zwischen der hydrophilen Oligo(oxyethylen)kette und der Subphase aufrechterhalten, ohne dass die hydrophoben n-Butylketten in die Subphase eintauchen müssen. Der Oberflächendruck im Bereich des Pseudoplateaus in der Langmuir-Isotherme von TP4/4 ist im Vergleich zu den entsprechenden π -Werten bei den anderen *p*-Terphenyl-Derivaten signifikant höher. Dies erklärt sich mit der Hydrophilität der Moleküle von TP4/4, die aufgrund der höheren Anzahl der Oxyethylen-Einheiten ($n = 4$) und der kürzesten n-Alkylketten ($m = 4$) am höchsten von

allen untersuchten Molekülen ist. Dadurch können die Moleküle von TP4/4 über die Oligo(oxyethylen)kette am stabilsten im Wasser verankert und die molekularen Filme an der Luft-Wasser-Grenzfläche am meisten stabilisiert werden.²⁵⁻²⁷ Im Anschluss an das Pseudoplateau in der Langmuir-Isotherme von TP4/4 folgt ein zweiter, steiler Anstieg des Oberflächendrucks, der mit dem endgültigen Kollaps bei einem π -Wert von 38,1 mN/m (π_{EK}) und einem mmA -Wert von 15,8 Å² (mmA_{EK}) endet. Eine schematische Darstellung zu dem Verhalten der Moleküle von TP4/4 an der Luft-Wasser-Grenzfläche präsentiert Abbildung 2.5 (c). Eine Übersicht zu den charakteristischen π - und mmA -Werten enthält Tabelle 2.3.

Abbildung 2.6 zeigt Langmuir-Isothermen von TP16/3, die in Abhängigkeit der Temperatur gemessen wurden. Aus diesen wird geschlussfolgert, dass es sich bei den zwei Peaks in der Langmuir-Isotherme bei 20 °C um Anzeichen der Kristallisation handelt, wie es bereits für Abbildung 2.4 (c) diskutiert wurde. Darauf deutet für den Peak 1 dessen Verschiebung zu höheren π - und geringeren mmA -Werten hin, die mit zunehmender Temperatur größer wird. Das bedeutet, die Kristallisation tritt weiterhin auf, wird aber durch die Temperaturerhöhung zu neuen Positionen in der Langmuir-Isotherme verschoben beziehungsweise hinausgezögert. Im Fall des Peaks 2 in der Langmuir-Isotherme von TP16/3 wird deutlich, dass dieser mit zunehmender Temperatur weniger ausgeprägt ist. In der Langmuir-Isotherme bei 34 °C (gestrichelt-doppeltgepunktete Linie) ist der Peak nicht mehr vorhanden. Das heißt, es erfolgt keine Kristallisation. Weiterhin ist in den Langmuir-Isothermen von TP16/3 in Abbildung 2.6 erkennbar, dass das erste Pseudoplateau, das die Ausdehnung der Oligo(oxyethylen)kette in die Subphase anzeigt, mit zunehmender Temperatur höhere Oberflächendrücke aufweist. Das bedeutet, die Adsorption der Oligo(oxyethylen)kette an der Luft-Wasser-Grenzfläche wird bei höherer Temperatur begünstigt. In der Langmuir-Isotherme bei 34 °C ist dieses Pseudoplateau nicht mehr vorhanden, sondern bildet zusammen mit dem zweiten Pseudoplateau nur noch ein Plateau aus. Ähnliche Beobachtungen zum Anstieg der Oberflächendrücke im Bereich des Pseudoplateaus bei Temperaturerhöhung werden von *Gonçalves da Silva et al.*¹³¹ für das ‚PEO-Pseudoplateau‘ von Blockcopolymeren mit PEO als hydrophilem Block beschrieben.

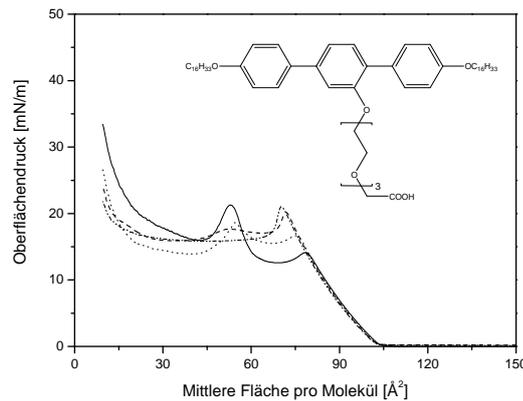


Abbildung 2.6: Langmuir-Isothermen von TP16/3, die in Abhängigkeit der Temperatur bei 20 °C (durchgezogene Linie), 24 °C (gepunktete Linie), 27 °C (gestrichelte Linie) und 34 °C (gestrichelt-doppeltgepunktete Linie) an der Luft-Wasser-Grenzfläche mit einer Kompressionsgeschwindigkeit von 15 cm²/min gemessen wurden.

2.3.2 Reversibilität der Langmuir-Isothermen

Aus der Messung von Kompressions- und Expansionszyklen der Langmuir-Isothermen der *p*-Terphenyl-Derivate lassen sich Aussagen zur Reversibilität dieser Isothermen ableiten. Die Expansion soll ermöglichen, dass sich die während der Kompression ausgebildeten Strukturen auflösen und die Moleküle sich nach dem erneuten Spreiten wieder in dem ursprünglichen Monofilm an der Luft-Wasser-Grenzfläche anordnen können. In Abbildung 2.7 sind je zwei Zyklen verschiedener Reversibilitätsuntersuchungen von TP8/3 dargestellt. Unterschiede in diesen Untersuchungen bestehen in dem Zielwert, bis zu dessen Erreichen die Kompression durchgeführt wird. In den Versuchen in Abbildung 2.7 (a), bei denen die Kompression bis zum endgültigen Kollaps erfolgt, wird eine gewisse Reversibilität der Langmuir-Isothermen festgestellt, da die Kompressions- und Expansionskurven ähnliche Verläufe aufweisen. In den Kurvenverläufen werden aber Verschiebungen (Hysterese) zu kleineren *mmA*-Werten bei vergleichbaren π -Werten deutlich. Nach dem Ende der ersten Kompression (durchgezogene Linie) und dem Beginn der ersten Expansion (gepunktete Linie) fällt der Oberflächendruck zunächst rasch auf einen Wert ab, der etwas unterhalb des π -Werts des Pseudoplateaus bei der ersten Kompression liegt. Danach schließt sich ein Bereich an, in dem der Oberflächendruck nur allmählich sinkt. Abschließend fällt die erste Expansionskurve mit einer ähnlichen Steigung wie bei der ersten Kompression auf einen π -Wert nahe 0 mN/m ab. Dieser Zustand wird bei einem *mmA*-Wert erreicht, der im Vergleich zu dem *mmA*-Wert bei dem Beginn des Druckanstiegs bei der ersten Kompression kleiner ist. In der Literatur wird in den

Reversibilitätsuntersuchungen von 8CB ebenfalls eine Hysterese der ersten Expansion hinsichtlich der ersten Kompression bis zum endgültigen Kollaps wie für TP8/3 beschrieben.¹⁰² Bei der zweiten Kompression von TP8/3 (gestrichelte Linie) werden ähnliche π -Werte wie bei der ersten Kompression erreicht, aber diese Kurve ist insgesamt zu geringeren *mmA*-Werten verschoben. Die zweite Expansion (gestrichelt-doppeltgepunktete Linie) zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die erste Expansion. Das Verhalten der Moleküle von TP8/3 an der Luft-Wasser-Grenzfläche während der Kompressions- und Expansionszyklen wird wie folgt erklärt. Bei der ersten Kompression nehmen die Moleküle eine Anordnung ein, die sich während der Expansion überwiegend wieder zurückbildet. Folglich kann eine Umorganisation dieser Moleküle zu einem Monofilm wie bei Versuchsbeginn stattfinden. Ein kleiner Anteil der Moleküle aber behält während der Expansion die ausgebildeten Strukturen unverändert und ohne sich umzuordnen bei. Dies ist zum Beispiel durch die Adhäsion an der Wilhelmy-Platte oder das teilweise Verschwinden in die Subphase erklärbar. Im nächsten Zyklus wird dieser Anteil zusammen mit dem neu ausgebildeten Monofilm erneut komprimiert. Da aus den nicht zurückgebildeten Strukturen der Moleküle ein geringerer *mmA*-Bedarf als für einen Monofilm resultiert, erklärt sich somit die Hysterese in den Langmuir-Isothermen von TP8/3. Eine Ausdehnung der Wartezeit nach der vollständigen Expansion auf 60 min zeigt keine Veränderung der geschilderten Resultate.

In Abbildung 2.7 (b) sind die Reversibilitätsuntersuchungen für TP8/3 abgebildet, bei denen die Kompression bis zu dem Pseudoplateaubereich in den Langmuir-Isothermen erfolgt. Diese Langmuir-Isothermen zeigen ein ähnliches, reversibles Verhalten inklusive der Hysterese zu geringeren *mmA*-Werten wie die Langmuir-Isothermen in Abbildung 2.7 (a). Die vollständige Reversibilität der Langmuir-Isotherme von TP8/3 ohne Hysterese wird festgestellt, wenn die Kompression bis zu dem Bereich des ersten Anstiegs des Oberflächendrucks in den Langmuir-Isothermen durchgeführt wird. Das veranschaulichen die identisch verlaufenden Kompressions- und Expansionskurven in Abbildung 2.7 (c). Die Kurven liegen übereinander, da die Messwerte zusammenfallen. Diese Ergebnisse stimmen mit den Untersuchungen zur Reversibilität der Langmuir-Isothermen von ähnlichen *p*-Terphenyl-Derivaten^{25,27} und von 8CB¹⁰² überein. Für die Versuche, bei denen die Kompression dieser Substanzen bis zu dem Pseudoplateaubereich in den Langmuir-Isothermen erfolgt, wird eine Hysterese zwischen der ersten Kompressions- und der ersten Expansionskurve ähnlich wie bei TP8/3 beschrieben. Unterschiede zu dem Verhalten von TP8/3 zeigt aber die zweite Kompressionskurve bei den ähnlichen *p*-Terphenyl-Derivaten. Diese Kurve verläuft übereinstimmend mit der ersten

Kompression, das heißt ohne Hysterese, wenn der Beginn der zweiten Kompression 20 min nach der ersten Expansion erfolgt.^{25,27} Weil in den Versuchen mit TP8/3 trotz einer Pause von 20-60 min zwischen der ersten Expansion und der zweiten Kompression eine Hysterese auftritt, ist anzunehmen, dass TP8/3 während der ersten Kompression stabilere Strukturen als die in der Literatur betrachteten, ähnlichen *p*-Terphenyl-Derivate ausbildet. Diese Strukturen lösen sich während der Expansion entweder langsamer oder gar nicht auf.

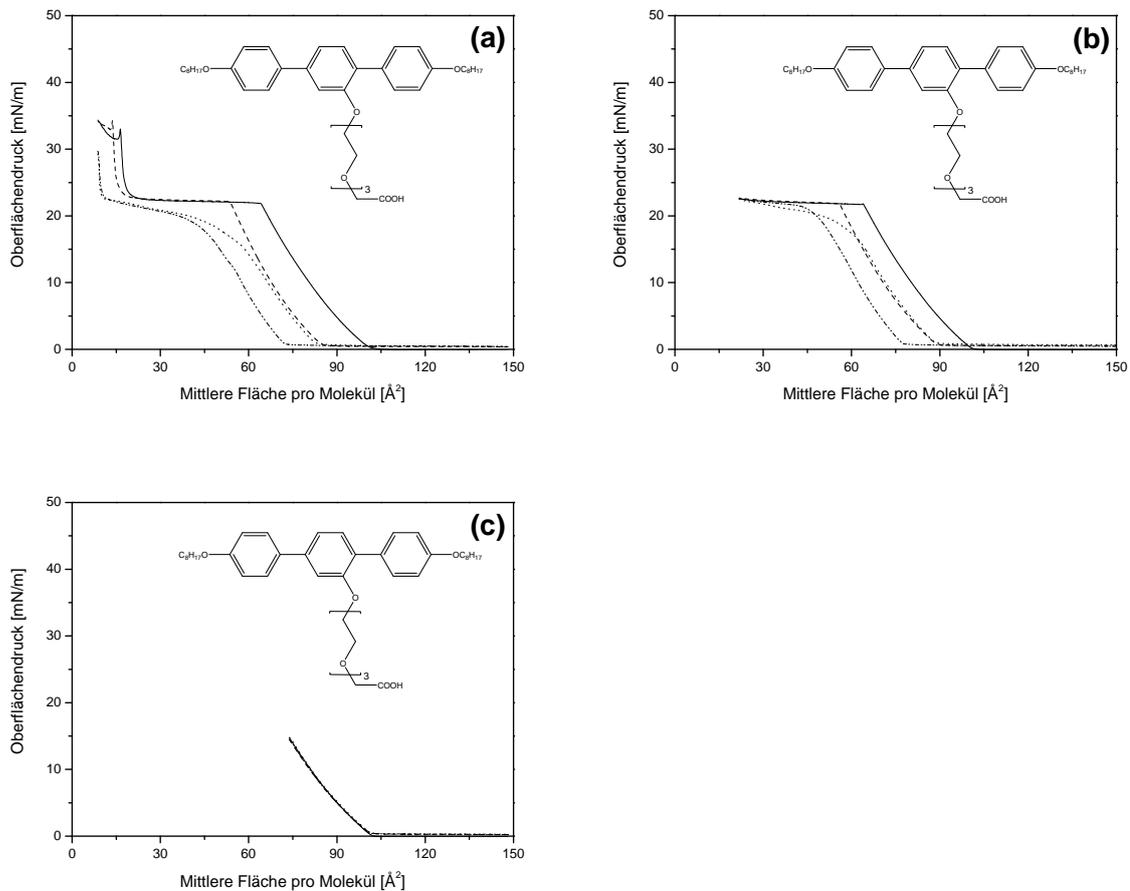


Abbildung 2.7: Untersuchungen zur Reversibilität der Langmuir-Isotherme von TP8/3, bei denen die Kompression bis zu unterschiedlichen Zielwerten erfolgte: (a) Kompression bis zum endgültigen Kollaps, (b) Kompression bis zum Bereich des Pseudoplateaus und (c) Kompression bis zum Bereich des ersten Anstiegs des Oberflächendrucks. Die Langmuir-Isothermen wurden an der Luft-Wasser-Grenzfläche mit einer Kompressions- beziehungsweise Expansionsgeschwindigkeit von 15 cm²/min bei 20 °C gemessen. Die Zyklen zeigen die erste Kompression (durchgezogene Linie), die erste Expansion 2 min nach dem Erreichen des Zielwerts (gepunktete Linie), die zweite Kompression 20 min nach dem Erreichen der vollständigen Expansion (gestrichelte Linie) und die zweite Expansion 2 min nach dem Erreichen des Zielwerts (gestrichelt-doppeltgepunktete Linie).

Abbildung 2.8 zeigt exemplarisch die Reversibilitätsuntersuchungen für TP10/3 und TP4/4, bei denen die Kompression bis zum endgültigen Kollaps erfolgt. Diese Ergebnisse sowie auch die Resultate bei den Versuchen mit anderen Zielwerten bei der Kompression (hier nicht gezeigt) ähneln den Ergebnissen von TP8/3. Deshalb werden daraus die gleichen Schlussfolgerungen für die Reversibilität der Langmuir-Isothermen von TP10/3 und TP4/4 wie für die Reversibilität der Langmuir-Isotherme von TP8/3 gezogen. Diese Aussagen gelten analog auch für die Reversibilitätsuntersuchungen für TP10/4, die hier nicht dargestellt sind.

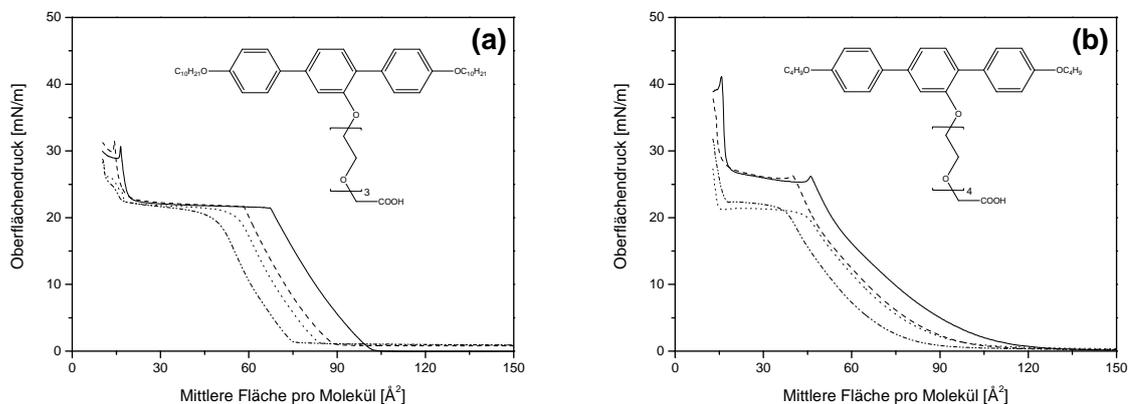


Abbildung 2.8: Untersuchungen zur Reversibilität der Langmuir-Isothermen von (a) TP10/3 und (b) TP4/4, bei denen die Kompression bis zum endgültigen Kollaps als Zielwert erfolgte. Die Langmuir-Isothermen wurden an der Luft-Wasser-Grenzfläche mit einer Kompressions- beziehungsweise Expansionsgeschwindigkeit von 15 cm²/min bei 20 °C gemessen. Die Zyklen zeigen die erste Kompression (durchgezogene Linie), die erste Expansion 2 min nach dem Erreichen des Zielwerts (gepunktete Linie), die zweite Kompression 20 min nach dem Erreichen der vollständigen Expansion (gestrichelte Linie) und die zweite Expansion 2 min nach dem Erreichen des Zielwerts (gestrichelt-doppeltgepunktete Linie).

In den Untersuchungen zur Reversibilität der Langmuir-Isotherme von TP16/3 wird deutlich, dass diese Moleküle während der Kompression die stabilste Anordnung an der Luft-Wasser-Grenzfläche im Vergleich zu den anderen untersuchten Molekülen einnehmen. Das ist in dem Versuch in Abbildung 2.9 erkennbar, bei dem die Kompression bis zum endgültigen Kollaps in den Langmuir-Isothermen durchgeführt wird. Nach dem Erreichen des endgültigen Kollapses fällt der Oberflächendruck während der ersten Expansion (gepunktete Linie) mit einem kurz ausgeprägten Pseudoplateau über einen Bereich von wenigen Å² sehr schnell auf einen π -Wert nahe 0 mN/m ab. Das bedeutet, die Moleküle von TP16/3 ordnen sich während der ersten Kompression (durchgezogene Linie) überwiegend in so stabilen Strukturen an, dass sich nur ein sehr kleiner Teil dieser Strukturen während der ersten Expansion wieder zu einem

Monofilms umordnen kann. Im nächsten Zyklus wird dieser Teil zusammen mit den stabilen, nicht zurückgebildeten Strukturen erneut komprimiert. Das veranschaulicht die zweite Kompressionskurve (gestrichelte Linie), die im Vergleich zur ersten Kompression deutlich zu geringeren *mmA*-Werten (Hysterese) verschoben ist. Der Grund dafür ist der geringere *mmA*-Bedarf der während der ersten Expansion nicht zurückgebildeten Strukturen. Das kleine Pseudoplateau in dieser zweiten Kompressionskurve repräsentiert die Umorganisation der geringen Anzahl an Molekülen, die sich während der ersten Expansion aus den stabilen Strukturen zurückgebildet haben. Die Erklärung für die Ausprägung der stabileren Strukturen von TP16/3 an der Luft-Wasser-Grenzfläche im Vergleich zu den Anordnungen der Moleküle der anderen in der Arbeit untersuchten *p*-Terphenyl-Derivate wird in den längeren *n*-Alkylketten gesehen. Es ist anzunehmen, dass die Moleküle von TP16/3 aufgrund der größeren Kettenlänge bereits größtenteils während der ersten Kompression kristallisieren und dreidimensionale Strukturen ausbilden. Dementsprechend werden die zwei Peaks in der Langmuir-Isotherme von TP16/3 als Anzeichen für die Kristallisation interpretiert, wie es auch *Diep-Quang et al.*¹³⁰ für rigide Flüssigkristalle mit zwei polaren Kopfgruppen vorschlagen (vgl. Diskussion der Langmuir-Isotherme von TP16/3 in Kapitel 2.3.1). In den Reversibilitätsuntersuchungen für TP16/3, bei denen die Kompression bis zu dem Bereich des ersten Anstiegs des Oberflächendrucks durchgeführt wird (hier nicht gezeigt), ist eine vollständige Reversibilität der Langmuir-Isotherme von TP16/3 wie für die entsprechenden Langmuir-Isothermen der anderen *p*-Terphenyl-Derivate erkennbar.

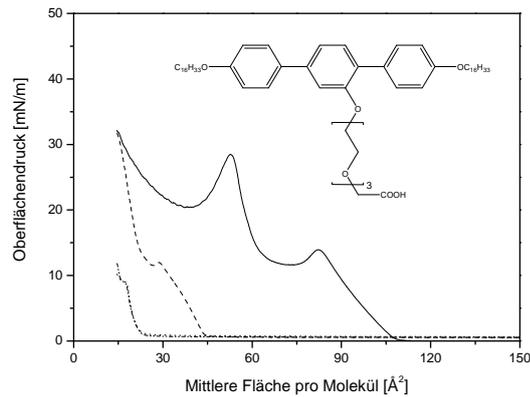


Abbildung 2.9: Untersuchungen zur Reversibilität der Langmuir-Isotherme von TP16/3, bei denen die Kompression bis zum endgültigen Kollaps als Zielwert erfolgte. Die Langmuir-Isothermen wurden an der Luft-Wasser-Grenzfläche mit einer Kompressions- beziehungsweise Expansionsgeschwindigkeit von 15 cm²/min bei 20 °C gemessen. Die Zyklen zeigen die erste Kompression (durchgezogene Linie), die erste Expansion 2 min nach dem Erreichen des Zielwerts (gepunktete Linie), die zweite Kompression 20 min nach dem Erreichen der vollständigen Expansion (gestrichelte Linie) und die zweite Expansion 2 min nach dem Erreichen des Zielwerts (gestrichelt-doppeltgepunktete Linie).

2.3.3 Brewsterwinkel-Mikroskopie an den facialen *p*-Terphenyl-Derivaten

Zur direkten Beobachtung der Morphologie der Langmuir-Filme der *p*-Terphenyl-Derivate an der Luft-Wasser-Grenzfläche wurden Untersuchungen mittels BAM durchgeführt. Abbildung 2.10 zeigt BAM-Bilder von TP10/3, die während und nach der Kompression aufgenommen wurden. Während der Kompression werden zunächst nur streifenförmige Domänen in dem Pseudoplateaubereich der Langmuir-Isotherme von TP10/3 (vgl. Abbildung 2.4 (a)) bei einem *mmA*-Wert von 30 Å² beobachtet (Abbildung 2.10 (a)). Anschließend wurde die Kompression bei einem *mmA*-Wert von 25 Å² gestoppt und der Oberflächendruck bei diesem Wert durch die automatisch arbeitenden Barrieren der Filmwaage konstant gehalten. Nach 3 min sind in der Nähe der streifenförmigen Domänen zusätzlich weitere Domänen erkennbar, deren charakteristisches Merkmal kreisförmige Strukturen unterschiedlicher Größe sind (Abbildung 2.10 (b)). Mit zunehmender Zeitdauer prägen sich diese Domänen weiter aus, und die kreisförmigen Strukturen werden lateral größer (Abbildung 2.10 (c)). Als Durchmesser der Domänen mit den kreisförmigen Strukturen werden Werte bis zu 500 μm identifiziert. Die streifenförmigen Domänen in den BAM-Aufnahmen können als Anzeichen für einen Kollaps zu Vielfachfilmen angesehen werden. Das bedeutet, dass sich in Abhängigkeit der Zeit aus

den streifenförmigen Domänen die Domänen mit den kreisförmigen Strukturen aus Vielfachfilmen ausbilden. Werden die Grautöne in den BAM-Aufnahmen von TP10/3 invertiert (hier nicht gezeigt), ergeben sich aus den Domänen mit den kreisförmigen Strukturen kreisförmige Domänen. Diese Domänen ähneln den kreisförmigen Domänen, die in den BAM-Untersuchungen von ähnlichen *p*-Terphenyl-Derivaten und von 8CB im Bereich des Pseudoplateaus der Langmuir-Isothermen während der Kompression beschrieben werden. Die kreisförmigen Domänen werden als Doppelschicht auf einem Monofilm interpretiert, die sich aufgrund eines Kollapses des Monofilms durch einen *roll-over*-Mechanismus gebildet haben.^{25,27,102,103}

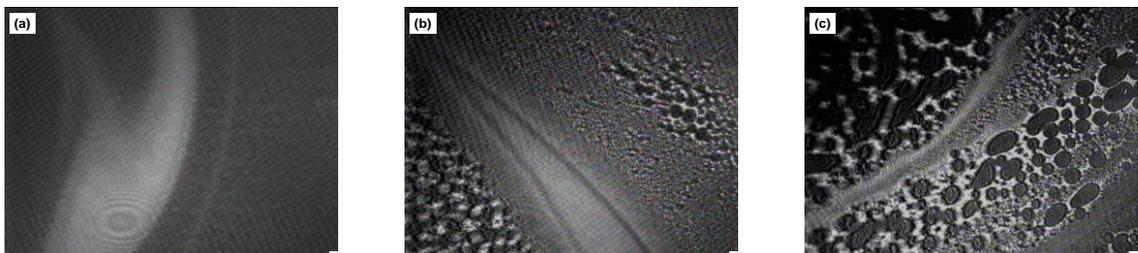


Abbildung 2.10: BAM-Bilder von TP10/3, die in dem Bereich des Pseudoplateaus in der Langmuir-Isotherme von TP10/3 (vgl. Abbildung 2.4 (a)) (a) während der Kompression bei $mmA = 30 \text{ \AA}^2$, (b) 3 min nach der Kompression bis zu $mmA = 25 \text{ \AA}^2$ und (c) 15 min nach der Kompression bis zu $mmA = 25 \text{ \AA}^2$ aufgenommen wurden. Die Messungen wurden mit einer Kompressionsgeschwindigkeit von $15 \text{ cm}^2/\text{min}$ bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ an der Luft-Wasser-Grenzfläche durchgeführt.

Abbildung 2.11 präsentiert die BAM-Aufnahmen von TP10/3, die während der Expansion bei verschiedenen mmA -Werten aufgenommen wurden. Die Expansion erfolgt im Anschluss an den Zustand, der in Abbildung 2.10 (c) dargestellt ist. In den BAM-Aufnahmen wird deutlich, dass sich die Domänen mit den kreisförmigen Strukturen mit fortschreitender Expansion, das heißt mit ansteigenden mmA -Werten, auflösen. Es ist anzunehmen, dass die Moleküle ihre Anordnung in Vielfachfilmen während der Expansion überwiegend wieder verlassen und sich zu einem Monofilm umorganisieren. Somit ist das reversible Verhalten der Moleküle von TP10/3 an der Luft-Wasser-Grenzfläche während eines Kompressions- und Expansionszyklus bewiesen (vgl. Kapitel 2.3.2).

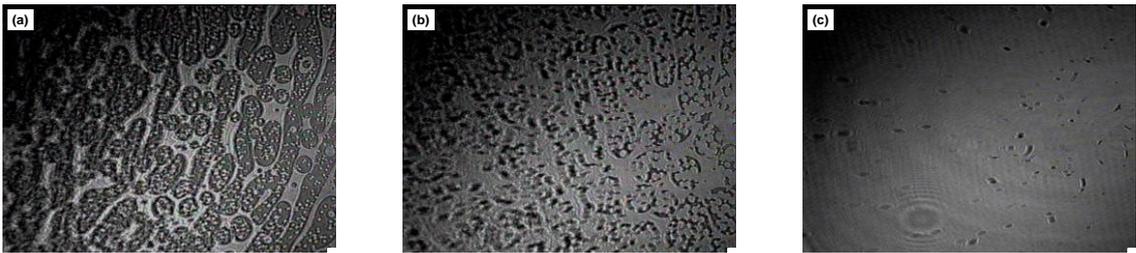


Abbildung 2.11: BAM-Bilder von TP10/3, die während der Expansion bei verschiedenen mmA -Werten in der Langmuir-Isotherme von TP10/3 (vgl. Abbildung 2.4 (a)) aufgenommen wurden: (a) $mmA = 45 \text{ \AA}^2$, (b) $mmA = 70 \text{ \AA}^2$ und (c) $mmA = 85 \text{ \AA}^2$. Die Messungen wurden mit einer Expansionsgeschwindigkeit von $132 \text{ cm}^2/\text{min}$ bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ an der Luft-Wasser-Grenzfläche durchgeführt.

In Abbildung 2.12 sind die Ergebnisse der BAM-Untersuchungen von TP8/3 dargestellt. Die BAM-Bilder wurden bei einem mmA -Wert von 25 \AA^2 in dem Pseudoplateaubereich der Langmuir-Isotherme von TP8/3 (vgl. Abbildung 2.4 (b)) aufgenommen, nachdem die Kompression bei diesem mmA -Wert gestoppt und der Oberflächendruck konstant gehalten wurde. Im Vergleich zu den BAM-Bildern von TP10/3 sind die BAM-Aufnahmen von TP8/3 ähnlich, da in Abhängigkeit der Zeit auch Domänen mit kreisförmigen Strukturen beobachtet werden. Das deutet auf ein ähnliches Verhalten der Moleküle von TP8/3 und TP10/3 an der Luft-Wasser-Grenzfläche während beziehungsweise nach der Kompression hin (Ausbildung der Domänen mit den kreisförmigen Strukturen aus Vielfachfilmen). Aufgrund des ähnlichen Verlaufs der Langmuir-Isothermen der zwei Substanzen ist das erwartungsgemäß. Zudem sind in den BAM-Bildern von TP8/3 kreisförmige Domänen erkennbar, die mit dem gleichen Reflexionsgrad erscheinen wie die Domänen mit den kreisförmigen Strukturen. Das bedeutet, dass diese zwei Domänenarten eine einheitliche Dicke besitzen. Folglich wird angenommen, dass sich die kreisförmigen Domänen auch aus Vielfachfilmen ausbilden. Mit fortschreitender Expansion lösen sich die kreisförmigen Domänen und die Domänen mit den kreisförmigen Strukturen ähnlich wie bei TP10/3 überwiegend wieder auf (hier nicht gezeigt). Damit bestätigt sich das reversible Verhalten der Moleküle von TP8/3 an der Luft-Wasser-Grenzfläche während eines Kompressions- und Expansionszyklus (vgl. Kapitel 2.3.2).

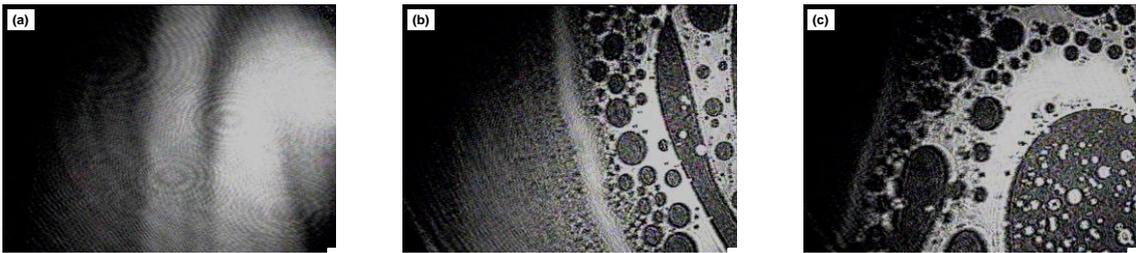


Abbildung 2.12: BAM-Bilder von TP8/3, die in dem Bereich des Pseudoplateaus in der Langmuir-Isotherme von TP8/3 (vgl. Abbildung 2.4 (b)) bei $mmA = 25 \text{ \AA}^2$ aufgenommen wurden: (a) 10 min nach der Kompression (b) 14 min nach der Kompression und (c) 16 min nach der Kompression. Die Messungen wurden mit einer Kompressionsgeschwindigkeit von $15 \text{ cm}^2/\text{min}$ bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ an der Luft-Wasser-Grenzfläche durchgeführt.

In Abbildung 2.13 sind die BAM-Aufnahmen von TP16/3 abgebildet, die während der Kompression bis zum endgültigen Kollaps bei verschiedenen mmA -Werten in der Langmuir-Isotherme von TP16/3 (vgl. Abbildung 2.4 (c)) aufgenommen wurden. Das charakteristische Merkmal der BAM-Aufnahmen sind sphärolithische, kristalline 3D-Strukturen, die erstmalig in dem Pseudoplateaubereich der Langmuir-Isotherme beobachtet werden (Abbildung 2.13 (a)). Damit bestätigt sich, dass es sich bei dem Peak 1 in der Langmuir-Isotherme von TP16/3 um ein Anzeichen für die Kristallisation dieser Moleküle handelt. Aufgrund der weiteren Kompression stoßen die einzelnen Sphärolithe zusammen und wachsen nicht weiter. Dies ist anhand ausgeprägter Trennlinien zwischen den sphärolithischen Strukturen deutlich sichtbar (Abbildung 2.13 (b)). Bei weiterer Kompression werden die Sphärolithe zunehmend zusammengeschoben und brechen dadurch auseinander, wie es aus den Bruchlinien in Abbildung 2.13 (c) hervorgeht.

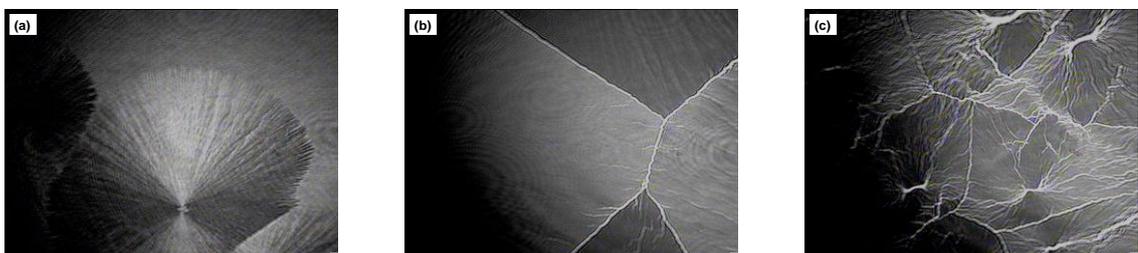


Abbildung 2.13: BAM-Bilder von TP16/3, die bei verschiedenen mmA -Werten in der Langmuir-Isotherme von TP16/3 (vgl. Abbildung 2.4 (c)) während der Kompression aufgenommen wurden: (a) $mmA = 70 \text{ \AA}^2$, (b) $mmA = 40 \text{ \AA}^2$ und (c) $mmA = 25 \text{ \AA}^2$. Die Messungen wurden mit einer Kompressionsgeschwindigkeit von $15 \text{ cm}^2/\text{min}$ bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ an der Luft-Wasser-Grenzfläche durchgeführt.

Während der Expansion von TP16/3 bleiben die kristallinen 3D-Strukturen dieser Moleküle bestehen (Abbildung 2.14). Das beweist, dass die Moleküle während der Kompression stabile Anordnungen einnehmen (Kristallisation), die sich während der Expansion nicht auflösen.

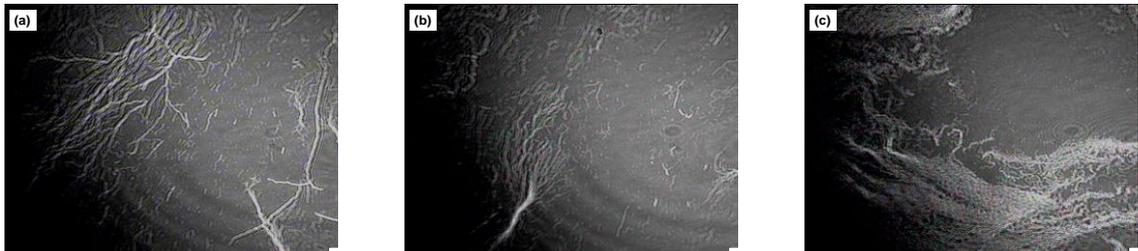


Abbildung 2.14: BAM-Bilder von TP16/3, die bei verschiedenen mma -Werten in der Langmuir-Isotherme von TP16/3 (vgl. Abbildung 2.4 (c)) während der Expansion aufgenommen wurden: (a) $mma = 105 \text{ \AA}^2$, (b) $mma = 110 \text{ \AA}^2$ und (c) $mma = 120 \text{ \AA}^2$ (nach vollständiger Expansion). Die Messungen wurden mit einer Expansionsgeschwindigkeit von $132 \text{ cm}^2/\text{min}$ bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ an der Luft-Wasser-Grenzfläche durchgeführt.

Abbildung 2.15 zeigt die BAM-Aufnahmen von TP10/4, die während beziehungsweise nach der Kompression bei verschiedenen mma -Werten in dem Bereich des Pseudoplateaus der Langmuir-Isotherme von TP10/4 (vgl. Abbildung 2.4 (d)) aufgenommen wurden. Die BAM-Aufnahmen ähneln den BAM-Bildern von TP8/3 und TP10/3. Damit deutet sich ein ähnliches Verhalten der Moleküle von TP10/4, TP8/3 und TP10/3 an der Luft-Wasser-Grenzfläche während der Kompression und Expansion (hier nicht gezeigt) an, wie es aufgrund der ähnlich verlaufenden Langmuir-Isothermen der Substanzen erwartet wird.

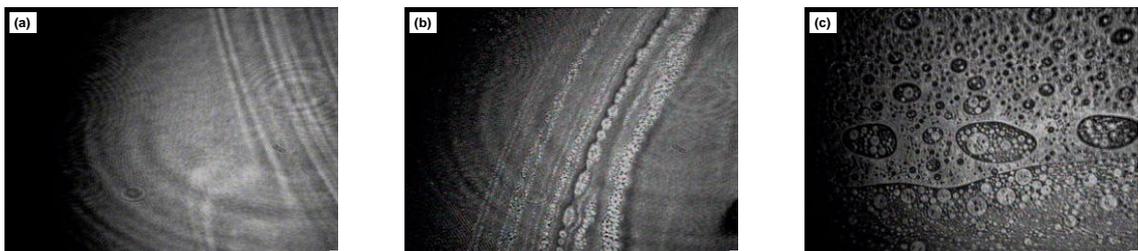


Abbildung 2.15: BAM-Bilder von TP10/4, die in dem Bereich des Pseudoplateaus in der Langmuir-Isotherme von TP10/4 (vgl. Abbildung 2.4 (d)) (a) während der Kompression bei $mma = 30 \text{ \AA}^2$, (b) während der Kompression bei $mma = 27 \text{ \AA}^2$ und (c) 12 min nach der Kompression bis zu $mma = 27 \text{ \AA}^2$ aufgenommen wurden. Die Messungen wurden mit einer Kompressionsgeschwindigkeit von $15 \text{ cm}^2/\text{min}$ bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ an der Luft-Wasser-Grenzfläche durchgeführt.

Abbildung 2.16 präsentiert die BAM-Aufnahmen von TP4/4, die bei verschiedenen mma -Werten in dem Bereich des Pseudoplateaus in der Langmuir-Isotherme von TP4/4 (vgl.

Abbildung 2.4 (e)) während der Kompression aufgenommen wurden. In diesen BAM-Aufnahmen werden zwei unterschiedliche Arten von Domänen beobachtet: Domänen ohne Struktur und Domänen mit einer ko-kontinuierlichen Struktur. Die Domänen mit der ko-kontinuierlichen Struktur besitzen ein Aussehen, das auf einen spinodalen Zerfall hindeutet. Da sich mit TP4/4 aber nur eine Substanz an der Luft-Wasser-Grenzfläche befindet, wird angenommen, dass die zwei Domänenarten eine wasserreiche und eine wasserarme Phase von TP4/4 darstellen. Die wasserreiche Phase entsteht dabei durch eine Hydratisierung mit Hilfe der Subphase. Das unterschiedliche Aussehen der BAM-Aufnahmen von TP4/4 im Vergleich zu den BAM-Bildern der anderen *p*-Terphenyl-Derivate deutet auf ein anderes Verhalten dieser Moleküle an der Luft-Wasser-Grenzfläche hin.



Abbildung 2.16: BAM-Bilder von TP4/4, die bei verschiedenen mmA -Werten in der Langmuir-Isotherme von TP4/4 (vgl. Abbildung 2.4 (e)) während der Kompression aufgenommen wurden: (a) $mmA = 40 \text{ \AA}^2$, (b) $mmA = 35 \text{ \AA}^2$ und (c) $mmA = 30 \text{ \AA}^2$. Die Messungen wurden mit einer Kompressionsgeschwindigkeit von $15 \text{ cm}^2/\text{min}$ bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ an der Luft-Wasser-Grenzfläche durchgeführt.

Die BAM-Aufnahmen in Abbildung 2.17 zeigen, dass sich die während der Kompression gebildeten Domänen von TP4/4 während der Expansion überwiegend wieder auflösen. Somit bestätigt sich das angenommene, reversible Verhalten dieser Moleküle an der Luft-Wasser-Grenzfläche während eines Kompressions- und Expansionszyklus (vgl. Kapitel 2.3.2).

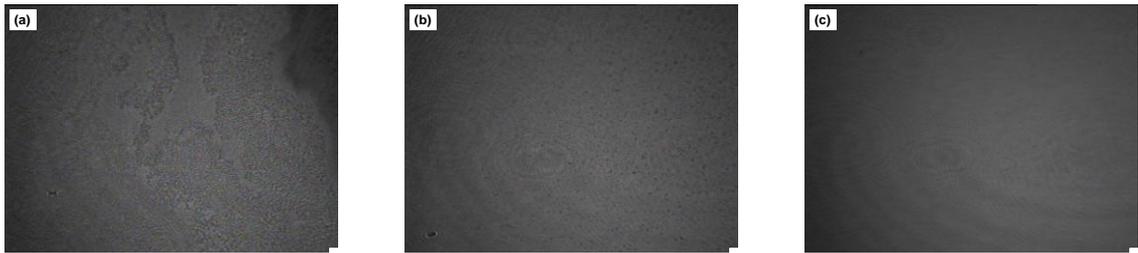


Abbildung 2.17: BAM-Bilder von TP4/4, die bei verschiedenen mmA -Werten in der Langmuir-Isotherme von TP4/4 (vgl. Abbildung 2.4 (e)) während der Expansion aufgenommen wurden: (a) $mmA = 55 \text{ \AA}^2$, (b) $mmA = 60 \text{ \AA}^2$ und (c) $mmA = 90 \text{ \AA}^2$. Die Messungen wurden mit einer Expansionsgeschwindigkeit von $132 \text{ cm}^2/\text{min}$ bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ an der Luft-Wasser-Grenzfläche durchgeführt.

2.3.4 Morphologie der Langmuir-Blodgett-Filme

Langmuir-Filme aller in dieser Arbeit betrachteten *p*-Terphenyl-Derivate wurden unter Anwendung der LB-Technik bei verschiedenen Oberflächendrücken auf Silizium-Substrate übertragen, um die Oberflächenmorphologie dieser LB-Filme mittels AFM zu untersuchen. Die Oberflächendrücke wurden vorwiegend auf der Basis der in den Langmuir-Isothermen beobachteten Pseudoplateaus ausgewählt, da diese Bereiche Änderungen in der Anordnung der Moleküle an der Luft-Wasser-Grenzfläche anzeigen.

Abbildung 2.18 zeigt das AFM-Höhenbild und ein entsprechendes Höhenprofil für TP10/3, das bei einem π -Wert von 22 mN/m und einem mmA -Wert von 55 \AA^2 in dem Bereich des Pseudoplateaus (gekennzeichnet mit **X** in Abbildung 2.4 (a)) übertragen wurde. Das charakteristische Merkmal in dem Höhenbild sind kreisförmige Domänen unterschiedlicher Größe. Der Durchmesser dieser Domänen variiert zwischen $\sim 200 \text{ nm}$ und $\sim 4 \text{ }\mu\text{m}$. Die Höhe von $\sim 3 \text{ nm}$ ist für alle Domänen annähernd gleich.

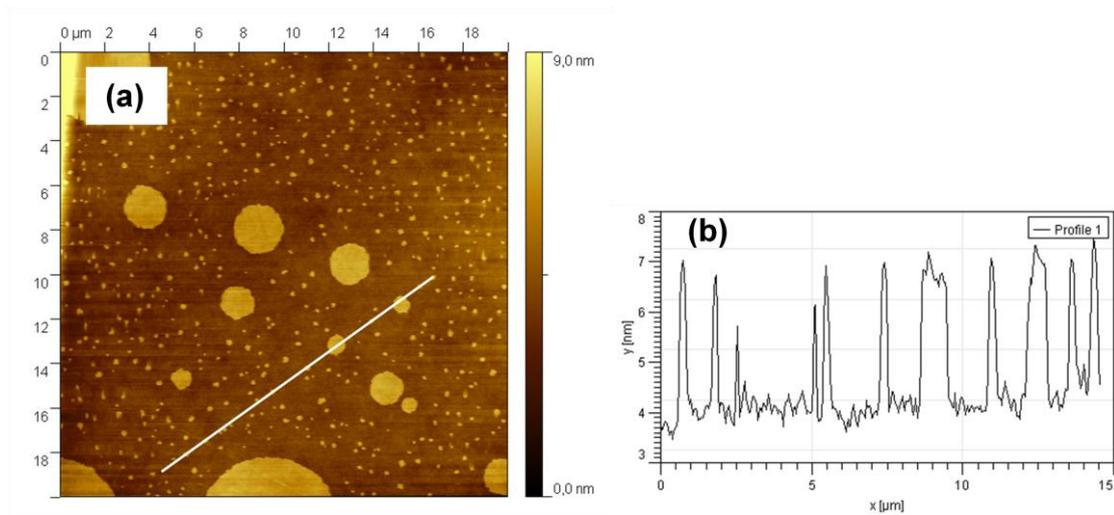


Abbildung 2.18: (a) AFM-Höhenbild von TP10/3, übertragen bei einem π -Wert von 22 mN/m (gekennzeichnet mit **X** in Abbildung 2.4 (a)). (b) Höhenprofil entlang der Linie in (a).

Bei der Abscheidung eines LB-Films von TP10/3 bei einem höheren π -Wert von 22,5 mN/m und einem kleineren mmA -Wert von 34 \AA^2 in dem Pseudoplateaubereich (gekennzeichnet mit **X** in Abbildung 2.4 (a)), zeigt sich deutlich, dass die Domänen aufgrund der fortgeführten Kompression zu lateral größeren Domänen koalesziert sind (Abbildung 2.19). Als maximaler Durchmesser wird $\sim 16 \text{ \mu m}$ festgestellt. Die einheitliche Höhe der Domänen von $\sim 3,5\text{-}3,8 \text{ nm}$ ist etwas größer als zuvor und stimmt gut mit dem theoretischen Höhenwert für einen Dreifachfilm von TP10/3 ($\sim 3,6 \text{ nm}$) überein. Bei der Berechnung dieser theoretischen Höhe werden drei übereinander angeordnete Moleküle von TP10/3 mit zur Wasseroberfläche senkrecht orientierten *n*-Alkylketten entsprechend dem Schema in Abbildung 2.5 (a) angenommen. Damit wird die Hypothese bestätigt, dass sich in dem Pseudoplateaubereich ein Dreifachfilm von TP10/3 während der Kompression der Moleküle an der Luft-Wasser-Grenzfläche ausbildet. Die mittels AFM festgestellte Morphologie der LB-Filme von TP10/3 (kreisförmige Domänen) ähnelt dem Aussehen der Langmuir-Filme von TP10/3 an der Luft-Wasser-Grenzfläche (Domänen mit kreisförmigen Strukturen), wie es mit Hilfe von BAM beobachtet wurde (vgl. BAM-Untersuchungen von TP10/3 in Kapitel 2.3.3). Unterschiede bestehen in der lateralen Größenordnung, da die Domänen in den LB-Filmen deutlich kleinere Durchmesser (zweistelliger μm -Bereich) im Vergleich zu den größeren Durchmessern der Domänen mit den kreisförmigen Strukturen in den Langmuir-Filmen (dreistelliger μm -Bereich) aufweisen. Die AFM-Aufnahmen stellen somit vermutlich nur kleine Ausschnitte von Regionen zwischen den in den Langmuir-Filmen mittels BAM beobachteten Domänen dar. Ein entsprechender Nachweis hierfür ist nicht möglich, da weder mit AFM Messungen in

der Größenordnung von BAM noch umgekehrt mit BAM Messungen in der Größenordnung von AFM möglich sind.

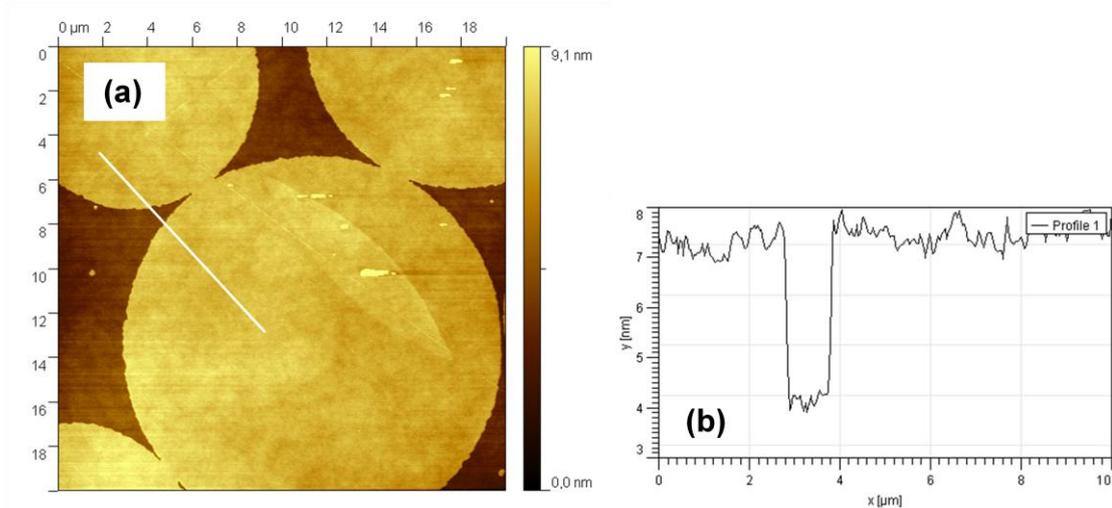


Abbildung 2.19: (a) AFM-Höhenbild von TP10/3, übertragen bei einem π -Wert von 22,5 mN/m (gekennzeichnet mit **X** in Abbildung 2.4 (a)). (b) Höhenprofil entlang der Linie in (a).

Über kreisförmige Domänen, wie sie hier in den LB-Filmen von TP10/3 aus dem Bereich des Pseudoplateaus der Langmuir-Isotherme mittels AFM beobachtet werden, wird in den BAM-Untersuchungen an den Langmuir-Filmen von ähnlichen *p*-Terphenyl-Derivaten^{25,27} und von 8CB^{102,103,106,114} in dem Pseudoplateaubereich berichtet. Bei den AFM-Untersuchungen an den LB-Filmen von 8CB aus dem Pseudoplateaubereich werden ebenfalls solche Domänen beobachtet.¹⁰⁴ In der Literatur werden diese Domänen als eine auf dem Monofilm liegende Zweifachschicht diskutiert. Folglich liegt insgesamt ein Dreifachfilm vor. Zwischen den Domänen befindet sich der noch nicht kollabierte Film der Monoschicht. Während der Kompression an der Luft-Wasser-Grenzfläche wachsen die Domänen in lateraler Richtung und koaleszieren, bis am Ende des Pseudoplateaubereichs in den Langmuir-Isothermen ein homogener Dreifachfilm entsteht. Im Unterschied zu den Ergebnissen in der Literatur deuten die AFM-Aufnahmen von TP10/3 in Abbildung 2.18 und Abbildung 2.19 darauf hin, dass zwischen den Domänen (Höhe entspricht einem Dreifachfilm) kein Monofilm vorhanden ist. Deutlicher erkennbar ist das in Abbildung 2.20 (a), die das zum AFM-Höhenbild aus Abbildung 2.18 (a) dazugehörige AFM-Phasenbild zeigt. In AFM-Phasenbildern besitzen Regionen höherer Helligkeit einen höheren Modul als dunkler erscheinende Bereiche. Demzufolge ist für die Abbildung 2.20 (a) anzunehmen, dass die hellen Bereiche zwischen den dunkler gefärbten Domänen (TP10/3) die reine, unbeschichtete Substratoberfläche darstellen. Einen weiteren Beweis liefern die Kraft-Abstands-Kurven in Abbildung 2.20 (b),

die an einzelnen Punkten zwischen den Domänen, auf den Domänen und auf einer reinen, unbeschichteten Substratoberfläche gemessen wurden. Die Kraft-Abstands-Kurve aus dem Bereich zwischen den Domänen und die Messkurve der reinen, unbeschichteten Substratoberfläche verlaufen ähnlich. Das bedeutet, dass zwischen den Domänen eine reine, unbeschichtete Substratoberfläche anstelle eines Monofilms vorliegt. Daraus wird geschlossen, dass sich der Monofilm von TP10/3, der in dem Langmuir-Film an der Luft-Wasser-Grenzfläche in dem Pseudoplateaubereich zwischen den Domänen von TP10/3 angenommen wird, während oder nach der Abscheidung des LB-Films zu einem Dreifachfilm umwandelt.

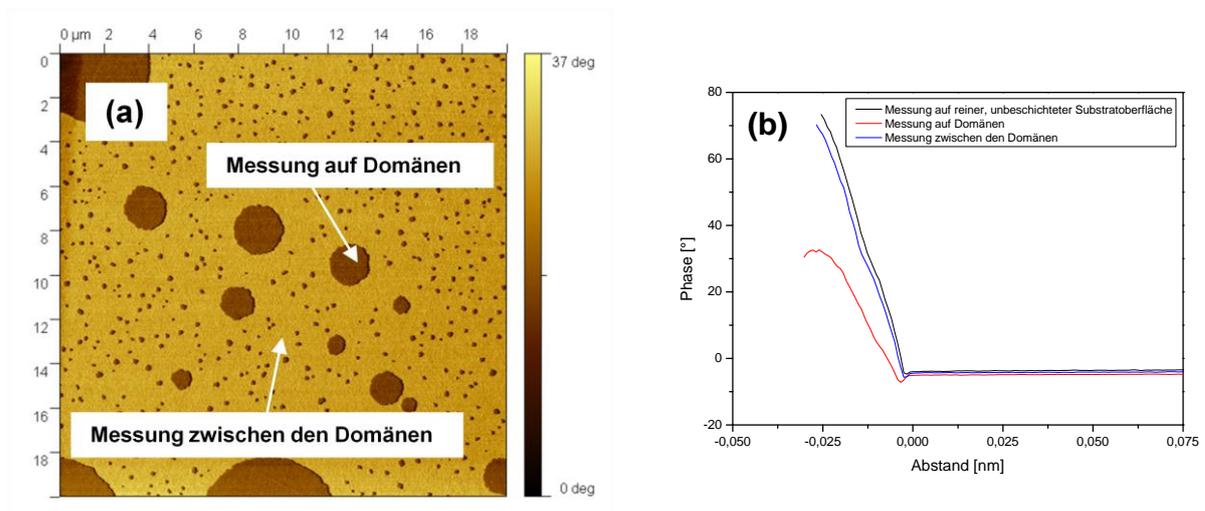


Abbildung 2.20: (a) AFM-Phasenbild von TP10/3, zugehörig zum AFM-Höhenbild in Abbildung 2.18 (a). (b) Kraft-Abstands-Kurven an einzelnen Punkten in (a) sowie auf reiner, unbeschichteter Substratoberfläche.

In den AFM-Untersuchungen der LB-Filme von TP8/3 wird eine ähnliche Morphologie wie für die LB-Filme von TP10/3 festgestellt. Folglich werden die gleichen Schlussfolgerungen gezogen. Das ist erwartungsgemäß, da die ähnlichen Verläufe der Langmuir-Isothermen von TP8/3 und TP10/3 bereits auf ein ähnliches Verhalten dieser Moleküle an der Luft-Wasser-Grenzfläche hindeuten. Abbildung 2.21 zeigt das AFM-Höhenbild sowie ein entsprechendes Höhenprofil für einen LB-Film von TP8/3, der bei einem π -Wert von 21,7 mN/m und einem mmA -Wert von 51 \AA^2 in dem Pseudoplateaubereich (gekennzeichnet mit **X** in Abbildung 2.4 (b)) übertragen wurde. Deutlich sind kreisförmige Domänen von TP8/3 unterschiedlich großer Dimensionen (Durchmesser zwischen $\sim 200 \text{ nm}$ und $\sim 3 \text{ }\mu\text{m}$) erkennbar. Die einheitliche Höhe dieser Domänen von $\sim 3\text{-}3,5 \text{ nm}$ ist im Vergleich zu der Domänenhöhe von TP10/3 etwas geringer. Dies erklärt sich durch die kürzeren *n*-Alkylketten von TP8/3. Die beobachtete Höhe

(~ 3 - $3,5$ nm) zeigt eine gute Übereinstimmung mit der theoretischen Höhe eines Dreifachfilms von TP8/3 ($\sim 3,1$ nm).

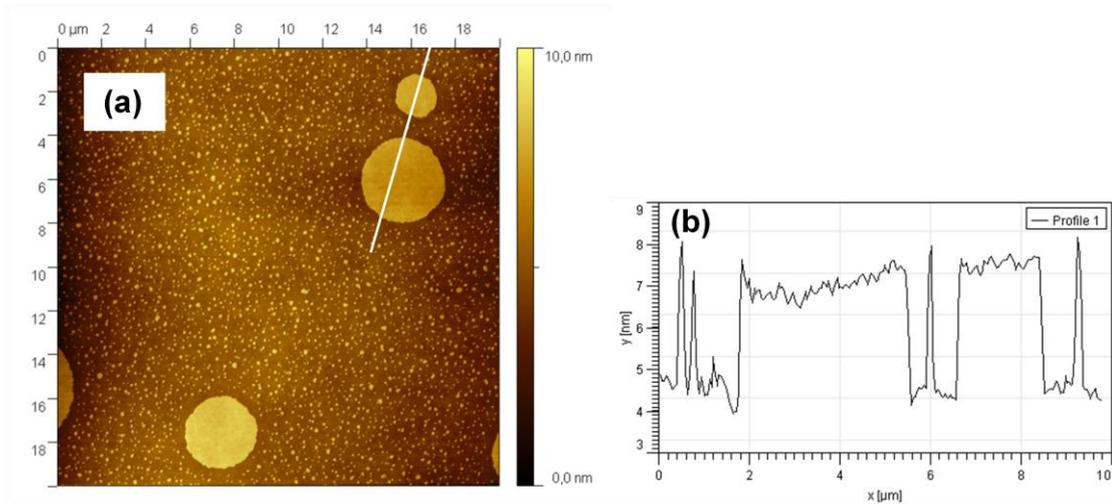


Abbildung 2.21: (a) AFM-Höhenbild von TP8/3, übertragen bei einem π -Wert von 21,7 mN/m (gekennzeichnet mit **X** in Abbildung 2.4 (b)). (b) Höhenprofil entlang der Linie in (a).

In Abbildung 2.22 werden die AFM-Resultate für einen LB-Film von TP8/3 präsentiert, der bei einem höheren π -Wert von 22 mN/m und einem kleineren mmA -Wert von 30 \AA^2 in dem Bereich des Pseudoplateaus (gekennzeichnet mit **X** in Abbildung 2.4 (b)) erzeugt wurde. Es ist offensichtlich, dass die kreisförmigen Domänen zu lateral größeren Domänen koalesziert sind. Der Durchmesser ist bis zu $\sim 6 \mu\text{m}$ groß. Die Höhe der Domänen ($\sim 3,5$ nm) hat sich nicht verändert.

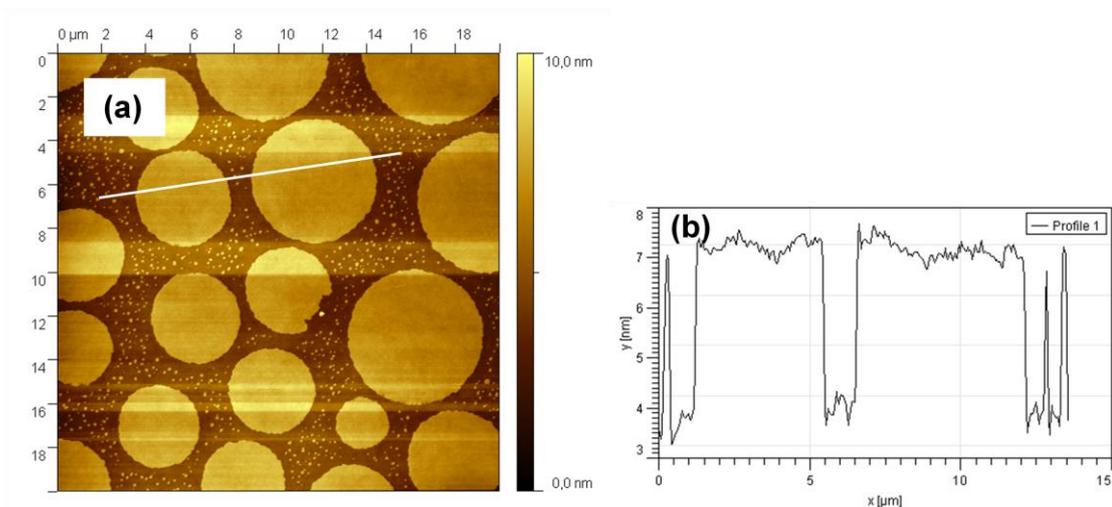


Abbildung 2.22: (a) AFM-Höhenbild von TP8/3, übertragen bei einem π -Wert von 22 mN/m (gekennzeichnet mit **X** in Abbildung 2.4 (b)). (b) Höhenprofil entlang der Linie in (a).

In den AFM-Untersuchungen der LB-Filme von TP10/4 werden wie in den LB-Filmen von TP10/3 und TP8/3 ebenfalls kreisförmige Domänen beobachtet. Dies deutet auf ein ähnliches Verhalten der Moleküle von TP10/4, TP10/3 und TP8/3 an der Luft-Wasser-Grenzfläche hin. Im Unterschied zu den Domänen von TP10/3 und TP8/3 weisen die Domänen von TP10/4 bereits zu Beginn des Pseudoplateaus eine in etwa gleiche laterale Ausdehnung (Durchmesser von $\sim 4 \mu\text{m}$) auf. Kleinere, kreisförmige Domänen, wie sie für TP10/3 und TP8/3 festgestellt wurden, sind nur vereinzelt vorhanden (Abbildung 2.23 (a)). Der Grund dieses Unterschieds muss die längere Oligo(oxyethylen)kette von TP10/4 sein, die eine zusätzliche Oxyethylen-Einheit hat. In den dadurch stabilisierten Langmuir-Filmen an der Luft-Wasser-Grenzfläche (vgl. Diskussion der Langmuir-Isotherme von TP10/4 in Kapitel 2.3.1) ordnen sich die Moleküle von TP10/4 vorwiegend in größeren Domänen an. Bei der Erzeugung der LB-Filme bleiben diese größeren Domänen dann bestehen. In dem LB-Film von TP10/4, der bei einem kleineren *mmA*-Wert in dem Bereich des Pseudoplateaus als zuvor erzeugt wurde, ist die Anzahl kreisförmiger Domänen infolge der weiteren Kompression größer (Abbildung 2.23 (c)). Die laterale Größe der Domänen ist annähernd unverändert. Aus dem Höhenprofil in Abbildung 2.23 (d) ist ersichtlich, dass die Domänen einheitlich hoch sind ($\sim 3,5\text{-}3,8 \text{ nm}$). Die Höhe ist aufgrund der gleich langen n-Alkylketten von TP10/4 und TP10/3 identisch mit der Höhe der Domänen von TP10/3 und entspricht der theoretischen Höhe eines Dreifachfilms von TP10/4 ($\sim 3,6 \text{ nm}$).

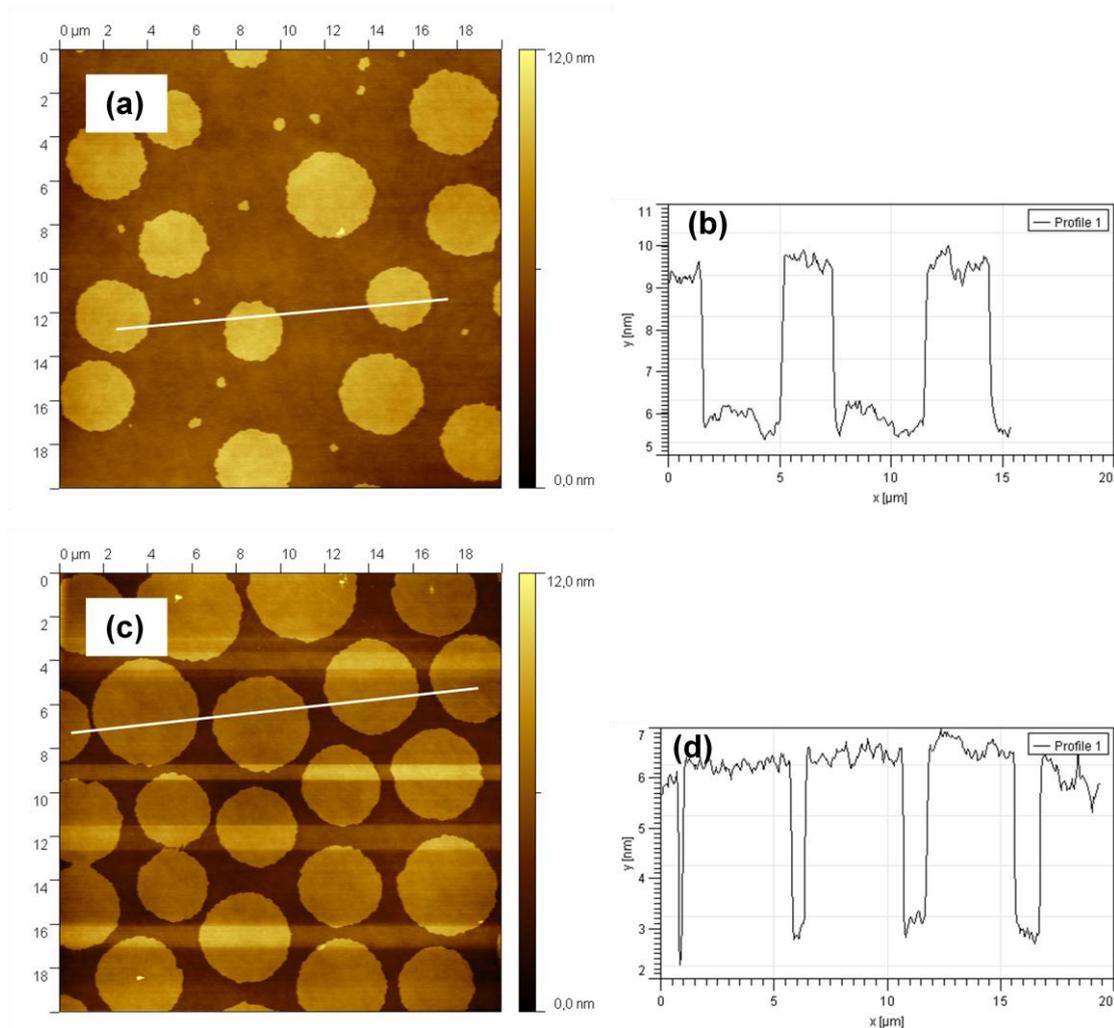


Abbildung 2.23: (a) AFM-Höhenbild von TP10/4, übertragen bei einem π -Wert von 24,5 mN/m (gekennzeichnet mit **X** in Abbildung 2.4 (d)). (b) Höhenprofil entlang der Linie in (a). (c) AFM-Höhenbild von TP10/4, übertragen bei einem π -Wert von 25 mN/m (gekennzeichnet mit **X** in Abbildung 2.4 (d)). (d) Höhenprofil entlang der Linie in (c).

Eine unterschiedliche Morphologie wird beobachtet, wenn TP16/3 bei einem π -Wert von 12,6 mN/m und einem mmA -Wert von 72 \AA^2 in dem ersten Pseudoplateaubereich (gekennzeichnet mit **X** in Abbildung 2.4 (c)) auf dem Silizium-Substrat abgeschieden wurde. Stäbchenförmige Objekte unterschiedlicher Höhen (~ 30 -160 nm) sind das kennzeichnende Merkmal in den AFM-Bildern (Abbildung 2.24). Die Objekte repräsentieren Bruchstücke der sphärolithischen, kristallinen 3D-Strukturen von TP16/3, die sich bereits vor der Abscheidung des LB-Films auf der Wasseroberfläche während der Kompression ausbilden (vgl. BAM-Untersuchungen von TP16/3 in Kapitel 2.3.3). Es ist anzunehmen, dass in den LB-Filmen nur einzelne Bruchstücke der 3D-Kristalle von TP16/3 erkennbar sind, da die sphärolithischen Strukturen der Langmuir-Filme während der Übertragung auf die Silizium-Substrate auseinander brechen.

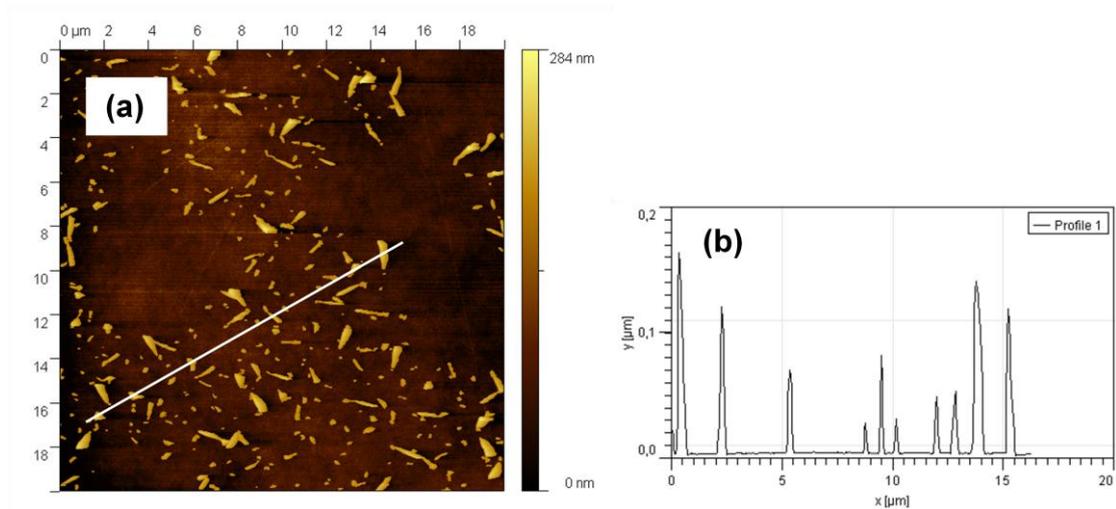


Abbildung 2.24: (a) AFM-Höhenbild von TP16/3, übertragen bei einem π -Wert von 12,6 mN/m (gekennzeichnet mit **X** in Abbildung 2.4 (c)). (b) Höhenprofil entlang der Linie in (a).

Der LB-Film von TP16/3, der bei einem höheren π -Wert von 15 mN/m und einem kleineren mmA -Wert von 60 \AA^2 (gekennzeichnet mit **X** in Abbildung 2.4 (c)) übertragen wurde, zeigt in den AFM-Untersuchungen, dass die 3D-Kristalle aufgrund der Kompression zusammen- und gelegentlich übereinander geschoben sind. Folglich entstehen größere Aggregate (Abbildung 2.25 (a)). In dem Höhenprofil in Abbildung 2.25 (b) sind Höhen bis zu $\sim 230 \text{ nm}$ erkennbar, die im Vergleich zu den Angaben in Abbildung 2.24 (b) größer sind. Die Überprüfung der Bereiche zwischen den Aggregaten erfolgt analog wie bei TP10/3 mit Hilfe von Kraft-Abstands-Kurven. Daraus ergibt sich, dass dort kein Monofilm, sondern die reine, unbeschichtete Substratoberfläche vorliegt.

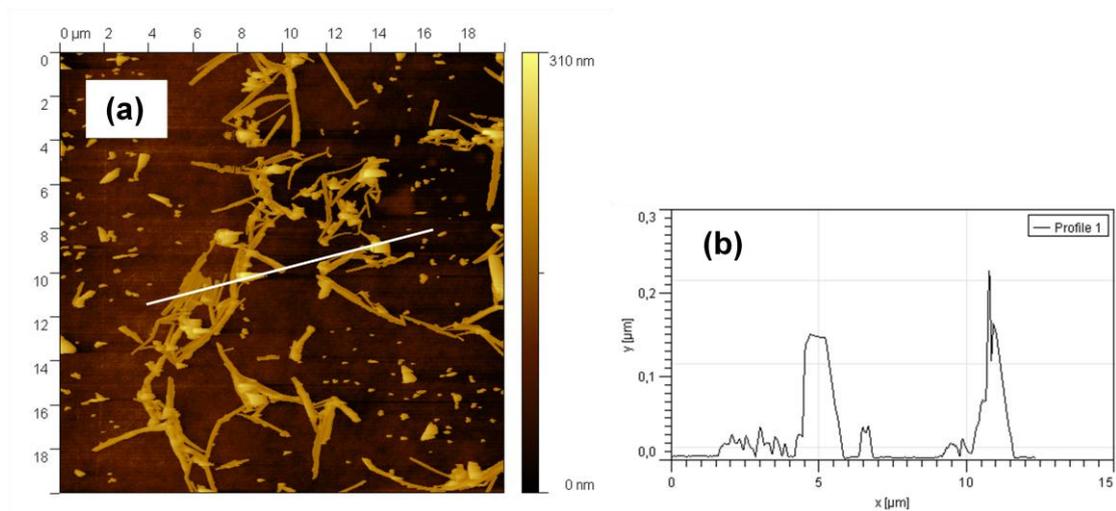


Abbildung 2.25: (a) AFM-Höhenbild von TP16/3, übertragen bei einem π -Wert von 15 mN/m (gekennzeichnet mit **X** in Abbildung 2.4 (c)). (b) Höhenprofil entlang der Linie in (a).

Die vorherrschende Morphologie des LB-Films von TP4/4, der bei einem π -Wert von 25,5 mN/m und einem mmA -Wert von 33 \AA^2 in dem Bereich des Pseudoplateaus (gekennzeichnet mit **X** in Abbildung 2.4 (e)) erzeugt wurde, ist ein kontinuierlicher Film mit der einheitlichen Höhe von $\sim 2,2\text{-}2,5 \text{ nm}$ (Abbildung 2.26). Diese Höhe stimmt gut mit dem theoretischen Wert von $\sim 2,3 \text{ nm}$ für die Höhe eines Monofilms von TP4/4 mit senkrecht zur Wasseroberfläche orientierten Molekülen überein. Damit bestätigt sich das Verhalten der Moleküle von TP4/4, wie es anhand der Langmuir-Isotherme in Kapitel 2.3.1 diskutiert wurde. In Abbildung 2.26 (a) sind innerhalb des kontinuierlichen Films vereinzelt Hohlräume vorhanden. Dies kann damit erklärt werden, dass die Erzeugung dieses LB-Films bei einem mmA -Wert in der Mitte des Pseudoplateaubereichs erfolgte, bei dem die Ausbildung eines geschlossenen Monofilms noch nicht vollständig abgeschlossen war. Das Erscheinungsbild von TP4/4 in dem LB-Film als kontinuierlicher Film ähnelt dem Aussehen des Langmuir-Films von TP4/4 an der Luft-Wasser-Grenzfläche, wie es mittels BAM beobachtet wurde (vgl. BAM-Untersuchungen von TP4/4 in Kapitel 2.3.3). Es unterscheidet sich aber deutlich von den kreisförmigen Domänen in den LB-Filmen von TP10/3, TP8/3 und TP10/4, obwohl die Langmuir-Isothermen dieser vier Substanzen einen ähnlichen Verlauf aufweisen.

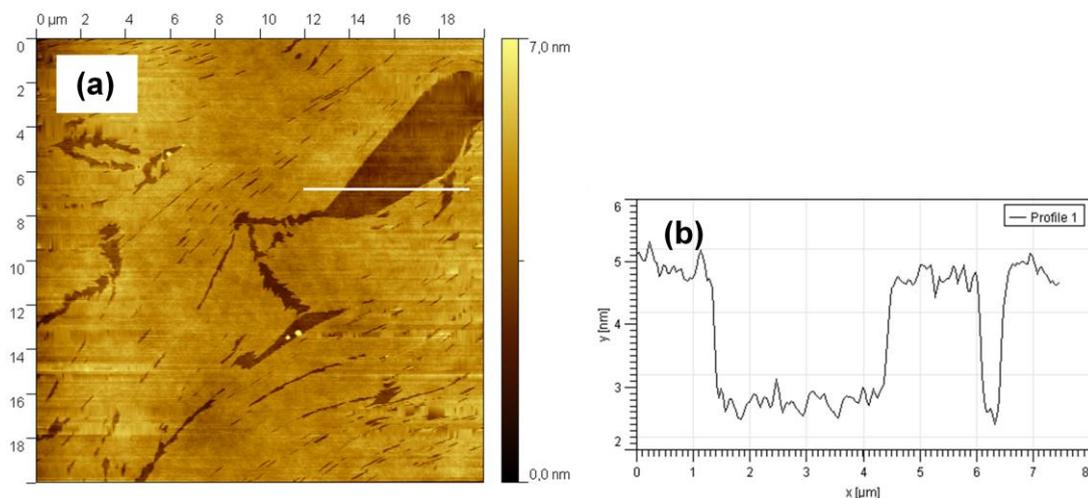


Abbildung 2.26: (a) AFM-Höhenbild von TP4/4, übertragen bei einem π -Wert von 25,5 mN/m (gekennzeichnet mit **X** in Abbildung 2.4 (e)). (b) Höhenprofil entlang der Linie in (a).

In Abbildung 2.27 wird das AFM-Höhenbild und ein entsprechendes Höhenprofil eines LB-Films von TP4/4 gezeigt, dessen Abscheidung bei einem höheren π -Wert von 32 mN/m und einem kleineren mmA -Wert von 17 \AA^2 (gekennzeichnet mit **X** in Abbildung 2.4 (e)) erfolgte. Es ist deutlich erkennbar, dass die Hohlräume innerhalb des Monofilms nahezu vollständig

verschwunden sind und dass der Monofilm in ungeordnete, gefaltete Strukturen mit Höhen von bis zu ~13 nm kollabiert ist.

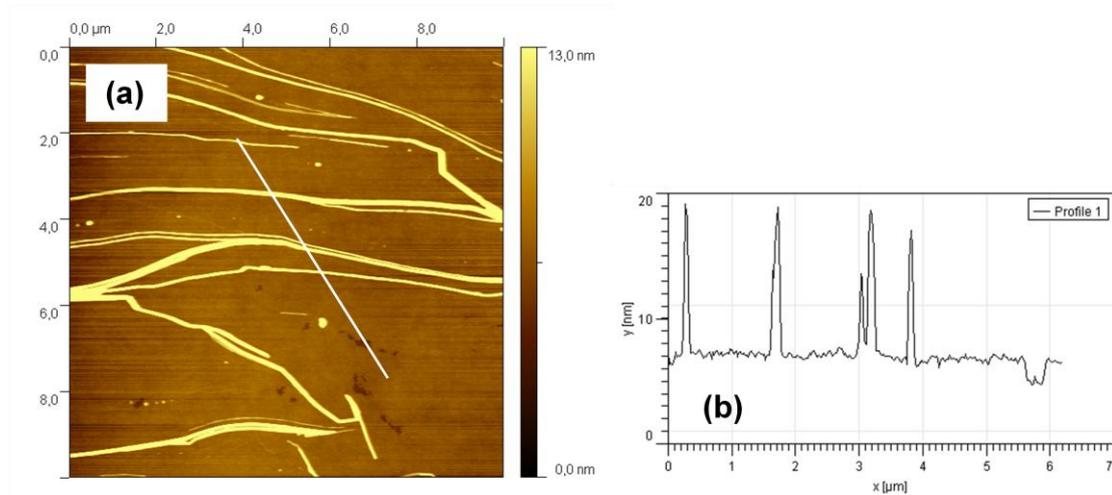


Abbildung 2.27: (a) AFM-Höhenbild von TP4/4, übertragen bei einem π -Wert von 32 mN/m (gekennzeichnet mit **X** in Abbildung 2.4 (a)). (b) Höhenprofil entlang der Linie in (a).

2.4 Zusammenfassung

In diesem zweiten Kapitel der Arbeit erfolgten Untersuchungen zur Oberflächenaktivität von Flüssigkristallen anhand von facialen *p*-Terphenyl-Derivaten mit amphiphilen Eigenschaften. Die untersuchten Flüssigkristallmoleküle waren T-förmig aus einer rigiden *p*-Terphenyl-Einheit als zentralem Bestandteil aufgebaut, an die terminal zwei hydrophobe *n*-Alkylketten identischer Länge und lateral eine hydrophile Oligo(oxyethylen)kette mit einer endständigen Carboxylgruppe angebunden waren. Insgesamt wurden fünf unterschiedliche Flüssigkristallmoleküle betrachtet. Aus den Untersuchungen der Langmuir-Filme von diesen Molekülen an der Luft-Wasser-Grenzfläche ging hervor, dass für die *p*-Terphenyl-Derivate unterschiedliche Langmuir-Isothermen aufgrund der Längenvariation der an die *p*-Terphenyl-Einheit angebundenen Ketten resultierten. Deshalb wurden verschiedene Modellvorstellungen für das Verhalten der Flüssigkristallmoleküle an der Luft-Wasser-Grenzfläche abgeleitet. Charakteristisch für die ähnlich verlaufenden Langmuir-Isothermen der *p*-Terphenyl-Derivate TP8/3, TP10/3 und TP10/4 war ein breit ausgeprägtes Pseudoplateau, das sich zwischen zwei steilen Anstiegen des Oberflächendrucks als Funktion von *mmA* erstreckte. Das Pseudoplateau wurde als ein Bereich identifiziert, in dem der Monofilm aufgrund eines *roll-over*-Mechanismus zu einem Dreifachfilm kollabiert. Des Weiteren zeigte sich bei diesen Substanzen ein Einfluss der lateralen Oligo(oxyethylen)kette auf das Verhalten der

Flüssigkristallmoleküle an der Luft-Wasser-Grenzfläche. Es wurde festgestellt, dass die Verlängerung der Oligo(oxyethylen)kette durch eine zusätzliche Oxyethylen-Einheit zur Erhöhung der Hydrophilität des gesamten Moleküls führte. Daraus folgte ein signifikanter Anstieg der Stabilität des Langmuir-Films. Der Einfluss der terminalen n-Alkylketten auf das Verhalten der Flüssigkristallmoleküle an der Luft-Wasser-Grenzfläche wurde in den Untersuchungen der Langmuir-Filme von TP16/3 deutlich. Aufgrund der längeren n-Alkylketten in TP16/3 traten in der Langmuir-Isotherme zwei Peaks und dazwischen ein zusätzliches Pseudoplateau auf. Die zwei Peaks wurden als Anzeichen für die Kristallisation interpretiert und das zusätzliche Pseudoplateau als Indiz für das Eintauchen der Oligo(oxyethylen)kette in die Subphase angenommen. Nach dem Peak 2 zeigte die Langmuir-Isotherme von TP16/3 ein zweites Pseudoplateau. Dieses wurde als Bereich charakterisiert, in dem die kristallinen Strukturen zu ungeordneten Vielfachfilmen kollabierten. Mit dem fünften *p*-Terphenyl-Derivat TP4/4 wurden gleichzeitig die Einflüsse von kürzeren n-Alkylketten und von einer längeren Oligo(oxyethylen)kette auf das Verhalten der Flüssigkristallmoleküle an der Luft-Wasser-Grenzfläche untersucht. Für TP4/4 wurde eine Langmuir-Isotherme mit einem ähnlichen Pseudoplateau wie bei TP8/3, TP10/3 und TP10/4 beobachtet. Das Pseudoplateau war jedoch weniger breit ausgeprägt und wies einen höheren Oberflächendruck auf. Deshalb wurde ein anderes Verhalten der Flüssigkristallmoleküle von TP4/4 an der Luft-Wasser-Grenzfläche abgeleitet. Es wurde angenommen, dass sich diese Moleküle in dem Bereich des Pseudoplateaus in der Langmuir-Isotherme zu einem Monofilm anordneten, der aus senkrecht zur Wasseroberfläche stehenden *p*-Terphenyl-Einheiten bestand. Die Umorientierung zu einem Vielfachfilm in diesem Bereich wurde ausgeschlossen. Neben der Messung von Langmuir-Isothermen wurden mit den Flüssigkristallmolekülen auch Reversibilitätsuntersuchungen durch Kompression und Expansion dieser Moleküle an der Luft-Wasser-Grenzfläche durchgeführt. Dabei zeigte sich bei allen *p*-Terphenyl-Derivaten nur dann eine vollständige Reversibilität der Langmuir-Isothermen, wenn die Kompression bis zu dem Bereich des ersten Anstiegs des Oberflächendrucks in den Langmuir-Isothermen erfolgte. Wurde die Kompression über diesen Bereich hinaus ausgeführt, trat sowohl bei den Expansions- als auch bei den erneuten Kompressionskurven eine Hysterese zu kleineren *mmA*-Werten im Vergleich zur ersten Kompressionskurve auf. Die Hysterese wurde damit erklärt, dass sich während der Kompression stabile Strukturen der Flüssigkristallmoleküle an der Luft-Wasser-Grenzfläche ausbildeten, die sich während der Expansion nicht wieder vollständig zu einem Monofilm zurückbildeten. Des Weiteren wurden die Langmuir-Filme der Flüssigkristallmoleküle an der Luft-Wasser-Grenzfläche mittels BAM untersucht. Für

TP8/3, TP10/3 und TP10/4 zeigten sich während der Kompression jeweils ähnliche Domänen mit kreisförmigen Strukturen beziehungsweise kreisförmige Domänen in dem Bereich des Pseudoplateaus der Langmuir-Isothermen, die sich während der Expansion wieder auflösten. Dies deutete auf ein ähnliches, reversibles Verhalten dieser Flüssigkristallmoleküle an der Luft-Wasser-Grenzfläche während eines Kompressions- und Expansionszyklus hin, wie es aus den ähnlich verlaufenden Langmuir-Isothermen und den Reversibilitätsuntersuchungen abgeleitet wurde. Es wurde angenommen, dass die Domänen mit den kreisförmigen Strukturen beziehungsweise die kreisförmigen Domänen aus Vielfachfilmen ausgebildet wurden. Bei der Kompression von TP16/3 wurden in den BAM-Aufnahmen sphärolithische, kristalline 3D-Strukturen festgestellt, die während der Expansion bestehen blieben. Für TP4/4 waren während der Kompression homogene Domänen ohne Struktur und Domänen mit einer ko-kontinuierlichen Struktur erkennbar, die als wasserreiche und wasserarme Phasen interpretiert wurden. Während der Expansion lösten sich diese Strukturen überwiegend wieder auf. Die unterschiedlichen BAM-Ergebnisse von TP4/4 und TP16/3 im Vergleich zu den BAM-Resultaten von TP8/3, TP10/3 und TP10/4 bestätigten die Annahme, dass die Flüssigkristallmoleküle unterschiedliche Verhaltensweisen an der Luft-Wasser-Grenzfläche aufwiesen. Zuletzt wurden in den AFM-Untersuchungen der LB-Filme der Flüssigkristallmoleküle erneut drei unterschiedliche Morphologien festgestellt, die mit den aus den Langmuir-Isothermen abgeleiteten Modellvorstellungen und den Resultaten aus den BAM-Untersuchungen übereinstimmten. Das typische Merkmal für TP8/3, TP10/3 und TP10/4 waren wieder kreisförmige Domänen mit einer einem Dreifachfilm entsprechenden Höhe. Bei TP16/3 wurden stäbchenförmige Objekte großer Höhen identifiziert, die Bruchstücke der kristallinen, sphärolithischen 3D-Strukturen darstellten, die in den BAM-Untersuchungen identifiziert wurden. Kennzeichnend für TP4/4 war ein kontinuierlicher Film mit einer Höhe, die der eines Monofilms mit senkrecht auf der Wasseroberfläche stehenden Molekülen entsprach.

Die Untersuchungen zu den facialen *p*-Terphenyl-Derivaten mit amphiphilen Eigenschaften machen deutlich, dass bereits geringfügige Veränderungen in der molekularen Struktur dieser Substanzen weitreichende Folgen in ihren Charakteristika bezüglich der Oberflächenaktivität haben können. Das bedeutet folglich, dass eine gezielte Einflussnahme auf die Anordnung dieser Moleküle an der Luft-Wasser-Grenzfläche möglich ist.

3 Langmuir-Filme und Langmuir-Blodgett-Filme von 1-Acyl-1,2,4-triazolen

3.1 Einleitung

Aufgrund der einfachen Struktur und kommerziellen Verfügbarkeit existieren zahlreiche Publikationen zu Fettsäuren und Fettalkoholen unterschiedlicher n-Alkylkettenlängen, die das Verhalten von Monofilmen dieser Substanzen an der Luft-Wasser-Grenzfläche untersuchen. Dabei müssen die Moleküle aus mindestens 12 Kohlenstoffatomen aufgebaut sein, um stabile, in Wasser unlösliche Monofilme an der Luft-Wasser-Grenzfläche zu gewährleisten.^{28,136,137} Neben Fettsäuren mit gerader Anzahl an Kohlenstoffatomen in der n-Alkylkette, zum Beispiel C12 (Laurin- beziehungsweise Dodecansäure),^{28,138,139} C14 (Myristin- beziehungsweise Tetradecansäure),^{28,123,140-145} C16 (Palmitin- beziehungsweise Hexadecansäure),^{123,140-142} C18 (Stearin- beziehungsweise Octadecansäure)^{28,140,142,146-150} und C20 (Arachin- beziehungsweise Eicosansäure) bis C24 (Lignocerin- beziehungsweise Tetracosansäure),^{123,139,140,143,146,151-153} die hinsichtlich ihrer Langmuir-Isothermen und der Kompression ihrer Monofilme bis zum Kollaps betrachtet werden, existieren auch Veröffentlichungen zu Fettsäuren mit ungerader Anzahl an Kohlenstoffatomen wie beispielsweise von C15 (Pentadecansäure) bis C21 (Heneicosansäure).^{140,154-159} Einzelne Publikationen berichten über den Kollaps von Stearinsäure, wobei verschiedene Mechanismen wie zum Beispiel der ‚Kollaps bei konstantem Druck‘ (ohne die Ausprägung eines Peaks in der Langmuir-Isotherme) und der ‚Kollaps bei konstanter Fläche‘ in Gegenwart von bivalenten Metallionen in der Subphase diskutiert werden.^{160,161} Des Weiteren wird gezeigt, dass der Filmkollaps nach einem steilen Anstieg des Oberflächendrucks bei hohen π -Werten von etwa 60 mN/m mit einem deutlichen Peak in der Langmuir-Isotherme auftritt. Nach dem Peak folgt ein Pseudoplateau, in dem π erneut leicht ansteigt. Der Peak wird als Anzeichen eines Biegens und anschließenden Faltens des Monofilms interpretiert. Das Pseudoplateau kennzeichnet den Bereich, in dem sich durch einen *roll-over*-Mechanismus aus dem vormals bestehenden Monofilm ein Dreifachfilm bildet.¹⁶² Diese Schlussfolgerung basiert auf der Betrachtung von *mmA*-Werten in der Langmuir-Isotherme und auf AFM-Untersuchungen übertragener LB-Filme.¹⁶³ Der *roll-over*-Mechanismus wurde erstmalig von *Ries*¹⁰⁵ für den Kollaps von 2-Hydroxy-Lignocerinsäure (2-Hydroxy-Tetracosansäure) vorgeschlagen, wobei sich der Monofilm aufgrund der Filmkompression an der Luft-Wasser-Grenzfläche abschwächt, faltet und biegt. Als Resultat davon gleitet ein aus dem Monofilm gebildeter Zweifachfilm auf den Monofilm, so dass ein

Dreifachfilm entsteht. Bei weiterer Kompression von Stearinsäure wird nach dem Pseudoplateau ein zweiter steiler Anstieg des Oberflächendrucks beobachtet, der in einem endgültigen Kollaps bei einem π -Wert über 70 mN/m endet.

Neben dem Kollapsmechanismus bei hohen Oberflächendrücken kann eine zeitabhängige Umwandlung der Monofilme von Fettsäuren auch als ‚langsamer‘,^{145,164} ‚spontaner‘¹⁶⁵ oder ‚keimbildender‘¹⁶⁶ Kollaps in Bereichen stattfinden, in denen die Oberflächendrücke geringer als die Kollapsdrücke der Monofilme im Bereich des ausgeprägten Peaks sind. In diesen Regionen sind die Monofilme instabil, das anhand einer *mmA*-Relaxation bei konstanten π -Werten oder einer π -Relaxation bei konstanten *mmA*-Werten deutlich wird. Als Folge kollabieren die Monofilme in dreidimensionale Aggregate.^{140,167} Für den Mechanismus, der als ein Prozess von Keimbildung und Wachstum erklärt wird, schlagen *Vollhardt et al.*¹⁶⁸⁻¹⁷¹ ein mathematisches Keimbildungs-Wachstums-Kollisions-Modell vor, das auf Untersuchungen von *Smith* und *Berg*¹⁷² sowie den Ausführungen von *Avrami*¹⁷³⁻¹⁷⁵ basiert. *Vollhardt et al.* wenden dieses Modell auf Relaxationsexperimente mit Stearinsäure¹⁶⁹ und *Broniatowski et al.* auf Experimente mit Stearoylalkohol (1-Octadecanol) an der Luft-Wasser-Grenzfläche an.¹⁶⁶

In diesem Kapitel werden die Synthese und Untersuchungen zur Oberflächenaktivität von neu hergestellten 1-Acyl-1,2,4-triazolen (ATs) präsentiert. Triazole werden zunehmend wichtiger, da die bipolare 1,3-Cycloaddition von Aziden und Alkinen einen einfachen Syntheseweg in der organischen Chemie bildet.¹⁷⁶⁻¹⁷⁸ Bei der Nutzung entsprechender Katalysatoren kann ein fast vollständiger Umsatz erzielt werden. Die 1,3-Cycloaddition stellt eine der wichtigsten Reaktionen der *click*-Chemie dar¹⁷⁹⁻¹⁸¹ und ist besonders wichtig, um multifunktionale Blockcopolymere zu synthetisieren.^{182,183} Bis jetzt wurde aber der Einfluss der Kontaktstelle zwischen den Copolymeren, die durch Triazole gebildet wird, vernachlässigt. Im Folgenden wird daher die Oberflächenaktivität der ATs als niedermolekulare Analoga untersucht, wobei die Ergebnisse auf die Polymerforschung ausgeweitet werden können. Aufgrund des starken hydrophilen Charakters von Triazolen können die ATs als Amphiphile verstanden werden. Die Langmuir-Isothermen der ATs werden hier erstmalig gemessen. Zusätzliche Experimente beschäftigen sich mit der Reversibilität dieser Langmuir-Isothermen und dem Relaxationsverhalten der Langmuir-Filme an der Luft-Wasser-Grenzfläche. Zur detaillierten Quantifizierung der Relaxationsergebnisse findet das Modell von *Vollhardt et al.* Anwendung.¹⁶⁸⁻¹⁷¹ Nach der Übertragung der Langmuir-Filme wird die Morphologie der erzeugten LB-Filme mittels der AFM-Technik untersucht. Basierend auf den durchgeführten

Untersuchungen werden zwei verschiedene Mechanismen für die Veränderung der Langmuir-Filme der ATs diskutiert, zum einen der Kollaps der Filme bei hohen Oberflächendrücken, und zum anderen die Relaxation der Filme in Bereichen von geringeren Oberflächendrücken. Die hier gewonnenen Resultate für die ATs werden mit den Ergebnissen der entsprechenden Säuren aus der Literatur verglichen.

3.2 Experimenteller Teil

3.2.1 Synthese von 1-Acyl-1,2,4-triazolen

Die Synthese der ATs wurde dem Syntheschema in Abbildung 3.1 entsprechend über eine Acylierung von T mit Carbonsäurechloriden unterschiedlicher n-Alkylkettenlänge (C2-C18) realisiert.¹⁸⁴⁻¹⁸⁷ T wurde durch den Industriebetrieb zur Verfügung gestellt (vgl. Kapitel 4.2.1), die Carbonsäurechloride wurden über Sigma-Aldrich bezogen.

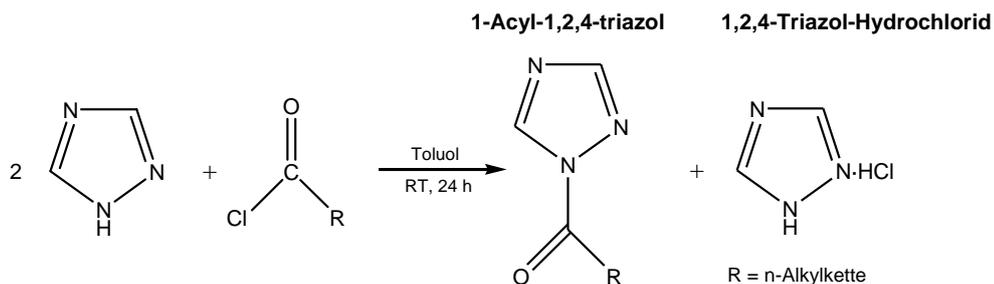


Abbildung 3.1: Synthese von ATs.

Die Reaktion fand unter ständigem Rühren der Edukte bei Raumtemperatur (RT) für 24 h in wasserfreiem Toluol als Lösungsmittel statt. Nach dem Reaktionsende wurde das als weißer Niederschlag ausgefallene 1,2,4-Triazol-Hydrochlorid durch Filtration entfernt. Anschließend erfolgten das Verdampfen des Lösungsmittels, die Rekrystallisation in Benzol und die Vakuumtrocknung bei RT, um die 1-Acyl-1,2,4-triazole (ATs) als weiße, nadelförmige Kristalle zu erhalten. Die Ausbeuten für die ATs betragen ≥ 40 %. Insgesamt wurden elf verschiedene ATs synthetisiert (Tabelle 3.1).

Tabelle 3.1: Übersicht der synthetisierten ATs.

| 1-Acyl-1,2,4-triazole (ATs) | | Summenformel | Molmasse [g/mol] |
|-----------------------------|-----------|--|------------------|
| 1-Acetyl-1,2,4-triazol | (AcT-C2) | C ₄ H ₅ N ₃ O | 111 |
| 1-Butyl-1,2,4-triazol* | (BuT-C4) | C ₆ H ₉ N ₃ O | 139 |
| 1-Capronyl-1,2,4-triazol* | (CaT-C6) | C ₈ H ₁₃ N ₃ O | 167 |
| 1-Heptyl-1,2,4-triazol* | (HeT-C7) | C ₉ H ₁₅ N ₃ O | 181 |
| 1-Octyl-1,2,4-triazol | (OcT-C8) | C ₁₀ H ₁₇ N ₃ O | 195 |
| 1-Nonyl-1,2,4-triazol | (NoT-C9) | C ₁₁ H ₁₉ N ₃ O | 209 |
| 1-Decyl-1,2,4-triazol | (DeT-C10) | C ₁₂ H ₂₁ N ₃ O | 223 |
| 1-Dodecyl-1,2,4-triazol | (DoT-C12) | C ₁₄ H ₂₅ N ₃ O | 251 |
| 1-Myristoyl-1,2,4-triazol | (MyT-C14) | C ₁₆ H ₂₉ N ₃ O | 279 |
| 1-Palmitoyl-1,2,4-triazol | (PaT-C16) | C ₁₈ H ₃₃ N ₃ O | 307 |
| 1-Stearoyl-1,2,4-triazol | (StT-C18) | C ₂₀ H ₃₇ N ₃ O | 335 |

* Verwendung erfolgte ohne weitere Aufarbeitung, da die Substanzen bei RT flüssig vorlagen.

In der Literatur sind bisher nur die Substanzen AcT-C2,¹⁸⁸⁻¹⁹² BuT-C4,^{188,190-192} CaT-C6,¹⁹¹ PaT-C16¹⁹⁴⁻¹⁹⁶ und StT-C18^{185,188,192,194,196,197} beschrieben. HeT-C7, OcT-C8, NoT-C9, DeT-C10, DoT-C12 und MyT-C14 wurden hier erstmalig synthetisiert und charakterisiert.

Die Strukturaufklärung der ATs erfolgte mittels der ¹H-NMR-Spektroskopie in DMSO-*d*₆ (deutertes Dimethylsulfoxid) beziehungsweise CDCl₃ (deutertes Chloroform) mit dem VXR-Spektrometer (Varian) bei 20 °C und 400 MHz. Als innere Standardsubstanz wurde TMS (Tetramethylsilan) verwendet.

Abbildung 3.2 zeigt die Strukturformel sowie das ¹H-NMR-Spektrum von T. Das Signal bei der chemischen Verschiebung (δ) von 2,5 ppm stellt die Protonenresonanz von DMSO-*d*₆ dar. Bei 8,3 ppm handelt es sich um ein gemeinsames Signal der Protonenresonanz der zwei CH-Gruppen in T.¹⁹⁸ Das Signal bei 13,3-14,6 ppm ist die Protonenresonanz der NH-Gruppe in T. Zusätzlich sind in Abbildung 3.2 die Flächeninhalte unter der Messkurve für die einzelnen Signale angegeben, die in Relation zueinander durch Integration bestimmt wurden. Diese Zahlenwerte entsprechen der Anzahl der Wasserstoffatome in den chemischen Gruppen, von welchen die Signale hervorgerufen wurden. Die berechneten Werte stimmen gut mit der theoretischen Anzahl der Wasserstoffatome in T überein.

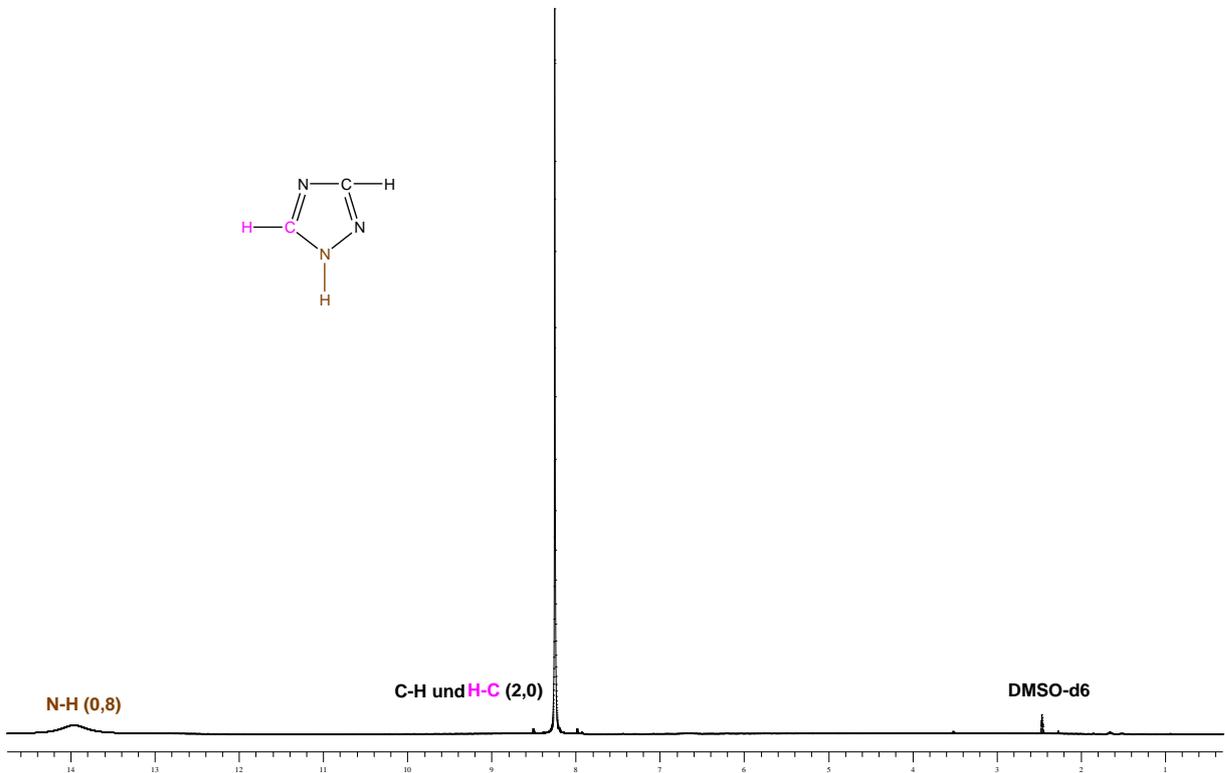


Abbildung 3.2: Strukturformel und 400 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von T in Abhängigkeit von δ [ppm]. Das Spektrum wurde in $\text{DMSO-}d_6$ bei 20 °C gemessen. Den einzelnen Signalen sind die chemischen Gruppen von T zugeordnet, von deren Protonenresonanz diese Signale hervorgerufen werden. Bei den Zahlenwerten, die in runden Klammern angegeben sind, handelt es sich um die berechneten, zueinander relativen, integrierten Intensitäten der Signale. Das Signal bei 2,5 ppm stellt die Protonenresonanz von $\text{DMSO-}d_6$ dar.

In Abbildung 3.3 werden die Strukturformel und das ^1H -NMR-Spektrum für StT-C18 als Beispiel für die synthetisierten ATs gezeigt. Es ist klar erkennbar, dass das charakteristische Signal der Protonenresonanz der NH-Gruppe in T (13,3-14,6 ppm) in diesem Spektrum nicht auftritt. Das beweist, dass die NH-Bindung in StT-C18 nicht mehr existiert. Stattdessen ist an dieser Position die n-Alkylkette über eine amidartige Bindung kovalent an T gebunden. Die Protonenresonanz der CH_2 -Gruppen und der CH_3 -Gruppe in dieser n-Alkylkette werden durch die Signale bei 3,1 ppm, 1,7 ppm, 1,3 ppm und 0,9 ppm repräsentiert. Eine weitere Veränderung des ^1H -NMR-Spektrums von StT-C18 im Vergleich zu dem ^1H -NMR-Spektrum von T zeigt sich bei der Protonenresonanz der zwei CH-Gruppen in dem T-Heterocyclus. Hierfür treten bei StT-C18 im Unterschied zu reinem T zwei separate Signale bei 8,9 ppm und 8 ppm auf. Das Signal bei 7,2 ppm stammt von der Protonenresonanz von CDCl_3 .¹⁹⁸ In Abbildung 3.3 sind neben der Zuordnung der chemischen Gruppen von StT-C18 zu den einzelnen Signalen auch die berechneten, zueinander relativen, integrierten Intensitäten dieser

Signale dargestellt. Diese Zahlenwerte zeigen eine gute Übereinstimmung mit der theoretischen Anzahl der Wasserstoffatome in StT-C18. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der anderen ATs befinden sich in Verbindung mit den entsprechenden Strukturformeln im Anhang A.

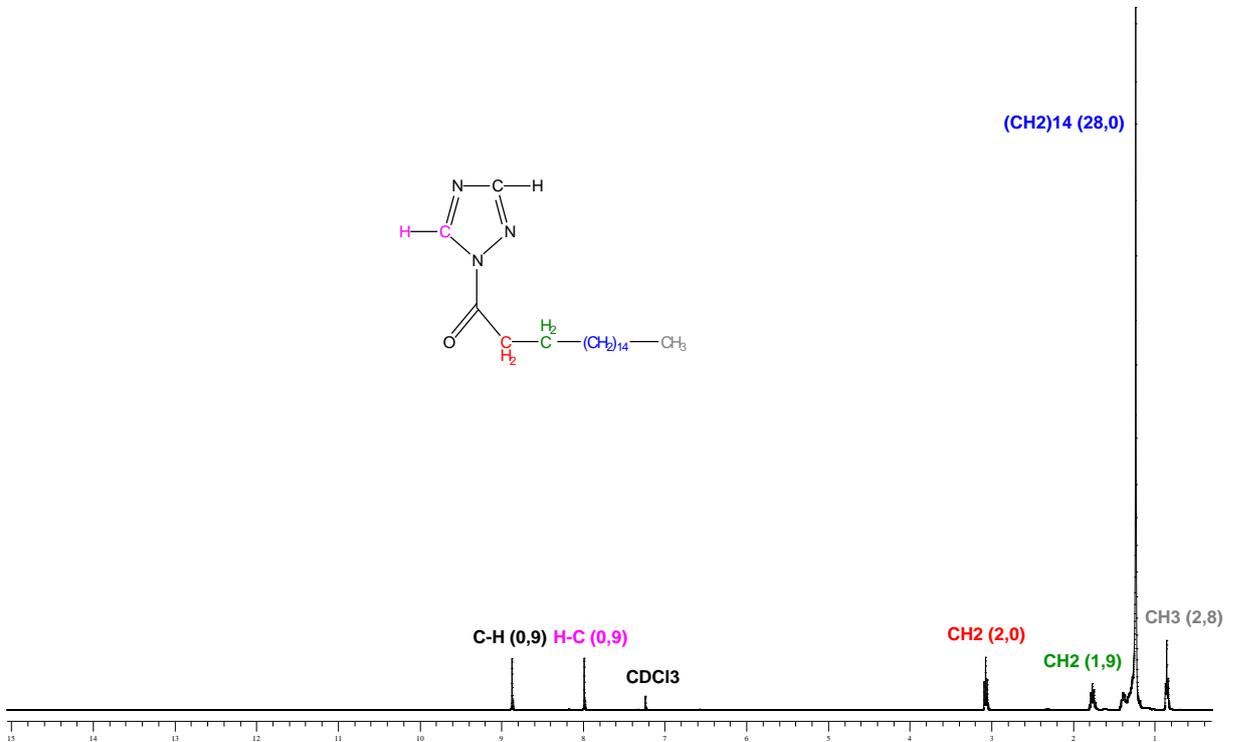


Abbildung 3.3: Strukturformel und 400 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von StT-C18 in Abhängigkeit von δ [ppm]. Das Spektrum wurde in CDCl_3 bei 20 °C gemessen. Den einzelnen Signalen sind die chemischen Gruppen von StT-C18 zugeordnet, von deren Protonenresonanz diese Signale hervorgerufen werden. Bei den Zahlenwerten, die in runden Klammern angegeben sind, handelt es sich um die berechneten, zueinander relativen, integrierten Intensitäten der Signale. Das Signal bei 7,2 ppm stammt von CDCl_3 .

3.2.2 Oberflächendruckmessungen auf dem Langmuir-Trog

Die Bestimmung der Langmuir-Isothermen der ATs an der Luft-Wasser-Grenzfläche erfolgte mit demselben experimentellen Aufbau, wie er in Kapitel 2.2.2 beschrieben wurde. Die Temperatur der Subphase wurde mittels eines zirkulierenden Wasserkreislaufs und eines Thermostats konstant bei 20 °C gehalten.

Die ATs wurden in Chloroform gelöst und dann als Lösungen mit Konzentrationen von 5 mg/ml in Mengen von 20 μl mit Hilfe einer digitalen Mikroliterspritze (Hamilton) an der Luft-Wasser-Grenzfläche gespreitet. Nach einer Wartezeit von 20 min zur Gewährleistung der vollständigen Verdampfung des Chloroforms und der einheitlichen Dispersion der Moleküle

auf der Wasseroberfläche wurden die Messungen mit einer Kompressionsgeschwindigkeit von $15 \text{ cm}^2/\text{min}$ gestartet.

3.2.3 Herstellung von Langmuir-Blodgett-Filmen

Die Erzeugung von LB-Filmen der ATs auf Silizium-Substraten vollzog sich analog dem in Kapitel 2.2.4 beschriebenen Verfahren bei verschiedenen π -Werten. Bei den LB-Filmen der ATs wurde die Abscheidung mit einer konstanten Transfargeschwindigkeit von $5 \text{ mm}/\text{min}$ durchgeführt. Es wird darauf hingewiesen, dass auch bei einer geringeren Geschwindigkeit von $2 \text{ mm}/\text{min}$ eine ähnliche Morphologie der LB-Filme erhalten wurde.

3.2.4 Rasterkraftmikroskopie an Langmuir-Blodgett-Filmen

Für die Untersuchung der Morphologie der LB-Filme kam das in Kapitel 2.2.5 beschriebene Rasterkraftmikroskop im *tapping*-Modus zum Einsatz.

3.3 Ergebnisse und Diskussion

3.3.1 Langmuir-Isothermen der 1-Acyl-1,2,4-triazole

Untersuchungen zu dem Verhalten der Langmuir-Filme wurden nur für ATs mit längerer n-Alkylkette (DoT-C12, MyT-C14, PaT-C16, StT-C18) durchgeführt. Bei den anderen ATs waren keine Messungen der Langmuir-Isothermen möglich, da die amidartigen Bindungen in den Molekülen aufgrund der kürzeren n-Alkylkette hydrolytisch instabil waren. Dadurch lösten sich diese ATs in der Subphase auf. Dieses Verhalten stimmt mit Literaturangaben für Fettsäuren überein, die stabile, in Wasser unlösliche Monofilme nur bilden, wenn die n-Alkylkette aus mindestens 12 Kohlenstoffatomen besteht.^{28,136,137}

Abbildung 3.4 (a) zeigt die Langmuir-Isotherme von StT-C18. Der erste signifikant steile Anstieg von π erfolgt bei einem mmA -Wert von $\sim 20 \text{ \AA}^2$ (mmA_{EA}). An diesem Punkt geraten die Moleküle erstmalig in Kontakt miteinander. Aufgrund der weiteren Kompression verändert sich der gasförmige Phasenzustand in einen flüssigen Phasenzustand. Der Kollaps des Monofilms wird als Peak bei einem π -Wert von $35,9 \text{ mN}/\text{m}$ (π_{MK}) und einem mmA -Wert von $18,2 \text{ \AA}^2$ (mmA_{MK}) beobachtet. Ein solcher Peak erscheint auch in der Langmuir-Isotherme von Stearinsäure und wird als Biegen und anschließendes Falten des Monofilms interpretiert¹⁶² oder als Resultat einer wirksamen mmA -Reduktion infolge von Keimbildung und Wachstum dreidimensionaler Strukturen angesehen.¹⁶⁰ In den Langmuir-Isothermen von

Flüssigkristallmolekülen ist ein Peak ein Anzeichen für die Kristallisation.¹³⁰ Im Vergleich zu StT-C18 ereignet sich der erste signifikant steile Anstieg von π in der Langmuir-Isotherme von Stearinsäure bei einem höheren mmA -Wert von $\sim 25 \text{ \AA}^2$.^{28,146-150} Dieser Unterschied impliziert, dass die Moleküle von StT-C18 bereits im gasförmigen Zustand senkrecht zur Wasseroberfläche orientierte n-Alkylketten aufweisen. (Das ist gegensätzlich zu Stearinsäure, bei der die n-Alkylketten im gasförmigen Zustand eine willkürliche Orientierung besitzen. Der Winkel dieser Orientierung zur Oberflächennormalen der Wasseroberfläche beträgt dabei $\sim 55^\circ$.)¹⁹⁹ Dagegen ist der hydrophile Teil (1,2,4-Triazol-Heterocyclus und amidartige Bindung) in die Subphase eingetaucht. Als Beweis für diese Annahme wird der Schnittpunkt der Steigung am steilsten Teil des ersten signifikant steilen Anstiegs in der Langmuir-Isotherme von StT-C18 mit der Funktion des Oberflächendrucks von $\pi = 0$ bestimmt. Der sich ergebende mmA -Wert von $\sim 19,1 \text{ \AA}^2$ (mmA_{ST}) stimmt gut mit dem Wert von 18-21 \AA^2 für die Querschnittsfläche einer n-Alkylkette in einer *all-trans*-Konformation überein.^{31,123-125} Publikationen zeigen für die Stearinsäure den Kollaps des Monofilms bei vergleichbaren mmA -Werten, aber bei höheren π -Werten von $\sim 60 \text{ mN/m}$.^{28,146-150} Das bedeutet eine höhere Stabilität des Monofilms der Stearinsäure gegenüber dem Monofilm von StT-C18. Aufgrund des fehlenden Abknickens des Kurvenverlaufs in dem Bereich des ersten steilen Anstiegs von π in der Langmuir-Isotherme von StT-C18 wird geschlussfolgert, dass sich sofort ein fester Zustand ausbildet, ohne die intermediäre flüssig-expandierte Phase zu durchlaufen. Dies stellt einen charakteristischen Unterschied zu Stearinsäure dar, bei der ein abknickender Kurvenverlauf bei $\sim 25 \text{ mN/m}$ als Phasenübergang von flüssig-expandiert zu fest betrachtet wird.^{28,147}

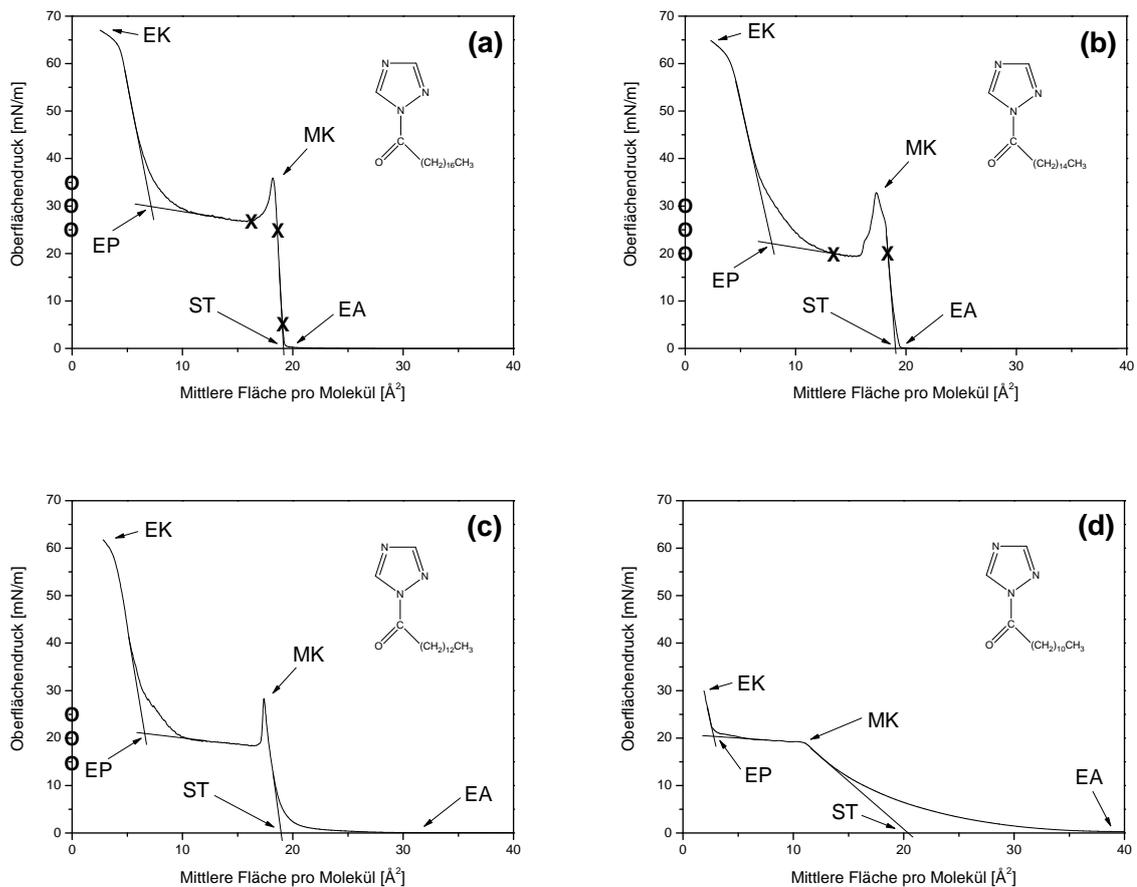


Abbildung 3.4: Langmuir-Isothermen von (a) StT-C18, (b) PaT-C16, (c) MyT-C14 und (d) DoT-C12. Die Langmuir-Isothermen wurden an der Luft-Wasser-Grenzfläche mit einer Kompressionsgeschwindigkeit von $15 \text{ cm}^2/\text{min}$ bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ gemessen. Die Abkürzungen bezeichnen spezielle Werte für π und mmA und haben die folgenden Bedeutungen: EA - erster Anstieg, ST - steilster Anstieg, MK - Monofilms-Kollaps, EP - Ende des Pseudoplateaus, EK - endgültiger Kollaps. **StT-C18 und PaT-C16 wurden bei Oberflächendrücken, die mit X gekennzeichnet sind, als LB-Filme auf Silizium-Substrate übertragen. Mit O markierte π -Werte wurden in den Untersuchungen zur Relaxation genutzt.**

Nach dem Kollaps des Monofilms zeigt die Langmuir-Isotherme von StT-C18 einen Abfall des Oberflächendrucks, dem sich ein Pseudoplateau anschließt, in dem der π -Wert nur leicht ansteigt. Dieses Verhalten erklärt sich als Zerstörung und Ausbeulung des Monofilms und der darauf folgenden Ausbildung eines Dreifachfilms durch einen *roll-over*-Mechanismus, wie es auch für Stearinsäure beschrieben wird.^{162,163} Bedingt durch die weitere Kompression folgt nach dem Pseudoplateau ein zweiter steiler Anstieg von π , der in dem endgültigen Kollaps bei einem π -Wert von $\sim 67 \text{ mN/m}$ (π_{EK}) und einem mmA -Wert von $2,5 \text{ } \text{\AA}^2$ (mmA_{EK}) endet. Die gleiche Form der Langmuir-Isothermen von Stearinsäure und StT-C18 bei ähnlichen π - und mmA -Werten deutet darauf hin, dass dieses Verhalten der Moleküle am meisten durch die n-

Alkylkette und nur in geringem Ausmaß von der Kopfgruppe gesteuert wird.¹⁶² Als Beweis für den Dreifachfilm dient der mmA -Wert am Ende des Pseudoplateaus (mmA_{EP}), wo sich der Dreifachfilm vollständig ausgebildet hat. Dieser Wert wird als Schnittpunkt der Steigung des zweiten steilen Anstiegs von π mit der Steigung des Pseudoplateaus bestimmt. Für StT-C18 ergibt sich ein mmA_{EP} -Wert von $7,1 \text{ \AA}^2$. Die Division dieses Werts (mmA_{EP}) durch den mmA -Wert des Monofilms (mmA_{ST}) ergibt $0,37$, das heißt der Dreifachfilm hat in etwa einen mmA -Bedarf von einem Drittel der mmA -Fläche des Monofilms; im Idealfall sollte dieser Wert $0,33$ sein. Eine Zusammenfassung zu den charakteristischen π - und mmA -Werten zeigt Tabelle 3.2.

Tabelle 3.2: Charakteristische Daten der Langmuir-Isothermen der ATs. Die Langmuir-Isothermen wurden an der Luft-Wasser-Grenzfläche mit einer Kompressionsgeschwindigkeit von $15 \text{ cm}^2/\text{min}$ bei 20 °C gemessen. Die Bedeutung der π - und mmA -Werte ist in Abbildung 3.4 erläutert.

| ATs | mmA_{EA} [\AA^2] | mmA_{ST} [\AA^2] | mmA_{MK} / π_{MK} [\AA^2] / [mN/m] | mmA_{EP} [\AA^2] | mmA_{EK} / π_{EK} [\AA^2] / [mN/m] | mmA_{EP} / mmA_{ST} |
|---------|----------------------------------|----------------------------------|--|----------------------------------|--|-----------------------|
| StT-C18 | 20 | 19,1 | 18,2 / 35,9 | 7,1 | 2,5 / 67 | 0,37 |
| PaT-C16 | 20 | 19,1 | 17,3 / 32,8 | 7,8 | 2,3 / 65 | 0,41 |
| MyT-C14 | 32 | 18,8 | 17,4 / 28,3 | 6,9 | 3,9 / 59 | 0,37 |
| DoT-C12 | 38 | 20,5 | 11,3 / 19,9 | 2,8 | 2,1 / 30 | 0,14 |

Abbildung 3.4 (b) und Abbildung 3.4 (c) zeigen die Langmuir-Isothermen von PaT-C16 und MyT-C14. Die Verläufe und die ermittelten charakteristischen π - und mmA -Werte dieser Langmuir-Isothermen ähneln der Langmuir-Isotherme von StT-C18 (Tabelle 3.2). Dies deutet auf ein ähnliches Verhalten der substituierten 1,2,4-Triazole bei der Kompression auf der Wasseroberfläche hin. Der einzige geringfügige Unterschied besteht in der Langmuir-Isotherme von MyT-C14 in der Existenz einer flüssig-expandierten Phase, die bei einem mmA -Wert von $\sim 32 \text{ \AA}^2$ (mmA_{EA}) beginnt. Es wird angenommen, dass die n-Alkylketten von MyT-C14 in dieser Phase, im Vergleich zu StT-C18 und PaT-C16, eher eine *gauche*-Konformation aufweisen. Dies führt zu einem durchschnittlichen Winkel dieser Orientierung im Hinblick zur Oberflächennormalen der Wasseroberfläche, der sich signifikant von 90 ° unterscheidet. In Analogie zu dem Vergleich der Langmuir-Isothermen von StT-C18 mit Stearinsäure werden die gleichen Schlussfolgerungen für die Vergleiche von PaT-C16 mit Palmitinsäure beziehungsweise MyT-C14 mit Myristinsäure gezogen. Veröffentlichungen zu den Langmuir-Isothermen dieser Fettsäuren beschreiben in der Regel nur den mmA -Bereich bis zum Kollaps des Monofilms.^{123,140,142,145} Der weitere Verlauf nach dem Kollaps, wie er für die ATs in Abbildung 3.4 (b) und Abbildung 3.4 (c) dargestellt ist, erscheint nur gelegentlich

in diesen Publikationen, wird aber nicht im Detail erklärt. Deshalb wird geschlussfolgert, dass die Kopfgruppe einen Einfluss auf die Filmstabilität ausübt.

Die Langmuir-Isotherme von DoT-C12 in Abbildung 3.4 (d) zeigt deutlich eine flüssig-expandierte Phase, die bei einem mmA -Wert von 38 \AA^2 (mmA_{EA}) beginnt. Generell ist diese Langmuir-Isotherme in ihrer Form denen von StT-C18, PaT-C16 und MyT-C14 ähnlich. Der Phasenübergang vom Kollaps des Monofilms zum Pseudoplateau ereignet sich aber ohne den charakteristischen Peak. Aufgrund der Berechnung des Verhältnisses mmA_{EP} / mmA_{ST} zu einem Wert von 0,14 (Tabelle 3.2), kann die Ausbildung eines Dreifachfilms ausgeschlossen werden. Stattdessen ist die Entstehung eines Vielfachfilms oder die Auflösung von DoT-C12 in der Subphase möglich. Für die korrespondierende Laurinsäure wird ebenfalls eine flüssig-expandierte Phase beschrieben. In einer Veröffentlichung ist die entsprechende Langmuir-Isotherme ähnlich der Langmuir-Isotherme von DoT-C12. Dabei erfolgt der erste signifikante Anstieg des Oberflächendrucks bei ähnlichen mmA -Werten.²⁸ Eine andere Publikation zeigt den ersten Anstieg des Oberflächendrucks bei einem geringeren mmA -Wert.¹³⁸ Die Erklärung für die Unstimmigkeit in den mmA -Werten liegt in der geringen Löslichkeit von Laurinsäure und DoT-C12 in der Subphase. Aufgrund der Tatsache, dass die n-Alkylketten von Laurinsäure und DoT-C12 nur aus 12 Kohlenstoffatomen bestehen und diese Länge den Grenzbereich für die Ausbildung von stabilen Monofilmen auf der Wasseroberfläche darstellt,^{28,136,137} ist die teilweise Auflösung dieser Substanzen, das heißt die mögliche Entstehung von Gibbs-Filmen, möglich.¹³⁹

3.3.2 Reversibilität der Langmuir-Isothermen

Untersuchungen zur Reversibilität der Langmuir-Isothermen der untersuchten ATs erfolgen durch die Messung von Kompressions- und Expansionszyklen. Dabei soll die Expansion den Molekülen die Möglichkeit gewähren, erneut zu spreiten und sich wieder in einem Monofilm anzuordnen. Abbildung 3.5 (a) zeigt die Langmuir-Isothermen von StT-C18, die durch zwei Zyklen erhalten werden. Es ist deutlich erkennbar, dass diese Langmuir-Isothermen nicht reversibel sind. Das bedeutet, die Anordnung der Moleküle von StT-C18 an der Luft-Wasser-Grenzfläche, die während der ersten Kompression (durchgezogene Linie) entsteht, ist stabil genug, dass während der ersten Expansion (gepunktete Linie) keine Umorganisation der Moleküle in einen Monofilm geschieht. Nach dem Ende der Kompression und dem Start der Expansion fällt der Oberflächendruck schnell auf nahezu 0 mN/m ab. Bei der zweiten Kompression (gestrichelte Linie) wird erneut ein π -Wert nahe dem endgültigen Kollaps

erreicht. Eine Ausdehnung der Wartezeit nach der Expansion auf 2 h verändert diese Resultate nicht. Diese Beobachtungen von StT-C18 unterscheiden sich von den Ergebnissen für Stearinsäure. Bei Stearinsäure liegt eine gewisse Reversibilität vor, wenn die Expansion ausgehend von dem Pseudoplateau bei ~ 28 mN/m durchgeführt wird.¹⁶² StT-C18 zeigt solch ein Verhalten auch dann nicht, wenn in analoger Weise von dem Pseudoplateau bei ~ 30 mN/m expandiert wird.

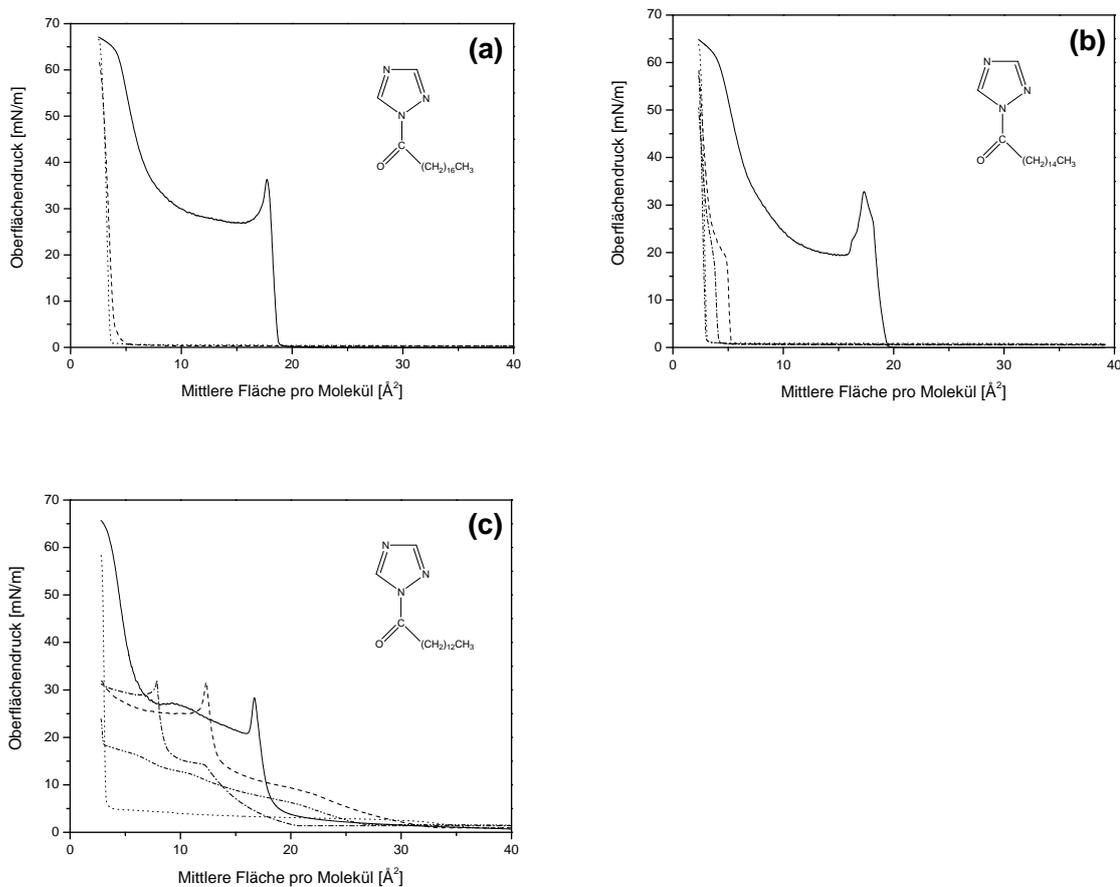


Abbildung 3.5: Untersuchungen zur Reversibilität der Langmuir-Isothermen von (a) StT-C18, (b) PaT-C16 und (c) MyT-C14. Die Langmuir-Isothermen wurden an der Luft-Wasser-Grenzfläche mit einer Kompressions- beziehungsweise Expansionsgeschwindigkeit von $15 \text{ cm}^2/\text{min}$ bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ gemessen. Die Zyklen zeigen die erste Kompression (durchgezogene Linie), die erste Expansion 2 min nach dem Erreichen des endgültigen Kollapses (gepunktete Linie), die zweite Kompression 20 min nach dem Erreichen der vollständigen Expansion (gestrichelte Linie), die zweite Expansion 2 min nach dem Erreichen des endgültigen Kollapses (gestrichelt-doppeltgepunktete Linie) und die dritte Kompression 20 min nach dem Erreichen der vollständigen Expansion (gestrichelt-gepunktete Linie).

Die Langmuir-Isothermen von PaT-C16 in Abbildung 3.5 (b) weisen keine Reversibilität auf. Der Oberflächendruck fällt bei der Expansion ähnlich wie bei StT-C18 sofort auf einen Wert

nahe 0 mN/m ab. Im Gegensatz zu StT-C18 in Abbildung 3.5 (a) aber beginnt der π -Wert in den Langmuir-Isothermen von PaT-C16 während der zweiten (gestrichelte Linie) und dritten Kompression (gestrichelt-gepunktete Linie) im Hinblick auf die Expansionen (gepunktete und gestrichelt-doppeltgepunktete Linie) mit zunehmender Anzahl an Zyklen bei höheren mmA -Werten anzusteigen. Deshalb kann angenommen werden, dass die Aggregate von PaT-C16, die sich während der ersten Kompression ausbilden, relativ stabil, im Vergleich zu StT-C18 aber weniger stabil sind. Während der Expansionsvorgänge ordnen sich geringe Anteile dieser Aggregate, die wahrscheinlich von Grenzregionen stammen, neu an und formen wieder einen Monofilm. Im nächsten Zyklus werden diese Moleküle dann erneut komprimiert.

In Abbildung 3.5 (c) ist das Verhalten von MyT-C14 während der ersten Expansion (gepunktete Linie) ähnlich dem von PaT-C16. Bei der zweiten Kompression (gestrichelte Linie) zeigt die Langmuir-Isotherme von MyT-C14 ein deutliches Pseudoplateau. Der Anstieg des Oberflächendrucks beginnt zudem bereits bei höheren mmA -Werten. Dies führt zu der Schlussfolgerung, dass MyT-C14 nach der ersten Expansion einen flüssig-expandierten Phasenzustand mit einem höheren Grad der Unordnung der n-Alkylketten (hinsichtlich deren Orientierung zur Wasseroberfläche) als vor der ersten Kompression einnimmt. Das bedeutet, der Winkel dieser Orientierung ist von 90° verschieden. Während der zweiten Kompression orientieren sich die n-Alkylketten im Bereich des Pseudoplateaus offensichtlich in einer höheren Ordnung, und eine flüssig-kristalline Phase wird erreicht.

3.3.3 Relaxation der Langmuir-Isothermen

Weitere Experimente zu den Langmuir-Isothermen der ATs werden bezüglich der Relaxation durchgeführt, womit die Phasenumwandlung der Monofilme in dreidimensionale Aggregate untersucht werden soll. Dafür erfolgt zunächst die Kompression der Monofilme von StT-C18, PaT-C16 und MyT-C14 bis zu gewünschten π -Werten (gekennzeichnet mit **●** in Abbildung 3.4), die geringer als die Oberflächendrucke beim Kollaps dieser Monofilme (π_{MK}) sind. Anschließend wird die Veränderung des mmA -Werts als Funktion der Zeit aufgezeichnet. In den Versuchen ist durch die automatisch arbeitenden Barrieren der Filmwaage gewährleistet, dass der π -Wert innerhalb der Grenzen von ± 1 mN/m konstant gehalten wird.

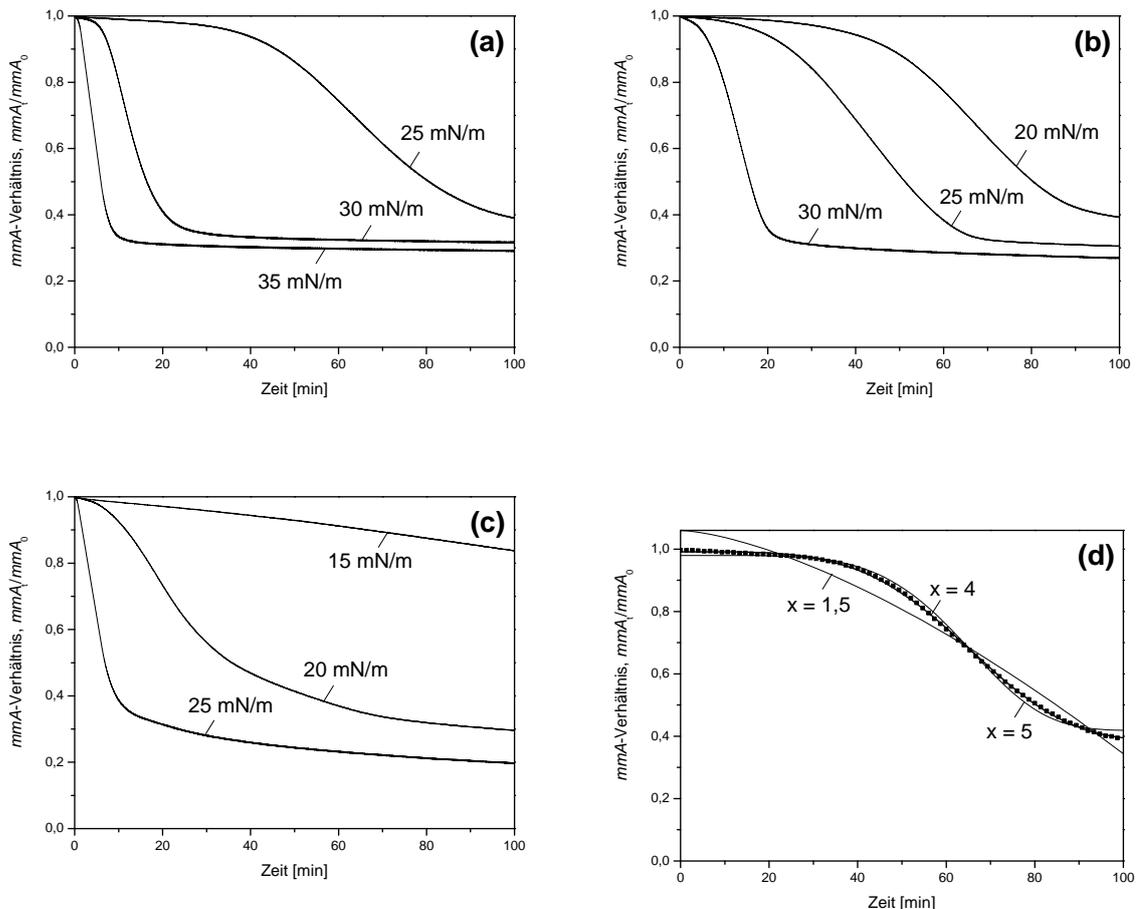


Abbildung 3.6: Untersuchungen zur mmA -Relaxation an der Luft-Wasser-Grenzfläche bei 20 °C von (a) StT-C18, (b) PaT-C16 und (c) MyT-C14. Die Versuche wurden bei verschiedenen π -Werten durchgeführt, die mit \bullet in Abbildung 3.4 markiert sind. (d) Experimentelle Relaxationsdaten von StT-C18 bei $\pi = 25\text{ mN/m}$ (gekennzeichnet mit \blacksquare) und verschiedene Anpassungskurven, die durch die Anwendung der Gleichung (3.1) unter der Nutzung von festgelegten Zeitexponenten x erhalten wurden. Für das Erreichen der π -Werte wurde eine Kompressionsgeschwindigkeit von $15\text{ cm}^2/\text{min}$ genutzt. mmA_0 und mmA_t stellen den anfänglichen mmA -Wert bei $t = 0$ beziehungsweise den mmA -Wert zum Zeitpunkt t dar.

Abbildung 3.6 präsentiert für die untersuchten ATs die normalisierten mmA - t -Diagramme für verschiedene π -Werte. Alle Substanzen zeigen eine mmA -Relaxation in Abhängigkeit der Zeit. Das bedeutet, die Monofilme sind bei den betrachteten Oberflächendrücken nicht stabil und kollabieren in dreidimensionale Strukturen.^{140,167} Dieser ‚langsame‘,^{145,164} ‚spontane‘¹⁶⁵ oder ‚keimbildende‘¹⁶⁶ Kollaps wird für Fettsäuren als ein Mechanismus von Keimbildung und Wachstum erklärt. Der Mechanismus findet in einem instabilen π -Bereich der Substanz statt, das heißt in einer Region zwischen Gleichgewichtsspreitdruck und Oberflächendruck beim Kollaps der Monofilme (π_{MK}). Der Relaxationsprozess führt zu einer scheinbaren mmA -Reduzierung auf Werte von etwa einem Drittel. Das zeigt erneut die in Kapitel 3.3.1 bereits

diskutierte Ausbildung eines Dreifachfilms an. Des Weiteren ist offensichtlich, dass die Relaxation mit zunehmendem π -Wert schneller einsetzt und auch wieder endet. In der Literatur wird ein ähnliches Verhalten, wie es hier für die ATs festgestellt wird, für Stearinsäure, Palmitinsäure und Myristinsäure berichtet.^{140,167,172}

Für die quantitative Analyse der Relaxationsexperimente wird das Keimbildungs-Wachstums-Kollisions-Modell von *Vollhardt et al.* angewendet.¹⁶⁸⁻¹⁷¹ Dieses Modell basiert auf drei Prinzipien: homogene Keimbildung und Wachstum von stabilen Strukturen in vorgegebenen geometrischen Formen, Verknüpfung der Konstanten für die Keimbildungs- und die Wachstumsgeschwindigkeit zu einer gesamten Umwandlungskonstante, Überlappung der gebildeten Strukturen. Unter Beachtung dieser Aspekte kann die Gleichung (3.1) angewendet werden.

$$\frac{mmA_0 - mmA_t}{mmA_0 - mmA_\infty} = 1 - \exp\{-K_x(t - t_i)^x\} \quad (3.1)$$

In der Gleichung (3.1) stellen mmA_0 den anfänglichen mmA -Wert bei $t = 0$, mmA_t den mmA -Wert zum Zeitpunkt t und mmA_∞ den mmA -Wert bei unendlicher Zeit dar. Die Konstanten K_x und t_i symbolisieren die gesamte Umwandlungskonstante beziehungsweise die Induktionszeit. Der Zeitexponent x ist abhängig von der Keimbildungskinetik und von der geometrischen Form der Keime. Von diesem Exponenten wird abgeleitet, ob eines der Keimbildungsmodelle, die von *Vollhardt et al.* unterschieden werden, die experimentellen Daten beschreiben kann. Grundsätzlich wird angenommen, dass sich Keime in Form von Zylindern oder Halbkugeln bilden, wobei der Prozess unmittelbar (monodisperse Keime) oder schrittweise (polydisperse Keime) einsetzt. Das Keimwachstum soll entweder von den Ecken ausgehend oder von der Grundfläche aus stattfinden. Dementsprechend werden sechs Modelle vorgeschlagen, die zu verschiedenen Werten für x führen: für das Eckenwachstum von Halbkugeln ist $x = 1,5$ (unmittelbarer Prozess) oder $x = 2,5$ (schrittweiser Prozess), für das Eckenwachstum von Zylindern ist $x = 2$ (unmittelbarer Prozess) oder $x = 3$ (schrittweiser Prozess), für das von der Grundfläche ausgehende Wachstum ist $x = 3$ (unmittelbarer Prozess) oder $x = 4$ (schrittweiser Prozess).

Die experimentellen Relaxationsdaten können an die Gleichung (3.1) angeglichen werden. Dazu wird im Anpassungsprozess der Parameter t_i im Voraus auf 0 min festgelegt. Die Werte für x , mit denen die beste Anpassung erreicht wird, sind in Tabelle 3.3 aufgeführt. Auch wenn t_i im Anpassungsprozess vorher nicht festgelegt wird, zeigen die dann resultierenden Werte

für x nur sehr geringfügige Änderungen auf. In Abbildung 3.6 (d) wird am Beispiel der *mmA*-Relaxation von StT-C18 bei dem π -Wert von 25 mN/m demonstriert, wie sich die Anpassung mit wechselnden Werten für x verändert. Es ist offensichtlich, dass der Zeitexponent x einen signifikanten Einfluss auf die Anpassungskurve ausübt.

Tabelle 3.3: Werte für den Zeitexponenten x , die sich aus der Anpassung der experimentellen Relaxationsdaten an die Gleichung (3.1) ergeben, wobei t_i im Voraus auf 0 min festgelegt ist. Die Relaxationsversuche wurden an der Luft-Wasser-Grenzfläche bei 20 °C durchgeführt. Für das Erreichen der π -Werte wurde eine Kompressionsgeschwindigkeit von 15 cm²/min genutzt.

| π [mN/m] | x von MyT-C14 | x von PaT-C16 | x von StT-C18 |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 15 | 2 | - | - |
| 20 | 1,5 | 4 | - |
| 25 | 1,5 | 3 | 4 |
| 30 | - | 3 | 2,5 |
| 35 | - | - | 2 |

Aus der Tabelle 3.3 wird deutlich, dass der Wert für den Zeitexponenten x mit zunehmendem Oberflächendruck sinkt. Das zeigt eine Veränderung in der Keimbildungskinetik an. Das heißt, für StT-C18 und PaT-C16 ändert sich das Wachstum der Keime mit ansteigenden π -Werten von einem von der Grundfläche ausgehenden Wachstum zu einem Eckenwachstum. Dieses Verhalten ist nachvollziehbar, da die laterale Kraft, die neue Moleküle der ATs in die Ecken der Keime hineindrückt, mit zunehmendem Oberflächendruck ansteigt. Im Vergleich zu den Studien von *Vollhardt et al.* unterscheiden sich diese Ergebnisse.¹⁶⁹ *Vollhardt et al.* stellen für Stearinsäure bei 20 °C in dem gesamten π -Bereich von 22 mN/m bis 40 mN/m eine konstante, schrittweise Keimbildung mit einem Eckenwachstum von Halbkugeln ($x = 2,5$) fest. Über Veränderungen des Keimbildungsmechanismus wird nur bei Messungen von Stearinsäure¹⁶⁸ und Stearoylalkohol (1-Octadecanol)¹⁶⁶ bei unterschiedlichen Temperaturen berichtet.

Bei der Durchführung des Anpassungsprozesses unter Nutzung der Gleichung (3.1) ergibt sich neben dem Zeitexponenten x zusätzlich die Konstante K_x , die bei allen untersuchten ATs einen exponentiellen Anstieg mit zunehmendem Oberflächendruck aufweist. Dies zeigt Abbildung 3.7 am Beispiel der experimentellen Relaxationsdaten von PaT-C16. Da K_x als gesamte Umwandlungskonstante die Verknüpfung der Konstanten für die Keimbildungs- und die Wachstumsgeschwindigkeit in einer Messgröße darstellt, ist der exponentielle Anstieg von

K_x nachvollziehbar. Aus der Zunahme des Oberflächendrucks folgt einerseits eine vermehrte Keimbildung. Aufgrund der erhöhten Filmdichte ist andererseits mehr Material verfügbar, so dass sich ein schnelleres Wachstum ergibt. Die Entwicklung von K_x für die ATs stimmt mit den Beobachtungen von Stearinsäure überein.¹⁶⁹

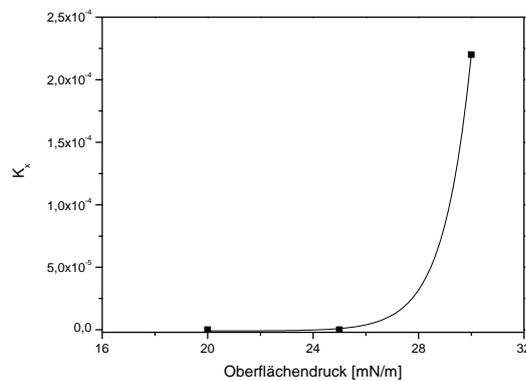


Abbildung 3.7: Berechnete Werte für die gesamte Umwandlungskonstante K_x (gekennzeichnet mit ■), die sich aus der Anpassung der experimentellen Relaxationsdaten von PaT-C16 an die Gleichung (3.1) ergeben, sowie an diese Werte angeglichenen, exponentielle Anpassungskurve. Die Relaxationsversuche wurden an der Luft-Wasser-Grenzfläche bei 20 °C durchgeführt. Für das Erreichen der π -Werte wurde eine Kompressionsgeschwindigkeit von 15 cm²/min genutzt.

3.3.4 Morphologie der Langmuir-Blodgett-Filme

AFM-Untersuchungen werden durchgeführt, um die Morphologie der auf Silizium-Substrate übertragenen LB-Filme von StT-C18 und PaT-C16 zu beurteilen. Abbildung 3.8 zeigt das AFM-Höhenbild und ein entsprechendes Höhenprofil für StT-C18, das bei einem π -Wert von 5 mN/m und einem mmA -Wert von 19 Å² (gekennzeichnet mit **X** in Abbildung 3.4 (a)) übertragen wurde. Das bedeutet, auf der Wasseroberfläche lag ein Monofilm vor. In den Aufnahmen sind kugelförmige, hell leuchtende Objekte erkennbar, die als Keime identifiziert werden. Diese Keime müssen sich während oder nach dem Transferprozess gebildet haben. Die AFM-Aufnahmen zeigen weiter, dass Teile des Monofilms in Form von Domänen (gekennzeichnet mit Pfeilen) auf dem Silizium-Substrat vorhanden sind. Die Länge eines vollständig gestreckten Moleküls von StT-C18 beträgt ~2,6 nm.¹¹⁸ Da die Domänen eine geringere Höhe im Vergleich zu dieser Länge aufweisen sowie aufgrund der Tatsache, dass die Moleküle durch die polare 1,2,4-Triazol-Kopfgruppe auf dem hydrophilen Silizium-Substrat verankert sein sollten, müssen die n-Alkylketten von StT-C18 in diesen Domänen im Hinblick auf die Oberflächennormale eine Neigung aufweisen. Die Höhe der Keime ist

gewöhnlich größer als 2,6 nm. Deshalb kann angenommen werden, dass deren Wachstum sowohl von der Basisfläche als auch von den Ecken ausgeht.

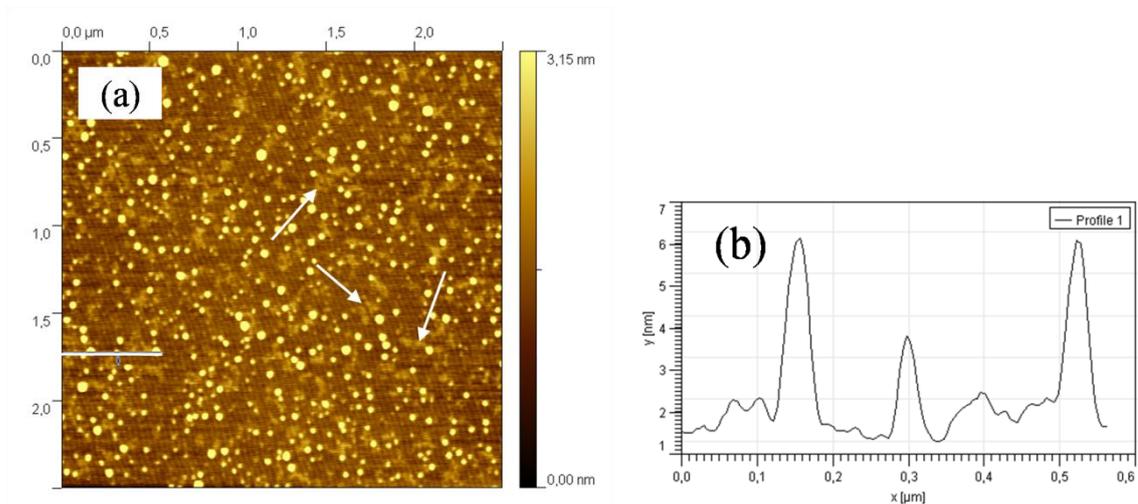


Abbildung 3.8: (a) AFM-Höhenbild von StT-C18, übertragen bei einem π -Wert von 5 mN/m (gekennzeichnet mit **X** in Abbildung 3.4 (a)). (b) Höhenprofil entlang der Linie in (a).

Abbildung 3.9 präsentiert die AFM-Ergebnisse für StT-C18, das im Bereich eines Monofilms (Bereich des ersten Anstiegs von π in der Langmuir-Isotherme) bei einem π -Wert von 25 mN/m und einem mmA -Wert von $18,7 \text{ \AA}^2$ (gekennzeichnet mit **X** in Abbildung 3.4 (a)) auf dem Silizium-Substrat abgeschieden wurde. In dem AFM-Höhenbild sind einige wenige Keime sichtbar. Das charakteristische Merkmal ist jedoch eine große Domäne mit einer einheitlichen Höhe, dessen Dimension sehr gut der Höhe eines Dreifachfilms von StT-C18 entspricht. Der Dreifachfilm muss während oder nach dem Transfer entstanden sein, weil der Transferdruck von $\pi = 25 \text{ mN/m}$ in dem Bereich eines stabilen Monofilms von StT-C18 auf der Wasseroberfläche lag (vgl. Abbildung 3.4 (a)).

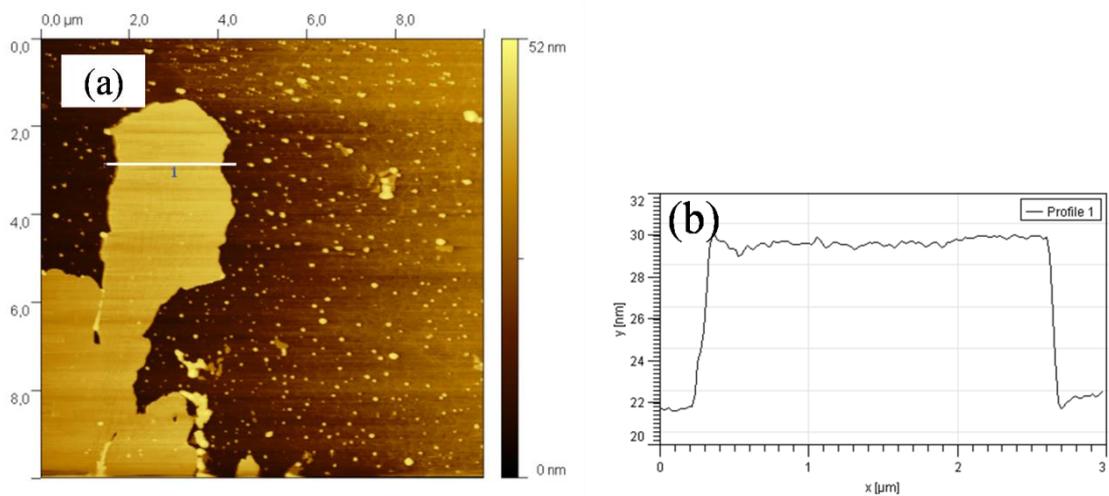


Abbildung 3.9: (a) AFM-Höhenbild von StT-C18, übertragen bei einem π -Wert von 25 mN/m (gekennzeichnet mit **X** in Abbildung 3.4 (a)). (b) Höhenprofil entlang der Linie in (a).

Verschiedene Morphologien werden mittels AFM beobachtet, wenn der Transfer von StT-C18 bei einem π -Wert von 26 mN/m und einem mmA -Wert von $16,1 \text{ \AA}^2$ in dem Bereich des Pseudoplateaus (gekennzeichnet mit **X** in Abbildung 3.4 (a)) erfolgte. Die Ausbildung großer Aggregate im μm -Maßstab ist hierbei die kennzeichnende Besonderheit (Abbildung 3.10). Offensichtlich handelt es sich bei diesen Aggregaten um Vielfachfilme, die bereits während des Kollapses des Monofilms von StT-C18 durch einen *roll-over*-Mechanismus auf der Wasseroberfläche entstanden sind. Die Höhen variieren zwischen 8 nm (Dreifachfilm) und 30 nm (Vielfachfilm).

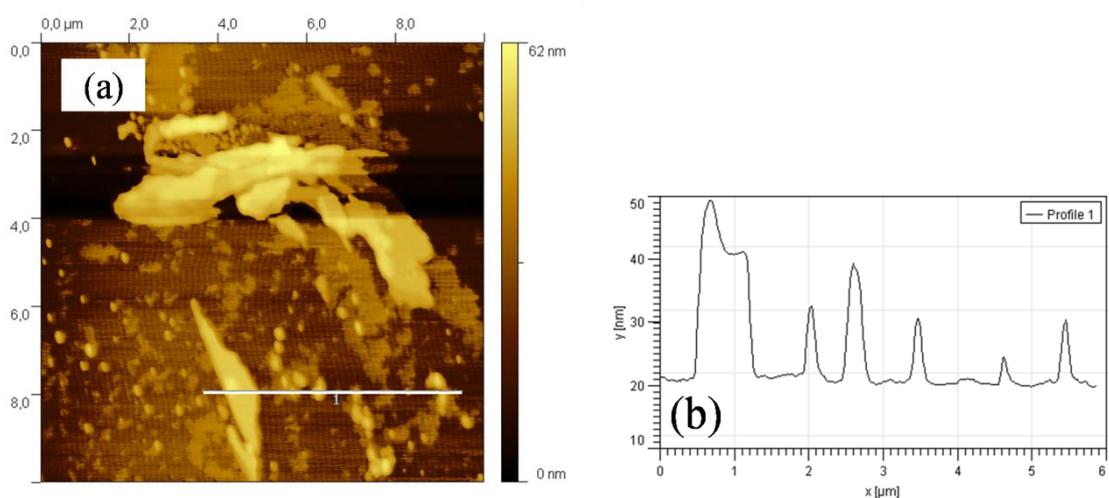


Abbildung 3.10: (a) AFM-Höhenbild von StT-C18, übertragen bei dem π -Wert von 26 mN/m in dem Bereich des Pseudoplateaus (gekennzeichnet mit **X** in Abbildung 3.4 (a)). (b) Höhenprofil entlang der Linie in (a).

Abbildung 3.11 zeigt das AFM-Höhenbild und ein entsprechendes Höhenprofil von PaT-C16, dessen Übertragung bei einem π -Wert von 20 mN/m und einem mmA -Wert von $18,3 \text{ \AA}^2$

(gekennzeichnet mit **X** in Abbildung 3.4 (b)) durchgeführt wurde. Es ist deutlich erkennbar, dass PaT-C16 kugelförmige Objekte mit Höhen von $\sim 1\text{-}2,7$ nm in dichter Verteilung ausbildet. Die Länge eines vollkommen gestreckten Moleküls von PaT-C16 beträgt etwa 2,4 nm.¹¹⁸ Die kugelförmigen Objekte ähneln den Keimen von StT-C18, erscheinen aber in einer höheren Anzahl im Vergleich zu dem AFM-Höhenbild in Abbildung 3.10 (a). Die Ursache liegt in der größeren Materialmenge, die für die Keimbildung von PaT-C16 vorhanden ist, da der Oberflächendruck 20 mN/m betrug. Es wird auch hier vermutet, dass es sich bei den hell erscheinenden Objekten um Keime handelt, die während oder nach dem Transferprozess entstanden sind. Damit wird eine Filmrelaxation beobachtet, die nach verlängerter Zeitdauer auch auf der Wasseroberfläche bei $\pi = 20$ mN/m stattfindet (vgl. Abbildung 3.6 (b)).

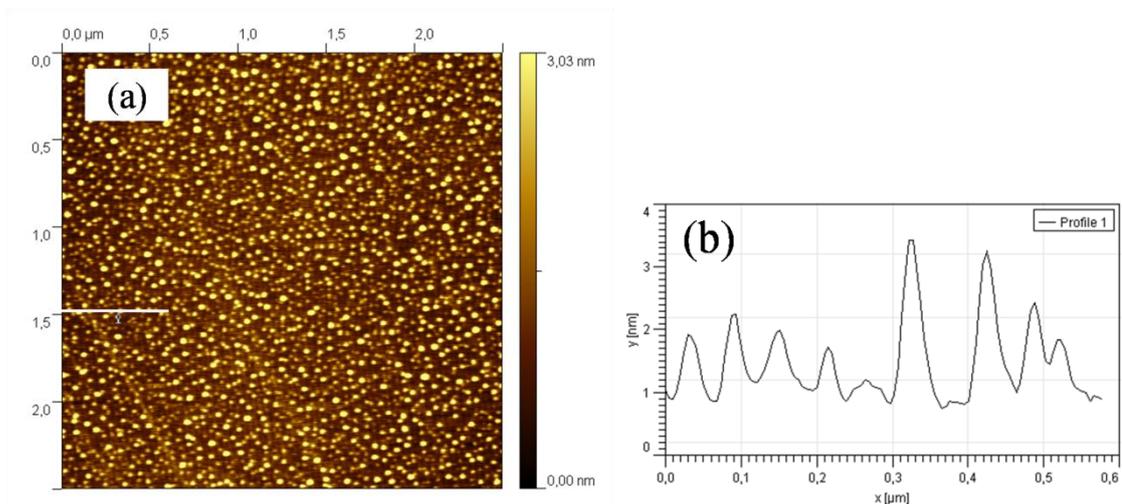


Abbildung 3.11: (a) AFM-Höhenbild von PaT-C16, übertragen bei einem π -Wert von 20 mN/m (gekennzeichnet mit **X** in Abbildung 3.4 (b)). (b) Höhenprofil entlang der Linie in (a).

Abbildung 3.12 (a) präsentiert das AFM-Höhenbild von PaT-C16, das bei einem π -Wert von 20 mN/m und einem mmA -Wert von $13,4 \text{ \AA}^2$ in dem Pseudoplateaubereich (gekennzeichnet mit **X** in Abbildung 3.4 (b)) übertragen wurde. Im Vergleich zu Abbildung 3.11 erscheint die Aufnahme diffuser. Die kugelförmigen Objekte sind weniger definiert ausgeprägt. Dieser LB-Film wurde bei einem mmA -Wert erzeugt, der geringer als der mmA -Wert bei dem Kollaps des Monofilms von PaT-C16 ($mmA_{MK} = 17,3 \text{ \AA}^2$) war. Deshalb kann angenommen werden, dass die Bildung von Keimen in der Dimension von Vielfachfilmen stattfinden. Das ist der Grund, warum dieser LB-Film von PaT-C16 in einem ungeordneteren Zustand erscheint als der LB-Film, der bei einem mmA -Wert hergestellt wurde, der größer als der mmA -Wert bei dem Kollaps des Monofilms war (vgl. Abbildung 3.11). Des Weiteren weisen die Keime in Abbildung 3.12 (a) größere Höhen auf, wie es das Höhenprofil in Abbildung 3.12 (b) zeigt.

Dies lässt sich mit der Tatsache begründen, dass den Keimen durch die Vielfachfilme mehr Material zur Verfügung steht als durch Monofilme.

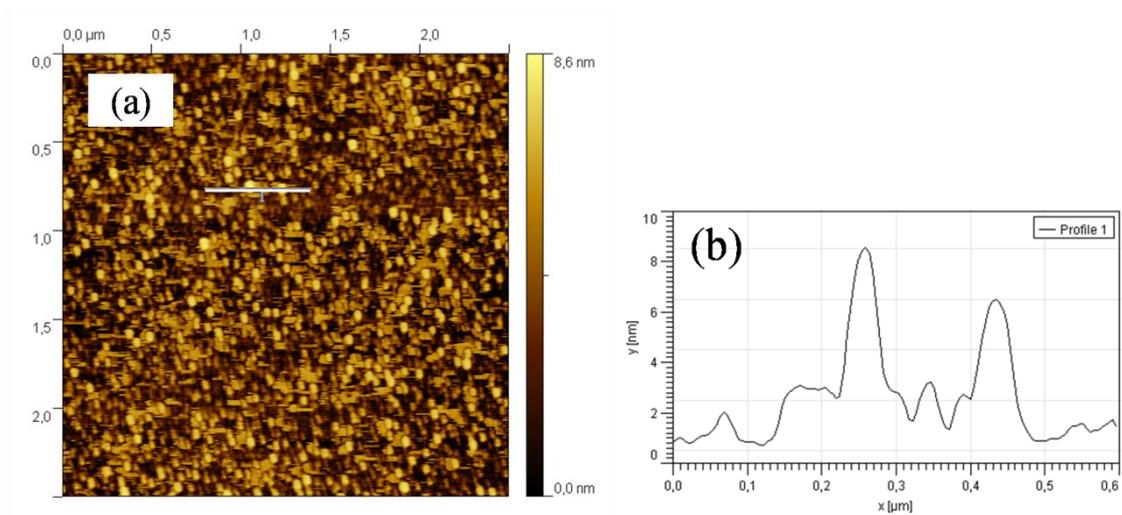


Abbildung 3.12: (a) AFM-Höhenbild von PaT-C16, übertragen bei einem π -Wert von 20 mN/m in dem Bereich des Pseudoplateaus (gekennzeichnet mit **X** in Abbildung 3.4 (b)). (b) Höhenprofil entlang der Linie in (a).

3.4 Zusammenfassung

Das dritte Kapitel der vorliegenden Arbeit umfasste zunächst die Synthese neuer ATs als amphiphile Stoffsysteme. Anschließend erfolgten Untersuchungen zur Oberflächenaktivität ausgewählter ATs mittels Langmuir-Filmen an der Luft-Wasser-Grenzfläche sowie mittels LB-Filmen, die bei verschiedenen Oberflächendrücken auf Silizium-Substrate übertragen wurden. Dies stellte den ersten Bericht zur Oberflächenaktivität hydrophobisierter Triazole dar. Da die Langmuir-Isothermen zeigten, dass die ATs oberflächenaktiv sind, wurde damit eine neue Gruppe amphiphiler Substanzen synthetisiert. Bei einer Länge der n-Alkylkette zwischen 14 und 18 Kohlenstoffatomen in den ATs bildeten sich stabile Monofilme aus, die aufgrund der Kompression auf der Wasseroberfläche bei Oberflächendrücken zwischen 20 mN/m und 36 mN/m zu Dreifachfilmen kollabierten. Danach ereignete sich bei weiterer Kompression der endgültige Kollaps bei π -Werten zwischen 59 mN/m und 67 mN/m. In Relaxationsversuchen wurde demonstriert, dass alle Langmuir-Monofilme eine inhärente Tendenz zur Kristallisation aufwiesen, die ein Grund für die festgestellte Irreversibilität der Langmuir-Isothermen sein könnte. Die Zunahme der Kristallisationsgeschwindigkeit bei ansteigendem Oberflächendruck (Relaxation) wurde in entsprechenden Experimenten bewiesen. Mit Hilfe des Keimbildungs-Wachstums-Kollisions-Modells von *Vollhardt et al.* konnten die experimentellen Relaxationsdaten beschrieben werden.¹⁶⁸⁻¹⁷¹ Die AFM-

Untersuchungen der LB-Filme der ATs zeigten, dass unterschiedliche Morphologien während oder nach der Übertragung der LB-Filme auf der Oberfläche der Silizium-Substrate ausgebildet wurden. Die Morphologien erstreckten sich von vereinzelt Keimen bis zu ausgeprägten Domänen von Vielfachfilmen.

Die durchgeführten Untersuchungen haben eine wichtige Bedeutung, da die Triazole in der modernen Polymersynthese vermehrt als Grundbaustein eingesetzt werden, wenn die *click*-Chemie zum Einsatz kommt. Gegenwärtig wird weitgehend ignoriert, dass mit dem Triazol-Block ein hydrophiles Objekt in die Polymerkette eingeführt wird. Diese Tatsache könnte aber für das Verhalten amphiphiler Polymere an der Luft-Wasser-Grenzfläche wichtig sein, insbesondere wenn die Molmassen der Polymere relativ klein sind, wie zum Beispiel bei telechelen Polymeren.

4 Entwicklung von oberflächenmodifizierten Stickstoff-Schwefel-Düngergranulaten

4.1 Einleitung

Ausgangspunkt für das industrielle Forschungsprojekt ist die industrielle Herstellungsweise eines Versuchsdüngers (Abbildung 4.1).²⁰⁰ Das Produkt ist ein N-S-Dünger (Stickstoff-Schwefel-Dünger), der in einer Wirbelschichtgranulation bei 135 °C bis 145 °C aus einer Schmelze von Harnstoff und Ammoniumsulfat, unter Zusatz eines Nitrifikationsinhibitors (NI 1), als Basisgranulat hergestellt wird. Danach erfolgt die Beschichtung der Granulate durch Besprühen mit einer Funktionalschicht. Dabei handelt es sich um eine wässrige Poly(vinylalkohol)lösung, die 1,2,4-Triazol als zweiten Nitrifikationsinhibitor (NI 2) enthält. Zur Hydrophobisierung wird am Ende ein Paraffinwachs als Bedeckungsschicht aufgebracht, die ein *caking* und eine erhöhte Wasseraufnahme der Granulate verhindern soll.

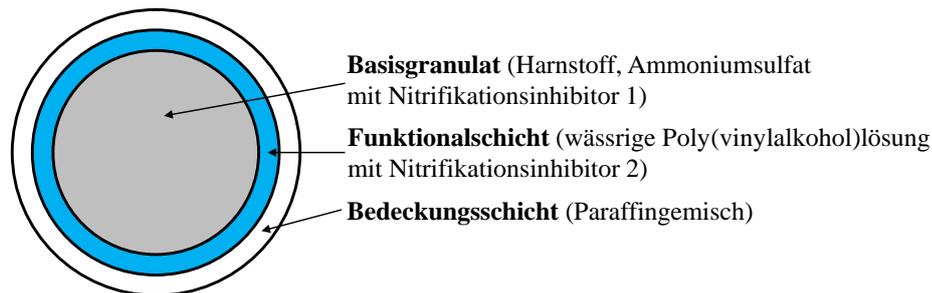


Abbildung 4.1: Schematische Struktur eines N-S-Versuchsdüngergranulats.

Ziel des Forschungsprojekts ist die Entwicklung eines modifizierten N-S-Düngers mit einer einzigen Deckschicht, so dass die Beschichtung in einem Schritt durchgeführt werden kann (Abbildung 4.2). Damit soll eine Zeitreduzierung erreicht werden, da die Aufbringung der wässrigen Poly(vinylalkohol)lösung und des Paraffinwachses bisher in zwei Stufen erfolgt.

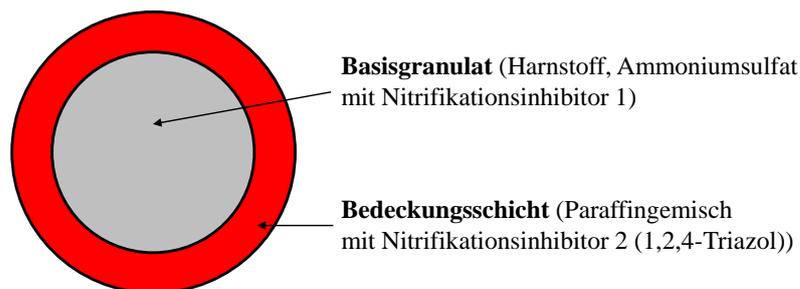


Abbildung 4.2: Schematische Struktur eines modifizierten N-S-Düngergranulats.

Die neue Deckschicht soll die beiden Funktionen von Funktional- und Bedeckungsschicht des Versuchsdüngers (Nitrifikationshemmung, Hydrophobisierung der Granulate) in sich vereinen und optimieren. Hierbei sind nur 1,2,4-Triazol und das Paraffinwachs zu verwenden, ohne die wässrige Poly(vinylalkohol)lösung als Träger für das 1,2,4-Triazol zu nutzen. Dadurch kann gegebenenfalls eine Reduzierung der Restfeuchte der Endprodukte erreicht werden. Die zwei Funktionen der neuen Deckschicht müssen auf der gesamten Oberfläche der Granulate in gleichmäßiger Form erfüllt sein. Deshalb ist es notwendig, vor der Beschichtung homogene Beschichtungsmischungen aus 1,2,4-Triazol und Paraffinwachs (inklusive eventueller Additive zur Homogenisierung der Substanzen) herzustellen. Das bedeutet, die Substanzen müssen in diesen Mischungen gleichmäßig verteilt vorliegen. Weiterhin muss die Deckschicht die Sublimationsinhibierung von 1,2,4-Triazol gewährleisten, da bei der offenen Lagerung von Granulaten, die nach dem gegenwärtigen Verfahren produziert werden, bereits nach 42 Tagen bei Raumtemperatur Sublimationsverluste für das 1,2,4-Triazol von bis zu 8 Ma.-% nachgewiesen sind.²⁰⁰

4.2 Experimenteller Teil

4.2.1 Materialien

Basisgranulat des Versuchsdüngers, 1,2,4-Triazol (T) und Paraffinwachs (P) wurden durch den Industriebetrieb zur Verfügung gestellt. Das sehr gut wasserlösliche 1,2,4-Triazol ($C_2H_3N_3$), das auch als 1H-1,2,4-Triazol oder Pyrrodiazol bezeichnet wird, gehört zur Stoffklasse der Heterocyclen (Abbildung 4.3). Bei Raumtemperatur hatte es die Form fester, weißer Schuppen. Der Schmelzbereich war mit 119-122 °C angegeben.

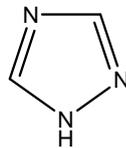


Abbildung 4.3: Strukturformel von 1,2,4-Triazol.

P stellte eine in Wasser unlösliche Mischung aus einem Kohlenwasserstoffgemisch und einem Triglycerid dar. Bei Raumtemperatur lag es in einer festen, wachsartigen Form vor. Der Erstarrungsbereich wurde vom Hersteller mit 35-45 °C angegeben. Die Dichte bei 20 °C betrug etwa 900 kg/m³.

Bei den 1-Acyl-1,2,4-triazolen (ATs) handelte es sich um die in Kapitel 3.2.1 synthetisierten Derivate des 1,2,4-Triazols.

Alle hier vorgestellten Substanzen wurden ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

4.2.2 Thermische Charakterisierung

Die thermische Charakterisierung wurde mittels TGA (*thermogravimetric analysis*) und DSC (*differential scanning calorimetry*) durchgeführt, um die Massenveränderung durch Aufheizen sowie Schmelz- (T_S) und Kristallisationstemperaturen (T_K) zu bestimmen.

Für die TGA-Untersuchungen kam das Gerät *TGA/STDA851^e* (Mettler-Toledo) zum Einsatz. Die Proben wurden in offenen Tiegel aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) bei unterschiedlichen Aufheizgeschwindigkeiten gemessen. Als Spülgas diente Stickstoff.

Bei der DSC-Analyse mit dem Gerät *DSC822^e* (Mettler-Toledo) wurden die Proben bei unterschiedlichen Aufheiz- beziehungsweise Abkühlgeschwindigkeiten in geschlossenen Tiegel aus Aluminium (Al) untersucht. Das Spülgas war Stickstoff.

4.2.3 Lichtmikroskopie

Zur Beurteilung der Homogenität wurden die Beschichtungsmischungen mittels des Lichtmikroskops *Axioplan 2* (Carl Zeiss Jena) betrachtet. Durch die an das Mikroskop gekoppelte Kamera *AxioCam MRc* (Carl Zeiss Jena) konnten Aufnahmen auf einem Computer visualisiert und abgespeichert werden. Bei der thermooptischen Analyse wurden die Beschichtungsmischungen in Abhängigkeit von der Temperatur lichtmikroskopisch untersucht. Dazu befanden sich die Mischungen auf dem Heiz- beziehungsweise Kühltisch *THMS 600* (Linkam Scientific Instruments), dessen Temperatur über den Temperaturregler *TP 94* (Linkam Scientific Instruments) in Verbindung mit dem Kühlsystem *LNP 94* (Linkam Scientific Instruments) gesteuert wurde.

Mit dem Lichtmikroskop war auch die Fluoreszenzmikroskopie im Auflichtverfahren durchführbar, wenn eine Quecksilberdampflampe als Lichtquelle und ein spezielles Objektiv mit optischen Filtern eingesetzt wurden. Damit war die Bestrahlung der Probe nur mit Licht einer mittleren Wellenlänge von 495 nm möglich.

4.2.4 Elektronenmikroskopie

Die Oberflächenmorphologie der Dünger wurde mittels ESEM (*environmental scanning electron microscopy*), einer speziellen Variante der Rasterelektronenmikroskopie, mit dem Gerät *XL-30 ESEM-FEG* (Philips) untersucht. Die Aufnahmen entstanden in verschiedenen Vergrößerungen im Vakuummodus bei Beschleunigungsspannungen zwischen 8 und 15 keV.

Das Elektronenmikroskop war zusätzlich mit einem EDX-Modul (*energy dispersive X-ray spectroscopy*) ausgestattet, womit Elementaranalysen hinsichtlich Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel durchgeführt wurden. Die Messungen fanden an Einzelpunkten sowie als spezielles *mapping* statt, bei dem festgelegte Oberflächenbereiche auf die genannten Elemente hin geprüft wurden. Neben der qualitativen Analyse der Messdaten war auch eine quantitative Auswertung mit Hilfe der im EDX-Modul implementierten Software möglich. Dabei wurden das Untergrundrauschen (Bremsstrahlung), ein Absorptionsfaktor sowie drei weitere Korrekturfaktoren berücksichtigt. Das Ergebnis war eine auf 100 % normierte, prozentuale Verteilung der Elemente je Messpunkt.

4.2.5 Weitwinkel-Röntgenstreuung

Die Weitwinkel-Röntgenuntersuchungen (WAXS - *wide angle X-ray scattering*) erfolgten mit dem Gerät *XRD 3000 PTS* (Seifert FPM) bei Raumtemperatur. Die Wellenlänge λ der $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Röntgenstrahlung betrug 0,154 nm.

4.2.6 Wasseraufnahmetest

Für die Untersuchung der hydrophobisierenden Wirkung der Deckschicht wurden die Dünger einem Wasseraufnahmetest unterzogen. Dazu erfolgte die Aufbewahrung der Granulate in Kristallisierschalen bei 25 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 80 % für 24 h im Klimaschrank *Excal* (Climats). Die prozentuale Wasseraufnahme der Granulate in Ma.-% wurde in verschiedenen Zeitabständen gemäß Gleichung (4.1) gravimetrisch bestimmt. Dazu wurde zunächst jeder Versuchsdünger zu je 30 g auf drei Kristallisierschalen aufgeteilt. In der Gleichung (4.1) bedeuteten m_v und m_n die Massen der Granulate vor und nach der Wasseraufnahme. Aus den drei Einzelmessungen wurde der Mittelwert bestimmt.

$$\text{Wasseraufnahme [Ma. -\%]} = 100 \frac{m_n - m_v}{m_v} \quad (4.1)$$

4.2.7 Bodenmodelltest

Die Ermittlung der nitrifikationshemmenden Wirkung von Nitrifikationsinhibitoren wurde extern in einem Bodenmodelltest durch den Industriebetrieb durchgeführt.²⁰¹ Für den Test wurden 100 g eines lufttrockenen Bodens auf 50 % seiner maximalen Wasserkapazität eingestellt. Anschließend wurden 21,5 mg Harnstoff (Menge entspricht 10 mg Stickstoff) als Dünger und eine definierte Wirkstoffmenge des zu prüfenden Nitrifikationsinhibitors unter möglichst homogener Verteilung zu dem Boden gegeben. Die Wirkstoffmenge des Inhibitors bezog sich auf die Stickstoffmenge des zugegebenen Harnstoffs und wurde als prozentualer Massenanteil gewählt (Ma.-% N-bezogen). Die Lagerung der präparierten Proben erfolgte unter standardisierten Bedingungen bei 20 °C im dunklen Klimaraum.

Nach der Zugabe des Harnstoffs und des Nitrifikationsinhibitors zu dem Boden bildeten sich zunächst Ammoniumionen aus dem Harnstoff. Die Konzentration der Ammoniumionen am Tag der Zugabe wurde gemessen und als maximal möglicher Wert (100 %) definiert. Im weiteren Zeitverlauf nahm diese Konzentration ab, da die Ammoniumionen zu Nitrationen nitrifiziert wurden. Die zeitabhängige Ermittlung der Umwandlung der Ammoniumionen zu Nitrationen im Vergleich zu dem Versuch mit Harnstoff ohne Nitrifikationsinhibitor ermöglichte die Bestimmung der Nitrifikationshemmung zum jeweiligen Tag. Die Anzahl der Tage, nach denen 50 % der Ammoniumionen umgewandelt worden waren, wurde als t_{50} -Wert definiert. Der t_{50} -Wert wurde parallel für den zu prüfenden Nitrifikationsinhibitor, ohne Nitrifikationsinhibitor sowie auch immer für 3-Methylpyrazol als Vergleichssubstanz bestimmt. Die Wirkstoffmenge von 3-Methylpyrazol betrug in jedem Bodenmodelltest 0,2 Ma.-% N-bezogen. Aus diesen Daten erfolgte gemäß Gleichung (4.2) die Berechnung des K -Werts durch die Division des t_{50} -Werts aus dem Bodenmodelltest mit Nitrifikationsinhibitor durch den t_{50} -Wert aus dem Bodenmodelltest mit der Vergleichssubstanz. Der K -Wert stellte eine von den biologischen Schwankungen der Bodenaktivität unabhängige Größe dar, da er auf die Wirkung der Vergleichssubstanz relativiert wurde. Somit diente der K -Wert dem Vergleich von Resultaten, die nicht aus einer Bodenmodelltest-Serie stammten.

$$K = \frac{t_{50, \text{Nitrifikationsinhibitor}}}{t_{50, \text{Vergleichssubstanz}}} \quad (4.2)$$

K -Werte um den Faktor 1 entsprachen einer nitrifikationshemmenden Wirkung des geprüften Nitrifikationsinhibitors ähnlich der Wirkung der Vergleichssubstanz. Höhere Werte deuteten

auf eine verbesserte Wirkung, kleinere Werte dagegen auf eine verminderte Wirkung hin. K -Werte von 0 bedeuteten, dass keine Nitrifikationshemmung vorhanden war.

4.3 Ergebnisse und Diskussion

4.3.1 Charakterisierung von 1,2,4-Triazol und Paraffinwachs

Die thermogravimetrische Analyse der zwei Reinsubstanzen mit einer konstanten Aufheizgeschwindigkeit von 10 K/min zeigt, dass T ab 105 °C an Masse zu verlieren beginnt (Abbildung 4.4). Bei weiterer Temperaturerhöhung verläuft die Gewichtsabnahme von T nahezu vollständig bis zu einem Restmassenanteil von etwa 3 Ma.-% bei 265 °C in einem einstufigen Prozess. Es wird angenommen, dass es sich bei dem Restmassenanteil um organische Reste im Probentiegel handelt. Dies ist möglich, da in den TGA-Untersuchungen nur Stickstoff als Spülgas verwendet wurde. Die Verflüchtigung dieser Reste erfolgt bei weiterer Temperaturerhöhung bis 500 °C vollständig. Im Vergleich zu T ist P thermisch stabiler, da die Gewichtsabnahme von P beim Aufheizvorgang erst bei einer höheren Temperatur von 180 °C einsetzt und zudem auch erst bei einer höheren Temperatur von 470 °C vollständig (Restmassenanteil < 1 Ma.-%) abgeschlossen ist. Dieser Prozess verläuft zweistufig. Dabei entspricht die zweite Stufe dem Massenverlust des in P enthaltenen Triglyceridanteils.

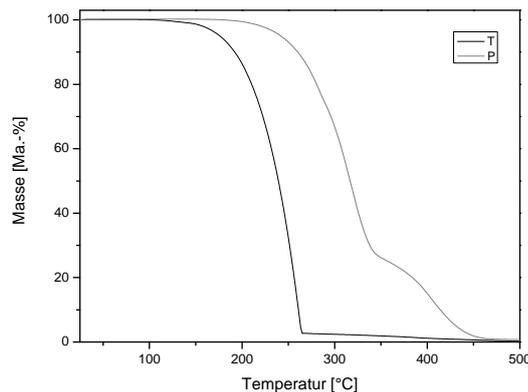


Abbildung 4.4: TGA (Aufheizgeschwindigkeit: 10 K/min, Spülgas: Stickstoff) von T und P.

Die DSC-Untersuchungen in Abbildung 4.5 bestätigen die Herstellerangaben für T und P. Für T werden enge Temperaturbereiche für das Schmelzen und die Kristallisation mit Peak-Maxima bei $T_S = 124$ °C und $T_K = 71$ °C festgestellt. Im Gegensatz dazu besitzt P breiter ausgeprägte Temperaturbereiche für das Schmelzen beziehungsweise die Kristallisation. Der

Schmelzbereich befindet sich zwischen -5 °C und 47 °C mit einem Peak-Maximum bei $T_S = 40\text{ °C}$. Die Abkühlkurve zeigt, dass sich die Kristallisation in einem von 43 °C bis -12 °C ausgedehnten Bereich mit einem Peak-Maximum bei $T_K = 38\text{ °C}$ vollzieht.

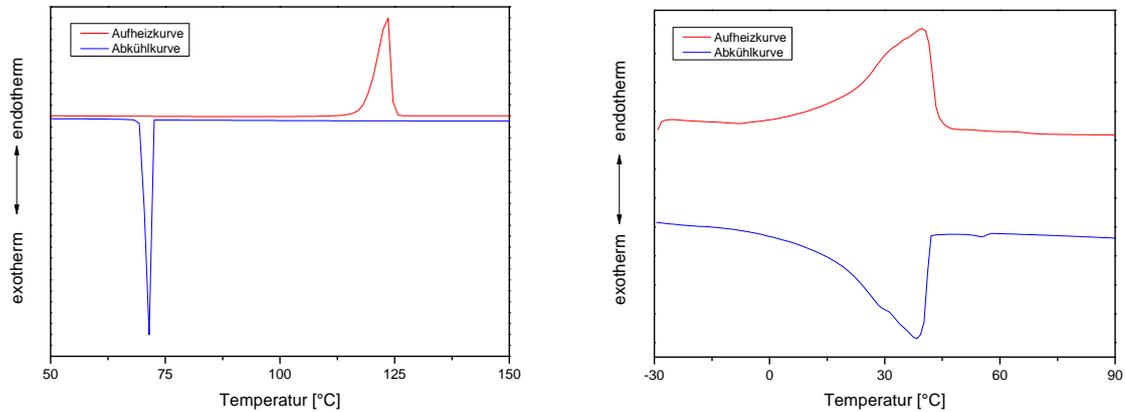


Abbildung 4.5: DSC (Aufheiz- beziehungsweise Abkühlgeschwindigkeit: 5 K/min, Spülgas: Stickstoff) von T (links) und P (rechts).

Die lichtmikroskopischen Untersuchungen von T und P decken sich mit den DSC-Resultaten. T kristallisiert schlagartig bei 73 °C in einer schuppen- beziehungsweise nadelförmigen Morphologie, die sich beim weiteren Abkühlen nicht weiter verändert (Abbildung 4.6 links). Die Erstarrung von P wird ab etwa 40 °C beobachtet. Es bildet sich eine verwobene und kompakte Struktur aus, die sich bei fortschreitender Temperaturverringerng optisch nicht weiter verändert (Abbildung 4.6 rechts).

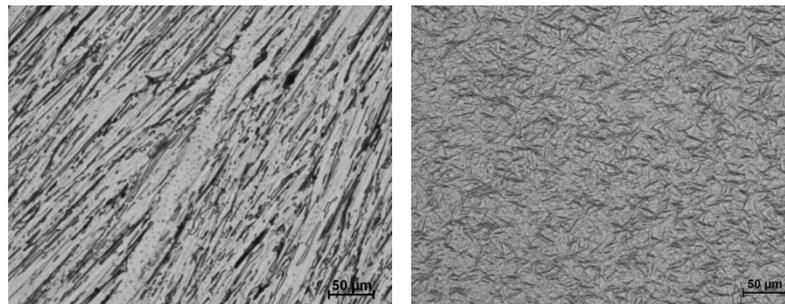


Abbildung 4.6: Lichtmikroskopische Aufnahmen von T bei 73 °C (links) und P bei 30 °C (rechts).

Abbildung 4.7 zeigt die Ergebnisse der WAXS-Untersuchungen von T und P. Aus der WAXS-Kurve von T mit zahlreichen Bragg-Peaks wird abgeleitet, dass die Substanz eine geordnete Kristallstruktur bildet.²⁰²⁻²⁰⁴ Eine detaillierte Auflistung der Bragg-Peaks befindet sich im Anhang B. Die WAXS-Messung von P zeigt zwei Bragg-Peaks bei $2,4\text{ °}$ und $4,6\text{ °}$ sowie einen *halo*-Bereich zwischen 11 ° und 28 ° mit zwei weiteren Bragg-Peaks bei $21,4\text{ °}$

und $23,6^\circ$. Der *halo*-Bereich, der einen amorphen Zustand kennzeichnet, stimmt mit der *halo*-Region von Polyethylen überein, in der auch zwei Bragg-Peaks an vergleichbaren Positionen wie bei P auftreten. Die Peaks in Polyethylen entsprechen den Kristallebenen (110) und (200).²⁰⁵⁻²⁰⁸

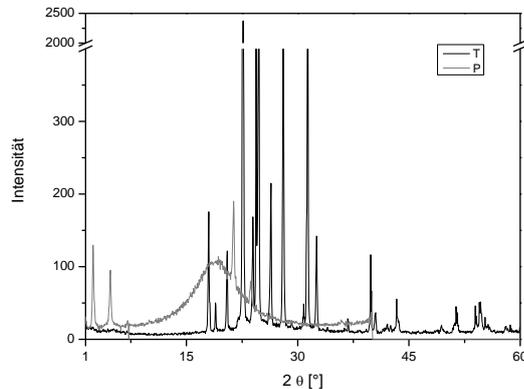


Abbildung 4.7: WAXS-Messungen von T und P.

4.3.2 Charakterisierung von Beschichtungsmischungen aus 1,2,4-Triazol und Paraffinwachs

Als erstes wird geprüft, ob sich homogene Beschichtungsmischungen nur aus T und P allein erzeugen lassen. Da die Substanzen bei Raumtemperatur im festen Aggregatzustand vorliegen und die Zugabe der Beschichtungsmischung zu den Düngergranulaten später in flüssiger Form erfolgt, finden die Mischungsversuche in der Schmelze statt. Dazu werden T und P in einem Becherglas auf einem Magnetrührer mit Heizung auf Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur von T ($T_S = 124^\circ\text{C}$) erhitzt und miteinander vermischt. Der Mischungsvorgang wird nach dem Schmelzen der Substanzen für maximal 1 min ausgeführt, um den Massenverlust von T durch eine eventuelle Verflüchtigung bei dieser Temperatur zu begrenzen. Ein Teil der T/P-Mischung wird anschließend für die thermooptische Analyse auf einen Objektträger gegeben und mit einem Deckglas abgedeckt.

Die thermooptische Analyse bestätigt den visuellen Eindruck einer Phasentrennung von T und P in der Schmelze. Abbildung 4.8 veranschaulicht an verschiedenen T/P-Mischungen, dass sich die Substanzen unabhängig von ihrem Mischungsverhältnis nicht homogen miteinander vermischen. Die Phasenseparation ist deutlich in Form von unterschiedlich großen Tröpfchen erkennbar, die ungleichmäßig in einer kontinuierlichen Phase verteilt sind. Der Grund hierfür liegt in der entgegengesetzten Polarität von T und P.

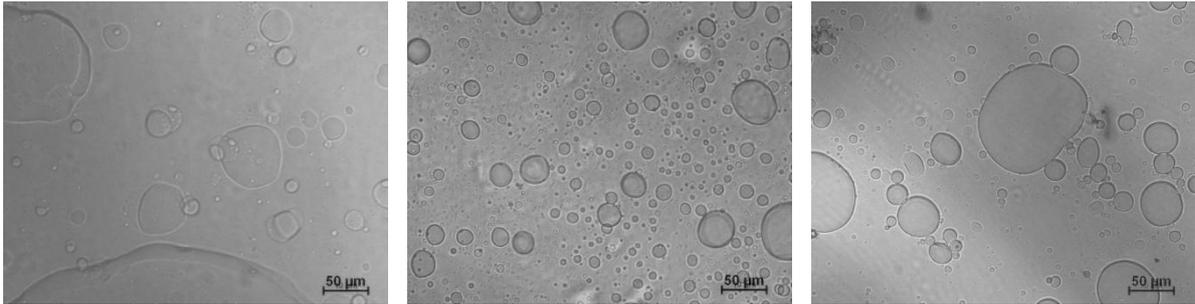


Abbildung 4.8: Lichtmikroskopische Aufnahmen von T/P-Mischungen in der Schmelze bei 125 °C mit 80 Ma.-% T (links), 50 Ma.-% T (Mitte) und 20 Ma.-% T (rechts).

Bei Abkühlung der T/P-Schmelzen bleibt die Phasentrennung in den Mischungen unverändert bestehen. T und P kristallisieren separat bei Temperaturen, die den Ergebnissen aus der DSC-Analyse entsprechen. Das linke Bild in Abbildung 4.9 zeigt am Beispiel einer T/P-Mischung mit 20 Ma.-% T, dass T bei 70 °C erstarrt ist, während P noch im flüssigen Aggregatzustand vorliegt. Erst ab 42 °C setzt die Kristallisation von P ein (Abbildung 4.9 Mitte und rechts).

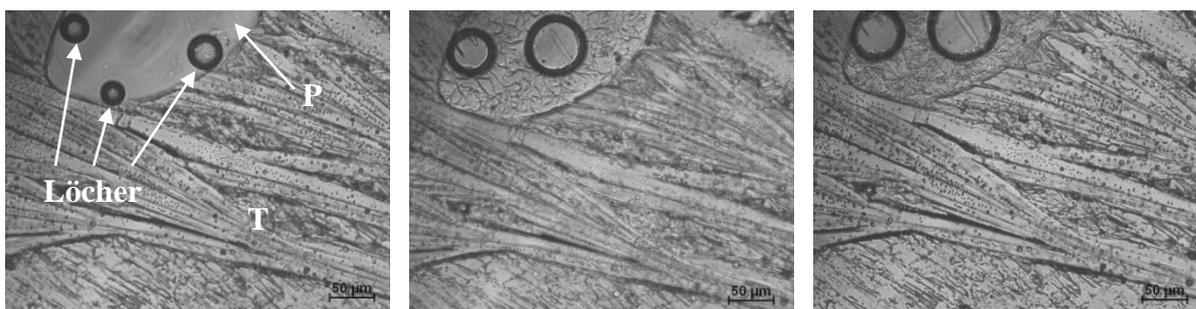


Abbildung 4.9: Lichtmikroskopische Aufnahmen einer T/P-Mischung mit 20 Ma.-% T während des Abkühlens bei 70 °C (links), 42 °C (Mitte), 32 °C (rechts).

Weiterhin ist in Abbildung 4.9 erkennbar, dass während des Abkühlprozesses runde Formen innerhalb von P auftreten, die sich mit abnehmender Temperatur vergrößern und partiell zusammenwachsen. Bei den runden Formen handelt es sich um Löcher. In der Literatur wird dieses Phänomen bei der Kristallisation von Polymeren in dünnen Filmen beobachtet und als *negative pressure effect* beschrieben.²⁰⁹⁻²¹³ Ausgangspunkt dafür sind Schmelzbereiche (*weak spots*), die während der Kristallisation von bereits kristallisierter Substanz eingeschlossen werden. Durch den fortschreitenden Kristallisationsvorgang ist die Schmelze versucht, aus den *weak spots* herauszufließen, das aufgrund des Einschlusses der Schmelzbereiche aber nicht möglich ist. Die Dichteunterschiede zwischen Schmelzbereichen und kristallisierter Substanz führen dazu, dass sich im Inneren der *weak spots* Unterdrücke bis zu kritischen Höchstwerten aufbauen. Bei Überschreitung dieser Werte ereignet sich die Kavitation, das heißt die Ausbildung von Löchern und Hohlräumen. Dadurch werden die Unterdrücke

abgebaut. Während der andauernden Kristallisation können sich die Löcher vergrößern oder miteinander zu größeren Hohlräumen verbinden.

Aus den obigen Mischungsversuchen wird deutlich, dass sich aus T und P allein keine homogenen Beschichtungsmischungen herstellen lassen. Somit wäre es bei einer Verwendung dieser Beschichtungsmischungen als Deckschicht nicht möglich, den Nitrifikationsinhibitor und das Hydrophobisierungsmittel gleichmäßig auf der Oberfläche der Düngergranulate zu verteilen, um die Funktionen der Deckschicht (Nitrifikationshemmung, Hydrophobisierung der Granulate) erfüllen zu können. Folglich sind reine T/P-Mischungen für die Beschichtung der Granulate ungeeignet. Des Weiteren stellt die Ausbildung von Löchern, die während der Abkühlphase nach der Beschichtung der Granulate innerhalb der Deckschicht entstehen können (*negative pressure effect*), einen weiteren Nachteil dar. Durch die Löcher wird die Deckschicht gestört, so dass eine erhöhte Wasseraufnahme der Düngergranulate erfolgt. Dies ermöglicht ein schnelles Auflösen der Granulate, das jedoch nicht erwünscht ist.

4.3.3 Charakterisierung von 1-Acyl-1,2,4-triazolen hinsichtlich ihrer Verwendung zur Substitution von 1,2,4-Triazol

In diesem Kapitel erfolgt die umfassende Charakterisierung der ATs, da eine Substitution von T als Nitrifikationsinhibitor durch die ATs sinnvoll scheint. Die Synthese der ATs über die Acylierung von T mit Carbonsäurechloriden unterschiedlicher n-Alkylkettenlänge (C2-C18) wurde in Kapitel 3.2.1 bereits diskutiert. Aufgrund der hydrophoben n-Alkylkette, die in den ATs kovalent über eine amidartige Bindung an T gebunden ist, wird angenommen, dass die ATs in dem hydrophoben P löslich sind und mit P homogene Mischungen bilden. Die Löslichkeit der ATs sollte sich mit zunehmender Länge der n-Alkylkette verbessern.

4.3.3.1 Thermische Analyse

Abbildung 4.10 präsentiert die Ergebnisse zur thermogravimetrischen Analyse verschiedener ATs bei einer konstanten Aufheizgeschwindigkeit von 10 K/min. In der linken Graphik sind die einzelnen TGA-Messkurven dargestellt. Die rechte Graphik zeigt die aus diesen Messkurven ermittelte Anfangstemperatur des Massenverlusts (T_{Onset}) als Funktion der n-Alkylkettenlänge der ATs. In dieser Arbeit sind die Temperaturen T_{Onset} , die bei einem Restmassenanteil von 95 Ma.-% in den TGA-Messkurven bestimmt werden, als Beginn für die Gewichtsabnahme von Substanzen definiert. Aus den TGA-Messkurven geht hervor, dass der Massenverlust beim Aufheizen bei den untersuchten ATs bis zu einem Restmassenanteil

in einem einstufigen Prozess verläuft. Die Restmassenanteile, die wie bei T als organische Reste im Probeniegel angenommen werden (vgl. Abbildung 4.4), erhöhen sich mit ansteigender n-Alkylkettenlänge der ATs und verflüchtigen sich bei der weiteren Temperaturerhöhung bis 500 °C nahezu vollständig. In der Graphik zu den Temperaturen T_{Onset} wird deutlich, dass die Gewichtsabnahme bei den ATs mit zunehmender n-Alkylkette tendenziell bei höheren Temperaturen einsetzt. Das bedeutet eine Erhöhung der thermischen Stabilität der ATs mit länger werdender n-Alkylkette beim Aufheizen mit einer konstanten Aufheizgeschwindigkeit. Im Vergleich zu T ($T_{\text{Onset}} = 175$ °C) sind MyT-C14, PaT-C16 und StT-C18 thermisch stabiler, die anderen ATs verlieren schneller an Masse. Im Hinblick auf P ($T_{\text{Onset}} = 242$ °C) sind die untersuchten ATs thermisch weniger stabil.

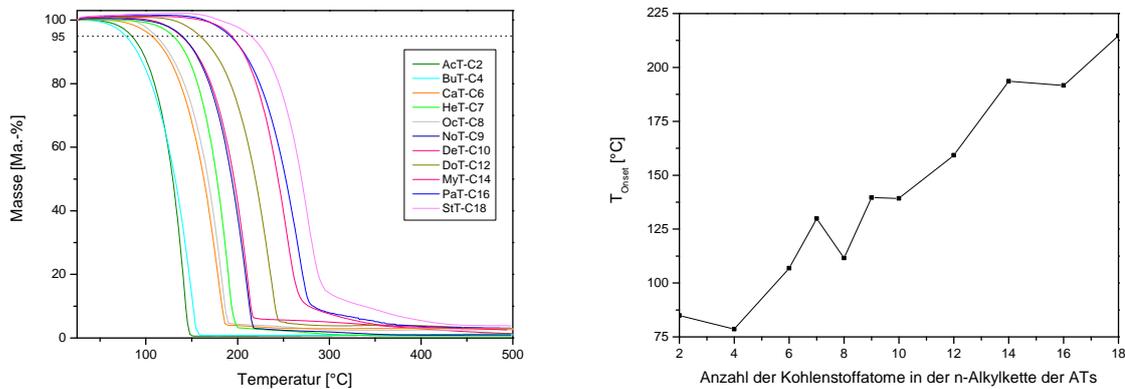


Abbildung 4.10: TGA (Aufheizgeschwindigkeit: 10 K/min, Spülgas: Stickstoff) verschiedener ATs (links) und daraus abgeleitete T_{Onset} für die ATs als Funktion der n-Alkylkettenlänge der ATs (rechts).

Aufgrund der bekannten Massenverluste von T, die während des Herstellungsprozesses des N-S-Versuchsdüngers bei 135 °C bis 145 °C sowie bei Lagerung dieses Düngers bei RT auftreten,²⁰⁰ werden ausgewählte ATs im Vergleich zu T hinsichtlich ihres Massenverlusts noch mittels isothermer TGA bei 135 °C und bei RT untersucht. Im Unterschied zu den TGA-Messungen, bei denen bei einem konstanten Aufheizen die T_{Onset} als Anfangstemperatur des Massenverlusts der ATs bestimmt wurden, werden hier Zeitangaben ermittelt, wie lange die ATs bei einer konstanten Temperatur thermisch stabil sind beziehungsweise ab wann eine Gewichtsabnahme bei den ATs einsetzt. Die isotherme TGA bei RT erfolgt nicht mit dem in Kapitel 4.2.2 beschriebenen TGA-Gerät, sondern wird in einem manuellen Verfahren unter Umgebungsbedingungen, das heißt ohne ein spezielles Spülgas, realisiert. Der Grund ist, dass diese Messungen über einen deutlich längeren Zeitraum durchgeführt werden müssen, um aussagekräftige Ergebnisse zu erzielen. Die Messkurven der isothermen TGA in Abbildung

4.11 zeigen, dass die Gewichtsabnahme der ATs mit zunehmender n-Alkylkettenlänge bei beiden Temperaturen langsamer abläuft. Im Vergleich zu reinem T verlieren die ATs deutlich langsamer an Masse, wenn die n-Alkylkette aus mindestens 10 Kohlenstoffatomen besteht. Das bedeutet eine Verbesserung der thermischen Stabilität dieser ATs gegenüber T bei der isothermen TGA. Ein schnellerer Massenverlust als bei reinem T ergibt sich für die ATs bei einer kürzeren n-Alkylkettenlänge als 10 Kohlenstoffatomen.

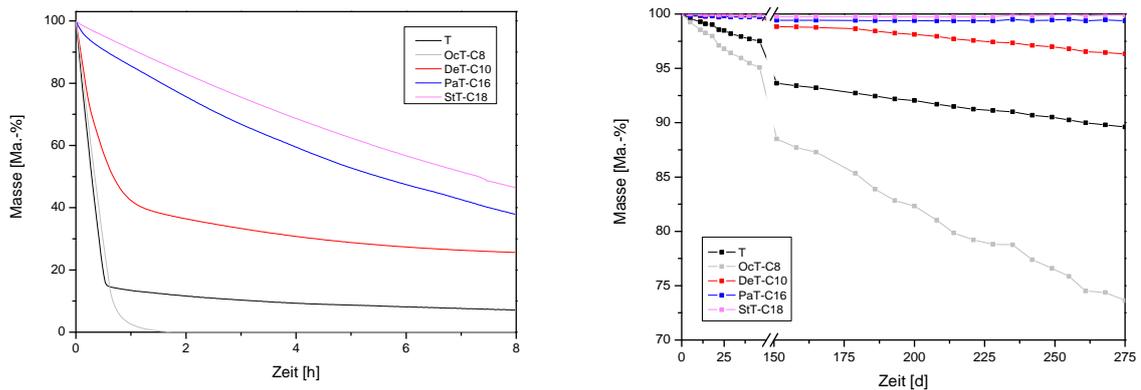


Abbildung 4.11: Isotherme TGA von T und verschiedenen ATs bei 135 °C mit Stickstoff als Spülgas (links) und bei RT unter Umgebungsbedingungen ohne ein spezielles Spülgas (rechts).

Zusammenfassend zu den zwei verschiedenen TGA-Verfahren der ATs kann festgestellt werden, dass die ATs thermisch stabiler als reines T sind, wenn die n-Alkylkette in den Molekülen eine bestimmte Länge aufweist. Diese Länge beträgt 14 Kohlenstoffatome bei der TGA mit konstanter Aufheizgeschwindigkeit und 10 Kohlenstoffatome bei der isothermen TGA. Aufgrund dieser Mindestlängen wird gewährleistet, dass die Gewichtsabnahme deutlich langsamer als bei T verläuft. Der Effekt erhöht sich mit zunehmender n-Alkylkettenlänge in den ATs. Die Substitution von T durch entsprechende ATs (MyT-C14, PaT-C16, StT-C18) erfüllt somit die Anforderung an die Deckschicht des modifizierten N-S-Düngers im Hinblick auf die geforderte Sublimationsinhibierung von T, da die thermische Stabilität dieser ATs höher als die von reinem T ist. Dabei ist anzumerken, dass sich die thermische Stabilität der ATs in dieser Arbeit nur darauf bezieht, ob der Massenverlust der ATs im Vergleich zu reinem T bei einer höheren Temperatur T_{Onset} (TGA mit konstanter Aufheizgeschwindigkeit) beziehungsweise zu einem späteren Zeitpunkt (isotherme TGA) auftritt. Die Ursachen für die Massenverluste (zum Beispiel Sublimation, Massenverlust durch Zerfall oder durch Reaktion) werden in diesen TGA-Versuchen nicht näher betrachtet.

Bei der DSC-Analyse der ATs ergeben sich enge Temperaturbereiche für das Schmelzen und die Kristallisation mit deutlichen Peak-Maxima als T_S und T_K . Diese sind in Abbildung 4.12 als Funktion der n-Alkylkettenlänge der ATs dargestellt. Darin wird deutlich, dass T_S und T_K der ATs ausgehend von AcT-C2 mit länger werdender n-Alkylkette zunächst auf minimale Werte bei BuT-C4 abfallen, ehe sie wieder ansteigen. Ein kontinuierlicher Anstieg von T_S und T_K mit zunehmender n-Alkylkettenlänge zeigt sich für die ATs ab NoT-C9. Ähnliche Beobachtungen werden von *Staab*¹⁸⁶ in seinen Untersuchungen der Schmelzpunkte von N-Acyl-imidazolen beschrieben. Ausgehend von N-Acetyl-imidazol fällt der Schmelzpunkt mit ansteigender n-Alkylkettenlänge ab und erreicht bei N-n-Butyryl- und N-n-Valeryl-imidazol ein Minimum, bevor er bei einer Verlängerung des Acylrests wieder ansteigt. Das Verhalten wird mit in den Substanzen vorherrschenden Gitterkräften erklärt, die von elektrostatischen Wechselwirkungskräften und sterischen Anordnungen beeinflusst werden. Für die Moleküle mit kurzer n-Alkylkette wird angenommen, dass die Gitterfestigkeit vorwiegend durch die elektrostatischen Wechselwirkungskräfte zwischen den einzelnen Molekülen bestimmt wird. Bei zunehmender n-Alkylkettenlänge erfolgt eine Abschwächung des elektrostatischen Anteils an den Gitterkräften, da die elektrostatisch günstigste Anordnung der Moleküle aufgrund der veränderten sterischen Anordnung (längere und flexiblere n-Alkylkette im Molekül) gestört wird. Dadurch können die Moleküle weniger dicht gepackt werden, und folglich sinken die Schmelzpunkte anfangs. Bei dem weiteren Anstieg der n-Alkylkettenlänge wird dann eine parallele Aneinanderlagerung der n-Alkylketten möglich. Das bedeutet, die Moleküle können dichter gepackt werden und demzufolge steigen die Schmelzpunkte an.¹⁸⁶ Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit der N-Acyl-imidazole zu den ATs wird diese Erklärung für das Verhalten der Schmelzpunkte der N-Acyl-imidazole in Abhängigkeit der n-Alkylkettenlänge ebenfalls für das Verhalten der Schmelz- und Kristallisationspunkte der ATs angenommen.

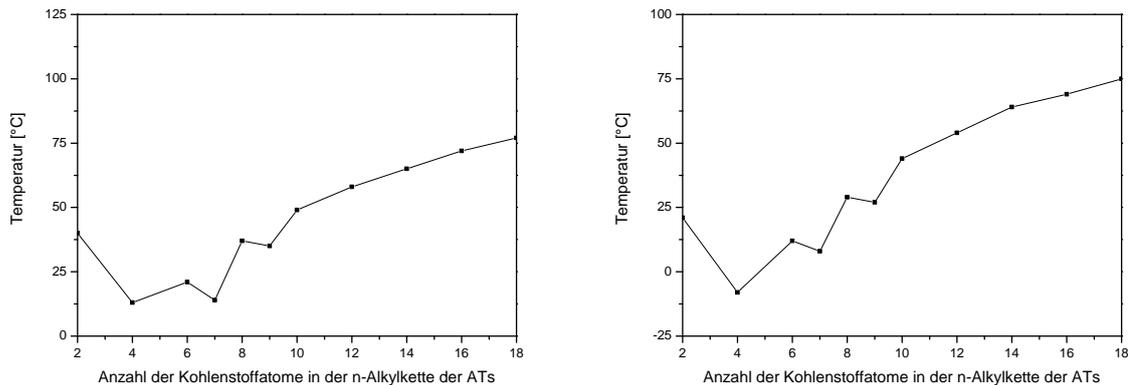


Abbildung 4.12: Schmelzpeak-Maxima als T_S (links) und Kristallisationspeak-Maxima als T_K (rechts) verschiedener ATs als Funktion der n-Alkylkettenlänge der ATs, ermittelt aus DSC-Analyse (Aufheiz- beziehungsweise Abkühlgeschwindigkeit: 2 K/min, Spülgas: Stickstoff).

Im Vergleich von T_S und T_K der untersuchten ATs zu den DSC-Resultaten von reinem T ($T_S = 124$ °C und $T_K = 71$ °C, vgl. Kapitel 4.3.1) sind die Werte in der Regel kleiner. Ausnahmen stellen die zu T ähnlichen T_K -Werte von PaT-C16 und StT-C18 dar. Literaturdaten für die T_S -Werte von 37-42 °C für AcT-C2 und 71,5-75 °C für StT-C18 stimmen gut mit den eigenen Messungen überein.^{184,185,192} Bezüglich der DSC-Resultate von P ($T_S = 40$ °C und $T_K = 38$ °C, vgl. Kapitel 4.3.1) werden für AcT-C2 und OcT-C8 ähnliche T_S - und T_K -Werte festgestellt. Für BuT-C4, CaT-C6 und HeT-C7 sind diese Werte geringer, für DeT-C10, DoT-C12, MyT-C14, PaT-C16 und StT-C18 größer als für P.

4.3.3.2 Morphologie

Die thermooptische Analyse der ATs bestätigt die in der DSC-Analyse bestimmten Schmelz- beziehungsweise Kristallisationstemperaturen. Weiterhin wird deutlich, dass alle ATs eine stäbchen-, nadel- oder blättchenartige Morphologie in kristalliner Form besitzen, die ähnlich T ist. Als Beispiele hierfür sind AcT-C2, CaT-C6 und PaT-C16 in Abbildung 4.13 dargestellt.

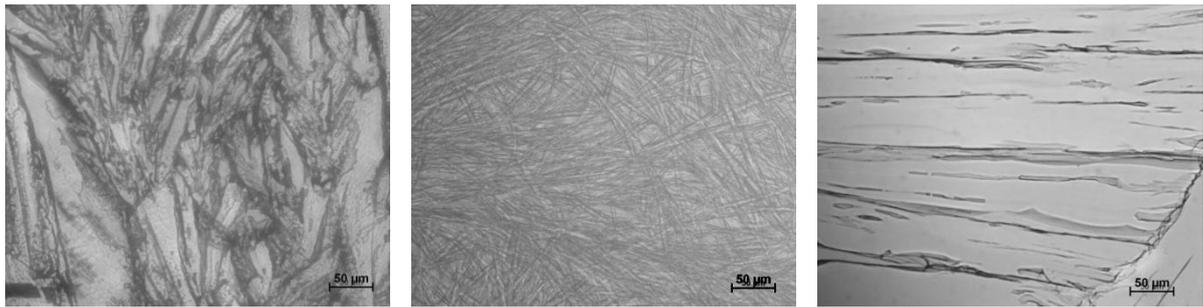


Abbildung 4.13: Lichtmikroskopische Aufnahmen von AcT-C2 (links), CaT-C6 (Mitte) und PaT-C16 (rechts) bei Raumtemperatur.

4.3.3.3 Weitwinkel-Röntgenuntersuchungen

Mit der in dieser Arbeit genutzten Röntgenapparatur sind WAXS-Messungen grundsätzlich nur für ATs durchführbar, die bei Raumtemperatur in festem Aggregatzustand vorliegen (vgl. Kapitel 4.3.3.1). Die WAXS-Aufnahmen in Abbildung 4.14 zeigen die Resultate für AcT-C2, OcT-C8 und DeT-C10 (links) sowie für DoT-C12, PaT-C16 und StT-C18 (rechts). Auf die Durchführung der WAXS-Untersuchungen von NoT-C9 und MyT-C14 wird verzichtet.

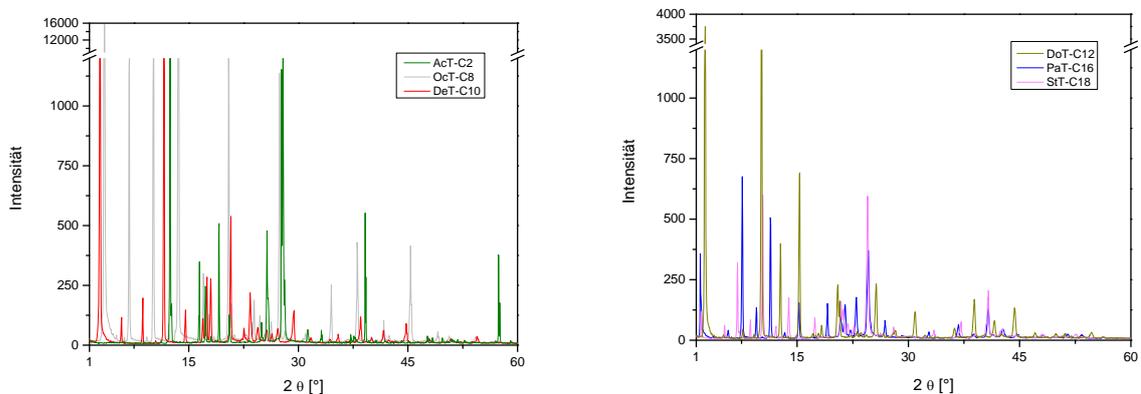


Abbildung 4.14: WAXS-Messungen von AcT-C2, OcT-C8, DeT-C10 (links) und DoT-C12, PaT-C16, StT-C18 (rechts).

Da in den beiden WAXS-Diagrammen für alle ATs Bragg-Peaks erkennbar sind, besitzen diese Substanzen eindeutig eine kristalline Struktur. Eine detaillierte Auflistung aller Bragg-Peaks enthält Anhang B. Der Vergleich der Ergebnisse der ATs untereinander sowie bezüglich T (vgl. Kapitel 4.3.1) zeigt, dass gemeinsame Signale nur bei vereinzelter Substanzen auftreten. Es existieren keine Bragg-Peaks, die in allen ATs gleichermaßen vorhanden sind. Dadurch gestaltet sich eine umfassende Strukturaufklärung als schwierig. Es wird geschlussfolgert, dass die ATs und T unterschiedliche Kristallstrukturen besitzen.

4.3.3.4 Nitrifikationshemmende Wirkung

Tabelle 4.1 zeigt für T und verschiedene ATs die nitrifikationshemmenden Wirkungen als Ergebnis der Bodenmodelltests in Form von berechneten *K*-Werten in Abhängigkeit der zu dem Boden gegebenen Wirkstoffmengen dieser Substanzen (vgl. Kapitel 4.2.7). In der Spalte ‚T-Anteil [Mol.-%]‘ ist der prozentuale Anteil der Molmasse von T an der Molmasse des gesamten Moleküls angegeben. Mit zunehmender n-Alkylkettenlänge in den ATs sinkt dieser T-Anteil, da die Molmasse des gesamten Moleküls mit länger werdender n-Alkylkette größer wird. Die verschiedenen Wirkstoffmengen beziehen sich als prozentuale Massenanteile auf die Stickstoffmenge des zu dem Boden gegebenen Harnstoffs. In der Spalte ‚0,5 T-äquivalent‘ bezeichnen die Wirkstoffmengen der ATs erhöhte Mengen, so dass diese den gleichen T-Gehalt wie bei einer Wirkstoffmenge von 0,5 Ma.-% N-bezogen von reinem T aufweisen. Die Auswahl einer Menge, die zu 0,5 Ma.-% N-bezogen von reinem T äquivalent ist, erfolgt hier nur beispielhaft.

Tabelle 4.1: Nitrifikationshemmende Wirkungen (*K*-Werte) von T und verschiedenen ATs in Abhängigkeit verschiedener Wirkstoffmengen dieser Substanzen. Die *K*-Werte wurden mittels der Gleichung (4.2) aus den im Bodenmodelltest bestimmten t_{50} -Werten berechnet, wobei 3-Methylpyrazol mit einer Wirkstoffmenge von 0,2 Ma.-% N-bezogen als Vergleichssubstanz diente (vgl. Kapitel 4.2.7). Die Wirkstoffmengen bezogen sich als prozentualer Massenanteil auf die Stickstoffmenge des zu dem Boden gegebenen Harnstoffs. In der Spalte ‚0,5 T-äquivalent‘ waren die Wirkstoffmengen der ATs erhöht, so dass diese Mengen den gleichen T-Gehalt wie bei einer Wirkstoffmenge von 0,5 Ma.-% N-bezogen von reinem T aufwiesen.

| Nitrifikationsinhibitor | T-Anteil [Mol.-%] | <i>K</i> -Werte bei verschiedenen Wirkstoffmengen [Ma.-% N-bezogen] | | | | |
|-------------------------|-------------------|--|------|------|------|------------------|
| | | 0,2 | 0,5 | 1 | 2 | 0,5 T-äquivalent |
| T | 100,0 | 0,51 | 0,91 | 1,32 | - | - |
| AcT-C2 | 61,3 | 0,37 | 0,63 | 1,05 | 1,33 | 0,92 |
| BuT-C4 | 48,9 | 0,35 | 0,54 | 0,88 | 1,25 | 0,92 |
| CaT-C6 | 40,7 | 0,23 | 0,43 | 0,82 | 1,35 | 1,02 |
| HeT-C7 | 37,6 | 0,22 | 0,41 | 0,75 | 1,30 | 0,99 |
| OcT-C8 | 34,9 | 0,26 | 0,45 | 0,71 | 1,19 | 0,93 |
| NoT-C9 | 32,5 | 0,23 | 0,40 | 0,76 | 1,28 | 1,08 |
| DeT-C10 | 30,5 | 0,25 | 0,43 | 0,67 | 1,09 | 0,91 |
| DoT-C12 | 27,1 | - | 0,40 | 0,62 | 0,99 | 0,99 |
| PaT-C16 | 22,1 | - | 0,24 | 0,44 | 0,72 | 0,87 |
| StT-C18 | 20,3 | - | - | - | 0,42 | 0,63 |

Durch die graphische Darstellung der K -Werte als Funktion der Wirkstoffmenge ergeben sich für T und die ATs Dosis-Wirkungs-Kurven, die in Abbildung 4.15 präsentiert werden.

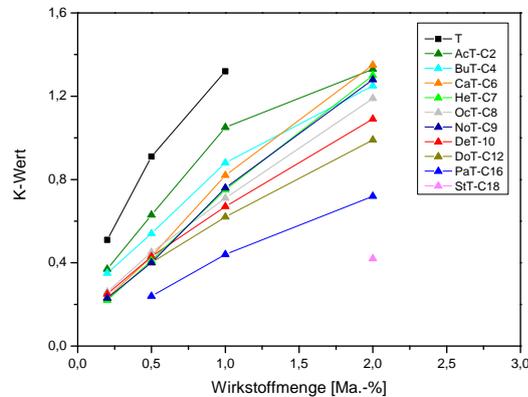


Abbildung 4.15: Dosis-Wirkungs-Kurven von T und verschiedenen ATs in Abhängigkeit verschiedener Wirkstoffmengen dieser Substanzen. Die Bedeutung der K -Werte und Wirkstoffmengen ist in Tabelle 4.1 erläutert.

Die mit Hilfe des Bodenmodelltests ermittelten Ergebnisse in Tabelle 4.1 beziehungsweise Abbildung 4.15 bestätigen für alle untersuchten ATs eine nitrifikationshemmende Wirkung, da sich stets K -Werte größer als 0 ergeben. Höhere Wirkungen werden erwartungsgemäß mit ansteigender Wirkstoffmenge erzielt. Bei dem Vergleich der K -Werte von T und ATs mit der Vergleichssubstanz 3-Methylpyrazol (K -Wert = 1 bei einer Wirkstoffmenge von 0,2 Ma.-% N-bezogen) werden kleinere Werte festgestellt, die somit geringere Nitrifikationshemmungen von T und ATs anzeigen. Die Betrachtung gleicher Wirkstoffmengen von T und ATs zeigt, dass die ATs im Vergleich zu T verminderte Nitrifikationshemmungen haben. Dies wird mit zunehmender n-Alkylkettenlänge in den ATs deutlicher. Der Grund ist der mit ansteigender n-Alkylkettenlänge sinkende T-Gehalt in den ATs, von dem die Nitrifikationshemmung bewirkt wird. Die nitrifikationshemmende Wirkung der untersuchten ATs entspricht somit sehr gut ihrem jeweiligen T-Anteil. Demzufolge haben die ATs eine annähernd gleiche Wirkung wie reines T, wenn die Wirkstoffmenge der ATs so erhöht wird, dass sie den gleichen T-Gehalt wie die Wirkstoffmenge von dem zugegebenen, reinen T aufweist. Dies zeigt beispielhaft die Spalte ‚0,5 T-äquivalent‘ in Tabelle 4.1. Die Wirkstoffmengen der ATs haben hier einen T-Gehalt, der äquivalent zu dem T-Gehalt bei einer Wirkstoffmenge von 0,5 Ma.-% N-bezogen von reinem T ist. Aus den Ergebnissen wird deutlich, dass die ATs von AcT-C2 bis PaT-C16 eine ähnliche nitrifikationshemmende Wirkung, das heißt ähnliche K -Werte, wie reines T bei einer Wirkstoffmenge von 0,5 Ma.-% N-bezogen (K -Wert = 0,91) besitzen. Die Nutzung

äquivalenter Mengen ist jedoch nicht uneingeschränkt möglich, da der K -Wert bei einer n -Alkylkettenlänge ab 18 Kohlenstoffatomen (K -Wert = 0,63 für StT-C18) zu stark abfällt.

In Tabelle 4.2 sind die nitrifikationshemmenden Wirkungen für die Kombinationen aus NI 1 und ATs dargestellt. Die Untersuchung dieser Kombinationen erfolgt, da NI 1 bereits in dem N-S-Basisgranulat vorhanden ist (vgl. Abbildung 4.1). Das Verhältnis NI 1 zu ATs beträgt in den Kombinationen 10 zu 1 Massenanteile, da hierfür eine ähnlich gute Wirkung hinsichtlich einer synergetischen Nitrifikationshemmung angenommen wird, wie es für die Kombination aus NI 1 und T bekannt ist.²⁰⁰ Die ermittelten K -Werte gelten für die Kombinationen aus NI 1 und ATs mit erhöhten Wirkstoffmengen. Das bedeutet, die Mengen der ATs weisen den gleichen T-Gehalt wie bei einer Wirkstoffmenge von 2 Ma.-% N-bezogen von reinem T in einer Kombination aus NI 1 und T auf.

Tabelle 4.2: Nitrifikationshemmende Wirkungen (K -Werte) der Kombinationen aus NI 1 und ATs mit Massenanteilen von 10 zu 1. Die K -Werte wurden mittels der Gleichung (4.2) aus den im Bodenmodelltest bestimmten t_{50} -Werten berechnet, wobei 3-Methylpyrazol mit einer Wirkstoffmenge von 0,2 Ma.-% N-bezogen als Vergleichssubstanz diente (vgl. Kapitel 4.2.7). In den Kombinationen aus NI 1 und ATs waren die Wirkstoffmengen der ATs erhöht, so dass diese Mengen den gleichen T-Gehalt wie bei einer Wirkstoffmenge von 2 Ma.-% N-bezogen von reinem T in einer Kombination aus NI 1 und T aufwiesen.

| Kombination aus NI 1 und ATs mit Massenanteilen von 10 zu 1 | K -Werte bei einer Wirkstoffmenge von 2 Ma.-% N-bezogen T-äquivalent |
|--|---|
| AcT-C2 | 0,90 |
| BuT-C4 | 0,88 |
| CaT-C6 | 0,88 |
| OcT-C8 | 0,91 |
| DeT-C10 | 0,92 |
| DoT-C12 | 0,88 |
| PaT-C16 | 0,87 |
| StT-C18 | 0,84 |

Aus den K -Werten in Tabelle 4.2 ist ersichtlich, dass die ATs in Kombination mit dem NI 1 eine in etwa vergleichbare nitrifikationshemmende Wirkung wie eine Kombination aus NI 1 und T (K -Wert = 0,92) besitzen, wenn die ATs in einer T-äquivalenten Menge eingesetzt werden. In Analogie zu den Ergebnissen bei der Untersuchung der Einzelsubstanzen wird festgestellt, dass die Wirkung mit zunehmender n -Alkylkette in den ATs allmählich nachlässt. Daher erscheint die Nutzung äquivalenter Mengen der ATs nur bis zu der hier untersuchten n -

Alkylkettenlänge von 18 Kohlenstoffatomen sinnvoll. Bei größeren n-Alkylkettenlängen wird ein zu starkes Abfallen der K -Werte erwartet, ähnlich wie es bei den Einzelsubstanzen bereits ab 18 Kohlenstoffatomen auftrat.

4.3.4 Charakterisierung von Beschichtungsmischungen aus 1-Acyl-1,2,4-triazolen und Paraffinwachs

4.3.4.1 Mischungsversuche

Aus den ATs und P werden jeweils 3 Mischungen mit den Verhältnissen der ATs zu P von 80 zu 20, 50 zu 50 und 20 zu 80 hergestellt. Diese Angaben stellen Ma.-% der Substanzen in den Mischungen dar. Bei visueller Betrachtung ohne Mikroskop besitzen alle AT/P-Mischungen mit ATs längerer n-Alkylketten (OcT-C8 bis StT-C18) sowohl in der Schmelze als auch im erstarrten Zustand ein homogenes Aussehen. In den AT/P-Mischungen mit ATs kürzerer n-Alkylketten (AcT-C2 bis HeT-C7) werden in den Mischungen Trübungen beziehungsweise Phasenseparationen beobachtet.

4.3.4.2 Thermische Analyse ausgewählter 1-Acyl-1,2,4-triazol/Paraffinwachs-Mischungen

In Abbildung 4.16 sind die Ergebnisse zu der thermogravimetrischen Analyse ausgewählter AT/P-Mischungen mit den Massenverhältnissen von 80/20 und 20/80 bei einer konstanten Aufheizgeschwindigkeit von 10 K/min dargestellt. Die beiden oberen Graphiken zeigen die einzelnen TGA-Messkurven, in den zwei unteren Graphiken sind die daraus ermittelten Temperaturen T_{Onset} (Anfangstemperaturen des Massenverlusts der AT/P-Mischungen, vgl. Kapitel 4.3.3.1) als Funktion der n-Alkylkettenlänge der ATs abgebildet. Aus den TGA-Messkurven wird deutlich, dass der Massenverlust beim Aufheizen bei den untersuchten AT/P-Mischungen in drei Stufen abläuft. Unter Berücksichtigung der TGA-Resultate der Einzelsubstanzen (vgl. Abbildung 4.4 für P und Abbildung 4.10 für ATs) und des Massenverhältnisses von AT zu P in den Mischungen wird der ersten Stufe die Gewichtsabnahme des AT-Anteils und der zweiten und dritten Stufe die Gewichtsabnahme des P-Anteils eindeutig zugeordnet. Des Weiteren ist in den TGA-Messkurven erkennbar, dass der Gesamtprozess der Gewichtsabnahme für die AT/P-Mischungen 20/80 im Vergleich zu den AT/P-Mischungen 80/20 verzögert abläuft, da der vollständige Massenverlust erst bei höheren Temperaturen eintritt. Die Ursache dafür liegt in dem höheren P-Anteil in den AT/P-Mischungen 20/80. Deshalb wird geschlossen, dass mit zunehmendem P-Anteil eine

höhere thermische Stabilität beim Aufheizen in den AT/P-Mischungen erreicht wird. Dieser Einfluss von P zeigt sich auch in den zwei Graphiken zu den Temperaturen T_{Onset} der AT/P-Mischungen. In den AT/P-Mischungen 20/80 werden für T_{Onset} höhere Werte als in den vergleichbaren AT/P-Mischungen 80/20 festgestellt. Im Vergleich der T_{Onset} der ATs als Einzelsubstanzen (vgl. Abbildung 4.10) sind die Werte für T_{Onset} der AT/P-Mischungen ebenfalls höher, mit Ausnahme von AcT-C2, HeT-C7 und NoT-C9. Das bedeutet, der Beginn des Massenverlusts der ATs wird in den AT/P-Mischungen aufgrund des vorhandenen P-Anteils zu höheren Temperaturen verschoben. Somit wird eine höhere thermische Stabilität der Anteile der ATs in diesen Mischungen erzielt. Ferner gilt in den AT/P-Mischungen mit gleichen Massenverhältnissen, dass tendenziell höhere Werte für T_{Onset} mit ansteigender n-Alkylkettenlänge des AT-Anteils auftreten. Diese Erhöhung der thermischen Stabilität des AT-Anteils mit länger werdender n-Alkylkette beim Aufheizen wurde bereits bei den ATs als Einzelsubstanzen beobachtet. An dieser Stelle wird erneut darauf hingewiesen, dass sich Aussagen zur thermischen Stabilität von Substanzen oder Mischungen in dieser Arbeit nur darauf beziehen, ob der Massenverlust dieser im Vergleich zu anderen Substanzen oder Mischungen bei höheren Temperaturen T_{Onset} (TGA mit konstanter Aufheizgeschwindigkeit) beziehungsweise zu einem späteren Zeitpunkt (isotherme TGA) auftritt. Die Ursachen für die Massenverluste in den TGA-Versuchen werden nicht näher betrachtet.

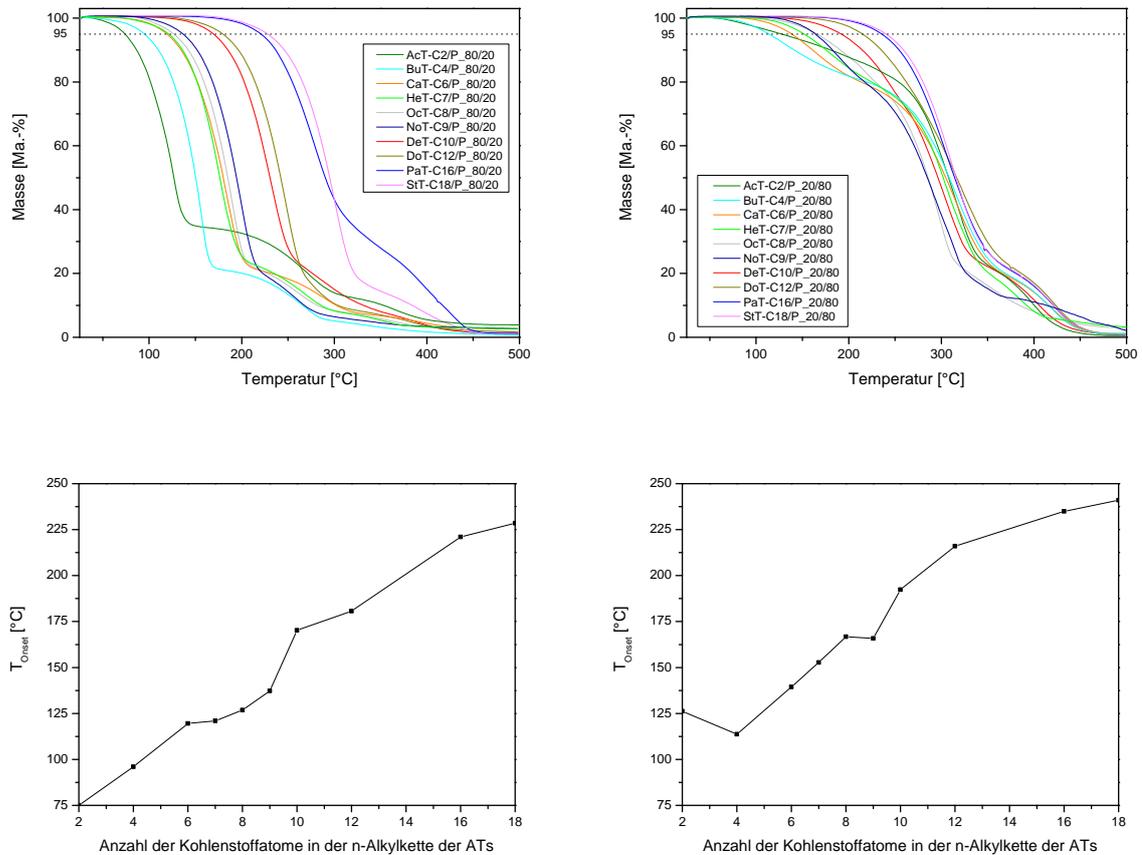


Abbildung 4.16: TGA (Aufheizgeschwindigkeit: 10 K/min, Spülgas: Stickstoff) ausgewählter AT/P-Mischungen mit Massenverhältnissen von 80/20 (oben links) und 20/80 (oben rechts) und daraus abgeleitete T_{onset} für die AT/P-Mischungen 80/20 (unten links) und 20/80 (unten rechts) als Funktion der n-Alkylkettenlänge der ATs.

Die DSC-Untersuchungen der AT/P-Mischungen werden bei einer Aufheiz- beziehungsweise Abkühlgeschwindigkeit von 10 K/min durchgeführt. Die Messkurven zeigen gewöhnlich zwei Schmelz- und zwei Kristallisationsbereiche, die jeweils die Anteile von AT und P in den Mischungen kennzeichnen. Für die breiten Schmelz- und Kristallisationsbereiche des P-Anteils in den AT/P-Mischungen wird festgestellt, dass die Schmelzpeak- und Kristallisationspeak-Maxima (T_S und T_K) mit ansteigendem AT-Anteil in den Mischungen bei zunehmend geringeren Temperaturen als für P als Einzelsubstanz auftreten. Die Verringerung der Schmelzpeak- und Kristallisationspeak-Maxima beträgt maximal 5 °C (hier nicht gezeigt). In den AT/P-Mischungen wird ebenfalls ein signifikanter Einfluss von P auf die Schmelz- und Kristallisationsbereiche des AT-Anteils beobachtet. Mit zunehmendem P-Anteil in den Mischungen verringern sich in der Regel die Temperaturen für die Schmelzpeak- und Kristallisationspeak-Maxima der AT-Anteile im Vergleich zu den entsprechenden Peak-Maxima für die reinen ATs. Dies zeigt Abbildung 4.17, in der die Schmelzpeak- und

Kristallisationspeak-Maxima für die ATs als Einzelsubstanzen und für die AT-Anteile von verschiedenen AT/P-Mischungen als Funktion der n-Alkylkettenlänge der ATs dargestellt sind. In diesen beiden Diagrammen fehlende Angaben für einige AT/P-Mischungen (zum Beispiel T_S für BuT-C4/P-Mischung 20/80 oder T_K für HeT-C7/P-Mischung 20/80) waren nicht messbar, da die zu tiefen Temperaturen außerhalb des möglichen Messbereichs des genutzten DSC-Geräts lagen. Die höchste Temperaturverringering für das Schmelzpeak-Maximum wird mit 15 °C zwischen DoT-C12 als Einzelsubstanz und der DoT-C12/P-Mischung 20/80 festgestellt. Für das Kristallisationspeak-Maximum wird die höchste Temperaturverringering mit etwa 53 °C zwischen OcT-C8 und der OcT-C8/P-Mischung 20/80 beobachtet.

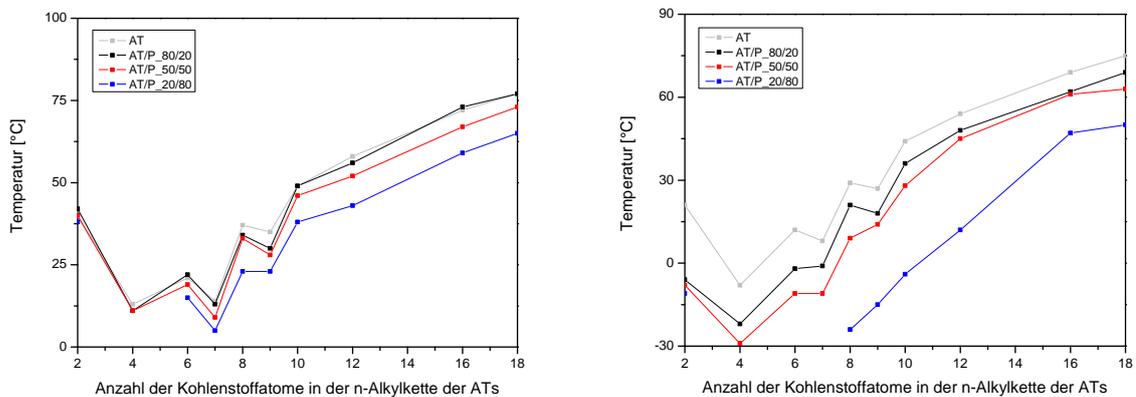


Abbildung 4.17: Schmelzpeak-Maxima als T_S (links) und Kristallisationspeak-Maxima als T_K (rechts) verschiedener ATs und verschiedener AT-Anteile in AT/P-Mischungen als Funktion der n-Alkylkettenlänge der ATs, ermittelt aus DSC-Analyse (Aufheiz- beziehungsweise Abkühlgeschwindigkeit: 10 K/min, Spülgas: Stickstoff).

Die in den DSC-Untersuchungen beobachtete Temperaturerniedrigung der Schmelzpeak- und Kristallisationspeak-Maxima für den AT-Anteil in den AT/P-Mischungen im Vergleich zu dem reinen AT wird aufgrund von enthalpischen Wechselwirkungen zwischen den beteiligten Molekülen hervorgerufen. Das heißt, durch die Moleküle von P werden die n-Alkylketten und die Bindungen der ATs gestört und ‚verunreinigt‘. Die Temperaturerniedrigung gehört zu den kolligativen Eigenschaften und ist somit nur von der Anzahl der gelösten Teilchen (in diesem Fall P) abhängig. Das verdeutlicht die Berechnungsmöglichkeit der Temperaturerniedrigung ΔT nach Gleichung (4.3), in der k_f die kryoskopische Konstante des Lösungsmittels (in diesem Fall AT) und b die Molalität der gelösten Teilchen darstellen.²¹⁴⁻²¹⁶ Da sich in den AT/P-Mischungen mit ansteigendem P-Anteil die Molalität b vergrößert, führt dies zu einer höheren Temperaturerniedrigung ΔT , wie es auch in den TGA-Untersuchungen festgestellt wurde.

$$\Delta T = k_f b \quad (4.3)$$

Die Erklärung für die Temperaturniedrigung der Schmelzpeak- und Kristallisationspeak-Maxima des AT-Anteils in den AT/P-Mischungen gilt analog auch für den P-Anteil bei ansteigendem AT-Anteil. Die beobachtete Temperaturniedrigung von maximal 5 °C für den P-Anteil ist jedoch deutlich kleiner als die entsprechenden Werte für den AT-Anteil. Das bedeutet, dass die Beeinflussung und Störung der Moleküle von P durch die Moleküle der ATs geringer ist, als es im umgekehrten Fall auf die Moleküle der ATs durch die Moleküle von P erfolgt.

In Abbildung 4.17 wird außerdem deutlich, dass sich die Werte für die Schmelzpeak- und Kristallisationspeak-Maxima des AT-Anteils in Abhängigkeit der n-Alkylkettenlänge der ATs in den verschiedenen AT/P-Mischungsreihen ähnlich verhalten, wie es bereits für die reinen ATs in Kapitel 4.3.3.1 diskutiert wurde. Das heißt, mit zunehmender n-Alkylkettenlänge fallen die Temperaturen ausgehend von dem AcT-C2-Anteil zunächst auf minimale Werte bei dem BuT-C4-Anteil ab, ehe sie wieder ansteigen. Für dieses Verhalten wird die gleiche Erklärung wie bei den reinen ATs angenommen.

4.3.4.3 Thermooptische Analyse ausgewählter 1-Acyl-1,2,4-triazol/Paraffinwachs-Mischungen

Zur Beurteilung der Löslichkeit der ATs in P wird eine thermooptische Analyse aller AT/P-Mischungen durchgeführt. Die Ergebnisse dazu werden im Folgenden anhand ausgewählter lichtmikroskopischer Aufnahmen vorgestellt. Das Aufheizen und die Abkühlung finden bei der thermooptischen Analyse in Analogie zu den DSC-Untersuchungen mit 10 K/min statt. Von Raumtemperatur ausgehend erfolgt zunächst das Erwärmen der AT/P-Mischungen, die sich mit einem Deckglas abgedeckt auf einem Objektträger befinden, auf eine Temperatur von 100 °C, die für 2-3 min konstant gehalten wird. Anschließend werden die Schmelzen auf -50 °C abgekühlt. Während der Aufheiz- und Abkühlprozesse werden lichtmikroskopische Bilder aufgenommen, um die Homogenität der Mischungen zu beurteilen.

Die thermooptische Analyse bestätigt, dass alle AT/P-Mischungen mit ATs längerer n-Alkylketten von 8-18 Kohlenstoffatomen (OcT-C8 bis StT-C18) sowohl in der Schmelze als auch in erstarrter Form ein homogen wirkendes Aussehen besitzen, wie es bereits bei der visuellen Betrachtung der Mischungen festgestellt wurde. Das bedeutet, diese ATs sind in der Schmelze aufgrund der längeren n-Alkylketten entweder vollständig in P gelöst oder in Form

kleiner, einheitlicher Tröpfchen gleichmäßig in der P-Phase verteilt. Als Beispiel hierfür zeigt Abbildung 4.18 PaT-C16/P-Mischungen unterschiedlicher Massenverhältnisse. Im Vergleich zu den Mischungen, die nur aus T und P bestehen (vgl. Abbildung 4.8), sind deutliche Verbesserungen hinsichtlich der Anforderungen an homogene Beschichtungsmischungen aus T (hier in Form von AT) und P erkennbar. Großflächige Phasenseparationen, wie sie für die T/P-Mischungen kennzeichnend sind, treten nicht auf. Stattdessen beweist das homogene, einphasige Aussehen der PaT-C16/P-Mischungen 80/20 und 50/50, dass PaT-C16 vollständig in P gelöst ist. Die PaT-C16/P-Mischung 20/80 zeigt dagegen zwei Phasen. Dabei liegt PaT-C16 in Form kleiner Tröpfchen aber trotzdem gleichmäßig in der P-Phase dispergiert vor. Die Unterschiede in dem Aussehen dieser Mischungen lassen sich mittels der Mischungsentropie und der Größe der beteiligten Moleküle (Moleküle der ATs sind kleiner als die Moleküle von P) erklären. In den PaT-C16/P-Mischungen 80/20 und 50/50 sind anteilmäßig deutlich mehr kleine Moleküle (PaT-C16) vorhanden als in der Mischung 20/80. Da mit den kleineren Molekülen eine höhere Entropie beim Mischen als mit den großen Molekülen von P erreicht wird, führt das in den Mischungen 80/20 und 50/50 zu besseren Vermischungen als in der Mischung 20/80, bei der die Mischungsentropie aufgrund des geringeren Anteils kleiner Moleküle niedriger ist.

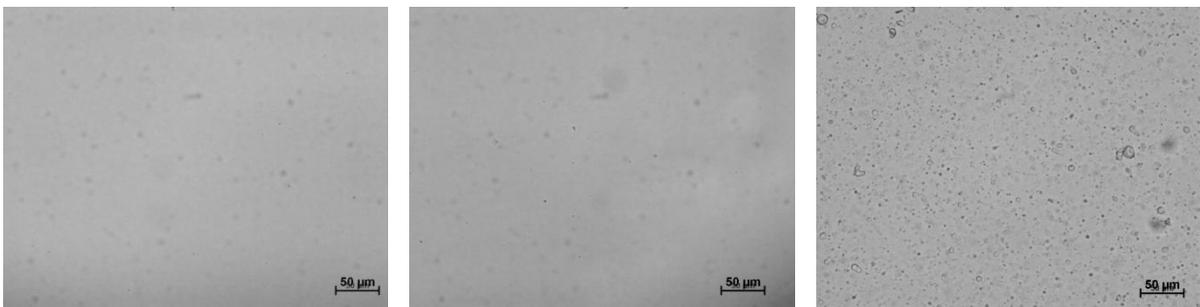


Abbildung 4.18: Lichtmikroskopische Aufnahmen bei 100 °C von PaT-C16/P-Mischungen mit Massenverhältnissen von 80/20 (links), 50/50 (Mitte) und 20/80 (rechts).

Abbildung 4.19 zeigt am Beispiel der PaT-C16/P-Mischung mit dem Massenverhältnis 50/50, dass die Schmelze während des Abkühlens und auch in erstarrter Form das homogene wirkende Aussehen behält. Ab etwa 60 °C wird die Kristallisation von PaT-C16 beobachtet. Diese Temperatur entspricht den Ergebnissen aus der DSC-Analyse (vgl. Abbildung 4.17). Da die Kristallisation von PaT-C16 überall und gleichmäßig in einer nadel- beziehungsweise blättchenartigen Morphologie erfolgt (vgl. Abbildung 4.13), ist davon auszugehen, dass PaT-C16 vollständig in P gelöst und gleichmäßig darin verteilt ist. Beim weiteren Abkühlen erstarrt P ebenfalls überall und gleichmäßig. Nach dem Abkühlen liegen PaT-C16 und P

homogen verteilt in der erstarrten Mischung vor. Großflächige Phasenseparationen wie bei den T/P-Mischungen treten nicht auf.

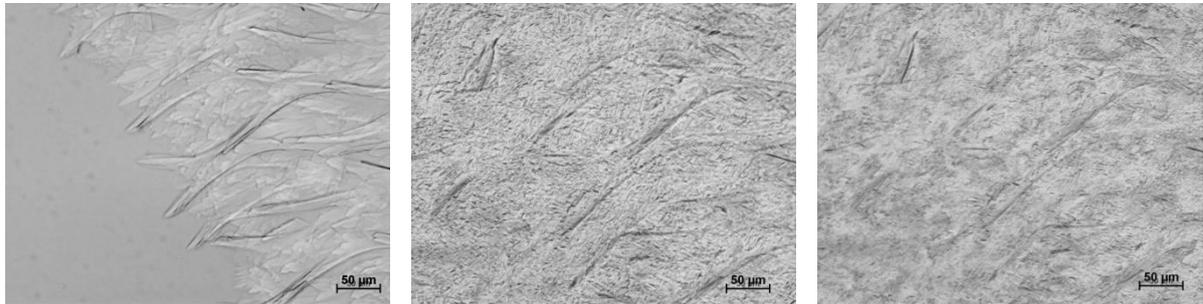


Abbildung 4.19: Lichtmikroskopische Aufnahmen einer PaT-C16/P-Mischung mit einem Massenverhältnis von 50/50 während des Abkühlens bei 60 °C (links), 30 °C (Mitte) und 0 °C (rechts).

In AT/P-Mischungen mit ATs, deren n-Alkylkette weniger als 8 Kohlenstoffatome aufweist (AcT-C2 bis HeT-C7), wird mit Hilfe der thermooptischen Analyse festgestellt, dass die Vermischung dieser ATs mit P den Anforderungen an homogene Beschichtungsmischungen nicht genügt. Diese Mischungen sind schlechter durchmischt als die AT/P-Mischungen mit ATs längerer n-Alkylketten von 8-18 Kohlenstoffatomen. Die Schmelzen der AT/P-Mischungen mit ATs kürzerer n-Alkylketten besitzen kein einphasiges Aussehen. Stattdessen liegen entweder nur zwei große Phasen von ATs und P nebeneinander vor, oder die ATs sind in unterschiedlich großen Tröpfchen und weitaus weniger gleichmäßig in P verteilt als in den AT/P-Mischungen mit ATs längerer n-Alkylketten. Als Beispiel dafür zeigt Abbildung 4.20 lichtmikroskopische Aufnahmen der Schmelzen von AcT-C2/P-Mischungen mit unterschiedlichen Massenverhältnissen.

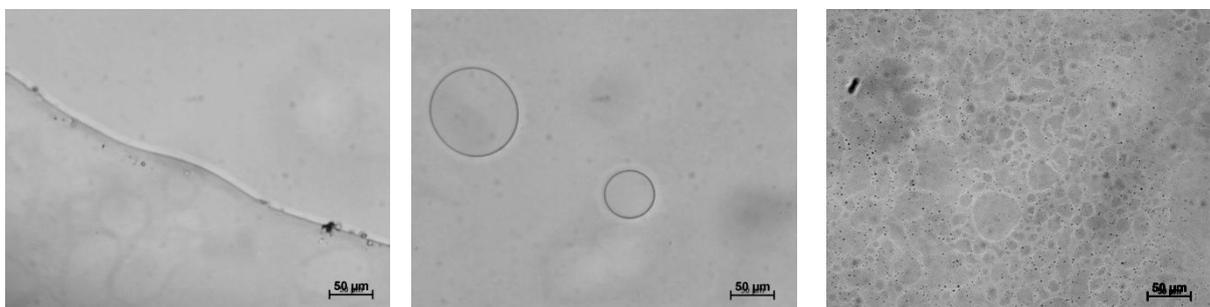


Abbildung 4.20: Lichtmikroskopische Aufnahmen bei 100 °C von AcT-C2/P-Mischungen mit Massenverhältnissen von 80/20 (links), 50/50 (Mitte) und 20/80 (rechts).

In Abbildung 4.21 wird am Beispiel der AcT-C2/P-Mischung 50/50 bestätigt, dass die in den Schmelzen beobachtete Phasentrennung von ATs und P während des Abkühlens sowie auch in erstarrter Form bestehen bleibt. AcT-C2 und P kristallisieren separat bei Temperaturen, die

in etwa den Ergebnissen aus der DSC-Analyse entsprechen (vgl. Abbildung 4.17). Das heißt, zunächst erstarrt die P-Phase, während AcT-C2 weiter in flüssiger Form vorliegt. AcT-C2 kristallisiert bei weiterem Abkühlen erst bei tieferen Temperaturen in einer nadelförmigen Morphologie. Die Kristallisation von AcT-C2 erfolgt dabei nicht nur in der eigenen, separaten Phase, sondern mitunter auch außerhalb dieser Phase. Das deutet darauf hin, dass ein geringer Anteil von AcT-C2 auch in der P-Phase vorhanden ist. Nach dem Abkühlen sind die Phasenseparation beziehungsweise die ungleichmäßige Verteilung von AcT-C2 und P deutlich in der erstarrten Mischung erkennbar.

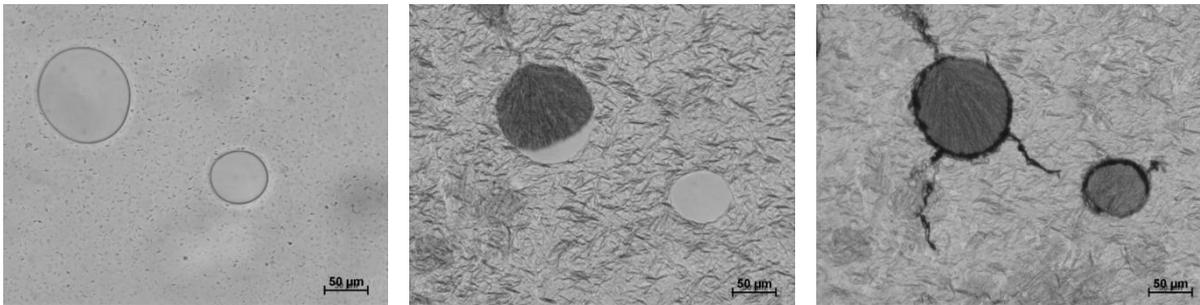


Abbildung 4.21: Lichtmikroskopische Aufnahmen einer AcT-C2/P-Mischung mit einem Massenverhältnis von 50/50 während des Abkühlens bei 50 °C (links), -18 °C (Mitte) und -50 °C (rechts).

Zusammenfassend wird festgestellt, dass AT/P-Mischungen mit ATs längerer n-Alkylketten von 8-18 Kohlenstoffatomen (OcT-C8 bis StT-C18) sowohl in der Schmelze als auch im erstarrten Zustand ein einheitliches Aussehen besitzen. Die ATs sind entweder vollständig in P gelöst oder gleichmäßig innerhalb der P-Phase dispergiert. Somit sind diese AT/P-Mischungen als Beschichtungsmischungen für die Düngergranulate geeignet, da mit diesen eine gleichmäßige Verteilung von Nitrifikationsinhibitor (ATs) und Hydrophobisierungsmittel (P) auf der Oberfläche der Granulate möglich ist. Die Anforderungen an eine Deckschicht (Nitrifikationshemmung, Hydrophobisierung der Düngergranulate) sind demzufolge erfüllt. Im Unterschied dazu werden in den AT/P-Mischungen mit ATs kürzerer n-Alkylketten von kleiner als 8 Kohlenstoffatomen (AcT-C2 bis HeT-C7) Phasentrennungen beziehungsweise eine ungleichmäßigere Dispergierung der ATs in der P-Phase beobachtet. Das bedeutet, die n-Alkylketten der ATs sind zu kurz, um die ATs in ausreichend homogener Form mit P zu vermischen. Eine gleichmäßige Verteilung von ATs und P auf der Oberfläche der Düngergranulate ist folglich nicht realisierbar. Damit sind diese AT/P-Mischungen als Beschichtungsmischungen ungeeignet.

4.3.5 Beschichtung von Düngergranulaten

4.3.5.1 Beschichtungsverfahren

Für die Beschichtung der N-S-Basisgranulate (vgl. Abbildung 4.1) zur Herstellung modifizierter N-S-Düngergranulate (vgl. Abbildung 4.2) wird ein Verfahren im Labormaßstab angewendet, das an das industrielle Beschichtungsverfahren angelehnt ist. Standardmäßig werden die N-S-Basisgranulate zuerst in einer geöffneten Glasflasche für 3 h in einem Trockenschrank bei 45 °C erwärmt, um den Gehalt an Wasser, das während der Lagerung aufgenommen wurde, zu reduzieren. Danach erfolgt die Zugabe des auf 80-85 °C erwärmten und somit flüssigen Beschichtungsmaterials zu den Granulaten. Die Zugabemengen werden auf das Gewicht der N-S-Basisgranulate bezogen und betragen 0,08 Ma.-% für den Nitrifikationsinhibitor und 0,5 Ma.-% für P. Diese Werte entsprechen den Mengen der Einzelsubstanzen, wie sie bei dem Versuchsdüngergranulat (vgl. Abbildung 4.1) genutzt werden, und müssen dementsprechend eingehalten werden. Da die geringe Zugabemenge des Beschichtungsmaterials schnell erkalten kann, ist auf eine schnelle Zugabe zu achten. Anschließend wird die Glasflasche sofort verschlossen und mittels des Überkopfschüttlers *Reax 2* (Heidolph) für 5 min geschüttelt, um eine homogene Beschichtung der Oberflächen aller N-S-Basisgranulate zu erreichen. Die geschlossene Glasflasche wird abschließend für 2 h im Trockenschrank bei 40 °C gelagert und zeitweise von Hand geschüttelt.

Unter Berücksichtigung der Voruntersuchungen sind für Beschichtungsversuche nur AT/P-Mischungen mit ATs geeignet, deren n-Alkylkette aus mindestens 10 Kohlenstoffatomen besteht. Diese ATs weisen die folgenden Vorteile auf:

- höhere, thermische Stabilität dieser ATs bei isothermer TGA im Vergleich zu reinem T (vgl. Kapitel 4.3.3.1),
- nitrifikationshemmende Wirkung bei Nutzung dieser ATs in T-äquivalenter Menge in einer Kombinationen mit NI 1 in etwa ähnlich wie bei einer Kombination aus reinem T und NI 1 (vgl. Kapitel 4.3.3.4),
- Mischungen mit diesen ATs (außer DeT-C10/P-Mischung 20/80) bei Raumtemperatur vollständig auskristallisiert (vgl. Kapitel 4.3.4.2),
- einheitlich aussehende Mischungen mit gleichmäßiger Verteilung von diesen ATs und von P (vgl. Kapitel 4.3.4.3).

Experimente zur Beschichtung der N-S-Basisgranulate werden mit DeT-C10/P- und DoT-C12/P-Mischungen nach dem oben beschriebenen Standardverfahren sowie mit PaT-C16/P- und StT-C18/P-Mischungen nach einem modifizierten Beschichtungsverfahren durchgeführt. Bei dem modifizierten Verfahren erfolgt die Erwärmung der N-S-Basisgranulate und der Beschichtungsmischung auf 85 °C beziehungsweise 100 °C. Diese Anpassung ist aufgrund der hohen T_S - und T_K -Werte von PaT-C16 und StT-C18 erforderlich. Dadurch wird eine homogene Beschichtung der Granulate gewährleistet und einem eventuellen Verkleben dieser vorgebeugt. Zum Vergleich zu den Beschichtungsversuchen mit AT/P-Mischungen finden weitere Versuche statt, bei denen nur P als Beschichtungsmittel zu den N-S-Basisgranulaten zugegeben wird. Zur Beurteilung der Beschichtung wird die Wasseraufnahme beschichteter Düngergranulate bestimmt und die Oberflächenmorphologie mittels ESEM untersucht. Des Weiteren werden auch alternative Verfahren vorgestellt. Die Resultate der verschiedenen Untersuchungsmethoden werden im Folgenden anhand einiger Beispiele präsentiert.

4.3.5.2 Beurteilung der Beschichtung

4.3.5.2.1 Wasseraufnahme

Die Wasseraufnahme der Düngergranulate wird über eine Dauer von 24 h bei 25 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 80 % untersucht und nach Gleichung (4.1) berechnet. Zunächst erfolgt die Bestimmung der Wasseraufnahme von unbeschichteten N-S-Basisgranulaten (vgl. Abbildung 4.1) und von nur mit P beschichteten N-S-Basisgranulaten. Die Ergebnisse sind im linken Diagramm in Abbildung 4.22 dargestellt und dienen im Folgenden als Vergleichswerte für die mit AT/P-Mischungen beschichteten, modifizierten N-S-Düngergranulate. Es wird deutlich, dass die Wasseraufnahme der unbeschichteten N-S-Basisgranulate ~34 Ma.-% beträgt. Durch eine Beschichtung mit P zur Hydrophobisierung der Granulate wird die Wasseraufnahme signifikant reduziert und verringert sich mit steigender P-Menge bis auf einen Wert ≤ 5 Ma.-%. Dieser Wert wird hierbei als angestrebter Wert definiert, der bei der Wasseraufnahme beschichteter Düngergranulate maximal erreicht werden darf. Aus dem linken Diagramm in Abbildung 4.22 geht hervor, dass bereits mit einer Beschichtungsmenge von 0,5 Ma.-% P (graue Linie) der angestrebte Wert unterschritten wird. Da auch bei einem Einsatz höherer P-Mengen von 0,7 Ma.-% und 1 Ma.-% die Wasseraufnahme nicht entscheidend vermindert wird, genügt für eine Hydrophobisierung der Granulate somit die geringere Zugabemenge von 0,5 Ma.-% P.

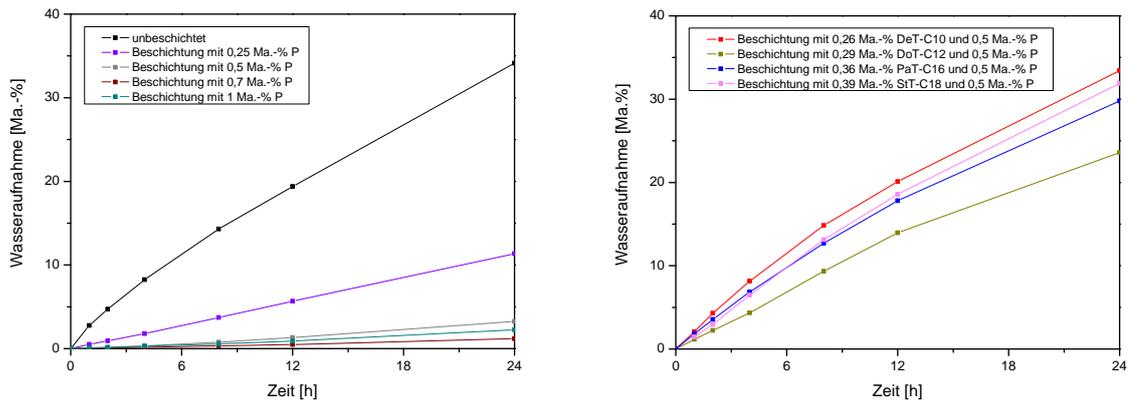


Abbildung 4.22: Wasseraufnahme (24 h, 25 °C, 80 % relative Luftfeuchtigkeit) von N-S-Basisgranulaten, unbeschichtet und beschichtet mit unterschiedlichen P-Mengen (links), und von modifizierten N-S-Düngergranulaten, beschichtet mit verschiedenen AT/P-Mischungen, die eine AT-Menge äquivalent zu 0,08 Ma.-% T und eine P-Menge von 0,5 Ma.-% enthalten (rechts).

Im rechten Diagramm in Abbildung 4.22 ist die Wasseraufnahme von modifizierten N-S-Düngergranulaten dargestellt, die mit AT/P-Mischungen beschichtet sind (vgl. Abbildung 4.2). Die P-Menge von 0,5 Ma.-% ist in allen Mischungen gleich, während die Mengen der ATs variieren. Die Höhen der Mengen der ATs richten sich nach ihrem T-Anteil im Molekül (vgl. Tabelle 4.1) und entsprechen einer Zugabemenge von 0,08 Ma.-% von reinem T. Diese Menge von T wird bereits bei dem Versuchsdünger in Abbildung 4.1 verwendet und muss dementsprechend eingehalten werden. Im Vergleich zu den N-S-Basisgranulaten, die nur mit 0,5 Ma.-% P beschichtet sind (vgl. Abbildung 4.22 links), weisen die mit den AT/P-Mischungen beschichteten, modifizierten N-S-Granulate deutlich höhere Werte bei der Wasseraufnahme (~24-33 Ma.-%) auf. Gegenüber den unbeschichteten N-S-Basisgranulaten bedeutet das keine beziehungsweise nur eine geringe Verbesserung. Die Ursache für die hohe Wasseraufnahme muss bei den in den Mischungen enthaltenen ATs liegen, da sie den einzigen Unterschied zu den nur mit P beschichteten N-S-Basisgranulaten darstellen. Es wird angenommen, dass die ATs die Erstarrung von P beeinflussen, so dass innerhalb der Deckschicht der modifizierten N-S-Düngergranulate Löcher entstehen. Das ist nachteilig, da durch die Löcher vermehrt Wasser aufgenommen werden kann. Im nächsten Kapitel wird diese Annahme durch die Untersuchung der Oberflächenmorphologie der Düngergranulate mittels ESEM überprüft.

Aufgrund der hohen Wasseraufnahme der modifizierten N-S-Düngergranulate, die mit AT/P-Mischungen in der geforderten Zusammensetzung (AT-Menge entspricht 0,08 Ma.-% T und P-Menge beträgt 0,5 Ma.-%) beschichtet sind (vgl. Abbildung 4.22 rechts), wird in weiteren

Beschichtungsversuchen untersucht, ob sich durch eine Änderung der Mengen von P beziehungsweise der ATs oder durch eine Modifikation des Beschichtungsverfahrens bessere Ergebnisse in Form von geringeren Wasseraufnahmen erzielen lassen. Die Erhöhung der P-Menge auf 0,7 Ma.-% unter Beibehaltung der AT-Menge zeigt keine Wirkung auf die Wasseraufnahme, die mit ~26-32 Ma.-% ähnlich hohe Werte wie zuvor aufweist (Abbildung 4.23 links). Wird außer der höheren P-Menge zusätzlich die AT-Menge auf die Hälfte des ursprünglichen Werts reduziert (AT-Menge entspricht 0,04 Ma.-% T), verringert sich die Wasseraufnahme der mit diesen AT/P-Mischungen beschichteten, modifizierten N-S-Düngergranulate signifikant auf Werte von ~5-7 Ma.-% (Abbildung 4.23 rechts). Daraus wird geschlossen, dass die Erstarrung von P aufgrund der geringeren AT-Menge weniger stark als zuvor beeinflusst wird. Im Hinblick auf den angestrebten Wert der Wasseraufnahme von ≤ 5 Ma.-% sind diese Ergebnisse akzeptabel. Für die Praxis haben sie jedoch keine Relevanz, da die in den AT/P-Mischungen verwendete AT-Menge (AT-Menge entspricht 0,04 Ma.-% T) unterhalb der geforderten Menge (AT-Menge muss 0,08 Ma.-% T entsprechen) liegt.

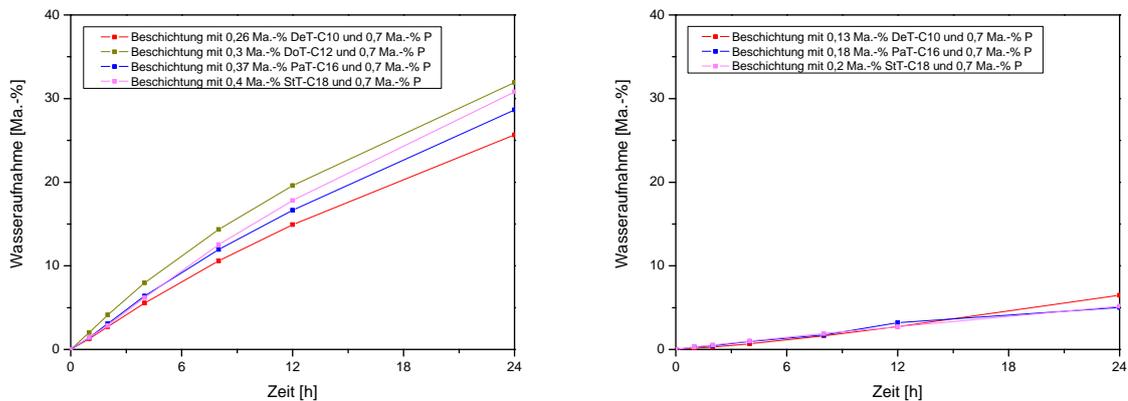


Abbildung 4.23: Wasseraufnahme (24 h, 25 °C, 80 % relative Luftfeuchtigkeit) von modifizierten N-S-Düngergranulaten, beschichtet mit verschiedenen AT/P-Mischungen, die eine AT-Menge äquivalent zu 0,08 Ma.-% T und eine P-Menge von 0,7 Ma.-% (links) beziehungsweise eine AT-Menge äquivalent zu 0,04 Ma.-% T und eine P-Menge von 0,7 Ma.-% (rechts) enthalten.

Das linke Diagramm in Abbildung 4.24 zeigt die Ergebnisse bezüglich der Wasseraufnahme für modifizierte N-S-Düngergranulate, die insgesamt mit 0,7 Ma.-% P und der geforderten AT-Menge in Form von DoT-C12 (AT-Menge entspricht 0,08 Ma.-% T) beschichtet sind. Die Mengen von P und DoT-C12 werden nicht wie bei dem standardmäßig durchgeführten Beschichtungsverfahren zusammen als eine Beschichtungsmischung in einem Schritt zu den N-S-Basisgranulaten zugegeben, sondern die Zugabe erfolgt in verschiedenen, zweistufigen Verfahren mit unterschiedlichen Zugabemengen und -verhältnissen von P und AT zueinander.

In dem Diagramm stellen (1) und (2) die Zugabestufen dar. Bei den Versuchen, die mit ■ und ▲ gekennzeichnet sind, wird die Zugabe (2) sofort durchgeführt, wenn die Granulate nach der Zugabe (1) mittels des Überkopfschüttlers geschüttelt wurden. Danach werden die Granulate erneut geschüttelt und abschließend für 2 h im Trockenschrank gelagert. In den Versuchen ‚...nach Pause‘ (◇ und ○) wird ein Beschichtungsverfahren zunächst nur mit der Zugabe (1) vollständig durchgeführt. Das heißt, nach dieser Zugabe (1) werden die Granulate geschüttelt und für 2 h im Trockenschrank gelagert. Anschließend findet ein zweites Beschichtungsverfahren statt. Dabei erfolgt die Zugabe (2) zu den Granulaten, die bereits mit der Zugabe (1) beschichtet worden sind. Zum Abschluss werden diese Granulate erneut geschüttelt und für 2 h im Trockenschrank gelagert. Aus den Messungen zur Wasseraufnahme in dem linken Diagramm in Abbildung 4.24 geht hervor, dass weder eine Aufteilung der P-Menge auf zwei Zugaben noch eine Variation in der Reihenfolge der Zugaben die Wasseraufnahme der modifizierten N-S-Düngergranulate entscheidend verbessert. Für alle Verfahren werden ähnlich hohe Werte der Wasseraufnahme (~27-32 Ma.-%) festgestellt, die im Hinblick auf den angestrebten Wert von ≤ 5 Ma.-% deutlich schlechter sind.

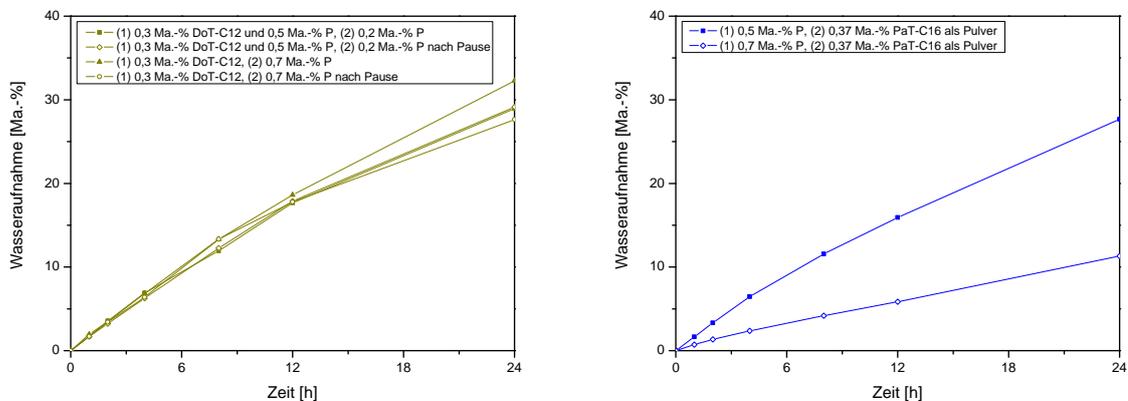


Abbildung 4.24: Wasseraufnahme (24 h, 25 °C, 80 % relative Luftfeuchtigkeit) von modifizierten N-S-Düngergranulaten, beschichtet in zweistufigen Verfahren mit DoT-C12 (Menge äquivalent zu 0,08 Ma.-% T) und 0,7 Ma.-% P (links) sowie mit PaT-C16 als Pulver (Menge äquivalent zu 0,08 Ma.-% T) und 0,5 Ma.-% P beziehungsweise 0,7 Ma.-% P (rechts).

In einem letzten Versuch wird das Beschichtungsverfahren der N-S-Basisgranulate erneut modifiziert. Das bedeutet, die ATs werden nicht mit P zu einer Beschichtungsmischung vermischt und dann zu den Granulaten zugegeben, sondern separat als Pulver in der geforderten Menge (AT-Menge entspricht 0,08 Ma.-% T). Das bedeutet, dass zuerst gemäß dem standardmäßig durchgeführten Beschichtungsverfahren nur die Zugabe des P erfolgt, bevor die Granulate mittels des Überkopfschüttlers geschüttelt werden. Danach erfolgen die

Zugabe des AT- Pulvers und das erneute Schütteln der Granulate. Abschließend werden die beschichteten, modifizierten N-S-Düngergranulate für 2 h im Trockenschrank gelagert. Abbildung 4.24 rechts zeigt die Ergebnisse zur Wasseraufnahme von derartig modifizierten Granulaten am Beispiel von PaT-C16 als AT. Es wird deutlich, dass mit dem durchgeführten Beschichtungsverfahren bei einer Verwendung der geforderten AT-Menge (AT-Menge entspricht 0,08 Ma.-% T) und der erforderlichen P-Menge (P-Menge von 0,5 Ma.-% ist notwendig für die Gewährleistung einer Wasseraufnahme ≤ 5 Ma.-%) keine Verbesserungen bezüglich der Wasseraufnahme zu den bisherigen Beschichtungsversuchen mit AT/P-Mischungen eintreten. Die Wasseraufnahme beträgt ~ 28 Ma.-%. Im Gegensatz dazu zeigt sich eine signifikante Verringerung der Wasseraufnahme auf ~ 11 Ma.-%, wenn die P-Menge auf 0,7 Ma.-% erhöht wird. Dieses Resultat stellt eine Verbesserung dar, erfüllt jedoch noch nicht den angestrebten Wert von ≤ 5 Ma.-%.

4.3.5.2.2 Oberflächenmorphologie

Zur weiteren Beurteilung der Beschichtung von Düngergranulaten wird mit Hilfe von ESEM die Oberflächenmorphologie der Granulate in unterschiedlichen Vergrößerungen untersucht. Abbildung 4.25 zeigt die ESEM-Aufnahmen eines unbeschichteten N-S-Basisgranulats (vgl. Abbildung 4.1). Darin wird deutlich, dass die Oberfläche nicht einheitlich glatt ist, sondern ein raues und unebenes Aussehen mit definierten Kristallstrukturen und -grenzen aufweist.

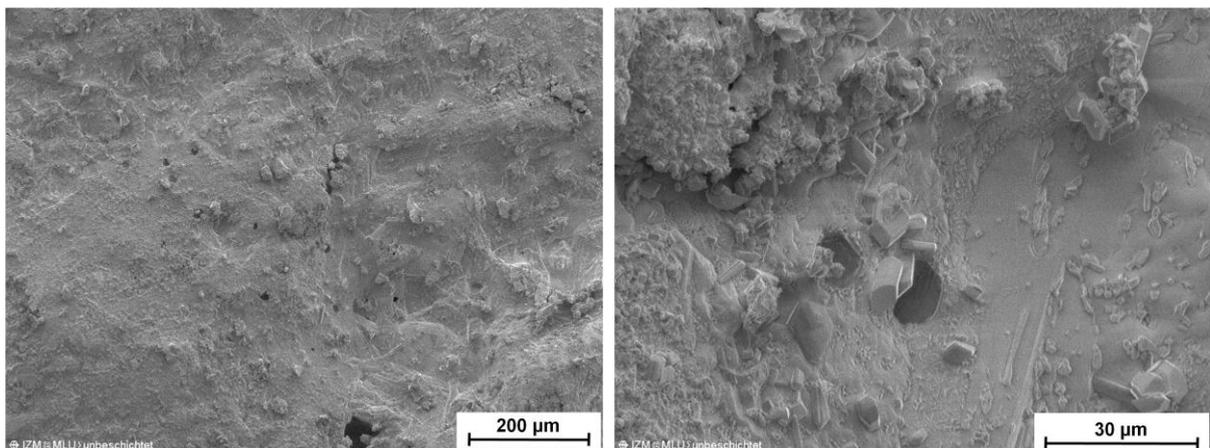


Abbildung 4.25: ESEM-Aufnahmen unterschiedlicher Vergrößerungen der Oberfläche von einem unbeschichteten N-S-Basisgranulat.

In Abbildung 4.26 sind die ESEM-Aufnahmen der Oberflächen von N-S-Basisgranulaten dargestellt, die mit P in unterschiedlichen Mengen beschichtet sind. Alle Aufnahmen zeigen im Vergleich zu dem unbeschichteten N-S-Basisgranulat in Abbildung 4.25 glattere, das heißt weniger raue, homogen beschichtete Oberflächen ohne Löcher. Definierte Kristallstrukturen

werden weniger beobachtet, und die Korngrenzen treten unter dem dünnen Film aus P auch weniger scharf hervor. Aufgrund der einheitlichen Beschichtung ohne Fehlstellen werden geringere Wassermengen von den Granulaten aufgenommen. Damit lässt sich die signifikant reduzierte Wasseraufnahme dieser mit P beschichteten N-S-Basisgranulate gegenüber den unbeschichteten Granulaten erklären, wie es in Kapitel 4.3.5.2.1 festgestellt wurde. Aus den ESEM-Aufnahmen geht aber nicht hervor, warum die Wasseraufnahme von den Granulaten, die mit 0,25 Ma.-% P beschichtet sind, im Vergleich zu den mit höheren P-Mengen beschichteten Granulaten deutlich differiert (vgl. Abbildung 4.22 links), da die Morphologie all dieser Versuche ähnlich ist. Eine Begründung dafür muss eine geringere Dicke der Deckschicht bei Verwendung von 0,25 Ma.-% P sein. Dadurch können große Kristalle auf der Oberfläche der N-S-Basisgranulate nicht komplett von P umhüllt werden. Folglich bleiben kleine Hohlräume vorhanden, durch die das Wasser in die Granulate eindringt.

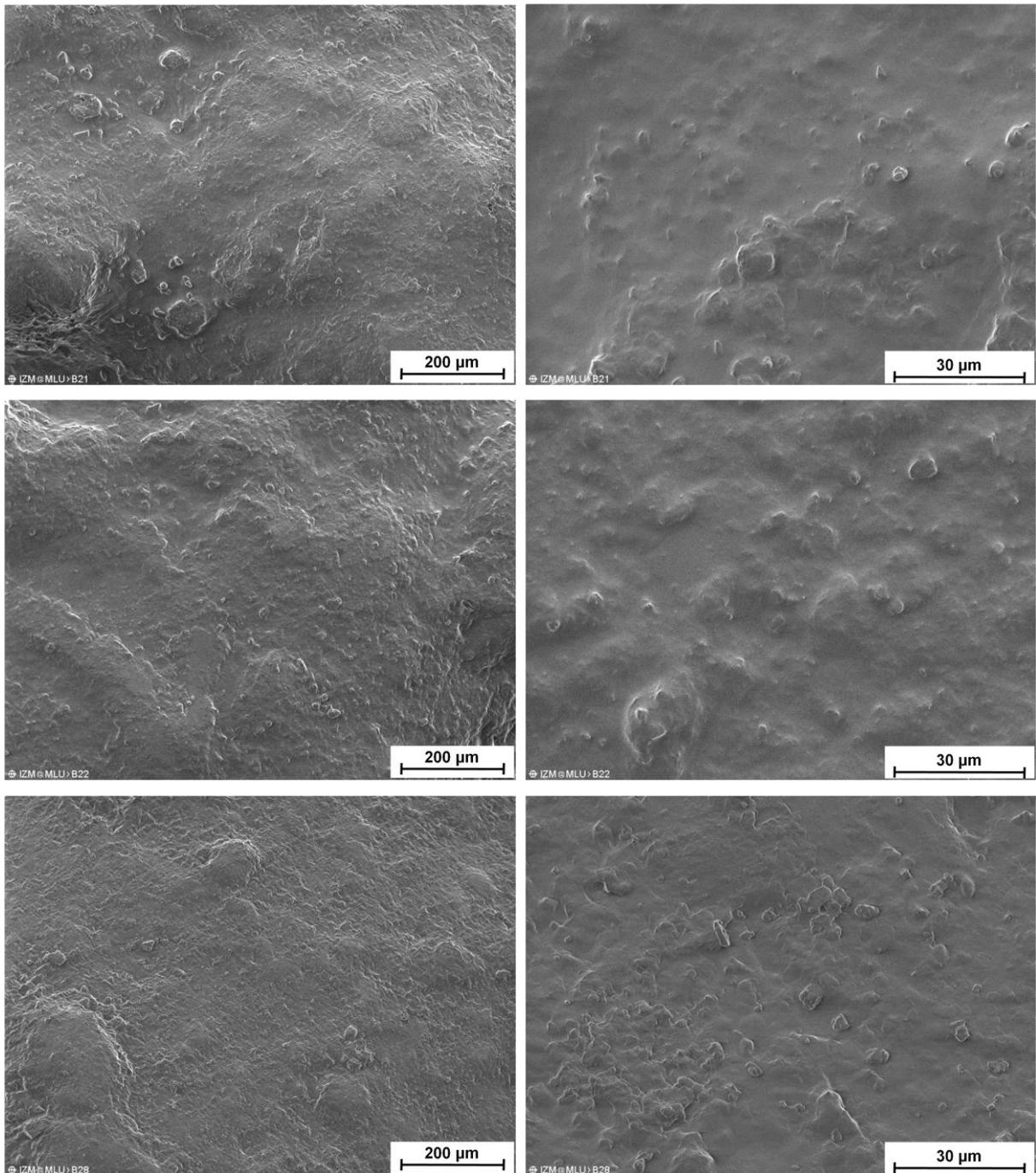


Abbildung 4.26: ESEM-Aufnahmen unterschiedlicher Vergrößerungen der Oberfläche von mit P beschichteten N-S-Basisgranulaten, beschichtet mit 0,25 Ma.-% P (oben), 0,5 Ma.-% P (Mitte) und 0,7 Ma.-% P (unten); Düngergranulate vergleichbar mit Abbildung 4.22 links.

In Abbildung 4.27 werden die ESEM-Aufnahmen der Oberflächen von mit AT/P-Mischungen beschichteten, modifizierten N-S-Düngergranulaten (vgl. Abbildung 4.2) an den Beispielen von DoT-C12, PaT-C16 und StT-C18 als AT präsentiert. Grundsätzlich ist erkennbar, dass ein ähnlich dünner Film wie in Abbildung 4.26 als Beschichtung vorliegt. Im Unterschied zu den nur mit P beschichteten N-S-Basisgranulaten sind in den ESEM-Aufnahmen zusätzlich nadel-

beziehungsweise stäbchenförmige Strukturen erkennbar, bei denen es sich um die auskristallisierten ATs handelt. Diese Formen, die mit ansteigender n-Alkylkettenlänge in den ATs ein feineres und dünneres Aussehen aufweisen, sind gleichmäßig über die Oberfläche verteilt. Damit sind die Anforderungen, die an homogene Beschichtungsmischungen gestellt wurden, erfüllt. Des Weiteren bestätigen die ESEM-Aufnahmen die in Kapitel 4.3.5.2.1 geäußerte Annahme, dass durch die Anwesenheit der ATs die Erstarrung von P gestört wird. Deutlich sind an Stellen, an denen die ATs auskristallisiert sind, Löcher feststellbar, die aufgrund der Dichtezunahme der Kristalle auftreten. Durch diese Löcher hindurch wird vermehrt Wasser von den Granulaten absorbiert. Dementsprechend sind die Ergebnisse bezüglich der Wasseraufnahme dieser modifizierten N-S-Düngergranulate ähnlich denen unbeschichteter N-S-Basisgranulate (vgl. Kapitel 4.3.5.2.1).

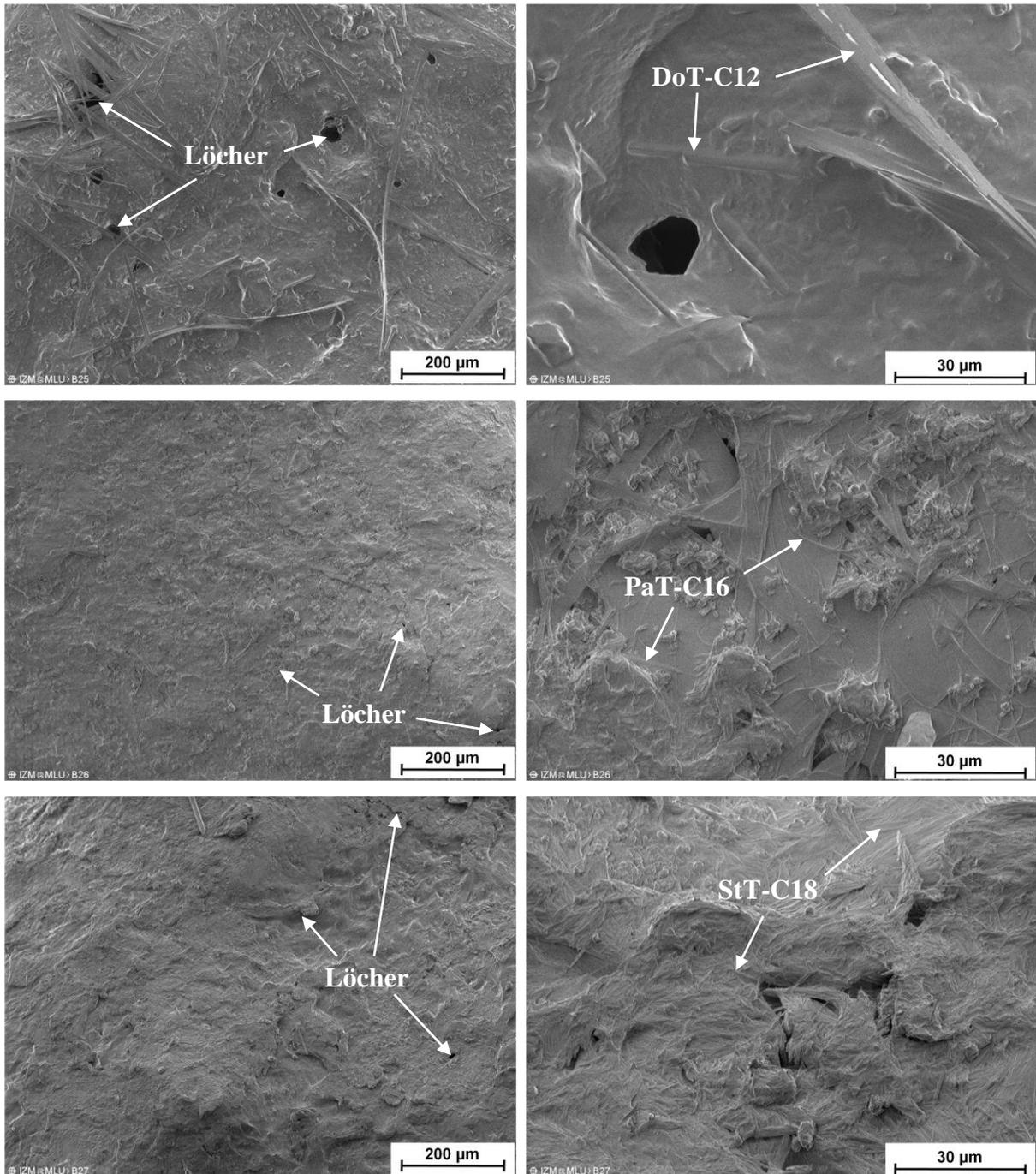


Abbildung 4.27: ESEM-Aufnahmen unterschiedlicher Vergrößerungen der Oberfläche von modifizierten N-S-Düngergranulaten, beschichtet mit einer DoT-C12/P-Mischung (oben), einer PaT-C16/P-Mischung (Mitte) und einer StT-C18/P-Mischung (unten). Die verschiedenen AT/P-Mischungen enthalten eine AT-Menge äquivalent zu 0,08 Ma.-% T und eine P-Menge von 0,5 Ma.-%; Düngergranulate vergleichbar mit Abbildung 4.22 rechts.

Die dargestellten Zusammenhänge zwischen Wasseraufnahme und Oberflächenmorphologie der Düngergranulate bestätigen sich in allen Versuchen. Zusammenfassend wird festgestellt, dass bei geringer Wasseraufnahme eine homogene Deckschicht ohne Fehlstellen existiert, während bei erhöhter Wasseraufnahme innerhalb der Deckschicht Löcher auftreten. Dies

verdeutlichen nochmals die ESEM-Aufnahmen der modifizierten N-S-Düngergranulate in Abbildung 4.28, die mit 0,7 Ma.-% P und PaT-C16 als AT (AT-Menge entspricht 0,08 Ma.-% T) in Form eines Pulvers beschichtet worden sind (vgl. Abbildung 4.24 rechts). Durch die Anwendung eines modifizierten Beschichtungsverfahrens sowie durch die Verwendung einer höheren P-Menge als erforderlich ergibt sich bei diesen N-S-Düngergranulaten eine nahezu homogene Deckschicht, die ähnlich der Deckschicht der nur mit P beschichteten N-S-Basisgranulate ist (vgl. Abbildung 4.26). Zudem ist PaT-C16 gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt. Im Vergleich zu den modifizierten N-S-Düngergranulaten in Abbildung 4.27 treten nur vereinzelt Löcher innerhalb der Deckschicht auf. Dieses Aussehen erklärt die geringere Wasseraufnahme von ~11 Ma.-% (vgl. Abbildung 4.24 rechts).

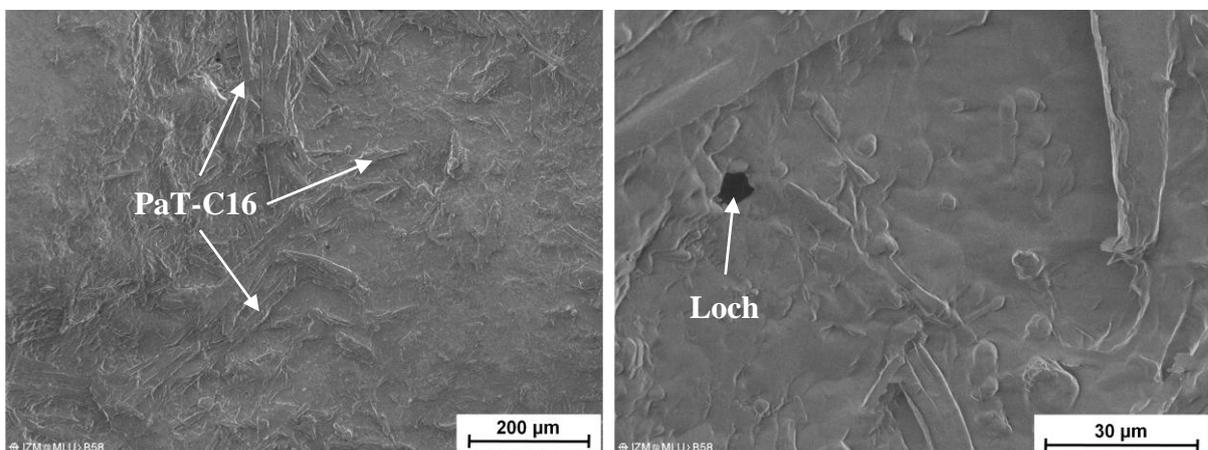


Abbildung 4.28: ESEM-Aufnahmen unterschiedlicher Vergrößerungen der Oberfläche von einem modifizierten N-S-Düngergranulat, beschichtet mit PaT-C16 als Pulver (Menge äquivalent zu 0,08 Ma.-% T) und 0,7 Ma.-% P; Düngergranulat vergleichbar mit Abbildung 4.24 rechts.

4.3.5.2.3 Alternative Verfahren der Oberflächenanalytik

In diesem Kapitel werden zwei Verfahren vorgestellt, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit betrachtet wurden und als prinzipiell geeignet für die Beurteilung der Beschichtung von Düngergranulaten erscheinen. Die beiden Verfahren werden hier nur für den Vergleich von unbeschichteten zu mit P beschichteten N-S-Basisgranulaten genutzt (vgl. Abbildung 4.1).

EDX-Analyse

EDX beruht auf der Anregung einer Probe mit einem Elektronenstrahl, der sich birnenförmig in der Probe ausbreitet. Als Folge dieser Anregungsbirne werden Röntgenquanten emittiert, deren Energien mit Hilfe eines Detektors gemessen werden. Da die Energie für jedes Element

spezifisch ist, kann die exakte Zusammensetzung der Probe identifiziert werden. Bei der Absorption eines Röntgenquants durch den Detektor entstehen Elektronen-Loch-Paare, deren Anzahl proportional zur Energie des Röntgenquants ist. Durch die graphische Darstellung dieser Anzahl (Signalintensität) als Funktion der Energie ergibt sich ein EDX-Spektrum, in dem für die einzelnen Elemente spezifische Peaks sichtbar sind (vgl. Beispiel in Abbildung 4.29). Anhand des Spektrums kann eine qualitative Auswertung erfolgen, welche Elemente in der Probe enthalten sind. Des Weiteren ist über die Berechnung der Flächenintegrale unter den Peaks eine quantitative Beurteilung über die prozentuale Verteilung der Elemente möglich.²¹⁷⁻²²⁰

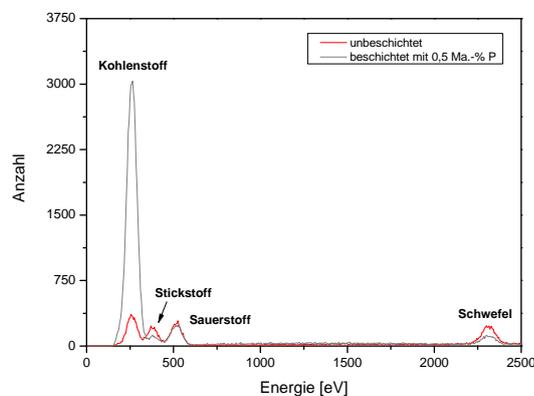


Abbildung 4.29: EDX-Spektren der Oberflächen von einem unbeschichteten und einem mit 0,5 Ma.-% P beschichteten N-S-Basisgranulat.

Zur EDX-Analyse muss angemerkt werden, dass die Ergebnisse mit Vorsicht zu beurteilen sind, da das Verfahren gewöhnlich bei der Untersuchung polierter Oberflächen genutzt wird. Die analysierten Düngergranulate weisen jedoch rauere Oberflächen auf, so dass dadurch die Messqualität beeinflusst werden kann. Eine Erhöhung auf der Oberfläche der Granulate erzeugt beispielsweise ein stärkeres Signal als eine Vertiefung. Folglich wird eine höhere Anzahl an Röntgenquanten gemessen. Dies wird im Spektrum anhand der Peak-Höhe sichtbar. Bei einer zu starken Ausprägung der Vertiefung ist keine Detektion möglich. Weitere Einflüsse gehen von dem Elektronenstrahl aus, mit dem die Probe angeregt wird. Mit ansteigender Intensität vergrößert sich die Anregungsbirne dieses Strahls. Bei den Beschleunigungsspannungen von 8 keV bis 15 keV, die bei den EDX-Messungen genutzt werden, ist ein Volumen der Anregungsbirne von ungefähr $1 \mu\text{m}^3$ anzunehmen. Das bedeutet, dass die Eindringtiefe und die gemessene Fläche, auf die der Elektronenstrahl trifft, $\sim 1 \mu\text{m}$ beziehungsweise $\sim 1 \mu\text{m}^2$ groß sind.²²¹ Da die theoretische Dicke der Deckschicht der beschichteten N-S-Basisgranulate nur $\sim 1\text{-}3 \mu\text{m}$ beträgt (Werte basieren auf Berechnungen, bei

denen Beschichtungsmengen von P im Bereich von 0,2 Ma.-% bis 0,6 Ma.-% angenommen werden), ist es möglich, dass die emittierten Röntgenquanten nicht nur von der Deckschicht hervorgerufen werden, sondern auch von dem darunter befindlichen Basisgranulat. Des Weiteren gilt, dass die Genauigkeit der EDX-Ergebnisse mit kleiner werdender Ordnungszahl Z der zu analysierenden Elemente abnimmt. Theoretisch nachweisbar sind alle Elemente mit $Z \geq 5$.^{217,219} Da in diesem Kapitel die EDX-Analyse bezüglich Kohlenstoff ($Z = 6$), Stickstoff ($Z = 7$), Sauerstoff ($Z = 8$) und Schwefel ($Z = 16$) erfolgt, sollte diese Tatsache bei der Beurteilung der Ergebnisse ebenfalls berücksichtigt werden.

Die Idee zur Untersuchung der Oberflächen von mit P beschichteten N-S-Basisgranulaten im Vergleich zu unbeschichteten Granulaten mittels der EDX-Analyse beruht darauf, dass sich eine homogene Deckschicht aus P nur durch einen signifikanten Kohlenstoff-Peak im EDX-Spektrum auszeichnen sollte. Dieser Peak tritt auf, da P vorrangig aus Kohlenwasserstoffen besteht. Der in den Kohlenwasserstoffen enthaltene Wasserstoff ($Z = 1$) kann durch EDX nicht detektiert werden. Folglich erscheint für P nur der Kohlenstoff-Peak. Für die Elemente Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, die ausschließlich im N-S-Basisgranulat aus Harnstoff und Ammoniumsulfat und nicht in P enthalten sind, sollten keine Peaks existieren. Treten wider Erwarten Peaks für diese Elemente auf, wird das als ein Indiz für eine zu dünne beziehungsweise keine Beschichtung angenommen. Das bedeutet, die Peaks werden nicht nur aufgrund der Deckschicht hervorgerufen, sondern auch aufgrund des darunter befindlichen N-S-Basisgranulats beziehungsweise nur aufgrund dieses Granulats.

Abbildung 4.29 zeigt am Beispiel für je einen Einzelpunkt das EDX-Spektrum der Oberfläche eines unbeschichteten und eines mit 0,5 Ma.-% P beschichteten N-S-Basisgranulats. Für das beschichtete Granulat zeigt sich ein deutlicher Peak für Kohlenstoff, während für die anderen drei Elemente nur geringe Signale auftreten. Im Vergleich dazu sind die Peaks für alle vier Elemente bei dem unbeschichteten Granulat ähnlich ausgeprägt. Daraus wird geschlossen, dass das beschichtete Granulat an der untersuchten Stelle von einer Deckschicht aus P bedeckt ist. Zur Überprüfung erfolgt die quantitative Auswertung der in Abbildung 4.29 dargestellten Peaks. Demzufolge besteht die Oberfläche des beschichteten N-S-Basisgranulats aus etwa 92 % Kohlenstoff, 2 % Stickstoff, 5 % Sauerstoff und 1 % Schwefel. Die Zusammensetzung des unbeschichteten N-S-Basisgranulats von etwa 29 % Kohlenstoff, 42 % Stickstoff, 24 % Sauerstoff und 5 % Schwefel unterscheidet sich davon deutlich. Bei diesen auf 100 % normierten Verteilungen ist der nicht detektierbare Wasserstoff vernachlässigt. Im Vergleich der experimentell bestimmten zu der theoretischen

Zusammensetzung des unbeschichteten N-S-Basisgranulats von etwa 16 % Kohlenstoff, 42 % Stickstoff, 37 % Sauerstoff und 5 % Schwefel (Werte basieren auf Berechnungen unter der Annahme, dass das N-S-Basisgranulat nur aus Harnstoff und Ammoniumsulfat besteht und folglich nur Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthält; andere Elemente wie beispielsweise Wasserstoff oder auch der im N-S-Basisgranulat in geringen Mengen enthaltene NI 1 werden vernachlässigt) stellt sich eine gute Übereinstimmung für die Anteile von Stickstoff und Schwefel heraus. Bei Kohlenstoff und Sauerstoff betragen die Unterschiede zwischen den experimentellen Messdaten und den theoretischen Werten 15 % beziehungsweise 13 %. Diese Abweichungen stellen den gewöhnlichen Schwankungsbereich dar und zeigen das bereits angesprochene Problem bei der Beurteilung quantitativer EDX-Ergebnisse auf. Die Zahlenwerte der quantitativen EDX-Analyse aus den EDX-Spektren in Abbildung 4.29 lassen auf eine Beschichtung der Oberfläche an dem betrachteten Einzelpunkt des mit 0,5 Ma.-% P beschichteten N-S-Basisgranulats schließen. Da an diesem Punkt auch Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel bei der EDX-Analyse detektiert werden, wird eine dünne Beschichtung angenommen. Über die Homogenität der gesamten Deckschicht kann aus diesem Einzelpunkt allein keine Aussage abgeleitet werden. Daher erfolgt im nächsten Schritt die EDX-Analyse als *mapping*. Dabei wird ein größerer Oberflächenbereich festgelegt, der bezüglich vorgegebener Elemente untersucht wird.

In Abbildung 4.30 ist ein EDX-*mapping* für Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel für einen Oberflächenausschnitt eines mit 0,5 Ma.-% P beschichteten N-S-Basisgranulats dargestellt. In den Aufnahmen zeigen graue und weiße Pixel das Vorhandensein der Elemente an. Je heller die Pixel erscheinen, desto stärker sind die Signale und desto mehr des jeweiligen Elements befindet sich an der untersuchten Stelle. In den schwarz erscheinenden Bereichen liegt das betrachtete Element nicht vor. Die linke obere Aufnahme in Abbildung 4.30 zeigt, dass Kohlenstoff bis auf einige Stellen großflächig auf der Oberfläche verteilt ist. Eine hohe Helligkeit der Pixel lässt auf eine gute Beschichtung mit P schließen. Bei den Bereichen, die eine geringere Helligkeit oder keine Signale aufweisen, handelt es sich entweder um dünn beziehungsweise nicht beschichtete Regionen oder Vertiefungen in der Oberfläche. Mit Hilfe der EDX-*mapping*-Aufnahmen von Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel (Abbildung 4.30 oben rechts, unten links und unten rechts) ist es möglich, diese Bereiche zu unterscheiden. Wird für Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel in Bereichen, die mit den Regionen geringerer Helligkeit beziehungsweise den schwarz erscheinenden Regionen in der EDX-*mapping*-Aufnahme von Kohlenstoff übereinstimmen, eine höhere Helligkeit der Pixel festgestellt, deutet das auf eine

dünne beziehungsweise keine Beschichtung hin. Diese Signale können nur von dem N-S-Basisgranulat stammen, da Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel ausschließlich in dem Granulat und nicht in der Deckschicht aus P enthalten sind. Die Erzeugung der Signale beruht folglich darauf, dass entweder eine dünne Beschichtung der Oberfläche vorliegt, so dass mit dem zu tief eindringenden Elektronenstrahl bereits das darunter liegende N-S-Basisgranulat geprüft wird, oder dass überhaupt keine Deckschicht vorhanden ist. Eine andere Möglichkeit ist, dass durch den auf die Oberfläche auftreffenden Elektronenstrahl die vorhandene Deckschicht beschädigt oder zerstört wird, so dass nur noch Signale für Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff auftreten. Da in dem beschichteten N-S-Basisgranulat nur die Elemente Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten sind, stellen die Bereiche in den EDX-mapping-Aufnahmen in Abbildung 4.30, die bei allen Elementen schwarz erscheinen, eindeutig Vertiefungen in der Oberfläche dar, da keines dieser Elemente detektiert wird.

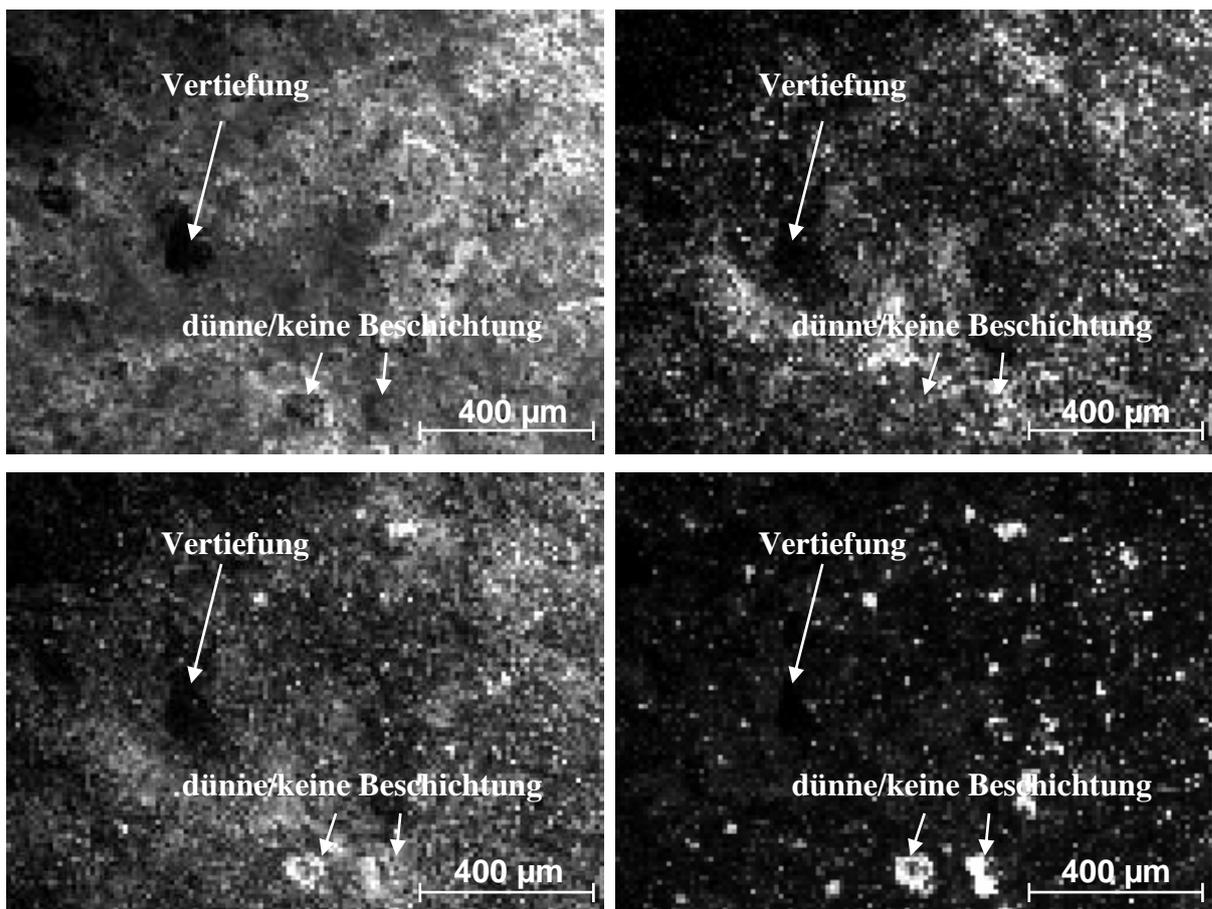


Abbildung 4.30: EDX-mapping-Aufnahmen bezüglich Kohlenstoff (oben links), Stickstoff (oben rechts), Sauerstoff (unten links) und Schwefel (unten rechts) für die Oberfläche eines mit 0,5 Ma.-% P beschichteten N-S-Basisgranulats.

Abschließend wird für die EDX-Analyse geschlussfolgert, dass dieses Verfahren anwendbar ist, um prinzipielle Aussagen bezüglich der Beschichtung von Düngergranulaten abzuleiten. Bei den Untersuchungen muss aber beachtet werden, dass die Messungen von zahlreichen Einflüssen abhängen. Daher sind die EDX-Ergebnisse in ihrer Aussagekraft beschränkt und sollten nur als Anhaltspunkte dienen.

Fluoreszenzmikroskopie

Für die Durchführung der Fluoreszenzmikroskopie ist es notwendig, die Düngergranulate vorher mit eingefärbten Beschichtungsmischungen aus P zu beschichten. Als Farbstoff kommt der Fluoreszenzfarbstoff Fluorescein zum Einsatz (Abbildung 4.31). Durch die Bestrahlung der Düngergranulate mit Licht einer mittleren Wellenlänge von 495 nm (blaues Licht) tritt die Fluoreszenz von Fluorescein in Form von Licht einer Wellenlänge von 514 nm (grünes Licht) überall dort auf, wo die Deckschicht vorhanden ist. Bleibt die Fluoreszenz aus, sind kein Fluoreszenzfarbstoff und somit auch keine Beschichtung vorhanden. Dieses Prinzip wird genutzt, um Fehlstellen im μm -Bereich innerhalb der Deckschicht zu identifizieren.

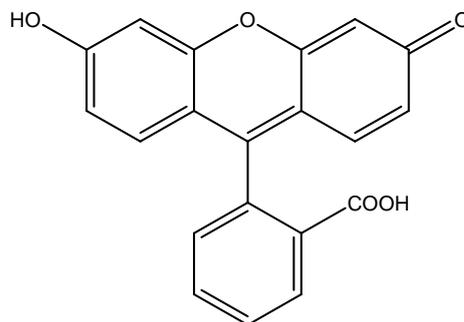


Abbildung 4.31: Strukturformel von Fluorescein.

Die Fluoreszenzmikroskopieaufnahme im linken Bild der Abbildung 4.32 präsentiert ein mit 0,25 Ma.-% P beschichtetes N-S-Basisgranulat im Vergleich zu einem unbeschichteten Granulat. Die starke Fluoreszenz des beschichteten Granulats beweist eindeutig, dass eine Deckschicht vorliegt. Das unbeschichtete Granulat zeigt dagegen keine Fluoreszenz. Bei der genauen Betrachtung des beschichteten N-S-Basisgranulats in höheren Auflösungen fallen Unregelmäßigkeiten in Form von dunklen, nicht fluoreszierenden Stellen in der Oberfläche auf, die somit keine Beschichtung aufweisen (vgl. Abbildung 4.32 Mitte und rechts). Es wird geschlussfolgert, dass es sich bei diesen Stellen um Löcher innerhalb der Deckschicht handelt. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Anwendung der Fluoreszenzmikroskopie eine einfache und

schnelle Methode darstellt, um die Homogenität der Deckschicht von Düngergranulaten zu beurteilen.

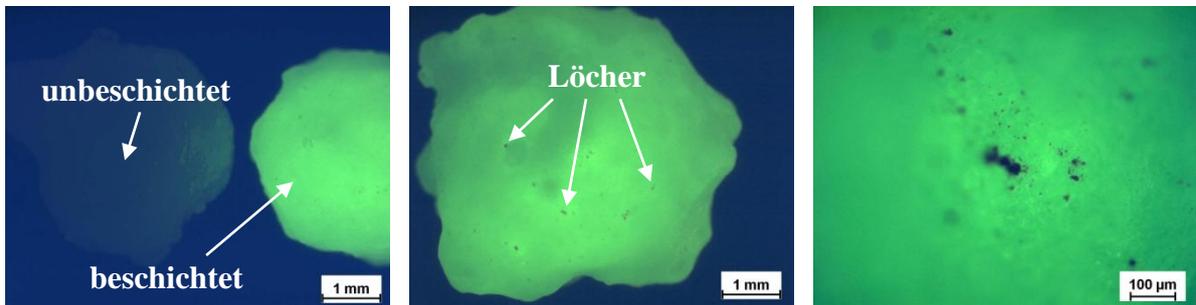


Abbildung 4.32: Fluoreszenzmikroskopieaufnahmen von einem unbeschichtetem N-S-Basisgranulat im Vergleich zu einem mit 0,25 Ma.-% P beschichteten N-S-Basisgranulat (links) und von einem mit 0,25 Ma.-% P beschichteten N-S-Basisgranulat in unterschiedlichen Vergrößerungen (Mitte und rechts).

4.4 Zusammenfassung

Das vierte Kapitel dieser Arbeit befasste sich an einem technischen Anwendungsbeispiel zur Steuerung von Oberflächeneigenschaften mit der Entwicklung oberflächenmodifizierter N-S-Düngergranulate. Ausgehend von einem N-S-Versuchsdüngergranulat eines Industriebetriebs erfolgten Untersuchungen zur Herstellung homogener Beschichtungsmischungen aus einem Nitrifikationsinhibitor (T) und einem Hydrophobisierungsmittel (P). Dabei waren von diesen Mischungen als abschließende Deckschichten der Granulate spezielle Anforderungen auf der gesamten Oberfläche der Düngergranulate gleichmäßig zu erfüllen: Nitrifikationshemmung, Hydrophobisierung der Granulate, Sublimationsinhibierung von T. Mit dementsprechend geeigneten Beschichtungsmischungen wurden anschließend Beschichtungsversuche an N-S-Basisgranulaten durchgeführt und die Beschichtung der Granulate beurteilt.

Zunächst erfolgten Mischungsversuche von reinem T und reinem P. Dabei wurde festgestellt, dass die Substanzen aufgrund ihrer entgegengesetzten Polarität nicht miteinander vermischbar waren. Anstelle homogener Beschichtungsmischungen trat stets eine Phasenseparation auf, die sowohl in der Schmelze als auch im erstarrten Zustand dieser Mischungen vorlag. Daraus wurde geschlossen, dass mit den T/P-Mischungen keine gleichmäßige Verteilung von T und P auf der Oberfläche der Düngergranulate möglich war. Folglich wurden die Mischungen als Beschichtungsmischungen für die Granulate ausgeschlossen. Zudem stellte sich in den Mischungsversuchen von T und P heraus, dass sich während der Erstarrung dieser Mischungen Löcher innerhalb der Mischungen ausbildeten (*negative pressure effect*). Bei Verwendung der T/P-Mischungen als Beschichtungsmischungen könnten die Deckschichten

der Düngergranulate somit aufgrund der Entstehung von Löchern gestört werden. Die daraus resultierende, erhöhte Wasseraufnahme der Granulate wäre unerwünscht.

Im nächsten Schritt wurde untersucht, ob mit den in Kapitel 3 synthetisierten ATs als Nitrifikationsinhibitoren eine adäquate Substitution des in den Beschichtungsmischungen enthaltenen T möglich war. Aufgrund der hydrophoben n-Alkylketten in den ATs bestand Grund zu der Annahme, dass die ATs in dem hydrophoben P löslich waren und mit P homogene Mischungen ausbildeten. Als erstes erfolgte eine umfassende Charakterisierung der ATs als Einzelsubstanzen. Die TGA-Untersuchungen mit konstanter Aufheizgeschwindigkeit ergaben, dass die ATs ab einer n-Alkylkettenlänge von 14 Kohlenstoffatomen thermisch stabiler als reines T waren. Bei der isothermen TGA bei 135 °C und bei Raumtemperatur stellte sich ab einer n-Alkylkettenlänge von 10 Kohlenstoffatomen eine höhere thermische Stabilität der ATs gegenüber T heraus. In beiden TGA-Verfahren wurde eine Zunahme der thermischen Stabilität mit ansteigender n-Alkylkettenlänge der ATs beobachtet. Es ist hierbei zu beachten, dass sich die Aussagen zur thermischen Stabilität in dieser Arbeit darauf bezogen, ob die Massenverluste der ATs im Vergleich zu reinem T bei höheren Werten für T_{Onset} (TGA mit konstanter Aufheizgeschwindigkeit) beziehungsweise zu späteren Zeitpunkten (isotherme TGA) auftraten. Die Ursachen für die Massenverluste wurden nicht betrachtet. Die thermische Stabilität der ATs mit den oben angegebenen Mindestlängen stellte gegenüber dem reinen T einen Vorteil dar, da somit eine Verbesserung bezüglich der geforderten Sublimationsinhibierung von T erreicht wurde. Mittels der DSC-Analyse wurden die Schmelz- und Kristallisationstemperaturen der ATs bestimmt. Die WAXS-Untersuchungen belegten, dass die ATs und T unterschiedliche Kristallstrukturen aufwiesen. In Bodenmodelltests wurde nachgewiesen, dass die ATs sowohl als Einzelsubstanz als auch in Kombination mit einem zweiten Nitrifikationsinhibitor eine ähnliche Nitrifikationshemmung besaßen wie reines T, wenn die Substanzen in einer T-äquivalenten Menge eingesetzt wurden. Dabei verminderte sich die nitrifikationshemmende Wirkung der ATs als Einzelsubstanz ab einer n-Alkylkettenlänge von 18 Kohlenstoffatomen im Vergleich zu T sehr stark. Bei der Nutzung der ATs in Kombination mit dem zweiten Nitrifikationsinhibitor war die Wirkung bis zu dieser n-Alkylkettenlänge in etwa gleich wie bei einer Kombination aus zweitem Nitrifikationsinhibitor und T. Nach der Charakterisierung der ATs als Einzelsubstanzen wurden Mischungen aus den ATs und P hergestellt und thermisch sowie lichtmikroskopisch untersucht. In den TGA-Untersuchungen der AT/P-Mischungen mit konstanter Aufheizgeschwindigkeit wurde festgestellt, dass sich die thermische Stabilität des AT-Anteils

in den Mischungen mit zunehmendem P-Anteil erhöhte. Dies war aus den ansteigenden Werten für T_{Onset} als auch aus den Verzögerungen in dem Verlauf des vollständigen Massenverlusts dieser Mischungen ersichtlich. Die DSC-Analyse der AT/P-Mischungen zeigte Temperaturerniedrigungen für die Schmelzpeak- beziehungsweise Kristallisationspeak-Maxima des P-Anteils in den Mischungen im Vergleich zu reinem P, die mit zunehmendem AT-Anteil auf maximal 5 °C anstiegen. Im umgekehrten Fall ergaben sich deutlich höhere Temperaturerniedrigungen für die Schmelzpeak- und Kristallisationspeak-Maxima des AT-Anteils im Vergleich zu reinem AT, die mit zunehmendem P-Anteil maximal bis auf 15 °C bei dem Schmelzpeak-Maximum und bis auf 53 °C bei dem Kristallisationspeak-Maximum anwuchsen. Durch die thermooptische Analyse der AT/P-Mischungen stellte sich heraus, dass die Mischungen mit ATs längerer n-Alkylketten von 8-18 Kohlenstoffatomen sowohl in der Schmelze als auch im erstarrten Zustand ein einheitliches Aussehen aufwiesen. Das bedeutete, die ATs waren in den AT/P-Mischungen 80/20 und 50/50 vollständig in P gelöst beziehungsweise in den AT/P-Mischungen 20/80 homogen in P dispergiert. Folglich stellten diese Mischungen hinsichtlich der geforderten, gleichmäßigen Verteilung von Nitrifikationsinhibitor und Hydrophobisierungsmittel geeignete Beschichtungsmischungen für die Düngergranulate dar. Dagegen wurden AT/P-Mischungen mit ATs kürzerer n-Alkylketten von kleiner als 8 Kohlenstoffatomen als Beschichtungsmischungen ausgeschlossen, da sie deutliche Phasentrennungen beziehungsweise eine weniger gleichmäßige Dispergierung der ATs in P aufzeigten.

Abschließend wurden mit geeigneten Beschichtungsmischungen Beschichtungsversuche von N-S-Basisgranulaten durchgeführt. Als geeignet waren nur die AT/P-Mischungen ausgewählt worden, die ATs ab einer n-Alkylkettenlänge von 10 Kohlenstoffatomen enthielten, da diese Mischungen die an homogene Beschichtungsmischungen gestellten Anforderungen erfüllten. Die Beschichtung der N-S-Basisgranulate mit den AT/P-Mischungen wurde ohne Probleme realisiert. Bei der Beurteilung der beschichteten Granulate stellte sich in den Versuchen zur Wasseraufnahme jedoch heraus, dass diese bei einer Verwendung der vom Industriebetrieb angestrebten Mengen von T (hier in Form von ATs in T-äquivalenten Mengen genutzt) und P in den Beschichtungsmischungen annähernd gleich hoch wie bei unbeschichteten Granulaten war. Als Grund hierfür wurden Löcher in den Deckschichten der beschichteten Granulate mit Hilfe von ESEM-Aufnahmen identifiziert. Die Löcher waren die Folge einer gestörten Erstarrung von P, die durch die innerhalb der P-Phase auskristallisierten ATs hervorgerufen wurde. Durch die Löcher hindurch wurde eine ähnlich hohe Wasseraufnahme wie im Fall der

unbeschichteten Granulate ermöglicht. Die ESEM-Aufnahmen bewiesen aber auch, dass die ATs und P in den Deckschichten gleichmäßig verteilt vorlagen. In weiteren Beschichtungsversuchen bestätigte sich, dass bei einer Mengenanpassung von ATs und P in den Beschichtungsmischungen (Verringerung der AT-Menge, Erhöhung der P-Menge) die Wasseraufnahme reduziert werden konnte. Eine verringerte Wasseraufnahme zeigte sich auch bei einer Verwendung einer erhöhten P-Menge und einer gleichzeitigen Modifizierung der Beschichtungsprozedur. Die in diesen ersten Optimierungsversuchen genutzten Mengen von ATs und P entsprachen nicht den vom Industriebetrieb angestrebten Mengen. Es wird an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die Optimierung des Beschichtungsprozesses zur Reduzierung der Wasseraufnahme beschichteter N-S-Basisgranulate kein Bestandteil der Arbeit war, sondern hier nur exemplarisch erfolgte. Ferner wurden in dem letzten Kapitel die EDX-Analyse und die Fluoreszenzmikroskopie als alternative Verfahren zur Beurteilung beschichteter Düngergranulate vorgestellt.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Ein grundlegendes Verständnis für die Selbstorganisation oberflächenaktiver Moleküle an der Luft-Wasser-Grenzfläche ist eine wesentliche Voraussetzung, um eine gezielte Steuerung und anwendungsorientierte Optimierung von Grenz- und Oberflächeneigenschaften zu erzielen. Daher beschäftigte sich die vorliegende Dissertation mit systematischen Untersuchungen zur Oberflächenaktivität von zwei verschiedenen, amphiphilen Stoffsystemen. Ziel der Arbeit war es, die Verhaltensweisen und Organisationsstrukturen der oberflächenaktiven Moleküle an der Luft-Wasser-Grenzfläche aufzuklären. Neben diesen Grundlagenuntersuchungen erfolgten im Rahmen eines industriellen Forschungsprojekts zur Optimierung von Düngemittelgranulaten außerdem praxisrelevante Untersuchungen zur Steuerung von Oberflächeneigenschaften, wobei eines der in dieser Arbeit untersuchten, amphiphilen Stoffsysteme am Beispiel eines technischen Anwendungsbeispiels Verwendung fand.

Als erstes amphiphiles Stoffsystem wurden faciale *p*-Terphenyl-Derivate betrachtet. Bei den Substanzen handelte es sich um Flüssigkristalle mit amphiphilen Eigenschaften. Die Flüssigkristallmoleküle waren aus einer rigiden *p*-Terphenyl-Einheit, zwei hydrophoben *n*-Alkylketten und einer hydrophilen Oligo(oxyethylen)kette aufgebaut. Insgesamt wurden fünf verschiedene Flüssigkristallmoleküle untersucht, die sich in den Längen der hydrophoben und hydrophilen Ketten unterschieden. Die Untersuchungen erfolgten einerseits an Langmuir-Filmen dieser Moleküle an der Luft-Wasser-Grenzfläche mittels Langmuir-Isothermen, Versuchen zur Reversibilität der Langmuir-Isothermen sowie mittels Brewsterwinkel-Mikroskopie, und andererseits an Langmuir-Blodgett-Filmen mittels Rasterkraftmikroskopie. Es wurde festgestellt, dass die Modifizierung der Kettenlängen in den *p*-Terphenyl-Derivaten zu drei unterschiedlichen Verhaltensweisen der Moleküle an der Luft-Wasser-Grenzfläche führte. Dementsprechend wurden drei verschiedene Modellvorstellungen beziehungsweise Kollapsmechanismen zur Erklärung dieser Verhaltensweisen abgeleitet:

- Kollaps eines Monofilms zu einem definierten Dreifachfilm aufgrund eines *roll-over*-Mechanismus,
- Kristallisation der Moleküle mit anschließendem Kollaps zu ungeordneten Vielfachfilmen,
- Ausbildung eines Monofilms mit senkrecht zur Wasseroberfläche stehenden Molekülen.

Die Resultate zu den Untersuchungen der facialen *p*-Terphenyl-Derivate demonstrierten, dass über geringfügige Veränderungen in der molekularen Struktur der Flüssigkristallmoleküle die Organisationsstrukturen dieser Moleküle an der Luft-Wasser-Grenzfläche und somit die Oberflächeneigenschaften gezielt steuerbar waren. Für ein besseres Verständnis und zur Überprüfung der in dieser Arbeit entwickelten Modellvorstellungen zu den Verhaltensweisen der Flüssigkristallmoleküle sollten in Folgearbeiten weitere Untersuchungen durchgeführt werden. Mögliche Ansatzpunkte sind zum Beispiel die Röntgen- oder Neutronenstreuung an den Langmuir-Filmen der *p*-Terphenyl-Derivate an der Luft-Wasser-Grenzfläche. Mit diesen Methoden lassen sich die exakten Schichtdicken der Langmuir-Filme in Abhängigkeit des Oberflächendrucks ermitteln. Aus den Daten können Rückschlüsse auf die genaue Anordnung der Flüssigkristallmoleküle an der Luft-Wasser-Grenzfläche und auf die unterschiedlichen Kollapsmechanismen, die bei diesen Molekülen auftreten, gezogen werden.

Mit dem zweiten amphiphilen Stoffsystem sollte das Verhalten der Moleküle von einfachen Derivaten des hydrophilen 1,2,4-Triazols an der Luft-Wasser-Grenzfläche untersucht werden. Deshalb wurden zunächst amphiphile 1-Acyl-1,2,4-triazole (ATs) mit *n*-Alkylkettenlängen von 2 bis 18 Kohlenstoffatomen (AcT-C2 bis StT-C18) synthetisiert. Die Auswahl dieses Stoffsystems erfolgte, da die ATs später in den Untersuchungen im Rahmen des industriellen Forschungsprojekts zur Optimierung von Düngemittelgranulaten als Nitrifikationsinhibitor verwendet werden sollten. Die Strukturaufklärung der ATs erfolgte mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie. Anschließend wurden Langmuir-Filme der ATs an der Luft-Wasser-Grenzfläche untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass nur die ATs mit einer *n*-Alkylkettenlänge zwischen 14 und 18 Kohlenstoffatomen (MyT-C14 bis StT-C18) stabile Monofilme ausbildeten. Bei kontinuierlicher Kompression der Moleküle wurde ein Kollaps der Monofilme zu Dreifachfilmen infolge eines *roll-over*-Mechanismus beobachtet. In Relaxationsversuchen zeigte sich dagegen ein anderer, zeitabhängiger Kollaps, bei dem die Monofilme aufgrund einer Kristallisation zu dreidimensionalen Strukturen kollabierten. Dies stimmte mit der in den Reversibilitätsuntersuchungen der ATs festgestellten Irreversibilität der Langmuir-Isothermen der ATs überein. Aus den Relaxationsversuchen ergab sich, dass die Relaxation beziehungsweise die Kristallisationsgeschwindigkeit mit ansteigendem Oberflächendruck zunahm. Des Weiteren wurden Langmuir-Blodgett-Filme der ATs erzeugt und mittels Rasterkraftmikroskopie untersucht. Die Untersuchungen der ATs bewiesen, dass unterschiedliche Verhaltensweisen beziehungsweise Kollapsmechanismen von amphiphilen Molekülen an der Luft-Wasser-Grenzfläche auch bei ein und derselben Substanz auftreten

konnten, wenn verschiedene Verfahren (kontinuierliche Kompression, Relaxationsversuche) durchgeführt wurden. Dies bedeutete somit eine weitere Möglichkeit zur gezielten Steuerung von Oberflächeneigenschaften neben der Modifizierung molekularer Strukturen, wie es bei den *p*-Terphenyl-Derivaten aufgezeigt wurde. Für weiterführende Arbeiten wird erneut die Röntgen- oder Neutronenstreuung zur Bestimmung der Schichtdicken der Langmuir-Filme der ATs an der Luft-Wasser-Grenzfläche empfohlen, um ein besseres Verständnis für die Kollapsmechanismen und für die bisherigen Resultate zu gewinnen. Die Brewsterwinkel-Mikroskopie zur direkten Beobachtung der Langmuir-Filme der ATs stellt ebenfalls eine weitere Untersuchungsmöglichkeit dar.

In den praxisrelevanten Untersuchungen zur Steuerung von Oberflächeneigenschaften waren ausgehend von einem Stickstoff-Schwefel-Versuchsdüngergranulat oberflächenmodifizierte Stickstoff-Schwefel-Düngergranulate zu entwickeln. Für die modifizierten Granulate sollten homogene Beschichtungsmischungen aus 1,2,4-Triazol (T) als Nitrifikationsinhibitor und einem Paraffingemisch (P) als Hydrophobisierungsmittel hergestellt werden, da von diesen Mischungen als abschließende Deckschichten der Granulate spezielle Anforderungen auf der gesamten Oberfläche der Granulate gleichmäßig in einer Schicht erfüllt werden mussten: Nitrifikationshemmung, Hydrophobisierung der Granulate, Sublimationsinhibierung von T. In den Mischungsversuchen von reinem T und reinem P wurde stets eine Phasenseparation, das heißt eine ungleichmäßige Verteilung von T und P beobachtet. Dementsprechend waren T/P-Mischungen als Beschichtungsmischungen für die Herstellung von oberflächenmodifizierten Stickstoff-Schwefel-Düngergranulaten ungeeignet. Danach wurde die Möglichkeit untersucht, T durch die in dieser Arbeit synthetisierten ATs als Nitrifikationsinhibitoren zu substituieren, um homogene Beschichtungsmischungen aus ATs und P zu erzeugen. Zuvor erfolgte eine umfassende Charakterisierung der ATs als Einzelsubstanzen mittels thermischer Analyse, Lichtmikroskopie, Weitwinkelröntgen-Untersuchungen und mit Hilfe von Bodenmodelltests zur Bestimmung der nitrifikationshemmenden Wirkung. Anschließend wurden verschiedene Mischungen aus den ATs und P hergestellt und thermisch sowie thermooptisch untersucht. In der Arbeit stellte sich heraus, dass die AT/P-Mischungen mit ATs längerer *n*-Alkylketten von 10 bis 18 Kohlenstoffatomen (DeT-C8 bis StT-C18) als Beschichtungsmischungen für oberflächenmodifizierte Stickstoff-Schwefel-Düngergranulate geeignet waren, da von diesen Mischungen alle an homogene Beschichtungsmischungen gestellten Anforderungen erfüllt wurden. Danach wurden mit diesen AT/P-Mischungen verschiedene Beschichtungsversuche von Stickstoff-Schwefel-Basisgranulaten durchgeführt und die beschichteten Düngergranulate

mittels Wasseraufnahmetests und Elektronenmikroskopie beurteilt. Wider Erwarten zeigten die Granulate, die gleichmäßig mit einheitlichen AT/P-Mischungen in vom Industriebetrieb angestrebten Mengen beschichtet waren, eine annähernd gleich hohe Wasseraufnahme wie unbeschichtete Basisgranulate. In ersten Optimierungsversuchen wurde nachgewiesen, dass durch eine Mengenanpassung und eine Modifizierung des Beschichtungsprozesses eine Reduzierung der Wasseraufnahme erreicht werden konnte. Demzufolge und aufgrund der Tatsache, dass mit den genutzten AT/P-Mischungen einheitliche, den gestellten Anforderungen genügende Beschichtungsmischungen vorlagen, erscheint es sinnvoll, weitere Arbeiten zur Optimierung des Beschichtungsprozesses durchzuführen, um die Wasseraufnahme auf einen vertretbaren Wert zu verringern. Einen weiteren interessanten Ansatzpunkt für Folgearbeiten stellt die Möglichkeit dar, ATs mit verzweigten statt linearen n-Alkylketten zu verwenden. Dadurch wird eventuell eine bessere Vermischung von ATs und P erzielt.

Literaturverzeichnis

1. Y. Moroi, *Micelles: Theoretical and Applied Aspects*, Springer, 1992.
2. S.S. Block, *Disinfection, Sterilization and Preservation*, Lippincott Williams & Wilkins, 2000.
3. D. Myers, *Surfactant Science and Technology*, Wiley-VCH, 2005.
4. D.C. Cullum, *Introduction to Surfactant Analysis*, Springer, 1993.
5. K. Holmberg, B. Jönsson, B. Kronberg, B. Lindman, *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, Wiley, 2002.
6. J. Swarbrick, *Encyclopedia of Pharmaceutical Technology*, Informa HealthCare, 2004.
7. T.T. Tadros, *Applied Surfactants*, Wiley-VCH, 2005.
8. L.L. Schramm, *Emulsions, Foams, and Suspensions: Fundamentals and Application*, Wiley-VCH, 2005.
9. G. Buckton, *Interfacial Phenomena in Drug Delivery and Targeting*, Harwood Academic Publishers GmbH, 1995.
10. K.S. Birdi, *Handbook of Surface and Colloid Chemistry*, CRC Press, 2009.
11. M.J. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, Wiley-VCH, 1992.
12. C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 1485.
13. I. Dierking, *Textures of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, 2003.
14. S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, Cambridge University Press, 1992.
15. H. Stegemeyer, *Topics in Physical Chemistry Vol.3: Liquid Crystals*, Steinkopff Verlag, 1994.
16. P.G. de Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford University Press, 1995.
17. C. Tschierske, *Prog. Polym. Sci.* 21 (1996) 775.
18. D. Demus, J. Goodby, G.W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, *Handbook of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, 1998.
19. A.G. Petrov, *The Lyotropic State of Matter*, CRC Press, 1999.
20. H. Stegemeyer, *Lyotrope Flüssigkristalle: Grundlagen, Entwicklung, Anwendung*, Steinkopff Verlag, 1999.
21. F. Hildebrandt, J.A. Schröter, C. Tschierske, R. Festag, M. Wittenberg, J.H. Wendorff, *Adv. Mater.* 9 (1997) 564.
22. C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 2647.

23. B. Chen, Dissertation, New Mesophase Morphologies Formed by Facial T-shaped Ternary Amphiphiles, Halle (Saale) 2004.
24. B. Chen, X. Zeng, U. Baumeister, G. Ungar, C. Tschierske, *Science* 307 (2005) 96.
25. J.A. Schröter, R. Plehnert, C. Tschierske, S. Katholy, D. Janietz, F. Penacorada, L. Brehmer, *Langmuir* 13 (1997) 796.
26. R. Plehnert, J.A. Schröter, C. Tschierske, *Langmuir* 14 (1998) 5245.
27. R. Plehnert, J.A. Schröter, C. Tschierske, *Langmuir* 15 (1999) 3773.
28. P. Dynarowicz-Latka, A. Dhanabalan, O.N. Oliveira Jr., *Adv. Colloid Interface Sci.* 91 (2001) 221.
29. G.L. Gaines Jr., *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*, Interscience Publishers, 1966.
30. K.S. Birdi, *Self-Assembly Monolayer Structures of Lipids and Macromolecular Interfaces*, Springer, 1999.
31. V.M. Kaganer, H. Möhwald, P. Dutta, *Rev. Mod. Phys.* 71 (1999) 779.
32. B.P. Binks, *Modern Characterization Methods of Surfactant Systems*, Dekker, 1999.
33. A.T. Hubbard, *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, Dekker, 2002.
34. W. Norde, *Colloids and Interfaces in Life Sciences*, Dekker, 2003.
35. A. Baszkin, W. Norde, *Physical Chemistry of Biological Interfaces*, Dekker, 2000.
36. H.-J. Butt, K. Graf, M. Kappl, *Physics and Chemistry of Interfaces*, Wiley-VCH, 2003.
37. E. Dickinson, M.E. Leser, *Food Colloids: Self-Assembly and Material Science*, RSC Publishing, 2007.
38. H.-G. Rubahn, *Basics of Nanotechnology*, Wiley-VCH, 2008.
39. K.B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.* 56 (1934) 495.
40. K.B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.* 57 (1935) 1007.
41. K.B. Blodgett, *I. Langmuir, Phys. Rev.* 51 (1937) 964.
42. M.C. Petty, *Langmuir-Blodgett films*, Cambridge University Press, 1996.
43. W. Jones, *Organic Molecular Solids: Properties and Applications*, CRC Press, 1997.
44. S.H. Cohen, M.T. Bray, M.L. Lightbody, *Atomic Force Microscopy/Scanning Tunneling Microscopy*, Springer, 1995.
45. M. Rosoff, *Nano-Surface Chemistry*, Dekker, 2002.
46. U. Gisi, *Bodenökologie*, Thieme, 1997.
47. *Ullmann's Agrochemicals Vol. 1+2*, Wiley-VCH, 2007.
48. E.R. Riegel, J.E. Kent, *Riegel's Handbook of Industrial Chemistry*, Van Nostrand Reinhold, 1992.

49. International Fertilizer Development Center, UN Industrial Development Organization, Fertilizer Manual, Springer, 1998.
50. W.H. Brock, Justus von Liebig, Vieweg, 2000.
51. T. Feichtinger, E. Mandl, S. Niedan-Feichtinger, Handbuch der Biochemie nach Dr. Schüßler, Haug, 2005.
52. A. Heintz, G.A. Reinhardt, Chemie und Umwelt, Vieweg, 1996.
53. A.F. Hollemann, E. Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, de Gruyter, 2007.
54. P. Gilbert, J. Harrison, C. Heil, S. Seitzinger, Biogeochemistry 77 (2006) 441.
55. K. Gunkel, R. Kümmel, W. von Tümpling, Acta Hydroch. Hydrob. 18 (1990) 3.
56. D.W. Nelson, D. Huber, National Corn Handbook: Nitrification Inhibitors for Corn Production, 1992.
57. L. Ma, L.R. Ahuja, T.W. Bruulsema, Quantifying and Understanding Plant Nitrogen Uptake for Systems Modeling, CRC Press, 2008.
58. P.E. Bacon, Nitrogen Fertilization in the Environment, Dekker, 1995.
59. I. Irigoyen, J. Muro, M. Azpilikueta, P. Aparicio-Tejo, C. Lamsfus, Aust. J. Soil Res. 41 (2003) 1177.
60. G.W. McCarthy, J.M. Bremner, Biol. Fertil. Soils 8 (1989) 204.
61. H.J. Di, K.C. Cameron, Soil Use and Management 18 (2002) 395.
62. H.J. Di, K.C. Cameron, Aust. J. Soil Res. 42 (2004) 927.
63. F. Schinner, R. Sonnleitner, Bodenökologie: Mikrobiologie und Bodenenzymatik, Springer, 1997.
64. M. Liu, R. Liang, F. Zhan, Z. Liu, A. Niu, Polym. Adv. Technol. 17 (2006) 430.
65. I. Blank, Patent US4880455 (1989) 5 Seiten.
66. G. Pipko, S. Manor, K. Haim, M. Ziv, K. Motzkin, Patent US4936897 (1990) 5 Seiten.
67. P.K. Chandra, K. Ghosh, C. Varadachari, Chem. Eng. J. 155 (2009) 451.
68. W.A. El-Tohamy, A.A. Ghoname, G.S. Riad, S.D. Abou-Hussein, Aust. J. Basic Appl. Sci. 3 (2009) 966.
69. Y. Sun, S. Sun, Patent US2008236033A1 (2008) 6 Seiten.
70. S. Bandyopadhyay, I. Bhattacharya, K. Ghosh, C. Varadachari, J. Agric. Food Chem. 56 (2008) 1343.
71. M. Guo, M. Liu, R. Liang, A. Niu, J. Appl. Polym. Sci. 99 (2006) 3230.
72. J.W. Palmer, H. Kay, Patent US2006010949A1 (2006) 8 Seiten.
73. C. Du, J. Zhou, A. Shahiv, J. Polym. Environ. 14 (2006) 223.
74. O.A. Salman, J. Agric. Food Chem. 36 (1988) 616.

75. G.N. Valkanas, Patent US5137563, 4 Seiten.
76. A.P. Hudson, F.E. Woodward, L. Robinson, Patent US5538531, 7 Seiten.
77. L. Diping, W. Haobin, X. Xiucheng, H. Cuihong, Patent US5849060, 12 Seiten.
78. M.M. Hanafi, S.M. Eltaib, M.B. Ahmad, Eur. Polym. J. 36 (2000) 2081.
79. J. Ge, R. Wu, X. Shi, H. Yu, M. Wang, W. Li, J. Appl. Polym. Sci. 86 (2002) 2948.
80. M. Tomaszewska, A. Jarosiewicz, K. Karakulski, Desalination 146 (2002) 319.
81. M. Tzika, A. Alexandridou, C. Kiparissides, Powder Technol. 132 (2003) 16.
82. A.J. Geiger, E.G. Stelmack, N.M. Babiak, Patent US6663686 (2003) 7 Seiten.
83. A.A. Ibrahim, B.Y. Jibril, Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005) 2288.
84. C.-S. Wu, J. Controlled Release 132 (2008) 42.
85. S. Yadav, Patent US2009044582A1 (2009) 10 Seiten.
86. D.W. Rutland, Fert. Res. 30 (1991) 99.
87. M. Wahl, R. Kirsch, U. Bröckel, S. Trapp, M. Bottlinger, Chem. Eng. Technol. 29 (2006) 674.
88. U. Bröckel, M. Wahl, R. Kirsch, H.J. Feise, Chem. Eng. Technol. 29 (2006) 691.
89. D.C. Thompson, Proc. Fert. Soc. 125 (1972) 5.
90. M. Wahl, R. Kirsch, U. Bröckel, S. Trapp, M. Bottlinger, Chem. Ing. Tech. 78 (2006) 743.
91. V. Gowariker, V.N. Krishnamurthy, S. Gowariker, M. Dhanorkar, K. Paranjape, The Fertilizer Encyclopedia, Wiley & Sons, 2009.
92. A. Ulman, Introduction to ultrathin organic films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly, Academic Press, 1991.
93. C. Jegou, B. Agricole, M.-H. Li, E. Dupart, H.T. Nguyen, C. Mingotaud, Langmuir 14 (1998) 1516.
94. O. Albrecht, W. Cumming, W. Kreuder, A. Laschewsky, H. Ringsdorf, Colloid Polym. Sci. 264 (1986) 659.
95. G. Decher, H. Ringsdorf, Liq. Cryst. 13 (1993) 57.
96. M.D. Everaars, A.T.M. Marcelis, E.J.R. Sudhölter, Thin Solid Films 242 (1994) 78.
97. D. Joachimi, C. Tschierske, A. Öhlmann, W. Rettig, J. Mater. Chem. 4 (1994) 1021.
98. D. Joachimi, A. Öhlmann, W. Rettig, C. Tschierske, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 (1994) 2011.
99. M. Woolley, R.H. Tredgold, P. Hodge, Langmuir 11 (1995) 683.
100. D. Janietz, J. Mater. Chem. 8 (1998) 265.
101. J. Xue, C.S. Jung, M.W. Kim, Phys. Rev. Lett. 69 (1992) 474.

102. M.C. Friedenberg, G.G. Fuller, C.W. Frank, C.R. Robertson, *Langmuir* 10 (1994) 1251.
103. M.N.G. de Mul, J.A. Mann Jr., *Langmuir* 10 (1994) 2311.
104. J. Fang, C.M. Knobler, H. Yokoyama, *Physica A* 244 (1997) 91.
105. H.E. Ries Jr., *Nature* 281 (1979) 287.
106. M.N.G. de Mul, J.A. Mann Jr., *Langmuir* 11 (1995) 3292.
107. A. El Abed, J. Daillant, P. Peretti, *Langmuir* 9 (1993) 3111.
108. N.C. Maliszewskyj, P.A. Heiney, *Langmuir* 11 (1995) 1666.
109. M. Ibn-Elhaj, H. Möhwald, M.Z. Cherkaoui, R. Zniber, *Langmuir* 14 (1998) 504.
110. M. Ibn-Elhaj, M.Z. Cherkaoui, R. Zniber, H. Möhwald, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 5274.
111. A.K. Dutta, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 569.
112. M.F. Daniel, O.C. Lettington, S.M. Small, *Thin Solid Films* 99 (1983) 61.
113. T. Sakuhara, H. Nakahara, K. Fukuda, *Thin Solid Films* 159 (1988) 345.
114. T. Martynski, R. Hertmanowski, D. Bauman, *Liq. Cryst.* 28 (2001) 437.
115. R. Hertmanowski, L. Chudzinski, T. Martynski, P. Stempniewicz, E. Wolarz, D. Bauman, *Liq. Cryst.* 31 (2004) 791.
116. H. Nakahara, J. Nakayama, M. Hoshino, K. Fukuda, *Thin Solid Films* 160 (1988) 87.
117. B. Chen, U. Baumeister, G. Pelzl, M.K. Das, X. Zeng, G. Ungar, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 16578.
118. Für die Berechnung von Moleküllängen wurde die Computersoftware *Materials Studio* genutzt.
119. K. Schröter, A. Petzold, T. Henze, T. Thurn-Albrecht, *Macromolecules* 42 (2009) 1114.
120. A. Immirzi, B. Perini, *Acta Cryst.* A33 (1977) 216.
121. A.I. Kitajgorodskij, *Molekülkristalle*, Akademie-Verlag, 1979.
122. L. Xu, M. Salmeron, S. Bardon, *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 1519.
123. B.J. Briscoe, D.C.B. Evans, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 380 (1982) 389.
124. P.C. Hiemenz, R. Rajagopalan, *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, CRC Press, 1997.
125. M.P. Krafft, J.G. Riess, *Chem. Rev.* 109 (2009) 1714.
126. C. Barentin, P. Muller, J.F. Joanny, *Macromolecules* 31 (1998) 2198.
127. H. Li, R. Sachsenhofer, W.H. Binder, T. Henze, T. Thurn-Albrecht, K. Busse, J. Kressler, *Langmuir* 25 (2009) 8320.
128. S.M. Baker, K.A. Leach, C.E. Devereaux, D.E. Gragson, *Macromolecules* 33 (2000) 5432.

129. K. Busse, C. Peetla, J. Kressler, *Langmuir* 23 (2007) 6975.
130. H. Diep-Quang, K. Ueberreiter, *Colloid Polym. Sci.* 258 (1980) 1055.
131. A.M. Gonçalves da Silva, E.J.M. Filipe, J.M.R. d'Oliveira, J.M.G. Martinho, *Langmuir* 12 (1996) 6547.
132. C. Peetla, K. Graf, J. Kressler, *Colloid Polym. Sci.* 285 (2006) 27.
133. D.E. Gragson, J.M. Jensen, S.M. Baker, *Langmuir* 15 (1999) 6127.
134. R.B. Cheyne, M.G. Moffitt, *Langmuir* 21 (2005) 5453.
135. A.K. Dutta, T.N. Misra, A.J. Pal, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 12844.
136. R.E. Kurtz, A. Lange, G.G. Fuller, *Langmuir* 22 (2006) 5321.
137. W. Seidl, *Atmos. Environ.* 34 (2000) 4917.
138. N. Rontu, V. Vaida, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 9975.
139. J.G. Petrov, T. Pfohl, H. Möhwald, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 3417.
140. T. Kato, N. Matsumoto, M. Kawano, N. Suzuki, T. Araki, K. Iriyama, *Thin Solid Films* 242 (1994) 223.
141. J. Giermanska-Kahn, F. Monroy, D. Langevin, *Phys. Rev. E* 60 (1999) 7163.
142. T. Kajiyama, Y. Oishi, M. Uchida, Y. Tanimoto, J. Kozuru, *Langmuir* 8 (1992) 1563.
143. A.M. Bibo, I.R. Peterson, *Adv. Mater.* 2 (1990) 309.
144. O. Albrecht, H. Matsuda, K. Eguchi, T. Nakagiri, *Thin Solid Films* 338 (1999) 252.
145. A. Angelova, D. Vollhardt, R. Ionov, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 10710.
146. R. Johann, D. Vollhardt, *Mater. Sci. Eng. C* 8-9 (1999) 35.
147. M.-J. Hwang, K. Kim, *Langmuir* 15 (1999) 3563.
148. Y. Wang, X. Du, L. Guo, H. Liu, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 134706.
149. S. Hacke, Dissertation, Brewsterwinkel-Mikroskopie zur Untersuchung der Kristallisation von Calciumcarbonaten an Modell-Monofilmen an der Grenzfläche Wasser/Luft, Göttingen, 2001.
150. O. Molt, T. Schrader, *Angew. Chemie* 115 (2003) 5667.
151. Y. Oishi, Y. Takashima, K. Suehiro, T. Kajiyama, *Langmuir* 13 (1997) 2532.
152. R. Johann, G. Brezesinski, D. Vollhardt, H. Möhwald, *J. Phys. Chem.* 105 (2001) 2957.
153. E. Hatta, *Langmuir* 20 (2004) 4059.
154. W.D. Harkins, *Chem. Rev.* 29 (1941) 385.
155. B.G. Moore, C.M. Knobler, S. Akamatsu, F. Rondelez, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 4588.
156. Y.F. Hifeda, G.W. Rayfield, *Langmuir* 8 (1992) 197.
157. E. Ruckenstein, B. Li, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 3108.

158. A.M. Gonçalves da Silva, J.C. Guerreiro, N.G. Rodrigues, T.O. Rodrigues, *Langmuir* 12 (1996) 4442.
159. S. Ramos, R. Castillo, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 7021.
160. S. Kundu, A. Datta, S. Hazra, *Langmuir* 21 (2005) 5894.
161. S. Kundu, A. Datta, S. Hazra, *Phys. Rev. E* 73 (2006) 051608.
162. C. McFate, D. Ward, J. Olmsted III, *Langmuir* 9 (1993) 1036.
163. K.S. Birdi, D.T. Vu, *Langmuir* 10 (1994) 623.
164. C. Ybert, W. Lu, G. Möller, C.M. Knobler, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 2004.
165. D. Vaknin, W. Bu, S.K. Satija, A. Travesset, *Langmuir* 23 (2007) 1888.
166. M. Broniatowski, N.V. Romeu, P. Dynarowicz-Latka, *J. Coll. Interface Sci.* 325 (2008) 464.
167. S. Siegel, D. Hönig, D. Vollhardt, D. Möbius, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 8157.
168. D. Vollhardt, U. Retter, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 3723.
169. D. Vollhardt, U. Retter, S. Siegel, *Thin Solid Films* 199 (1991) 189.
170. D. Vollhardt, U. Retter, *Langmuir* 8 (1992) 309.
171. D. Vollhardt, M. Ziller, U. Retter, *Langmuir* 9 (1993) 3208.
172. R.D. Smith, J.C. Berg, *J. Coll. Interface Sci.* 74 (1980) 273.
173. M. Avrami, *J. Chem. Phys.* 7 (1939) 1103.
174. M. Avrami, *J. Chem. Phys.* 8 (1940) 212.
175. M. Avrami, *J. Chem. Phys.* 9 (1941) 177.
176. R. Huisgen, G. Szeimies, L. Möbius, *Chem. Ber.* 100 (1967) 2494.
177. R. Huisgen, H. Knupfer, R. Sustmann, G. Wallbillich, V. Weberndörfer, *Chem. Ber.* 100 (1967) 1580.
178. R. Huisgen, *Pure Appl. Chem.* 61 (1989) 613.
179. H.C. Kolb, M.G. Finn, K.B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 2004.
180. Z.P. Demko, K.B. Sharpless, *J. Org. Chem.* 66 (2001) 7945.
181. Z.P. Demko, K.B. Sharpless, *Org. Lett.* 3 (2001) 4091.
182. W.H. Binder, R. Sachsenhofer, *Macromol. Rapid Commun.* 29 (2008) 952.
183. S.O. Kyeremateng, E. Amado, A. Blume, J. Kressler, *Macromol. Rapid Commun.* 29 (2008) 1140.
184. S. Iwasaki, *Helv. Chim. Acta* 59 (1976) 2738.
185. H. Pfander, M. Läderach, *Carbohydr. Res.* 99 (1982) 175.
186. H.A. Staab, *Chem. Ber.* 89 (1956) 1927.
187. T. Wieland, G. Schneider, *Liebigs Ann. Chem.* 580 (1953) 159.

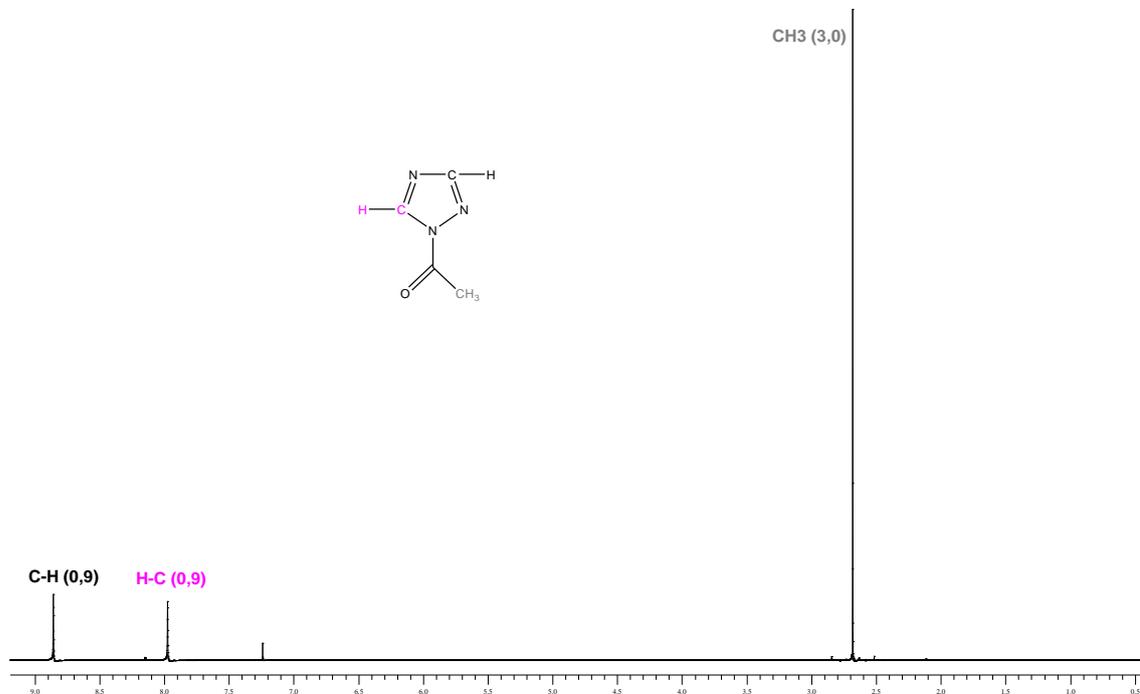
188. W. Otting, Chem. Ber. 89 (1956) 1940.
189. J.F. Patterson, W.P. Huskey, J.L. Hogg, J. Org. Chem. 45 (1980) 4675.
190. W. Karzijn, J.B.F.N. Engberts, Tetrahedron Lett. 20 (1978) 1787.
191. W. Blokzijl, M.J. Blandamer, J.B.F.N. Engberts, J. Org. Chem. 56 (1991) 1832.
192. K. Murato, T. Yatsunami, S. Iwasaki, Helv. Chim. Acta 63 (1980) 588.
193. W. Blokzijl, J. Jager, J.B.F.N. Engberts, M.J. Blandamer, J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 6411.
194. A. Hermetter, F. Paltauf, R. Franzmair, Patent DE3638687 A1 (1988) 14 Seiten.
195. F. Paltauf, A. Hermetter, R. Franzmair, Patent AT388165 B (1989) 15 Seiten.
196. R.L. Frenznel, M.L. Rosin, Patent US4595458 A (1986) 6 Seiten.
197. H.J. Gais, R.B. Woodward, Ang. Chem. 89 (1977) 251.
198. Spectral Database for Organic Compounds (SDBS), http://riodb01.lbase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi, Abruf am 18.01.2010.
199. C. Lautz, T.M. Fischer, Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) 5703.
200. U. Radics, H.-J. Niclas, P. Reinhardt, R. Löffler, K. Niendorf, H.-J. Wachsmuth, H.-J. Friedrich, H. Lange, Patent DE10342551 A1 (2005) 14 Seiten.
201. U. Radics, H.-J. Niclas, C. Schuster, Patent DE102006015704 A1 (2006) 6 Seiten.
202. H. Deuschl, Ber. Bunsen Ges. 69 (1965) 550.
203. P. Goldstein, J. Ladell, G. Abowitz, Acta Cryst. B25 (1969) 135.
204. G.A. Jeffrey, J.R. Ruble, J.H. Yates, Acta Cryst. B39 (1983) 388.
205. M.F. Butler, A.M. Donald, W. Bras, G.R. Mant, G.E. Derbyshire, A.J. Ryan, Macromolecules 28 (1995) 6383.
206. Z.-G. Wang, B.S. Hsiao, E.B. Sirota, S. Srinivas, Polymer 41 (2000) 8825.
207. A.M.E. Baker, A.H. Windle, Polymer 42 (2001) 667.
208. A.J. Peacock, Handbook of Polyethylene, Dekker, 2000.
209. A. Pawlak, E. Piorkowska, J. Appl. Polym. Sci. 74 (1999) 1380.
210. R. Thomann, C. Wang, J. Kressler, R. Mülhaupt, Macromol. Chem. Phys. 197 (1996) 1085.
211. E. Piorkowska, A. Galeski, J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 31 (1993) 1285.
212. A. Pawlak, A. Galeski, J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 28 (1990) 1813.
213. A. Galeski, E. Piorkowska, J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 21 (1983) 1312.
214. P.W. Atkins, Einführung in die Physikalische Chemie, Wiley-VCH, 1993.
215. W.J. Moore, Grundlagen der Physikalischen Chemie, de Gruyter, 1990.
216. P. Atkins, The Elements of Physical Chemistry, Oxford University Press, 2001.

217. N. Kanani, Galvanotechnik, Hanser Fachbuchverlag, 2009.
218. S. Sepeur, Nanotechnologie, Vincentz Network, 2008.
219. B. Heine, Werkstoffprüfung, Hanser Fachbuchverlag, 2003.
220. J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J. Michael, Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Springer, 2003.
221. F. Heyroth, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften, Persönliche Mitteilung vom 09.02.2010.

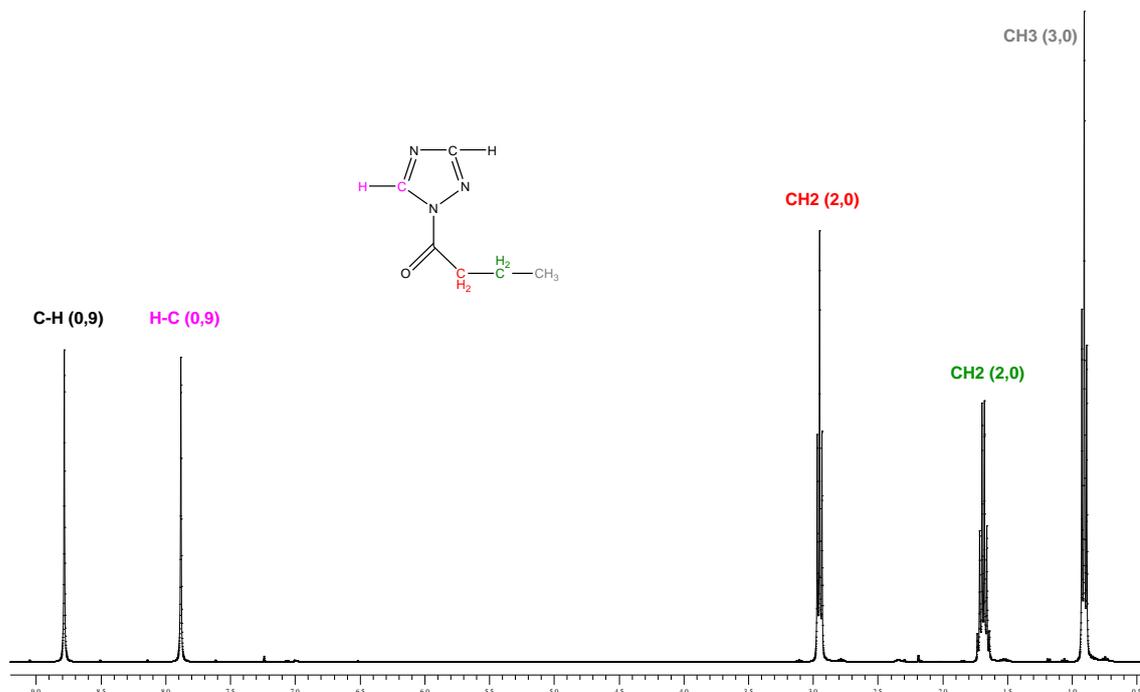
Anhang

A Strukturformeln und 400 MHz-¹H-NMR-Spektren von 1-Acyl-1,2,4-triazolen

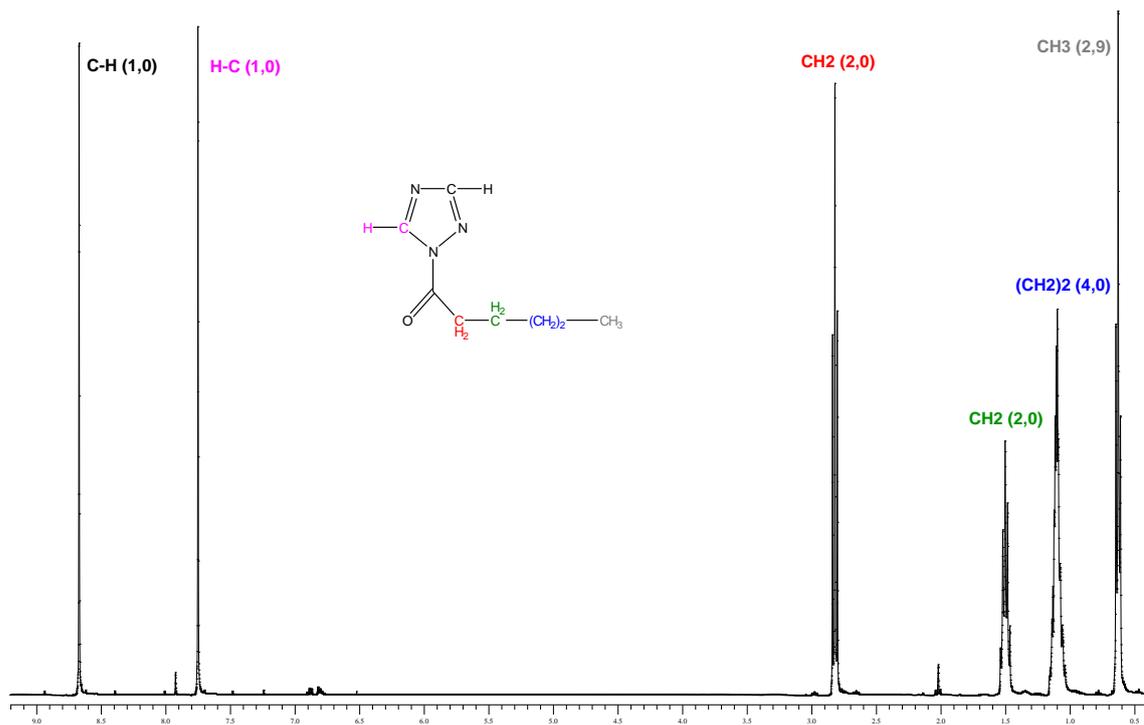
(in runden Klammern sind die aus dem Spektrum berechneten relativen, integrierten Intensitäten der Signale angegeben)



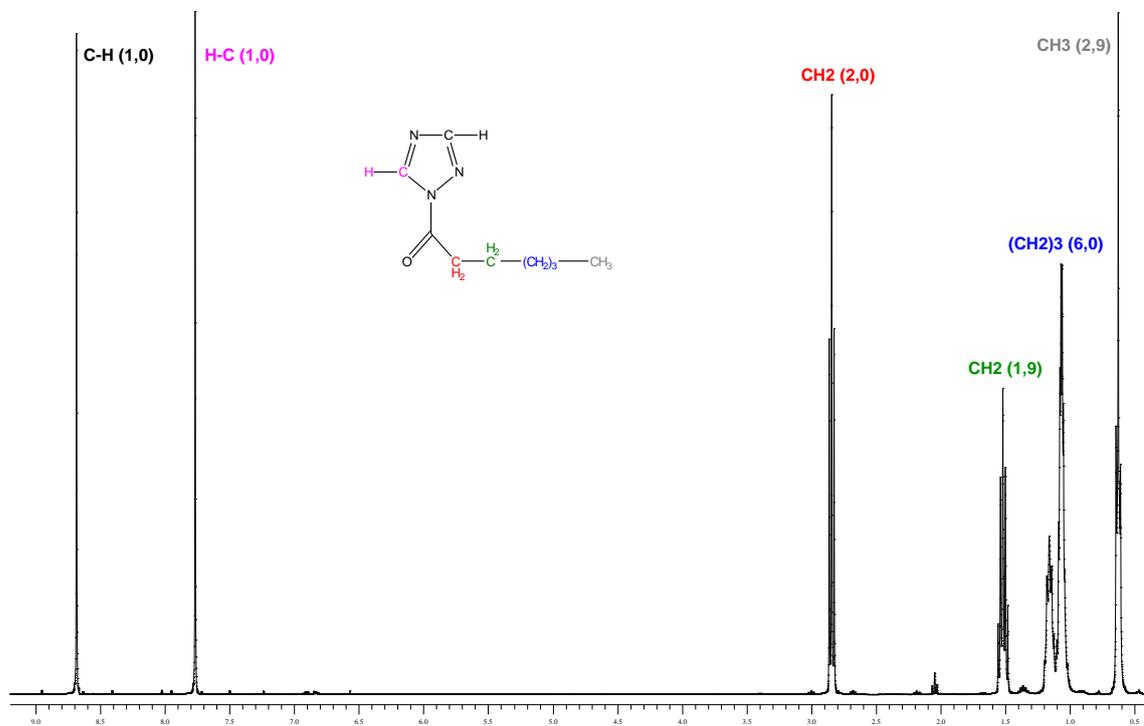
Anh. A.1: Strukturformel und 400 MHz-¹H-NMR-Spektrum von AcT-C2 in Abhängigkeit von δ [ppm]. Das Spektrum wurde in CDCl₃ bei 20 °C gemessen.



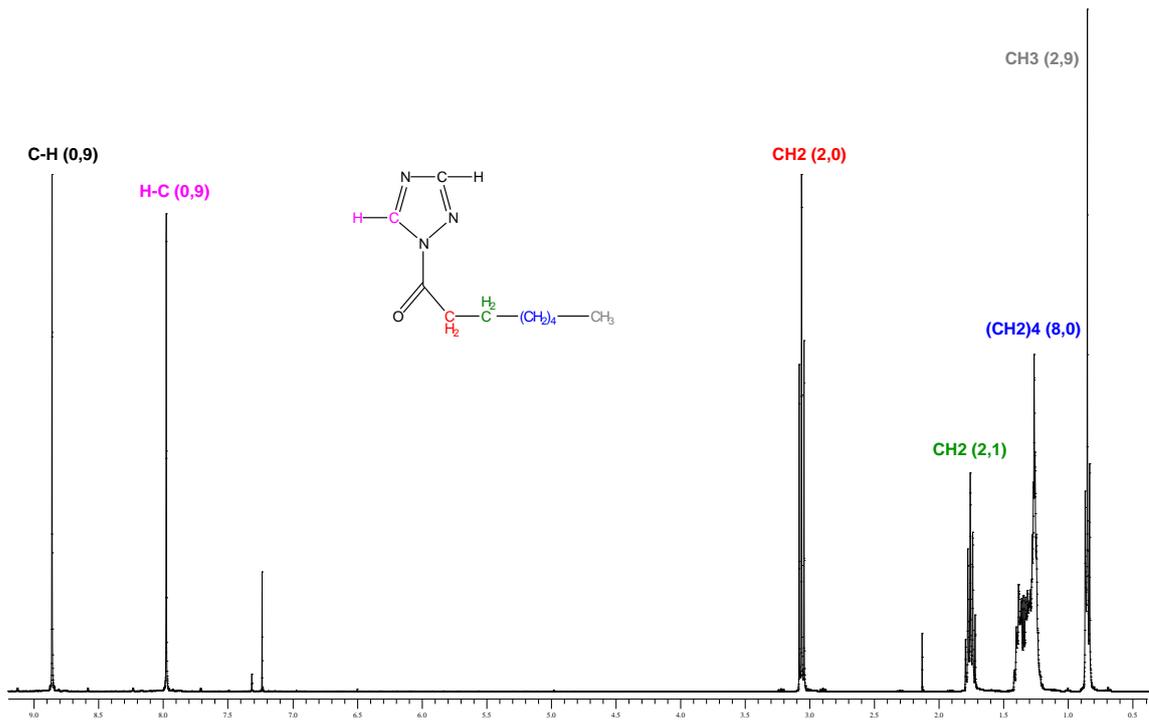
Anh. A.2: Strukturformel und 400 MHz-¹H-NMR-Spektrum von BuT-C4 in Abhängigkeit von δ [ppm]. Das Spektrum wurde in CDCl₃ bei 20 °C gemessen.



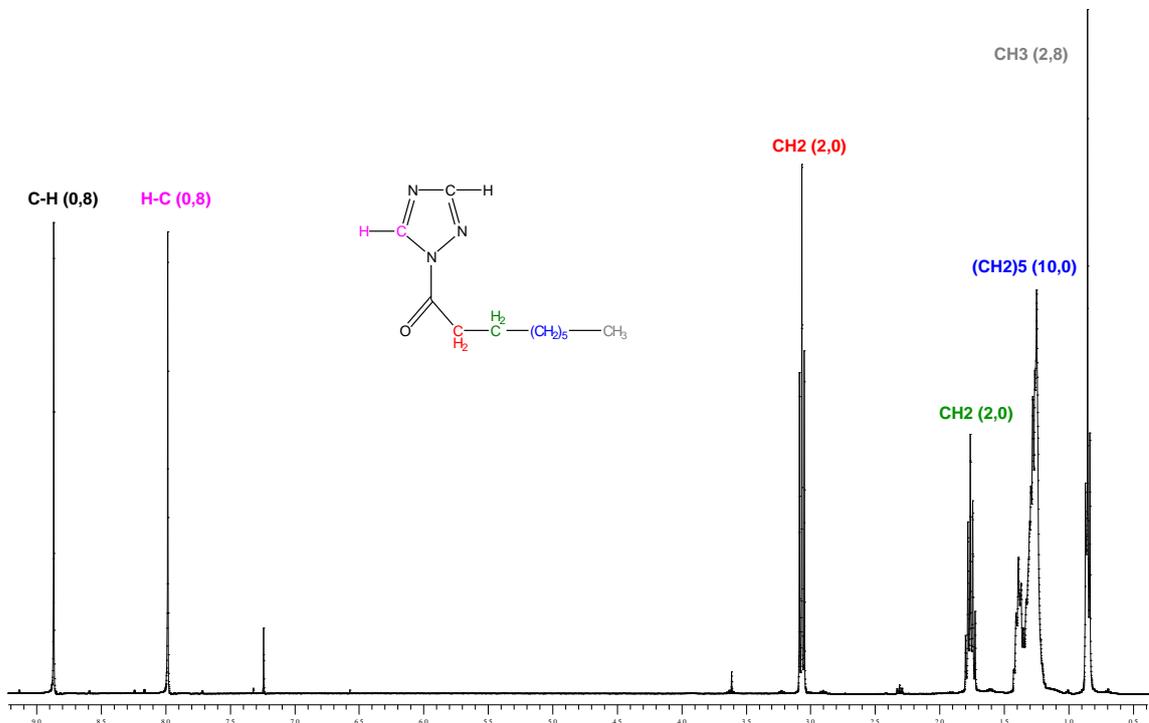
Anh. A.3: Strukturformel und 400 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von CaT-C6 in Abhängigkeit von δ [ppm]. Das Spektrum wurde in CDCl_3 bei 20 °C gemessen.



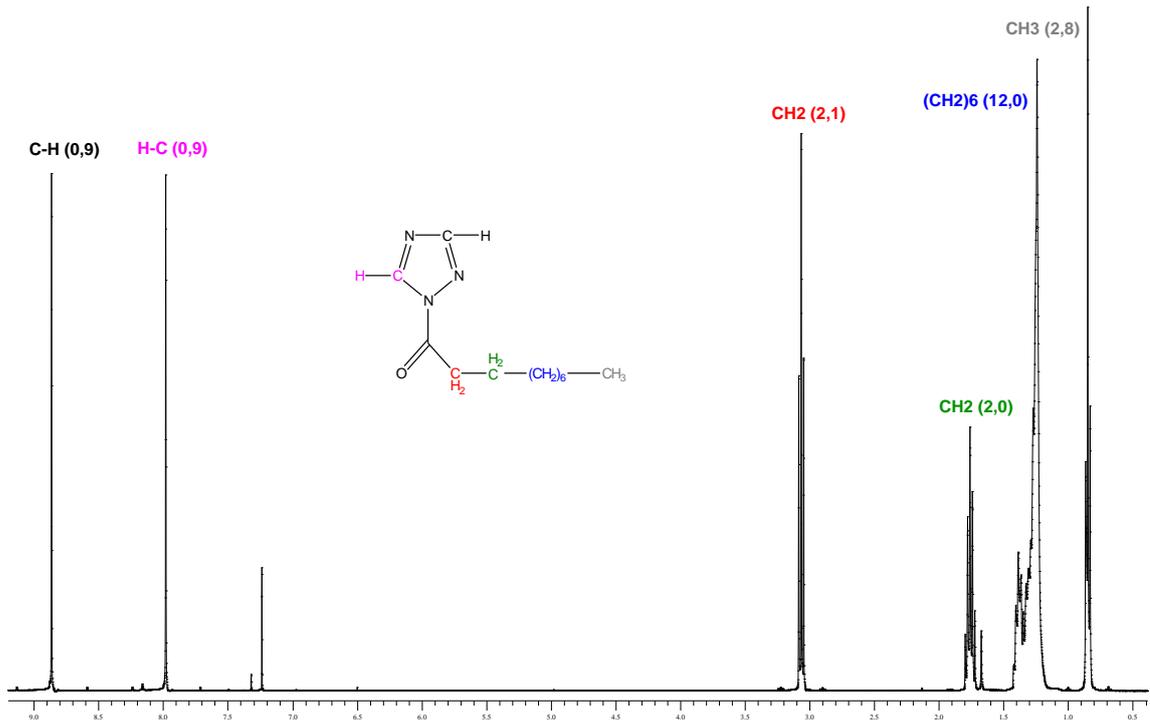
Anh. A.4: Strukturformel und 400 MHz- ^1H -NMR-Spektrum von HeT-C7 in Abhängigkeit von δ [ppm]. Das Spektrum wurde in CDCl_3 bei 20 °C gemessen.



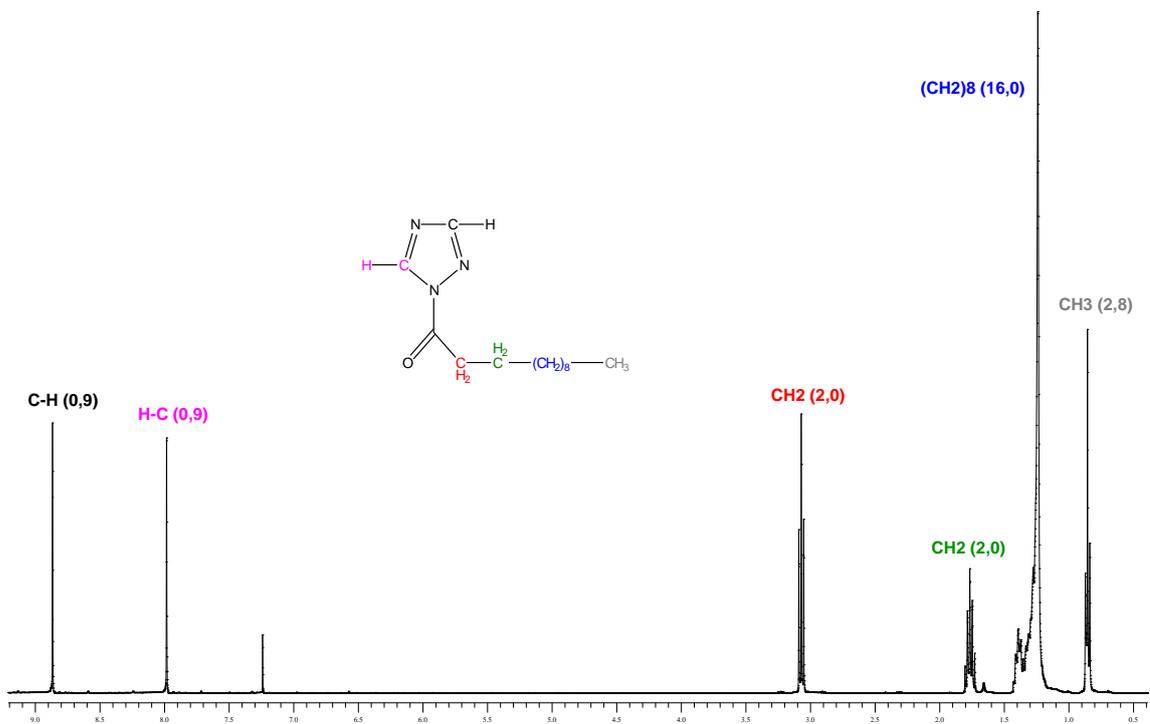
Anh. A.5: Strukturformel und 400 MHz-¹H-NMR-Spektrum von OcT-C8 in Abhängigkeit von δ [ppm]. Das Spektrum wurde in CDCl₃ bei 20 °C gemessen.



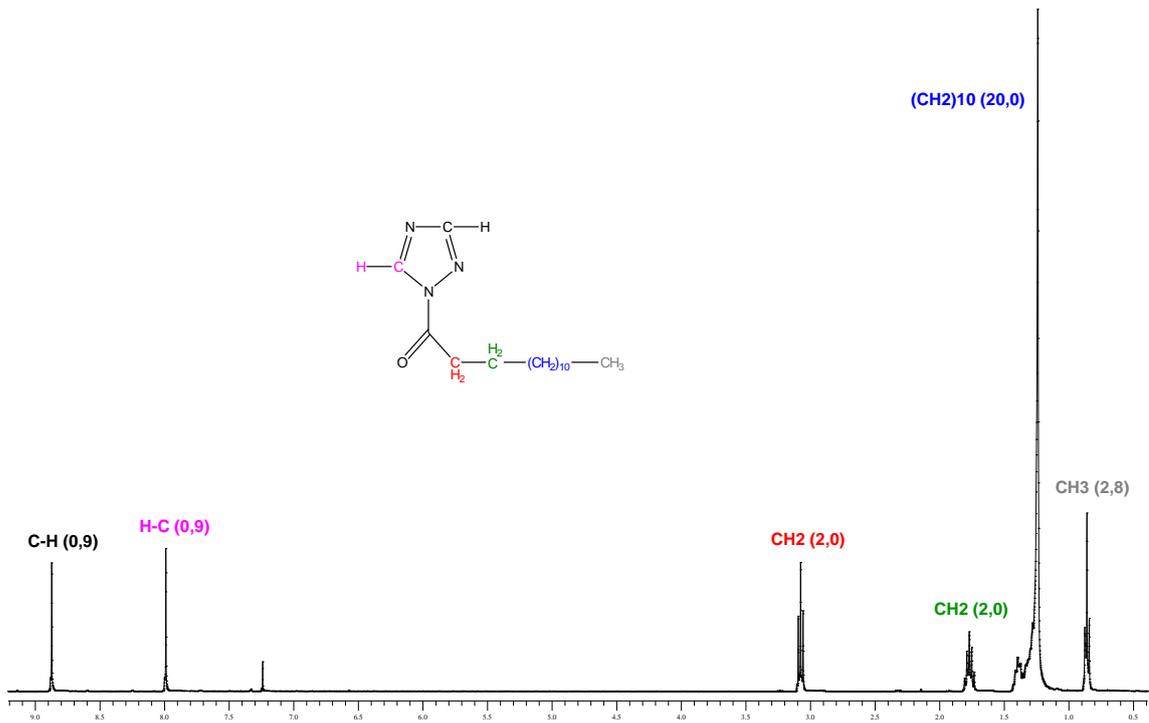
Anh. A.6: Strukturformel und 400 MHz-¹H-NMR-Spektrum von NoT-C9 in Abhängigkeit von δ [ppm]. Das Spektrum wurde in CDCl₃ bei 20 °C gemessen.



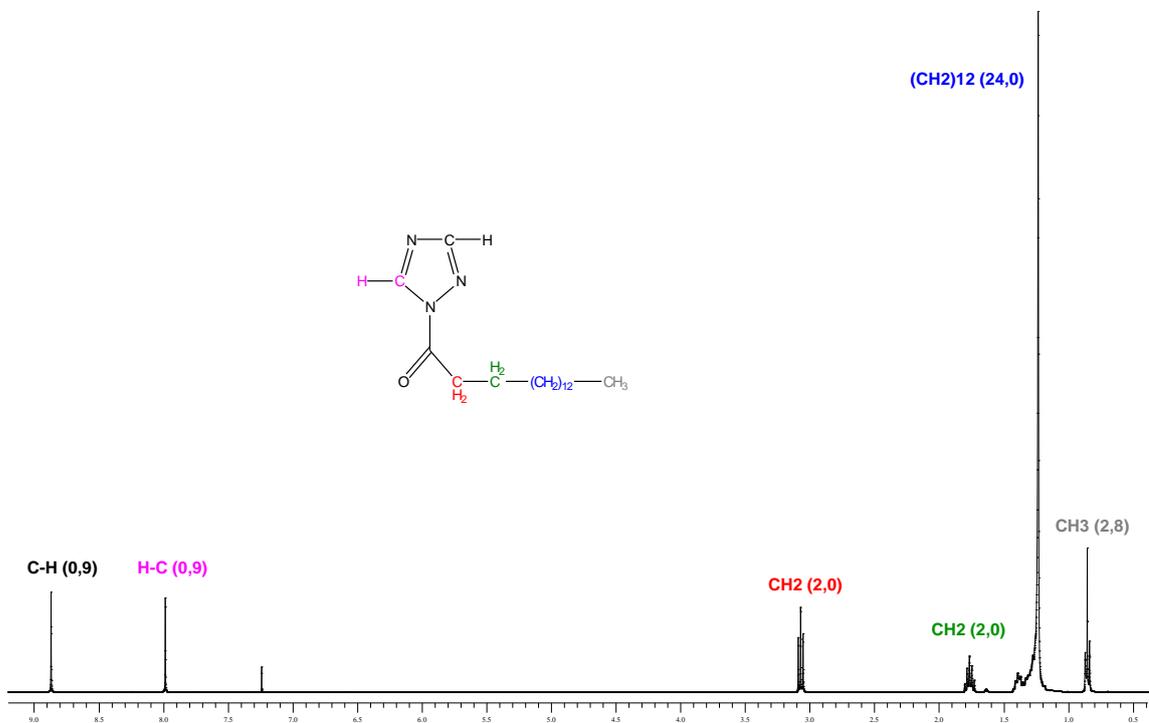
Anh. A.7: Strukturformel und 400 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von DeT-C10 in Abhängigkeit von δ [ppm]. Das Spektrum wurde in CDCl₃ bei 20 °C gemessen.



Anh. A.8: Strukturformel und 400 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von DoT-C12 in Abhängigkeit von δ [ppm]. Das Spektrum wurde in CDCl₃ bei 20 °C gemessen.



Anh. A.9: Strukturformel und 400 MHz-¹H-NMR-Spektrum von MyT-C14 in Abhängigkeit von δ [ppm]. Das Spektrum wurde in CDCl₃ bei 20 °C gemessen.



Anh. A.10: Strukturformel und 400 MHz-¹H-NMR-Spektrum von PaT-C16 in Abhängigkeit von δ [ppm]. Das Spektrum wurde in CDCl₃ bei 20 °C gemessen.

B Ergebnisse von Weitwinkel-Röntgenuntersuchungen

Tabelle B.1: Peak-Positionen (2Θ) aus WAXS-Messungen für T und AT in $[\circ]$.

| T | OcT-C8 | DeT-C10 | DoT-C12 | PaT-C16 | StT-C18 |
|-------|--------|---------|---------|---------|---------|
| 18 | 3,45 | 2,9 | 2,57 | 1,96 | 2,1 |
| 18,9 | 6,19 | 5,76 | 7,66 | 5,69 | 5,2 |
| 20,48 | 6,87 | 8,73 | 10,22 | 7,61 | 6,9 |
| 22,63 | 9,22 | 11,59 | 12,74 | 9,48 | 8,72 |
| 23,95 | 10,19 | 14,55 | 15,37 | 11,4 | 10,33 |
| 24,39 | 12,26 | 16,9 | 18,31 | 13,38 | 12,17 |
| 24,73 | 13,6 | 17,46 | 20,43 | 15,25 | 13,9 |
| 25,39 | 17 | 18,63 | 20,72 | 19,09 | 17,4 |
| 26,37 | 17,7 | 20,74 | 23,01 | 20,9 | 20,92 |
| 28,03 | 20,45 | 22,54 | 23,59 | 21,5 | 21,2 |
| 30,8 | 20,79 | 23,37 | 25,72 | 22,17 | 21,86 |
| 31,33 | 21,29 | 24,45 | 26,64 | 23,63 | 22,71 |
| 32,54 | 22,5 | 25,71 | 28,25 | 24,62 | 24,51 |
| 39,86 | 23,66 | 26,37 | 30,9 | 26,87 | 27,99 |
| 40,52 | 23,97 | 27,2 | 32,22 | 29,19 | 33,29 |
| 43,36 | 24,76 | 29,36 | 36,18 | 32,77 | 37,1 |
| 51,33 | 25,37 | 31,69 | 38,88 | 36,76 | 40,8 |
| 51,49 | 26,29 | 34,39 | 40,32 | 38,6 | 42,65 |
| 53,95 | 27,39 | 35,46 | 41,62 | 40,8 | 44,65 |
| 54,5 | 28,18 | 38,51 | 42,55 | 42,8 | 48,08 |
| 54,66 | 30,94 | 40 | 44,28 | 44,62 | 52,59 |
| 55,26 | 34,48 | 40,07 | 47,05 | 48,11 | |
| | 38,09 | 41,66 | 49,87 | 51,47 | |
| | 41,69 | 44,76 | 51,17 | 53,35 | |
| | 42,44 | 47,93 | 52,01 | | |
| | 45,32 | 50,84 | 54,67 | | |
| | 43,09 | 54,51 | | | |
| | 50,65 | | | | |
| | 54,28 | | | | |

Abschließende Erklärung

Hiermit erkläre ich gemäß §5 Abs. 2b und 2c der Promotionsordnung des Zentrums für Ingenieurwissenschaften der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, dass ich die vorgelegte Arbeit

Oberflächenaktive Moleküle zur Steuerung von Oberflächeneigenschaften

selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet und alle von anderen Autoren wörtlich entnommenen Stellen sowie die sich an die Gedankengänge anderer Autoren eng anlehrenden Ausführungen als solche gekennzeichnet.

Die vorliegende Arbeit wurde noch keiner anderen Prüfungsbehörde zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Halle (Saale), März 2010

Sascha Reuter.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Reuter
Vorname: Sascha
Geburtsdatum: 26.09.1980
Geburtsort: Halle (Saale)
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: BRD

Bisherige Ausbildung und Tätigkeit

seit 10/06 Doktorand am Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Polymere an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

09/06 Abschluss Diplom für Wirtschaftsingenieurwesen an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

03/06 – 08/06 Diplomand in der BASF AG in Ludwigshafen

03/05 – 02/06 Hauptstudium des Wirtschaftsingenieurwesens an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

10/04 – 02/05 Praktikum und Anfertigung einer Studienarbeit im Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik (UMSICHT) in Oberhausen

10/00 – 09/04 Grund- und Hauptstudium des Wirtschaftsingenieurwesens an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

09/99 – 07/00 Zivildienst im St. Elisabeth Krankenhaus in Halle (Saale)

09/91 – 07/99

Latina August Hermann Francke Gymnasium in Halle (Saale),
Abschluss Abitur

09/87 – 08/91

21. Polytechnische Oberschule in Halle (Saale)

Publikationen

Sascha Reuter, Karsten Busse, Ute Radics, Hans-Joachim Niclas, Jörg Kressler, **Langmuir monolayers and Langmuir-Blodgett films of 1-acyl-1,2,4-triazoles**, Journal of Colloid and Interface Science 340 (2009) 276.

Poster

Sascha Reuter, Jörg Kressler, **Entwicklung von modifizierten N/S-Düngern für Hochleistungs-Energiepflanzen**, 2. Wittenberger AgroChemie-Workshop, Wittenberg, 2008.