

**Selbstorganisation von Homopolymeren und amphiphilen
Triblockcopolymeren auf wässrigen Subphasen**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II

Chemie, Physik, und Mathematik

der Martin-Luther-Universität

Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Herrn M.Sc. Christian Fuchs
geboren am 19.08.1985 in Dessau

Gutachter:

1. Prof. Dr. rer. nat. habil. J. Kreßler
2. Prof. Dr. rer. nat. habil. H. Schönherr
3. Prof. Dr. rer. nat. habil. A. Blume

Halle (Saale), den 27.02.2017

Inhaltsverzeichnis

1	EINFÜHRUNG	1
1.1	Ziele der Arbeit	1
1.2	Organisation von amphiphilen Molekülen an der Wasser/Luft-Grenzfläche	3
1.2.1	Amphiphile Polymere als oberflächenaktive Substanzen und ihr Verhalten an der Wasser/Luft-Grenzfläche	6
1.2.2	Polymerkristallisation an der Wasser/Luft-Grenzfläche	11
1.3	Beschreibung der verwendeten Methoden	20
1.3.1	Langmuir-Filmwaage und Langmuir-Blodgett-Transfer	20
1.3.2	Brewster-Winkel-Mikroskopie	24
1.3.3	Atomic Force Microscopy AFM (Rasterkraftmikroskopie)	29
1.3.4	Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS) an der Wasser/Luft Grenzfläche.....	33
2	VERHALTEN VON PEO-<i>b</i>-PIB-<i>b</i>-PEO TRIBLOCKCOPOLYMEREN AN DER WASSER/LUFT-GRENZFLÄCHE	42
2.1	Einleitung	42
2.2	Experimenteller Teil	44
2.3	Ergebnisse und Diskussion	48
2.3.1	Symmetrische Triblockcopolymere mit langen PEO-Ketten - PEO ₃₂ -PIB ₁₆₀ -PEO ₃₂ / PEO ₁₂ -PIB ₅₅ -PEO ₁₂	48
2.3.1.1	Langmuir-Isothermen	48
2.3.1.2	IRRAS Ergebnisse	50
2.3.1.3	AFM Aufnahmen.....	55
2.3.2	Symmetrische Triblockcopolymere mit kurzen PEO-Ketten - PEO ₃ -PIB ₈₅ -PEO ₃ / PEO ₃ -PIB ₅₇ -PEO ₃	56
2.3.2.1	Langmuir-Isothermen	56
2.3.2.2	AFM Aufnahmen.....	58
2.3.3	Asymmetrischen Triblockcopolymere mit kurzen PEO-Ketten - PEO ₃ -PIB ₈₅ PEO ₁₂ / PEO ₃ -PIB ₇₀ -PEO ₁₂	59
2.3.3.1	Langmuir-Isothermen	59
2.3.3.2	AFM Aufnahmen.....	61
2.4	Zusammenfassung	63

3	SELBSTORGANISATION VON PEO HOMOPOLYMEREN UNTERSCHIEDLICHER MOLMASSE AN DER GRENZFLÄCHE WÄSSRIGE SALZLÖSUNG/LUFT.....	66
3.1	Einleitung.....	66
3.1.1	Der Hofmeister Effekt	67
3.1.2	Kristallisation von PEO in dünnen Filmen auf festen Substraten.....	69
3.2	Experimenteller Teil.....	72
3.3	Ergebnisse und Diskussion	73
3.3.1	Trübungsexperimente mit PEO in wässrigen K_2CO_3 Lösungen	73
3.3.2	Langmuir-Isothermen von PEO mit wässrigen Lösungen von K_2CO_3 und $MgSO_4$ als Subphase	74
3.3.3	Bildgebende Verfahren	79
3.3.3.1	Brewster-Winkel-Mikroskopie.....	79
3.3.3.2	Fluoreszenzmikroskopie	94
3.4	Zusammenfassung	96
4	UNTERSUCHUNG DER KRISTALLISATION AUSGEWÄHLTER POLYMERE AUF DER WASSEROBERFLÄCHE DURCH IRRAS	98
4.1	Einleitung.....	98
4.2	Experimenteller Teil.....	102
4.3	Ergebnisse und Diskussion	105
4.3.1	IRRAS-Untersuchungen des Poly(ϵ -caprolacton) PCL	105
4.3.2	IRRAS-Untersuchungen des isotaktischen Poly(methylmethacrylat) <i>i</i> -PMMA	119
4.4	Zusammenfassung	133
5	ZUSAMMENFASSUNG DER ARBEIT.....	137
6	AUSBLICK.....	140
7	ANHANG.....	141
8	PUBLIKATIONSVERZEICHNIS.....	144
9	LITERATURVERZEICHNIS.....	144

Verzeichnis häufig verwendeter Abkürzungen und Symbole

AFM	Atomic Force Microscopy AFM (Rasterkraftmikroskopie)
BAM	Brewster-Winkel-Mikroskopie
IRRAS	Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie
LB	Langmuir-Blodgett
PCL	Poly(ϵ -caprolacton)
PEO	Poly(ethylenoxid)
PIB	Poly(isobutylen)
<i>i</i> -PMMA	isotaktisches Poly(methylmethacrylat)

M_n	Zahlenmittel der Molmasse
α	Winkel zwischen Übergangsdipolmoment und Molekülachse
φ	Einfallswinkel
φ_B	Brewster-Winkel
θ	Tiltwinkel der Molekülachse

1 Einführung

1.1 Ziele der Arbeit

Im Rahmen dieser Arbeit wird das Verhalten von synthetischen Polymeren an der Grenzfläche zwischen Luft und einer wässrigen Subphase in Langmuir-Filmen untersucht. Bei den Polymeren handelt es sich dabei um Triblockcopolymeren von Poly(ethylenoxid) und Poly(isobutylen) (PEO-*b*-PIB-*b*-PEO), um PEO auf einer wässrigen, salzhaltigen Subphase und um die teilkristallinen Polymere Poly(ϵ -caprolacton) (PCL) und isotaktisches Poly(methylmethacrylat) (*i*-PMMA). Das übergeordnete Thema der Untersuchungen ist die Frage, ob das Polymer bzw. ob ein Block im Fall der Triblockcopolymeren in einer geordneten bzw. kristallinen Struktur vorliegt, wenn es auf der Wasseroberfläche durch die Kompression des Langmuir-Films zu einem Umwandlungsprozess kommt.

Für die Triblockcopolymeren ist das Verhalten des PIB-Blocks dabei von Interesse. In Untersuchungen von PIB-*b*-PEO-Diblockcopolymeren wurden Anzeichen auf die Existenz eines mesomorphen Zustands des ansonsten amorphen PIB gefunden. Daher stellt sich die Frage, ob dies ebenfalls für die Triblockcopolymeren zutrifft oder ob die Triblockcopolymeren andere Reorganisationsprozesse zeigen.

Das PEO dient in den Triblockcopolymeren zur Verankerung des PIB-Blocks an der Oberfläche der wässrigen Subphase. Als Homopolymer bildet es selbst bis zu einem bestimmten Oberflächendruck metastabile Langmuir-Filme. Es soll geklärt werden, ob die Langmuir-Filme des PEO an der Oberfläche einer wässrigen Subphase weiter stabilisiert werden können, wenn ein kosmotropes Salz in der Subphase gelöst ist. In diesem Zusammenhang soll auch die Bildung von Domänen in einem solchen Langmuir-Film näher untersucht werden.

Die Kristallisation von PCL und *i*-PMMA an der Wasseroberfläche wird in der Literatur bereits beschrieben. Dennoch fehlen Untersuchungen, die quantitative Information zur Organisation der Polymerketten liefern. Daher sollen durch die eigenen Untersuchungen der Kristallisationsprozesse direkt an der Wasseroberfläche mittels Infrarot Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS) neue Erkenntnisse gewonnen werden. Im Weiteren soll nun der Aufbau der Arbeit beschrieben werden.

In Kapitel 1 wird zunächst eine kompakte Zusammenfassung der theoretischen Grundlagen zum Thema Langmuir-Filme gegeben. Weiterführend wird dann speziell auf Langmuir-Filme von synthetischen Polymeren eingegangen. Des Weiteren erfolgt eine Literaturübersicht zum Thema

Polymerkristallisation an der Wasseroberfläche an ausgewählten Beispielen. Im Folgenden werden dann die theoretischen und praktischen Grundlagen zu den verwendeten Methoden erläutert. Neben der Filmwaage sind dies die Brewster-Winkel Mikroskopie (BAM), die Atomic Force Microscopy AFM (Rasterkraftmikroskopie) und die IRRAS.

Im Kapitel 2 wird das Verhalten der amphiphilen PEO-*b*-PIB-*b*-PEO-Triblockcopolymeren an der Wasseroberfläche anhand von Filmwaagenexperimenten untersucht. Zusätzlich werden die Ergebnisse der morphologischen Untersuchungen von transferierten Langmuir-Blodgett-Filmen der Triblockcopolymeren mittels AFM präsentiert. Für das PEO₃₂-*b*-PIB₁₆₀-*b*-PEO₃₂ werden ausgewählte IRRAS-Untersuchungen vorgestellt. Ziel ist es, Aussagen darüber zu treffen, ob der hydrophobe PIB-Block durch die Kompression in einen mesomorphen Zustand übergeht. Des Weiteren erfolgt eine Beschreibung der Reorganisationsprozesse für die einzelnen Triblockcopolymeren.

Im Kapitel 3 wird das Verhalten des amphiphilen PEO auf einer wässrigen, salzhaltigen Subphase genauer beschrieben. Dabei werden die Ergebnisse der Filmwaagenexperimente vorgestellt. Der Fokus des Kapitels liegt allerdings auf den umfangreichen BAM-Untersuchungen der Langmuir-Filme und auf der Beschreibung der Domänen, die innerhalb der Langmuir-Filme während der Kompression entstehen. Dabei werden PEO-Proben mit unterschiedlicher Molmasse untersucht. Als Salze werden K₂CO₃ und MgSO₄ in unterschiedlichen Konzentrationen der wässrigen Subphase zugesetzt, um zu überprüfen, wie gut sie den PEO-Langmuir-Film stabilisieren können. Außerdem soll ein Verständnis für die Prozesse entwickelt werden, die der Domänenbildung in den Langmuir-Filmen zugrunde liegen. Zu diesem Zweck werden theoretische Modelle und experimentelle Daten zur Kristallisation von PEO in dünnen Filmen auf festen Substraten zum Vergleich herangezogen.

In Kapitel 4 werden die Kristallisation des PCL und des *i*-PMMA direkt auf der Wasseroberfläche durch IRRAS untersucht. Dabei werden die experimentellen IRRAS-Spektren näher ausgewertet und die beobachteten Veränderungen von ausgewählten Vibrationsbanden werden detailliert beschrieben. Daraus werden dann Rückschlüsse auf den Kristallisationsprozess gezogen. Des Weiteren werden die Schichtdicke des Langmuir-Films und der Tiltwinkel der Moleküle bestimmt, indem simulierte Spektren an die experimentellen Spektren angepasst werden. Diese Werte werden dann in Bezug zu den Kristallstrukturdaten der Polymere in Masse gesetzt.

Am Ende der Arbeit werden eine Zusammenfassung und ein Ausblick gegeben

1.2 Organisation von amphiphilen Molekülen an der Wasser/Luft-Grenzfläche

Amphiphile Moleküle bestehen aus einem hydrophoben Teil, meist in Form langer Alkylketten, und aus einer hydrophilen, stark polaren Kopfgruppe wie z.B. einer Hydroxyl- oder Carboxyleinheit. Mit Hilfe eines geeigneten, meist wasserunlöslichen Lösungsmittels können diese Moleküle an der Wasseroberfläche gespreitet werden. Dort liegen die Moleküle adsorbiert vor und bilden einen Oberflächenfilm (Gibbs-Film), der in einem dynamischen Gleichgewicht mit den Molekülen steht, die in der Wasserphase gelöst sind. Eine Erhöhung der Konzentration dieser Moleküle im Wasser durch Zugabe weiterer Lösung des Amphiphils, führt zu einer Abnahme der Oberflächenspannung, da sich die Moleküle vermehrt an der Wasser/Luft-Grenzfläche anreichern werden. Bei niedrigen Konzentrationen besteht eine lineare Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Konzentration c des Amphiphils in der Wasserphase.^{1,2}

$$\gamma = \gamma_0 - bc \quad (1-1)$$

γ_0 ist die Oberflächenspannung der reinen wässrigen Subphase, γ ist die Oberflächenspannung der wässrigen Subphase in Anwesenheit des Amphiphils und b ist eine Proportionalitätskonstante. Ab der kritischen Mizellbildungskonzentration (cmc) formen die amphiphilen Moleküle Aggregate in Form von Mizellen oder Vesikeln, die in die Wassersubphase eintauchen. Die Abhängigkeit der Oberflächenkonzentration Γ der amphiphilen Moleküle von der Oberflächenspannung wird durch die Gibbssche Adsorptionsisotherme beschrieben.

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\gamma}{dc} = \frac{bc}{RT} \quad (1-2)$$

T ist die Temperatur, R die Gaskonstante und γ die Oberflächenspannung. Wird für γ Gleichung (1-1) eingesetzt und nach der Konzentration des Amphiphils c abgeleitet, bleibt die Konstante b zurück.1 Besitzt ein Amphiphil einen großen, hydrophoben Anteil und ist damit kaum in der Wasserphase löslich, liegt das dynamische Gleichgewicht auf Seiten des Oberflächenfilms. Falls das Molekül des Weiteren über ausreichend attraktive Wechselwirkungen mit den Wassermolekülen durch hydrophile Gruppen verfügt, so kann es sich frei auf der Wasseroberfläche bewegen. Es befindet sich in einem gas-analogen Zustand. Ein solcher Film wird als Langmuir-Film bezeichnet und seine Dichte lässt sich durch eine Änderung

der Fläche beeinflussen, die für die Moleküle zur Verfügung steht. Die laterale Bewegung der Moleküle kann als ein zweidimensionales Äquivalent zum Druck aufgefasst werden. Dieser Oberflächendruck π ist definiert als

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (1-3)$$

Aus Gleichung (1-1) und (1-3) folgt, dass $\pi = bc$, sodass Gleichung (1-2) auch wie folgt geschrieben werden kann

$$\Gamma = \frac{\pi}{RT} \rightarrow \pi = RT\Gamma \quad (1-4)$$

Wird Γ noch durch die inverse Fläche pro Molekül $\frac{1}{A_N}$ ersetzt, folgt daraus

$$\pi A_N = k_B T \quad (1-5)$$

k_B ist die Boltzmann-Konstante, da sich die Fläche nun nicht mehr auf ein Mol sondern auf die Anzahl der Moleküle bezieht. Gleichung (1-5) ist die zweidimensionale Ideale Gasgleichung. In Analogie zu den p, V -Isothermen lassen sich die unterschiedlichen Zustände eines Langmuir-Films in Form einer π, A_N -Isotherme oder Langmuir-Isotherme darstellen. Zur Bestimmung einer Langmuir-Isothermen wird eine Filmwaage verwendet, die aus einem Teflontrog mit der wässrigen Subphase, auf welcher die Moleküle gespreitet werden, sowie zwei Barrieren zur Kompression des Films und einer Vorrichtung zur Messung des Oberflächendrucks besteht. Eine genaue Beschreibung der Methode wird in Abschnitt 1.3.1 gegeben. Eine exemplarische Langmuir-Isotherme für ein einfaches, amphiphiles Molekül mit kleiner Molmasse mit den verschiedenen Zuständen des Films ist in Abbildung 1-1 zu sehen.

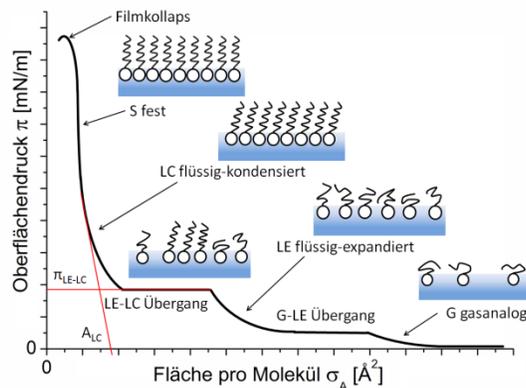


Abbildung 1-1 Schematische Langmuir-Isotherme eines amphiphilen Moleküls. Die Abschnitte mit unterschiedlicher Steigung repräsentieren die Phasen des Langmuir-Films. Die Plateaubereiche sind Phasenübergänge. Kennwerte für den Oberflächendruck und die zur Verfügung stehende Fläche eines Moleküls in den jeweiligen Phasen werden durch die Extrapolation der Kurve auf eine Fläche bzw. einem Oberflächendruck von Null (A_{LC} und π_{LE-LC}) bestimmt.

Bei großen Flächen pro Molekül liegen die Moleküle im gas-analogen Zustand (G) vor. Die Bewegung der Moleküle ist ungehindert. Es besteht kein Kontakt zwischen ihnen. Der

Oberflächendruck ist in diesem Bereich meist so gering, dass er nicht erfasst werden kann und der Übergang zur flüssig-expandierten Phase (LE) daher nicht in der Langmuir-Isotherme erscheint. Im (LE)-Zustand kommen die Moleküle in Kontakt und es bestehen attraktive Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten in Form von Van-der-Waals-Kräften. Die polaren Kopfgruppen, welche sich in der Wassersubphase befinden und stark hydratisiert sind, führen dagegen zur Abstoßung zwischen den Molekülen. In der flüssig-kondensierten Phase (LC) werden die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen weiter verstärkt. Es entsteht eine Fernordnung der Moleküle, in der die Alkylketten eine Vorzugsorientierung mit einem Tiltwinkel zur Oberflächennormalen aufweisen. In Abhängigkeit von der Temperatur können auch verschiedene LC-Phasen auftreten, welche sich im Tiltwinkel und in der Packung der Moleküle unterscheiden. Der LE-LC Übergang ist ein Phasenübergang erster Ordnung. Diese Umwandlung findet bei einem kritischen Oberflächendruck π_c statt und tritt in Form eines Plateaus in der Langmuir-Isotherme auf. In Abbildung 1-1 wird durch die Extrapolation der Langmuir-Isothermen auf einen Oberflächendruck von 0 mN/m die Fläche für ein Molekül in der LC-Phase ermittelt. Die Fläche A_{LC} entspricht in diesem Zustand annähernd dem Querschnitt des Moleküls. Der Oberflächendruck bleibt während der Phasenumwandlung trotz fortschreitender Kompression konstant, da der Flächenbedarf eines Moleküls in der LC-Phase kleiner ist als in der LE-Phase und die Moleküle durch die Umwandlung dem lateralen Druck der Kompression ausweichen. In der festanalogen Phase (S) sind die Kopfgruppen komplett dehydratisiert und die Alkylketten sind senkrecht zur Subphasenoberfläche angeordnet. Die durchschnittliche molekulare Fläche entspricht nun den Dimensionen eines Moleküls. Eine weitere Kompression ist ab diesem Punkt nicht mehr möglich und es kommt zu einem Filmkollaps, der nach unterschiedlichen Mechanismen ablaufen kann. Bei der Bildung von Multischichten bleibt der Oberflächendruck konstant, während sich die Moleküle übereinander schieben. Es können auch dreidimensionale Aggregate gebildet werden, bei deren Bildung der Oberflächendruck jedoch rapide abnimmt.^{1,2} Für die Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen den Molekülen in den LE und LC Phasen sowie der festanalogen Phasen ist Gleichung (1-5) nicht mehr ausreichend und es wird eine van-der-Waals-Gleichung benutzt, welche diese Wechselwirkungen in Form einer ausgeschlossenen Fläche A_0 mit berücksichtigt.

$$\left(\pi + \frac{a}{A_N^2} \right) \cdot (A_N - A_0) = k_B T \quad (1-6)$$

1.2.1 Amphiphile Polymere als oberflächenaktiven Substanzen und ihr Verhalten an der Wasser/Luft-Grenzfläche

Neben Amphiphilen mit niedrigen molaren Massen wie langkettigen Alkoholen, Fettsäuren oder Phospholipiden lassen sich auch Polymere auf der Wasseroberfläche spreiten. Die ersten systematischen Untersuchungen von Langmuir-Filmen unterschiedlicher synthetischer Polymere wurden durch *Crisp* Mitte des 20. Jahrhunderts veröffentlicht.³⁻⁵ Diese umfangreichen Arbeiten werden als Grundlagen für die Erforschung des Verhaltens von Polymeren an der Wasseroberfläche angesehen und finden bei verschiedenen Autoren, die im Laufe der Jahre in diesem Bereich publiziert haben, immer wieder Erwähnung.⁶⁻¹³

Ob ein Polymer an der Wasseroberfläche spreiten und einen stabilen Film bilden kann, ist davon abhängig, ob es zu einer ausreichenden Adsorption der Kettensegmente an der Oberfläche der Subphase kommt. Dazu muss ein Gleichgewicht aus hydrophoben und hydrophilen Anteilen im Polymermolekül vorliegen. Unpolare Polymere wie Poly(styrol) oder Poly(ethylen) können nicht gespreitet werden, da keine attraktiven Wechselwirkungen mit der Wasseroberfläche vorhanden sind. Polymere mit stark polaren Segmenten wie Poly(acrylnitril) oder Nylon-analoga Polymere spreiten ebenfalls nicht, da die Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten stärker sind als zwischen der Wasseroberfläche und dem Polymer. Ein Polymer muss nicht zwingend wasserunlöslich sein, damit es gespreitet werden kann. So bildet das wasserlösliche Poly(ethylenoxid) (PEO) bis zu einem bestimmten Oberflächendruck stabile Langmuir-Filme und auch Poly(vinylalkohol) und Poly(acrylsäure) können auf sauren, wässrigen Subphasen Oberflächenfilm bilden.⁴⁻⁶

Eine zentrale Frage für die Beschreibung des Verhaltens von Polymeren in Langmuir-Filmen ist, wie das Polymer auf der Wasseroberfläche vorliegt. Ist das Polymer in Lösung in einer Knäuelstruktur, so führt die Adsorption der Kettensegmente auf der Wasseroberfläche dazu, dass es diese Struktur verlassen muss. Des Weiteren wird durch die Reorientierung der Segmente die Freie Energie an der Grenzfläche vermindert. Eine komplette Adsorption einer flexiblen Polymerkette auf der Wasseroberfläche kann aus entropischen Faktoren somit ausgeschlossen werden. Daher sollten die Kettensegmenten des Polymers teils an der Wasseroberfläche adsorbiert und teils frei sein.^{5,7,12} Das Verhalten von Polymeren auf der Wasseroberfläche wird in der Literatur sowohl anhand von π - Γ -Isothermen als auch anhand von π - A -Isothermen beschrieben. Zunächst sollen die Betrachtungen bezüglich der π - Γ -Auftragung kurz erläutert werden. Der Verlauf einer idealisierten π - Γ -Isotherme ist in Abbildung 1-2 zu erkennen.

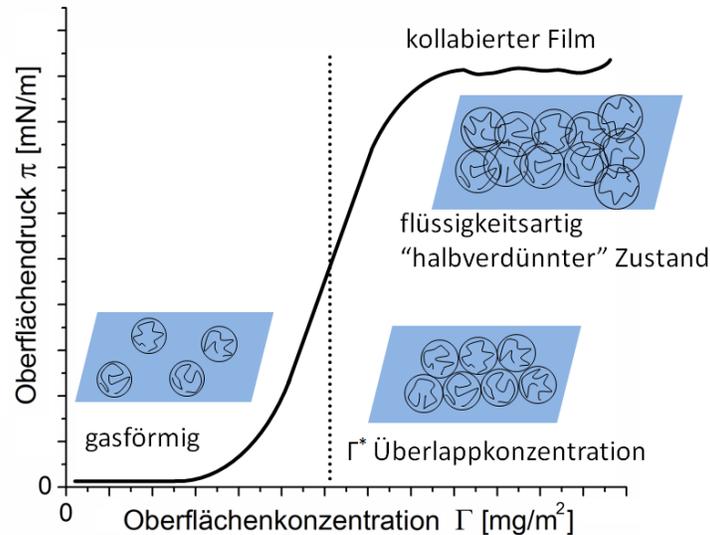


Abbildung 1-2 Idealisierte Entwicklung des Oberflächendrucks mit zunehmender Oberflächenkonzentration eines Polymers an der Wasseroberfläche. Die verschiedenen Oberflächenkonzentrationsbereiche sind schematisch dargestellt und unterscheiden sich dadurch, dass die Polymerketten bei höherer Oberflächenkonzentration vermehrt in Kontakt treten.^{14,15}

Unterhalb der Überlappkonzentration Γ^* , ab der sich die Polymerketten gegenseitig berühren, verhält sich das Polymer gasförmig und es lässt sich eine Abhängigkeit des Oberflächendrucks von der molaren Masse des Polymers beobachten. *Singer* konnte diese Abhängigkeit mit Hilfe einer Virialgleichung beschreiben und den Verlauf der Langmuir-Isotherm einiger Polymere im Bereich niedriger Oberflächendrücke gut wiedergeben.¹⁶

$$\frac{\pi}{\Gamma RT} = \left(\frac{1}{M_n} \right) + a_2 \Gamma + a_3 \Gamma^2 + \dots \quad (1-7)$$

M_n ist die zahlenmittlere Molmasse des Polymers, a_2 und a_3 , der zweite und dritte Virialkoeffizient. Es wird dabei von einem Gittermodell auf der Wasseroberfläche ausgegangen, welches über Plätze mit identischer Größe verfügt. Diese Plätze können entweder von einem Wassermolekül oder einem Segment der Polymerkette eingenommen werden. Das Modell berücksichtigt nur entropische Anteile, welche in den Oberflächendruck eingehen und vernachlässigt die Wechselwirkungen zwischen den Segmenten. Oberhalb von Γ^* liegt das Polymer in einem halbverdünnten, flüssigkeitsartigen Zustand vor. Die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Ketten sind größer. Der Verlauf der Isotherme ist nun unabhängig von der molaren Masse.

Crisp klassifizierte das Verhalten von Polymeren auf der Wasseroberfläche anhand des Verlaufs der π, A_N -Isothermen des Polymers in zwei Typen.³⁵ Diese Klassifizierung wird auch von anderen Autoren immer wieder aufgegriffen.⁶⁻¹⁵ In Abbildung 1-3 sind die idealisierten π, A_N -Isothermen für den expandierten Typ und für den kondensierten Typ zu sehen.

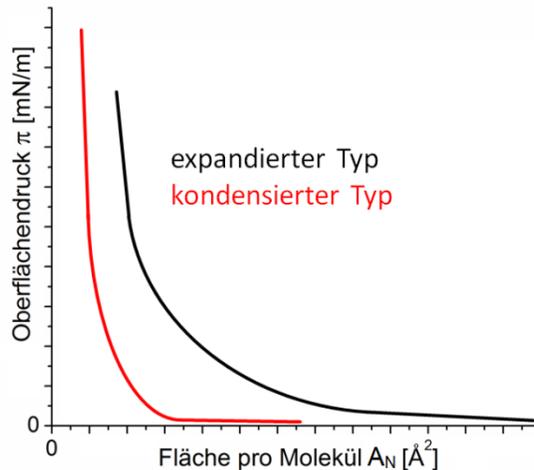


Abbildung 1-3 Schematischer Verlauf einer Langmuir-Isothermen für ein Polymer, das sich auf der Wasseroberfläche nach dem expandierten Typ bzw. nach dem **kondensierten Typ** verhält.

Die Langmuir-Isotherme des expandierten Typs zeichnet sich durch einen ausgedehnten Flächenbereich aus, in welchem der Oberflächendruck stetig ansteigt. Solche Langmuir-Filme verhalten sich wie eine Flüssigkeit. Es wurde ebenfalls vorgeschlagen, dass die Segmente des Polymers teilweise mit den Wassermolekülen an der Oberfläche mischbar sind.¹⁷ Im Gegensatz dazu kommt es in der Langmuir-Isotherme des kondensierten Typs erst bei kleineren Flächen pro Molekül zu einem Anstieg des Oberflächendrucks, der zudem wesentlich steiler verläuft als im Fall des expandierten Typs. Des Weiteren wird für den kondensierten Typ ein höherer Kollapsdruck erreicht. Die Langmuir-Filme dieser Polymere sind eher steif und besitzen eine hohe Viskosität. Die Unterteilung in kondensiert und expandiert, beruht grob auf dem Ausmaß der intermolekularen Kräfte zwischen den einzelnen Kettensegmenten sowie zwischen dem Polymer und der Wasseroberfläche. Im Falle des expandierten Typs dominiert die Wechselwirkung zwischen den Wassermolekülen und den Kettensegmenten während für den kondensierten Typs, die attraktiven Kräfte zwischen den Polymerketten größer sind und das Polymer daher dazu neigt, Aggregate zu bilden.^{5,6,12} Die Abhängigkeit des Oberflächendrucks von der Oberflächenkonzentration des Polymers konnte ebenfalls anhand eines Skalierungsgesetzes beschrieben werden.

$$\pi = \Gamma^y \text{ mit } y = \frac{2\nu}{(2\nu - 1)} \quad (1-8)$$

Wobei die Größe ν für das ausgeschlossene Volumen zwischen den Polymerketten steht. Ein Wert von $\nu = 0,77$ ($y = 2,85$) zeigt an, dass Wasser an der Wasser/Luft Grenzfläche ein gutes Lösungsmittel für das Polymer ist. Liegen θ -Bedingungen vor ist $\nu = 0,505$ ($y = 1,01$).

Langmuir-Filme des expandierten Typs bilden sich unter guten Lösungsmittelbedingungen, während Langmuir-Filme des kondensierten Typs bei Werten oberhalb der θ -Bedingung entstehen. Liegen θ -Bedingungen vor, ist die Bildung eines stabilen Langmuir-Films nicht möglich. Durch eine Auftragung $\log \pi$ gegen $\log \Gamma$ lässt sich der Exponent y bestimmen. Dazu ist es jedoch notwendig, den Oberflächendruck bei großen Flächen pro Molekül bzw. bei niedriger Oberflächenkonzentration des Polymers präzise zu bestimmen, da das Skalierungsgesetz nur in diesem Bereich gilt.^{5,6,12}

Eine weiteres Kriterium, das zur Unterscheidung von Polymeren auf der Wasseroberfläche herangezogen wird, ist das Hystereseverhalten, d.h. ob es nach der Expansion bei erneuter Kompression des Film zu einer Änderung im Verlauf der Langmuir-Isothermen im Vergleich zur ersten Kompression kommt. Die Bildung des Langmuir-Films ist reversibel, wenn der Oberflächendruck nicht abnimmt, falls die Kompression gestoppt wird. Wird nach der Expansion erneut komprimiert, ist der Verlauf der π, A_N -Isothermen identisch. Für manche Langmuir-Filme besteht die Reversibilität auch nur bis zum Kollaps. Ähnlich wie für Amphiphile niedriger Molmasse kommt es zu verschiedenen Kollapsmechanismen Dabei können die Bildung von Multischichten oder von Aggregaten sowie das teilweise oder komplette Auflösen von Polymersegmenten in der Subphase auftreten. Wird anschließend expandiert, so kehren die Polymere im Falle eines reversiblen Kollapses wieder auf die Oberfläche zurück und der Verlauf der Langmuir-Isothermen ändert sich nicht. Im Falle eines irreversiblen Kollaps ist die Langmuir-Isotherme der zweiten Kompression zu niedrigeren Flächenwerten bei gleichen Oberflächendrücken verschoben oder es fehlen bestimmte Übergänge, da die Polymere nicht wieder in den Zustand zurückgekehrt sind, den sie nach dem Spreiten eingenommen hatten.^{5,6}

Die Vielfalt an Polymeren, die synthetisch zugänglich ist, erlaubt eine gezielte Veränderung der Eigenschaften des Polymers und damit seine Fähigkeit zur Selbstorganisation in Langmuir-Filmen. Durch die Einführung von langen Alkylketten als Seitengruppen nimmt das Ausmaß der intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten zu und der Langmuir-Film verhält sich dann eher nach dem kondensierten Typ. Homopolymere, welche keinen stabilen Langmuir-Film bilden, können in Form eines Copolymers gespreitet werden, wie es für das Poly(acrylnitril-co-4-vinylpyridin) der Fall ist. Das Poly(4-vinylpyridin) Homopolymer ist normalerweise wasserlöslich, während das Poly(acrylnitril) wie bereits beschrieben nicht gespreitet werden kann. Die Synthese von Blockcopolymeren eröffnet zudem die Möglichkeit einen hydrophilen Block mit einem hydrophoben Block zu einem amphiphilen Molekül zu

kombinieren.¹³ Die Anordnung der Polymere und die Konformation der Ketten dieser Blockcopolymere in den Langmuir-Filmen lassen sich durch die Kompression gezielt verändern. Während der hydrophobe Block den Kontakt mit der Oberfläche der Subphase vermeiden wird, werden die Segmente des hydrophilen Blocks flach auf der Oberfläche adsorbieren. Dies wird im Allgemeinen als „pancake“-Zustand bezeichnet, wobei sich dieser Begriff hauptsächlich durch Untersuchungen von PEO-haltigen Blockcopolymeren etabliert hat. Der Verlauf der Langmuir-Isotherme eines Blockcopolymeren wird zu Beginn durch den hydrophilen Block bestimmt. Ab einem kritischen Oberflächendruck tauchen die Ketten des hydrophilen Blocks in die Wassersubphase ein und strecken sich. Dies wird als „brush“-Zustand bezeichnet. Der „pancake-to-brush“-Übergang tritt als Pseudoplateau in der Langmuir-Isotherme in Erscheinung. Nach dem Plateau wird der weitere Verlauf der Langmuir-Isothermen vom hydrophoben Block bestimmt.¹³ PEO ist der am häufigsten verwendete hydrophile Block. Das Polymer ist aufgrund seiner Eigenschaften, z.B. einer guten Biokompatibilität, für eine Vielzahl von Anwendungen in Form dünner Filme interessant. Diese Filme lassen sich durch den Transfer mit Hilfe der Langmuir-Blodgett-Technik auf feste Substrate kontrolliert herstellen. Als hydrophile Blöcke werden des Weiteren Poly(acrylate) verwendet. Auch Polyelektrolyte wie Poly(2-vinylpyridin) finden Verwendung, wenn der pH-Wert und der Salzgehalt der wässrigen Subphase so angepasst werden, dass die Kettensegmente im Wasser ionisiert vorliegen. Die verwendeten hydrophoben Blöcke sind zahlreich und es soll an dieser Stelle für einen Überblick auf die Literatur verwiesen werden.^{13,18,19} Von Bedeutung sind dabei vor allem Poly(styrol)-*b*-Poly(ethylenoxid) PS-*b*-PEO-Copolymers, mit denen u.a. der bereits erwähnte „pancake-to-brush“-Übergang intensiv untersucht wurde. PEO dient als Verankerung des hydrophoben Blocks an der Wasseroberfläche, um das Verhalten dieses Blocks während der Kompression näher untersuchen zu können. So trat zum Beispiel in linearen Triblockcopolymeren von Poly(perfluorohexylethylmethacrylat) und PEO (PFMA-*b*-PEO-*b*-PFMA) nach dem Pseudoplateau des „pancake-to-brush“-Übergangs ein Umwandlungsprozess des PFMA auf. Die PFMA-Ketten waren zunächst horizontal zur Wasseroberfläche angeordnet, wechselten dann aber in eine vertikale Orientierung. Neben der chemischen Zusammensetzung beeinflusst auch die Polymerarchitektur das Verhalten des Polymers auf der Wasseroberfläche.^{20,21}

1.2.2 Polymerkristallisation an der Wasser/Luft-Grenzfläche

In der Literatur sind einige Beispiele für synthetische Polymere zu finden, die Kristallisationsprozesse an der Wasseroberfläche zeigen. Dabei ist entscheidend, ob das Polymermolekül amphiphil genug ist, um auf der Wasseroberfläche einen stabilen Langmuir-Film bilden zu können. Zusätzlich spielen intermolekulare Wechselwirkungen, wie π - π -Wechselwirkungen für Polymere mit aromatischen Ringen in der Hauptkette, eine Rolle, da sie die Selbstorganisation der Polymere auf der Wasseroberfläche ermöglichen. Nachfolgend sollen einige gut untersuchte Polymer näher vorgestellt werden.

Poly(ϵ -caprolacton) (PCL) ist ein semikristallines Polymer, welches sowohl in Masse als auch in Polymermischungen kristallisiert. Die Kristallisation von PCL auf der Wasseroberfläche wurde durch *Esker et al.* intensiv untersucht.²² Die angewendeten Methoden umfassten Filmwaagen-Experimente, BAM und nach dem Transfer des Polymers auf feste Substrate Untersuchungen durch AFM und Elektronenbeugung. Das PCL-Molekül besitzt hydrophile Anteile in Form der polaren Estergruppen, mit denen das Molekül auf der Wasseroberfläche adsorbiert, sowie hydrophobe Anteile durch die unpolaren Methylenheiten, die wiederum ein Auflösen in der wässrigen Subphase verhindern. Es kann daher als amphiphil angesehen werden. Es bildet stabile Langmuir-Filme.²³ Die Langmuir-Isotherme für PCL zeigt ein ausgeprägtes Plateau, welchem ein kurzer Anstieg des Oberflächendrucks (Kink) vorrausgeht. Beides ist typisch für einen Umwandlungsprozess und ist in diesem Fall auf die Kristallisation zurückzuführen. Die Kristallisation beginnt je nach Molmasse der PCL-Probe bei einem Oberflächendruck von 9-12 mN/m und verläuft reversibel. Daher kann das Wachstum der dendritischen Kristalle mittels Brewster-Winkel-Mikroskopie (BAM) während der Kompression und ein Auflösen der Kristalle während der Expansion beobachtet werden. Die Kinetik des Kristallwachstums wurde mit Hilfe von BAM-Experimenten und durch Stabilisierungsexperimente bei konstanter Fläche untersucht. Anhand dieser Daten wurde ein Avrami-Exponent bestimmt, der auf ein diffusionskontrolliertes Wachstum der Kristalle hindeutet. PCL-Proben mit niedriger oder mittlerer Molmasse bilden größere Kristalle als PCL-Proben mit hoher molarer Masse. Zwar ist die Beweglichkeit von längeren Polymerketten auf der Wasseroberfläche eingeschränkt, sodass das Kristallwachstum erschwert ist, doch aufgrund der höheren Schmelztemperatur von PCL-Proben mit einer hohen Molmasse ist die Unterkühlung für diese Polymere zum Start der Kristallisation bei Raumtemperatur größer als für Polymere mit niedriger Molmasse. Daher ist die Nukleation vieler, kleiner Kristallite bevorzugt.²² Die Kompressionsgeschwindigkeit beeinflusst ebenfalls die

Kristallisation. Eine höhere Kompressionsgeschwindigkeit führt zu einer höheren Unterkühlung des Langmuir-Films, sobald die Kristallisation startet.²² Die Schmelztemperatur der PCL-Kristalle auf der Wasseroberfläche war im Vergleich zum kristallinen PCL in Masse überraschenderweise höher.²⁴ Die Kristallisation in Mischungen von PCL mit Poly(*t*-butylacrylat) (PtBA) sowie Poly(styrol) (PS) wurde ebenfalls durch *Esker* und Mitarbeiter untersucht.²² PCL und PtBA sind miteinander mischbar und bilden bei einem niedrigen Oberflächendruck einen stabilen Langmuir-Film. Die Langmuir-Isotherme der Polymermischung war dabei eine Zusammensetzung aus den Langmuir-Isothermen der reinen Polymere. Der Plateaubereich für die PCL Kristallisation war in der Langmuir-Isotherme der Mischungen immer vorhanden außer für solche Mischungen mit einem hohen PtBA-Anteil, in denen die Kristallisation des PCL unterdrückt wurde. PCL und PS sind dagegen nicht miteinander mischbar und bildeten keinen stabilen Langmuir-Film. Die Langmuir-Isotherme der Mischung wird durch das PS nur wenig beeinflusst und ähnelt der Langmuir-Isotherme des reinen PCL, wenn die Flächenwerte für den PS-Anteil korrigiert wurden. Das hydrophobe PS bildete bei einem niedrigen Oberflächendruck aggregierte Strukturen auf einer PCL-Phase, die als ein expandierter Film auf der Wasseroberfläche vorlag. Dies wurde auf die bessere Benetzbarkeit des PS auf dem PCL-Film als auf der Wasseroberfläche zurückgeführt. Bei einem hohen PS-Anteil fand keine Kristallisation statt und es lagen großflächige, netzwerkartige Aggregate vor. Des Weiteren konnte die Kristallisation des PCL-Blocks auch in linearen oder sternförmigen PCL-*b*-PEO Diblockcopolymeren²⁵ sowie PCL-*b*-PEO-*b*-PCL Triblockcopolymeren^{26,27} und in gefropften (Poly(glykoladipat)) PGA-*g*-PCL und PGA-*g*-(PCL-*b*-PEO) Triblockcopolymeren²⁴ beobachtet werden. Die Langmuir-Isothermen dieser Blockcopolymeren zeigten einen weiteren Umwandlungsprozess, wenn der PEO-Block während der Kompression in den „brush“-Zustand übergeht und dabei in die wässrige Subphase eintaucht. Die Kristallisation des PCL erfolgte, nachdem die PEO-Ketten die gestreckte Konformation im Wasser eingenommen hatten. Die Kristalle des gefropften Blockcopolymeren waren im Vergleich zum reinen PCL kleiner und lösten sich während der Expansion nicht wieder auf, was dadurch erklärt wurde, dass durch die Struktur des Polymers die Kristalle stabiler sind und der Readsorptionsprozess langsamer abläuft.²⁴ Die PCL-Kristalle konnten von der Wasseroberfläche sowohl mit der LB-Methode als auch mit der LS(Langmuir-Schäfer)-Methode auf feste Substrate transferiert werden. Durch Elektronenbeugungsexperimente konnte die Anordnung der Polymerketten auf der Oberfläche des Substrates bestimmt werden. Daneben wurden auch morphologischen Untersuchungen mit

Hilfe der AFM durchgeführt.²² In den Lamellen des Kristalls war die Hauptachse der Polymerkette senkrecht zur Substratoberfläche orientiert. Die Dicke der Lamellen betrug 7 bis 8 nm, was acht Wiederholungseinheiten pro Kettenfaltung entspricht.²² In den Blockcopolymeren wurde hauptsächlich die Kristallisation des PCL festgestellt. Die Dicke dieser Kristalle lag ebenfalls im Bereich von 7 bis 8 nm. Der zweite Polymerblock und die Architektur des Blockpolymers beeinflussten die Morphologie der Kristalle aber maßgeblich. So wurden für sternförmige PEO-*b*-PCL Blockcopolymere nadelartige Morphologien gefunden, für PGA-*g*-PCL scheibenförmige Strukturen und für PGA-*g*-(PCL-*b*-PEO) lagen Stapel vor, die miteinander über Filamentkristalle verbunden waren.²⁴⁻²⁶

Poly(methylmethacrylat) (PMMA) ist ein weiteres Homopolymer mit flexibler Hauptkette, das auf der Wasseroberfläche kristallisiert. Das Molekül ist durch die hydrophilen Estergruppen in der Seitenkette und die hydrophoben Methylen- und Methyl-Einheiten in der Hauptkette oberflächenaktiv. Die Taktizität des PMMA beeinflusst dabei das Verhalten des Polymers auf der Wasseroberfläche deutlich. Während sich ein Langmuir-Film des syndiotaktischen (*s*) PMMA nach dem kondensierten Typ verhält, zeigt das isotaktische (*i*) PMMA ein Verhalten des expandierten Typs.²⁸ In der Langmuir-Isothermen des *i*-PMMA kommt es weiterhin bei einem Oberflächendruck von ~ 8 mN/m zu einem Umwandlungsprozess. Der Ursprung dieser Umwandlung wurde durch *Brinkhuis* und *Shouten* mit der Kristallisation des Polymers erklärt.²⁹ Die *i*-PMMA Moleküle bilden während der Kristallisation Doppelhelices, welche parallel zur Wasseroberfläche liegen. Allerdings wurde die Kristallinität des Polymers auf der Wasseroberfläche nur durch IR-Experimente von transferierten LB-Filmen postuliert, da in den Transmissions-IR-Spektren dieser LB-Filme Vibrationsbanden auftraten, die ein Indikator für den kristallinen Zustand sind.^{29,30} Die Kinetik der Kristallisation wurde durch Stabilisierungsexperimente bei konstanter Fläche untersucht. Mit Hilfe der Daten zur Flächenentwicklung wurde ein Avrami-Exponent bestimmt, der darauf hindeutete, dass nach einer aktivierten Nukleierung ein 1-dimensionales Wachstum der Kristalle erfolgt. Die Kristallisation war zudem stark von der Kompressionsgeschwindigkeit abhängig.²⁹ Der Langmuir-Film einer Mischung aus *i*- und *s*-PMMA geringer molarer Masse im Verhältnis 1 (*i*) : 2 (*s*) (bezogen auf die Stöchiometrie der Wiederholungseinheiten) ist ebenfalls stabil. Während der Kompression kam es zur Bildung eines Stereokomplexes. Die Polymerketten lagen in diesem Stereokomplex als eine Helix mit mehreren komplementär verlaufenden Strängen vor, in denen die Ketten des *i*-PMMA von den Ketten des *s*-PMMA umschlossen sind.²⁹ Der

Stereokomplex konnte mit Hilfe von Röntgenstreuung im streifenden Einfall (GIXD) an der Wasseroberfläche sowie durch IRRAS-Untersuchungen der entsprechenden LB-Filme nachgewiesen werden.³⁰ Der Stereokomplex wird nur von Polymeren mit gleicher Molmasse und bevorzugt bei einer geringen Kompressionsgeschwindigkeit gebildet.^{31,32} Die Langmuir-Filme des *i*-PMMA und des *i/s*-PMMA-Stereokomplexes wurden erfolgreich auf feste Substrate transferiert. An der Oberfläche der LB-Filme wurden durch AFM helicale Strukturen sowohl für das Homopolymer als auch für den Stereokomplex gefunden.^{32,33} Im Vergleich zum Polymer in Masse war der Schmelzpunkt der LB-Filme des *i*-PMMA deutlich herabgesetzt. Die Schichtdicke lag dabei im Bereich von 300 Å. Die LB-Filme des Stereokomplexes zeigten dagegen nach Temperung einen höheren Schmelzpunkt als die LB-Filme des reinen *i*-PMMA.^{29,34} Das Schmelzverhalten und die Faltung der Ketten des *i*-PMMA sowie die entsprechenden Prozesse während der Bildung des Stereokomplexes wurden mit Hilfe von hochauflösender AFM direkt auf den festen Substraten beobachtet.^{35,36} In anderen Poly(methacrylaten) wie Poly(octadecylmethacrylat)^{37,38} oder dem (N-dodecylmethacrylamine)-(Naphtylmethacrylat)-Copolymer³⁹ wurde die Kristallisation der Seitenketten festgestellt. In den LB-Filmen des Copolymers waren die Carbonylgruppen und die Seitenketten nahezu senkrecht zur Substratoberfläche orientiert.³⁹

Poly(laktide) bilden ebenfalls stabile Langmuir-Filme⁴⁰⁻⁴² und die reinen Enantiomere Poly(L-laktid) und Poly(D-laktid) zeigen in der Langmuir-Isothermen einen für Polymere ungewöhnlichen LE-LC Übergang bei einem niedrigen Oberflächendruck.⁴³ Danach folgt ein gradueller Anstieg des Oberflächendrucks bis zu einem Plateaubereich bei 10 mN/m. Dieses Plateau wurde mit der Kristallisation des Polymers auf der Wasseroberfläche erklärt. Des Weiteren bildet eine 50:50 Mischung der beiden Enantiomere einen Stereokomplex, für den der LE-LC Übergang jedoch nicht auftritt. Sowohl die Homopolymere als auch der Stereokomplex wurden an der Wasseroberfläche und auf festen Substraten intensiv durch Polarisation-Modulation-IRRAS⁴⁴⁻⁴⁷ sowie durch GIXD-Methoden^{48,49} untersucht. Die Polymerketten des Homopolymers bilden dabei an der Wasseroberfläche eine 10_3 -Helix. Im Stereokomplex liegen die Polymerketten in einer 3_1 -Helix vor. Die Bildung der helicalen Strukturen läuft allerdings bereits nach dem Spreiten und vor dem Plateaubereich ab, wohingegen die Anordnung der Polymerketten in eine kristalline Struktur unter Bildung einer Doppelschicht erst während des Plateaus erfolgt.

Poly(phenylenethylen) PPE ist ein konjugiertes Polymer mit steifer Hauptkette, welches aufgrund der π - π -Wechselwirkungen der aromatischen Ringe auf der Wasseroberfläche kristalline Strukturen mit einem hohem Ordnungsgrad bilden kann. Die Langmuir-Filme des *para*-PPE und des *meta*-PPE sind stabil.⁵⁰⁻⁵³ Die aromatischen Ringe der Hauptketten müssen jedoch durch geeignete hydrophile und hydrophobe Gruppen substituiert sein, damit es auf der Wasseroberfläche zu einer Selbstorganisation kommt. Die Langmuir-Isothermen von *para*-PPE mit zwei hydrophilen Substituenten (z.B. PEG-Seitenketten oder Amidgruppen) in *para*-Position zueinander zeigten auf der Wasseroberfläche ein Verhalten nach dem expandierten Typ. Ein gradueller Anstieg des Oberflächendrucks erfolgte bis zu einem Multischichtkollaps. Bei Substitution mit hydrophoben Gruppen wurde ein Verhalten nach dem kondensierten Typ beobachtet. Der Oberflächendruck stieg im Vergleich zum hydrophil substituierten *para*-PPE erst bei wesentlich kleineren Flächen pro Molekül an. Der Kollaps erfolgte zudem bei einem höheren Oberflächendruck. Die hydrophilen Substituenten zwingen die Ebene der π -Systeme sich parallel zur Wasseroberfläche auszurichten, was als „face-on“ Struktur bezeichnet wird. Dagegen bewirken die hydrophoben Substituenten eine senkrechte Orientierung der Ringe in der „edge-on“-Struktur, um so den Kontakt mit der Wasseroberfläche zu minimieren. In der „edge-on“-Struktur sind die *para*-PPE Ketten cofacial angeordnet und dicht gepackt, sodass ein starrer, kristalliner Film entsteht. Die Querschnittsfläche einer Wiederholungseinheit des *para*-PPE in der „edge-on“-Struktur wurde auf 44 \AA^2 abgeschätzt. Diese Fläche stimmt mit dem Flächenwert in der Langmuir-Isotherme überein, ab dem der Oberflächendruck ansteigt.⁵⁴ Mit zunehmender Länge der Alkylkette der hydrophoben Substituenten erhöht sich der Abstand zwischen den Ringen und die Position des Anstiegs in den Langmuir-Isothermen der „edge-on“-Polymere verschiebt sich zu größeren Flächen pro Molekül von 40 \AA^2 (C_5) auf 45 \AA^2 (C_{12}). Die Alkylketten befinden sich dabei in einer all-trans Konformation und strecken sich in die Luftphase. Die Orientierung der Ketten ist jedoch nicht komplett senkrecht zur Oberfläche sondern weist einen Tiltwinkel auf. Zusätzlich stieg mit Länge der Seitenkette auch der Kollapsdruck an.⁵⁴ Andere *para*-PPE Copolymere waren alternierend mit hydrophilen und hydrophoben Gruppen substituiert. Die Ketten dieser Copolymere konnten während der Kompression eine dritte Konformation einnehmen, in welcher ein Ring parallel und ein Ring senkrecht zur Wasseroberfläche angeordnet ist. Diese „zipper“-Struktur stellt eine Mischung aus der „edge-on“- und der „face-on“- Struktur dar.⁵⁴ In den entsprechenden Langmuir-Isothermen wurde ein Plateau während der Kompression beobachtet, das auf die Reorientierung der flach aufliegenden Ringe in

eine senkrechte Position zurückgeführt wurde. Dieser Prozess ist solange reversibel bis der Kollapsdruck erreicht wurde, bei dem es zur Bildung von Multischichten kam. Das Ausmaß der π - π -Wechselwirkungen innerhalb der drei Konformationen ist unterschiedlich, sodass die photophysikalischen Eigenschaften der Polymere beeinflusst werden. Dies wurde mittels in situ UV/Vis und Fluoreszenzspektroskopie der Langmuir-Film an der Wasseroberfläche untersucht.⁵⁴⁻⁵⁶

Die Selbstorganisation von konjugierten Polymeren auf der Wasseroberfläche eröffnet die Möglichkeit, gezielt ihre elektronischen Eigenschaften zu verändern und dünne Filme zu erzeugen. Insbesondere für leitfähige Polymere wie Poly(3-alkylthiophen) P3HT ist die Präparation von dünnen Filmen von Bedeutung. Durch die Verbesserung der Spreitbarkeit des P3HT und die Fähigkeit selbstorganisierte Strukturen zu bilden, werden stabile Langmuir-Filme des Polymers zugänglich, die von der Wasseroberfläche auf feste Substrate übertragen werden können.^{57,58} Die Bildung eines kompakten, homogenen Films wird durch eine hohe Regioregularität der Hauptkette erleichtert. Eine coplanare Anordnung der Thiophenringe des P3HT mit einer Kopf/Schwanz-Kopplung (2,5'-Verbindung) erhöht das Ausmaß der π - π -Wechselwirkungen zwischen den P3HT-Molekülen. Eine Substitution der Thiophenringe durch geeignete hydrophile und hydrophobe Gruppen lässt das Polymermolekül zudem amphiphil werden. Ein alternierendes Substitutionsmuster ermöglicht zum einen die Verankerung an der Wasseroberfläche durch die hydrophilen Gruppen und unterstützt zum anderen die laterale Organisation der P3HT-Hauptketten durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen, die zwischen den hydrophoben Alkylketten der Substituenten bestehen. Amphiphile P3HT-Copolymere mit alternierendem Substitutionsmuster, die häufig in der Literatur beschrieben sind, besitzen als hydrophile Gruppen Oligoethylether $(-(\text{CH}_2)_2\text{-O-(CH}_2)_2\text{-O-(CH}_2)_2\text{-O-CH}_3)$ oder Carboxylate während die hydrophoben Substituenten meist Alkylketten unterschiedlicher Kettenlänge sind (C_{12} bis C_{18})^{59,60}, die in manchen Fällen auch über ein optisch aktives Zentrum verfügen können.^{61,62} Der Einfluss der hydrophilen Gruppe auf die Langmuir-Isothermen eines amphiphilen P3HT ist gering, sodass die intermolekularen Kräfte dominieren und der Langmuir-Film ein typisches Verhalten nach dem kondensierten Typ zeigt. Für große Flächen pro Molekül ändert sich der Oberflächendruck nur geringfügig bis es je nach Polymer bei einer Fläche von $\sim 40 \text{ } 50 \text{ \AA}^2$ pro Wiederholungseinheit zu einem steilen Anstieg des Oberflächendrucks kommt. Diese Fläche entspricht der Querschnittsfläche zweier Thiophenringe, die flach auf der Wasseroberfläche aufliegen. Ein Filmkollaps wird bei $\sim 29 \text{ \AA}^2$ und bei einem Oberflächendruck

von 40 50 mN/m erreicht. An diesem Punkt sind die Thiophenringe senkrecht zur Wasseroberfläche ausgerichtet und in einer „edge-on“-Struktur orientiert. Diese Selbstorganisationprozesse und die anschließende Kristallisation wurden durch GIXD-Experimente⁶³⁻⁶⁵ intensiv untersucht und sollen im Folgenden beschrieben werden. Nach dem Spreiten organisieren sich die Polymermoleküle in brettartigen Domänen auf der Wasseroberfläche. Die Hauptkette ist, bedingt durch die Wechselwirkungen zwischen den hydrophilen Gruppen und der Wassersubphase, so ausgerichtet, dass die Thiophenringe parallel zur Wasseroberfläche liegen. Durch die Kompression treten die Polymerketten vermehrt in Kontakt zueinander, sodass das Ausmaß der intermolekularen Kräfte in Form der π - π -Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten zunimmt. Das alternierende Substitutionsmuster der Thiophenringe führt dazu, dass benachbarte Polymerketten zueinander jeweils um eine Monomereinheit verschoben sind und sich dadurch Thiophenringe mit dem jeweilig anderen Substituenten gegenüberstehen. Die Ringe bilden aufgrund der π - π -Wechselwirkungen eine dicht gepackte Struktur. Die Alkylketten der hydrophoben Gruppe des zweiten Rings nehmen den leeren Raum zwischen den Hauptketten ein, wodurch die senkrechte Orientierung der Thiophenringe fixiert wird. Die Kompression führt dann zu einer weiteren Verringerung des Abstands zwischen den Polymerketten. Im 2-dimensionalen kristallinen Zustand liegen die P3HT-Ketten in einer rechteckigen Einheitszelle vor, in der sich zwei Wiederholungseinheiten befinden. Die Hauptkette des Polymers ist entlang der a-Achse ausgerichtet. Die π - π -Stapel befinden sich in Richtung der b-Achse. Die Seitenketten können sich jedoch nicht in einer kristallinen Struktur anordnen, da der Abstand der Thiophenringe in der dichten Packung größer als die Querschnittsfläche der Alkylkette ist. In den GIXD-Spektren waren daher zwei intensive Reflexe vorhanden, welche der Hauptkette des P3HT und der Richtung der π - π -Stapel der Thiophenringe zugeordnet wurden. Es trat zudem ein breiter amorpher Peak auf, der auf die Alkylketten der hydrophoben Substituenten zurückgeführt wurde.⁶³⁻⁶⁵

Das Poly(diacetylen) (PDA) wird direkt an der Wasseroberfläche synthetisiert. Die Reaktion verläuft zwischen Monomeren mit einer Diacetylen-Einheit unter Einsatz von UV-Strahlung über ein Carbenintermediat in einer 1,4-Addition. Das Produkt ist ein konjugiertes Polymer. Die Besonderheit dieser Reaktion ist, dass sie eine räumliche Vororientierung der Monomere erfordert, in der sich die Diacetylengruppen in einer Ebene befinden.⁶⁶ Um diese Bedingung zu erfüllen, werden u.a. amphiphilen Monomere an der Wasseroberfläche gespreitet. Diese

Moleküle bilden einen stabilen Langmuir-Film, der komprimiert wird, bis ein kondensierter Zustand erreicht ist. In diesem Zustand ist der Abstand der Monomere gering genug, sodass die Reaktion ablaufen kann. Der Langmuir-Film im kondensierten Zustand wird dann entweder direkt auf der Wasseroberfläche oder nach dem Transfer auf ein festes Substrat mit UV-Licht bestrahlt. Die erste erfolgreiche Synthese des PDA sowie Untersuchungen der Eigenschaften und der Struktur von PDA-Filmen auf festen Substraten durch UV/Vis-Spektroskopie und Röntgenstreuung wurden von *Wegner et.al.* in den 1970 Jahren durchgeführt.⁶⁷⁻⁷⁰ Diese umfangreichen Arbeiten bilden die Grundlage für die weitere Erforschung dieser Polymere. Die Reaktion auf der Wasseroberfläche führt zu einem kristallinen Polymer, das über ein konjugiertes System aus Doppelbindungen entlang der Hauptkette verfügt. Aufgrund der Konjugation sind die Elektronen delokalisiert, und das Polymer absorbiert Licht im Bereich des sichtbaren Spektrums (~ 640 nm). Der Film erscheint daher blau, sodass der Zustand, in dem sich die Polymere nach der Reaktion befinden, als blaue Phase bezeichnet wird. Die Struktur der Polymere im Film kann auf verschiedene Weise weiter verändert werden. Dabei wird die Konjugationslänge verringert und das Absorptionsmaximum verschiebt sich zu niedrigeren Wellenlängen (~ 540 nm). Dementsprechend wird dieser Zustand rote Phase genannt. Die Umwandlung zwischen den Zuständen kann zum Beispiel durch fortgesetzte UV-Bestrahlung oder mechanische Stimuli (Mechanochromismus) ausgelöst werden. Die rote Phase ist im Gegensatz zur blauen Phase fluoreszierend und weist außerdem eine minimale Fluoreszenzlöschung auf. Daher sind PDA-Filme aufgrund der Fähigkeit ihre Farbe und Fluoreszenzaktivität durch externe Stimuli zu verändern für Sensoranwendungen interessant. Die einfachsten Monomere, die für die Reaktion verwendet werden, sind Fettsäuren, die eine Diacetylen-Einheit besitzen, wie die 10,12-Pentacosadiensäure ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-(CH}_2)_8\text{-COOH}$), welche mit Abstand am besten untersucht ist.^{71,72} Als Voraussetzung dafür, dass auf der Wasseroberfläche ein kondensierter Film entsteht, müssen mindestens insgesamt zwanzig Kohlenstoffatome in der Alkylkette vorhanden sein und der Schmelzpunkt des Amphiphils muss über 20°C liegen. Weitere Monomere sind beispielsweise lipidartige Amphiphile mit einer geladenen Kopfgruppe und zwei Alkylketten wie das auch als „BRONCO“ bekannte (Dimethyl-bis(2-(hexacosan-10,12-dienoyloxi)ethyl)ammoniumbromid).^{73,74} Die Änderungen in der Struktur des 10,12-Pentacosadiensäure-Monomer und des entstehenden Polymers während der Reaktion wurden durch GIXD-Experimente⁷² und in-situ Fluoreszenzpolarisationsmikroskopie⁷⁵ intensiv untersucht. Auf der Wasseroberfläche orientiert

sich das amphiphile Monomer in einer Weise, dass die hydrophile Kopfgruppe in Kontakt mit der Wassersubphase ist und sich die hydrophobe Gruppe in der Luftphase befindet. Die Langmuir-Isotherme der 10,12-Pentacosadiensäure zeigt zu Beginn eine flüssig-expandierte Phase. Der Oberflächendruck steigt bis zu einem Plateau an, das die Umwandlung in eine kondensierte Phase anzeigt. Das Plateau endet bei einer Fläche von $\sim 27 \text{ \AA}^2$ pro Molekül, was der Querschnittsfläche einer Alkylkette mit zwei Dreifachbindungen entspricht. In diesem Zustand sind die Fettsäuremoleküle hexagonal auf der Wasseroberfläche angeordnet. Durch GIXD-Untersuchungen konnte für diesen 2-dimensionalen kristallinen Zustand eine rechteckig zentrierte Einheitszelle bestimmt werden. Die Alkylketten der hydrophoben Schwanzgruppen sind in einem Winkel von 40° zur Oberflächennormalen geneigt. Eine weitere Kompression führt zu einem Filmkollaps bei $30 - 35 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Dabei bildet sich eine Dreifachschicht. Die Polymerisation wird meist in diesem Zustand des Films durchgeführt. Sie läuft unter einer Verringerung der Fläche ab, die ein Molekül beansprucht. Die Bildung der blauen Phase kann daher durch isobare Messungen mit Hilfe der Filmwaage gut verfolgt werden, bei denen die Fläche fortlaufend aufgezeichnet wird. Die Reaktion ist abgeschlossen sobald ein konstanter Wert erreicht ist.⁷⁶ Der Hybridisierungsgrad der Kohlenstoffatome, die an der Dreifachbindung beteiligt sind, ändert sich während der Reaktion und somit auch die Kristallstruktur des Polymers. Die Abstände zwischen den Wiederholungseinheiten verringern sich bei der Bildung des Polymers, sodass die ursprüngliche hexagonale Anordnung, die für die Monomere vorlag, verzerrt wird. In der blauen Phase liegt dann eine schiefwinklig zentrierte Einheitszelle vor. Als Folge kommt es zu Gerüstspannungen im Polymermolekül, die durch Reorientierung der freien Alkylketten der hydrophoben Gruppen abgebaut werden müssen. Die Flächenreduzierung bei der nachfolgenden Umwandlung in die rote Phase ist im Vergleich zur blauen Phase geringer. Die Alkylketten der Schwanzgruppen sind in der roten Phase nahezu senkrecht in die Luftphase gestreckt und ermöglichen damit eine dichtere Packung zwischen den Polymermolekülen. Die Einheitszelle ist weiterhin schiefwinklig zentriert aber kleiner als die Einheitszelle der blauen Phase, da der Flächenbedarf einer Wiederholungseinheit nun geringer ist.^{71,72}

Flüssigkristallpolymere mit flexibler Hauptkette und mesogenen Einheiten als Seitengruppen können ebenfalls auf der Wasseroberfläche gespreitet werden, wenn das Molekül amphiphil genug ist. Die mesogenen Einheiten sind gezwungen sich innerhalb der eingeschränkten Umgebung der Oberfläche anzuordnen. Dies entspricht dann einer Monoschicht, in welcher das Polymer ausschließlich im semitischen Zustand vorliegt. Der Neigungswinkel der Mesogenen

kann durch die Kompression des Langmuir-Films variiert werden.^{77,78} Es gibt eine Vielzahl von Flüssigkristallpolymeren und die verwendeten mesogenen Einheiten sind ebenso zahlreich wie die Polymer, die als Hauptkette verwendet werden. Dazu zählen u.a. Polyolefine⁷⁹, Poly(maleinsäure-alt-1-alkene)⁸⁰ oder Polysiloxane.⁸¹

1.3 Beschreibung der verwendeten Methoden

1.3.1 Langmuir-Filmwaage und Langmuir-Blodgett-Transfer

Der schematische Aufbau einer Filmwaage ist in Abbildung 1-4 zu sehen. Die Filmwaage besteht aus einem Teflontrog, der die Subphase enthält, auf welcher die Lösung des Amphiphils gespreitet wird. Das Spreiten wird mit einer Mikroliterspritze durchgeführt, um möglichst genau definierte Volumina der Spreitlösung aufzutragen. Der gespreitete Film wird mit Hilfe zweier Barrieren komprimiert. Die Temperatur der Subphase wird durch einen Thermostaten kontrolliert.

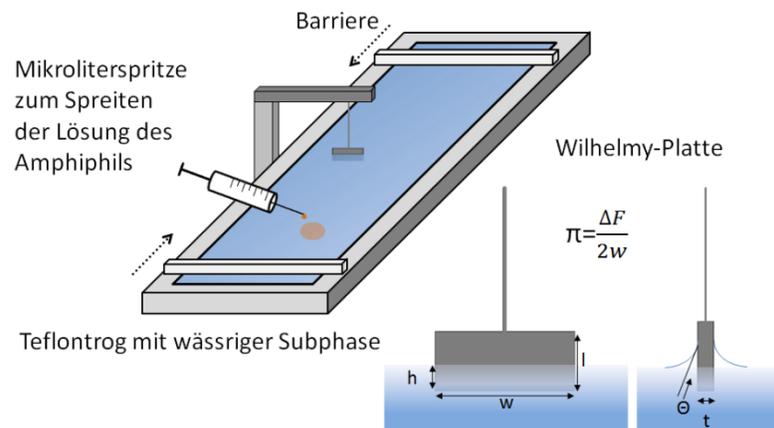


Abbildung 1-4 Schema einer Filmwaage bestehend aus einem Teflontrog, zwei beweglichen Barrieren und einer Vorrichtung zur Messung des Oberflächendrucks nach der Wilhelmy-Methode. Die Wilhelmy-Platte mit der Länge l , der Breite w und der Dicke t ist ebenfalls abgebildet. Sie ist in einer Tiefe h in die Subphase eingetaucht und wird von der Flüssigkeit in einem Kontaktwinkel θ benetzt. Der Oberflächendruck ist abhängig von der Kraft F , die auf die Platte einwirkt. Eine genaue Herleitung dieser Beziehung ist im Text gegeben.

Die Messung des Oberflächendrucks erfolgt meist nach der Wilhelmy-Methode. Dabei wird eine dünne Platte aus einem benetzbaren Material senkrecht in die Subphase eingetaucht und die Kraft gemessen, die auf die Platte durch die Oberflächenspannung des Wassers einwirkt. Oft wird dazu eine Platte aus Platin oder ein Stück Filterpapier verwendet.¹

Die vertikale Kraft F , welche auf die Platte durch die Flüssigkeit der Subphase wirkt, ist definiert als

$$F = m \cdot g + \gamma 2(t + w) \cos(\theta) - \rho \cdot g \cdot h \cdot w \cdot t \quad (1-9)$$

m ist die Masse der Platte, g die Gravitationskonstante und γ die Oberflächenspannung der Subphase. Die weiteren Variablen sind die Abmessungen der Platte mit der Dicke t , der Breite w und die Eintauchtiefe h der Platte in die Subphase sowie der Kontaktwinkel θ , in dem die Flüssigkeit der Subphase die Platte benetzt. Unter der Voraussetzung, dass die Breite der Platte wesentlich größer als ihre Dicke ist, kann t vernachlässigt werden. Zudem soll die Platte komplett benetzt sein, sodass der Kontaktwinkel $\Theta = 0^\circ$ gesetzt werden kann. Dadurch vereinfacht sich Gleichung (1-9) zu

$$F = m \cdot g + \gamma \cdot 2 \cdot w \quad (1-10)$$

Der Term $m \cdot g$ ist konstant und wird bei der Kalibrierung bestimmt, sodass die Änderung der Kraft nur noch von der Oberflächenspannung und der Breite der Platte abhängig ist. Daraus folgt dann

$$\pi = \gamma_0 - \gamma = \frac{F_0}{2 \cdot w} - \frac{F}{2 \cdot w} = \frac{\Delta F}{2 \cdot w} \quad \text{mit } \gamma = \frac{F}{2 \cdot w} \quad (1-11)$$

Die Differenz zwischen der Kraft F_0 , die von der reinen Subphase auf die Platte ausgeübt wird, und die wirkende Kraft F bei Anwesenheit eines Langmuir-Films ergibt dann den Oberflächendruck.¹

Bei der Arbeit an Filmwaagen muss auf höchste Reinheit geachtet werden, da bereits kleinste Verunreinigungen einen Einfluss auf den Verlauf der Langmuir-Isothermen haben und somit die Reproduzierbarkeit der Messungen beeinträchtigt wird. Die Messungen werden daher unter einer geschlossenen Abdeckung durchgeführt, um so die Kontamination der Subphasenoberfläche mit Staub zu vermindern. Alle Substanzen, die in Kontakt mit der Filmwaage kommen, sollten von hoher Reinheit sein. Lösungsmittel für die Amphiphile sollten HPLC-Reinheit besitzen. Als wässrige Subphase wird entionisiertes Wasser verwendet. Ungelöste Stoffe in den Spreitlösungen oder in salzhaltigen Subphasen sollten vor dem Gebrauch abfiltriert werden. Vor der Messung wird der Trog gereinigt, indem die Subphase mit mehrfach ausgetauscht wird. Liegen adsorbierte Rückstände auf der Oberfläche vor, werden diese mit Chloroform getränkten fusselfreien Tüchern oder durch eine spezielle Seifenlösung entfernt. Des Weiteren ist die Filmwaage vibrationsgedämpft aufgestellt, um so die Entstehung von Wellen an der Oberfläche der Subphase durch Erschütterungen zu reduzieren. Die Größe und die Form der Filmwaage variieren und sind für ihren Verwendungszweck angepasst, zum Beispiel als Bestandteil einer Messkammer. Rechteckige Filmwaagen sind gebräuchlich aber auch runde Formen finden ihre Anwendung. Die Kompression erfolgt entweder symmetrisch mit zwei Barrieren oder asymmetrisch mit einer

Barriere. Es gibt auch Waagen, die radial komprimieren, sodass der Einfluss der Bewegung der Barrieren auf die Messung des Oberflächendrucks vermindert wird. Neben den erwähnten Verunreinigungen gibt es weitere Fehlerquellen, die bei Filmwaagen-Experimenten auftreten können. Sind die Oberflächen von Barrieren und Teflontrog beschädigt, kommt es zu einem Verlust der gespreiteten Substanz. Vor jeder Messung sollte gewartet werden bis das Lösungsmittel verdampft ist. In den Messinstrumenten zur Bestimmung des Oberflächendrucks und der Position der Barrieren können elektrische Drifts auftreten. Daher müssen diese Geräte in regelmäßigen Abständen kalibriert werden. Bei längeren Messungen spielt die Verdampfung der wässrigen Subphase ebenfalls eine Rolle. Zu diesem Zweck wird der Füllstand durch einen Laser kontrolliert. Dieser Laser ist Bestandteil eines Regelkreises, der den Verlust durch die Verdampfung ausgleicht, indem Wasser über ein integriertes Pumpensystem nachgeführt wird. Wird für die Messung des Oberflächendrucks eine Platin-Platte verwendet, muss diese vor jeder Messung ebenfalls gereinigt, da sich amphiphile Substanzen auf der Plattenoberfläche ablagern können. Wird ein Filterpapier verwendet, sollte es regelmäßig gewechselt werden. Sehr steife Langmuir-Filme können die Wilhelmy-Platte während der Kompression bewegen, wodurch es ebenfalls zu Messartefakten kommen kann.⁸²

Ein stabiler Langmuir-Film kann des Weiteren auf ein geeignetes, festes Substrat übertragen werden. Die Oberfläche des Substrats muss dabei auf das Amphiphil angepasst sein.^{83,84} Der Übertrag erfolgt dabei entweder indem das Substrat in einer vertikalen Bewegung durch den Langmuir-Film und die Subphase geführt wird (Langmuir-Blodgett-Transfer) oder indem das Substrat horizontal den Langmuir-Film berührt (Langmuir-Schäfer-Transfer). Der Transfer erfolgt bei konstanter Fläche pro Molekül oder bei konstantem Oberflächendruck. Im letzteren Fall wird die Position der Barrieren nachjustiert, um den Transferdruck konstant zu halten, sodass die Fläche während des Übertrags abnimmt. Der LB-Transfer ist schematisch in Abbildung 1-5 dargestellt. Die Möglichkeit die Dichte des Langmuir-Films durch die Kompression zu kontrollieren und den Transfer gezielt zu steuern erlaubt den Übertrag von dünnen Filmen mit definierten Strukturen im Bereich der Moleküldimension oder mehrerer Nanometer in Form von Multischichten. Dies ist insbesondere für hoch funktionalisierte Polymere interessant, da diese in dünnen Filmen verschiedene Anwendungen finden, zum Beispiel als organische Solarzellen, Feldeffektransistoren oder Sensoren.^{83,84} Die Morphologie und die Struktur des transferierten Films müssen allerdings nicht dem Zustand auf der Wasseroberfläche entsprechen und einen Rückschluss auf das Verhalten an der Wasseroberfläche auf Grundlage dieser Filme zu ziehen ist

daher nur begrenzt möglich. So konnte mit Hilfe von Fluoreszenzmikroskopie gezeigt werden, dass der LE/LC-Übergang während des Transfers auf ein Siliziumsubstrat für einen Langmuir-Film des Phospholipids DMPE stattfand.⁸⁵

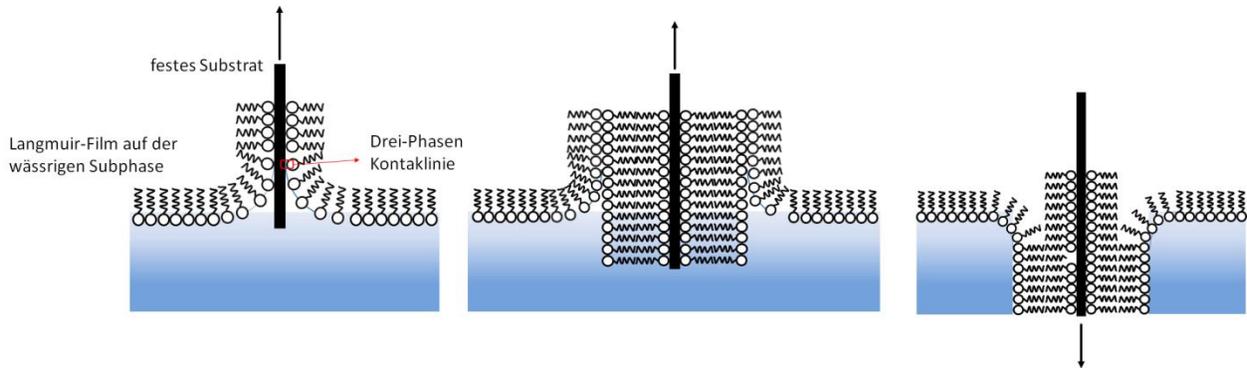


Abbildung 1-5 Langmuir-Blodgett-Transfer einer Monoschicht von amphiphilen Molekülen von der Wasseroberfläche. Die Pfeile sollen die Auf- und Abwärtsbewegung des Substrats andeuten. Der Transfer erfolgt entlang einer Region, in der die Moleküle, die wässrige Subphase und die umgebende Luftphase gemeinsam in Kontakt stehen. Der hier abgebildete Transfer wird als Y-Typ bezeichnet. Bei jedem Eintauchen und Herausziehen des Substrats wird eine Lage von Molekülen übertragen. Im Gegensatz dazu erfolgt beim X-Typ nur beim Eintauchen und beim Z-Typ nur bei der Aufwärtsbewegung ein Übertrag.¹

Generell gibt die Langmuir-Isotherme erste Hinweise auf das Vorliegen von verschiedenen Phasen und Phasenumwandlungen im Langmuir-Film. Zudem lässt sich anhand der durchschnittlichen molekularen Flächen abschätzen in welcher Konformation das amphiphile Molekül in den einzelnen Phasen vorliegen könnte. Die durchschnittliche Fläche pro Molekül in der LC-Phase von Fettsäuren beträgt $\sim 24 \text{ \AA}^2$. Dies entspricht dem Querschnitt einer Alkylkette. Daher wird die Kette aufgerichtet sein und senkrecht zur Wasseroberfläche orientiert vorliegen.^{1,2} Des Weiteren wird mit Hilfe der Werte für Oberflächendruck und den molekularen Flächen die Kompressibilität κ des Langmuir-Films berechnet.^{14,15}

$$\kappa = -\frac{1}{A_N} \left(\frac{dA_N}{d\pi} \right)_T \quad (1-12)$$

Sie ist der Kehrwert der Oberflächenelastizität ε

$$\varepsilon = -A_N \left(\frac{d\pi}{dA_N} \right)_T = \Gamma \left(\frac{d\pi}{d\Gamma} \right)_T \quad (1-13)$$

Die Oberflächenelastizität ist auch als statischer Oberflächendilatationsmodul bekannt. Alternativ kann die Kompressibilität auch durch Relaxationsmessungen bei einem konstanten Oberflächendruck bestimmt werden. Laut Gleichung (1-8) besteht zwischen dem Oberflächendruck und der Oberflächenkonzentration folgende Beziehung $\pi = \Gamma^y$ und nach Gleichung (1-13) steht die Elastizität im Zusammenhang mit der Oberflächenkonzentration. Mit

Hilfe einer mathematischen Transformation der beiden Gleichungen kann eine Abhängigkeit zwischen der Elastizität und dem Oberflächendruck beschrieben werden.

$$\varepsilon = y \cdot \pi \quad (1-14)$$

Der dynamische Dilatationsmodul der Oberfläche besitzt eine viskose und elastische Komponente. Er kann u.a. durch die Methode der oszillierenden Barrieren bestimmt, bei der die Kompressionsgeschwindigkeit der Barrieren sinusoidal variiert wird.

Für einen detaillierten Einblick in die Organisation von Domänen in Langmuir-Filmen und die interne Struktur der Moleküle werden allerdings komplexere experimentelle Methoden wie Mikroskopietechniken, spektroskopische Methoden oder Röntgenbeugungsexperimente benötigt, die direkt an der Wasser/Luft-Grenzfläche eingesetzt werden.¹³ Im Folgenden sollen die Brewster-Winkel Mikroskopie, Atomic Force Microscopy (Rasterkraftmikroskopie) und die IR-Reflexion-Absorption-Spektroskopie näher beschrieben werden, da sie im Rahmen der vorliegenden Arbeit angewendet wurden.

1.3.2 Brewster-Winkel-Mikroskopie

Die Brewster-Winkel-Mikroskopie (BAM) soll verwendet werden, um das Wachstum von Domänen in Langmuir-Filmen von Polymeren zu verfolgen. Die Grundlage für die Kontrastbildung in der BAM ist die Änderung der Intensität des von der Wasseroberfläche reflektierten Lichtes, wenn ein Langmuir-Film auf der Oberfläche gebildet wird.⁸⁶ Die Reflektivität ist vom Einstrahlwinkel und von der Polarisation des eingestrahnten Lichts abhängig. Die Fresnelschen Formeln beschreiben die Abhängigkeit der Reflektivität R für p-polarisiertes und s-polarisiertes Licht vom Einfallswinkel φ und den Brechungsindices n der an der Grenzfläche vorliegenden Phasen. Dabei wird eine Polarisation des eingestrahnten Lichts parallel zur Einstrahlebene als p-polarisiert bezeichnet. Eine senkrechte Polarisation zur Einstrahlebene Ebene heißt s-polarisiert.

$$R_s = \left(\frac{n_1 \cdot \cos(\varphi_i) - n_2 \cdot \cos(\varphi_r)}{n_1 \cos(\varphi_r) - n_2 \cos(\varphi_i)} \right)^2 = \frac{\sin^2(\varphi_i - \varphi_r)}{\sin^2(\varphi_i + \varphi_r)} \quad (1-15)$$

$$R_p = \left(\frac{n_2 \cdot \cos(\varphi_i) - n_1 \cdot \cos(\varphi_r)}{n_1 \cdot \cos(\varphi_r) - n_2 \cdot \cos(\varphi_i)} \right)^2 = \frac{\tan^2(\varphi_i - \varphi_r)}{\tan^2(\varphi_i + \varphi_r)} \quad (1-16)$$

Dabei wird als Voraussetzung eine ideale, isotrope Grenzfläche angenommen, an der eine abrupte Änderung des Brechungsindex stattfindet, wie beispielsweise beim Übergang von Luft (n_1) zu Wasser (n_2). Dabei ist φ_i der Winkel, in welchem das Licht eingestrahlt wird und φ_r der Winkel,

in welchem das Licht reflektiert wird. Der Einstrahl- und der Reflexionswinkel sowie die Brechungsindices stehen über das Snelliussche Brechungsgesetz in Verbindung.

$$n_1 \cdot \sin(\varphi_i) = n_2 \cdot \sin(\varphi_r) \quad (1-17)$$

Die Änderung der Reflektivität von p- und s-polarisiertem Licht mit dem Einfallswinkel ist in Abbildung 1-6 exemplarisch für die Reflexion von der Wasseroberfläche dargestellt. Die Reflektivität wird für beide Polarisationen bei $\sim 80^\circ$ bis 90° maximal aber zeigt nur für p-Polarisation ein Minimum bei einem Winkel von $53,1^\circ$. Dieser Winkel, bei dem kein Licht mehr reflektiert wird, ist der Brewster-Winkel φ_B .

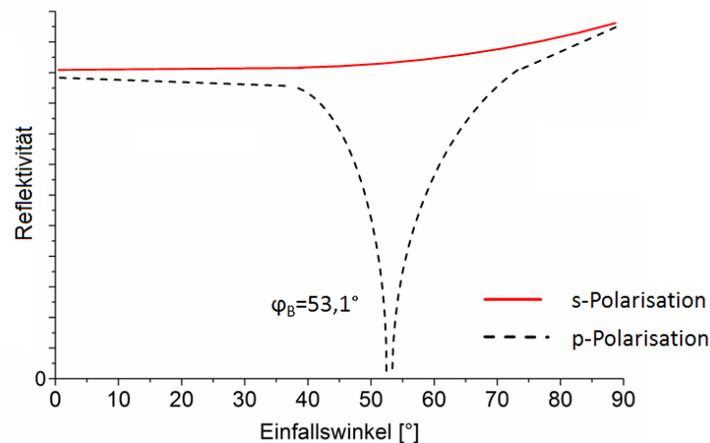


Abbildung 1-6 Entwicklung der Reflektivität von p- und s-polarisiertem Licht in Abhängigkeit vom Einfallswinkel φ_i für den Fall der Wasser/Luft-Grenzfläche²²

Die Reflektivität ist nach Gleichung (1-17) für p-Polarisation nicht definiert, wenn $\varphi_i + \varphi_r = 90^\circ$ ist. Der Ausdruck $\tan(\varphi_i + \varphi_r)$ wird dann unendlich. Der Brewster-Winkel lässt sich dann wiederum durch das Brechungsgesetz formulieren

$$n_1 \cdot \sin(\varphi_B) = n_2 \cdot \sin(90^\circ - \varphi_B) = n_2 \cdot \cos(\varphi_B) \quad (1-18)$$

$$\frac{\sin(\varphi_B)}{\cos(\varphi_B)} = \frac{n_2}{n_1}$$

$$\tan(\theta_B) = \frac{n_2}{n_1} \rightarrow \theta_B = \arctan\left(\frac{1,33}{1}\right) = 53,1^\circ$$

Liegt ein Langmuir-Film auf der Wasseroberfläche vor, ändert sich in Gleichung (1-18) der Quotient aus den Brechungsindices der Phasen, die an der Grenzfläche vorhanden sind. Als Folge verschiebt sich der Brewster-Winkel und p-polarisiertes Licht wird reflektiert. Dieser Effekt ist noch einmal schematisch in Abbildung 1-7 dargestellt.

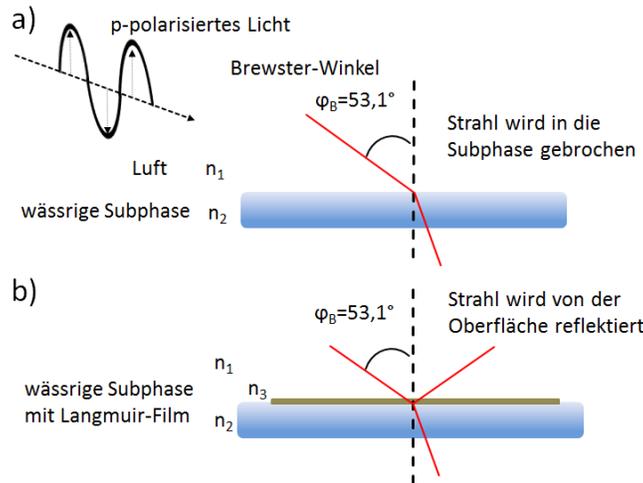


Abbildung 1-7 p-polarisiertes Licht trifft auf die Wasser/Luft Grenzfläche. In a) liegt eine reine Wasseroberfläche vor und das eingestrahle Licht wird beim Brewster-Winkel in die Subphase gebrochen. In b) ist ein Langmuir-Film auf der Oberfläche der Subphase vorhanden, sodass es zu einer Änderung des Brechungsindex an der Grenzfläche kommt und das Licht reflektiert wird.

In der Brewster-Winkel-Mikroskopie wird dieser Effekt nun genutzt, um Veränderungen auf der Wasseroberfläche sichtbar zu machen, indem das reflektierte Licht registriert wird. Der Aufbau eines BAM-Systems ist als Schema in Abbildung 1-8 zu sehen.

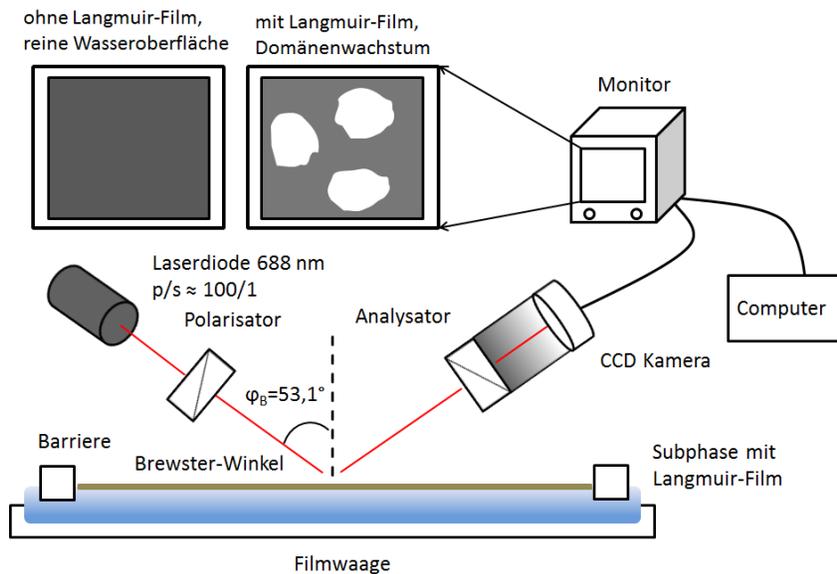


Abbildung 1-8 Die einzelnen Komponenten eines Brewster-Winkel-Mikroskops, wie es für die eigenen Untersuchungen verwendet wurde.

Als Lichtquelle wird ein Laser mit definierter Wellenlänge verwendet. Durch einen Polarisator wird der Anteil von s-polarisiertem Licht zusätzlich reduziert. Anschließend wird der Strahl im Brewster-Winkel auf die Wasseroberfläche gelenkt. Der reflektierte Strahl trifft dann auf den Analysator, der aus einem Polarisator und einer CCD-Kamera besteht. Der Polarisator dient abermals zur Verringerung des s-polarisierten Anteils im eintreffenden Licht. Der CCD-Chip der

Kamera sorgt für die Umwandlung in ein elektronisches Signal, das von einem Videomonitor abgegriffen und aufgezeichnet werden kann. Wenn die reine Wasseroberfläche vorliegt, erscheint das Bild schwarz. Bildet sich ein Langmuir-Film, erscheinen helle Domänen. In vielen BAM-Systemen sind Laser und Analysator in einem Goniometer angebracht, sodass der Einstrahlwinkel präzise verändert werden kann. Für die vorliegende Arbeit wurde ein MiniBAM-System verwendet, das die Einstrahlung nur in einem festen Winkel von $53,1^\circ$ erlaubt. Wie bereits beschrieben, sind die Unterschiede in der Reflektivität auf Veränderungen an der Wasser/Luft Grenzfläche zurückzuführen. Dazu gehört neben der Anwesenheit eines Films an der Grenzfläche, der zudem optisch anisotrop sein kann, auch die Rauigkeit der Oberfläche. Die Elliptizität $\overline{\rho}_B$ beim Brewster-Winkel kann für einen dünnen Film an der Wasser/Luft-Grenzfläche mit einem Brechungsindexprofil $n(z)$ entlang der Oberflächennormalen wie folgt ausgedrückt werden⁸⁶

$$\overline{\rho}_B = \frac{\pi \sqrt{n_1^2 + n_2^2}}{\lambda n_1^2 - n_2^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{[n(z)^2 - n_1^2][n(z)^2 - n_2^2]}{n(z)^2} dz \quad (1-19)$$

Dabei steht z für den durchschnittlichen Abstand zur Grenzfläche und λ für die Wellenlänge des eingestrahnten Lichts. Die Dicke eines Langmuir-Films liegt normalerweise im Bereich von wenigen Ångström und ist damit wesentlich kleiner als die verwendete Wellenlänge. Die Reflektivität von p-polarisiertem Licht R_p kann dann ausgedrückt werden.

$$R_p(\theta_B) \cong R_s(\theta_B) \cdot \overline{\rho}_B^{-2} \quad (1-20)$$

Dabei ist R_s die Reflektivität von s-polarisiertem Licht. Wie in Abbildung 1-6 angedeutet, ändert sich die Reflektivität für s-polarisiertes Licht im Verhältnis zu p-polarisiertem Licht nur geringfügig, wenn der Einstrahlwinkel geändert wird. Die Intensität des reflektierten Lichts, welches am Analysator auftrifft, kann dann anhand der Elliptizität $\overline{\rho}_B$ und der Intensität des eingestrahnten Lichtes abgeschätzt werden.

$$I_r = I_i \cdot R_p(\theta_B) \propto \overline{\rho}_B^{-2} \quad (1-21)$$

Wird davon ausgegangen, dass die Dicke sowie der Brechungsindex des Langmuir-Films einheitlich sind, dann vereinfacht sich Gleichung (1-19) zu

$$I_r = I_i \cdot R_p(\theta_B) \propto \overline{\rho}_B^{-2} = \left(\frac{\pi \cdot h \sqrt{n_1^2 + n_2^2} [n^2 - n_1^2] - [n^2 - n_2^2]}{\lambda_0 n_1^2 - n_2^2 n^2} \right)^2 \quad (1-22)$$

Die reflektierte Intensität resultiert also aus einer Änderung des Brechungsindex und der Höhe bzw. der Dicke h des Films. Ist eine ausreichende Dicke ($\sim 20 \text{ \AA}$) erreicht werden die Domänen

eines Langmuir-Films in der BAM sichtbar.⁸⁶ Phasenumwandlungen innerhalb des Langmuir-Films lassen sich dann ebenfalls nachverfolgen, da zwischen den einzelnen Phasen ein signifikanter Unterschied in Höhe und Brechungsindex besteht. So wird eine flüssig-kondensierte Phase eine größere Elliptizität als eine flüssig-expandierte Phase besitzen und im BAM wesentlich heller erscheinen. Solche Änderungen in der Reflektivität deuten also auf Phasenumwandlungen hin und können komplementär zur Langmuir-Isotherme auch in Form einer Reflektivität-Flächen-Isothermen aufgetragen werden. Dabei wird oftmals auch der G/LE-Übergang sichtbar, der meistens aufgrund der sehr geringen Änderung des Oberflächendrucks in der Langmuir-Isothermen nicht erscheint.⁸⁷ Anhand Gleichung (1-22) zeigt sich aber auch, dass die Intensität vom Quadrat der Schichtdicke abhängt. Daher ist die BAM empfindlicher für eine Änderung der Filmdicke als für eine Änderung des Brechungsindex. Es ist ebenfalls möglich eine relative Schichtdicke für Langmuir-Filme mit Hilfe der BAM zu bestimmen. Dazu wurde der Grauwert in den BAM-Aufnahmen durch eine Kalibrierung auf die relative Reflektivität bezogen, welche, wie anhand Gleichung (1-22) gezeigt, abhängig von der Schichtdicke des Films ist.⁸⁸

Darüber hinaus kann eine Änderung der reflektierten Intensität auch durch eine optische Anisotropie des Langmuir-Films verursacht werden. Um dies zu überprüfen, wird der Polarisator im Analysator um 180° gedreht. Liegt eine optische Anisotropie vor, kehrt sich der Kontrast um und helle Domänen erscheinen nun dunkel. Im Gegensatz dazu bleiben optisch isotrope Domänen unverändert. Die Rauigkeit der Wasseroberfläche beträgt bei Raumtemperatur $\sim 3 \text{ \AA}$ und wird durch die thermische Fluktuationen der Oberflächenmoleküle verursacht. Aufgrund der hohen Oberflächenspannung des Wassers ist der Beitrag der Rauigkeit allerdings gering und wird daher vernachlässigt.⁸⁹

Die BAM erlaubt es, die Entwicklung der Morphologie von Domänen in Langmuir-Filmen zu verfolgen. Das Wachstum der Domänen, deren Struktur sowie ihre Homogenität ändert sich durch Phasenumwandlungen in Folge der Kompression. In der Literatur ist eine große Anzahl von BAM-Untersuchungen von Amphiphilen wie Fettsäuren,^{90,91} Lipiden,⁸⁷ Phospholipiden^{87,92,93} oder amphiphilen Mesogenen⁹⁴ zu finden. Ebenso gibt es umfassende Untersuchungen zur Kristallisation von Poly(ϵ -caprolacton)²² auf der Wasseroberfläche. Mit Hilfe der BAM konnte für das Poly(L-laktid) zudem ein LE/LC-Phasenübergang beobachtet werden.⁴³

Die BAM besitzt den Vorteil, dass im Gegensatz zu anderen bildgebenden Verfahren wie der Fluoreszenzmikroskopie kein Farbstoff eingesetzt werden muss, um einen Kontrast zu erzeugen.

Sobald es zur LE/LC-Umwandlung kommt, wird der Farbstoff aus den LC-Phasen ausgeschlossen, da die Löslichkeit des Farbstoffs in den kondensierten Phasen gering ist. Dies ist die Grundlage für die Kontrastbildung in der Fluoreszenzmikroskopie.¹ Der Farbstoff stellt eine Verunreinigung dar und kann somit die Phasenumwandlung beeinflussen, obwohl der Effekt im direkten Vergleich der beiden Mikroskopiemethoden allgemein als gering erachtet wird.⁹⁵ Eine Umwandlung zwischen zwei flüssig-kondensierten Phasen kann aufgrund der geringen Löslichkeit des Farbstoffs in diesen Phasen wiederum nur schwer beobachtet werden, sodass für diesen Fall die Verwendung der BAM bevorzugt wird. Das Auflösungsvermögen der BAM liegt je nach Gerät im Bereich von 2 – 20 µm und ist somit gegenüber der Fluoreszenzmikroskopie wesentlich geringer.^{96,97} Ein weiterer Nachteil ist, dass aufgrund der festen Geometrie der optischen Elemente nur ein kleiner Teil der beobachteten Oberfläche im Fokus liegt, während der Rest verzerrt erscheint. Einige Geräte sind mit speziellen Objektiven ausgestattet, die diese Verzerrungen korrigieren⁹⁶ oder sie verfügen über einen Scanner, der ein Bild aus mehreren Einzelbildern zusammensetzt, welche im Fokus aufgenommen wurden.

1.3.3 Atomic Force Microscopy AFM (Rasterkraftmikroskopie)

Die Atomic Force Microscopy (AFM) bietet die Möglichkeit die Topografie und Morphologie von Oberflächen zu untersuchen und Informationen zu Materialeigenschaften wie Rauigkeit, Festigkeit sowie Zusammensetzung bestimmter Bereiche der Oberfläche zu erhalten.^{98,99} Das Grundprinzip dieser Methode ist die Detektion von interatomaren Kräften, die zwischen der zu untersuchenden Probenoberfläche und der Spitze einer Messsonde wirken.¹⁰⁰ Dabei wird die Spitze in einer Rasterbewegung über die Probe geführt, während es zu Wechselwirkungen zwischen der Oberfläche und der Spitze kommt. Sämtliche attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen zwischen einer idealen, scharfen Spitze, die aus einem Atom besteht und einer flachen Oberfläche können durch ein Energiepotential $U(r)$ beschrieben werden, das in Abhängigkeit vom Abstand r zwischen Atom und Oberfläche variiert. Eine gute Beschreibung liefert das Lennard-Jones Potential

$$U(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6} \quad (1-23)$$

und für die Kraft $F(r)$ ergibt sich dann

$$-\frac{dU}{dr} = F(r) = 12\frac{A}{r^{13}} - 6\frac{B}{r^7} \quad (1-24)$$

Bei einem großen Abstand zwischen Atom und Oberfläche wirken hauptsächlich attraktive Kräfte $\left(-\frac{B}{r^6}\right)$ in Form von van-der-Waals Kräften. Repulsive Kräfte $\left(\frac{A}{r^{12}}\right)$ in Form der Pauli-Abstoßung dominieren erst in unmittelbarer Nähe zur Oberfläche.

In der Rasterkraftmikroskopie werden verschiedene Operationsmodi angewendet. Im Kontaktmodus (Contact Mode) ist die Spitze im ständigen Kontakt mit der Probenoberfläche.¹⁰¹ Der Cantilever wird so ausgelenkt, dass die Spitze mit einer vorgegeben Kraft auf die Probe einwirkt. Die Kraft kann aber nicht direkt gemessen werden sondern muss erst durch eine Kalibrierung von Auslenkungssignal und Verschiebung der Cantileverspitze bestimmt werden. Dazu wird die Federkonstante k des Cantilevers benötigt, die als

$$k = \frac{E \cdot w \cdot t^3}{4 \cdot l^4} \quad (1-25)$$

definiert ist. In diese Konstante gehen das Modul des Cantilevermaterials E sowie dessen Breite w , Dicke t und Länge l ein. Typische Federkonstanten für Cantilever, die im Kontaktmodus benutzt werden, liegen im Bereich von 0,01 – 1,0 N/m. Der Kontaktmodus ist destruktiv, sodass weiche Probe wie Polymere zerstört werden können. Im Non-Contact Mode befindet sich der Cantilever in einem festen Abstand zur Probe (5 – 50 nm). Die benutzen Cantilever sind meist steifer und besitzen eine Federkonstante von $\sim 10 - 20$ N/m. Dieser Modus ist nicht destruktiv aber die Auflösung ist generell geringer als im Kontaktmodus. Der Intermittent Contact Mode oder Tapping Mode ist ein dynamischer Modus, bei dem der Cantilever durch ein bimorphes Piezoelement, das an ihm angebracht ist, zum Schwingen angeregt wird. Dieser Modus ist am gebräuchlichsten, um Polymere zu charakterisieren^{98,101}, und wird daher ausschließlich im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendet. Im Folgenden soll dieser Modus näher beschrieben werden.

Der schematische Aufbau eines Rasterkraftmikroskops, das im Tapping Mode betrieben wird, ist in Abbildung 1-9 zu sehen. Die Probe befindet sich auf einem Piezoscanner. Die Lage der Probe lässt sich in alle Raumrichtungen durch Anlegen einer Spannung an den Piezo verändern.¹⁰² In einem alternativen Aufbau ist die Probe fixiert und die Position der Messsonde wird durch einen Piezoscanner verändert.

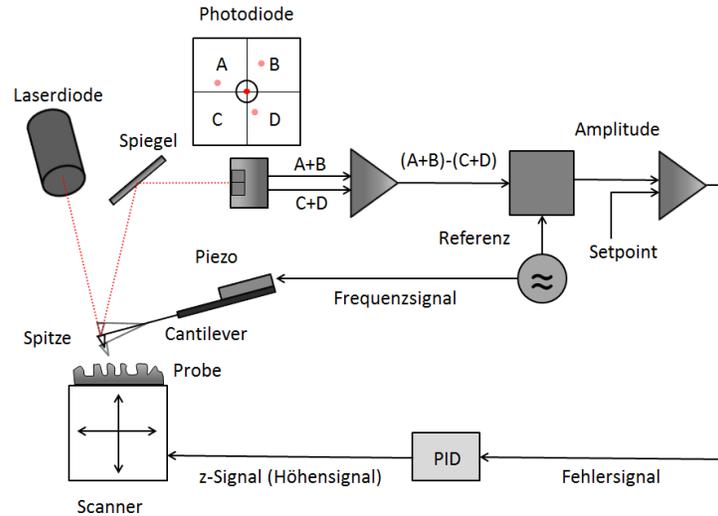


Abbildung 1-9 Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops, das im Intermittent Contact Mode oder Tapping Mode betrieben wird. Im Contact Mode ist die Spitze im direkten Kontakt mit der Probenoberfläche und es gibt keinen Frequenzerzeuger, welcher in den Regelkreis integriert ist.¹⁰¹

Die AFM-Messsonde besteht aus einer Spitze, welche an einem Balken, auch als Cantilever bezeichnet, befestigt ist. Der Cantilever besteht meist aus Silicium oder Siliciumnitrid und ist wenige Mikrometer groß. Die Spitze wird durch Ätzverfahren erzeugt und ihr Durchmesser beträgt wenige Nanometer. Auf den Cantilever ist ein Laserstrahl gerichtet, der reflektiert wird und durch ein Spiegelsystem auf eine 4-Quadranten-Photodiode gelenkt wird, welche in die Segmente A, B, C und D eingeteilt ist. Der Cantilever wird durch ein bimorphes Piezoelement zum Schwingen angeregt. Dabei liegt die Anregungsfrequenz unterhalb der Resonanzfrequenz der Fundamentalschwingung ω_0 des Cantilevers, die von der Kraftkonstante k und der Masse m^* des Cantilevers abhängig ist

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m^*}} = \sqrt{\frac{E \cdot w \cdot t^3}{4 \cdot l^4 \cdot m^*}} \quad (1-26)$$

Die Frequenz sollte möglichst hoch sein, sodass es zu einer großen Anzahl an Kontakten mit der Oberfläche pro Scanpunkt kommt. Zusätzlich muss ein Qualitätsfaktor Q mit einbezogen werden, der die Dämpfung der Schwingung berücksichtigt.

$$Q = \frac{\omega_0}{\Delta\omega} \quad (1-27)$$

Dieser Faktor ist des Weiteren vom umgebenden Medium abhängig und beträgt für ein Hochvakuum >10.000 , für Luft ~ 100 300 und für Wasser 1 10 . Typische Anregungsfrequenzen umfassen einen Frequenzbereich von 50 400 kHz. Der Bewegungsumfang der Spitze durch die erzwungene Schwingung ist 10 100 nm. Die verwendeten Cantilever für den Tapping Mode sind

eher steif und haben eine Federkonstante im Bereich von 3 500 N/m.^{99,101} Die Amplitude $A(\omega)$ und die Phase $\phi(\omega)$ der erzwungenen Schwingung des Cantilevers können durch einen gedämpften, harmonischen Oszillator beschrieben werden,¹⁰¹

$$A(\omega) = \frac{a_d \cdot Q \cdot \omega_0^2}{\sqrt{\omega_0^2 \cdot \omega^2 + Q^2 \cdot (\omega_0^2 - \omega^2)^2}} \quad (1-28)$$

$$\phi(\omega) = \arctan\left(\frac{\omega_0^2 \cdot \omega^2}{Q \cdot (\omega_0^2 - \omega^2)}\right) \quad (1-29)$$

wobei a_d die vorgegebene Amplitude und ω die Frequenz der erzwungenen Schwingung ist. Wenn die Frequenz der erzwungenen Schwingung mit der Resonanzfrequenz übereinstimmt, ergibt sich für die Amplitude A_0 und Phase ϕ

$$A_0 = A(\omega_0) = a_d \cdot Q \quad (1-30)$$

$$\phi_0 = \phi(\omega_0) = \frac{\pi}{2} \quad (1-31)$$

In diesem Bereich verhalten sich die Amplitude der Schwingung des Cantilevers und die eingestellte Amplitude linear. Je nach Hersteller wird das Phasensignal als $(180 - \phi)^\circ$ oder als $(90 - \phi)^\circ$ definiert, wobei sich die Resonanz dann bei 90° bzw. 0° befindet. Des Weiteren ist die Empfindlichkeit der Phase auf Veränderungen im Bereich der Resonanzschwingung am größten. Kommt es zu Wechselwirkungen mit der Probenoberfläche so verbleibt die Spitze im Falle attraktiver Wechselwirkungen länger an der Oberfläche und die Frequenz verringert sich. Liegen repulsive Wechselwirkungen vor, wird sich die Frequenz dementsprechend erhöhen. Im Regelkreis ist die Amplitude als Setpoint definiert und wird mit der detektierten Amplitude verglichen. Diese ergibt sich aus der Veränderung der Schwingung des Cantilevers, wie sie durch die Photodiode als elektronisches Signal weitergeleitet wird. Der Piezo wird so gesteuert, dass die Amplitude auf den Wert des Setpoints zurückgesetzt wird. Amplitude und Phase werden meist gleichzeitig aufgezeichnet. Eine Änderung der Frequenz wirkt sich ebenfalls auf Amplitude und Phase aus. Die Phase verschiebt sich im Falle attraktiver Wechselwirkungen in negative Richtung und im Falle repulsiver Wechselwirkungen in positive Richtung. Die Amplitude nimmt in beiden Fällen ab. Besteht eine Oberfläche aus verschiedenen Materialien, zum Beispiel die Oberfläche einer Polymermischung, werden die Kräfte zwischen der Spitze und den Polymeren unterschiedlich sein. Die Phasenverschiebung wird polymerspezifisch variieren. Anhand des Phasenbilds lassen sich folglich Informationen zur Zusammensetzung der Oberfläche erhalten.^{99,101}

1.3.4 Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS) an der Wasser/Luft-Grenzfläche

Die Infrarot Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS) bietet die Möglichkeit, Langmuir-Filme an der Wasser/Luft Grenzfläche zu untersuchen und somit Umwandlungsprozesse zu verfolgen, die während der Kompression des Langmuir-Films ablaufen.¹⁰³⁻¹⁰⁶ Die Messung in Reflexion erlaubt aufgrund der hohen Empfindlichkeit im Allgemeinen dünne Filme an Oberflächen zu untersuchen. Dazu zählen neben Langmuir-Filmen an der Wasser/Luft-Grenzfläche auch Self Assembled Monolayers (SAM) auf festen Substraten, z.B. Thiole auf Gold.^{107,108} Erste IRRA-Spektren von Langmuir-Filmen an der Wasser/Luft-Grenzfläche wurden durch *Dluhy* und *Cornell* aufgenommen.^{109,110} Die Orientierung von amphiphilen Molekülen wie Fettsäuren,¹¹¹ Phospholipiden,¹¹² oder Proteinen¹¹³ sowie amphiphilen Mesogenen¹¹⁴ in ihren entsprechenden Langmuir-Filmen wurde mit Hilfe der IRRAS bestimmt. Des Weiteren wurden die Wechselwirkungen von Phospholipid-Monoschichten mit amphiphilen Polymeren^{115,116} oder Proteinen^{106,117,118} an der Wasser/Luft Grenzfläche untersucht. Für die Messung in Reflexion sind auch andere Bezeichnungen wie RA-IRS (Reflection-Absorbtion IR-Spectroscopy) oder ERIRS (External Reflection IR Spectroscopy) geläufig. Im Rahmen dieser Arbeit soll die IRRAS eingesetzt werden, um das Verhalten von synthetischen Polymeren an der Wasseroberfläche zu untersuchen. Die Messung in Reflexion an orientierten Filmen führt neben der Absorbtion auch zu Änderungen der Reflektivität, die das eingestrahlte Licht an der Oberfläche erfährt und die vom Einfallswinkel und Polarisation abhängig sind. Die Anisotropie des untersuchten Films und das Substrat bewirkt, dass die Intensitäten bestimmter Schwingungsbanden verstärkt oder abgeschwächt werden. In der Transmission-IR-Spektroskopie wird die Absorption bzw. die Extinktion als Messsignal gegen die Wellenzahl aufgetragen wird. Im Gegensatz dazu besteht das Messsignal in der IRRAS aus Reflexions- und Absorptionsanteilen. Als Messgröße wird die Reflexion-Absorption RA gegen die Wellenzahl aufgetragen, die den Quotienten aus der Reflektivität des Films R im Verhältnis zur Reflektivität der reinen, wässrigen Subphase R_0 darstellt.

$$RA = -\log_{10} \frac{R}{R_0} \quad (1-32)$$

Der schematische Aufbau eines IRRA-Spektrometers für Messungen von Langmuir-Filmen an der Wasser/Luft Grenzfläche ist in Abbildung 1-10 zu sehen. Der Langmuir-Film wird durch

Spreiten der Lösung des Amphiphils auf dem Probenrog präpariert. Mit Hilfe einer IR-Quelle wird IR-Strahlung erzeugt, die in einem definierten Winkel auf die Oberfläche gelenkt wird. Von dort wird sie reflektiert und trifft auf den Detektor. Die optischen Komponenten müssen so eingestellt werden können, dass mehrere Einfallswinkel präzise eingestellt werden können. Eine Divergenz im Winkel $> 1^\circ$ muss dafür gewährleistet sein. IRRAS-Messungen werden mit p-polarisierten und s-polarisierten IR-Strahlung durchgeführt. Es müssen Polarisatoren mit einer Effizienz $> 99\%$ eingesetzt werden, damit der Anteil der gewünschten Polarisationskomponente möglichst hoch ist. Die Winkel- und Polarisationskontrolle ist insbesondere dann wichtig, wenn nahe des Brewster-Winkels gemessen wird, da die p-polarisierten Anteile des IR-Strahls in diesem Winkelbereich vermehrt in die Subphase gebrochen werden und dadurch die Reflektivität gering ist.¹⁰⁴

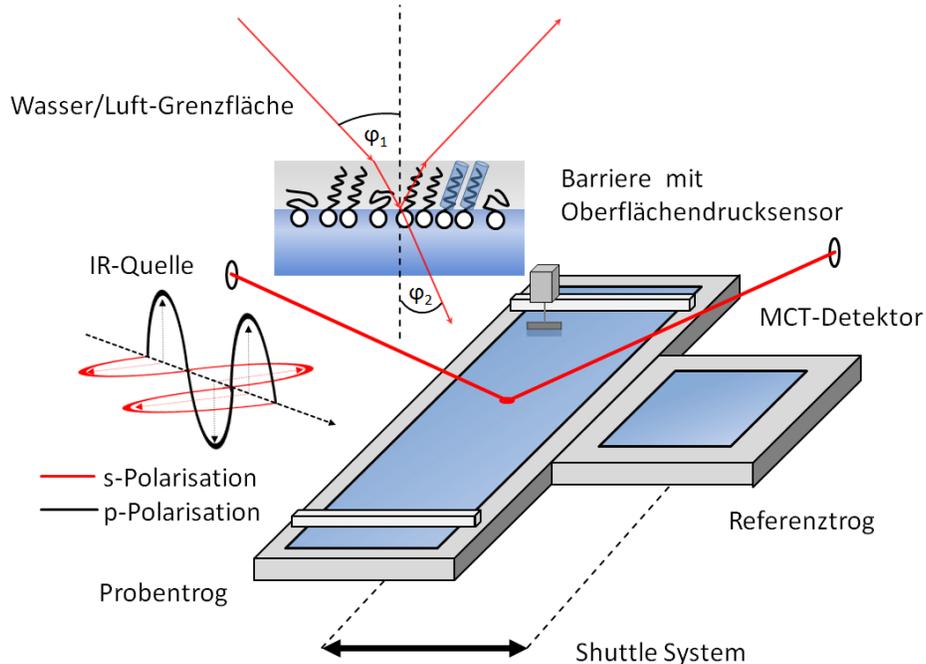


Abbildung 1-10 Schematischer Aufbau eines IRRAS-Spektrometers. Der Einfallswinkel φ_1 und die Polarisation des IR-Strahls kann variiert werden. Für p-polarisiertes Licht ist der elektrische Feldvektor parallel zur Einstrahlebene orientiert und im Fall von s-polarisiertem Licht ist er senkrecht zur Einstrahlebene ausgerichtet.

Für die Präparation des Langmuir-Films gelten die gleichen Anforderungen an Sauberkeit und Reinheit des Teflontrogs und der Wasseroberfläche, wie sie im Allgemeinen an Filmwaagenexperimente gestellt werden. Die Messungen werden zu diesem Zweck in einer abgeschlossenen Box durchgeführt, um die Kontamination mit Staub zu vermeiden. Der Trog sollte eine ausreichende Größe besitzen (länger als 6 cm), sodass ein störender Einfluss durch den Meniskus der Wasseroberfläche verringert wird. Die Temperatur der Subphase wird durch ein

Thermostat kontrolliert. Die Bestimmung des Oberflächendrucks erfolgt nach der Wilhelmy-Methode. Als Detektoren werden MCT (Mercury-Cadmium-Tellur) oder Ar-dotierte Silicium-Detektoren verwendet, welche mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden müssen. Die Wasseroberfläche steht im Gleichgewicht mit einer Wasserdampfphase, deren Rotationsspektrum im IRRA-Spektrum störend auftritt. Dies wird kompensiert, indem ein Hintergrundspektrum der reinen, wässrigen Subphase auf einem Referenztrög aufgenommen wird, bevor die eigentliche Messung startet. Zu diesem Zweck sind Proben- und Referenztrög in ein bewegliches Shuttle-System integriert, um sie entsprechend ausrichten zu können. Durch den Einsatz von D₂O als Subphase kann der Einfluss des Wasserdampfes ebenfalls reduziert werden. Außerdem wird die Analyse der Wellenzahlbereiche nahe 3000 cm⁻¹ und 1600 cm⁻¹ erleichtert, da die Valenzschwingungen $\nu(\text{DO})$ und die Deformationsschwingungen $\delta(\text{DO})$ des D₂O im Gegensatz zum H₂O bei niedrigeren Wellenzahlen liegen. Insbesondere für die Amid-Schwingungen (1600 bis 1500 cm⁻¹) oder die C=O Valenzschwingungen (1700 bis 1750 cm⁻¹) ist dies hilfreich. Beide Schwingungen sind empfindlich für bestimmte Konformationszustände des Moleküls. Ein Nachteil der Verwendung von D₂O besteht darin, dass es zu einem Isotopenaustausch mit der Umgebung kommen kann, sodass dann eine HDO Spezies vorliegt, die wiederum störend im IRRA-Spektrum auftritt.¹⁰² Durch den Einsatz der Polarisation-Modulation(PM)-IRRAS kann das Signal der Subphase eliminiert werden, da deren isotropen Schwingungsanteile nicht mehr im Messsignal auftreten. Das Messinstrument muss für diesen Zweck allerdings mit zusätzlichen optischen Elementen ausgerüstet sein. Dadurch ist jedoch der Winkelbereich für die Messungen limitiert, was einen Nachteil der PM-IRRAS darstellt.¹⁰³

Die Fresnel Gleichungen (1-15) und (1-16) beschreiben die Wechselwirkungen von elektromagnetischer Strahlung an einer idealen, isotropen Oberfläche, an der ein abrupter Wechsel der optischen Konstanten stattfindet. Für die Beschreibung des Grundprinzips der BAM war dies ausreichend. Allerdings muss im Falle der IRRAS die Absorption berücksichtigt werden, die durch die wässrige Subphase und den Langmuir-Film auftreten. Die Reflektivität R der Grenzfläche für eine Polarisation j setzt sich aus dem Quadrat des Reflektivitätskoeffizienten \tilde{r} zusammen.^{103,104}

$$R_j = \tilde{r}_j \cdot \tilde{r}_j^* \quad (1-33)$$

Im Falle einer Absorption wird der Brechungsindex als eine komplexe Größe definiert, in die der Extinktionskoeffizient k als Imaginärteil eingeht.

$$\tilde{n} = n + i \cdot k \quad (1-34)$$

Dabei ist k definiert als

$$k = \frac{\Lambda \cdot \lambda}{4 \cdot \pi} \quad (1-35)$$

wobei λ die Wellenlänge des eingestrahnten Lichts im Vakuum ist. Die Größe Λ ist der reziproke Wert der Distanz x , nach der die Intensität I des eingestrahnten Lichts nach Eintritt in das optisch dichtere Medium um das 1/e-fache der ursprünglichen Intensität I_0 gefallen ist.^{103,104}

$$I = I_0 \cdot e^{-\Lambda x} \text{ mit } \Lambda = \frac{1}{x} \quad (1-36)$$

Luft ist eine homogene, isotrope und nicht-absorbierende Phase während Wasser eine homogene, isotrope, absorbierende Phase ist. Die Fresnel Gleichungen umfassen in diesem Fall den Winkel zur Oberflächennormalen φ_1 , in welchem der Lichtstrahl auf die Oberfläche trifft, und einen komplexen Winkel $\tilde{\varphi}_2$, in welchem der ankommende Strahl von der Oberflächennormalen in das optische dichtere Medium hineingebrochen wird. Für den Fall der reinen Wasseroberfläche sind die Reflektivitätskoeffizienten für s-polarisiertes Licht und p-polarisiertes Licht dann wie folgt definiert^{103,104}

$$\tilde{r}_s = \frac{\sin(\varphi_1 - \tilde{\varphi}_2)}{\sin(\varphi_1 + \tilde{\varphi}_2)} \quad (1-37)$$

$$\tilde{r}_p = \frac{\tan(\varphi_1 - \tilde{\varphi}_2)}{\tan(\varphi_1 + \tilde{\varphi}_2)} \quad (1-38)$$

In Abbildung 1-11 ist die Wasser/Luft-Grenzfläche mit einem Langmuir-Film schematisch dargestellt. Der Langmuir-Film ist eine homogene, anisotrope, absorbierende Phase. Die Anisotropie entsteht aufgrund der Orientierung der amphiphilen Moleküle, wie sie beispielsweise in flüssig-kondensierten oder fest-analogen Phasen vorliegt. Dies wird in Form richtungsabhängiger, komplexer Brechungsindices ausgedrückt, welche die Orientierung der Übergangsdipolmomente der Schwingungen in Abhängigkeit zur Oberflächennormalen berücksichtigen.

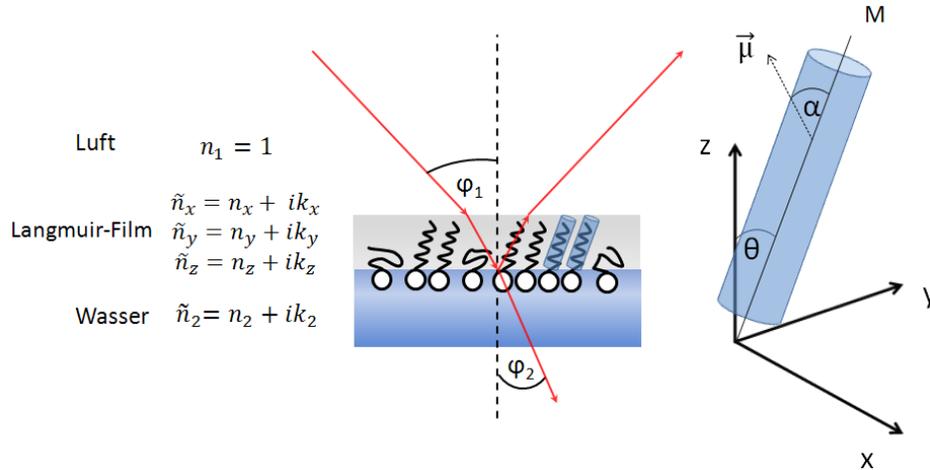


Abbildung 1-11 Die Wasser/Luft-Grenzfläche zusammen mit einem Langmuir-Film, auf die Licht in einem Winkel φ_1 eingestrahlt und in einem Winkel φ_2 in die Wasserphase gebrochen wird. Die Brechungsindizes sind für die absorbierenden Phasen (Langmuir-Film und Wasser) komplex. Sind die Alkylketten geordnet, liegt eine Orientierung der Übergangsdipolmomente vor, deren Lage vom Winkel α zwischen der Molekülachse M und dem Übergangsdipolmoment $\vec{\mu}$ sowie dem Tiltwinkel θ zwischen der Molekülachse und der Oberflächennormalen (z -Achse) bestimmt wird. Aufgrund der Anisotropie ergeben sich die richtungsabhängige Brechungsindizes n_x, n_y, n_z .

Die Anisotropie des Langmuir-Films muss für die Reflektivität berücksichtigt werden. Zudem können die Schwingungsbanden in IRRA-Spektren für p-polarisiertes Licht negative und positive RA-Werte aufweisen, die mit den Gleichungen (1-37) und (1-38) nicht erklärt werden können. In der Literatur sind mehrere Lösungsansätze zur Beschreibung dieses Phänomens zu finden. Das optische Modell von *Kuzmin*^{119,120} wird dabei häufig angewendet und soll im Folgenden beschrieben werden. Aufgrund der Komplexität wird im Rahmen dieses allgemeinen Kapitels auf eine detaillierte Herleitung verzichtet. Andere Lösungsansätze sind beispielsweise die Gleichungen von *Schopper*¹²¹ oder stammen aus den Arbeiten von *Yamamoto* und *Ishida*.^{122,123} Nach dem Kuzmin-Modell ist der Reflektivitätskoeffizient von s-polarisiertem Licht wie folgt definiert

$$\tilde{r}_s = \frac{\sin(\varphi_1 - \tilde{\varphi}_2) - \frac{i \cdot k_0}{\tilde{n}_2} \sin(\varphi_1) \tilde{I}_1}{\sin(\varphi_1 + \tilde{\varphi}_2) - \frac{i \cdot k_0}{\tilde{n}_2} \sin(\varphi_1) \tilde{I}_1} \quad (1-39)$$

und im Falle von p-polarisiertem Licht

$$\tilde{r}_p = \frac{\sin(\varphi_1 - \tilde{\varphi}_2) \cdot \cos(\varphi_1 + \tilde{\varphi}_2) - \frac{i \cdot k_0}{\tilde{n}_2} \cdot \sin(\varphi_1) \cdot (\tilde{I}_1 \cdot \cos(\varphi_1) \cdot \cos(\tilde{\varphi}_2) - \tilde{I}_2 \cdot \sin(\varphi_1) \cdot \sin(\tilde{\varphi}_2))}{\sin(\varphi_1 + \tilde{\varphi}_2) \cdot \cos(\varphi_1 - \tilde{\varphi}_2) - \frac{i \cdot k_0}{\tilde{n}_2} \cdot \sin(\varphi_1) \cdot (\tilde{I}_1 \cdot \cos(\varphi_1) \cdot \cos(\tilde{\varphi}_2) + \tilde{I}_2 \cdot \sin(\varphi_1) \cdot \sin(\tilde{\varphi}_2))} \quad (1-40)$$

Unter der Voraussetzung, dass der Brechungsindex konstant ist und sich nicht mit der Schichtdicke d ändert, sind die Variablen $k_0, \tilde{I}_1, \tilde{I}_2$ wie folgt definiert. Es wird zudem von einem uniaxialen Modell ($n_x = n_y \neq n_z$) ausgegangen.

$$k_0 = \frac{2 \cdot \pi}{\lambda} \quad (1-41)$$

$$\tilde{I}_1 = (\tilde{n}_x^2 - \tilde{n}_z^2)d \quad (1-42)$$

$$\tilde{I}_2 = \left(\frac{\tilde{n}_z^2 - \tilde{n}_2^2}{\tilde{n}_z^2} \right) d \quad (1-43)$$

Daher besitzt der Reflektivitätskoeffizient von s-polarisiertem Strahlung nur eine x-Komponente. p-polarisiertes Strahlung schwingt in der x/z-Ebene und hat dementsprechend zwei Komponenten, die mit dem Übergangsdipolmoment wechselwirken. Abbildung 1-12 zeigt exemplarisch den Verlauf der Reflexion-Absorption für eine Schwingungsbande in Abhängigkeit vom Einfallswinkel φ , dem Tiltwinkel der Molekülachse θ und dem Winkel α zwischen dem Übergangsdipolmoment der Schwingung und der Molekülachse.

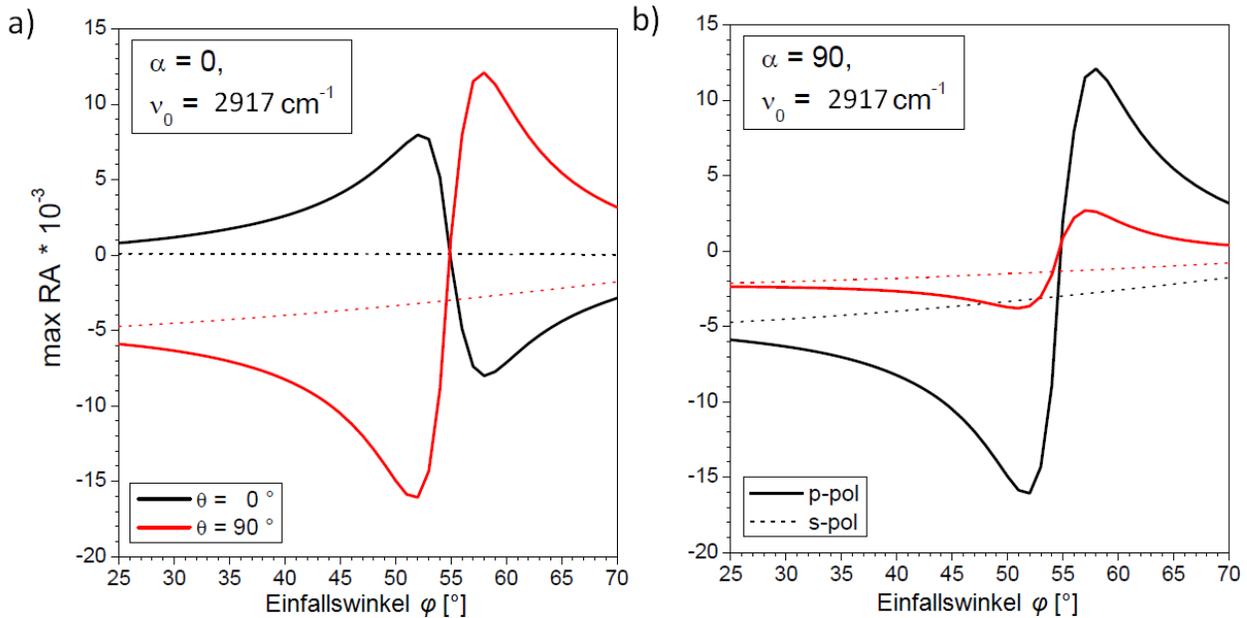


Abbildung 1-12 Der Verlauf der Reflexion-Absorption, wie sie für die asymmetrische Methylenstretschwingung bei 2917 cm^{-1} bei verschiedenen Einfallswinkeln φ für p-Polarisation und für s-Polarisation simuliert wurde. Die Orientierungen der Schwingung wurden geändert a) $\alpha = 0^\circ$ (Übergangsdipolmoment parallel zur Molekülachse) und b) $\alpha = 90^\circ$ (Übergangsdipolmoment senkrecht zur Molekülachse). Die Molekülachse war dabei entweder senkrecht zur Oberfläche ($\theta = 90^\circ$) oder parallel zur Oberfläche ($\theta = 0^\circ$) ausgerichtet

Für s-polarisierte Strahlung ändert sich der RA-Wert nur geringfügig. Im Gegensatz dazu ändert sich für p-polarisierte Strahlung der Wert für Reflexion-Absorption sowohl in Größe als auch im Vorzeichen. Für Einfallswinkel $\varphi < \varphi_B$ nähert sich die Reflexion-Absorption einem absoluten Maximalwert an, welcher beim Brewster-Winkel erreicht wird. Obwohl die Reflexion-Absorption nahe des Brewster-Winkels einen maximalen Wert einnimmt, erfolgt keine Messung in diesem Bereich, da p-polarisiertes Licht am Brewster-Winkel φ_B nicht mehr

reflektiert wird.^{103,104} Ob dieser Maximalwert negativ oder positiv ist, also ob die Bande ein positives oder negatives Vorzeichen hat, hängt von der Orientierung der Molekülachse und der Lage des Übergangsdipolmoments ab. Ist die Molekülachse senkrecht zur Oberfläche orientiert und liegt das Übergangsdipolmoment parallel zur Molekülachse, dann liegt ein maximaler negativer Wert vor. Im Falle einer parallelen Ausrichtung der Molekülachse ist dieser Wert positiv (Abbildung 1-12 a)). Ebenso lässt sich erkennen, dass es für Einfallswinkel $\varphi > \varphi_B$ zu einem Vorzeichenwechsel kommt. In Abbildung 1-12 b) liegt das Übergangsdipolmoment parallel zur Molekülachse. Im Gegensatz zu Abbildung 1-12 a) nähern sich die RA-Werte für Einfallswinkel $\varphi > \varphi_B$ ebenfalls einem maximalen negativen Wert an, wenn die Molekülachse parallel zur Oberfläche ausgerichtet ist. Daher lassen sich durch das Vorzeichen der Bande in den IRRA-Spektren für p-Polarisation Rückschlüsse auf die Orientierung der Moleküle in den Langmuir-Filmen ziehen. Eine quantitative Bestimmung der Orientierung erfordert die Simulation von IRRA-Spektren. Für die Berechnung der RA-Werte in den simulierten Spektren werden die optischen Konstanten und die experimentellen Parameter benötigt. Dazu zählen der Einfallswinkel des polarisierten Lichtes φ_I , der Winkel zwischen Übergangsdipolmoment und Molekülachse α , der Tiltwinkel des Moleküls zur Oberflächennormalen θ , die Schichtdicke des Films d , die Brechungsindices und Extinktionskoeffizienten von Luft und der Subphase n_1, k_1, n_2, k_2 , sowie die richtungsabhängigen Brechungsindices und die Extinktionskoeffizienten des Films n_x, k_x, n_z, k_z . Der Einfallswinkel ist ein experimentell bekannter Parameter. α lässt sich für ein Molekül über Simulationen erhalten und für die Konstanten n_1, k_1 der Luftphase sowie n_2, k_2 der Wasserphase werden Literaturwerte benutzt.¹²⁴ Die optischen Konstanten des Films können in Abhängigkeit vom Tiltwinkel berechnet werden und ergeben sich dann aus

$$n_x = n_y = n_{ext} \cdot \sin^2(\theta) + n_{ord} \cdot \cos^2(\theta) \quad (1-44)$$

$$n_z = n_{ext} \cdot \cos^2(\theta) + n_{ord} \cdot \sin^2(\theta) \quad (1-45)$$

dabei ist n_{ext} der Brechungsindex parallel zur Molekülachse und n_{ord} der Brechungsindex senkrecht zur Molekülachse.^{103,104} Der Einfluss der richtungsabhängigen Brechungsindices auf die berechneten RA-Werte ist gering, sodass für die Simulation daher meist nur der reale, isotrope Brechungsindex verwendet wird. Die optischen Konstanten im IR-Bereich sind für viele amphiphile Substanzen, die Langmuir-Filme bilden können, jedoch nicht bekannt oder nur schwer zugänglich. Allerdings ist der hydrophobe Teil von amphiphilen Molekülen meist eine lange Alkylkette, sodass für die Simulationen meist der Brechungsindex von Kohlenwasserstoffen im IR-Bereich mit einem Wert von $n = 1,41$ verwendet wird.¹¹¹ Die

Bestimmung der Extinktionskoeffizienten erfolgt mit Hilfe der Gleichungen von *Fraser* für uniaxiale Filme¹²⁵

$$k_{x, max} = k_{max} \left[\frac{f(\sin^2(\alpha))}{2} + \frac{(1-f)}{3} \right] \quad (1-46)$$

$$k_{z, max} = k_{max} \left[f(\cos^2(\alpha)) + \frac{(1-f)}{3} \right] \quad (1-47)$$

Der Ordnungsparameter f ist definiert als

$$f = \frac{1}{2} \langle 3\cos^2(\theta) - 1 \rangle \quad (1-48)$$

und kann Werte zwischen 1 (senkrechte Orientierung zur Oberfläche, $\theta = 0^\circ$) und -0,5 (parallele Orientierung zur Oberfläche, $\theta = 90^\circ$) einnehmen. Der Verlauf des Ordnungsparameters in Abhängigkeit vom Tiltwinkel ist in Abbildung 1-13 zu sehen.

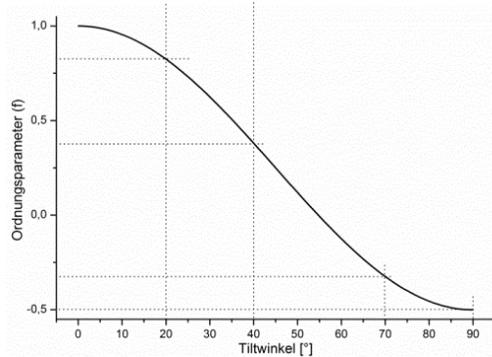


Abbildung 1-13 Ordnungsparameter f in Abhängigkeit vom Tiltwinkel θ der Molekülachse. Ist die Molekülachse annähernd in einer senkrechten oder parallelen Orientierung ändert sich der Ordnungsparameter nur geringfügig, wenn der Tiltwinkel variiert wird, was mit Hilfe der gepunkteten Linien verdeutlicht werden soll.

Für die Erzeugung der Bandenform wird eine Abhängigkeit der optischen Konstanten von der Wellenzahl $n_x(\nu)$ $n_y(\nu)$ $k_x(\nu)$ $k_z(\nu)$ in Form einer Gauss- oder Lorentz-Funktion angenommen. Ein Wert für die Sichtdicke des Films kann mit Hilfe von Röntgenreflexion im streifenden Einfall experimentell bestimmt werden. Alternativ kann die Schichtdicke wiederum durch eine Simulation der $\nu(\text{OH})$ -Bande der wässrigen Subphase erhalten werden. Ist sie jedoch nicht bekannt, stellt sie zusammen mit θ und k_{max} frei wählbare Parameter dar, die in die Gleichungen eingesetzt werden, um so die RA-Intensitäten zu berechnen. Diese theoretischen RA-Intensitäten werden mit den experimentell bestimmten RA-Intensitäten verglichen und daraufhin die freien Variablen über eine nicht-lineare Regression mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepasst. Alle unbekannt Variablen lassen sich prinzipiell durch eine Messung bei einem Einfallswinkel mit p- und s-Polarisation bestimmen. In der Praxis ist es

jedoch üblich IRRAS-Messungen bei mehreren Winkeln durchzuführen, um die Unsicherheit der berechneten Werte weiter zu verringern.^{103,104}

Informationen bezüglich der Orientierung der Moleküle in den verschiedenen Phasen eines Langmuir-Films bei verschiedenen Kompressionszuständen sind über winkelabhängige IRRAS-Messungen zugänglich. Die Änderung der Orientierung der Moleküle führt des Weiteren auch zu einer Verschiebung der Wellenzahlen von charakteristischen Vibrationsbanden und lässt sich durch IRRAS-Messungen bei mehreren verschiedenen Punkten während der Kompression ebenfalls verfolgen. Zu diesen Banden zählen unter anderem die Valenzschwingungen der Methylengruppe $\nu(\text{CH}_2)$. Eine Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen zeigt dabei eine Zunahme der Ordnung der Moleküle an.^{103,104} In Tabelle 1-1 ist abschließend eine Übersicht weiterer solcher Banden gegeben.

Tabelle 1-1 Übersicht von IRRAS-Banden, die empfindlich für Änderungen in der Konformation des Moleküls sind¹⁰⁴

Bande	Wellenzahl [cm^{-1}]	Erläuterung
$\nu_s(\text{CH}_2)$ symmetrische Streckschwingung	2854 → 2849	eine Verschiebung zeigt qualitativ eine Veränderung in der Konformation an
$\nu_{as}(\text{CH}_2)$ asymmetrische Streckschwingung	2924 → 2916	
$\nu_s(\text{CD}_2)$ symmetrische Streckschwingung	2100 → 2097	
$\nu_{as}(\text{CD}_2)$ asymmetrische Streckschwingung	2200 → 2190	
$\delta_s(\text{CH}_2)$ Spreizschwingung δ_s	1462 / 1473	Doublett, orthorombische Phase
	1468	hexagonale oder trikline Phase
$\delta_s(\text{CD}_2)$ Spreizschwingung δ_s	1086 / 1094	Doublett, orthorombische Phase
	1089	hexagonale oder trikline Phase
$\nu(\text{C}=\text{O})$ Streckschwingung (Ester)	1740 → 1710	empfindlich für H-Brücken
$\nu(\text{C}=\text{O})$ Streckschwingung (Fettsäure)	1740 → 1690	empfindlich für Protonierung
$\nu_{as}(\text{PO}^{2-})$ asymmetrische Streckschwingung	1250 > 1220	empfindlich für Hydratation und wenn Ionen gebunden sind
$\nu_s(\text{PO}^{2-})$ symmetrische Streckschwingung	~1090	
Amid I (C=O Streckschwingung)	1690 → 1610	Verschiebungen geben Hinweise auf das Vorliegen der Sekundärstruktur
Amid II (N-H Beugeschwingung in der Ebene und C-N Streckschwingung)	1560 → 1520	
Amid A (N-H Streckschwingung)	3400 → 3200	

2 Verhalten von PEO-*b*-PIB-*b*-PEO-Triblockcopolymeren an der Wasser/Luft Grenzfläche

2.1 Einleitung

Amphiphile Blockcopolymerer zeichnen sich unter anderem durch ihre Fähigkeit aus selbst organisierende Strukturen im Nanometerbereich zu bilden. Diese kommen sowohl in Lösung, als auch in dünnen Filmen oder als Bulk-Material vor. Dies führt zu einer Vielzahl von Anwendungen für diese Polymerklasse beispielsweise zur Aufbereitung von Wasser,¹²⁶ zur Modifikation von Oberflächen¹²⁷, als Träger von Wirkstoffen in der Pharmakologie,¹²⁸ als Template für die Herstellung von geordneten Mikrostrukturen,¹²⁹ oder als Oberflächenbeschichtung zum Schutz gegen biologische Ablagerungen.¹³⁰ Auch auf der Wasseroberfläche bilden Blockcopolymerer selbst organisierende Strukturen aus und können daher mit Amphiphilen geringer molarer Masse verglichen werden.¹³ Der hydrophile Block verankert das Polymermolekül an der Wasseroberfläche und der hydrophobe Block wird sich in die Luftphase orientieren und so verhindern, dass es zu einem Auflösen in die Wasserphase kommt. Auf diese Weise entstehen stabile Langmuir-Filme. Mit Hilfe einer Filmwaage lassen sich diese Langmuir-Filme komprimieren und Umwandlungen in diesen Schichten durch Reorganisation der Polymerketten anhand der dazugehörigen Langmuir Isothermen beobachten. Als hydrophiler Block wird sehr häufig Poly(etyhlenoxid) PEO verwendet. Das PEO Homopolymer besitzt durch die zwei CH₂-Gruppen pro Wiederholungseinheit einen hydrophoben Teil und durch die Etherbindung einen hydrophilen Teil und ist somit ebenfalls intrinsisch amphiphil. PEO ab einer Molmasse > 1.000 g/mol kann auf einer Wasseroberfläche gespreitet werden und bildet stabile Filme, die bis zu einem Oberflächendruck von ~ 10 mN/m komprimiert werden können.¹³¹ Ab diesem Oberflächendruck geht das Polymer in die Wassersubphase über. Amphiphile Blockcopolymerer mit PEO zeigen eine ausgeprägte expandierte Phase bei niedrigen Oberflächendruck. Die PEO-Ketten liegen flach adsorbiert auf der Wasseroberfläche auf. Dies wird als „pancake“ Zustand bezeichnet. Die Kompression des Langmuir-Films führt dazu, dass sich die PEO-Ketten in die Wasserphase strecken. Dieser „brush“-Zustand liegt bei höherem Oberflächendruck vor. In der Langmuir-Isotherme tritt dieser „pancake–brush“-Übergang als Pseudoplateau auf.¹³²⁻¹³⁴ Danach ist das Verhalten des Blockcopolymerers auf der Wasseroberfläche hauptsächlich vom hydrophoben Block abhängig.

Dieser wird von einem unpolaren Polymer wie Poly(styrol),¹³⁵⁻¹³⁷ Poly(methylmethacrylat),¹³² Poly(propylenoxid),¹³⁸ Poly(L-laktid)¹³⁹ oder teilfluorinierte Methacrylaten gebildet.^{18,21,115,140} Ein weiteres Polymer, das als hydrophober Block verwendet wurde, ist Poly(isobutylen) (PIB).^{141,142} PIB ist nicht in der Lage einen stabilen Langmuir-Film zu bilden. Eigene Experimente im Rahmen der Arbeit mit PIB unterschiedlicher Molmasse ($M_n = 1.500, 7.450, 21.500$ g/mol) ergaben keine reproduzierbaren Ergebnisse und es wurde keine Änderung des Oberflächendrucks mit zunehmender Kompression festgestellt. PIB besitzt keine polaren Anteile in der Polymerkette, welche in Wechselwirkung mit der Wasseroberfläche treten und die Filmbildung damit unterstützen können.⁶ Unpolare, aliphatische Polymere zeigen eine geringe Oberflächenaktivität und spreiten sehr schlecht. Nach *Bernardini* et al. aggregiert PIB bereits bei geringem Oberflächendruck zu unzusammenhängenden Domänen auf der Wasseroberfläche.¹⁴³ Eine hydrophile Einheit ist also notwendig, damit ein stabiler PIB Film entstehen kann.¹⁴⁴ Die Langmuir Isothermen von linearen PIB-*b*-PEO mit hohem PEO Anteil weisen ebenfalls das typische Pseudoplateau des „pancake-to-brush“-Übergangs auf. Für das PIB₁₃₀-*b*-PEO₁₉ und entsprechende Blockcopolymere mit kleinem, hydrophilem Block verschwindet dieses Pseudoplateau. Die Langmuir-Isotherme weist allerdings bei höherem Oberflächendruck (für PIB₁₃₀-*b*-PEO₁₉, $\pi \sim 41$ mN/m) ein ausgedehntes Plateau auf, welches durch den Kollaps des Films durch die Bildung von Multischichten entsteht.¹⁴⁵ Andere PIB Amphiphile zeigen dieses Kollapsverhalten ebenfalls.¹⁴⁶ Nach dem Transfer eines PIB₁₃₀-*b*-PEO₁₉ Langmuir-Films auf ein Siliziumsubstrat konnten mit Hilfe von AFM in den LB-Filmen säulenartige Strukturen mit definierten Höhen nachgewiesen werden. Diese Säulen waren senkrecht zur Substratoberfläche orientiert und ihre Entstehung wurde auf die Selbstorganisation des PIB in einer mesomorphen Phase zurückgeführt. PIB ist allerdings ein amorphes Polymer. Es kristallisiert nur nach Streckung in orientierten Fasern.^{147,148} Neben dem linearen PIB-*b*-PEO Diblock wurden ebenfalls PIB-*b*-PEO-Sternblockcopolymere mit drei Armen untersucht.¹⁴² Die Länge der PEO Arme hatte Einfluss auf das Verhalten des Polymers auf der Wasseroberfläche. Bei kurzen Armen mit 3 EO Einheiten wurde bei einem Oberflächendruck von ~ 22 mN/m bereits ein Kollaps beobachtet, wohingegen das Sternpolymer mit einer Armlänge von 16 EO Einheiten bis zu einem Oberflächendruck von ~ 40 mN/m komprimiert werden konnte. In den Langmuir-Isothermen beider Sternpolymere war kein Pseudoplateau für den „pancake-to-brush“-Übergang vorhanden. Die Struktur des Blockcopolymers beeinflusst das Verhalten an der Wasseroberfläche somit stark. Im Rahmen

dieses Kapitels soll nun die Untersuchung einer Reihe von PEO-*b*-PIB-*b*-PEO-Triblockcopolymeren vorgestellt werden um das Verständnis zwischen Polymerstruktur und der Fähigkeit zur Selbstorganisation auf der Wasseroberfläche zu erweitern. Dafür werden Filmwaagenexperimente durchgeführt, um mit Hilfe der Langmuir-Isothermen die Bildung eines Langmuir-Films und das Auftreten von Phasenumwandlungen zu verfolgen. Darüber hinaus werden LB-Filme dieser Triblocks präpariert und die Morphologie dieser Film mittels AFM untersucht werden. Direkte Informationen über die Orientierung der Polymermoleküle an der Wasseroberfläche sollen über die IRRAS erhalten werden. Die Triblockcopolymer unterscheiden sich in ihrer Architektur und in ihrem PIB/PEO-Verhältnis. Es lassen sich in drei Kategorien definieren; zum einen symmetrische Triblockcopolymere mit langen PEO-Ketten (PEO₃₂-*b*-PIB₁₆₀-*b*-PEO₃₂ und PEO₁₂-*b*-PIB₅₅-*b*-PEO₁₂) sowie mit kurzen PEO-Ketten (PEO₃-*b*-PIB₅₇-*b*-PEO₃ und PEO₃-*b*-PIB₈₅-*b*-PEO₃) und unsymmetrische Triblockcopolymere mit kurzen PEO-Ketten (PEO₃-*b*-PIB₇₀-*b*-PEO₁₂, und PEO₃-*b*-PIB₈₅-*b*-PEO₁₂)

2.2 Experimenteller Teil

Die Synthese der Triblockcopolymere und ihre Charakterisierung sind bereits in der Literatur beschrieben.^{149,150} Die Polymere wurden ohne weitere Behandlung für die Experimente übernommen. Eine Übersicht der verwendeten Triblockcopolymere mit ihren Molmassen und ihrer Polydispersität sind in Tabelle 2-1 zusammenfassend aufgeführt und die dazugehörigen Strukturformeln sind im Schema 2-1 dargestellt.

Schema 2-1 Strukturformeln der PEO-*b*-PIB-*b*-PEO Triblockcopolymere

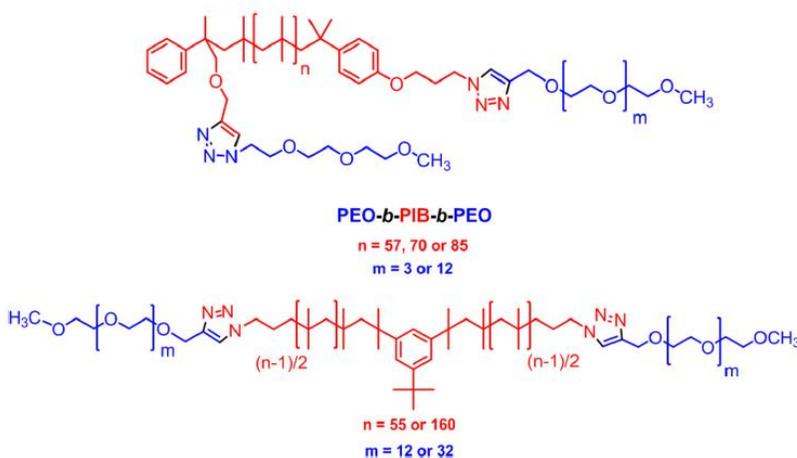


Tabelle 2-1 Übersicht der verwendeten PEO-*b*-PIB-*b*-PEO Triblockcopolymeren mit Molmassen und Polydispersität

Blockcopolymer	M_n [g/mol] ^a	PD ^b
PEO ₃ - <i>b</i> -PIB ₈₅ - <i>b</i> -PEO ₁₂	5.930	1,2
PEO ₃ - <i>b</i> -PIB ₅₇ - <i>b</i> -PEO ₃	3.960	1,3
PEO ₃ - <i>b</i> -PIB ₈₅ - <i>b</i> -PEO ₃	5.500	1,2
PEO ₃₂ - <i>b</i> -PIB ₁₆₀ - <i>b</i> -PEO ₃₂	12.400	1,2
PEO ₃ - <i>b</i> -PIB ₇₀ - <i>b</i> -PEO ₁₂	5.030	1,2
PEO ₁₂ - <i>b</i> -PIB ₅₅ - <i>b</i> -PEO ₁₂	4.700	1,3

a (durch ¹H-NMR bestimmt), b (durch GPC ermittelt)

Langmuir-Isothermen wurden mittels eines KSV 2000 Langmuir Trogsystems (KSV, Helsinki) mit einer maximalen Trogfläche von 76050 mm² und zwei symmetrisch beweglichen Barrieren aufgenommen. Der Oberflächendruck wurde mit einer Wilhelmy-Platte bestimmt und die Temperaturkontrolle erfolgte durch ein Thermostat mit beheizbarem Wasserbad, welches an die Filmwaage angeschlossen war. Entionisiertes Reinstwasser (TKA GenPure Labor& Reinstwassertechnik Christian Wiesenack, Jena) mit einer Leitfähigkeit < 0,056 μS cm⁻¹ wurde als Subphase verwendet. Die Wilhemy-Platte wurde vor jeder Messung ausgeglüht um Verunreinigungen zu entfernen. Die Reinheit der Oberfläche wurde vor jedem Experiment durch Messung des Oberflächendrucks bei maximaler Kompression ($\pi < 0,15$ mN/m) überprüft. Es wurden Lösungen der Triblockcopolymeren in Chlorform (HPLC grade, Carl Roth GmbH & Co. KG) mit Konzentration von 1,0 – 2,0 mg/ml hergestellt und mittels einer digitalen Mikroliterspritze (Hamilton 700 Series) gleichmäßig auf der Wasseroberfläche gespreitet. Die Messungen wurden nach einer Wartezeit von 20 min gestartet um eine vollständige Verdampfung des Chloroforms und eine gleichmäßige Verteilung des Polymers auf der Wasseroberfläche zu gewährleisten. Die Kompressionsrate wurde für jedes Experiment bei 15 cm²/min belassen. Aus mehreren Einzelisothermen wurde eine Gesamtietherme für jede Probe erstellt. Dazu wurde das Volumen der gespreiteten Lösung variiert (20-200 μl) um bei verschiedenen Oberflächendrücken starten zu können und später wurden die Teilisothermen in einer Auftragung zu einer Isotherme zusammengeführt. Für den Langmuir-Blodgett-Transfer wurden Siliziumwafer in Stücke von 10 x 10 mm zurechtgeschnitten. Anschließend wurde eine modifizierte RCA Methode¹⁵¹ angewandt um die Oberflächen zu reinigen und zu hydrophilisieren. Als erstes wurden die Substrate mit einer H₂O/H₂O₂/NH₄OH (5:1:1) Lösung bei 80°C für 5 min behandelt und anschließend abgekühlt und mit entionisiertem Wasser gründlich gespült. Daraufhin wurden die Wafer mit

einer $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCl}$ (5:1:1) Lösung bei 80°C für 5 min behandelt und erneut nach dem Abkühlen gründlich mit entionisiertem Wasser gespült. Bis zum Übertrag wurden die Wafer in entionisiertem Wasser gelagert.

Für den LB-Transfer wurden die gereinigten Substrate vor der Kompression und vor dem Spreiten in die wässrige Subphase eingetaucht. Der Langmuir-Film wurde bis zum Transferdruck komprimiert und dort für 30 min zur Stabilisierung des Films gehalten. Danach erfolgte der Übertrag, indem das Substrat bei einem konstanten Oberflächendruck in einer vertikalen Bewegung mit einer konstanten Geschwindigkeit von $0,1 \text{ mm/min}$ durch den Langmuir-Film gezogen wurde. Die LB Filme wurden in einem Exsikkator getrocknet und in einem Tiefkühlschrank gelagert sofern sie nicht zeitnah mit der AFM untersucht wurden.

Die morphologischen Untersuchungen der LB Filme erfolgten an einem Rasterkraftmikroskop (Nano Wizard 1, JPK Instruments, Berlin) mit einem NT-MDT Silizium Cantilever (Resonanzfrequenz $240 - 440 \text{ Hz}$; Kraftkonstante $22 - 100 \text{ N/m}$)

Infrarot Reflexion Adsorption Spektroskopie wurde an einem BRUKER Vector 70 FT-IR Spektrometer mit einem Flüssigstickstoff gekühlten MCT Detektor und einer A511 Reflexionseinheit (Bruker Optics, Deutschland) durchgeführt. Das Spektrometer war in ein Filmwaagensystem (Riegler & Kierstein) integriert. Das Trogsystem bestand aus einem zirkularen Referenztrog ($r = 3 \text{ cm}$) und einem Probenrog ($30 \times 6 \text{ cm}^2$) mit zwei symmetrisch beweglichen Barrieren und einer Wilhemy-Platte zur Messung des Oberflächendrucks. Das gesamte Instrument war in einer hermetisch versiegelten Box untergebracht. Referenz und Probenrog konnten mit Hilfe eines Shuttlesystems in den IR-Strahl bewegt werden. Die Füllstandshöhe der Filmwaagen wurde mit einem Laser kontrolliert und durch ein automatisiertes Pumpsystem, das an einen Vorratsbehälter mit entionisiertem Wasser angeschlossen war, konstant gehalten. Der IR-Strahl wurde in verschiedenen Einfallswinkel in Bezug zur Oberflächennormalen auf der Wasseroberfläche fokussiert. Die Polarisierung erfolgte durch einen KRS-5 wire-grid Polarisator. Das Reflexion-Absorption Spektrum (RA) wurde anhand der einzelnen Reflexionsspektren des Referenztrogs (R_0) und des Probenrogs (R) nach $RA = -\log(R/R_0)$ berechnet. Die Auflösung war bei jeder Messung 4 cm^{-1} und die Geschwindigkeit des Scanners 80 Hz . Für p-Polarisation wurden 1000 Scans und für s-Polarisation 500 Scans akkumuliert. Die endgültige Auflösung wurde mit Hilfe eines zero filling Faktors von 2 bei der Fourier-Transformation auf 2 cm^{-1} verbessert.

Es wurden zwei Arten von IRRAS Experimenten durchgeführt.

1.) IRRA Spektren der Langmuir-Filme wurden in p-Polarisation und s-Polarisation in einem Einfallswinkel von 40° bei unterschiedlichen Flächen pro Molekül aufgenommen. Die Kompressionsgeschwindigkeit betrug $\sim 30 \text{ \AA}^2/(\text{Molekül}\cdot\text{min})$. Sobald die festgelegten Flächenwerte erreicht wurden, wurde die Kompression gestoppt.

2) Winkelabhängige IRRA-Spektren der Langmuir-Filme wurden bei unterschiedlichen Oberflächendrücken aufgenommen. Dabei wurde der Einfallswinkel von 25° bis 70° in 3° Schritten variiert; ohne $52^\circ, 55^\circ, 58^\circ$ aufgrund der geringen Reflektivität für p-Polarisation in der Nähe des Brewster Winkels für Wasser. Ebenso wurden p- und s-polarisierte Spektren aufgenommen. Es wurden jeweils zwei Spektren für jeden Winkel und jede Polarisation zu einem Mittelwertspektrum zusammengefasst.

Vor jeder Messung an dem Langmuir-Film wurde ein Referenzspektrum aufgenommen und die Füllstandshöhe im Referenz- und im Probenrog angepasst.

Für die Spektrensimulation wurde ein 3-Schichtmodell (Subphase/Film/Luft) benutzt, wie es in der Literatur beschrieben ist.¹¹⁴ Zur Berechnung der Schichtdicke wurden simulierte Spektren an die experimentellen Spektren durch einen globalen Fit angeglichen. Es wurde eine nicht lineare Methode der kleinsten Fehlerquadrate zur Minimierung in Form eines Levenberg-Marquardt Algorithmus benutzt. Die Anpassung der Spektren erfolgte im Wellenzahlbereich der OH-Valenzschwingung von $3000 - 3600 \text{ cm}^{-1}$. Die optischen Konstanten für die wässrige Subphase wurden aus der Literatur übernommen.¹²⁴ Die Polarisatorgüte I wurden für allen Simulationen und Fits auf 0,008 gesetzt Die Brechungsindices n des Langmuir-Films und dessen Schichtdicke d waren freie Fitparameter für den PEO₃₂-*b*-PIB₁₆₀-*b*-PEO₃₂ Langmuir-Film bei einem Oberflächendruck von 4 mN/m . In den übrigen Fits wurde $n = 1,457$ gesetzt und d als freier Parameter geführt. Die Spektren nahe des Brewster Winkel (46° bis 58°) wurden nicht in den Fit miteinbezogen.

DFT Berechnungen erfolgten mit einem Gaussian 09 (Gaussian Inc. Wallingford, CT). Eine B3Lyp Funktion und ein 3-21g* Basissatz wurde zur Minimierung und Berechnung der Vibrationsenergie genutzt. Zur Berechnung wurden einfache Modelmoleküle wie Neopentan, 4,4-dimethylheptan und PIB₇ verwendet.

2.3 Ergebnisse und Diskussion

2.3.1 Symmetrische Triblockcopolymere mit langen PEO-Ketten

PEO₃₂-PIB₁₆₀-PEO₃₂ / PEO₁₂-PIB₅₅-PEO₁₂

2.3.1.1 Langmuir Isothermen

Die Langmuir-Isothermen der Blockcopolymere PEO₃₂-*b*-PIB₁₆₀-*b*-PEO₃₂ und PEO₁₂-*b*-PIB₅₅-*b*-PEO₁₂ sind in Abbildung 2-1 a) und b) dargestellt. Es lassen sich verschiedene Regionen erkennen, welche repräsentativ für unterschiedliche Zustände der Polymerkonformation sowie Übergänge zwischen diesen Konformationen sind. Im Bereich mit niedrigen Oberflächendruck und großen durchschnittlichen Flächen pro Molekül liegt das Blockcopolymer in einem expandierten Zustand vor, in dem die amphiphilen PEO-Ketten in der „pancake“-Konformation flach auf der Wasseroberfläche adsorbiert sind. Im Gegensatz dazu nimmt der hydrophobe PIB Block einen globulären Zustand an, um den Kontakt mit der Wasseroberfläche zu minimieren.

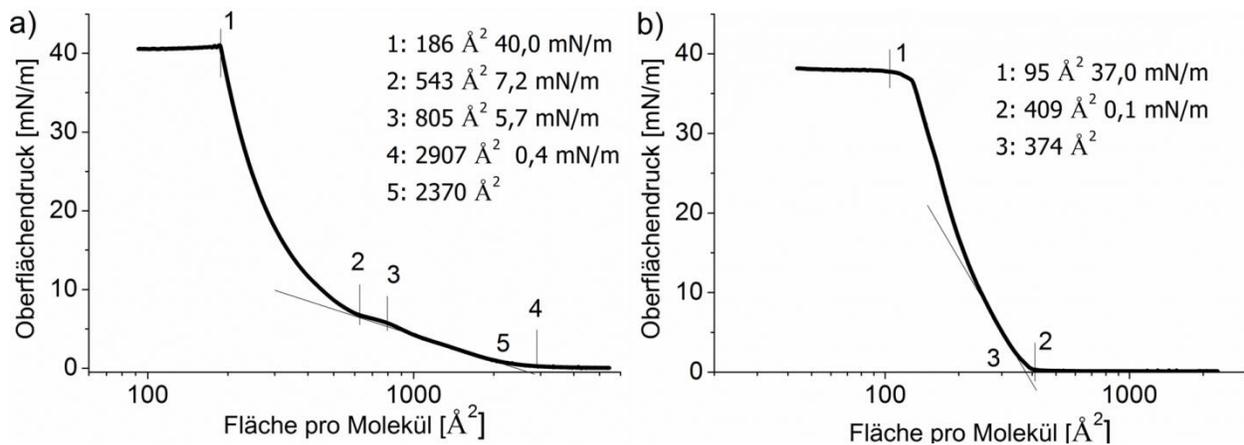


Abbildung 2-1 Langmuir-Isotherme von a) PEO₃₂-*b*-PIB₁₆₀-*b*-PEO₃₂ und von b) PEO₁₂-*b*-PIB₅₅-*b*-PEO₁₂. Die charakteristischen Regionen der Isotherme sind mit Nummern und mit Werten für den Oberflächendruck sowie die durchschnittliche Fläche pro Molekül markiert. Eine genaue Beschreibung ist im Text gegeben. Die durchschnittliche Fläche pro Molekül in den verschiedenen Kompressionszuständen wurde durch Anlegen einer Tangenten an die Langmuir-Isotherme und Extrapolation auf $\pi=0$ mN/m bestimmt.

Der Oberflächendruck steigt erstmals bei einer Fläche von 2907 Å² stetig an (Punkt 4) und erreicht bei einem Wert von $\pi \sim 5.7$ mN/m ein Pseudoplateau (zwischen den Punkten 2 und 3). Dieses Plateau repräsentiert den „pancake-to-brush“-Übergang des PEO-Blocks. In diesem Bereich verlassen die PEO-Ketten die Wasseroberfläche und gehen in eine gestreckte Konformation innerhalb der Wasserphase über. Ein komplettes Auflösen im Wasser wird durch den hydrophoben PIB-Block jedoch verhindert, der als Anker das Polymermolekül an der Wasseroberfläche hält. Der „pancake-to-brush“-Übergang ist in der Literatur für eine Vielzahl von PEO-Blockcopolymeren bekannt. Die Lage sowie die Länge und Ausprägung des Plateaus

ist abhängig von der PEO-Kettenlänge^{152,115} und tritt im Falle des PEO₃₂-*b*-PIB₁₆₀-*b*-PEO₃₂ aufgrund der kürzeren PEO₃₂-Ketten folglich nur schwach in Erscheinung. Nach dem Plateau ist mit weiterer Kompression ein stärkerer Anstieg des Oberflächendrucks zu beobachten. In diesem Bereich liegen alle PEO-Ketten in der „brush“-Konformation vor. Bei einem Oberflächendruck von $\pi = 40$ mN/m und einer Fläche von 186 \AA^2 ist ein weiteres Plateau zu erkennen, das durch den Kollaps des Langmuir-Films entsteht. Dies wird durch die Bildung von Multischichten verursacht, wie es für andere Blockcopolymeren mit PIB als hydrophoben Block beobachtet wurde.¹⁴¹ Es lassen sich weitere Rückschlüsse auf die Polymerkonformation anhand der Flächenwerte für die einzelnen Bereiche der Langmuir-Isotherme ziehen. Die Grenzfläche für die „pancake“-Konformation lässt sich durch Extrapolation der Tangenten für den Bereich der Isotherme zwischen Punkt **4** und **3** auf $\pi = 0,0$ mN/m bestimmen. Diese Fläche beträgt $\sim 2370 \text{ \AA}^2$ und bezogen auf die Anzahl der insgesamt 64 EO Einheiten des PEO₃₂-*b*-PIB₁₆₀-*b*-PEO₃₂ jeweils 37 \AA^2 pro EO Einheit. Dieser Wert ist vergleichbar mit dem Wert für PEO-*b*-PS-Blockcopolymeren¹⁵² und *n*-Alkyl-*b*-PEO-*b*-*n*-Alkyl Triblockcopolymeren¹⁵³ von 40 bis 48 \AA^2 . Daher hat der PIB-Block auf der Wasseroberfläche ähnlich wie der hydrophobe PS-Block in den entsprechenden Blockcopolymeren¹⁵² nur wenig Einfluss auf den Flächenbedarf des Polymermoleküls. Der PIB-Block bestimmt nach dem Plateau das Verhalten der Langmuir-Isothermen. Die PIB-Ketten richten sich weiter auf, um der Flächenreduzierung durch die Kompression auszuweichen. Der Querschnitt einer PIB-Kette¹⁴⁶ beträgt $55\text{-}60 \text{ \AA}^2$. Das Plateau des Kollapses startet ab einer Fläche von 186 \AA^2 pro Molekül. Daher ist die PIB-Kette an diesem Punkt nicht komplett gestreckt. Dies ist allerdings zu erwarten, da längere Polymerketten mit entsprechend höheren Molmassen favorisiert in einer Knäuelstruktur vorliegen.

In Abbildung 2-1 b) ist die Langmuir-Isotherme des PEO₁₂-*b*-PIB₅₅-*b*-PEO₁₂ zu sehen. Das Pseudoplateau für den „pancake-to-brush“-Übergang fehlt für dieses Blockcopolymer. Die PEO₁₂ Ketten sind zu kurz, um eine flache „pancake“-Struktur einzunehmen und verschwinden direkt nach dem Spreiten in die Wasserphase. Dies ist typisch für amphiphile Blockcopolymeren mit kurzer PEO Kette.¹³³ Ab einer Fläche von $\sim 370 \text{ \AA}^2$ pro Molekül ist ein fast linearer Anstieg des Oberflächendrucks zu beobachten bis ein Plateau bei $\pi = 37$ mN/m erreicht ist, das auf den Filmkollaps zurückzuführen ist. Es ist auffällig, dass der Oberflächendruck sich erst bei einer verhältnismäßig kleinen Fläche pro Molekül ändert. Der erste Anstieg des Oberflächendrucks ist dann zu erwarten, wenn die zur Verfügung stehende Fläche pro Molekül mit der Fläche übereinstimmt, die ein komplett aufliegendes Molekül einnimmt. Diese Fläche wurde für das

PIB₅₅ Molekül durch Modellierung im Programm „Material Studio“ auf $\sim 640 \text{ \AA}^2$ bestimmt, was im Gegensatz zu den experimentell bestimmten Flächenwert von $\sim 370 \text{ \AA}^2$ pro Molekül steht. Wie bereits weiter oben erwähnt, werden die hydrophoben PIB-Ketten den Kontakt mit der Wasseroberfläche vermeiden. Eine verknäulte Form der Polymere ist daher wahrscheinlich. Ähnliches ist für hydrophobe PS Langmuir-Filme beobachtet wurden.¹⁵⁴

2.3.1.2 IRRAS Ergebnisse

Es wurden IRRAS Messungen an einem Langmuir Film des PEO₃₂-*b*-PIB₁₆₀-*b*-PEO₃₂ für den Bereich des Plateaus in der Isotherme von 1150 bis 300 \AA^2 durchgeführt. Dabei wurden Spektren in p- und s-Polarisation bei einem Einfallswinkel $\varphi = 40^\circ$ aufgenommen. Die IRRASpektren für p-Polarisation sind in Abbildung 2-2 zu sehen.

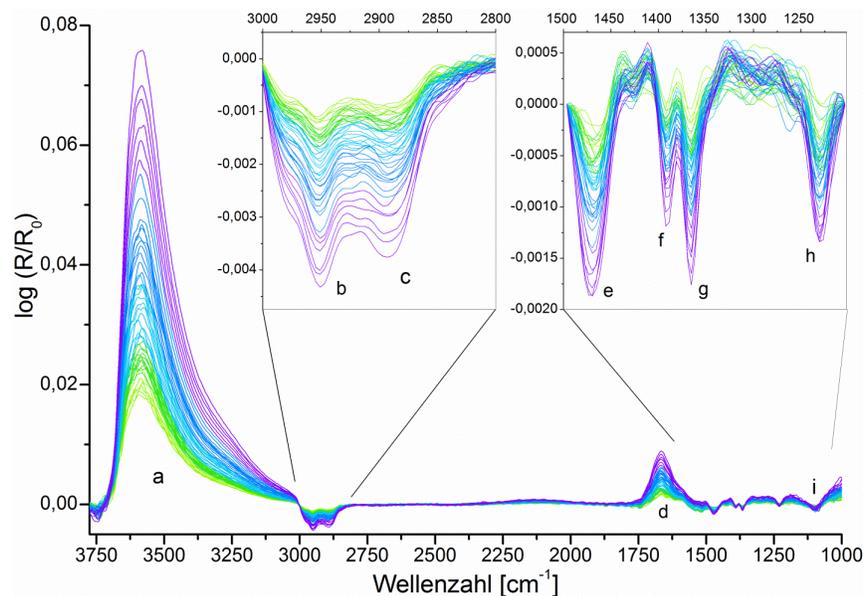


Abbildung 2-2 IRRASpektren (p-Polarisation, $\varphi = 40^\circ$) des Langmuir-Films von PEO₃₂-*b*-PIB₁₆₀-*b*-PEO₃₂ auf der Wasseroberfläche bei verschiedenen Flächen pro Molekül von 1150 $\text{\AA}^2/\text{Molekül}$ (grün) bis 300 $\text{\AA}^2/\text{Molekül}$ (violett). Die Zuordnung der Banden ist in Tabelle 2-2 gegeben.

Es sind Vibrationsbanden zu erkennen, deren Ursprung im PIB-Block, im PEO-Block des Polymers und in der wässrigen Subphase liegen. Die positiven Banden (a), (d) stammen von den (O-H)-Valenz und Deformationsschwingungen der Wassersubphase. Dies ist auf die unterschiedliche Reflektivität des Referenztrög mit reinem Wasser und des Probentrög, auf dem sich der Langmuir Film befindet, zurückzuführen. Die Intensität dieser Banden wird folglich von der Schichtdicke des Polymerfilms an der Wasser/Luft Grenzfläche beeinflusst und nimmt mit ihr zu. Die Banden mit negativen Vorzeichen (b), (c) und (e) – (g) sind charakteristische Banden des PEO₃₂-*b*-PIB₁₆₀-*b*-PEO₃₂-Films. Ihre Intensität nimmt mit der Kompression zu, da die

Oberflächenkonzentration an Polymer im eingestrahnten IR-Strahl ebenfalls zunimmt. Die Banden (b) und (c) im Wellenzahlbereich $3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ sind die asymmetrischen und symmetrischen CH_2 und CH_3 Valenzschwingungen. Die Banden sind breit und überlappen.

Tabelle 2-2 Bandenzuordnung für das IRRA-Spektrum eines Langmuir-Films von $\text{PEO}_{32}\text{-}b\text{-PIB}_{160}\text{-}b\text{-PEO}_{32}$ auf der Wasseroberfläche

Bande	Zuordnung ¹⁵⁵
a)	OH Streckschwingung der wässrigen Subphase $\nu(\text{OH})$
b)	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$
c)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$
d)	OH Beugeschwingung $\delta(\text{O-H})$
e)	asymmetrische Beugeschwingung $\delta_{\text{e}}(\text{CH}_3)$ und symmetrische Beugeschwingung (Spreizschwingung) $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
f)	symmetrische Beugeschwingung $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ und Kippschwingung $\omega(\text{CH}_2)$
g)	symmetrische Beugeschwingung $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ und Torsionsschwingung $\tau(\text{CH}_2)$
h)	C-C Streckschwingung $\nu(\text{C-C})$
i)	C-O Streckschwingung $\nu(\text{C-O})$ der PEO Ketten.

Dies spricht dafür, dass die Polymersegmente flexibel sind und verschiedene Konformationen einnehmen können. Die Position der Bande und ihre Form ändern sich nicht mit der Kompression. Daher sind Orientierungseffekte in dem beobachteten Bereich von $\pi = 2,5 - 17,5 \text{ mN/m}$ eher auszuschließen. Nach der (OH)-Deformationsbande ist die Bande (e) auffällig. Diese Bande ist eine Kombinationsschwingung der Deformationsschwingungen des CH_3 $\delta_{\text{e}}(\text{CH}_3)$ und des CH_2 $\delta(\text{CH}_2)$, wobei $\delta_{\text{e}}(\text{CH}_3)$ nur vom PIB Block stammt. Das Maximum dieser Bande verschiebt sich von 1463 nach 1470 cm^{-1} während der Kompression in dem Bereich der Isotherme, in welchem der “pancake-to-brush”-Übergang beginnt und weiter darüber hinaus (Anhang Abbildung A-1). Die Streckung der PEO Blocks in die wässrige Subphase bewirkt eine Hydratisierung der Ketten und beeinflusst so die $\delta(\text{CH}_2)$ Schwingungsfrequenz. Eine weitere Erklärung wäre, dass es durch die Streckung zu einer Reorientierung des PEO Blocks in Bezug zum einfallenden IR Strahl kommt. Die Banden (f)-(h) wurden mit Hilfe von DFT Rechnungen an kurzen PIB-Segmenten zugeordnet. Die symmetrische Beugeschwingung des CH_3 taucht als Doppelpeak bei (f) und (g) bei 1390 bzw. 1366 cm^{-1} auf. Die zwei Methylgruppen des PIB können in Phase und außer Phase schwingen, was zur Aufspaltung in zwei Banden führt. Des Weiteren koppelt die Kippschwingung $\omega(\text{CH}_2)$ des CH_2 mit der Schwingung in Phase. Die Bande (g) ist die Twistschwingung $\tau(\text{CH}_2)$ des CH_2 . Bei 1230 cm^{-1} ist die Schwingung des C-Atoms der

PIB-Kette zusammen mit den beiden Methylgruppen zu finden. Die verbliebende Bande (h) bei 1100 cm^{-1} ist der C-O-Streckschwingung des PEO-Blocks zugeordnet.

Die Bandenintensität der OH-Valenzschwingung ist abhängig vom Brechungsindex n des Polymerfilms an der Grenzfläche und dessen Schichtdicke d . Die Bandenintensität ist bei einem konstanten n höher je größer die Schichtdicke ist. Es besteht ein linearer Zusammenhang wenn vorausgesetzt wird, dass während der Kompression keine strukturelle Veränderung im Langmuir-Film durch eine Neuordnung der Moleküle eintritt. Ein anderer Ausdruck für die Schichtdicke d ist:

$$d = \frac{V}{A} \quad (2-1)$$

Die Schichtdicke d ist proportional zur reziproken Fläche $1/A$ bei einem konstanten Volumen V . Demzufolge müsste die Auftragung der Intensität gegen $1/A$ eine Gerade ergeben. Eine Abweichung von der Gerade weist auf einen Reorganisationsprozess innerhalb des Langmuir-Films hin, durch den sich die Packungsdichte der Moleküle ändert. In Abbildung 2-3 wird diese Auftragung für den Langmuir-Film des $\text{PEO}_{32}\text{-}b\text{-PIB}_{160}\text{-}b\text{-PEO}_{32}$ gezeigt. Zusätzlich ist noch der Verlauf der Kompressibilität des Films gegeben. Die Kompressibilität κ ist nach Gleichung definiert.

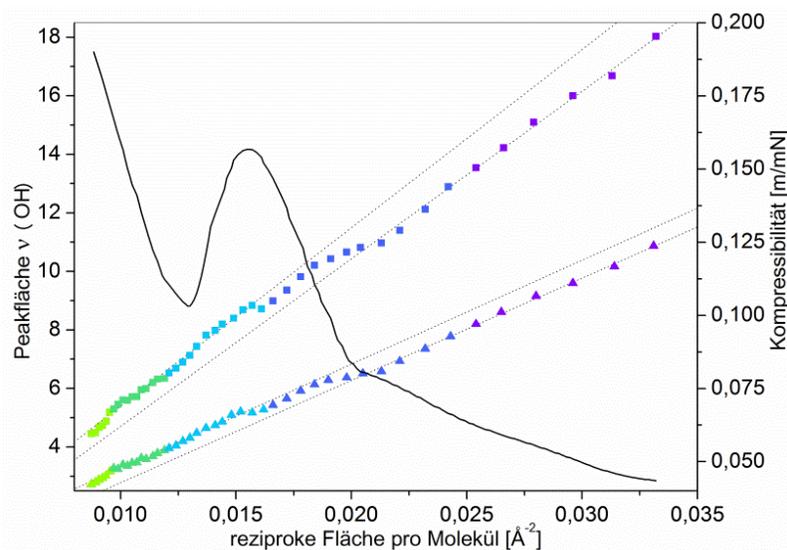


Abbildung 2-3 Bandenflächen der $\nu(\text{OH})$ -Schwingung zwischen 3700 und 3100 cm^{-1} in den IRRA-Spektren bei verschiedenen molekularen Flächen (Farbkennung wie Abbildung 2-2) in p-Polarisation (■) und s-Polarisation (▲) sowie die Kompressibilität des $\text{PEO}_{32}\text{-}b\text{-PIB}_{160}\text{-}b\text{-PEO}_{32}$ Langmuir-Films (schwarze Linie). Die gepunkteten Linien sind lineare Fits der anfänglichen und der letzten Messpunkte der Bandenintensitäten

Das Maximum in der Kompressibilität liegt zwischen $0,013 - 0,02\text{ Å}^{-2}$ ($770 - 500\text{ Å}^2$) und resultiert aus dem Pseudoplateau in der Langmuir Isothermen, also dem “pancake-to-

brush"-Übergang der PEO-Ketten. In etwa demselben Bereich ($0,018 - 0,022 \text{ \AA}^{-2}$) weicht die OH-Bandenintensität von der Linearität bei niedrigen Kompressionszuständen ab und verläuft erst nach diesem Bereich wieder linear. Aus den Daten ist ersichtlich, dass die Schichtdicke erst am Ende des Plateaus abnimmt; also wenn der "pancake-to-brush"-Übergang vollständig abgelaufen ist. Während sich die PEO-Ketten in die Subphase strecken ist eine Zunahme der Schichtdicke zu erwarten. Dies spiegelt die kontinuierliche Zunahme der (OH)-Bandenintensität bis $0,018 \text{ \AA}^{-2}$ wider. Der Sprung in der (OH)-Bandenintensität am Ende des Plateaus zeigt nun, dass ein Prozess abläuft, der zu einer Änderung des durchschnittlichen molaren Volumens und somit zu der Abnahme der Schichtdicke führt. Die Dehydration der gestreckten PEO-Kette könnte dafür verantwortlich sein. Die herausgedrückten Wassermoleküle lassen die PEO-Ketten näher zusammenrücken und eine dichtere Packung einnehmen, ohne dass die Schichtdicke zunimmt. In der Literatur ist ein Dehydrationsprozess für einige Moleküle mit PEO Ketten bekannt; bspw. PEO-*b*-PS¹⁵⁶ oder PBA-*b*-PEO¹⁵⁷ Blockcopolymeren sowie Phospholipide mit gepfropften PEO-Ketten.¹⁵⁸ *Tsukanova* und *Salesse* berichteten von einer Reduzierung des PEO-Kettenvolumens um ein Viertel nach dem Übergang von einem hydratisierten "pancake"-Zustand zu einem dehydratisierten „brush“-Zustand. Dies wurde mit der verminderten Lösungsmittelqualität des Wassers in der durch die PEO-Ketten beengten Polymerschicht erklärt.¹⁵⁸ Auf Grundlage der IRRAS-Daten für den PEO₃₂-*b*-PIB₁₆₀-*b*-PEO₃₂-Langmuir-Film ist ersichtlich, dass es sich bei dem "pancake-to-brush"-Übergang und der Dehydration um zwei Einzelschritte handelt. Für die Bestimmung absoluter Werte für die Schichtdicken müssen Spektren simuliert werden. Zu diesem Zweck wurden winkel- und polarisationsabhängige Spektren bei einem Punkt vor dem Pseudoplateau (4 mN/m) und zwei Punkten nach dem Pseudoplateau (10 und 20 mN/m) aufgenommen. Der Einfallswinkel wurde im Bereich von 25° bis 70° variiert. Die Bandenintensitäten und die Bandenform hängen vom Einfallswinkel und der Polarisation ab. Durch Anpassen simulierter Spektren an die experimentell ermittelten Spektren lässt sich dann die Schichtdicke bestimmen.^{114,159} In Abbildung 2-4 sind die maximalen Intensitäten der simulierten und experimentellen Spektren als Funktion des Einfallswinkels, der Polarisation und des Oberflächendrucks aufgeführt. Die berechneten Schichtdicken zu den entsprechenden Messpunkten sind in Tabelle 2-3 zusammengefasst.

Tabelle 2-3 Übersicht der Messpunkte der winkelabhängigen IRRAS-Messungen eines Langmuir-Films von PEO₃₆-*b*-PIB₁₃₆-*b*-PEO₃₆. Es sind der Oberflächendruck π , die durchschnittliche molekulare Fläche A_{mol} , die Schichtdicke d , wie sie durch das Anfitzen der $\nu(\text{OH})$ -Banden an winkel- und polarisationsabhängige IRRAS-Spektren bestimmt wurde, sowie das durchschnittliche molare Volumen V_{mol} angegeben.

π [mN m ⁻¹]	A_{mol} [Å ² · Molekül ⁻¹]	d [Å]	V_{mol} [Å ³ · Molekül ⁻¹]
4	887	21 ± 1	18,6 · 10 ³
10	445	40 ± 3	17,8 · 10 ³
20	275	65 ± 5	17,8 · 10 ³

Die Schichtdicke von 21 Å bei einem Oberflächendruck von 4 mN/m deutet auf flach aufliegende Polymermoleküle hin. Nach dem Plateau beträgt die Schichtdicke 40 Å bei 10 mN/m und 65 Å bei 20 mN/m. Ein PIB₁₆₀-Block ist 370 Å lang, wenn sich die Kette in einer komplett gestreckten, helicalen Anordnung befinden würde. Die Schichtdicken sind um ein Vielfaches kleiner, auch wenn der Übergang der PEO Blöcke in die Subphase berücksichtigt wird. Daher sollte das PIB in einem Mesomorphic Zustand vorliegen. Das durchschnittliche molare Volumen V_{mol} kann mit den Schichtdicken und den bekannten durchschnittlichen molaren Flächen A_{mol} berechnet werden und ist ebenfalls in Tabelle 2-3 aufgeführt. Das Volumen V_{mol} nimmt nach dem Pseudoplateau leicht ab und unterstützt somit die Vorstellung, dass es zu einer Neuordnung der PEO-Ketten und einer Dehydratisierung kommt.

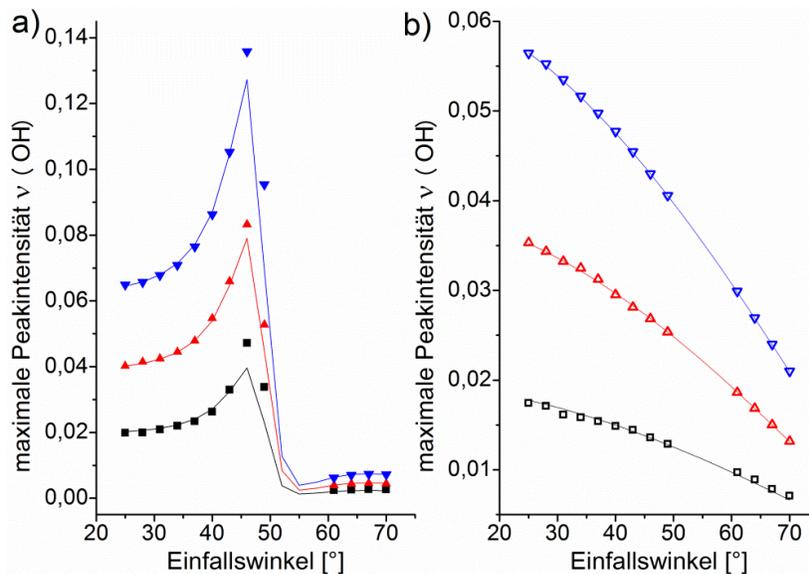


Abbildung 2-4 Bandenintensitäten der $\nu(\text{OH})$ Schwingung der IRRAS-Spektren für den PEO₃₆-PIB₁₆₀-PEO₃₆ Langmuir-Films in Abhängigkeit vom Einfallswinkel für a) p-Polarisation und b) s-Polarisation bei 4 mN/m (**schwarz**), 10 mN/m (**rot**) und 20 mN/m (**blau**). Als Vergleich sind ebenfalls die Intensitäten aufgeführt, welche aus den simulierten Spektren mit einer Filmdicke von 2,1 nm (**schwarz Linie**), 4,1 nm (**rote Linie**) und 6,5 nm (**blaue Linie**) bestimmt wurden.

2.3.1.3 AFM Aufnahmen

In der Abbildung 2-5 ist das AFM-Bild des LB-Films des Triblocks $\text{PEO}_{32}\text{-}b\text{-PIB}_{160}\text{-}b\text{-PEO}_{32}$ zu sehen. Es lassen sich Domänen mit einer lateralen Ausdehnung von bis zu $0,5\ \mu\text{m}$ und einer einheitlichen Schichtdicke von $\sim 14\ \text{nm}$ erkennen.

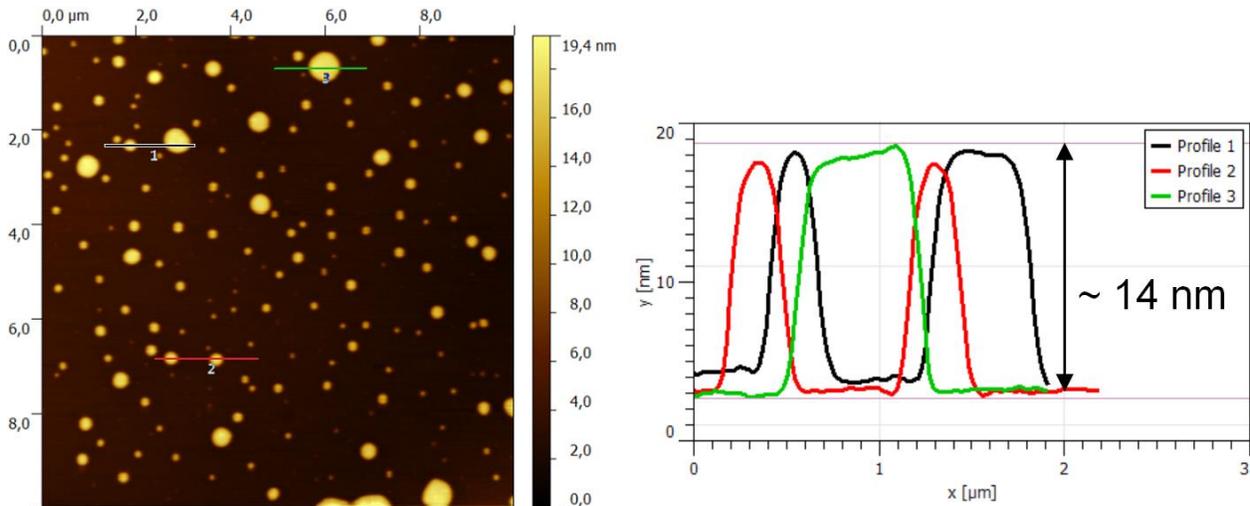


Abbildung 2-5 AFM Bild des LB-Films von $\text{PEO}_{32}\text{-}b\text{-PIB}_{160}\text{-}b\text{-PEO}_{32}$ nach dem Transfer von der Wasseroberfläche bei $35\ \text{mN/m}$ sowie die Höhenprofile entlang der entsprechend markierten Linien

Eine einheitlichen Schichtdicke der Domänen tritt auch für $\text{PIB}\text{-}b\text{-PEO}$ -Diblockcopolymer mit hohem hydrophoben PIB-Anteil auf und wurde mit der Bildung einer mesomorphen PIB-Phase erklärt, welche sich auf dem adsorbierten PEO Block bildet.¹⁴¹ Die Länge einer PIB Wiederholungseinheit als Teil einer 8_3 Helix im kristallinen Zustand beträgt $2,33\ \text{\AA}$. PIB ist allerdings ein amorphes Polymer, welches nur in orientierten Fasern unter Zugbelastung kristallisiert.^{147,148} In einem Langmuir-Film auf der Wasseroberfläche könnte es durch die Kompression zu einer Orientierung der Polymerketten kommen. Der $\text{PEO}_{32}\text{-}b\text{-PIB}_{160}\text{-}b\text{-PEO}_{32}$ Langmuir-Film ist allerdings stabil, wenn er bei einem höheren Oberflächendruck isobar gehalten wird. Außerdem kommt es zu keiner Reduzierung der durchschnittlichen Fläche pro Molekül, wie es im Falle eines fortschreitenden Prozesses, z.B. einer Reorientierung der Moleküle im Langmuir-Film der Fall wäre. Daher könnte die mesomorphe Phase während des Transfers oder auf dem Substrat entstehen.

Die Domänenbildung durch Entnetzung des amorphen und daher flexiblen PIB kann ausgeschlossen werden, da als Folge runde, tropfenförmige Strukturen auftreten müssten. Die Länge einer PIB_{160} Kette beträgt $\sim 37\ \text{nm}$. Daher könnte die Schichtdicke der Domänen von $14\ \text{nm}$ einer einfach gefalteten PIB Kette im mesomorphen Zustand entsprechen. Das $\text{PEO}_{12}\text{-}b\text{-PIB}_{55}\text{-}b\text{-PEO}_{12}$ wurde ebenfalls mit der LB-Technik auf ein festes Substrat transferiert.

Das dazugehörige AFM Bild des LB Films ist in Abbildung 2-6 zu sehen. Der LB-Transfer war allerdings wenig erfolgreich und nur eine geringe Anzahl an unregelmäßigen Domänen ist zu erkennen.

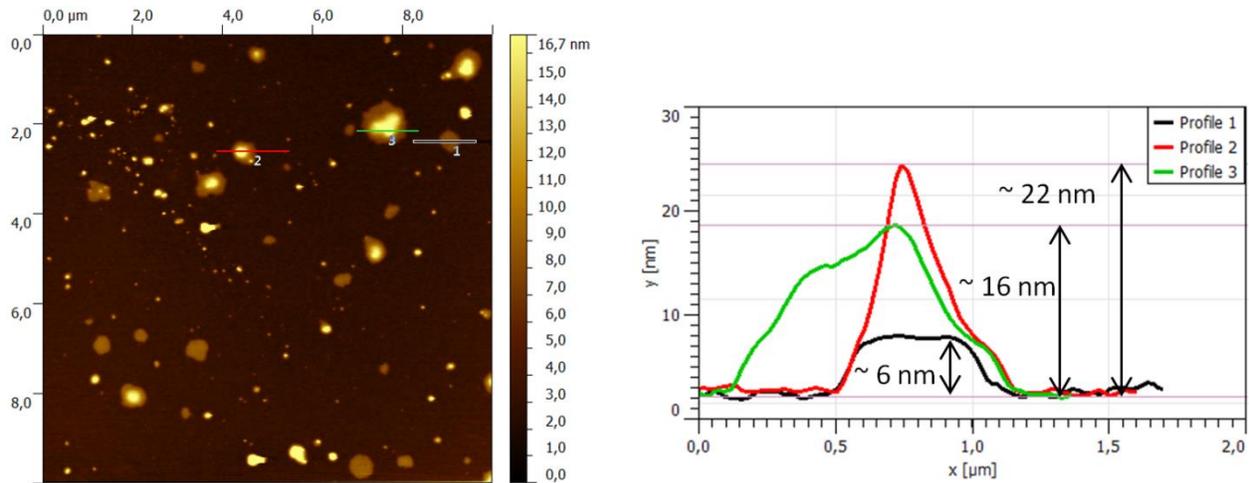


Abbildung 2-6 AFM Bild des LB Films von PEO_{12} -*b*- PIB_{55} -*b*- PEO_{12} nach dem Transfer von der Wasseroberfläche bei 30 mN/m sowie die Höhenprofile entlang der entsprechend markierten Linien

2.3.2 Symmetrische Triblockcopolymerer mit kurzen PEO-Ketten

PEO_3 - PIB_{85} - PEO_3 / PEO_3 - PIB_{57} - PEO_3

2.3.2.1 Langmuir Isothermen

In Abbildung 2-7 a) und b) sind die Langmuir-Isothermen für die Triblockcopolymerer mit kurzen hydrophilen PEO_3 -Ketten zu erkennen.

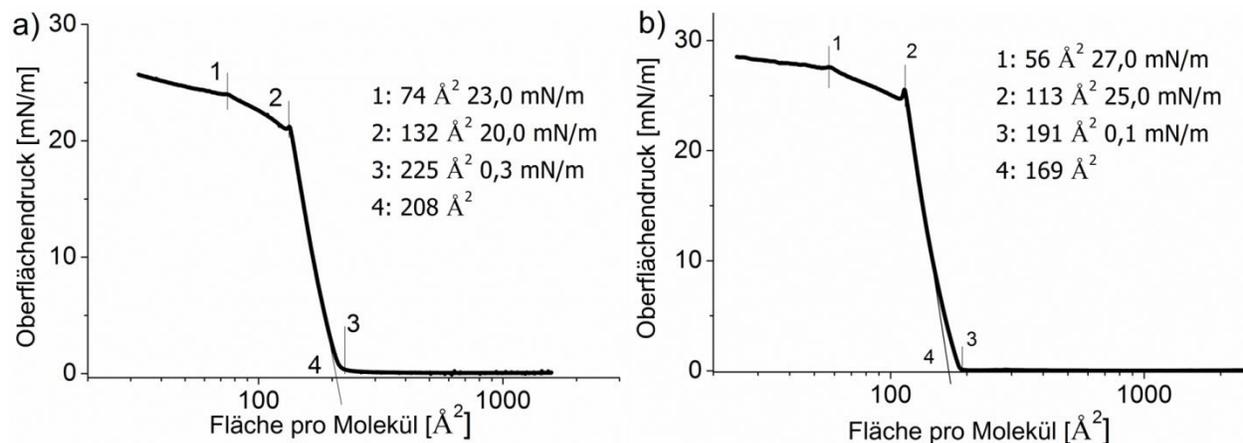
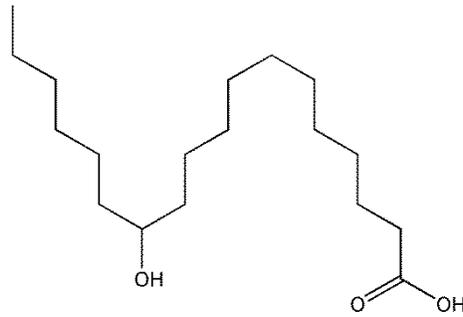


Abbildung 2-7 Langmuir-Isothermen von a) PEO_3 -*b*- PIB_{85} -*b*- PEO_3 und von b) PEO_3 -*b*- PIB_{57} -*b*- PEO_3 . Die charakteristischen Regionen der sind mit Nummern und mit Werten für den Oberflächendruck sowie für die durchschnittliche Fläche pro Molekül markiert. Eine genaue Beschreibung ist im Text gegeben. Die durchschnittliche Fläche pro Molekül in den verschiedenen Kompressionszuständen wurde durch Anlegen einer Tangenten an die Langmuir-Isotherme und Extrapolation auf $\pi = 0$ mN/m bestimmt.

Ähnlich wie das $\text{PEO}_{12}\text{-}b\text{-PIB}_{55}\text{-}b\text{-PEO}_{12}$ zeigen auch die $\text{PEO}_3\text{-}b\text{-PIB}_n\text{-}b\text{-PEO}_3$ -Triblockcopolymere kein Plateau für den „pancake-to-brush“-Übergang, da die endständigen PEO-Gruppen zu kurz sind. Der erste Anstieg des Oberflächendrucks erfolgt für das $\text{PEO}_3\text{-}b\text{-PIB}_{85}\text{-}b\text{-PEO}_3$ bei einer Fläche von 191 \AA^2 pro Molekül (Punkt **3**). Dieser Anstieg erfolgt nahezu linear bis zu einem Wert von $\pi = 20 \text{ mN/m}$ (Punkt **2**). Danach fällt er rapide ab und steigt dann weniger steil weiter bis zu einem Oberflächendruck von $\pi = 23 \text{ mN/m}$ an (Punkt **1**). Ab dann ist nur noch ein geringer Anstieg des Oberflächendrucks mit zunehmender Kompression zu beobachten. Das $\text{PEO}_3\text{-}b\text{-PIB}_{57}\text{-}b\text{-PEO}_3$ zeigt ein ähnliches Verhalten. Die Isotherme ist allerdings aufgrund des kürzeren PIB-Blocks zu niedrigeren Flächen pro Molekül verschoben. Ebenfalls werden höhere Maximalwerte für den Oberflächendruck mit $\pi = 25 \text{ mN/m}$ bei Punkt **2** und $\pi = 27 \text{ mN/m}$ bei Punkt **1** in der entsprechenden Langmuir-Isotherme erreicht. Dies lässt sich ebenfalls mit dem kürzeren PIB-Block erklären, da die Stabilität eines Langmuir-Films steigt, wenn bei gleichem hydrophilen Anteil der hydrophobe Anteil abnimmt. Dies wurde auch für andere amphiphile PIB-Blockcopolymere beobachtet.¹⁴⁴ Die Stabilität des Langmuir-Films eines Amphiphils wird ebenso durch die Wechselwirkungen des hydrophilen Molekülteils mit der Wasseroberfläche bestimmt. Die symmetrischen Triblockcopolymere mit langen PEO-Ketten ($\text{PEO}_{12}\text{-}b\text{-PIB}_{55}\text{-}b\text{-PEO}_{12}$ und $\text{PEO}_{32}\text{-}b\text{-PIB}_{160}\text{-}b\text{-PEO}_{32}$) erreichen einen Kollapsdruck von $\sim 40 \text{ mN/m}$ bzw. $\sim 37 \text{ mN/m}$, da mehr EO Einheiten attraktive Wechselwirkungen mit der Wasseroberfläche eingehen können. Der Langmuir-Film der symmetrischen Triblockcopolymere mit kurzen PEO-Ketten ist weniger stabil und ein PEO_3 -Block könnte sich mit fortschreitender Kompression von der Wasseroberfläche lösen. Dieser Übergang tritt in den Isothermen bei 20 mN/m für $\text{PEO}_3\text{-}b\text{-PIB}_{85}\text{-}b\text{-PEO}_3$ und bei 23 mN/m für $\text{PEO}_3\text{-}b\text{-PIB}_{57}\text{-}b\text{-PEO}_3$ auf. Wenn am Anfang der Kompression die PEO-Ketten bereits in der Wasserphase sind, dann muss die PIB-Kette mindestens einmal gefaltet sein. Der Querschnitt zweier PIB Ketten beträgt $\sim 110\text{-}120 \text{ \AA}^2$. Für beide Triblockcopolymere beginnt der Übergang bei einer vergleichbaren Fläche pro Molekül (bei 132 \AA^2 für $\text{PEO}_3\text{-}b\text{-PIB}_{85}\text{-}b\text{-PEO}_3$ und bei 113 \AA^2 für $\text{PEO}_3\text{-}b\text{-PIB}_{57}\text{-}b\text{-PEO}_3$). Am Ende des Übergangs hat sich die Fläche pro Molekül ungefähr halbiert. Dies deutet auf ein Entfernen eines PEO_3 -Segments aus der Wasserphase hin. Ein ähnlicher Übergang ist für Hydroxyfettsäuren bekannt.¹⁶⁰⁻¹⁶³ Diese Amphiphile weisen eine OH-Gruppe in der Mitte der Alkylkette auf, wie es in Schema 2-2 exemplarisch für die 12-Hydroxystearinsäure zu sehen ist.

Schema 2-2 Strukturformel der 12-Hydroxystearinsäure



Bei niedrigem Oberflächendruck sind sowohl die Carboxylgruppe als auch die Hydroxylgruppe auf der Wasseroberfläche adsorbiert. Mit zunehmender Kompression desorbiert die OH-Gruppe allerdings, sodass sich die Alkylkette streckt. In der Langmuir-Isotherme ist dieser Übergang dann als ein sehr ausgeprägtes Plateau oder als ein Bereich mit veränderter Steigung zu erkennen. Beidem geht ein lokales Maximum im Oberflächendruck voraus.¹⁶⁴⁻¹⁶⁷ Das Gleiche wird auch in Langmuir-Isothermen für teilkristalline Homopolymere wie *i*-PMMA²⁹ und PCL²² beobachtet und signalisiert den Beginn Kristallisation des Polymers auf der Wasseroberfläche.

2.3.2.2 AFM Aufnahmen

Die symmetrischen Triblockcopolymeren mit kurzen PEO Ketten konnten ebenfalls von der Wasseroberfläche auf ein Siliziumsubstrat transferiert werden. Die AFM Aufnahmen des LB-Films des PEO₃-*b*-PIB₈₅-*b*-PEO₃ ist in Abbildung 2-8 und des PEO₃-*b*-PIB₅₇-*b*-PEO₃ ist in Abbildung 2-9 zu erkennen.

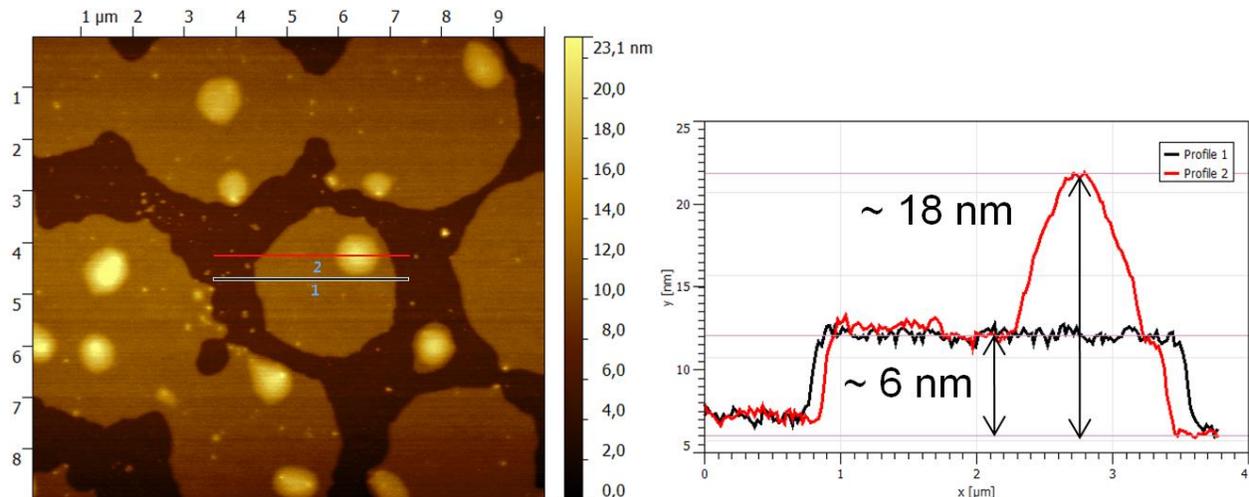


Abbildung 2-8 AFM Bild des LB Films von PEO₃-*b*-PIB₈₅-*b*-PEO₃ nach dem Übertrag von der Wasseroberfläche bei 23 mN/m sowie die Höhenprofile entlang der entsprechend markierten Linien

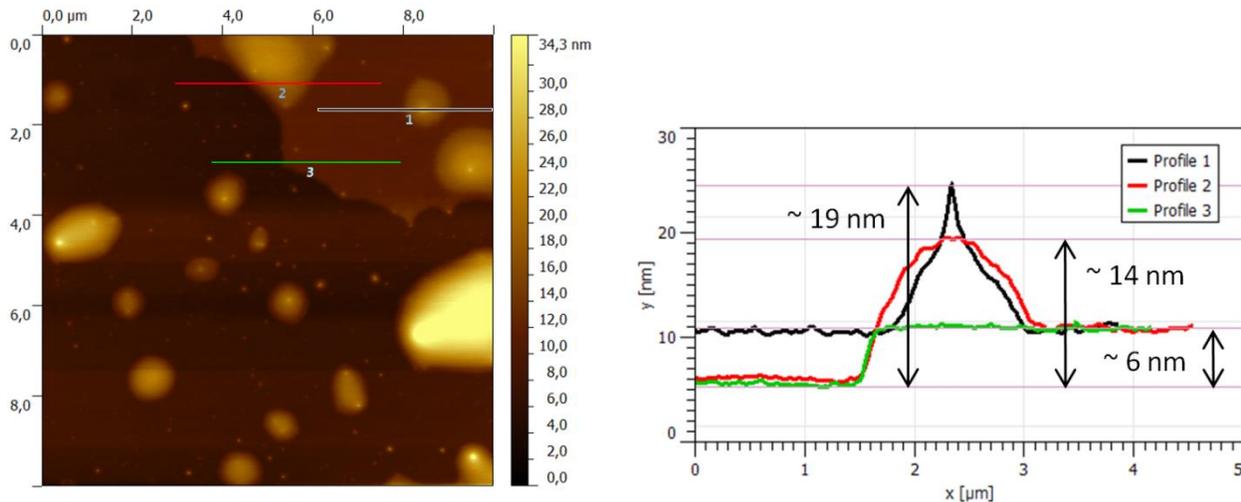


Abbildung 2-9 AFM Bild des LB Films von PEO_3 -*b*- PIB_{57} -*b*- PEO_3 nach dem Übertrag von der Wasseroberfläche bei 26 mN/m sowie die Höhenprofile entlang der entsprechend markierten Linien

In beiden LB-Filmen liegen Domänen mit Durchmessern von über 2 μm vor, die teils miteinander verbunden sind. Die Dicke dieser Domänen beträgt 6-7 nm. Auf diesen Domänen lassen sich wiederum hellere Bereiche mit einer Höhe von ~ 14 -20 nm erkennen. Wie bereits beschrieben, zeigen PIB -*b*- PEO -Diblockcopolymer mit einem hohen, hydrophoben PIB -Anteil ebenfalls Strukturen mit einheitlicher Schichtdicke. In den entsprechenden LB-Filmen wurden auch Domänen beobachtet, deren Schichtdicke ein Vielfaches der umgebenen Domänen war. Dies wurde mit einer komplett gestreckten oder einer mehrfach gefalteten PIB -Kette in einem mesomorphen Zustand begründet.¹⁴¹ Die PIB_{85} -Kette besitzt bei einer Monomerlänge von $2,33 \text{ \AA}$ ¹⁴⁷⁻¹⁴⁸ eine Länge von $\sim 19,8 \text{ nm}$. Dementsprechend müssten die PIB -Ketten in den mesomorphen Domänen mehrfach gefaltet sein oder die Ketten mit einem Winkel zur Oberflächennormalen orientiert sein. Eine Aussage, ob die Erhebungen gestreckte PIB -Ketten oder amorphe Bereiche sind, kann aufgrund der AFM Bilder nicht getroffen werden. Die PIB_{57} -Kette ist entsprechend kürzer ($\sim 13,2 \text{ nm}$). Daher lassen sich ähnliche Überlegungen für die Domänen mit einheitlicher Schichtdicke anstellen. Die Erhebungen könnten eher mit amorphen Bereichen erklärt werden, in denen das PIB ungeordnet vorliegt.

2.3.3 Asymmetrischen Triblockcopolymer mit kurzen PEO-Ketten PEO_3 - PIB_{85} PEO_{12} / PEO_3 - PIB_{70} - PEO_{12}

2.3.3.1 Langmuir Isothermen

In Abbildung 2-10 a) und b) sind die Langmuir Isothermen der unsymmetrischen Triblockcopolymer mit kurzen PEO Ketten PEO_3 -*b*- PIB_{85} -*b*- PEO_{12} und PEO_3 -*b*- PIB_{70} -*b*- PEO_{12}

dargestellt. Die Langmuir-Isotherme für das $\text{PEO}_3\text{-}b\text{-PIB}_{85}\text{-}b\text{-PEO}_{12}$ zeigt einen ersten Anstieg des Oberflächendrucks ab einer Fläche von 435 \AA^2 pro Molekül (Punkt 5).

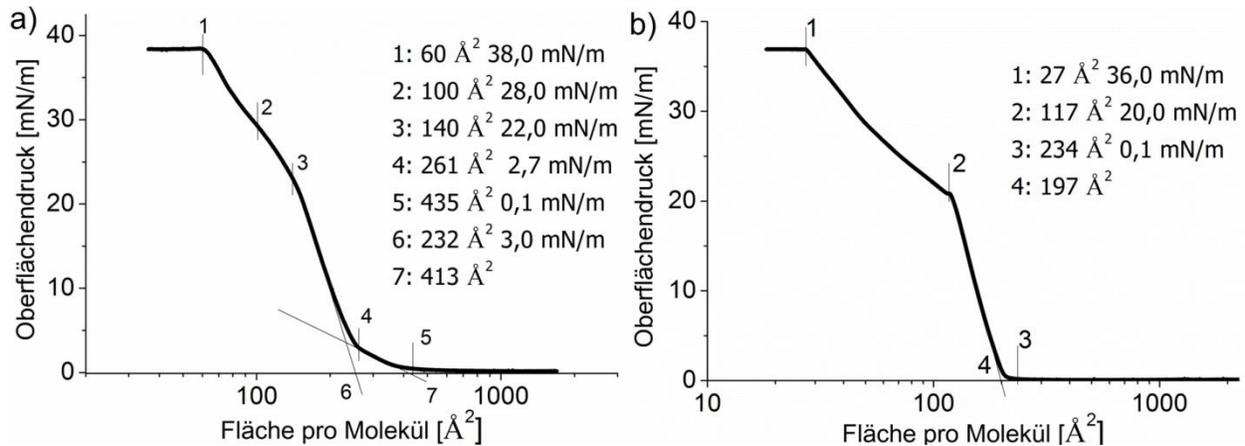


Abbildung 2-10 Langmuir-Isothermen von a) $\text{PEO}_{12}\text{-}b\text{-PIB}_{85}\text{-}b\text{-PEO}_3$ und b) $\text{PEO}_{12}\text{-}b\text{-PIB}_{70}\text{-}b\text{-PEO}_3$. Die charakteristischen Regionen der sind mit Nummern und mit Werten für den Oberflächendruck sowie die durchschnittliche Fläche pro Molekül markiert. Eine genaue Beschreibung ist im Text gegeben. Die durchschnittliche Fläche pro Molekül in den verschiedenen Kompressionszuständen wurde durch Anlegen einer Tangenten an die Isotherme und Extrapolation auf $\pi = 0 \text{ mN/m}$ bestimmt.

Der Anstieg des Oberflächendrucks wird ab einer Fläche von 216 \AA^2 pro Molekül steiler und steigt linear weiter bis es ab 23 mN/m erneut zu einer Änderung der Steigung kommt (im Punkt 3 und 2). Der Filmkollaps und das dazugehörige Plateau aufgrund der Multischichtbildung treten bei einem Oberflächendruck von 38 mN/m auf. Durch Extrapolation des ersten Druckanstiegs auf $\pi = 0 \text{ mN/m}$ lässt sich die zur Verfügung stehende Fläche pro Molekül in diesem Abschnitt der Langmuir-Isotherme ermitteln. Der Wert von 413 \AA^2 pro Molekül oder $\sim 32 \text{ \AA}^2$ pro EO Einheit stimmt grob mit dem bereits erwähnten Wert der begrenzenden „pancake“-Fläche überein.^{152,153} Allerdings sollte die PEO_{12} -Kette, wie für das $\text{PEO}_{12}\text{-}b\text{-PIB}_{55}\text{-}b\text{-PEO}_{12}$ beschrieben, bei einem niedrigen Oberflächendruck bereits in der Wassersubphase vorliegen. Dementsprechend könnte ein unbekannter Organisationsprozess im Langmuir-Film stattfinden, der zu einer anderen Konformation des Polymermoleküls führt. Bei einem Oberflächendruck von $\sim 22 \text{ mN/m}$ findet ein Übergang im Langmuir-Film statt, der für die symmetrische Triblockcopolymerie mit kurzen PEO-Ketten bereits in Abschnitt 2.3.2 beschrieben wurde. Auch für diese Triblockcopolymerie begann der Übergang bei einem vergleichbaren Oberflächendruck. Die PEO_3 -Ketten der Blockcopolymerie werden aus der Wasserphase herausgedrückt, während die PIB Kette das Polymermolekül weiter auf der Wasseroberfläche verankert. Die PEO_{12} -Kette verbleibt im Wasser und kann den Langmuir-Film weiter stabilisieren. Aus diesem Grund erreichen sowohl $\text{PEO}_{12}\text{-}b\text{-PIB}_{85}\text{-}b\text{-PEO}_3$ und $\text{PEO}_{12}\text{-}b\text{-PIB}_{70}\text{-}b\text{-PEO}_3$ einen höheren Kollapsdruck als $\text{PEO}_3\text{-}b\text{-PIB}_{85}\text{-}b\text{-PEO}_3$ und $\text{PEO}_3\text{-}b\text{-PIB}_{57}\text{-}b\text{-PEO}_3$. Für das $\text{PEO}_3\text{-}b\text{-PIB}_{85}\text{-}b\text{-PEO}_{12}$ beginnt das

Plateau des Kollaps ab einer Fläche von $\sim 60 \text{ \AA}^2$ pro Molekül. Dies stimmt mit dem Literaturwert des Querschnitts einer PIB Kette von $50\text{-}60 \text{ \AA}^2$ überein.¹⁴⁶ Dies deutet daraufhin, dass die PIB-Ketten der Polymere nach dem Phasenübergang aufgerichtet sind. Das $\text{PEO}_3\text{-}b\text{-PIB}_{70}\text{-}b\text{-PEO}_{12}$ zeigt im Vergleich zum $\text{PEO}_3\text{-}b\text{-PIB}_{85}\text{-}b\text{-PEO}_{12}$ keinen Übergang zu einem Zwischenzustand bei einem niedrigem Oberflächendruck. Der Übergang in der Polymerkonformation, der durch das Herausdrücken der PEO_3 Kette entsteht, ist dagegen wesentlich ausgeprägter.

2.3.3.2 AFM Aufnahmen

Abbildung 2-11 zeigt das AFM-Bild des LB-Films des Triblockcopolymers $\text{PEO}_3\text{-}b\text{-PIB}_{85}\text{-}b\text{-PEO}_{12}$. Es liegen ähnliche Strukturen wie für das $\text{PEO}_3\text{-}b\text{-PIB}_{85}\text{-}b\text{-PEO}_{12}$ (vgl. Abbildung 2-8) vor. Domänen mit einem Durchmesser von bis zu 2 \mu m und einer einheitliche Höhe von $6\text{-}7 \text{ nm}$ sind zu erkennen.

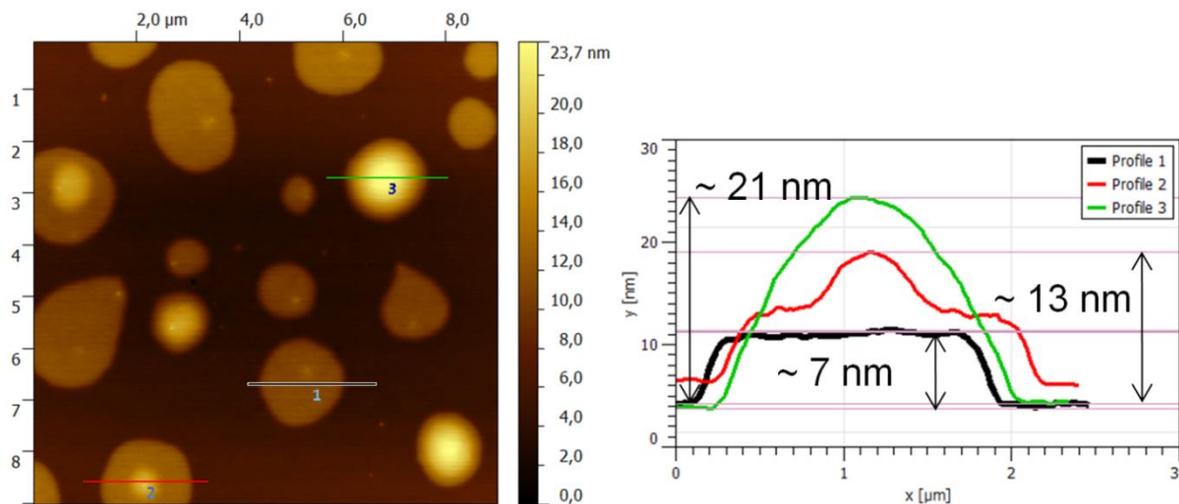


Abbildung 2-11 AFM Bild des LB Films von $\text{PEO}_3\text{-}b\text{-PIB}_{85}\text{-}b\text{-PEO}_{12}$ nach dem Übertrag von der Wasseroberfläche bei 35 mN/m sowie die Höhenprofile entlang der entsprechend markierten Linien

Auf diesen Domänen befinden sich Erhöhungen von einer Höhen von bis zu 21 nm . Ähnlich wie für das $\text{PEO}_3\text{-}b\text{-PIB}_{85}\text{-}b\text{-PEO}_{12}$ bereits beschrieben, könnte die PIB_{85} -Kette in einem mesomorphen Zustand vorliegen und mehrfach gefaltet sein. Dies führt zu der einheitlichen Schichtdicke. Die Erhebungen sind entweder amorphe PIB Phasen oder mesomorphe Phasen mit komplett gestreckter Kette. In Abbildung 2-12 sind die AFM-Aufnahmen der LB Filme für das Triblock $\text{PEO}_3\text{-}b\text{-PIB}_{70}\text{-}b\text{-PEO}_{12}$ zu sehen, die bei unterschiedlichen Transferdrücken übertragen wurden

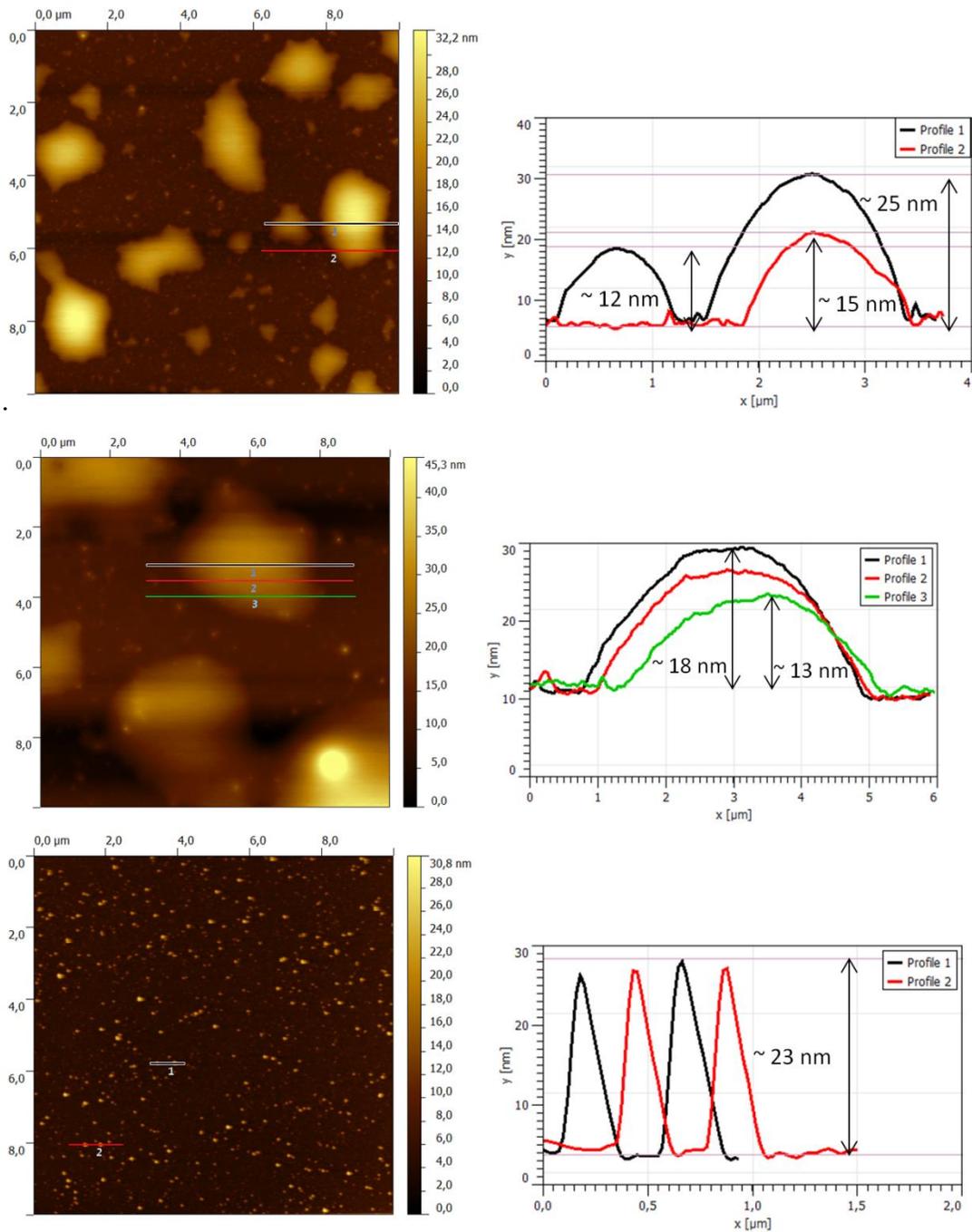


Abbildung 2-12 AFM Bild des LB Films von $\text{PEO}_3\text{-}b\text{-PIB}_{70}\text{-}b\text{-PEO}_{12}$ nach dem Übertrag von der Wasseroberfläche bei 17 mN/m; 23mN/m und 35 mN/m sowie die Höhenprofile entlang der entsprechend markierten Linien

Diese LB-Filme unterscheiden sich von den LB-Filmen der anderen Triblockcopolymeren. Es sind keine einheitlichen Domänen vorhanden. Während bei einem niedrigen Kompressionszustand nur vereinzelte Stellen mit dem Triblock besetzt sind, zeigen sich nach einem Transfer bei einem höheren Transferdrucke keine Domänen mit einheitlicher Höhe. Der Transfer bei 17 mN/m ist erschwert, da der Langmuir-Film auf der Wasseroberfläche noch nicht stabil genug ist. Der

Durchmesser der Domänen in den LB-Filmen ist nach dem Transfer bei 35 mN/m größer als nach einem Transfer bei 23 mN/m. Bei höheren Oberflächendrücken befindet sich auch mehr Polymer pro Fläche am Transferpunkt, sodass auch mehr Substanz übertragen wird, die sich anschließend zu den aggregierten Strukturen auf dem festen Substrat zusammenschließt.

2.4 Zusammenfassung

Das Verhalten auf der Wasseroberfläche von PEO-*b*-PIB-*b*-PEO Triblockcopolymeren mit unterschiedlicher Architektur und Polymerisationsgrad des PEO Blocks sollte mit Hilfe von Filmwaagenexperimenten und IRRAS sowie in LB-Filmen nach dem Transfer auf Siliziumsubstrate untersucht werden. In Abbildung 2-13 ist die Veränderung der Anordnung der Polymermoleküle mit zunehmender Kompression schematisch dargestellt.

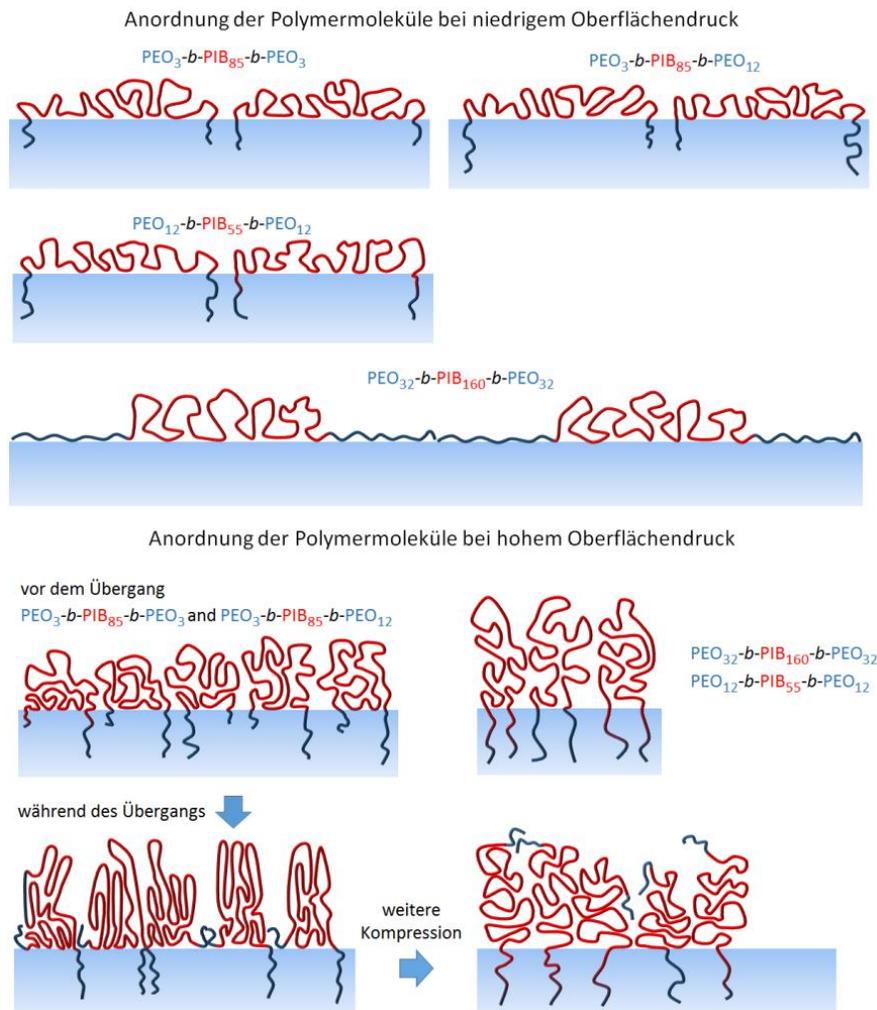


Abbildung 2-13 Verhalten der verschiedenen Triblockcopolymeren auf der Wasseroberfläche bei niedrigem Oberflächendruck und bei hohem Oberflächendruck sowie der Phasenübergang für die symmetrischen und unsymmetrischen Triblockcopolymeren mit kurzen PEO Ketten

Für die symmetrischen Triblockcopolymere mit langen terminalen PEO Ketten wurde für das $\text{PEO}_{32}\text{-}b\text{-PIB}_{160}\text{-}b\text{-PEO}_{32}$ ein Pseudoplateau bei $\pi \sim 5,7$ mN/m gefunden, welches dem „pancake-to-brush“-Übergang der PEO-Ketten zugeordnet werden kann. Dieser Übergang fehlt für das $\text{PEO}_{12}\text{-}b\text{-PIB}_{55}\text{-}b\text{-PEO}_{12}$. Die PEO_{12} -Ketten liegen für dieses Triblock bereits nach dem Spreiten in einer gestreckter Konformation in der wässrigen Subphase vor, während die PEO_{32} -Ketten flach auf der Wasseroberfläche adsorbiert sind. Bei höherem Oberflächendruck nehmen diese ebenfalls die gestreckte Konformation in der Wasserphase ein. Zusätzlich wurde für beide Triblocks ein Plateaubereich bei $\pi \sim 40$ mN/m beobachtet. Dies ist auf den Kollaps des Oberflächenfilms durch die Bildung von Multischichten zurückzuführen, wie er für $\text{PIB}\text{-}b\text{-PEO}$ -Diblockcopolymere bereits bekannt ist.¹⁴¹ Beide Polymertypen zeigen also ein ähnliches Verhalten auf der Wasseroberfläche.

Ein neuer Übergang wurde bei $\pi \sim 20\text{-}25$ mN/m für die symmetrischen $\text{PEO}_3\text{-}b\text{-PIB}_n\text{-}b\text{-PEO}_3$ und unsymmetrischen $\text{PEO}_3\text{-}b\text{-PIB}_n\text{-}b\text{-PEO}_{12}$ Triblockcopolymere mit kurzen PEO Ketten gefunden. Bei niedrigem Oberflächendruck befinden sich alle terminalen PEO-Blöcke bereits gestreckt in der Wasserphase. Wird der Übergang erreicht, so wird der PEO_3 -Block im Falle der $\text{PEO}_3\text{-}b\text{-PIB}_n\text{-}b\text{-PEO}_{12}$ Triblockcopolymere aus der wässrigen Subphase herausgedrückt, während der PEO_{12} -Block als Verankerung in der Subphase verbleibt. Für die $\text{PEO}_3\text{-}b\text{-PIB}_n\text{-}b\text{-PEO}_3$ Triblockcopolymere wird jeweils eine PEO_3 -Kette aus der Wasserphase durch die Reorganisation entfernt. Nach dem Übergang ist das Polymermolekül nur noch mit einem hydrophilen Block in Kontakt mit der Wasseroberfläche. Dieser Übergang ist für Blockcopolymere noch nicht in der Literatur beschrieben. Allerdings findet sich bei Amphiphilen kleinerer molarer Masse mit ungleichen, polaren Gruppen wie Hydroxycarbonsäuren ein vergleichbares Verhalten.¹⁶⁴⁻¹⁶⁷ Das unterschiedliche $\text{PIB}\text{-PEO}$ -Verhältnis beeinflusst die Oberflächenaktivität der amphiphilen Triblockcopolymere merklich. Im Allgemeinen verringert ein hoher PIB Anteil den Oberflächendruck, bei dem der Filmkollaps erreicht wird. Die Mobilität des Polymermoleküls nimmt mit seiner Hydrophilie zu. Ein kurzer hydrophiler Block verringert die Wechselwirkung mit der Wasseroberfläche und schwächt somit die Verankerung des Moleküls. In einem Reorganisationsprozess verlässt die PEO_3 -Kette die wässrige Phase mit zunehmender Kompression. Die $\text{PEO}_3\text{-}b\text{-PIB}_n\text{-}b\text{-PEO}_{12}$ Triblockcopolymere erreichen dennoch einen höheren Kollapsdruck als ihre symmetrischen Analoga $\text{PEO}_3\text{-}b\text{-PIB}_n\text{-}b\text{-PEO}_3$. Dies deutet darauf hin, dass die in der Wasserphase verbleibende PEO_{12} -Kette das Polymermolekül besser verankert als eine PEO_3 -Kette. Dadurch wird die Widerstandskraft des Films gegen die Komprimierung erhöht.

Abschließend soll auf die Domänenbildung in den LB-Filmen der Triblockcopolymeren eingegangen werden. $\text{PEO}_3\text{-}b\text{-PIB}_{85}\text{-}b\text{-PEO}_3$ und $\text{PEO}_3\text{-}b\text{-PIB}_{85}\text{-}b\text{-PEO}_{12}$ bildeten in den LB-Filmen Mikrodomänen mit einer einheitlichen Höhe von 6-7 nm. In LB-Filmen des $\text{PEO}_{32}\text{-}b\text{-PIB}_{160}\text{-}b\text{-PEO}_{32}$ betrug die Höhe der Domänen ~ 14 nm. Dies lässt darauf schließen, dass der PIB-Block in einem mesomorphen Zustand vorliegt. Die PIB Ketten liegen geordnet und mehrfach gefaltet vor. Die Bildung einer mesomorphen Phase in LB-Filmen ist daher vergleichbar mit den Domänen in LB-Filmen der PIB-*b*-PEO Diblockcopolymeren.

3 Selbstorganisation von PEO-Homopolymeren unterschiedlicher Molmasse an der Grenzfläche wässrige Salzlösung/Luft

3.1 Einleitung

PEO wird im Allgemeinen als ein wasserlösliches Polymer angesehen. Es ist ein Polymer mit einer unteren kritischen Löslichkeitstemperatur (LCST).^{168,169} Die Löslichkeit in Wasser nimmt mit steigender Temperatur merklich ab bis es schließlich zur Phasenseparation kommt. Dies hat eine Trübung der PEO-Lösung zur Folge, was zur Charakterisierung der Lösungseigenschaften dient. Diese Temperatur wird als Trübungspunkt oder Cloud Point bezeichnet. Er ist von der molaren Masse des Polymers abhängig und kann bis zu 96°C (PEO 20000 g/mol)¹⁷⁰ betragen. Das PEO Molekül hat durch die hydrophile Etherbindung und die hydrophoben Methylengruppen in der Wiederholungseinheit allerdings auch amphiphile Eigenschaften. Aufgrund dieser Amphiphilie kommt es zur Bildung von PEO-Aggregaten in wässriger Lösung.^{171,172} Bei kurzen PEO-Ketten besteht außerdem ein Einfluss der terminalen Gruppen auf die Bildung der Aggregate. Des Weiteren kann PEO aus einem wasserunlöslichen Lösungsmittel auf eine Wasseroberfläche gespreitet werden. Beträgt die Molmasse mehr als ~ 1.000 g/mol verbleibt das Polymer an der Wasseroberfläche und löst sich nicht in der Wassersubphase auf. Durch Kompression des PEO mit Hilfe einer Langmuir-Waage bildet sich ein Langmuir-Film, der bis zum Filmkollaps bei einem Oberflächendruck von ~ 10 mN/m stabil ist.¹³¹ Dabei lösen sich die PEO-Moleküle in der Wassersubphase. Der Grenzwert des Oberflächendrucks ist allerdings abhängig von der Molmasse des Polymers.

Die Löslichkeit von Makromolekülen ändert sich allerdings erheblich, wenn ein Salz in der wässrigen Lösung vorliegt. Daher könnte durch die Zugabe eines geeigneten Salzes verhindert werden, dass das PEO während des Kollapses die Oberfläche der wässrigen Subphase verlässt. Zusätzliche Kompression sollte dann eine Selbstorganisation der Polymermoleküle und damit verbunden die Bildung von Domänen innerhalb des PEO-Langmuir-Films zur Folge haben. Die Fähigkeit eines Ions in Wasser gelöste Verbindungen auszufällen, ist bereits seit dem Ende des 19. Jahrhunderts durch die Arbeiten an Proteinlösungen von *Hofmeister* bekannt.^{173,174} In Abschnitt 3.1.1 soll dieser Hoffmeister Effekt näher beschrieben werden und auf Grundlage

dessen die Wahl von Kaliumkarbonat (K_2CO_3) und Magnesiumsulfat ($MgSO_4$) als Salze für die Experimente erläutert werden.

Die darauffolgenden Kapitel sollen einen Einblick in die Selbstorganisation von hydroxy-terminierten PEO-Homopolymeren unterschiedlicher Molmasse auf einer salzhaltigen, wässrigen Subphase geben. Die Konzentration der gewählten Salze wird dabei zwischen 0,5 M bis 4,0 M variiert. Durch Filmwaagen-Experimente werden Langmuir-Isothermen und Hysterese-messungen erhalten, die herangezogen werden, um das veränderte Verhalten des PEO im Vergleich zu seinem Verhalten auf einer wässrigen Subphase zu beschreiben. Des Weiteren werden die Morphologie des PEO-Langmuir-Films und dessen Veränderungen während der Kompression durch BAM-Aufnahmen untersucht. Weiterhin sollen die Prozesse für die Selbstorganisation der Moleküle in den PEO-Langmuir-Filmen beschrieben werden, wobei ein Vergleich zur Kristallisation von PEO in ultradünnen Filmen auf festen Substraten gezogen wird. Zu diesem Zweck ist in Abschnitt 3.1.2 eine Zusammenfassung der theoretischen Modelle und experimentellen Ergebnisse zur Kristallisation von PEO in dünnen Filmen gegeben.

3.1.1 Der Hofmeister Effekt

Obwohl zahlreiche Untersuchungen zum Einfluss eines Salzes auf das Ausfällen von makromolekularen Verbindungen wie Proteine oder Polyelektrolyte aus wässriger Lösung existieren, konnte der Mechanismus auf molekularer Ebene bis jetzt nicht unzweifelhaft beschrieben werden. Mögliche Erklärungen umfassen beispielsweise bevorzugte Hydratationszustände der Ionen, eine gerichtete Orientierung des Dipolmoments der Wassermoleküle, elektrostatische Effekte, osmotische Effekte oder direkte Wechselwirkungen zwischen Ionen und Makromolekülen durch Van der Waals-Kräfte.¹⁷⁵ Für den Hofmeister Effekt in Polymerlösungen sind Wechselwirkungen zwischen Ion und Polymer von Bedeutung.¹⁷⁶⁻¹⁷⁹ Eine Änderung in der Konformation des Polymers scheint für das Aussalzen verantwortlich zu sein. ¹³C-NMR Studien von *Bjorlin* et al. zeigten, dass mit steigender Temperatur für die Rotationskonformation entlang der C-C Bindung der O-CH₂-CH₂-O Einheit im PEO Molekül die *trans*-Stellung bevorzugt wird.¹⁸⁰ Die unpolaren Anteile im Molekül steigen durch diese Rotationskonformation und es wird hydrophober, was zur Dehydratisierung und zum Ausfällen des Polymers führt. Im Gegensatz dazu hat die *gauche*-Stellung einen polaren, hydrophilen Charakter. Sie wird favorisiert, wenn niedrige Temperaturen vorliegen aber auch wenn Salzen, wie NaI oder NaBr, in der Lösung vorliegen. Ähnliche Ergebnisse lieferten auch Untersuchungen

zur Mizellisierung von PEO-PPO-PEO-Triblockcopolymeren. Mit Hilfe von 2D-Korrelations-FTIR-Spektroskopie konnte der Wechsel der Konformation in Abhängigkeit von der Temperatur verfolgt werden. Der unpolare *trans*-Zustand dominierte bei erhöhten Temperaturen, was eine Dehydratation der Polymere zur Folge hatte.¹⁸¹

Die Hofmeister Reihe gibt die Effektivität eines Ions bezüglich des Aussalzens wider. Sie entstammt den Arbeiten von *Hofmeister* an wässrigen Lösungen von Proteinen. Eine qualitative Unterscheidung der Ionen erfolgt gewöhnlich in Kosmotrope und Chaotrope. Kosmotrope Ionen sind stark hydratisiert und Strukturbilder; das heißt, dass sie die Ordnung der umgebenen Wassermoleküle begünstigen. Sie erleichtern die Bildung von gefalteten Konformationen und dadurch das Ausfällen der Makromoleküle. Im Gegensatz dazu sind chaotrope Ionen weniger hydratisiert und brechen die Ordnung Wassermoleküle in der Umgebung auf. Dementsprechend fördern sie die Löslichkeit von Makromolekülen, welche dann ungefaltet vorliegen.¹⁸² Für Polymere dient die Hofmeister Reihe als Richtlinie. Die Wechselwirkungen zwischen Ion und Polymer sind je nach System unterschiedlich, sodass die Position eines Ions in der Reihe sich ändern kann oder die Reihenfolge umgekehrt ist.¹⁸³ Systematische Untersuchungen an ungeladenen Polymeren sind allerdings im Vergleich zu Polyelektrolyten eher selten. Als Beispiele seien Poly(2-oxazoline)¹⁸⁴, Polyamide¹⁸⁵ oder Poloxamere¹³⁵ zu nennen.

In Bezug auf das PEO-Homopolymer sind dabei die Ergebnisse für PEO-PPO-PEO-Triblockcopolymeren von Bedeutung, da PEO und PPO zur Gruppe der Polyether gehören. Für Anionen¹⁸⁶ ergab sich die Reihenfolge

(kosmotrop) $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{S}_2\text{O}_3^{2-} > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^- > \text{SCN}^-$ (chaotrop)
und für Kationen¹⁸⁷

(kosmotrop) $\text{NH}_4^+ > \text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ (chaotrop)

Auf Grundlage dieser Reihe wurde K_2CO_3 ausgewählt, das einen starken Aussalzeffekt haben sollte, um so die Affinität von PEO in Langmuir-Filmen für die Wassersubphase zu untersuchen. Es ist bekannt, dass K_2CO_3 den Trübungspunkt einer PEO-Lösung zu niedrigen Temperaturen herabsetzt.^{188,189} Die Abhängigkeit des Trübungspunktes von der Konzentration ist dabei bis zu einer Konzentration von 2 M linear. Mit steigender K_2CO_3 Konzentration sollte sich also entsprechend weniger PEO in der wässrigen Subphase lösen, ohne dass eine Änderung der Temperatur nötig ist. Dieses Salz ist darüber hinaus leicht verfügbar und preisgünstig. Zum Vergleich wird das MgSO_4 verwendet, für das der Aussalzeffekt geringer sein sollte. Während Karbonate und Sulfate einen ähnlichen Einfluss auf den Trübungspunkt haben, wird das Mg^{2+}

Kation die Hydratation von PEO eher begünstigen und damit die Löslichkeit verbessern. Dies wurde für divalente Kationen (Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+}) im Falle der PEO-PPO-PEO-Triblockcopolymeren beobachtet.¹⁸⁷

3.1.2 Kristallisation von PEO in dünnen Filmen auf festen Substraten

Die Beschränkung von semikristallinen Polymeren in dünnen Filmen führt generell zu einer Änderung ihrer Eigenschaften.¹⁹⁰ Die Kristallisation von Poly(di-n-hexylsilan) in Filmen einer Schichtdicke > 220 nm verläuft dreidimensional wie in Masse in Form von Sphärolithen. Unterhalb dieser Schichtdicke ist das Wachstum eindimensional und ab einem Grenzwert von ~ 10 bis 15 nm findet keine Kristallisation mehr statt.^{191,192} Weiterhin wurde für dünne PEO Filme gezeigt, dass mit abnehmender Schichtdicke die Glasübergangstemperatur steigt.¹⁹³ Damit sind eine Abnahme der Mobilität der Ketten sowie eine veränderte Kristallisationskinetik verbunden. Maßgebliche, experimentelle und theoretische Arbeiten zur Kristallisation von PEO in dünnen Filmen wurden durch *Reiter* und *Sommer* angefertigt.¹⁹⁴⁻¹⁹⁶ In den Experimenten erfolgte die Kristallisation von PEO in dünnen Filmen in einer dendritischen Struktur. Dies wurde durch eine diffusionslimitierte Aggregation beschrieben. Der Ausgangspunkt für die Kristallisation ist eine heterogene Entnetzung des PEO-Films, nachdem er geschmolzen und anschließend auf eine Temperatur unterhalb der Schmelztemperatur abgekühlt wurde. Die PEO-Filme wurden durch Spin-Coating einer PEO-Lösung auf einem Siliziumsubstrat präpariert. Die Substrate sind dabei hydrophil und polare Gruppen an der Oberfläche, wie z.B. Hydroxylgruppen im Falle von Silizium, ermöglichen eine starke Adsorption der PEO-Ketten an der Substratoberfläche. Das heterogene Entnetzen des PEO-Films ist auf ein autophobes Verhalten zurückzuführen. Die PEO-Moleküle an der Substratoberfläche weisen eine andere Konformation auf als die Polymermoleküle, welche nicht in Kontakt mit der Oberfläche sind. Um die Grenzflächenenergie zu minimieren, kommt es zu Bildung von Polymertropfen auf der Oberfläche. Die entstehenden Löcher zwischen den PEO-Bereichen sind allerdings nicht frei von Polymer, sondern es liegt ein ultradünner Film aus amorphem PEO vor. Die Schichtdicke dieses Films wurde auf ~ 3 nm bis 6 nm bestimmt.^{195,197,198} *Reiter* und *Sommer* bemerkten ebenfalls an, dass die Entnetzung auch ohne vorheriges Schmelzen bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunkten stattfindet. In den Experimenten wurde beobachtet, dass die Kristallisation an den Rändern der Tropfen beginnt, wenn sie beispielsweise mechanisch durch den Kontakt mit einer AFM Spitze initiiert wird. PEO kristallisiert dabei in einer dendritischen Morphologie. Das Wachstum setzt sich innerhalb des

Tropfens und, wie durch *Braun* und *Meyer* gezeigt, auch innerhalb des umgebenen, ultradünnen PEO-Films fort.^{195,199} Trifft die Kristallisationsfront auf einen Tropfen, so startet auch hier die Umwandlung. Das Kristallwachstum entsteht durch Anlagerung der PEO-Ketten an den Keim. Dazu desorbiert das Polymermolekül von der Oberfläche des Substrats und nimmt eine gestreckte Konformation ein, welche einen reduzierten Flächenbedarf besitzt. In der Nähe der Wachstumsfront entsteht dadurch ein freier Bereich an der Oberfläche, der an Polymer verarmt ist. Damit es zu einer weiteren Anlagerung kommt, müssen andere Polymermoleküle durch diese Schwundzone diffundieren. Der gesamte Prozess ist in Abbildung 3-1 schematisch dargestellt. Die Breite der Schwundzone bleibt während der gesamten Kristallisation konstant und konnte durch AFM nachgewiesen werden.¹⁹³

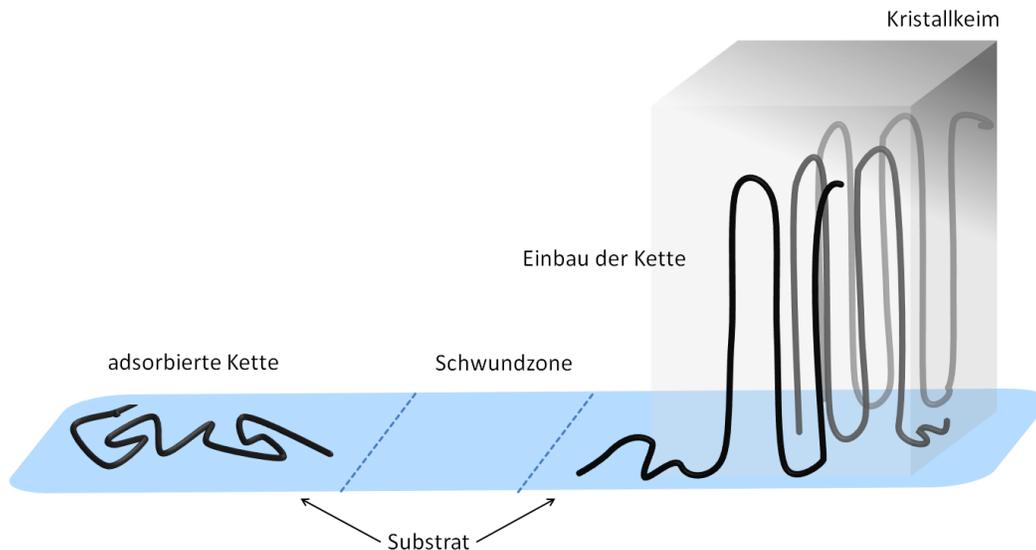


Abbildung 3-1 Das Wachstum eines Polymerkristalls in einem dünnen Film auf einem festen. Die adsorbierte Polymerkette diffundiert durch die Schwundzone und wird daraufhin in den Keim eingebaut. Dies setzt die Desorption von der Oberfläche und eine Veränderung der Konformation für den Einbau voraus.

Die Polymermoleküle werden sich bevorzugt an den Teil des Keims anlagern, der auf dem kürzesten Weg durch die Schwundzone erreicht werden kann. Dies hat zur Folge, dass bereits vorhandene kristalline Bereiche besser wachsen und sich makroskopisch ein dendritischer Finger bildet. Dabei ist die Bewegung nur von den Diffusionseigenschaften des Polymermoleküls abhängig. Die Wachstumsgeschwindigkeit des Keims ist dabei wesentlich langsamer als die thermische Diffusion, sodass deren Einfluss auf den Anlagerungsprozess ausgeschlossen werden kann.²⁰⁰ Das Wachstum eines dendritischen Fingers wurde von *Mullins* und *Sekerka* beschrieben.²⁰¹ Sie definieren ein Diffusionsfeld, das durch einen Konzentrationsgradienten in

der amorphen Phase entsteht. Dieses Feld wird durch eine wachsende Auswölbung an der Oberfläche einer kristallinen Phase abgelenkt und konzentriert sich dann auf dessen Spitze.

Die Arbeiten von Lotz und Mitarbeitern zeigen, dass PEO in dünnen Filmen ebenso in kompakten und facettierten Morphologien vorliegen kann, wenn die Unterkühlung des Films und die Molmasse des Polymers genau kontrolliert werden.²⁰² Die Breite der Schwundzone d ist nach Reiter und Sommer definiert als

$$d = \sqrt{f D_s \tau_a} \quad (3-1)$$

wobei D_s der Diffusionskoeffizient des Polymers ist, f ein Faktor für die Wahrscheinlichkeit einer Anlagerung einer Polymerkette an den Keim ausdrückt und τ_a die durchschnittlich benötigte Zeit für eine Anlagerung ist.

Die Kristallisationsgeschwindigkeit v lässt sich ausdrücken als

$$v = \sqrt{\frac{D_s}{f \tau_a}} \quad (3-2)$$

Für die Breite d ist somit ein auch ein Ausdruck für die Diffusionslänge λ gegeben

$$d \sim \frac{D_s}{v} \quad \lambda \sim \frac{D_s}{v} \quad (3-3)$$

Bei hoher Unterkühlung ist D_s klein und v groß. Die Diffusion ist auf einen kleinen, lokalen Bereich in Nähe des wachsenden Keims beschränkt. Das Wachstum verläuft rasch. Im Gegensatz dazu ist D_s bei geringer Unterkühlung groß, sodass das Wachstum langsam verläuft. Die Polymermoleküle können folglich aus einem weit größeren Bereich zur Wachstumsfront diffundieren und verfügen über genug Zeit um eine Vororientierung einzunehmen, die den Einbau in den wachsenden Kristall erleichtert. Des Weiteren ist eine Diffusion an der Kristalloberfläche möglich ohne, dass es direkt zu einem Einbau kommt. Dementsprechend ändert sich die favorisierte Wachstumsrichtung in der Kristallebene und statt fraktalen Strukturen werden kompakte Strukturen gebildet. Der Einfluss der Diffusionskontrolle lässt nach und das Wachstum wird von der Kristallstruktur bestimmt, welche die geringste Grenzflächenenergie aufweist. Die Abhängigkeit von D_s von der Molmasse eines Polymers ist empirisch über ein Skalierungsgesetz definiert.²⁰²

$$D_s = M_n^{-1,5} \quad (3-4)$$

Der Diffusionskoeffizient wird kleiner je höher die Molmasse ist. Folglich wird die Diffusionslänge ebenfalls abnehmen und ein anisotropes Wachstum bevorzugt.

3.2 Experimenteller Teil

PEO unterschiedlicher Molmasse mit terminalen OH-Gruppen wurden von verschiedenen Anbietern bezogen und ohne weitere Behandlung für die Messungen verwendet ($M_n = 2.000$ g/mol, PDI = 1,12 (Sigma Aldrich), $M_n = 6.000$ g/mol, PDI = 1,06 (Merck Schuchardt), $M_n = 106.500$ g/mol; PDI = 1,06; $M_n = 909.500$ g/mol PDI = 1,11 (Polymer Laboratories)). Die Bezeichnung der Proben im Folgenden ist PEO-2k, PEO-6k, PEO-106k und PEO-909k. Als Salze wurden Kaliumcarbonat K_2CO_3 (p.a.) und Magnesiumsulfat $MgSO_4$ (p.a.) der Firma Sigma Aldrich verwendet. Es wurden Salzlösungen verschiedener Konzentration (0,4 – 4,0 M) in Maßkolben präpariert und anschließend mehrmals filtriert. Die Löslichkeit des $MgSO_4$ beträgt 300 g/L ($\approx 2,5$ M) bei 20°C, sodass keine 4,0 M Lösung hergestellt werden konnte. Die Leitfähigkeit der Salzlösungen wurde bevor und nach der Filtration gemessen um zu bestimmen, ob die Konzentration durch das Filtrieren beeinflusst wurde. Allerdings konnte keine Änderung beobachtet werden.

Langmuir-Isothermen wurden mit einem KSV 2000 Langmuir Trogsystem (KSV, Helsinki) aufgenommen mit einer maximalen Trogfläche von 76.050 mm² und zwei symmetrisch bewegbaren Barrieren. Für die BAM Aufnahmen wurde eine Riegler & Koch (R&K) Filmwaage mit einer maximalen Fläche von 14.800 mm² und einer beweglichen Barriere eingesetzt. Der Oberflächendruck wurde mittels der Wilhelmy-Plättchen-Methode bestimmt und die Temperaturkontrolle erfolgte für beide Filmwaagen durch einen angeschlossenen Thermostat mit beheizbarem Wasserbad. Entionisiertes Reinstwasser (TKA GenPure Labor&Reinstwassertechnik Christian Wiesenack, Jena) mit einer Leitfähigkeit von < 0.056 μ S/cm wurde als Subphase und für die Herstellung der Salzlösungen verwendet. Die Reinheit der Oberfläche wurde vor jedem Experiment durch Messung des Oberflächendrucks bei maximaler Kompression für die wässrige Subphase und die Subphase der wässrigen Salzlösung ($\pi < 0,15$ und 0,4 mN/m) überprüft. Das Wilhemy-Plättchen wurde vor jeder Messung ausgeglüht, um Verunreinigungen zu entfernen. Für die (R&K) Filmwaage wurde Filterpapier verwendet. Es wurden PEO Lösungen in Chlorform (HPLC grade, Carl Roth GmbH &Co. KG) mit Konzentration von 1,0 g/L hergestellt und mittels einer digitalen Mikroliterspritze (Hamilton 700 Series) gleichmäßig auf die Oberfläche der verwendeten Subphase gespreitet.

Die Messung der Langmuir-Isothermen wurde nach einer Wartezeit von 20 min gestartet, um eine vollständige Verdampfung des Chloroforms und eine gleichmäßige Verteilung des Polymers

auf der Wasseroberfläche zu gewährleisten. Die Kompressionsrate wurde, wenn nicht anders vermerkt, für jedes Experiment konstant bei $15 \text{ cm}^2/\text{min}$ belassen. Die Haltezeit zwischen Kompression und Expansion in einer HystereseMessung betrug jeweils 30 min.

Um die Subphasenoberfläche zu untersuchen, wurde ein NFT Mini BAM (Nanofilm Technologies, Valley View) Brewster Winkel Mikroskop verwendet. Die Auflösung betrug $\sim 20 \text{ }\mu\text{m}$ bei einem $4,8 \cdot 6,4 \text{ mm}^2$ Bildausschnitt. Laserdiode erzeugte Licht mit einer Wellenlänge von 688 nm. Das Instrument war mit der (R&K) Filmwaage kombiniert. Die Aufnahme der Bilder erfolgte mit der Software DTAcquire.

3.3 Ergebnisse und Diskussion

3.3.1 Trübungsexperimente mit PEO in wässrigen K_2CO_3 Lösungen

Um die Löslichkeit von PEO in Wasser zu verringern, wird ein kosmotropes Salz in die wässrige Lösung dazugegeben. Bei genügend hoher Konzentration an Salze, sollte sich das Polymer bei einer Temperatur von 20°C nicht mehr lösen, welche für die Langmuir-Experimente verwendet wurde. In Abbildung 3-2 ist ein Foto eines einfachen Trübungsexperiments zu sehen, das im Voraus zu den Messungen auf der Filmwaagen durchgeführt wurde. Die Konzentration des PEOs in der wässrigen Lösung betrug 20 g/L und die K_2CO_3 Konzentration betrug 1 M . Es trat eine deutliche Trübung für die PEO ab einer Molmasse von 2.000 g/mol auf. Die Konzentration des Salzes ist also hoch genug, um eine Phasenseparation bei der verwendeten Temperatur der Subphase von 20°C zu bewirken. Der kosmotrope Effekt des CO_3^{2-} -Ions kann darauf zurückgeführt werden, dass durch eine Änderung der Rotationskonformation die unpolaren Anteile im PEO-Molekül ansteigen und es daher schlechter löslich wird.¹⁸⁰

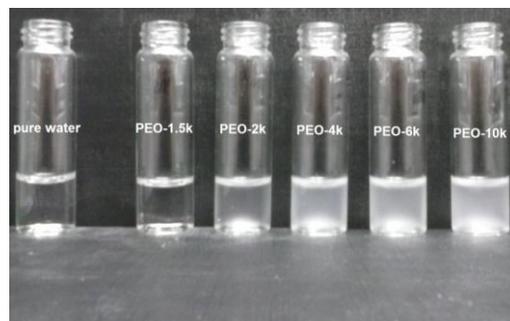


Abbildung 3-2 Trübungsexperiment mit wässrigen Lösungen von PEO und K_2CO_3 . Die Molmasse der untersuchten PEO-Proben betrug $M_n = 1.500 \text{ g/mol}$ (PEO-1.5k), $M_n = 2.000 \text{ g/mol}$ (PEO-2k), $M_n = 4.000 \text{ g/mol}$ (PEO-4k), $M_n = 6.000 \text{ g/mol}$ (PEO-6k), $M_n = 10.000 \text{ g/mol}$ (PEO-10k). Die Konzentration in der wässrigen Lösung betrug für die PEO 20 g/L und für das K_2CO_3 1 M .

3.3.2 Langmuir Isothermen von PEO mit wässrigen Lösungen von K_2CO_3 und $MgSO_4$ als Subphase

Das Verhalten von PEO auf einer wässrigen Subphase verändert sich merklich wenn ein Salz in der Subphase gelöst ist. In Abbildung 3-3 sind die Langmuir Isothermen von PEO unterschiedlicher Molmasse ($M_n = 2.000$ g/mol (PEO-2k); 6.000 g/mol (PEO-6k); 106.000 g/mol (PEO-106k)) zu sehen, die auf einer reinen wässrigen Subphase und einer wässrigen 2 M K_2CO_3 Lösung gemessen wurden.

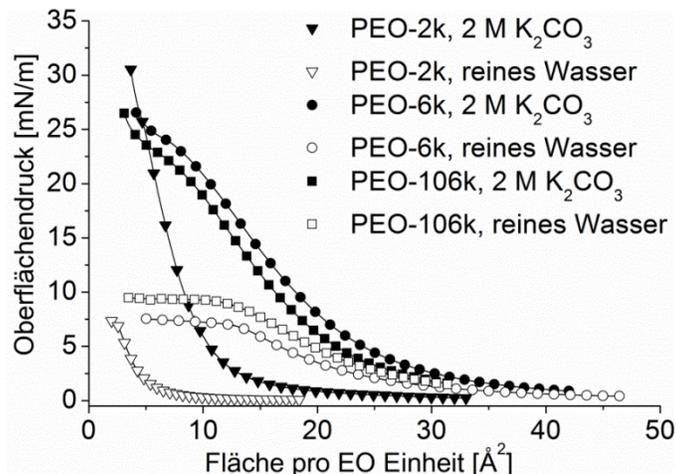


Abbildung 3-3 Langmuir-Isothermen von PEO unterschiedlicher Molmasse auf einer wässrigen Subphase (offene Symbole) und auf einer wässrigen 2 M K_2CO_3 Subphase (geschlossene Symbole)

Das amphiphile PEO zeigt auf der wässrigen Subphase das charakteristische Verhalten des expandierten Typs bei großen Flächen pro Wiederholungseinheit und niedrigem Oberflächendruck. In diesem Zustand liegen die PEO-Ketten in einer „pancake“-Struktur mit maximalem Kontakt auf der Wasseroberfläche adsorbiert vor. Mit zunehmender Kompression kommt es zu einem Anstieg des Oberflächendrucks auf einen Wert von $\sim 7,5$ bis 10 mN/m, der für den Rest der Kompression konstant bleibt. Die Oberflächenkonzentration des PEO ist an diesem Punkt so groß, dass die Polymermoleküle beginnen in die wässrige Subphase einzutauchen. Das durchgehende Pseudoplateau resultiert aus dem Kollaps des Langmuir-Films, bei dem es zu einem kontinuierlichen Lösevorgang der PEO-Moleküle in die wässrige Subphase bei fortschreitender Kompression kommt. PEO bildet einen stabilen Langmuir-Film, wenn die Molmasse des Polymers > 1.000 g/mol ist.¹³¹ Die Lage des Pseudoplateaus ist ebenfalls von der Molmasse abhängig. Dabei werden höhere Oberflächendrücke für höhere Molmassen erreicht. Die Löslichkeit des PEO mit $M_n = 2.000$ g/mol in Wasser ist jedoch noch so hoch, dass ein großer Anteil der Polymermoleküle bereits nach dem Spreiten in der wässrigen Subphase gelöst

wird. Daher ist, im Gegensatz zu den PEO höherer Molmasse, erst bei sehr kleinen Flächen pro EO Einheit ein Anstieg des Oberflächendrucks zu beobachten. Ist die Subphase eine wässrige K_2CO_3 Lösung, so kommt es zu einem klaren Aussalzeffekt. Es befinden sich mehr PEO-2k-Moleküle auf der Oberfläche der Subphase. Der Oberflächendruck steigt somit bei größeren Flächen pro EO Einheit an. Der Langmuir-Film ist zudem stabil, da ein Oberflächendruck > 20 mN/m erreicht wird. Die Langmuir-Isothermen für die PEO mit einer höheren Molmasse zeigen zu Beginn bei niedriger Oberflächenkonzentration noch das Verhalten eines expandierten Typs. Anstelle des Pseudoplateaus kommt es auf der wässrigen K_2CO_3 Subphase mit fortschreitender Kompression jedoch zu einem steilen Anstieg des Oberflächendrucks bis ein Plateaubereich bei ~ 22 mN/m erreicht wird. Der erste Anstieg im Oberflächendruck tritt für PEO-6k und PEO-106k sowohl auf der wässrigen Subphase als auch auf der wässrigen 2 M K_2CO_3 Subphase bei einer vergleichbaren Fläche pro EO-Einheit auf. Die Polymere Moleküle sollten auf beiden Subphasen demzufolge anfänglich eine ähnliche Konformation einnehmen. Während die PEO-Moleküle auf der wässrigen Subphase sich bereits bei einem Oberflächendruck von $\pi \leq 10$ mN/m in der wässrigen Subphase lösen, bewirkt die Zugabe des Salzes eine Stabilisierung des Langmuir-Films von PEO-6k und von PEO-106k bis zu einem Oberflächendruck von $\pi > 25$ mN/m. Dies zeigt, dass sich die Thermodynamik der Wechselwirkungen zwischen PEO und der Subphase deutlich verändert hat. Das Plateau bei $\pi = 22-23$ mN/m könnte ein Phasenübergang sein. Die PEO-Ketten desorbieren teilweise von der Subphasenoberfläche und nehmen eine gestreckte Konformation ein, wenn der Langmuir-Film weiter komprimiert wird. Wird zu einem anderen Salz in der Subphase gewechselt, das nach der Hofmeister Serie eine schlechtere Ionenkombination für das Aussalzen hat, lässt sich ebenfalls ein Einfluss auf das Verhalten des PEO auf der Oberfläche der wässrigen Subphase. Abbildung 3-4 zeigt die Langmuir-Isothermen des PEO-6k auf wässrigen Subphasen mit verschiedener K_2CO_3 Konzentration (0,4 M; 2 M; 4 M) und $MgSO_4$ Konzentration (0,4 M; 1 M; 2 M) im Vergleich zu einer rein wässrigen Subphase. In der Literatur ist der Einfluss von $MgSO_4$ in einer wässrigen Subphase auf einen PEO-Oberflächenfilm durch *Henderson et al.* dokumentiert.²⁰³ Es wurde beobachtet, dass mit zunehmender $MgSO_4$ Konzentration in der wässrigen Subphase die Konzentration des PEOs auf der Subphasenoberfläche ebenfalls zunahm. Die durch Neutronenreflektion ermittelte Schichtdicke des PEO-Films nahm im gleichen Maße allerdings ab. Dies wurde dadurch erklärt, dass die Streckung der PEO Ketten in die Subphase vermindert wird. Grundsätzlich muss eine höhere Salzkonzentration vorliegen, damit die Eigenschaften des

Oberflächenfilms verändert werden.^{180,204} Des Weiteren konnte auch eine kollabierte Konformation der Polymerketten in PEG-Filmen auf Goldsubstraten beobachtet werden, wenn diese von einer NaCl-Lösung umgeben war.²⁰⁵

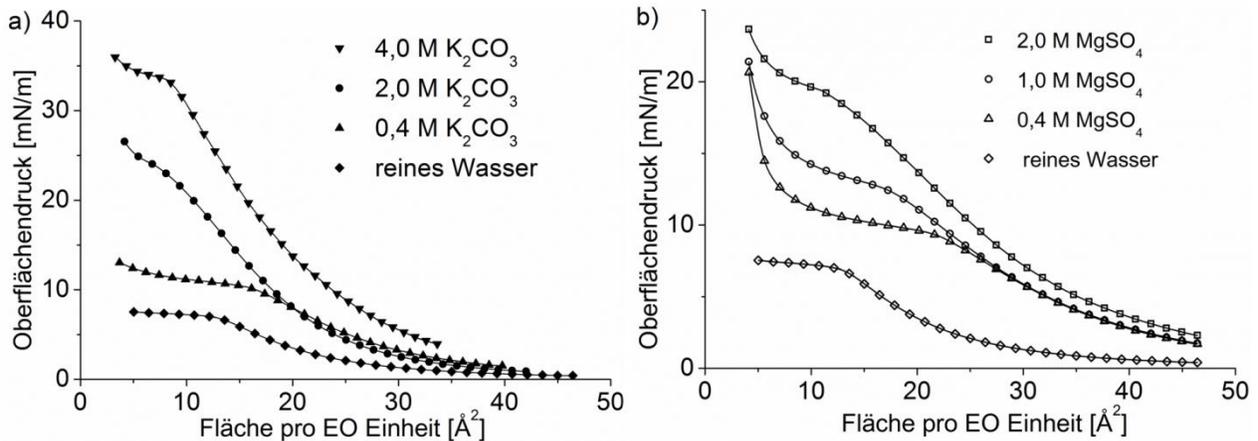


Abbildung 3-4 Langmuir-Isothermen von PEO $M_n = 6000$ g/mol auf a) einer wässriger Subphase sowie einer wässriger K_2CO_3 Subphase verschiedener Konzentration und auf b) einer wässriger Subphase sowie einer wässrigen $MgSO_4$ Subphase verschiedener Konzentration

Die vorliegenden Langmuir-Isothermen, welche auf einer wässrigen $MgSO_4$ Subphase aufgenommen wurden, bestätigen, dass die Konzentration von PEO an der Oberfläche der Subphase erhöht ist. Weiterhin nimmt die Stabilität des Langmuir-Films zu je höher die Konzentration des Salzes ist, da sich das Plateau mit steigender Konzentration zu einem höheren Oberflächenpressure verschiebt. Die Wechselwirkungen zwischen dem PEO und der Subphasenoberfläche, die aus einer lokalen Ordnung der Wassermoleküle resultiert,²⁰⁶ werden also stärker. Ebenso müssen aber auch die Wechselwirkungen zwischen PEO und dem Salz berücksichtigt werden, da PEO Komplexe mit Salzen wie $LiSO_4$, NaI , $NaSCN$ oder $KSCN$ bilden kann.^{135,207,208} Der Oberflächenpressure des Plateaus, der auf einer wässrigen K_2CO_3 Subphase erreicht wird, ist höher als der Wert für eine wässrige $MgSO_4$ Subphase der gleichen Konzentration. Dies lässt sich auf den stärkeren kosmotropen Effekt von K_2CO_3 im Vergleich zum $MgSO_4$ zurückführen. Zwischen dem Oberflächenpressure zu Beginn des Plateaus, dem Gleichgewichtsoberflächenpressure π_{eq} , und der Kationenkonzentration der wässrigen Subphase besteht ein empirischer Zusammenhang in Form eines Quadratwurzelgesetzes:

$$\pi_{eq} = \pi_{eq,0} + a\sqrt{c} \quad (3-5)$$

Diese Abhängigkeit ist für die experimentell bestimmten Daten in Abbildung 3-5 dargestellt und zum Vergleich sind Literaturdaten für ein PEO-PPO-PEO-Triblockcopolymer (Pluronic® F68) aufgeführt, dessen π_{eq} auf einer wässrigen Li_2SO_4 Subphase bestimmt wurde.¹³⁵

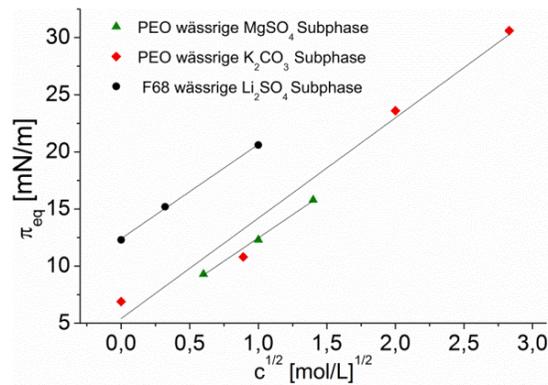


Abbildung 3-5 Gleichgewichtsoberflächendruck π_{eq} in Abhängigkeit von der Quadratwurzel der molaren Kationenkonzentration $c^{1/2}$ in der wässrigen Subphase. Literaturwerte für das Pluronic F68 (●) werden mit den experimentell bestimmten Werten für das untersuchte PEO-6k ($M_n = 6000$ g/mol) auf einer wässrigen Subphase mit unterschiedlicher Konzentration von K_2CO_3 (◆) und MgSO_4 (▲) verglichen. Die Geraden dienen zur Orientierung.

Der Verlauf der experimentellen π_{eq} Werte mit steigender Konzentration ist vergleichbar mit den Literaturwerten. Dies könnte auf eine Komplexbildung aus PEO/Kation an der Subphasenoberfläche hindeuten. Um weitere Informationen über die Stabilität des Langmuir-Films zu erhalten wurden mehrere Kompressions-Expansions-Zyklen aufgenommen. In Abbildung 3-6 a) und b) sind diese Langmuir-Isothermen für das PEO-6k auf einer wässrigen 2 M K_2CO_3 Subphase sowie auf einer wässrigen 4 M K_2CO_3 Subphase entsprechend zu sehen.

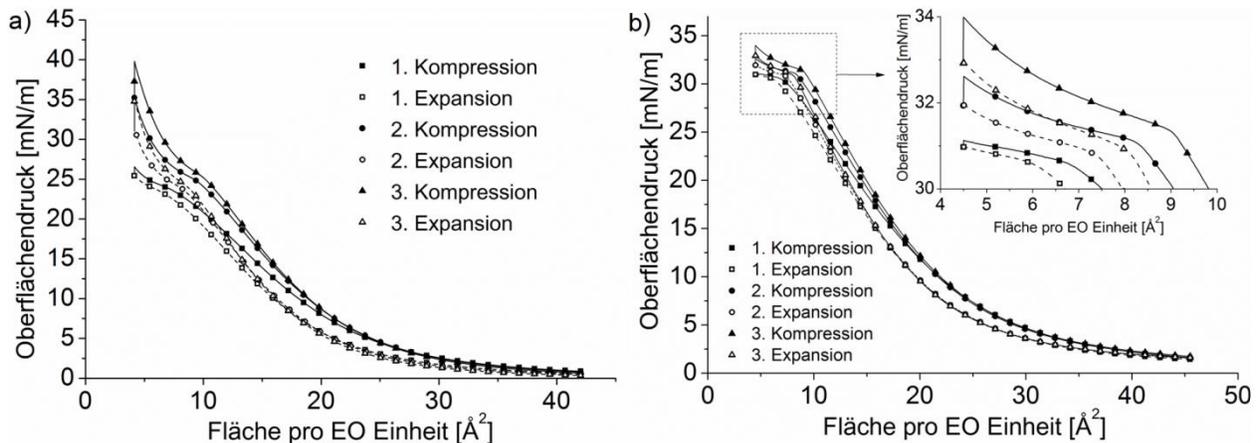


Abbildung 3-6 Die Langmuir-Isotherme von PEO $M_n = 6000$ g/mol auf a) einer wässrigen 2 M K_2CO_3 Subphase und b) auf einer wässrigen 4 M K_2CO_3 Subphase. Es werden drei Kompressions-Expansions Zyklen des Langmuir-Films gezeigt.

Unabhängig von der Konzentration ist in allen Expansionsisothermen eine Hysterese vorhanden und neben einem Absinken des Oberflächendrucks ist ebenfalls eine Verschiebung zu kleineren Flächen pro EO Einheit zu beobachten. In den Kompressionszyklen verschiebt sich die Lage des

Pseudoplateaus zu einer größeren Fläche pro Wiederholungseinheit und zu geringfügig höheren Oberflächendrücken, wobei das Maximum für beide Konzentrationen jeweils in der dritten Kompression erreicht wird. Die Expansionsisothermen überlappen ab einem Oberflächendruck von ~ 10 mN/m für die wässrige 2 M K_2CO_3 Subphase und ab einem Oberflächendruck von ~ 15 mN/m für die wässrige 4 M K_2CO_3 Subphase. Ähnliches gilt auch für die Kompressionsisothermen. Bei sehr großen Flächen pro EO Einheit laufen alle Kompressions- und Expansionsisothermen in einem Punkt zusammen. Die Verschiebung des Plateaus deutet entweder auf einen Verlust an Polymer oder auf einen Reorganisationsprozess hin. Die Konzentration des Salzes in der wässrigen Subphase ist allerdings so groß, dass ein Auflösen des PEO in der Subphase ausgeschlossen werden kann. Die Bildung von Multischichten im Plateau wäre möglich. Diese Multischichten würden sich dann bei der Expansion nicht vollständig auflösen und dadurch PEO-Moleküle nicht auf die Oberfläche der Salzlösung zurückkehren. Langmuir-Filme von Amphiphilen geringer Molmasse, wie Fettsäuren, zeigen diesen Multischichtkollaps.²⁰⁹⁻²¹¹ Dabei geht der Langmuir-Film in eine dreidimensionale, „gebuckelte“ Struktur über. Für PIB-Amphiphile wurde die Existenz von Aggregaten im Mikrometerbereich vorgeschlagen, welche bei der Kompression gebildet werden und die für die Hysterese in den entsprechenden Expansionsisothermen verantwortlich sind.¹⁴⁶ Weiterhin könnten die PEO-Moleküle im Langmuir-Film mit wiederholter Kompression eine Konformation einnehmen, welche mehr Kontakt mit der Subphasenoberfläche hat und so einen Anstieg des Oberflächendrucks bei einer größeren Fläche pro EO Einheit verursacht.

3.3.3 Bildgebende Verfahren

3.3.3.1 Brewster-Winkel-Mikroskopie

Die Domänenbildungen in einem Langmuir-Film des PEO-6k konnte mit Hilfe von BAM direkt auf einer wässrigen 4 M K_2CO_3 Subphase beobachtet werden. In Abbildung 3-7 sind die BAM Aufnahmen eines Zyklus es aus erster Kompression (Abbildung 3-7 (a) bis (d)), Haltezeit (Abbildung 3-7 (e) bis (h)), Expansion (Abbildung 3-7 (i) bis (l)) und zweiter Kompression (Abbildung 3-7 (m) bis (p)) zu sehen.

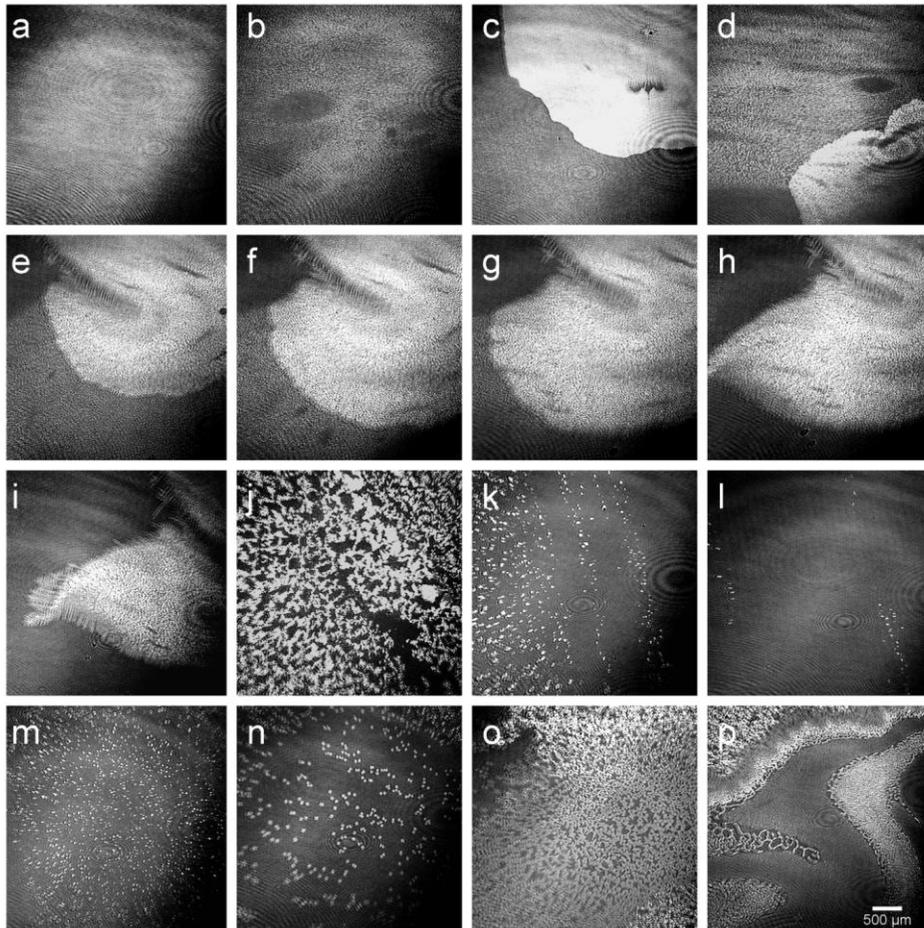


Abbildung 3-7 BAM Aufnahmen des Langmuir-Films von PEO $M_n = 6.000$ g/mol auf der Oberfläche einer wässrigen 4 M K_2CO_3 Subphase.

Erste Reihe: 1. Kompression (a) 30,7 mN/m, (b) und (c) 32,2 mN/m, und (d) 33,0 mN/m.

Zweite Reihe: Haltezeit bei konstanter Fläche (e) 13 min, (f) 15 min, (g) 18 min und (h) 27 min, jeweils bei 33,0 mN/m.

Dritte Reihe: 1. Expansion (i) 32,9 mN/m, (j) 25,8 mN/m, (k) 21,9 mN/m, (l) 21,7 mN/m [Expansion bis zur maximalen Trogfläche]

Vierte Reihe: 2. Kompression: (m) 27,8 0 mN/m, (n) 31,5 mN/m (o) 32,4 mN/m (p) 35,5 mN/m.

Im Laufe der Kompression wird ein zusammenhängender Oberflächenfilm mit einer Mikrodomänenstruktur gebildet Diese Mikrodomänen sind als dunklere Flecken innerhalb einer

hellen Matrix zu erkennen (Abbildung 3-7 (a) bis (b)). In diesem Film entstehen weiterhin hellere Domänen, die eine seitliche Ausdehnung von über 1 μm besitzen (Abbildung 3-7 (c) bis (d)). Während der Haltezeit bei konstanter Fläche wachsen diese Domänen weiter und der umgebene Film verschwindet (Abbildung 3-7 (e) bis (h)). An den Rändern dieser Domänen lassen sich verästelte Fortsätze erkennen, welche einer dendritischen Struktur ähneln. Diese Struktur ähnelt der fingerartigen Struktur von kristallinem PEO, wenn es in dünnen Filmen auf festen Substraten wie hydrophilem Silizium vorliegt.²⁰² Die Bildung dieser kompakten Domänen ist reversibel und durch die Expansion relaxiert der Film in einen expandierten Zustand und die Strukturen lösen sich fast vollständig auf (Abbildung 3-7 (i) bis (l)). Bei maximaler Fläche sind nur noch vereinzelte, punktförmige Domänen vorhanden. In der zweiten Kompression wurde unterhalb des Plateaus bereits eine Vielzahl von punktförmigen Domänen sichtbar (Abbildung 3-7 (m)). Wahrscheinlich wurden durch die Kompression noch bestehende Domänen zusammengeschoben, welche nach dem Ende der Expansion noch vorhanden waren. Nach dem Plateau (Abbildung 3-7 (n)) sind kleine, eckige Domänen zu sehen, die auf ein Wachstum der bereits vorhandenen Strukturen hindeuten. Diese vereinigen sich schließlich zu einem nahezu geschlossenen Film (Abbildung 3-7 (o) und (p)), dessen Struktur jedoch inhomogen ist, wie durch die deutlichen Unterschiede in der Helligkeit der Domänen erkennbar wird.

Bei der helleren Matrix, die in der ersten Kompression auftrat, könnte es sich um einen [PEO-K⁺]-Komplex handeln. Die Eigenschaft des PEO zur Bildung von Komplexen wurde bereits erwähnt.^{207,208} Hierbei ist das Kation von einer PEO Matrix eingeschlossen und die Anionen befinden sich zwischen den Ketten. Dieser Komplex entsteht auf der Oberfläche der salzhaltigen wässrigen Subphase allerdings nur in Präsenz des PEO-Films, da bei BAM-Untersuchungen der Kompression einer wässrigen 4 M K₂CO₃ Subphase ohne Polymer keine Domänenbildung beobachtet wurde. Darüber hinaus konnte durch Summenfrequenzspektroskopie (SFVS) und MD-Simulationen gezeigt werden, dass CO₃⁻²-Ionen in wässrigen Salzlösungen von der Schicht nahe der Wasser/Luft Grenzfläche ausgeschossen sind.²¹² Dabei wurden Salzlösungen mit ähnlicher Konzentration, wie sie in er eigenen Arbeit verwendet werden, untersucht. Das SFVS Signal wird durch eine Orientierung des Dipolmoment eines Moleküls bestimmt und eine Ausrichtung senkrecht zur Oberfläche der Lösung bewirkt eine Signalverstärkung. Anhand der ausgeprägten OH-Streckschwingung wurde eine Orientierung der Wassermoleküle durch die kosmotropen Carbonationen in einem Abstand von $\sim 15 \text{ \AA}$ zur Oberfläche der Lösung festgestellt. Daher sollten die K⁺ Ionen ebenfalls in dieser

Tiefe vorliegen. Die Bildung des Komplexes sollte erschwert sein, wenn die Schicht nahe der Grenzfläche an Ionen verarmt ist. *Radhakrishnan* et al. untersuchten die Kristallisation von K_2CO_3 /PEO-Mischungen auf Glassubstraten.²¹³ Dabei wurde eine Zwei-Phasen-Morphologie beobachtet, in der eine anorganische Phase von einer PEO-Matrix umgeben war. Diese hatte Einfluss auf die Kristallmorphologie des Salzes. So lagen neben PEO-Sphärolithen auch nadelförmige Kristalle des K_2CO_3 vor. In diesen Sphärolithen konnten ebenfalls Nadeln gefunden werden. Diese Beschreibungen passen jedoch nicht zu den Strukturen, welche mit Hilfe der BAM beobachtet wurden. Daher ist anzunehmen, dass es sich in den Langmuir-Filmen um reine PEO-Domänen handelt. Die molekulare Zusammensetzung der Domänen lässt sich allerdings nicht mittels BAM bestimmen und spektroskopische Verfahren wie IRRAS oder Streumethoden wie GI-WAXS werden für die Charakterisierung benötigt. Anhand der BAM Bilder könnte die Verschiebung der Isothermen zu größeren Flächen pro EO Einheit durch Höhen- und Dichteunterschiede der zwei gebildeten Phasen (PEO-Matrix und PEO-Domänen) erklärt werden, die während der Kompressions-Expansions-Zyklen entstehen.

Die Bereiche mit unterschiedlicher Helligkeit deuten auf Höhenunterschiede innerhalb des Films hin, da die Intensität des reflektierten Lichts im BAM nach Gleichung (1-22) hauptsächlich von der Dicke des Oberflächenfilms abhängt. Eine Änderung der Höhe kann mit einer Änderung der Dichte des Films verbunden sein. Wenn die Moleküle eine kompaktere Anordnung einnehmen, werden die Polymerketten in eine gestreckte Konformation übergehen, um die attraktiven Wechselwirkungen zwischen ihnen zu erhöhen. Gleichzeitig wird dadurch der Flächenbedarf verringert. Dementsprechend kann das Wachstum der helleren Domänen auf Kosten der umgebenen dunkleren Matrix mit einer Phasenumwandlung erklärt werden, wie es in Abbildung **3-7** (e) bis (h) zu sehen ist. Das Plateau in der Langmuir-Isotherme zeigt diese Phasenumwandlung an. Das PEO desorbiert von der Wasseroberfläche. Die Ketten strecken sich in die Luftphase, sodass es dabei zur Faltung der Ketten kommt. Als Folge ändert sich die Schichtdicke des Films und er wird im BAM sichtbar. Durch die kontinuierliche Kompression ist es wahrscheinlich, dass die Streckung der Ketten weiter zunimmt. Einige PEO-Moleküle werden eine Kettenkonformation annehmen, die dem kristallinen Zustand entspricht, sodass es schließlich zur Keimbildung kommt. Diese kristallinen Bereiche werden weiter wachsen und eine größere Schichtdicke als der umgebende, amorphe PEO-Film haben. An diese Keime werden weiter PEO-Ketten aus der Umgebung eingebaut, sodass der umgebende Film letztendlich verschwindet.

In diesem Zusammenhang ist nun interessant, ob die Änderung der Molmasse des PEO zu unterschiedlichen, kristallinen Morphologien führt. Dies wurde durch Lotz und Mitarbeiter bereits für die Kristallisation von PEO in dünnen Filmen auf festen Substraten beschrieben.²⁰² Im Anhang sind die BAM-Aufnahmen eines Kompressions-Expansions-Zyklus für einen Langmuir-Film des PEO-106k ($M_n = 106.500 \text{ g/mol}$) (Abbildung A-2) und des PEO-909k ($M_n = 909.500 \text{ g/mol}$) (Abbildung A-3) zu sehen. Die Domänenbildung war auch in diesen Langmuir-Filmen reversibel. In Abbildung 3-8 ist eine Übersicht der BAM-Aufnahmen der Langmuir-Filme aller drei PEO-Proben (PEO-6k, PEO-106k und PEO-909k) in verschiedenen Kompressionszuständen zu sehen. Es lassen sich deutlich unterschiedliche Morphologien für die einzelnen PEO-Proben erkennen.

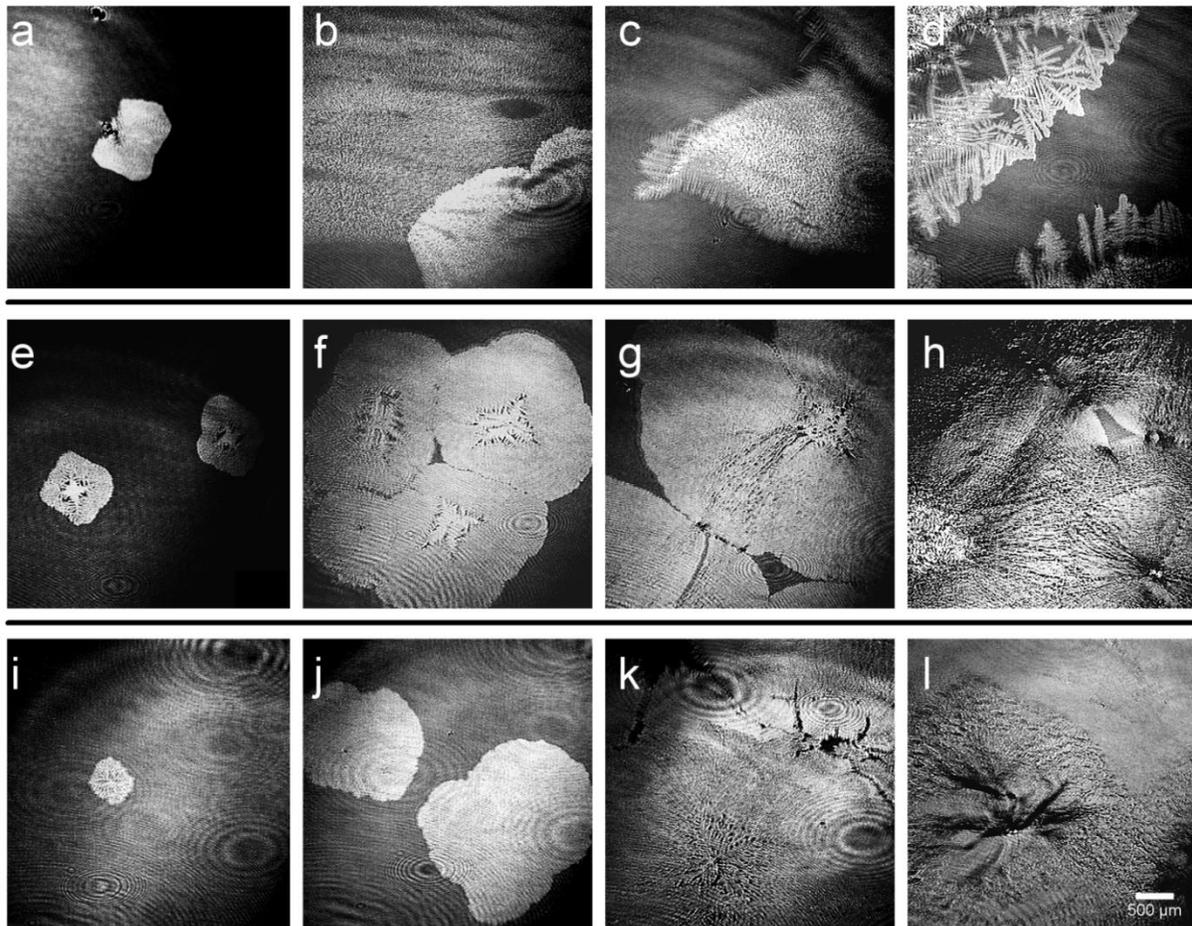


Abbildung 3-8 Übersicht der BAM Aufnahmen der Langmuir-Filme von PEO $M_n = 6.000 \text{ g/mol}$ (a)-d), $M_n = 106.500 \text{ g/mol}$ (e)-h) und $M_n = 909.500 \text{ g/mol}$ (i)-l) auf der Oberfläche einer wässrigen $4 \text{ M K}_2\text{CO}_3$ Subphase.

Von links nach rechts sind die Kompressionszustände vor dem Plateau, während des Plateaus, am Ende des Plateaus und nach einer längeren Haltezeit ($\sim 20 \text{ h}$) bei konstanter Fläche nach Ende der Kompression dargestellt.

Für PEO-6k liegen zunächst kompakte Strukturen vor. Nach dem Plateau verläuft das Wachstum dieser Strukturen während der umgebende PEO-Film verschwindet. Während der Haltezeit

entstehen an den Rändern der Domänen Verästelungen und über eine längere Haltezeit bei konstanter Fläche entwickeln sich dendritische bis fingerartige Strukturen.

Bereits vor dem Start der Kompression konnten im Langmuir-Filmen des PEO-106k einzelne Domänen beobachtet werden. Diese Domänen waren anfänglich rund aber veränderten ihr Erscheinungsbild im Laufe der Kompression. Nachdem eine sternförmige bis dendritische Struktur sich kurz nach dem Start der Kompression bildet, kam es an den Rändern zur Anlagerung von weiterem Polymer, sodass der ursprünglichen Keim im weiteren Verlauf komplett umwachsen wurde (Abbildung 3-8 (e)). Es wurden ebenfalls Domänen beobachtet, die aus mehreren zusammengewachsenen Keimen bestanden (Abbildung 3-8 (f)). Nach dem Plateau war die Oberfläche annähernd komplett von diesen kompakten Domänen bedeckt, in denen teilweise Bruchstellen sichtbar wurden, wenn zwei Domänen in Kontakt miteinander kamen (Abbildung 3-8 (g)). Während der Haltezeit bei konstanter Fläche blieb die Form der Domänen bestehen (Abbildung 3-8 (h)).

Auch im Langmuir-Film des PEO-909k waren vor der Kompression erste Domänen vorhanden ohne, dass ein umgebener Film sichtbar war. Während der Kompression entstanden Domänen mit kompaktem oder facettiertem Aussehen (Abbildung 3-8 (i)), in deren Zentrum noch ein dendritischer Keim erkannt werden konnte, von dem das Wachstum ausging. Mit dem Erreichen des Plateaus kam ein Film zwischen den Domänen zum Vorschein, dessen Helligkeit jedoch sehr gering war (Abbildung 3-8 (j)). Innerhalb des Plateaus kam es zu Bruch- und Kollapserscheinungen innerhalb der Domänen (Abbildung 3-8 (k)). Während der Haltezeit änderte sich die Morphologie nicht. Die Domänen in den Langmuir-Filmen von PEO-106k und PEO-909k zeigen ein ähnliches Wachstumsverhalten, wobei der Wechsel der Morphologie für die PEO-106k deutlicher ausgeprägt war.

Für PEO-Proben als dünne Filme auf festen Substraten wurden u.a. durch *Lotz* und Mitarbeiter unterschiedliche Morphologien in Abhängigkeit von ihrer Molmasse beschrieben. Auf Grundlage ihrer experimentellen Ergebnisse wurde ein Morphologiediagramm für kristallines PEO in dünnen Filmen auf festen Substraten erstellt, das Informationen zum Einfluss der Unterkühlung ΔT und der Molmasse M_n des Polymers auf die auftretende Strukturen gibt.²⁰² Die Präparation der dünnen PEO-Filme erfolgte, indem eine PEO-Lösung auf stark hydrophile Siliziumoberflächen aufgetropft wurde. Nachdem Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Film durch Aufheizen anschließend geschmolzen, danach auf eine definierte Temperatur abgekühlt, bei der die Kristallisation begann. Anschließend wurden die Morphologien mittels

AFM und Elektronenbeugungsexperimenten untersucht. Mit abnehmender Unterkühlung änderte sich die Morphologie der Domänen wie folgt: faserförmig (edge-on Lamellen) → labyrinthisch → dendritisch / fingerartig → kompakt → facettiert. Die Ausprägungen der Strukturen variierten ebenso für die Molmassen. Zum Beispiel verlief die Wachstumsrichtung in den dendritischen Strukturen für die PEO-Proben mit $M_n \leq 7,2$ kg/mol entlang einer anderen Kristallebene als für die PEO-Proben mit $M_n \geq 7,2$ kg/mol. Des Weiteren konnte in den kompakten Strukturen der PEO-Proben mit $M_n \leq 7,2$ kg/mol keine bevorzugte Wachstumsrichtung gefunden werden. Alle PEO-Proben zeigten jedoch eine facettierte Struktur wenn die Unterkühlung ΔT maximal 10 °C betrug. Welche Morphologie wäre für die einzelnen PEO-Proben, die in der Arbeit verwendet werden, zu erwarten, wenn diese als dünner Film auf einem Siliziumsubstrat aufgebracht wären? Alle Langmuir-Experimente wurden bei einer Subphasentemperatur von 20°C durchgeführt und die Gleichgewichtsschmelztemperatur T_m anhand der Daten aus der Literatur abgeschätzt (PEO-6k ~ 63 °C; PEO-106k ~ 68°C; PEO-909k ~ 69°C)²⁰². Die Unterkühlung betrug somit $\Delta T \sim 43^\circ\text{C}$ bis 49°C . Für das PEO-6k sollte daher eine dendritische, für das PEO-106k eine labyrinthische und für das PEO-909k eine fadenförmige Morphologie vorliegen. Selbstverständlich wird das PEO mit der Oberfläche der salzhaltigen, wässrigen Subphase andere Wechselwirkungen besitzen als mit der Oberfläche eines Siliziumsubstrats, sodass ein direkter Vergleich und Rückschluss auf die Morphologie nicht möglich ist. Ein Einfluss der Molmasse der PEO-Proben auf die gebildete Morphologie sollte aber mit Hinblick auf die vorliegenden BAM-Experimente dennoch zu erwarten sein.

Für alle bis jetzt beschriebenen BAM-Experimente wurde anfänglich so viel Lösung gespreitet, bis ein Oberflächendruck von $\sim 28,0$ mN/m erreicht wurde. Daraufhin wurde die Kompression gestartet. Es wurde allerdings beobachtet, dass sich die Morphologie der Domänen verändert, wenn am Anfang der Messung weniger PEO-Lösung gespreitet wurde. Um diesen Effekt systematisch zu überprüfen, wurden zwei BAM-Experimente bei einem anfänglichen Oberflächendruck von 11,0 mN/m sowie von 6,0 mN/m durchgeführt. Es muss angemerkt werden, dass die Konzentration (1 g/L) der verwendeten PEO-Lösung für alle Messungen gleich war und nur mehr Lösung gespreitet wurde, um den entsprechenden Oberflächendruck zu erreichen (2,50 μL für 6,0 mN/m, 5,75 μL für 11 mN/m, 12,75 μL für 27 mN/m). Die Kompressionsgeschwindigkeit betrug für jede Messung 3.000 $\text{\AA}^2/(\text{min}\cdot\text{EO Einheit})$. In Abbildung 3-9 sind die BAM Aufnahmen des Langmuir-Film von PEO-909k zu sehen, der ab einem Oberflächendruck von $\sim 11,0$ mN/m komprimiert wurde.

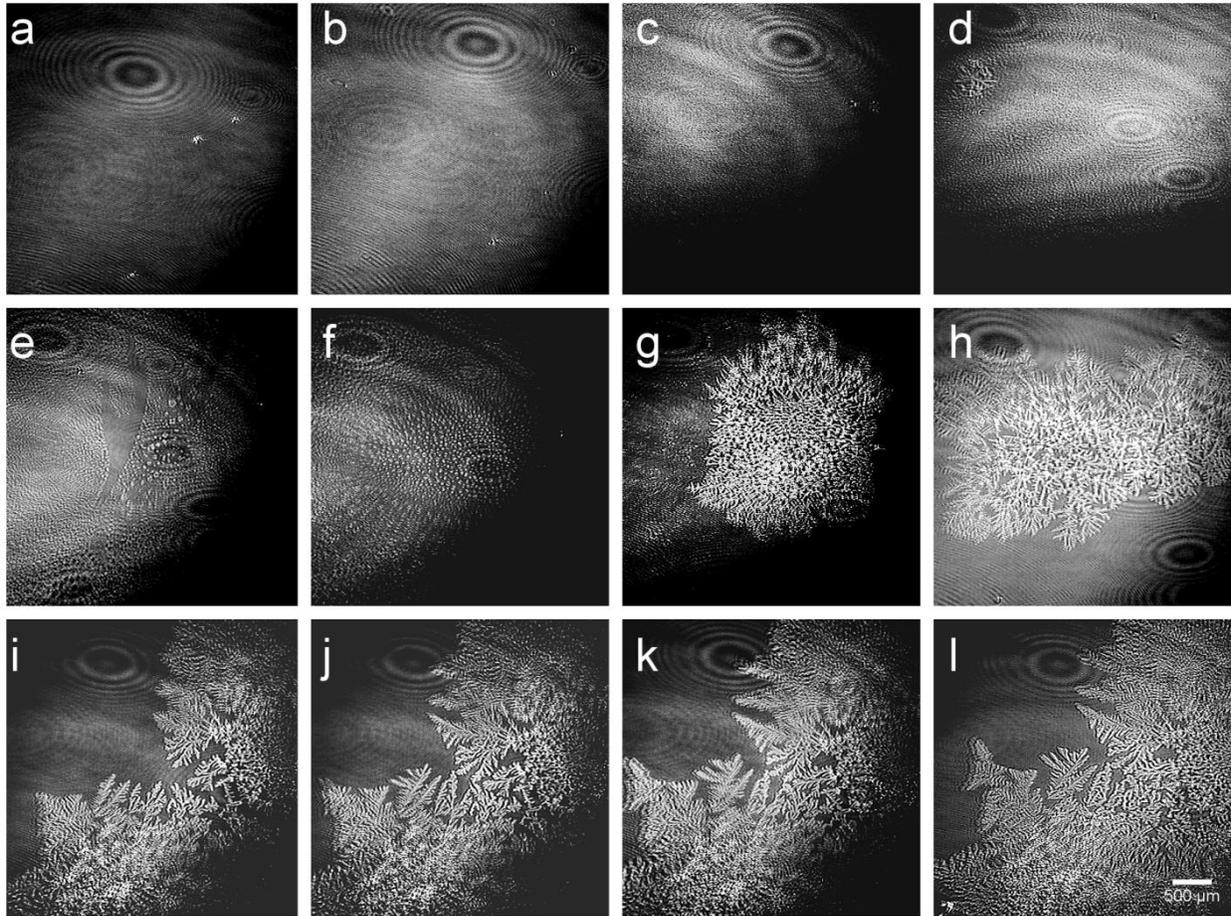


Abbildung 3-9 BAM Aufnahmen des Langmuir-Film von PEO $M_n = 909.500$ g/mol auf der Oberfläche einer wässrigen 4 M K_2CO_3 Subphase. Der Start der Kompression war bei einem Oberflächendruck von $\sim 11,0$ mN/m.

Es sind nur die Kompression und die nachfolgende Haltezeit dargestellt.

Erste Reihe: (a) 11,0 mN/m nach dem Spreiten, (b) 30,4 Start des Plateaus (c) 30,5 mN/m und (d) 30,9 mN/m Ende der Kompression.

Zweite Reihe und dritte Reihe : Haltezeit nach Ende der Kompression (e) 30,4 mN/m 20 min, (f) 50 min, (g) 90 min und (h) 120 min, (i) 150 min, (j) 234 min, (k) über Nacht ~ 14 h und (l) ~ 16 h.

Vor dem Start der Kompression waren keine Domänen vorhanden (Abbildung 3-9 (a) bis (b)). Für den Langmuir-Film der Probe PEO-909k, wurde dies allerdings beobachtet wenn die Kompression ab 27mN/m begann (siehe Anhang Abbildung A-3). Beim Erreichen des Plateaus, wurde ein strukturierter Film auf der Oberfläche sichtbar (Abbildung 3-9 (c)). Neben kleineren punktförmigen Domänen waren in diesem Film einzelne, verzweigte Strukturen mit einem Durchmesser von ~ 300 μm vorhanden (Abbildung 3-9 (d)). Während der Haltezeit veränderte sich der Film jedoch merklich. Die Größe der punktförmigen Domänen nahm zu (Abbildung 3-9 (e) und (f)). Mit zunehmender Haltezeit bildeten sich stark verzweigte Strukturen, die heller und demzufolge ebenfalls höher als der umgebende Film waren (Abbildung 3-9 (g) und (h)). Diese Strukturen dominierten schließlich und am Ende der Messung dominierte eine fingerartige

Struktur. Das Wachstum dieser Strukturen verlief hauptsächlich in einem Zeitraum von ~ 3 h (Abbildung 3-9 (i) und (j)); doch auch nach einer längeren Haltezeit über Nacht, konnte noch eine weitere Ausdehnung der Domänen festgestellt werden (Abbildung 3-9 (k) und (l)). In Abbildung 3-10 sind die BAM-Aufnahmen der zuvor beschriebenen Messung zusammen mit den BAM-Aufnahmen der Experimente aufgeführt, bei denen die Kompression des Films ab einem Oberflächendruck von $27,0$ mN/m bzw. von $6,0$ mN/m gestartet wurde.

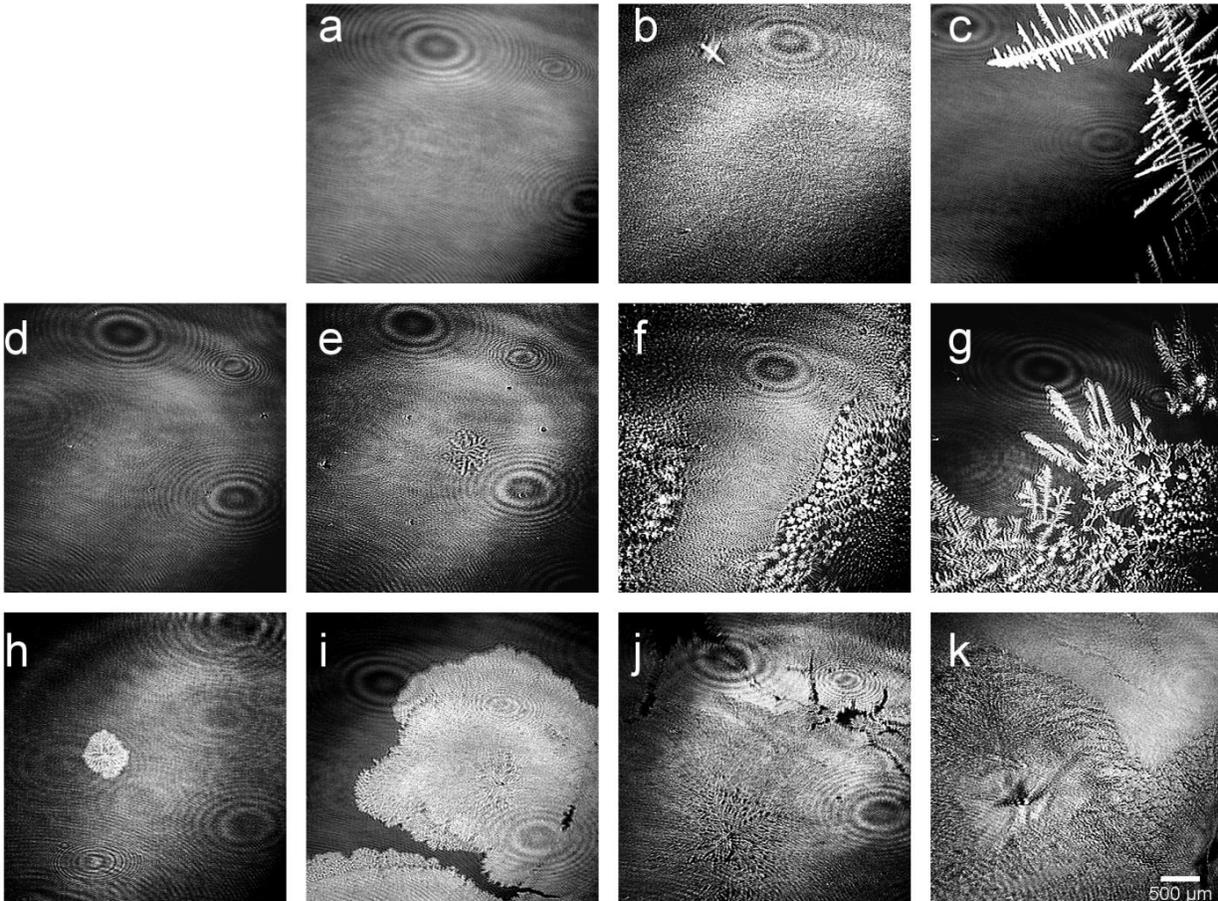


Abbildung 3-10 BAM Aufnahmen des Langmuir-Filmen von PEO-909k ($M_n = 909.500$ g/mol) auf der Oberfläche einer wässrigen 4 M K_2CO_3 Subphase zu sehen.

Erste Reihe: Kompression ab 6 mN/m (a) $6,1$ mN/m Start der Kompression, (b) $33,0$ mN/m Ende des Plateau und (c) $32,0$ mN/m nach ~ 51 h Haltezeit nach Ende der Kompression.

Zweite Reihe: Kompression ab 11 mN/m (d) $29,9$ mN/m Start des Plateaus, (e) $31,4$ mN/m Ende des Plateau (f) $31,5$ mN/m 70 min Haltezeit nach Ende der Kompression, und (g) nach ~ 16 h Haltezeit

Dritte Reihe: Kompression ab 27 mN/m (h) $29,9$ mN/m Start des Plateaus, (i) $30,5$ mN/m während des Plateaus (j) 120 min Haltezeit nach Ende der Kompression, und (k) ~ 16 h Haltezeit nach Ende der Kompression.

Anhand dieser Gegenüberstellung lässt sich die Entwicklung der Domänen sehr gut nachvollziehen. Darüber hinaus lassen sich deutliche Unterschiede in der Form der gebildeten Domänen erkennen. Wenn ab einem Oberflächendruck von $6,0$ mN/m bzw. von 10 mN/m

komprimiert wurde, lagen am Ende der Haltezeit dendritische bzw. fingerartige Strukturen vor. Im Gegensatz dazu waren kompakte Strukturen präsent, wenn die Kompression ab 27 mN/m also kurz vor dem Plateau gestartet wurde. Um einen Effekt durch die Kompressionsgeschwindigkeit auszuschließen, wurde jeweils mit der gleichen Geschwindigkeit komprimiert. Eine Erhöhung der Kompressionsrate ist gleichbedeutend mit einer stärkeren Unterkühlung eines Langmuir-Films, wenn im Laufe der Kompression eine Phasenumwandlung erreicht wird. So wurde für die Kristallisation von PCL gezeigt, dass es an der Wasser/Luft Grenzfläche zur Bildung von vielen kleineren Kristalliten kam, wenn mit einer höheren Geschwindigkeit komprimiert wurde.²²

Um eine Vorstellung für das Verhalten des PEO an der Wasser/Luft Grenzfläche entwickeln zu können, ist es angebracht auf die grundlegenden Prozesse der Kristallisation von PEO in dünnen Filmen auf festen Substraten zurückzugreifen, wie sie in Abschnitt 3.1.2 näher beschrieben wurden. Ein direkter Vergleich zu der Situation in Langmuir-Filmen ist dabei selbstverständlich nur bedingt möglich. Es sollen lediglich Erklärungsansätze für das Verhalten des PEO entwickelt werden, um die Entwicklung der Domänen besser zu verstehen. Im Allgemeinen ist die Polymerkristallisation in dünnen Filmen durch eine kritische Filmdicke limitiert. Ein Film mit einer kleineren Schichtdicke kann allerdings kristallisieren, wenn die Kristallisation von einem Bereich mit entsprechend hoher Schichtdicke startet. Die Dicke eines Langmuir-Films liegt in den Dimensionen des amphiphilen Moleküls, aus dem er besteht. So entspricht die Schichtdicke eines Langmuir-Films einer Fettsäure im flüssig-kondensierten oder fest-analogen Zustand in etwa der Länge der gestreckten Alkylkette. Allerdings ist es schwierig diese Vorstellung einfach auf Polymere zu übertragen. Polymere mit einer hohen Molmasse liegen in Lösung als Knäuel vor. Nach dem Auftragen auf die Wasseroberfläche ist es unwahrscheinlich, dass eine lange Polymerkette vollständig auf der Subphasenoberfläche absorbiert. Sie wird eher in einem „pancake“-Zustand auf der Subphasenoberfläche vorliegen, in welchem nur einzelne Teile des Moleküls in Kontakt mit der Oberfläche sind. Weiterhin wird das Polymer ein freies Volumen aufweisen. Es ist dennoch angebracht die Auflagefläche eines PEO-Moleküls abzuschätzen, um so einen Richtwert für die Schichtdicke zu erhalten. Mit Hilfe des Programms Materials Studio wurde dazu das Model einer PEO-Kette erzeugt und die Querschnittsfläche berechnet, wenn die Polymerkette flach aufliegt. Für die verwendeten Proben PEO-6k, PEO-100k und PEO-900k ergeben sich dann Flächen von $4 \cdot 10^3 \text{ \AA}^2$, $72 \cdot 10^3 \text{ \AA}^2$ und $620 \cdot 10^3 \text{ \AA}^2$. Bezogen auf eine EO-Wiederholungseinheit sind das 30 \AA^2 . Wie bereits erwähnt, werden beide Werte aufgrund des freien Volumens der Polymerketten und des „pancake“-Zustand wesentlich größer sein. Dennoch

liegt dieser Wert unterhalb des Grenzwerts für Kristallisation des PEO.^{195,197,198} Vor dem Plateaubereich wurden mittels BAM daher keine Domänenbildung beobachtet. Eine Kristallisation erfordert, dass sich die Polymerkette streckt und reorientiert. Dies wird erst ab einem bestimmten Oberflächendruck ausgelöst. Die einsetzende Phasenumwandlung lässt sich in der Langmuir-Isotherm dann als Plateaubereich verfolgen.

Wenn die Kompression ab einem hohen Oberflächendruck von ~ 28 mN/m in der Nähe des Plateaus gestartet wurde, dann wurde das Wachstum kompakter Strukturen beobachtet. Das Plateau beginnt ab einer molekularen Fläche von $\sim 10 \text{ \AA}^2$ pro EO-Einheit. Dies ist kleiner als die abgeschätzte Auflagefläche selbst, wenn die erwähnten Einschränkungen berücksichtigt werden. Darüber hinaus beträgt der Querschnitt einer Alkylkette $\sim 24 \text{ \AA}^2$, sodass die Polymermoleküle an diesem Punkt in Kontakt miteinander sein müssen. Es ist daher wahrscheinlich, dass sich während des Spreitens bereits ein homogener PEO-Film gebildet hat, der die Oberfläche bereits nahezu vollständig bedeckte. Auf diesen Film wurde dann weitere Lösung aufgetragen, wodurch Bereiche entstanden sind, deren Schichtdicke deutlich höher war als der umgebende Film. Nach *Reiter* und *Sommer* kommt es durch das autophobes Verhalten des PEO zur Entnetzung des Polymers in dünnen Filmen auf festen Substraten.^{194,195} Die Autophobie des PEO wird die Bildung von Bereichen mit unterschiedlicher Schichtdicke im Langmuir-Film ebenfalls begünstigen. In Abbildung 3-11 ist die beschriebene Situation vereinfacht dargestellt.

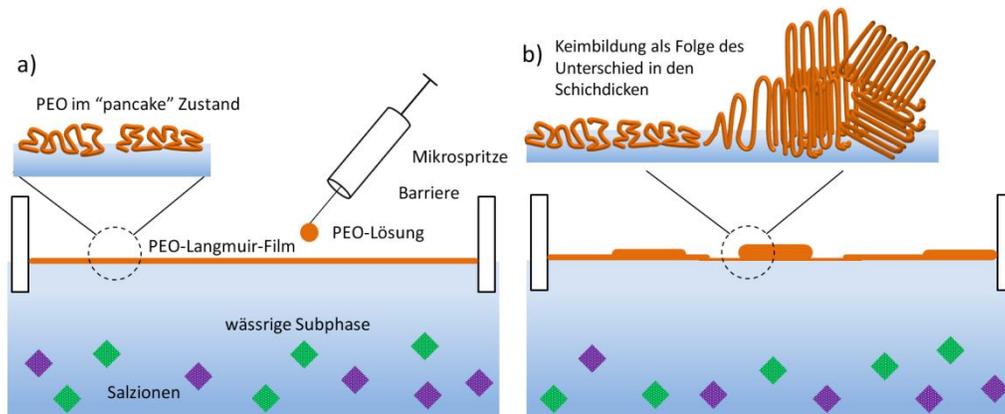


Abbildung 3-11 Der Zustand des PEO Langmuir Films wenn a) ein homogener PEO-Langmuir-Film vorliegt und b) nachdem zusätzliche PEO-Lösung auf diesen Langmuir-Film gespreitet wurde. Dadurch entstehen Schichtdickenunterschiede und es kommt zur Keimbildung an den Rändern.

An den Rändern der Bereiche mit hoher Schichtdicke wird die Kristallisation des PEO von selbst starten. Daher können, wie für PEO-106k und PEO-909k gezeigt, nach dem Spreiten bereits Domänen mittels BAM beobachtet werden. Das Wachstum der kristallinen Strukturen in dünnen Filmen verläuft mit einem Anlagerungsprozess der Polymermoleküle an den wachsenden Keim.

Gleichzeitig diffundieren umliegende Polymermoleküle durch einen Schwundbereich in Richtung dieses Keims (siehe Abschnitt 3.1.2 Abbildung 3-1). In Langmuir-Filmen ist die Dynamik der Transportprozesse komplexer. So kommt es neben der Eigendiffusion der Moleküle, durch die Kompression des Films auch zu einem Massenfluss der Moleküle, welcher wiederum abhängig von der Kompressionsgeschwindigkeit ist. Während der Kompression kann es in einem Langmuir-Film zu Bereichen kommen, die über- bzw. unterkomprimiert sind. Diese Druckgradienten und der dadurch verursachte unterschiedliche Massenfluss in einem Langmuir-Film wurden mit Hilfe eines Pulvers sichtbar gemacht, welches rasterförmig auf diverse Langmuir-Filme von Polymere aufgetragen wurde.²¹⁴ Wird während einer Phasenumwandlung Wärme freigesetzt, entstehen thermische Fluktuation innerhalb eines Langmuir Films, die allerdings von der Subphase vollständig absorbiert werden. Daher werden sie im Allgemeinen auch vernachlässigt.²¹⁵ Zusätzlich ist die Konvektion der Wasseroberfläche präsent.

Diese Faktoren werden das diffusionskontrollierte Wachstum des Kristalls beeinflussen. Liegt am Anfang im Langmuir-Film ein Keim vor, so wächst zunächst eine dendritische Morphologie, da das Wachstum diffusionskontrolliert ist. Wird die Kompression gestartet, so ist der Transport von Polymermolekülen zum Keim durch den Massenfluss erhöht. Wird das Plateau erreicht, richten sich die Polymerketten auf und nehmen so eine Vororientierung ein, die den Einbau in die kristalline Phase erleichtert. Als Resultat wird die Diffusionskontrolle vermindert und als Folge das Wachstum kompakter Strukturen begünstigt. Dies wurde in den BAM-Experimenten für die Langmuir-Filme von PEO-106k und PEO-909k beobachtet. Die dendritische Morphologie zu Beginn des Wachstums ist im Zentrum der Domänen noch zu erkennen. Im weiteren Verlauf war dann eine kompakte Struktur vorhanden, die den Keim schließlich umwachsen hatte.

Liegt der Startpunkt der Kompression weit unterhalb des Plateaus, so ist die Oberfläche der Subphase am Anfang noch nicht komplett bedeckt. Die Kompression führt zu einem homogenen PEO-Langmuir-Film, in dem die PEO-Ketten zuerst in einem „pancake“ Zustand vorliegen. Als Folge der Kompression desorbieren die Ketten von der Oberfläche der Subphase und richten sich immer weiter auf. Wird das Plateau erreicht, werden einige PEO-Ketten eine gestreckte Konformation einnehmen, welche dem kristallinen Zustand entspricht. Diese Situation ist schematisch in Abbildung 3-12 dargestellt.

PEO im "pancake" Zustand bei niedrigen Oberflächendruck



Abbildung 3-12 Der Zustand der PEO-Ketten bei verschiedenen Kompression ist schematisch dargestellt. Es erfolgt eine Streckung der Ketten bis eine Konformation vorliegt, die dem kristallinen Zustand entspricht und es zur Kristallisation kommt.

Es kommt zur Keimbildung und viele kleine, kristalline Bereiche entstehen. Diese Bereiche sind die punktförmigen Domänen in den BAM Aufnahmen von PEO-909k in Abbildung 3-9 und Abbildung 3-10. Die Unterkühlung des PEO-Langmuir-Films ist groß, was die Bildung vieler Keime begünstigt. Zudem wird die Diffusionskontrolle bedingt durch den erhöhten Massenfluss während der Kompression abgeschwächt. Allerdings zeigen die BAM-Experimente ebenfalls, dass sich während der Haltezeit bei konstanter Fläche dendritische Morphologien bilden und dass die punktförmigen Domänen verschwinden. Wenn die Fläche konstant gehalten wird, ist der Massenfluss durch die Kompression verschwunden. Dementsprechend ist das Domänenwachstum wieder diffusionskontrolliert und die Bildung einer dendritischen Morphologie ist bevorzugt. In dünnen PEO Filmen auf festen Substraten konnte ein ähnlicher Effekt beobachtet werden, wenn während der Kristallisation der Film von einer Temperatur in der Nähe des Schmelzpunkts abrupt auf eine wesentlich niedrigere Temperatur abgekühlt wurde. Die Breite der dendritischen Arme verringerte sich dabei mit dem Wechsel der Temperatur.¹⁹⁵

Es ist davon auszugehen, dass auch die Temperatur der Subphase einen Einfluss auf die Morphologie der PEO Langmuir Filme hat. Zuerst soll überprüft werden, bei welcher Temperatur es zum Schmelzen der Domänen kommt. Dazu wurde ein PEO-909k Film komprimiert bis es zur Domänenbildung kam und anschließend wurde die Temperatur der Subphase von 20°C erhöht. In Abbildung 3-13 sind BAM-Aufnahmen dieses Experiments zu sehen.

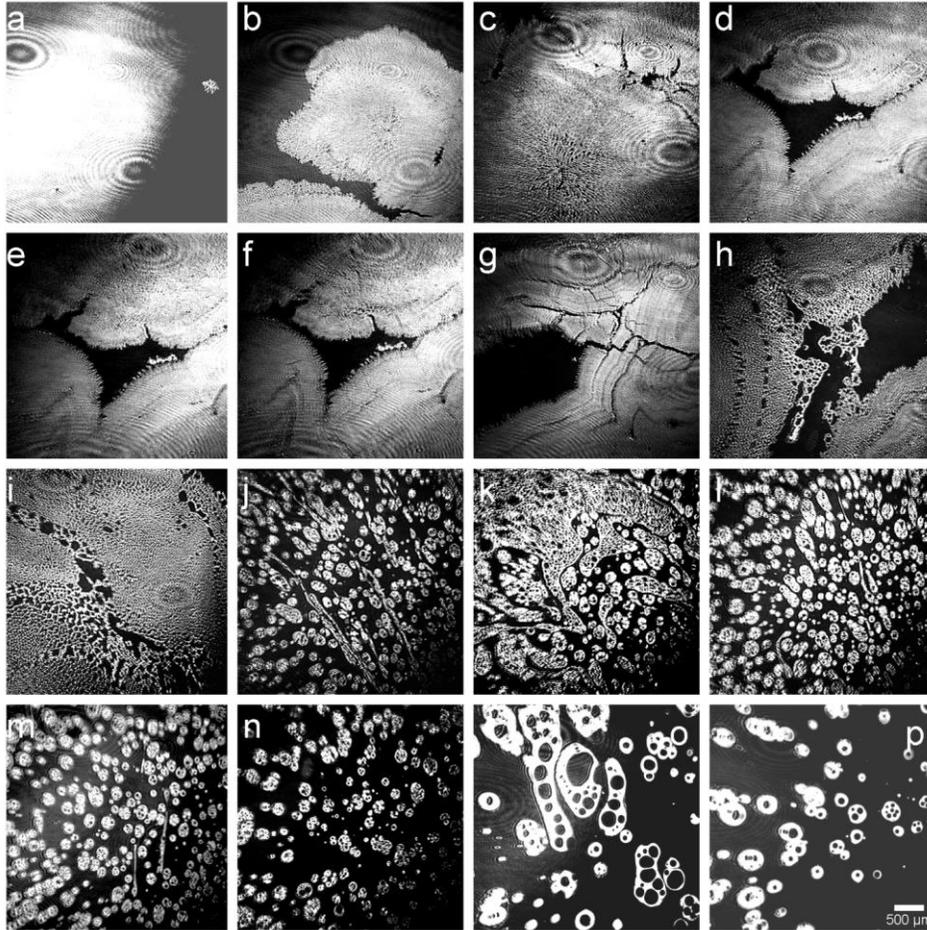


Abbildung 3-13 BAM Aufnahmen des Langmuir-Films von PEO $M_n = 909.500$ g/mol auf der Oberfläche einer wässrigen 4 M K_2CO_3 Subphase bei $T_{sub}: 20$ °C.

Erste Reihe: Kompression des Langmuir-Films (a) 28,4 mN/m, (b) 30,5 mN/m Start des Plateau, (c) 31,0 mN/m im Plateau, und (d) 32,5 mN/m nach dem Plateau und Ende der Kompression.

Zweite Reihe: Aufheizen der Subphase (e) 25,0 °C, (f) 30,5 °C (g) 30,5 °C Position geändert und (h) 54,0 °C.

Dritte Reihe: Schmelzen der Domänen (i) bis (k) 54,0 °C, und (l) ~ 60 °C, die Position des BAM Fokus wurde nicht verändert.

Vierte Reihe: schnelles Abkühlen der Subphase; die Zeit nach dem Start des Abkühlens ist jeweils angegeben (m) 45 °C (17 min), (n) 35 °C (29 min), (o) 30,5 °C (121 min), und (p) 20,0 °C (191 min).

Während der Kompression (Abbildung 3-13 (a) bis (d)) fand die bereits beschriebene Bildung von kompakten Domänen statt. Am Ende der Kompression war die Oberfläche annähernd komplett bedeckt. Während des Aufheizens (Abbildung 3-13 (e) bis (h)) ist zu erkennen, dass die Domänen aufgrund der erhöhten Konvektion der Subphasenoberfläche aufbrachen (30,5°C) und ab ~ 45°C ihre Form änderten. Die Domänen waren rund und tropfenförmig, sodass es wahrscheinlich ist, dass das PEO bei dieser Temperatur als Schmelze vorlag. Eine weitere Erhöhung der Temperatur (Abbildung 3-13 (f) bis (g)) hatte zur Folge, dass die großflächigen Domänen in kleinere Tropfen zerfallen und sich ihre Bewegung auf der Oberfläche zusätzlich erhöhte. Die Subphase wurde abschließend schnell abgekühlt (Abbildung 3-13 (h) bis (i)). Das

PEO blieb jedoch in der Tropfenform, ohne sich erneut zu größeren Domänen zusammenzuschließen.

Zusätzlich ist es interessant zu untersuchen, welchen Einfluss die Temperatur der Subphase auf die Domänenbildung hat. Zu diesem Zweck wurde ein Langmuir-Film des PEO-909k bei einer Temperatur der Subphase von 15°C bzw. von 30°C komprimiert und die Domänenbildung mittels BAM beobachtet. Im Anhang in Abbildung A-4 ist das BAM-Experiment bei 15°C zu sehen. Die beobachteten Domänen ähneln den Domänen, wie sie im Langmuir-Film des PEO-909k bei 20°C beobachtet wurden. Dagegen fanden deutliche Veränderungen in den Domänen statt, wenn die Kompression bei einer Temperatur der Subphase von 30°C erfolgte. In Abbildung 3-14 sind die BAM-Aufnahmen des Langmuir-Films bei dieser Temperatur zu sehen.

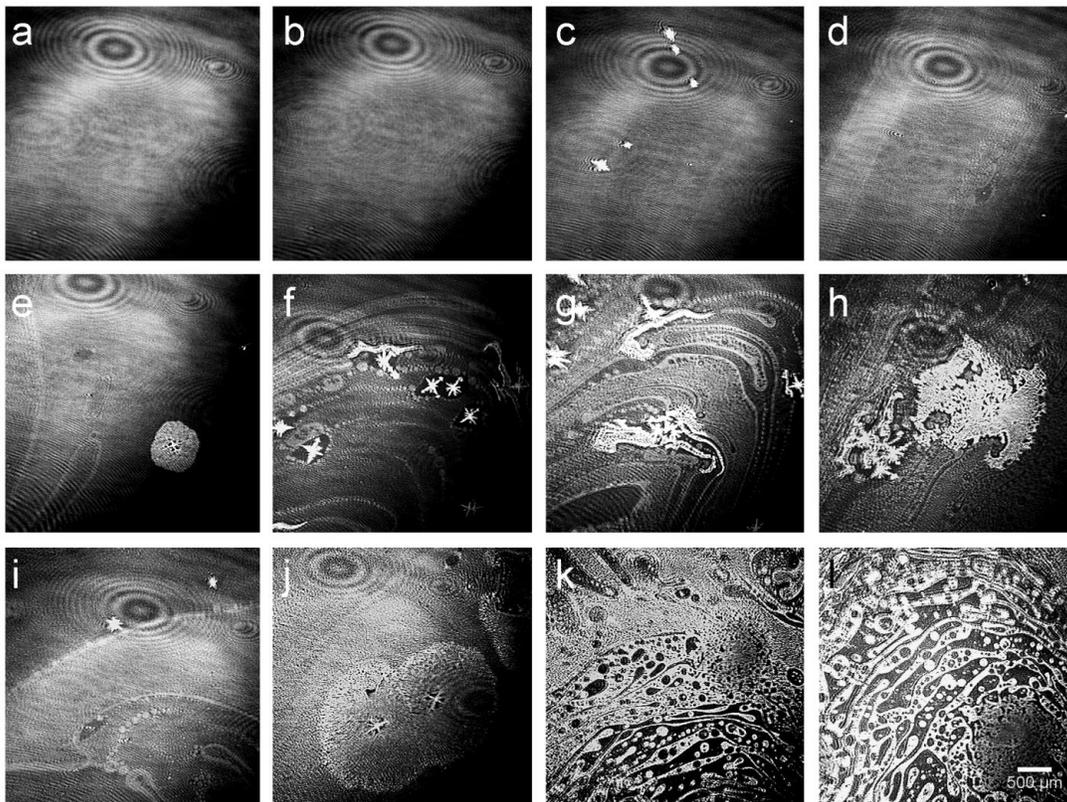


Abbildung 3-14 BAM-Aufnahmen des Langmuir-Films von PEO $M_n = 909.500$ g/mol auf der Oberfläche einer wässrigen 4 M K_2CO_3 Subphase mit einer Temperatur von $T_{sub}: 30$ °C. Die Messung wurde ab einem Oberflächendruck von ~ 29 mN/m gestartet.

Erste Reihe: (a) 29,0 mN/m Start der Kompression, (b) 30,4 mN/m Start des Plateaus, (c) 30,6 mN/m, und (d) 30,6 mN/m

Zweite Reihe: im Plateau (e) 30,9 mN/m, (f) - (h) 31,2 mN/m.

Dritte Reihe: (i) - (j) 31,2 mN/m Ende des Plateaus (k) - (l) 32,25 mN/m nach dem Plateau.

Zu Beginn der Kompression wurden keine Domänen beobachtet (Abbildung 3-14 (a)). Im Plateaubereich wurde ein heterogener Oberflächenfilm sichtbar (Abbildung 3-14 (b)). Innerhalb dieses Films gab es unregelmäßige Bereiche mit unterschiedlicher Helligkeit. Teilweise waren

neben Einschlüssen von sehr hellen sternförmigen, gezackten Strukturen auch Fehlstellen im Film zu erkennen (Abbildung 3-14 (c) bis (d)). Im Plateaubereich wuchsen die helleren Strukturen weiter. Dabei ist auffällig, dass in unmittelbarer Nähe der Sterne kein Film vorhanden war. Falls der Stern in Kontakt mit dem umliegenden Film war, wurde auch an diesem Kontaktpunkt eine erhöhte Helligkeit festgestellt. Diese Helligkeitsunterschiede deuten darauf hin, dass das PEO in den sternförmigen Strukturen in einer anderen Konformation vorlag als im umgebenden Film. Der Kontakt mit dem umgebenden Film bewirkt nun, dass sich die PEO-Moleküle auch dort neu orientieren und eine dichtere, kompaktere Anordnung einnehmen und folglich heller erscheinen (Abbildung 3-14 (f) bis (h)), wie es in BAM-Experimenten deutlich wurde. Innerhalb des Films traten auch Bereiche auf, die den kompakten Domänen ähneln, wie sie im Langmuir-Film des PEO-900k bei einer Subphasentemperatur von 20°C beobachtet wurden (Abbildung 3-14 (e) und zum Vergleich Abbildung 3-8). Im Zentrum dieser Domänen befanden sich wiederum die sternförmigen Strukturen. Die Heterogenität des Films wurde im Plateaubereich insgesamt ausgeprägter. Am Ende der Kompression war der Intensitätsunterschied jedoch verschwunden (Abbildung 3-14 (i) bis (l)). Die Domänen waren unregelmäßig und verliefen ungeordnet durch den Film. Stellenweise lagen auch Tropfen zwischen den lang gestreckten Bereichen vor. Die kompakteren Domänen mit sternförmigen Strukturen in ihrem Zentrum waren stellenweise auch noch zu erkennen.

Zum Abschluss ist in Abbildung 3-15 eine Übersicht von repräsentativen BAM-Aufnahmen der PEO-909k Langmuir-Filme bei den untersuchten Subphasentemperaturen zu sehen. Eine Erhöhung der Subphasentemperatur auf 30°C scheint die Bildung von kompakten Domänen zu erschweren. Es kommt zwar zu einem Wachstum, aber die Domänen zeigen nicht das gleiche Aussehen, wie es in den Langmuir-Filmen bei 20°C und 15°C beobachtet wurde. Sowohl die Mobilität der PEO-Moleküle als auch die Konvektion der Subphase wird durch die Temperaturerhöhung vergrößert. Als Folge ist eine effiziente Anlagerung der Polymerketten an die Keime erschwert. Das Wachstum erfolgt ungeordnet. Die unregelmäßigen Domänen könnten allerdings auch auf einen amorphen metastabilen Zustand des PEO hindeuten. In diesem Zustand sollte die Dichte der PEO-Phase allerdings größer als im „pancake“-Zustand sein, was durch die Helligkeitsunterschiede zwischen den einzelnen Bereichen des Langmuir-Films in den BAM-Aufnahmen deutlich erkennbar ist.

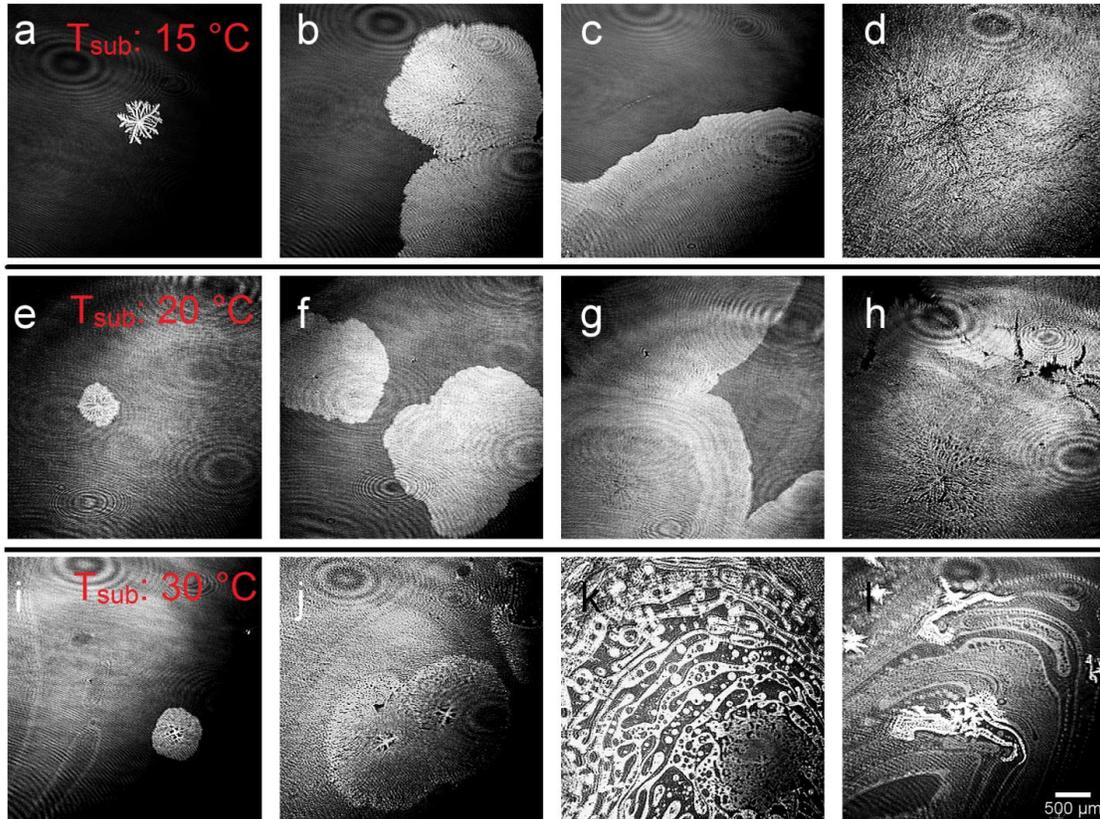


Abbildung 3-15 Übersicht der BAM-Aufnahmen der Langmuir-Filme von PEO $M_n = 909.500$ g/mol auf der Oberfläche einer wässrigen 4 M K_2CO_3 Subphase bei verschiedenen Subphasentemperaturen: 15,0 °C (a) – (d), 20,0 °C (e) – (h) und 30,0 °C (i)– (l). Von links nach rechts sind die Kompressionszustände vor dem Plateau, während des Plateaus, am Ende des Plateaus, und am Ende der Kompression zu sehen. Die Kompression wurde ab einem Oberflächendruck von 28 mN/m gestartet.

3.3.3.2 Fluoreszenzmikroskopie

Neben den BAM-Experimenten wurde die Entwicklung der Domänen auch versuchsweise durch Fluoreszenzmikroskopie untersucht. Der Vorteil dieser Methode besteht in der wesentlich besseren Auflösung, welche um ein Zehnfaches höher ist als die Auflösung des verwendeten BAMs. Es muss allerdings ein fluoreszierender Farbstoff in die Polymerlösung eingemischt werden, damit es zu einer Kontrastbildung kommt. Für die Experimente wurde das Rhodamin-DHPE verwendet. In der gas-analogen und der flüssig-expandierten Phase eines Langmuir-Films liegt der Farbstoff gelöst vor. Er wird aber aus flüssig-kondensierten Phasen ausgeschlossen, sobald sich diese bilden. Im Allgemeinen wird der Farbstoff nur in geringen Konzentrationen dazugegeben. Für Amphiphile mit niedriger Molmasse liegt die Konzentration des Farbstoffs im Bereich 0,1 – 1 mol%. Für das PEO-909k betrug die Konzentration allerdings 10 mol%, da die Molmasse der PEO-Probe (909.500 g/mol) um ein Vielfaches höher ist als für Phospholipide oder Fettsäuren. Daher ist es besser die Konzentration auf die Massen des Polymers und des Farbstoffs zu beziehen. Im vorliegenden Fall beträgt dann der Massenanteil des

Farbstoffs $w_{\text{Rho-DHPE}} = 0,001 \%$. In Abbildung 3-16 sind die Aufnahmen des Langmuir-Films von PEO-909k auf einer wässrigen 4 M K_2CO_3 Subphase zu sehen. Die Kompression wurde kurz vor dem Plateau gestartet. Die Aufnahmen entstanden ausschließlich in diesem Plateaubereich.

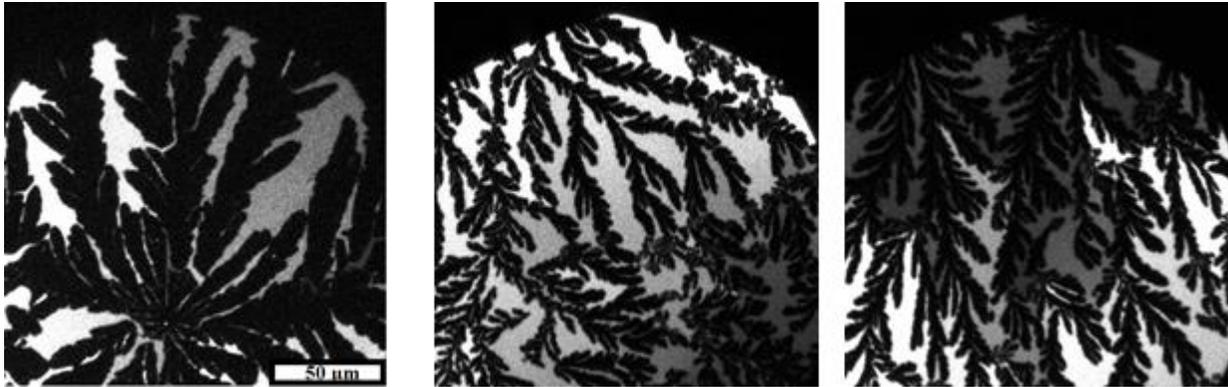


Abbildung 3-16 Aufnahmen des Langmuir-Films von PEO $M_n = 909.500$ g/mol auf der Oberfläche einer wässrigen 4 M K_2CO_3 Subphase mittels Fluoreszenzmikroskopie. Innerhalb des Plateaus waren fingerartige Domänen zu erkennen. Als Fluoreszenzfarbstoff wurde Rhodamin DHPE (10 mol% bzw. $w_{\text{Rho-DHPE}} = 0,001 \%$) verwendet.

Es lassen sich deutlich fingerartige Strukturen erkennen. Diese Strukturen waren dunkel, was anzeigt, dass der Farbstoff aus ihnen verdrängt wurde. Die Zwischenbereiche waren stattdessen mit dem Farbstoff angereichert und waren dementsprechend heller. Auffällig ist, dass es Helligkeitsunterschiede zwischen diesen Bereichen gibt. Diese Unterschiede könnten durch eine unregelmäßige Verteilung des Farbstoffs auf die Zwischenräume während des Wachstums der dendritischen PEO-Strukturen erklärt werden. Es wäre ebenso denkbar, dass das Ausbleichen dieser Bereiche durch den Laser, der zur Anregung des Farbstoffs verwendet wird, unterschiedlich stark war.

Als Kontrollexperiment wurde ein Langmuir-Film derselben Lösung von PEO und Farbstoff nochmals durch BAM untersucht, um zu überprüfen ob ein Effekt auf das Domänenwachstum vorhanden ist. In Abbildung 3-17 sind BAM Aufnahmen eines PEO-909k-Langmuir Films ohne Anwesenheit des Farbstoffs (Abbildung 3-17 (a) bis (c)) und mit Farbstoff (Abbildung 3-17 (d) bis (e)) gegenübergestellt. Es sind jeweils die Kompressionszustände vor dem Start der Kompression, im Plateaubereich und am Ende des Plateaus zu sehen. Die Domänen im Langmuir-Film mit Farbstoff sind immer noch kompakt aber erscheinen ausgedünnter. Der Farbstoff erschwert vermutlich die Anlagerung von PEO-Ketten an den wachsenden Keim. Um dies zu umgehen könnte ein PEO mit niedrigerer Molmasse verwendet werden, das über eine fluoreszierende Gruppe verfügt. Diese Moleküle sollten aus den kristallinen Bereichen ausgeschlossen werden und somit eine Kontrastbildung bewirken.

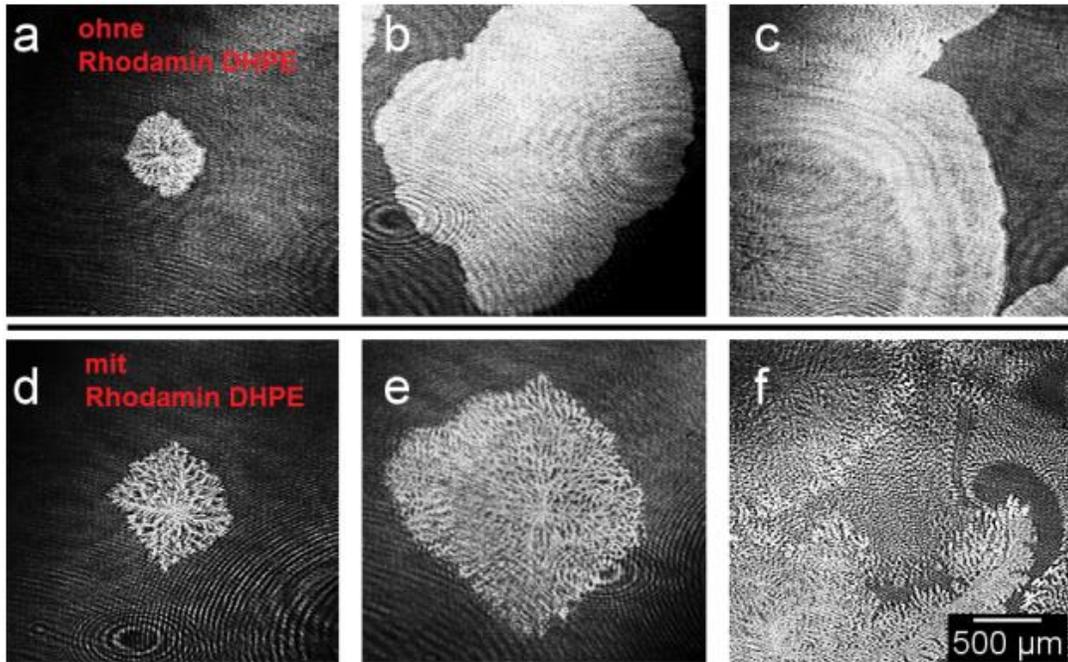


Abbildung 3-17 Vergleich der Domänenstruktur bei unterschiedlichen Kompressionszuständen einer Langmuir-Films von PEO $M_n = 909.500 \text{ g/mol}$ (a) - (c) und einer Mischung desselben PEOs mit Rhodamin DHPE (10 mol%) (d) – (f), wie sie für die Fluoreszenzmikroskopie verwendet wurde

3.4 Zusammenfassung

Es konnte zum ersten Mal gezeigt werden, dass PEO an der Oberfläche einer wässrigen K_2CO_3 Lösung stabile Langmuir-Filme bildet, in denen das Polymer durch Selbstorganisation in eine kompakte Anordnung übergeht. Die Stabilisierung des PEO Langmuir-Films ist auf den Hofmeister Effekt des kosmotropen K_2CO_3 zurückzuführen. Während für einen PEO Langmuir-Film auf einer wässriger Subphase der Filmkollaps bei $\sim 10 \text{ mN/m}$ erfolgt, werden Oberflächendrucke bis zu 30 mN/m erreicht, wenn die Salzkonzentration der Subphase 4 M beträgt. Durch BAM wurde die Bildung von Mikrodomänen nachgewiesen. Die Morphologie der Domänen ist abhängig von der Molmasse des PEO. Des Weiteren werden sowohl das Wachstum der Domänen und als auch ihre Morphologie durch die experimentellen Bedingungen beeinflusst. Es wurde versucht diese Beobachtungen mit Hilfe der experimentellen Daten und theoretischen Modellen zur Kristallisation von PEO in dünnen Filmen auf festen Substraten zu erklären, wie sie in der Literatur zu finden sind. Ausgehend von diesen Erkenntnissen wird davon ausgegangen, dass das Wachstum der PEO-Domänen auf der Oberfläche der salzhaltigen, wässrigen Subphase diffusionskontrolliert abläuft. Die Kompression des Langmuir-Films führt zu einem erhöhten Massenfluss an Polymer auf der Oberfläche, sodass die Diffusionskontrolle abgeschwächt wird. Dadurch ist das Wachstum der PEO-Domänen einer dendritischen Morphologie nicht mehr

bevorzugt und es erfolgt ein Wechsel zu einer kompakten Morphologie. Dies wurde insbesondere in den BAM-Aufnahmen der Langmuir-Filme des PEO-909k deutlich beobachtet. In den entsprechenden Langmuir-Filmen entstanden im Plateaubereich zunächst viele kleine, kompakte Domänen. Während der Haltezeit bei konstanter Fläche war das Wachstum wiederum durch die Diffusionskontrolle bestimmt und die kompakten Domänen verschwanden zu Gunsten einer dendritischen Struktur. Des Weiteren wurde eine Selbstnukleierung in den Langmuir-Filmen des PEO-909k beobachtet, wenn anfangs so viel Lösung gespreitet wurde, dass bereits ein geschlossener, homogener PEO-Film auf der Oberfläche der Subphase vorhanden war. Durch weiteres Auftragen von Lösung auf diesen Film entstehen Bereiche mit unterschiedlicher Schichtdicke, an deren Rändern bedingt durch das autophobe Verhalten des PEO die Kristallisation startet. Eine Erhöhung der Subphasentemperatur auf 30°C beeinflusst die Morphologie erheblich. Die erhöhte Mobilität der PEO-Ketten und die verstärkte Konvektion der Subphasenoberfläche erschwert die Anlagerung der PEO-Ketten an den wachsenden Kristall, sodass es hauptsächlich zur Bildung von unregelmäßigen Strukturen kommt. Die PEO-Kristallisation auf der Oberfläche einer wässrigen 4 M K_2CO_3 Subphase konnte ebenfalls durch Fluoreszenzmikroskopie verfolgt werden. Der Farbstoff beeinflusst jedoch die Anlagerung der PEO-Ketten an den wachsenden Kristall.

Direkte Informationen zur molekularen Anordnung des PEO in den Domänen lassen sich durch die bildgebenden Methoden leider nicht erhalten. Mit Hilfe der IRRAS kann die Konformation der Polymerketten bestimmt werden. Allerdings ist es dafür nötig ein Verständnis zu entwickeln, wie sich die Kristallisationsprozesse von Polymeren im Allgemeinen durch IRRAS verfolgen lässt. Im nachfolgenden Kapitel soll zu diesem Zweck durch IRRAS-Untersuchungen von Langmuir-Filmen von PCL und *i*-PMMA eine Grundlage gelegt. Beide Polymere sind dafür bekannt an der Wasseroberfläche zu kristallisieren, wenn der Langmuir-Film bis zu einem bestimmten Oberflächendruck komprimiert wird.

4 Untersuchung der Kristallisation ausgewählter Polymere auf der Wasseroberfläche durch IRRAS

4.1 Einleitung

Als Modellsysteme für die Polymerkristallisation an der Wasser/Luft-Grenzfläche sollen PCL und *i*-PMMA mit Hilfe der IRRAS untersucht werden. Beide Polymere bilden einen stabilen Langmuir-Film und die entsprechenden Langmuir-Isothermen sind in Abbildung 4-1 zu sehen. Beide Polymere zeigen bei großen Flächen pro Wiederholungseinheit ein expandiertes Verhalten sowie bei weiteren Kompression einen Plateaubereich nach einem Überschwingen des Oberflächendrucks (Kink). Dieser Bereich stellt den Start der Kristallisation und das Wachstum der Polymerkristalle auf der Wasseroberfläche dar. Für das PCL beginnt die Kristallisation bei ~ 11 mN/m und für das *i*-PMMA bei ~7 mN/m. Danach steigt der Oberflächen erneut an jedoch wesentlich steiler als im expandierten Zustand. Die Langmuir-Isotherme des *i*-PMMA zeigt bei ~22 mN/m ein weiteren Bereich, in welchem der Anstieg des Oberflächendrucks.

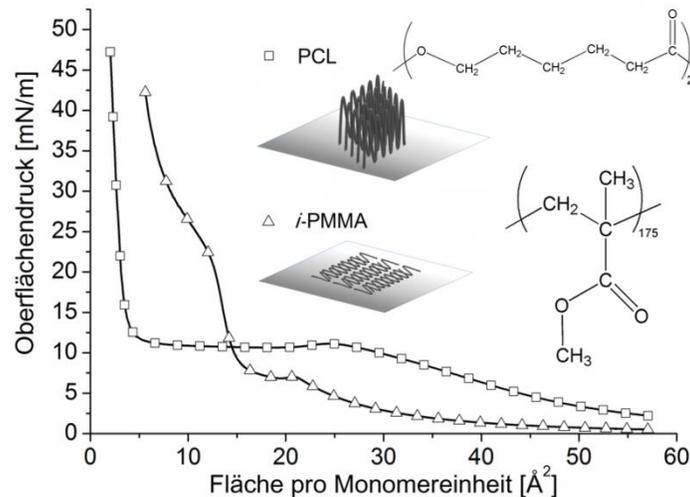


Abbildung 4-1 Langmuir-Isothermen von PCL und *i*-PMMA zusammen mit den Strukturformeln der Polymere und eine schematische Darstellung der Polymerketten auf der Wasseroberfläche, wie sie in der Literatur beschrieben ist.^{22,29} Die PCL-Ketten sind mehrfach gefaltet und senkrecht zur Wasseroberfläche orientiert. Im Gegensatz dazu bilden die *i*-PMMA-Ketten eine Doppelhelix, deren Achse parallel zur Wasseroberfläche ausgerichtet ist. Die *i*-PMMA Moleküle liegen flach auf der Wasseroberfläche auf.

Der amphiphile Charakter der Polymerkette erlaubt die Bildung stabiler Langmuir-Filme. Sowohl PCL als auch *i*-PMMA verfügen über hydrophile Estergruppen und hydrophobe CH₃- und CH₂-Einheiten. Die Wechselwirkung zwischen den Estergruppen und den Wassermolekülen der Oberfläche ist stark genug, sodass die Kettensegmente auf der Wasseroberfläche adsorbieren

können und sich beide Polymere gut spreiten lassen. Des Weiteren sind PCL und *i*-PMMA durch die hydrophoben Gruppen unlöslich im Wasser und verbleiben somit auf der Wasseroberfläche. Die Kristallisation von PCL kann sehr gut mit Hilfe der BAM beobachtet werden und die Kristalle können durch LB-Transfer und LS-Transfer auf feste Substrate übertragen werden. Die Kristallisation wurde durch *Esker* und Mitarbeiter intensiv untersucht.²² Demzufolge startet der Kristallisationsprozess mit der Desorption der Estergruppen von der Wasseroberfläche. Die Polymerkette kann nun frei um die Esterbindungen rotieren und faltet sich entlang dieser Gruppen. In Abbildung 4-2 sind Aufnahmen der Kristalle des in der Arbeit untersuchten PCL₂₅ auf der Wasseroberfläche und auf einem festen Substrat zu sehen. Die Kristalle wurden von der Wasseroberfläche durch die LB-Technik transferiert und weisen auf dem festen Substrat eine einheitliche Schichtdicke von ~7,5 nm auf. Dieser Wert stimmt mit den Ergebnissen der Untersuchungen von *Esker* et al. überein, in denen der Transfer allerdings nach der LS-Methode erfolgte.

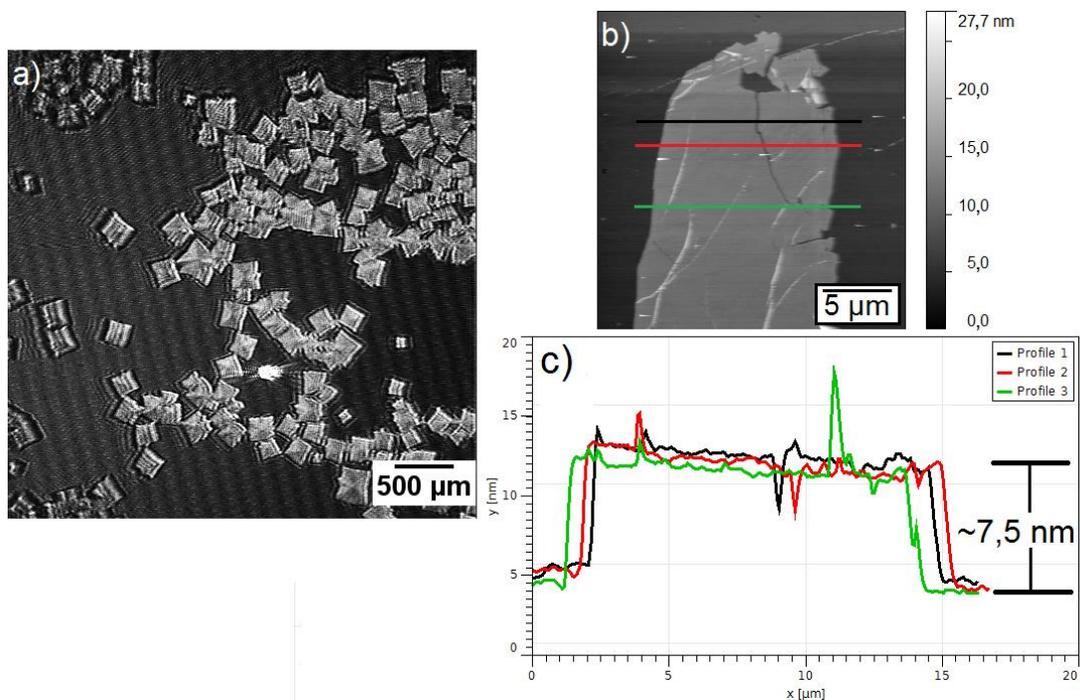


Abbildung 4-2 a) BAM-Aufnahme (Plateaubereich ~ 10 mN/m, 15 Å²/Wiederholungseinheit) von PCL-Kristallen auf der Wasseroberfläche und b) eine AFM-Aufnahme im Tapping Mode eines PCL-Kristalls, der auf ein Siliziumsubstrat mit der LB-Methode transferiert wurde, und c) die Höhenprofile entlang der entsprechenden Linie.

Im Gegensatz zum PCL kann für das *i*-PMMA keine Entwicklung von kristallinen Domänen mit Hilfe der BAM beobachtet werden. Während der Kompression lässt sich lediglich ein Wechsel der Signalintensität von dunkel zu hell erkennen, was für die Bildung eines Langmuir-Filmes

spricht, dessen Struktur nicht weiter aufgelöst werden kann. Der Transfer des Polymers auf feste Substrate ist jedoch in Form von LB-Filmen möglich. Abbildung 4-3 zeigt die LB-Filme des *i*-PMMA nach dem Transfer. Die Lamellen des Polymers sind deutlich zu erkennen. *Kumaki* und Mitarbeiter haben diese Polymerlamellen intensiv mit Hilfe von hochauflösender AFM untersucht.³⁶ Dabei konnten sogar einzelne Polymerketten isoliert werden und deren Bewegung auf dem festen Substrat sowie die Kettenfaltung während der Kristallisation beobachtet werden. Des Weiteren waren das Schmelzverhalten, die Packung der Ketten in den Monoschichten und der mehrsträngige Stereokomplex Teil ihrer Untersuchungen.

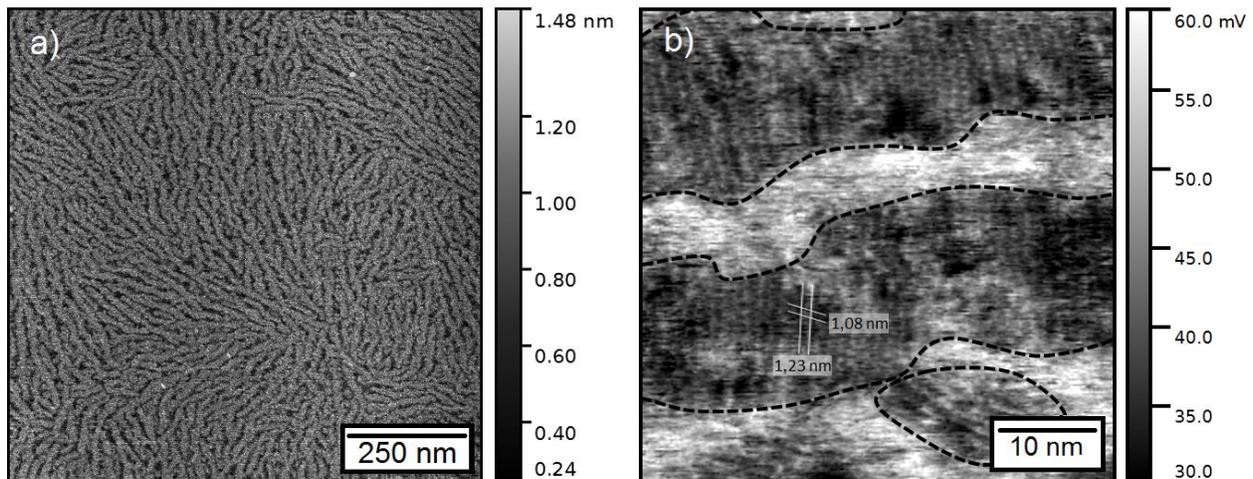


Abbildung 4-3 *i*-PMMA LB-Film, der bei 10 mN/m und 13 Å²/Wiederholungseinheit auf ein Glimmersubstrat transferiert wurde. AFM Untersuchungen a) das Höhenbild zeigt die Kristalllamellen und b) im PeakForce Modus Bild lassen sich bei einer höheren Auflösung die Doppelhelices innerhalb der Lamellen erkennen. Die schwarzen, gestrichelten Linien dienen dazu die Konturen der Lamellen hervorzuheben. Der Wert von 1,23 nm entspricht dem Helix-Helix-Abstand und 1,08 nm ist die Länge einer Windung der Helix. Beide Daten sind in guter Übereinstimmung mit den Daten aus der Literatur^[32]

Ausgehend von den Annahmen in der Literatur sind die PCL-Ketten in den Kristallen senkrecht zur Wasseroberfläche orientiert, während die Ketten des *i*-PMMA flach auf der Wasseroberfläche liegen. Der Ursprung dieser unterschiedlichen Orientierung der Ketten wird jedoch kaum diskutiert. Anhand der physikalischen Eigenschaften der Polymere soll eine Erklärung für das Verhalten ermittelt werden. Der Löslichkeitsparameter δ ist definiert als

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta H_v - RT}{V_m}} \quad (4-1)$$

dabei ist H_v die Verdampfungsenthalpie, R die Gaskonstante, T die Temperatur und V_m das molare Volumen des Wasser bzw. der Wiederholungseinheiten des Polymers definiert. δ stellt somit ein Maß für die kohäsive Energiedichte dar.²¹⁶ PCL und *i*-PMMA haben ähnliche Löslichkeitsparameter $\delta_{\text{PCL}} = 19,7 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_{i\text{-PMMA}} = 22,7 \text{ MPa}^{1/2}$ und daher ist für die Polymere die

Differenz zum Wert von Wasser $\delta_{\text{H}_2\text{O}} = 47,9 \text{ MPa}^{1/2}$ ebenfalls vergleichbar.^{217,218} Des Weiteren haben beide Polymere zudem eine ähnliche Grenzflächenspannung an der Wasseroberfläche. Die enthalpischen Wechselwirkungen der beiden Polymere mit der Wasseroberfläche ähneln einander und werden nicht für die unterschiedlichen Orientierungen der Ketten nach der Kristallisation verantwortlich sein. Die Steifigkeit der Polymerkette ist eine weitere Größe, welche die Anordnung der Moleküle auf einer Oberfläche beeinflusst.²¹⁹ Dazu wird die Persistenzlänge der Polymere in Lösung herangezogen, die für PCL²²⁰ $l_p = 3,5 \text{ \AA}$ und für *i*-PMMA²²¹ $l_p = 6,8 \text{ \AA}$ beträgt. *i*-PMMA ist folglich steifer als PCL, sodass es wahrscheinlich eher auf der Wasseroberfläche bleibt anstatt sich aufzurichten. Die Länge des Plateaus der Polymerkristallisation in den Langmuir-Isothermen der Polymere unterstützt diese Annahme. Die Flächenreduktion aufgrund der Anordnung in der kristallinen Struktur ist für den Fall senkrecht orientierter Polymerketten größer als für Polymerketten, die sich parallel zur Wasseroberfläche anordnen. Als Konsequenz ist der Plateaubereich für PCL auch ausgeprägter im Vergleich zum *i*-PMMA. Die senkrechte bzw. parallele Anordnung der Ketten ist schematisch in Abbildung 4-1 zu sehen.

Mit Hilfe der IRRAS sollen die Orientierungsprozesse in den Langmuir-Filmen von PCL und *i*-PMMA an der Wasser/Luft Grenzfläche untersucht werden. Eine Veränderung der Konformation kann in den IRRA-Spektren meist in Form einer Verschiebung der Wellenzahl für charakteristische Banden beobachtet werden. Zudem kann die Schichtdicke des Langmuir-Films und der Tiltwinkel der Moleküle bestimmt werden, indem theoretische IRRA-Spektren an die experimentellen IRRA-Spektren angepasst werden. In der Literatur sind einige IRRAS Untersuchungen an Langmuir-Filmen von Polymeren bekannt. Dabei wurden Langmuir-Filme von Polylaktiden besonders intensiv durch PM-IRRAS erforscht.⁴⁵⁻⁴⁷ Die PM-IRRA-Spektren der Homopolymere als auch die entsprechende Mischung der (PLLA/PDLA) Enantiomere zeigten für die $\nu(\text{C}=\text{O})$ Schwingung eine positive Komponente bei 1749 cm^{-1} und eine negative Komponente bei 1765 cm^{-1} . Eine positive Bande zeigt an, dass das Übergangsdipolmoment der damit verbundenen Schwingung in der Ebene der Oberfläche der Subphase liegt, wohingegen eine negative Bande auf eine Orientierung senkrecht zu dieser Oberfläche hinweist. Im Falle der Polylaktid-Homopolymere konnte diese differentielle Bande mit den beiden Komponenten dem A-Modus (Übergangsdipolmoment entlang der Helixachse) und dem E-Modus (Übergangsdipolmoment senkrecht zur Helixachse) der $\nu(\text{C}=\text{O})$ Schwingung zugeordnet werden, Daher liegen die Polymerketten in einer helicalen Anordnung vor. Zudem lagen auch andere

empfindliche Banden bei einer Wellenzahl vor, die charakteristisch für die Helix-Konformation sind. Dies sind unter anderem die C-O-C-Streckschwingungen. Für die Homopolymere liegt die $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$ Bande bei 1215 cm^{-1} und deuten so daraufhin, dass die Polymerketten eine 10_3 -Helix bilden. In der enantiomeren Mischung der Poly(L/-D-laktid)-Homopolymer entstand unabhängig von der Kompression bereits nach dem Spreiten ein Stereokomplex. In diesem Komplex sind die Polymerketten in einer 3_1 -Helix angeordnet. Die $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$ Bande befand sich in diesem Fall bei 1223 cm^{-1} . Die Langmuir-Isothermen der Homopolymere und des Stereokomplexes der enantiomeren Mischung zeigen ebenfalls ein breites Plateau. Während dieses Plateaus kommt es zur Kristallisation der Polymere. Dieser Prozess lässt sich ebenfalls durch eine Veränderung der Position der $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$ Streckschwingung verfolgen, da diese Schwingung ein Indikator für den kristallinen Zustand ist. Während des Plateaus verschob sich die asymmetrische Streckschwingung $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$ für das Homopolymer von 1215 cm^{-1} nach 1209 cm^{-1} und für den Stereokomplex von 1223 cm^{-1} nach 1216 cm^{-1} .

4.2 Experimenteller Teil

Die Synthese des verwendeten PCL (M_n : 2.800 g/mol; PD = 25; M_w/M_n : 1,33) ist in der Literatur beschrieben.²⁴ Die molare Masse und die Molmassenverteilung wurden durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und GPC ermittelt. Das *i*-PMMA (M_n : 175.600 g/mol; DP = 1757; M_w/M_n : 1,21) wurde von Polymer Source, Inc. (Montreal, Canada) bezogen und direkt verwendet.

Es wurden Lösungen der Polymere in Chlorform (HPLC grade, Carl Roth GmbH & Co. KG) mit Konzentration von $\sim 1,0 \text{ mg/ml}$ hergestellt und mittels einer digitalen Mikroliterspritze (Hamilton 700 Series) gleichmäßig auf der Wasseroberfläche gespreitet. Die Messungen wurden nach einer Wartezeit von 20 min gestartet um eine vollständige Verdampfung des Chloroforms und eine gleichmäßige Verteilung des Polymers auf der Wasseroberfläche zu gewährleisten.

Die IRRAS-Untersuchungen wurden mit einem BRUKER Vector 70 FT-IR Spektrometer, einem Flüssigstickstoff gekühlten MCT Detektor und einer A511 Reflexionseinheit (Bruker Optics, Deutschland) durchgeführt. In die Reflexionseinheit war ein Filmwaagensystem (Riegler & Kierstein) integriert. Das Trogsystem bestand aus einem zirkularen Referenztroge ($r = 3 \text{ cm}$) und einem Proben trog ($30 \times 6 \text{ cm}^2$) mit zwei symmetrisch beweglichen Barrieren und einer Wilhemy-Platte zur Messung des Oberflächendrucks. Das gesamte Instrument war in einer hermetisch versiegelten Box untergebracht. Referenz- und Proben trog konnten mit Hilfe eines Shuttlesystems in den IR-Strahl bewegt werden. Die Füllstandshöhe der Filmwaagen wurde mit

einem Laser kontrolliert und durch ein automatisiertes Pumpsystem, das an einen Vorratsbehälter mit entionisiertem Wasser angeschlossen war, konstant gehalten. Der IR-Strahl wurde in verschiedenen Einfallswinkeln in Bezug zur Oberflächennormalen auf der Wasseroberfläche fokussiert. Die Polarisation erfolgte durch einen KRS-5 wire-grid Polarisator. Das Reflexion-Absorption Spektrum (RA) wurde aus den Spektren des Referenztrogs (R_0) und des Proben Trogs (R) nach $RA = -\log_{10} \frac{R}{R_0}$ berechnet. Die Auflösung betrug 8 cm^{-1} und wurde für ausgewählte Messungen auf 4 cm^{-1} erhöht. Dies ist im Ergebnisteil vermerkt. Die Geschwindigkeit des Scanners war 80 Hz. Für p-Polarisation wurden 1000 Scans und für s-Polarisation 500 Scans akkumuliert. Die endgültige Auflösung wurde mit Hilfe eines zero filling Faktors von 2 bei der Fouriertransformation auf 4 cm^{-1} bzw. 2 cm^{-1} verbessert.

Es wurden zwei Arten von IRRAS-Experimenten durchgeführt.

1.) IRRA Spektren der Langmuir-Filme wurden in p-Polarisation und s-Polarisation in einem Einfallswinkel von 40° bei unterschiedlichen Flächen pro Wiederholungseinheit aufgenommen. Die Kompressionsgeschwindigkeit betrug $30 \text{ \AA}^2/(\text{Molekül}\cdot\text{min})$ für PCL und $1.000 \text{ \AA}^2/(\text{Molekül}\cdot\text{min})$ für *i*-PMMA. Auf den Polymerisationsgrad der Polymere bezogen entspricht dies für beide Polymere einer Geschwindigkeit von $\sim 1,0 \text{ \AA}^2/(\text{Wiederholungseinheit}\cdot\text{min})$. Die Kompression wurde gestoppt, sobald die festgelegten Flächenwerte erreicht waren. Es wurden mehrere solcher Messungen durchgeführt, um IRRA Spektren für die gesamte Langmuir-Isotherme zu erfassen.

2) Winkelabhängige IRRA Spektren der Langmuir-Filme wurden für das *i*-PMMA bei unterschiedlichen Oberflächendrücken (6 mN/m; 10 mN/m und 22 mN/m) bzw. für PCL aufgrund des ausgeprägten Plateaubereichs bei unterschiedlichen Flächen pro Wiederholungseinheit (36 \AA^2 , 14 \AA^2 , $4,88 \text{ \AA}^2$, $2,88 \text{ \AA}^2$, $1,88 \text{ \AA}^2$) aufgenommen. Dabei wurde der Einfallswinkel von 25° bis 70° in 3° Schritten variiert; ohne 52° , 55° , 58° aufgrund der geringen Reflektivität für p-Polarisation in der Nähe des Brewster Winkels für Wasser. Ebenso wurden p- und s-polarisierte Spektren aufgenommen. Es wurden jeweils zwei Spektren für jeden Winkel und jede Polarisation zu einem Mittelwertspektrum zusammengefasst.

Vor jeder Messung an dem Langmuir-Film wurde ein Referenzspektrum aufgenommen und die Füllstandshöhe im Referenz- und im Proben trog angepasst. Für die Spektrensimulation wurde ein 3-Schichtmodell (Subphase/Film/Luft) benutzt, wie es in der Literatur beschrieben ist.¹¹⁴ Zur Berechnung der Schichtdicke wurden simulierte Spektren an die experimentellen Spektren durch einen globalen Fit angeglichen. Es wurde eine nicht lineare Methode der kleinsten Fehlerquadrate

zur Minimierung in Form eines Levenberg-Marquardt Algorithmus benutzt. Die Anpassung der Spektren erfolgte im Wellenzahlbereich der OH-Valenzschwingung von $3000 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ und im Bereich der C=O-Valenzschwingung von $1745 - 1705 \text{ cm}^{-1}$ für PCL und $1740 - 1710 \text{ cm}^{-1}$ für *i*-PMMA. Die optischen Konstanten für die wässrige Subphase wurden aus der Literatur übernommen.¹²⁴ Für alle Simulationen und Fits wurde die Polarisatorgüte I auf 0,007 und der Brechungsindex auf $n = 1,41$ gesetzt. Die Schichtdicke d des Langmuir-Films war der freie Parameter für die Fits der OH-Valenzschwingung. Der Tiltwinkel θ der Molekülachse zur Oberflächennormalen wurde anhand der C=O-Valenzschwingung bestimmt. Der Winkel zwischen dem Übergangsdipolmoment der C=O-Valenzschwingung und der Molekülachse wurde für PCL auf $\alpha = 90^\circ$ gesetzt unter der Annahme, dass diese Schwingung senkrecht zur Hauptkette steht. Für *i*-PMMA wurde eine Helixkonformation angenommen und anhand der Atomkoordinaten einer Wiederholungseinheit in der Einheitszelle²²² über Vektorrechnung ein Wert für $\alpha = 81^\circ$ bestimmt (siehe 4.3.2) Spektren nahe des Brewster Winkel (46° bis 58°) wurden nicht in den Fit miteinbezogen.

Neben den IRRAS-Experimenten wurden ebenfalls temperaturabhängige IR-Messungen von dünnen Filmen der Polymere in Transmission durchgeführt. Dafür wurde ein BRUKER Vector 22 verwendet. Die Präparation der Filme erfolgte indem die gleiche Lösung der Polymere, welche zum Spreiten verwendet wurde, auf ein IR-Fenster aus CaF_2 aufgetragen wurde. Dieser Vorgang wurde nach Verdampfen des Lösungsmittels solange wiederholt bis ein sichtbarer Film vorhanden war. Anschließend erfolgte die Messung in einer elektrisch beheizbaren Messzelle.

4.3 Ergebnisse und Diskussion

4.3.1 IRRAS-Untersuchungen des Poly(ϵ -caprolacton) PCL

In Abbildung 4-4 ist die Langmuir-Isotherme des PCL₂₅ zu sehen, in der zusätzlich die Messbereiche für die zwei Arten der IRRAS-Experimente verzeichnet sind, die in Abschnitt 4.2 beschrieben wurden.

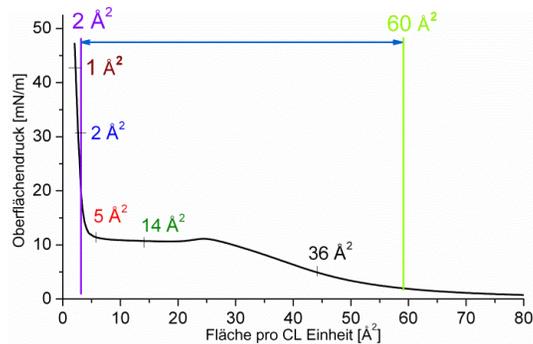


Abbildung 4-4 Langmuir-Isotherme des PCL₂₅ Langmuir Films. Für den Flächenbereich von 60 \AA^2 bis 2 \AA^2 wurden in definierten Abständen IRRAS-Spektren aufgenommen. Die Flächenwerte beziehen sich auf eine CL Einheit. Zusätzlich wurden winkelabhängige Messungen vor dem Start der Kristallisation (36 \AA^2), nach dem Start der Kristallisation in der Mitte des Plateaubereichs (14 \AA^2) und dessen Ende (5 \AA^2) sowie am Ende der Kristallisation im Kollapsbereich (2 \AA^2 ; 1 \AA^2) durchgeführt.

Die IRRAS-Spektren eines Langmuir-Films des PCL₂₅ sind in Abbildung 4-5 zu sehen. Der abgebildete Flächenbereich umfasst den Start des Plateaus und dessen Ende. Die Banden sind mit Buchstaben markiert. Ihre Zuordnung ist in Tabelle 4-1 aufgeführt. Die Intensität der Banden der Streck- bzw. Deformationsschwingungen des Wassers nehmen mit der Kompression zu. Dies ist zu erwarten und resultiert aus dem Wechsel zwischen dem Referenztrug mit der reinen wässriger Subphase und dem Probenstrug mit dem Langmuir-Film während einer Messung zur Aufnahme des Referenzspektrums und des Probenspektrums. Das IRRAS-Signal ist der Quotient aus der Reflexion-Absorption der Subphase mit Langmuir-Film und der Reflexion-Absorption der reinen Subphase. Durch die zunehmende Kompression befindet sich mehr Filmmaterial im IR-Spot und das Verhältnis zwischen Polymer und Wassermolekülen an der Subphasenoberfläche verändert sich. Da das IRRAS-Spektrum der Referenz unverändert bleibt, erhöht sich folglich die Intensität der Wasserbande je mehr Polymer vorliegt. Die $\nu(\text{C}=\text{O})$ Streckschwingung der Carbonylgruppe (Bande (e)) besitzt nach der Wasserbande die höchste Intensität und war bereits bei Flächen $\geq 60 \text{ \AA}^2/(\text{Wiederholungseinheit})$ zu erkennen. Die Valenzschwingungen der CH_2 -Einheiten zeigten dagegen eine schwächere Intensität konnten aber ebenfalls bei großen Flächen pro Wiederholungseinheit identifiziert werden. Die Vibrationsbanden der CH_2 -Deformationsschwingungen und der C-O-C Valenzschwingungen sind schwach ausgeprägt und

konnten erst ab einer Fläche von $\sim 30 \text{ \AA}^2$ pro Wiederholungseinheit vom Hintergrundrauschen des IRRA-Spektrums unterschieden werden, sodass eine Auswertung erfolgen konnte. Der Bereich der Deformationsschwingungen von 1500 cm^{-1} bis 1000 cm^{-1} ist in Abbildung 4-6 nochmals hervorgehoben. In den p-pol Spektren haben die Banden verschiedene Vorzeichen, was aus der Orientierung der Moleküle resultiert. Dies soll später näher erläutert werden. Die s-pol-Spektren sind im Vergleich zu den p-pol-Spektren weniger verrauscht und die Ausprägung der Banden unterscheidet sich im Vergleich zu den p-pol-Spektren. So besitzt die Bande i, welche der Torsionsschwingung $\tau(\text{CH}_2)$ und der Kippschwingung $\gamma(\text{CH}_2)$ zugeordnet wurde, in den p-pol-Spektren eine deutliche Schulter. In den s-pol-Spektren erscheint sie dagegen als eine breite Bande. Die symmetrische Streckschwingung $\nu_s(\text{C-O-C})$ ist in den p-pol-Spektren sehr stark vom Rauschen überlagert während sie in den s-pol Spektren deutlicher hervortritt. Insbesondere in den s-pol-Spektren ist eine Verschiebung der Wellenzahl für einige Banden zu erkennen. Eine Verschiebung der Bandenposition deutet auf einen Prozess hin, der zu einer geordneten Struktur führt (siehe Abschnitt 1.3.4, Tabelle 1-1) und ist somit ein Hinweis auf den Kristallisationsvorgang. Die Bande j bei 1293 cm^{-1} wird in der Literatur als Indikator für den kristallinen Zustand aufgeführt und erscheint nur wenn eine Kristallstruktur vorliegt.²²³ Sie ist eine Konformationsbande.^{224,225} Die Spektren in Abbildung 4-5 wurden in einem Flächenbereich von 26 \AA^2 bis 6 \AA^2 /(Wiederholungseinheit) aufgenommen, also zum Start der Kristallisation bis zum Ende des Plateaus. Daher bestätigt das Erscheinen dieser Bande die Kristallinität des PCL_{25} in diesem Bereich der Langmuir-Isothermen.

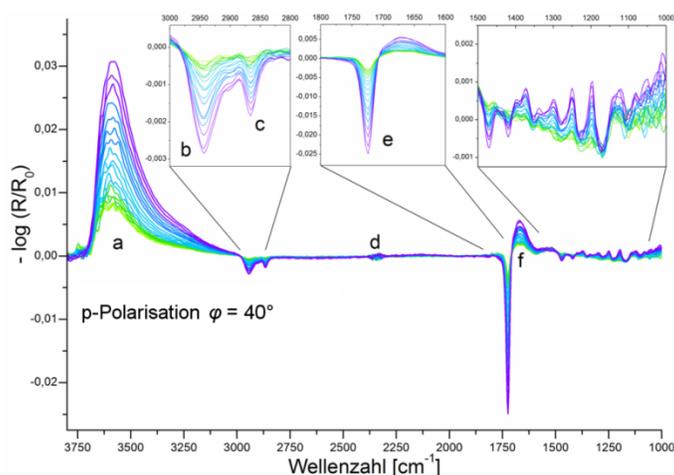


Abbildung 4-5 IRRA-Spektren des PCL_{25} Langmuir-Films mit p-Polarisation und einem Einfallswinkel $\varphi = 40^\circ$ während der Kompression des Langmuir-Films im Bereich von 26 bis 6 \AA^2 /Wiederholungseinheit. Einzelne Wellenzahlbereiche mit charakteristischen Banden sind vergrößert dargestellt. Die Zuordnung der Banden ist in Tabelle 4-1 zu finden.

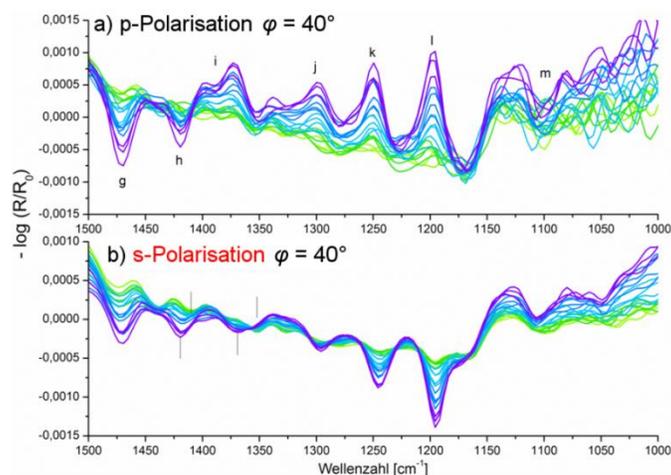


Abbildung 4-6 Der Bereich der Deformationsschwingung von 1500 cm^{-1} bis 1000 cm^{-1} der IRRA-Spektren des Langmuir-Film des PCL_{25} aus Abbildung 4-5 bei einem Einfallswinkel $\varphi = 40^\circ$ für a) p-Polarisation und b) s-Polarisation. In den s-pol Spektren lässt sich eine Verschiebung der Wellenzahl für einige Banden erkennen.

Tabelle 4-1 Zuordnung der Banden aus den IRRAS-Spektren des Langmuir-Films von PCL_{25} (Abbildung 4-5) und Vorzeichen in den IRRA-Spektren von p-polarisiertem Licht bei Einfallswinkeln kleiner bzw. größer als der Brewster-Winkel φ_B

Bande	Zuordnung ²²³⁻²³¹	$\varphi < \varphi_B$	$\varphi > \varphi_B$
a) $3725 - 3000\text{ cm}^{-1}$	OH Streckschwingung der wässrigen Subphase $\nu(\text{OH})$	+	+
b) 2942 cm^{-1}	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	-	+
c) 2865 cm^{-1}	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	-	+
d) 2341 cm^{-1}	Schwingungen des CO_2	keine Angabe	
e) 1724 cm^{-1}	$\nu(\text{C}=\text{O})$ Streckschwingung der Carbonylgruppe	-	+
f) 1658 cm^{-1}	OH Deformationsschwingung der wässrigen Subphase $\delta(\text{OH})$	+	+
g) 1469 cm^{-1}	Spreizschwingung $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	-	+
h) 1419 cm^{-1}	Spreizschwingung $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ in α -Position zur Estergruppe	-	+
i) 1373 cm^{-1}	$\tau(\text{CH}_2)$ Torsionsschwingung + $\gamma(\text{CH}_2)$ Kippschwingung	+	-
j) 1293 cm^{-1}	$\nu(\text{C}-\text{H}) + \nu(\text{C}-\text{C})$ im kristallinen Zustand	+	-
k) 1249 cm^{-1}	Kombinationsschwingungen $\nu(\text{C}-\text{C}-\text{H}) + \nu(\text{O}-\text{C}-\text{H})$	+	-
l) 1195 cm^{-1}	$\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ asymmetrische Streckschwingung der Estergruppe	+	-
m) 1106 cm^{-1}	$\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ symmetrische Streckschwingung der Estergruppe	+	-

Um den Kristallisationsprozess näher zu beschreiben, soll im Folgenden auf die Entwicklung der Banden eingegangen werden. Es ist daher angebracht die Banden zu bestimmen, welche noch als Indikatoren für den kristallinen Zustands des verwendeten PCL_{25} auftreten. Zu diesem Zweck wurde ein dünner Film des PCL_{25} auf ein CaF_2 -IR-Fenster aufgebracht. Anschließend wurden temperaturabhängige IR-Spektren des Films in Transmission aufgenommen. Im Anhang

(Abbildung 7-5) ist eine Zusammenstellung dieser Transmissionsspektren zu finden. Dabei sind nur die Wellenzahlenbereiche angegeben, die in Abbildung 4-5 in den IRRA-Spektren hervorgehoben sind. Es zeigt sich, dass für jede registrierte Vibrationsbande eine Verschiebung und eine Änderung der Intensität mit steigender Temperatur auftreten. An dieser Stelle soll jedoch nur das Verhalten der $\nu(\text{C}=\text{O})$ und $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ -Bande näher betrachtet und später noch mit den IRRA-Spektren verglichen werden.

In der Literatur ist bekannt, dass sich die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande aus drei Komponenten zusammensetzt.^{227,230} Diese Komponenten resultieren zum einen aus den amorphen Bereichen des Polymers (1736 cm^{-1}) zum anderen aus den kristallinen Bereichen (1724 cm^{-1}) und darüber hinaus aus den Estergruppen (1706 cm^{-1}), die an einer Wasserstoffbrückenbindung beteiligt sind. Nimmt der Anteil der kristallinen Bereiche z.B. durch den Schmelzvorgang ab, so wird die amorphe Komponente der Bande stärker hervortreten. Für die $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ -Schwingung befindet sich die Komponente für die kristallinen Bereiche bei $\sim 1190 \text{ cm}^{-1}$ und für die amorphen Bereiche bei $\sim 1160 \text{ cm}^{-1}$. Für diese Bande wurde eine Änderung der Bandenform mit einer Verschiebung des Absorptionsmaximums zu kleineren Wellenzahlen beobachtet, wenn das Polymer erhitzt wurde und in der Schmelze vorlag.^{227,228}

Die Entwicklung dieser beiden Banden für den dünnen Film des PCL_{25} ist in Abhängigkeit von der Temperatur in Abbildung 4-7 zu sehen.

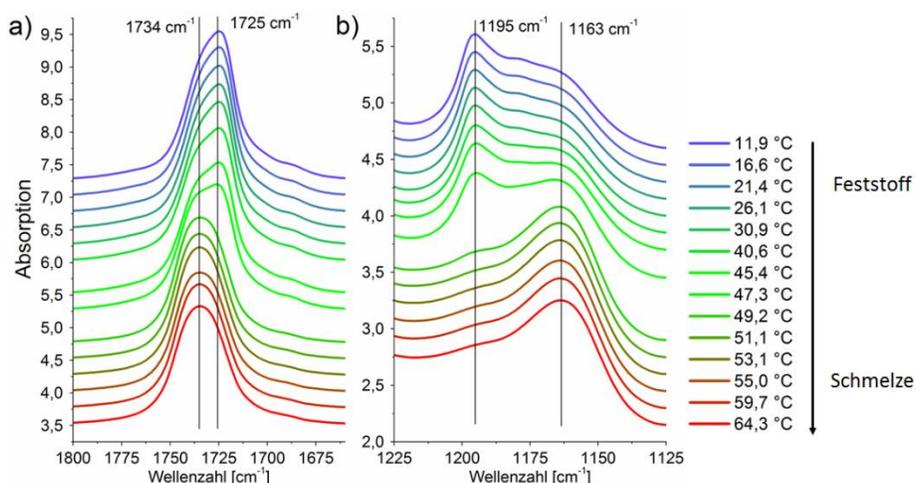


Abbildung 4-7 Temperaturabhängige Transmissions-IR-Spektren des dünnen Films des PCL_{25} auf einem CaF_2 IR-Fenster für die Wellenzahlbereiche a) der $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingung und b) der $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ -Schwingung. Die Verschiebung der Bandenmaxima mit steigender Temperatur soll mit Hilfe von Linien verdeutlicht werden.

Bei $\sim 11 \text{ }^\circ\text{C}$ befindet sich das Bandenmaximum für die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingung bei 1725 cm^{-1} und für die $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ -Schwingung liegt es bei 1195 cm^{-1} . Beide Werte deuten darauf hin, dass sich das PCL_{25} im kristallinen Zustand befindet. Sie stimmen mit den Daten aus der Literatur

überein.²²⁷ Mit zunehmender Temperatur bildet sich für die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingung bei 1734 cm^{-1} und für die $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ -Schwingung bei 1163 cm^{-1} eine Schulter heraus. Dies zeigt an, dass die amorphen Bereiche des Polymers zunehmen. Dies ist besonders in den entsprechenden Spektren bei 45°C deutlich zu erkennen. Bei 47°C dominiert die amorphe Komponente und das Bandenmaximum hat sich dementsprechend verschoben. Für die $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ -Schwingung ist noch ein Anteil der Komponente bei 1195 cm^{-1} vorhanden, sodass anscheinend noch nicht alle kristallinen Bereiche des PCL_{25} verschwunden sind. Der Schmelzpunkt für die verwendete PCL_{25} Probe in Masse beträgt $52,2^\circ\text{C}$.²⁴ Im Gegensatz dazu zeigen die Transmissionsspektren, dass bereits bei $\sim 50^\circ\text{C}$ das Polymer in der Schmelze vorliegt. Dies könnte darauf zurückgeführt werden, dass die Schichtdicke des Films einen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften des PCL_{25} hat, wie es beispielsweise für PEO der Fall ist.¹⁹³

Eine ähnliche Entwicklung der $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ -Schwingung tritt in den IRRA-Spektren des Langmuir-Films von PCL_{25} auf. In Abbildung 4-8 sind die entsprechenden Wellenlängenbereiche zu erkennen.

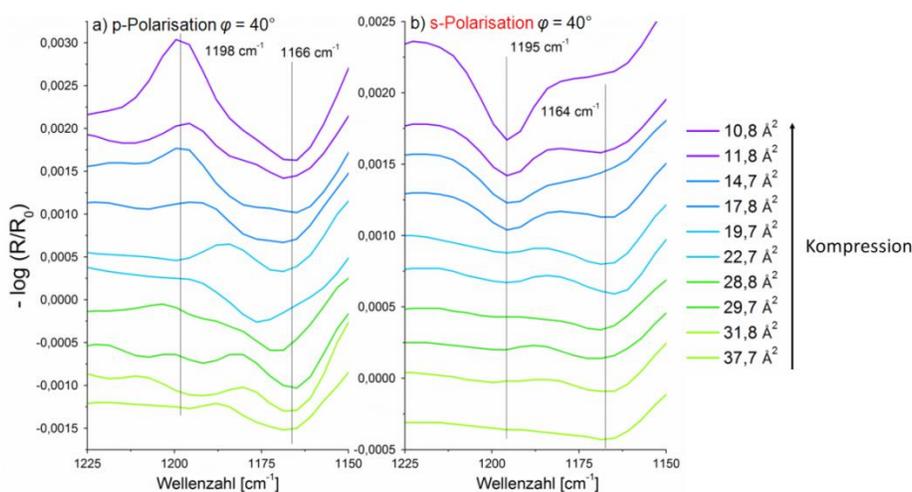


Abbildung 4-8 $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ -Schwingung in den IRRA-Spektren des PCL_{25} Langmuir-Films für a) p-Polarisation und b) s-Polarisation bei $\varphi = 40^\circ$. Die Bande verändert sich mit fortschreitender Kompression. Die Linien verdeutlichen die Lage der einzelnen Komponenten der Bande, die auf die kristallinen ($1198\text{ cm}^{-1}/1195\text{ cm}^{-1}$) bzw. die amorphen ($1164\text{ cm}^{-1}/1166\text{ cm}^{-1}$) Bereiche des Polymers zurückzuführen sind. Die Flächenwerte beziehen sich auf eine Wiederholungseinheit.

Während vor dem Start der Kristallisation ($\sim 25\text{ \AA}^2$) die Komponente für den amorphen Anteil des Polymers bei 1166 cm^{-1} (p-Polarisation) bzw. bei 1164 cm^{-1} (s-Polarisation) ausgeprägter ist, entwickelt sich nach dem Start der Kristallisation eine Bande bei 1198 cm^{-1} (p-Polarisation) bzw. 1195 cm^{-1} (s-Polarisation). Dies deutet auf Zunahme der kristallinen Bereiche im PCL_{25} mit fortschreitender Kompression hin. Die Entwicklung der Banden ist in den s-pol Spektren aufgrund des geringeren Rauschens besser zu verfolgen als in den p-pol Spektren. Des Weiteren

scheint in den p-pol Spektren die Komponente bei 1198 cm^{-1} ein positives Vorzeichen zu haben, wohingegen die Komponente bei 1166 cm^{-1} negativ ist. Dies könnte auf eine Reorientierung während der Kristallisation hindeuten.

Ein weiteres Indiz auf einen Reorientierungsprozess liefert das dichroische Verhältnis DR , das als der Quotient aus der maximalen Absorption der Schwingungsbande für p-Polarisation A_{\parallel} und der maximalen Absorption der Bande für s-polarisiertes Polarisation definiert ist (A_{\perp}).¹⁰⁶

$$DR = \frac{A_{\parallel}}{A_{\perp}} \quad (4-2)$$

In Abbildung 4-9 ist die Entwicklung des dichroischen Verhältnis für die Banden der CH-Valenzschwingungen und der Carbonylschwingung während der Kompression zu sehen. Der Wert für das dichroische Verhältnis ändert sich von $\sim 1,5$ auf $2,0$. Die Abhängigkeit des dichroischen Verhältnis vom Tiltwinkel θ der Molekülachse ist in Abbildung 4-10 mit Hilfe von theoretischen Daten dargestellt. Es lässt sich erkennen, dass die vorliegende Änderung einer Reorientierung der Molekülachse in eine annähernd aufgerichtete Position mit einem kleinen Tiltwinkel entspricht.

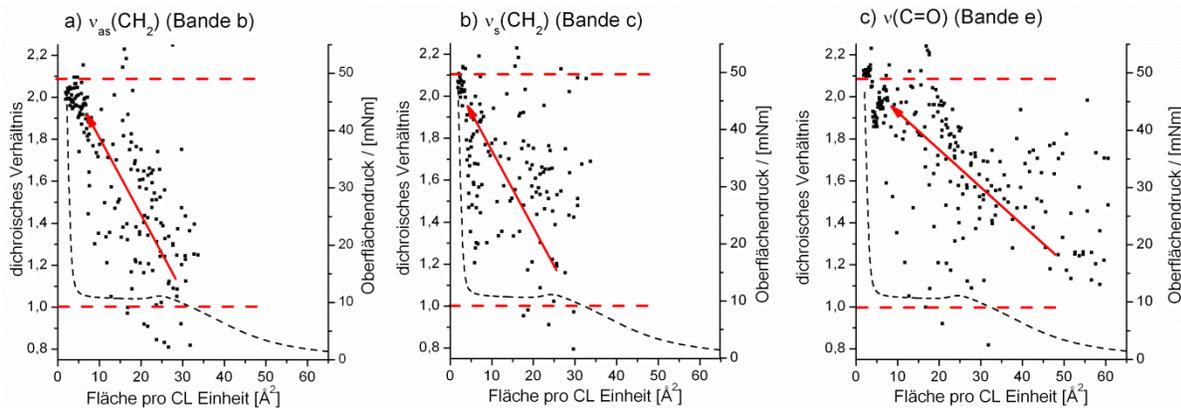


Abbildung 4-9 Das dichroische Verhältnis DR in Abhängigkeit von der Fläche pro Wiederholungseinheit für die Banden a) $\nu_{as}(\text{CH}_2)$, b) $\nu_s(\text{CH}_2)$ und c) $\nu(\text{C}=\text{O})$. Es konnte nur für diese Banden eine ausreichende Menge an Daten für die Berechnung ermittelt werden.

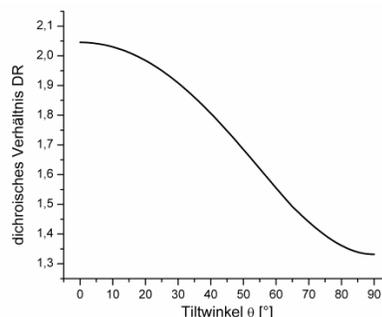


Abbildung 4-10 Werte des dichroischen Verhältnis für verschiedene Tiltwinkel der Molekülachse.

Neben den beschriebenen Hinweisen auf eine Umorientierung der Ketten durch die Kristallisation während der Kompression deuten die Daten der IRRAS-Messungen jedoch auch darauf hin, dass das Polymer bereits nach dem Spreiten im kristallinen Zustand vorliegt. Im Gegensatz zur $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$ -Schwingung bleibt das Maximum der Bande für die $\nu(\text{C=O})$ -Schwingung im Verlauf der gesamten Kompression bei 1724 cm^{-1} . Die Entwicklung der Bandenposition der $\nu(\text{C=O})$ -Bande ist in Abbildung 4-11 zu sehen.

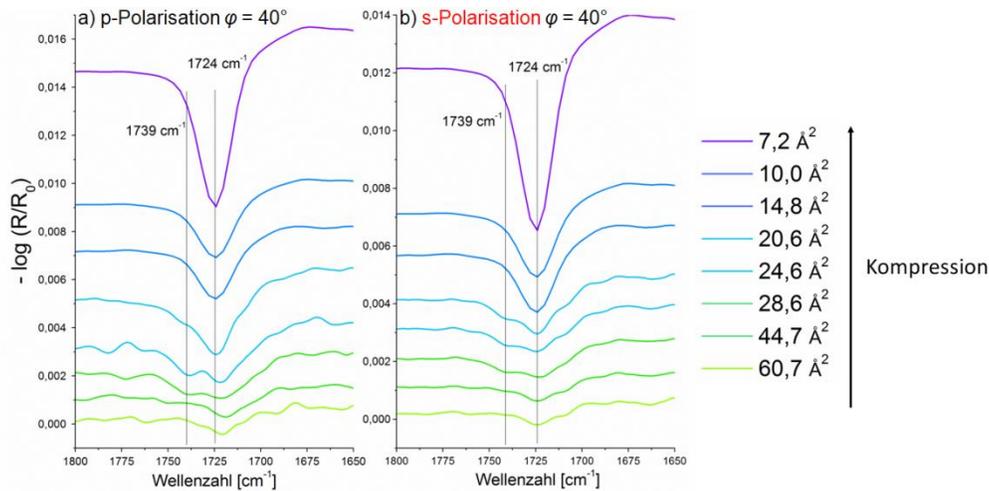


Abbildung 4-11 Die $\nu(\text{C=O})$ Bande in den IRRA-Spektren des Langmuir-Films von PCL_{25} für a) p-Polarisation und b) s-Polarisation. Die Auflösung für die IRRA-Spektren bei den Flächenwerten von $60,7$ bis $20,6\text{ \AA}^2$ betrug für 4 cm^{-1} . Zur Vollständigkeit sind noch IRRA-Spektren für kleinere Flächenwerte aufgeführt ($14,8\text{ \AA}^2$ bis $7,2\text{ \AA}^2$), die jedoch mit 8 cm^{-1} aufgenommen wurden. Die Linien sollen die Lage der einzelnen Komponenten $\nu(\text{C=O})$ Bande verdeutlichen, die auf die kristallinen (1724 cm^{-1}) und die amorphen (1739 cm^{-1}) Anteile des Polymers zurückzuführen sind. Das Bandenmaximum bleibt während der Kompression unverändert und lag vor dem Start der Kristallisation (bei 25 \AA^2) bereits bei 1724 cm^{-1} .

Aufgrund der höheren Auflösung, bei der diese IRRA-Spektren aufgenommen wurden, lässt sich zusätzlich die Komponente der Bande bei 1739 cm^{-1} erkennen, deren Intensität mit der Kompression scheinbar abnimmt. Eine qualitative Auswertung der Carbonylbande war durch die Nähe zur Deformationsschwingung des Wassers bei $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ erschwert, sodass die exakten Anteile der Komponenten an der Schwingungsbande nicht bestimmt wurden. In IRRAS-Untersuchungen von Langmuir-Filmen des Behensäuremethylesters zeigte sich, dass auch der Hydratisierungszustand Einfluss auf die Position und Form der Carbonylbande hat. Es wurden drei Schwingungskomponenten identifiziert, welcher der unhydratisierten Form des Moleküls bei 1737 cm^{-1} , einer Monohydratisierung bei 1721 cm^{-1} und einer doppelt hydratisierten Form bei 1702 cm^{-1} zugeordnet wurden.²³²

Durch die Simulation von IRRA-Spektren können die Schichtdicke des Langmuir-Films und der Tiltwinkel der Moleküle quantitativ bestimmt werden. Dazu ist es jedoch nötig eine Vorstellung von der Lage der Übergangsdipolmomente der Schwingungen in Bezug zur Molekülachse zu

entwickeln. In Abbildung 4-12 eine Wiederholungseinheit des PCL schematisch dargestellt, in der zusätzlich die Übergangsdipolmomente eingezeichnet sind.

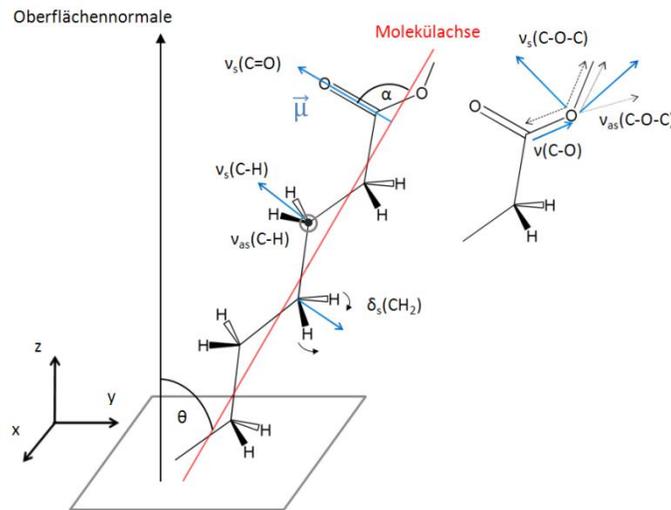


Abbildung 4-12 Eine Wiederholungseinheit des PCL. Die Molekülachse besitzt einen Tiltwinkel θ zur Oberflächennormalen. Entlang der Molekülachse sind verschiedene Molekülschwingungen und das entsprechende Übergangsdipolmoment der Schwingung eingezeichnet. Ein Wert für den Winkel α zwischen Übergangsdipolmoment und Molekülachse muss für die Simulation der IRRA-Spektren bekannt sein.

Das Übergangsdipolmoment der symmetrischen CH_2 -Valenzschwingung steht senkrecht auf der Molekülachse. Die asymmetrische CH_2 -Valenzschwingung ist in 90° zur symmetrischen Valenzschwingung orientiert. Daher steht ihr Übergangsdipolmoment ebenfalls senkrecht auf der Molekülachse. Das Gleiche gilt für die $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung. In der bereits erwähnten IRRAS-Untersuchung der Behensäuremethylester konnte eine senkrechte Orientierung der Carbonylschwingung anhand von theoretischen Modellierungen und durch die experimentellen Daten nachgewiesen werden. Das Übergangsdipolmoment lag entlang der $\text{C}=\text{O}$ -Bindung aber änderte seine Richtung in Abhängigkeit vom Hydratisierungszustand.²³² Auch die Übergangsdipolmomente der CH_2 -Spreizschwingung und der symmetrischen $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ -Schwingung sind senkrecht zur Molekülachse orientiert. Dagegen ist das Übergangsdipolmoment der asymmetrischen $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ -Schwingung parallel zur Molekülachse ausgerichtet. Ausgehend von den Untersuchungen von *Esker et al.* wird angenommen, dass die PCL-Ketten während der Kompression von der Wasseroberfläche desorbieren und sich während der Kristallisation in die Luftphase strecken.²² Die PCL-Kette ist im kristallinen Zustand aufrecht und mit einem Tiltwinkel zur Oberflächennormalen orientiert. Im diesem Fall liegen die Übergangsdipolmomente von $\nu_s(\text{CH}_2)$, $\nu_{as}(\text{CH}_2)$, $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\delta_s(\text{CH}_2)$, $\nu_s(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ hauptsächlich in der x,y -Ebene. Das Übergangsdipolmoment von $\nu_{as}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ besitzt dagegen eine starke z -Komponente. Im Bereich der Deformationsschwingungen lässt sich die Auswirkung der

Orientierung der Übergangsdipolmomente auf das Vorzeichen der Schwingungsbanden gut erkennen (siehe auch Abbildung 4-6). Hier treten Banden mit verschiedenem Vorzeichen nebeneinander vor. Die CH₂-Spreizschwingung und die symmetrische C-O-C Schwingung sind positiv während die übrigen Banden ein positives Vorzeichen besitzen. Einen ähnlichen Orientierungseffekt durch die Orientierung der Polymerketten lässt sich auch für PCL in dünnen kristallinen Filmen auf festen Goldsubstraten nachweisen. Bei IR-Messungen in Reflexion auf metallischen Oberflächen kommt es in Folge der Wechselwirkungen zwischen dem eingestrahlt Licht und dem induzierten elektrischen Feld auf der Metalloberfläche zu einer Auslöschung der Schwingungen, die parallel zur Oberfläche orientiert sind. Dies war der Fall für die $\nu_s(\text{C-O-C})$ -Schwingung. In den aufgerichteten Ketten liegt das Übergangsdipolmoment parallel zur Oberfläche und dementsprechend reduziert sich die Intensität der Schwingung wohingegen die $\nu_{as}(\text{C-O-C})$ -Schwingung mit ihrer senkrechten Orientierung stärker hervortritt.²³¹ Das Vorzeichen der C=O-Valenzschwingung war in den IRRA-Spektren vor dem Start der Kristallisation (bei Flächen von 60 Å² und 44 Å² pro Wiederholungseinheit siehe Abbildung 4-11) bereits negativ. Wären die PCL-Molekül flach auf der Wasseroberfläche adsorbiert (Tiltwinkel $\theta \sim 0^\circ$) und wird angenommen, dass die Carbonylgruppe bevorzugt senkrecht in die Wasseroberfläche eintaucht, so hätte das Übergangsdipolmoment dieser Schwingung eine starke z-Komponente. Eine Reorientierung ändert den Tiltwinkel der Molekülachse und hat dementsprechend auch Einfluss auf die Bandenform. Zum einen könnte das Vorzeichen der Bande wechseln, zum anderen könnte sich die Bandenintensität ändern. Beides konnte in den IRRA-Spektren jedoch nicht beobachtet werden. Zusammen mit der Position der C=O-Bande bei 1724 cm⁻¹ zeigt dies wiederum, dass das PCL bereits vor dem Plateau kristallin oder zumindest in einer geordneten Struktur vorliegt.

Für eine Bestimmung des Tiltwinkels der Ketten ist die Simulation von IRRA-Spektren und ein Fit an die experimentellen Spektren notwendig, welche bei verschiedenen Einfallswinkeln aufgenommen wurden. In Abbildung 4-13 sind diese winkelabhängigen IRRA-Spektren des Langmuir-Films von PCL₂₅ zu sehen. Ein Vorzeichenwechsel der Banden nach dem Brewster-Winkel ist zu erkennen, was nach der Theorie zu erwarten ist. Es wurden mehrere solcher winkelabhängigen Spektren bei verschiedenen Flächen pro Wiederholungseinheit aufgenommen, um so die Veränderung der Orientierung während der Kompression nachzuvollziehen.

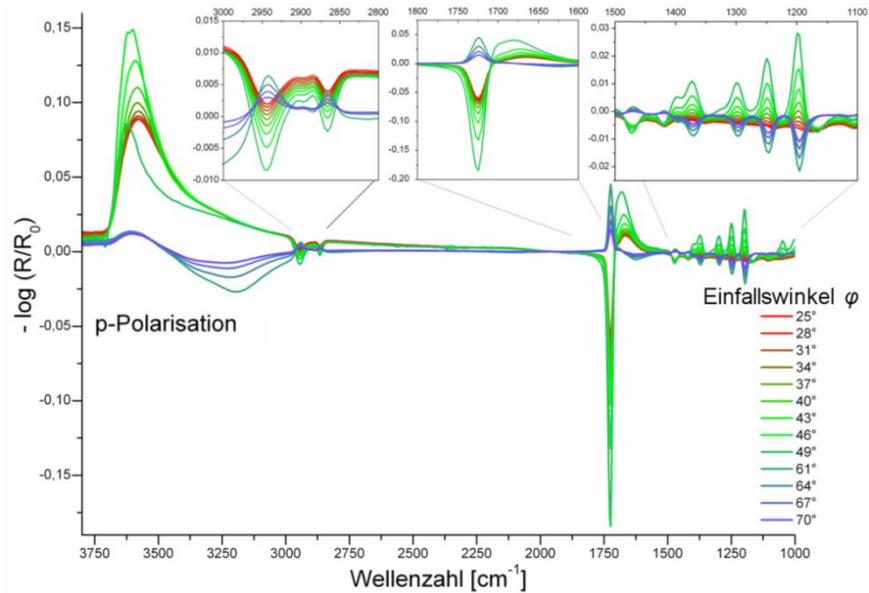


Abbildung 4-13 Winkelabhängige IRRA-Spektren des Langmuir-Films von PCL_{25} bei einer Fläche von $2 \text{ \AA}^2/\text{Wiederholungseinheit}$. Einzelne Wellenzahlbereiche mit den charakteristischen Banden sind zusätzlich vergrößert. Die Zuordnung der Banden ist in Tabelle 4-1 zu finden.

Ein Fit der $\nu(\text{OH})$ -Bande wurde dazu benutzt, um die Schichtdicke des Langmuir-Films zu bestimmen. Der Tiltwinkel θ wurde anhand der $\nu(\text{C}=\text{O})$ Schwingung ermittelt. Dazu wurde $\alpha = 90^\circ$ gesetzt, wie weiter oben beschrieben. Um die Übereinstimmung zwischen simulierten und experimentellen Spektren zu überprüfen werden die Bandenflächen in den jeweiligen Spektren miteinander verglichen. Die Intensitäten der $\nu(\text{OH})$ -Bande der experimentellen und der simulierten IRRA-Spektren sind in Abhängigkeit vom Einfallswinkel in **Abbildung 4-14** aufgetragen und in **Abbildung 4-15** entsprechend für die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande.

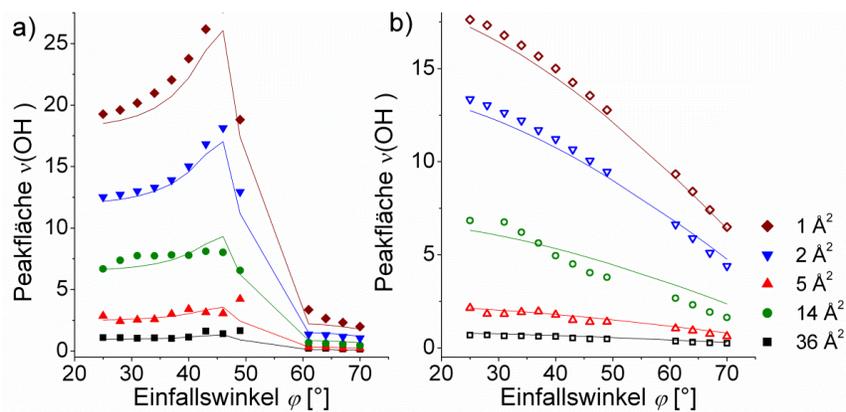


Abbildung 4-14 Die Bandenflächen der $\nu(\text{OH})$ -Schwingung (3718 cm^{-1} bis 2944 cm^{-1}) aus den experimentellen IRRA-Spektren des Langmuir-Films von PCL_{25} in Abhängigkeit vom Einfallswinkel für a) p-Polarisation und b) s-Polarisation bei 36 \AA^2 (schwarz), 14 \AA^2 (rot), 5 \AA^2 (grün), 2 \AA^2 (blau) und 1 \AA^2 (braun). Die Flächenwerte beziehen sich auf eine Wiederholungseinheit. Zum Vergleich sind die Bandenflächen aufgeführt, welche aus den simulierten Spektren mit einer Filmdicke von $4,6 \text{ \AA}$ (schwarz Linie), $12,0 \text{ \AA}$ (rote Linie), $32,4 \text{ \AA}$ (grüne Linie) $60,0 \text{ \AA}$ (blaue Linie) $89,0 \text{ \AA}$ (braune Linie) bestimmt wurden.

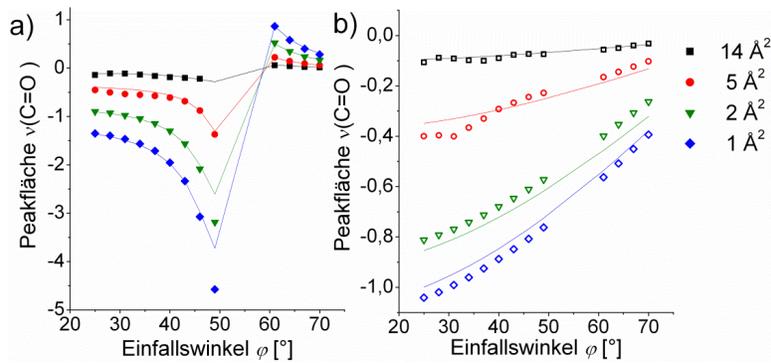


Abbildung 4-15 Die Bandenflächen der $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingung (1747 cm^{-1} bis 1697 cm^{-1}) aus den experimentellen IRRA-Spektren des Langmuir-Films von PCL₂₅ in Abhängigkeit vom Einfallswinkel für a) p-Polarisation und b) s-Polarisation bei 14 \AA^2 (schwarz), 5 \AA^2 (rot) und 2 \AA^2 (grün) und 1 \AA^2 (blau). Die Flächenwerte beziehen sich auf eine Wiederholungseinheit. Als Vergleich sind die Bandenflächen aufgeführt, welche aus den simulierten Spektren mit einer Schichtdicke von $12,0\text{ \AA}$ (schwarz Linie), $32,4\text{ \AA}$ (rote Linie), $60,0\text{ \AA}$ (grüne Linie) und $89,0\text{ \AA}$ (blaue Linie) bestimmt wurden.

Die Werte stimmen soweit gut überein. In Tabelle 4-2 sind nun die berechneten Werte für die Schichtdicke und den Tiltwinkel zusammengefasst.

Tabelle 4-2 Werte für die Schichtdicken d des PCL₂₅ Langmuir-Films und den Tiltwinkel θ der Moleküle wie sie aus den Simulationen ermittelt wurden. Zusätzlich sind die Fläche pro Wiederholungseinheit und das Volumen pro Wiederholungseinheit aufgelistet. Das Volumen wurde berechnet, indem die Fläche mit der Schichtdicke multipliziert wurde.

$A_{\text{mol}} [\text{\AA}^2 (\text{CL Einheit})^{-1}]$	$d [\text{\AA}]$	$V_{\text{mol}} [\text{\AA}^3 \cdot (\text{CL Einheit})^{-1}]$	Tiltwinkel $\theta [^\circ]$
36,0	4,6	165,5	---
14,0	12,0	168	27,5
5	32,4	162	38
3	60,0	180	26,6
2	89,0	178	23,0

Um diese Werte in Bezug auf die Moleküldimensionen besser einordnen zu können, sollen zunächst Kenngrößen für eine Wiederholungseinheit der PCL-Kette wie Volumen und Querschnittsfläche berechnet werden. Dafür werden die kristallografischen Daten für das PCL herangezogen. PCL kristallisiert in einer orthorombischen Einheitszelle mit folgenden Zellparametern $a=0,748\text{ nm}$, $b=0,498\text{ nm}$ und $c=1,726\text{ nm}$. In einer Einheitszelle befinden sich zwei Polymerketten mit jeweils zwei Wiederholungseinheiten, also insgesamt vier Wiederholungseinheiten pro Zelle.^{233,234}

Das Volumen V_E der Einheitszelle beträgt dann

$$V_E = a \cdot b \cdot c = 643\text{ \AA}^3 \quad (4-3)$$

und auf eine Wiederholungseinheit $V_{m,E}$ bezogen

$$V_{m,E} = \frac{643\text{ \AA}^3}{4} = 160,7\text{ \AA}^3 \quad (4-4)$$

Wenn zwei Wiederholungseinheiten in c-Richtung liegen, beträgt die Länge l_m einer Wiederholungseinheit im kristallinen Zustand demzufolge

$$l_m = \frac{c}{2} = 8,6 \text{ \AA} \quad (4-5)$$

Die Querschnittsfläche $A_{m, \text{senk}}$ einer komplett aufrechten PCL-Kette im kristallinen Zustand ist

$$A_{m, \text{senk}} = \frac{a \cdot b}{2} = 18,6 \text{ \AA}^2 \quad (4-6)$$

Die Querschnittsfläche $A_{m, \text{flach}}$ einer (kristallinen) Wiederholungseinheit, wenn diese flach auf der Wasseroberfläche adsorbiert ist, entspricht

$$A_{m, \text{flach}} = \frac{c}{2} \cdot \left(\frac{a}{2} + b \right) = 38 \text{ \AA}^2 \quad (4-7)$$

und entsprechend die Schichtdicke $d_{m, \text{flach}}$ dieser Monolage

$$d_{m, \text{flach}} = \frac{V_{m, E}}{A_{m, \text{flach}}} = \frac{160,7 \text{ \AA}^3}{38 \text{ \AA}^2} = 4,3 \text{ \AA} \quad (4-8)$$

Der erste Messpunkt für die winkelabhängigen IRRA-Spektren lag bei einer Fläche pro Wiederholungseinheit von 26 \AA^2 und somit noch vor dem Beginn des Plateaus. Durch die Simulation der IRRA-Spektren wurde eine Schichtdicke von $4,6 \text{ \AA}$ für diese Messpunkt ermittelt. Dieser Wert scheint gut mit dem Wert für die Schichtdicke übereinzustimmen, die zuvor aus den kristallografischen Daten berechnet wurde unter der Annahme, dass das PCL flach auf der Wasseroberfläche aufliegt. Im Laufe der Kompression steigt die Schichtdicke weiter bis zu einem Wert von 89 \AA an. Bei diesen Betrachtungen muss allerdings beachtet werden, dass es sich bei der Schichtdicke, welche durch die Simulation bestimmt wurde, um einen Durchschnittswert handelt, der aus dem IRRAS-Signal für die gesamte Fläche des IR-Spots zum Zeitpunkt der Messung resultiert. Dies ist von Bedeutung wenn bereits Kristalle entstanden sind und zwischen ihnen die Wasseroberfläche unbedeckt ist. Die Kristallisation des PCL konnte mit Hilfe der BAM verfolgt werden. Die Aufnahmefläche des verwendeten BAM beträgt $0,3 \text{ cm}^2$. Die Auftrittsfläche des IR-Stahls des IRRA-Spektrometers auf der Wasseroberfläche ist abhängig vom Einstrahlungswinkel und variiert von $0,55 \text{ cm}^2$ für 25° bis zu $1,47 \text{ cm}^2$ für 70° . Für kleine Winkel sind die Aufnahmefläche des Mikroskops und die Fläche des IR-Strahls somit vergleichbar. In den BAM Bildern, welcher während der Kristallisation des PCL (siehe Abbildung 4-2 a)) aufgenommen wurden, sind viele vereinzelte Kristalle zu sehen, die mit fortschreitender Kristallisation weiter wachsen aber die gleiche Intensität im BAM besitzen. Dies bedeutet, dass

die Kristalle während der Kristallisation breiter werden aber ihre Dicke unverändert bleibt. Am Anfang des Plateaus ist die Fläche noch nicht komplett mit Kristallen bedeckt, sodass in die berechnete Schichtdicke auch diese unbedeckten Bereiche mit eingehen, wie es für den zweiten Messpunkt bei 14 \AA^2 pro Wiederholungseinheit der Fall ist. Ein aussagekräftiger Wert für die Kristalldicke ist daher erst am Ende des Plateaus möglich. Nur der dritte Messpunkt bei 5 \AA^2 pro Wiederholungseinheit liegt nahe diesem Bereich während die letzten beiden Messpunkte bei einer Fläche pro Wiederholungseinheit von 3 \AA^2 bzw. 2 \AA^2 bereits im Bereich des Filmkollaps liegen, in dessen Folge sich unkontrolliert Multischichten bilden. Anhand der Langmuir-Isotherme des PCL_{25} lässt sich der Flächenbedarf einer Wiederholungseinheit des Polymers am Ende des Plateaus auf $\sim 3,7 \text{ \AA}^2$ abschätzen. Daraus wird mit Hilfe der Querschnittsfläche $A_{m, \text{senk}}$ einer Wiederholungseinheit, die Anzahl der Monomeren berechnet, die bei dieser Fläche übereinander liegen müssten .

$$\frac{A_{m, \text{senk}}}{3,7 \text{ \AA}^2} = \frac{18,6 \text{ \AA}^2}{3,7 \text{ \AA}^2} \sim 5 \quad (4-9)$$

Entsprechend wäre die Schichtdicke am Ende des Plateaus dann

$$5 \cdot l_m = 5 \cdot 8,6 \text{ \AA} = 43,4 \text{ \AA} \quad (4-10)$$

Für den dritten Messpunkt bei 5 \AA^2 wurde eine Schichtdicke von 32 \AA ermittelt, die diesem Wert grob entspricht. Allerdings sollte in diese Betrachtung noch die Neigung der Moleküle einbezogen werden.

Der Tiltwinkel der Molekülachse konnte erst für die Messpunkte innerhalb des Plateaus ermittelt werden. Die Wert variiert um einen Mittelwert von $\sim 28^\circ$, wobei der Wert von 38° auch als Ausreißer gewertet werden kann. Die Variation könnte dadurch erklärt werden, dass die Kristalle mit einer unterschiedlichen Vorzugsrichtung wachsen, also die kristallografische c-Achse entlang der Hauptkette nicht immer gleich orientiert ist. Im Gegensatz zur Schichtdicke gehen für die Bestimmung des Tiltwinkel keine freien Bereiche auf der Wasseroberfläche ein. Falls Kristalle mit unterschiedlicher Orientierung vorliegen, dann ist der bestimmte Tiltwinkel dennoch ein Durchschnittswert aus der Verteilung der Orientierungen. Unabhängig von der Varianz zeigen die Werte, dass die Polymerketten in den PCL-Kristallen nahezu aufrecht orientiert sind.

Die PCL-Ketten werden im Kristall gefaltet vorliegen. Mit Hilfe des Tiltwinkel von $\sim 28^\circ$ und der Schichtdicke d lässt sich die Länge l_k eines Kettenabschnitts berechnen, nach der es zu einer Faltung kommt.

Über trigonometrische Beziehungen folgt

$$l_k = \frac{d}{\cos(28^\circ)} = 36,2 \text{ \AA} \quad (4-11)$$

Wird dieser Wert auf die Länge einer Wiederholungseinheit l_m bezogen ($\frac{36,2 \text{ \AA}}{8,6 \text{ \AA}} = 4,2$) dann liegen vier Wiederholungseinheiten übereinander bis es zur Faltung der Kette kommt.

Das Volumen für eine Wiederholungseinheit beträgt am Ende des Plateaus $\sim 160 \text{ \AA}^3$ und ist damit in sehr guter Übereinstimmung mit dem Wert, welcher aus den Parametern der Einheitszelle für kristallines PCL berechnet wurde. Da die Berechnung des Volumens über die Schichtdicke erfolgt, gelten die gleichen Annahmen bezüglich der Aussagekraft des Wertes wie für die Schichtdicke. Erst am Ende des Plateaus sind daher sinnvolle Werte zu erwarten.

Zum Abschluss wird in Abbildung 4-16 eine Zusammenfassung der Kennwerte des kristallinen PCL, die am Ende des Plateaus durch die IRRAS-Untersuchungen bestimmt wurden, aufgeführt und ein vereinfachtes Model der Kettenorientierung in den Kristallen gezeigt.

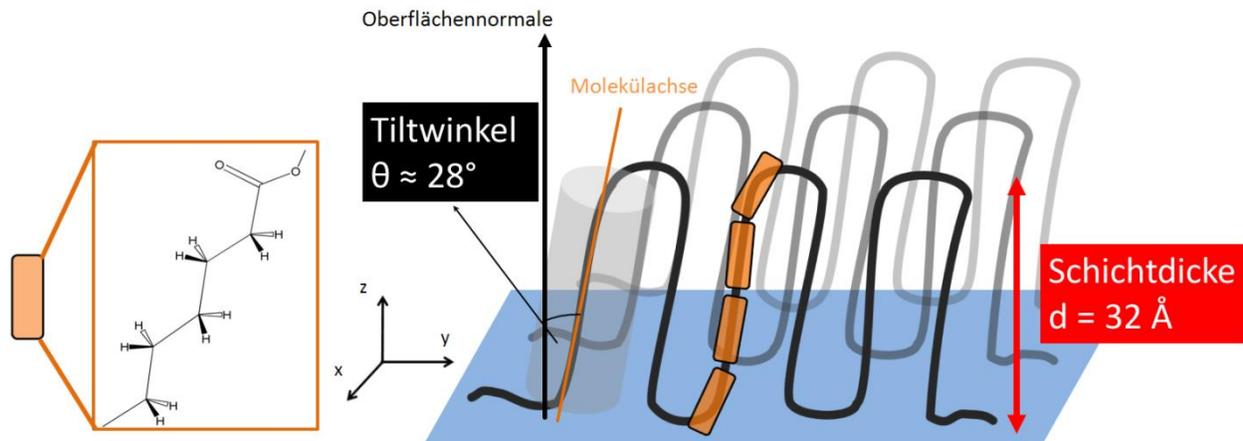


Abbildung 4-16 Schematische Darstellung der PCL-Ketten im kristallinen Zustand auf der Wasseroberfläche am Ende des Plateaus. Mit Hilfe der Rechtecke soll angedeutet werden, dass jeweils vier Wiederholungseinheiten übereinander liegen bis es zu einer Faltung der Kette kommt. Der Wert für die Schichtdicke entspricht dem Wert des Messpunkts bei 5 \AA^2 . Der Tiltwinkel ist ein Mittelwert aus den Ergebnissen aller Messungen.

4.3.2 IRRAS-Untersuchungen des isotaktischen Poly(methylmethacrylat) *i*-PMMA

In Abbildung 4-17 ist die Langmuir-Isotherme des *i*-PMMA zu sehen, in der zusätzlich die Messbereiche für die zwei Arten der IRRAS-Experimente verzeichnet sind, die in 4.2 beschrieben wurden.

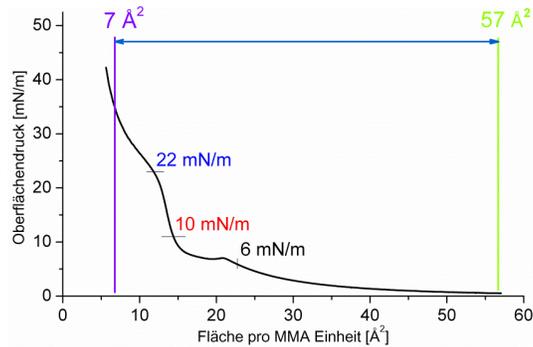


Abbildung 4-17 Langmuir-Isotherme des *i*-PMMA Langmuir Films. Für den Flächenbereich von 57 \AA^2 bis 7 \AA^2 wurden in definierten Abständen IRRAS-Spektren aufgenommen. Die Flächenwerte beziehen sich auf eine MMA Einheit. Zusätzlich wurden winkelabhängige Messungen vor dem Start der Kristallisation (6 mN/m), nach dem Plateaubereich der Kristallisation (10 mN/m) und am Ende der Kristallisation (22 mN/m) durchgeführt.

In Abbildung 4-18 sind die IRRAS-Spektren des *i*-PMMA Films zu sehen, welche bei verschiedenen Flächen pro Wiederholungseinheit während der Kompression aufgenommen wurden. Der Deformationsschwingungsbereich von 1500 cm^{-1} bis 1100 cm^{-1} ist in Abbildung 4-19 noch einmal vergrößert.

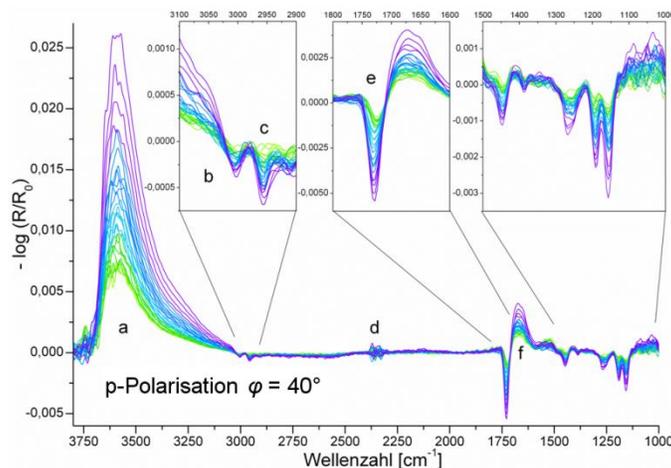


Abbildung 4-18 IRRAS-Spektren des *i*-PMMA-Langmuir-Films für p-Polarisation und $\varphi = 40^\circ$ während der Kompression im Bereich von 26 bis 7 \AA^2 /Wiederholungseinheit. Einzelne Wellenzahlbereiche mit charakteristischen Banden sind vergrößert. Die Zuordnung der Banden ist in Tabelle 4-3 gegeben.

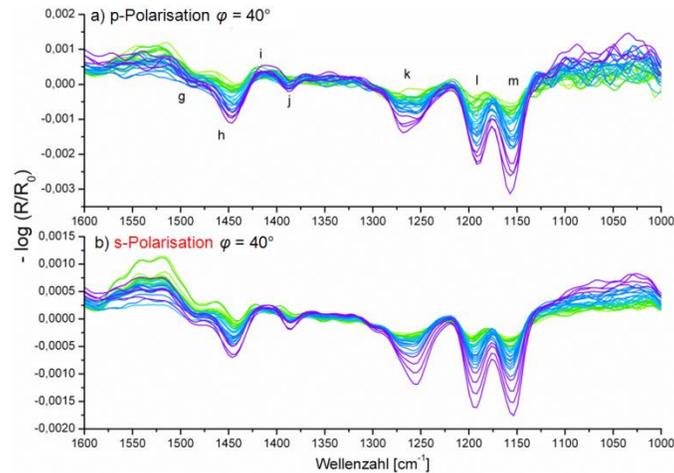


Abbildung 4-19 Der Bereich der Deformationsschwingung von 1500 cm^{-1} bis 1000 cm^{-1} der IRRA-Spektren des Langmuir-Films von *i*-PMMA aus Abbildung 4-18 bei einem Einfallswinkel $\varphi = 40^\circ$ für a) p-Polarisation und b) s-Polarisation.

Tabelle 4-3 Zuordnung der Banden aus den IRRAS-Spektren des Langmuir-Films von *i*-PMMA (Abbildung 4-18) und Vorzeichen in den IRRA-Spektren für p-Polarisation bei Einfallswinkeln kleiner bzw. größer als der Brewster-Winkel φ_B

Bande	Zuordnung ^{29,235-237}	$\varphi < \varphi_B$	$\varphi > \varphi_B$
a) $3725 - 3000\text{ cm}^{-1}$	OH Streckschwingung der wässrigen Subphase $\nu(\text{OH})$	+	+
b) 3006 cm^{-1}	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$	-	+
c) 2956 cm^{-1}	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$	-	+
d) 2350 cm^{-1}	CO_2 Schwingungen	Keine Angabe	
e) 1730 cm^{-1}	$\nu(\text{C}=\text{O})$ Streckschwingung der Carbonylgruppe	-	-
f) 1670 cm^{-1}	OH Deformationsschwingung der wässrigen Subphase $\delta(\text{OH})$	+	+
g) 1489 cm^{-1}	$\delta_{\text{as}}(\alpha - \text{CH}_3) + \delta_{\text{as}}(\text{O}-\text{CH}_3)$	-	+
h) 1448 cm^{-1}	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_2) + \delta_{\text{s}}(\text{O}-\text{CH}_3)$	-	+
i) 1417 cm^{-1}	$\tau(\text{CH}_2)$ Torsionsschwingung + $\gamma(\text{CH}_2)$ Kippschwingung	-	+
j) 1386 cm^{-1}	$\delta_{\text{s}}(\alpha - \text{CH}_3)$	-	+
k ₁) 1298 cm^{-1}	$\nu(\text{C}-\text{O}) + \nu(\text{C}-\text{C})$ im kristallinen Zustand	-	+
k ₂) 1271 cm^{-1}	$\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{C}-\text{O})$ gekoppelt mit $\delta(\text{CH}_2)$	-	+
k ₃) 1254 cm^{-1}	$\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{C}-\text{O})$	-	-
l) 1192 cm^{-1}	$\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$	-	+
m) 1155 cm^{-1}	Kombinationsschwingungen der Ester- und CH_2 -Gruppen	-	+

Die Zuordnung der Banden war ohne Probleme möglich. Sie stimmt mit den Transmission-IR-Untersuchungen von LB-Filmen des *i*-PMMA durch *Brinkhuis* und *Shouten* weitestgehend überein.²⁹ Die Banden für die Valenz- und Deformationsschwingung des Wassers sind wie üblich vorhanden und ihre Intensität steigt mit zunehmender Kompression an. Die Carbonylbande ist gut zu erkennen, dominiert im Gegensatz zum PCL_{25} das Spektrum allerdings nicht. Der Bereich der Deformationsschwingungen tritt ebenfalls gut in Erscheinung und die dort befindlichen Banden sind zusammen mit der Carbonylschwingung bereits bei großen Flächen pro Molekül vor dem

Start der Kristallisation zu erkennen. Die CH_2 -Valenzschwingungen treten überraschenderweise erst bei kleinen Flächen pro Wiederholungseinheit hervor und haben im Vergleich zu den übrigen Banden eine deutlich geringere Intensität. Die IRRA-Spektren für p-Polarisation waren im Vergleich zu den IRRA-Spektren für s-Polarisation stärker verrauscht, was insbesondere für den Fit der simulierten IRRA-Spektren im Bereich der OH-Valenzschwingung zu Schwierigkeiten führte. Für die Berechnungen von Schichtdicke und Tiltwinkel wurden ebenfalls winkelabhängigen IRRA-Spektren bei drei verschiedenen Oberflächendrücken aufgenommen. Der Bereich der Deformationsschwingung für die Messung bei 22 mN/m nach dem Plateau ist in Abbildung 4-20 zu sehen. Durch die höhere Auflösung, die für diese Messreihe benutzt wurde, konnte die breite Bande k bei $\sim 1250 \text{ cm}^{-1}$ in drei separate Banden aufgetrennt werden. Darunter ist auch die Konformationsbande k_1 bei 1293 cm^{-1} , welche ein Indikator für den kristallinen Zustand ist. Dies bestätigt die Kristallinität des *i*-PMMA am Ende des Plateaus.

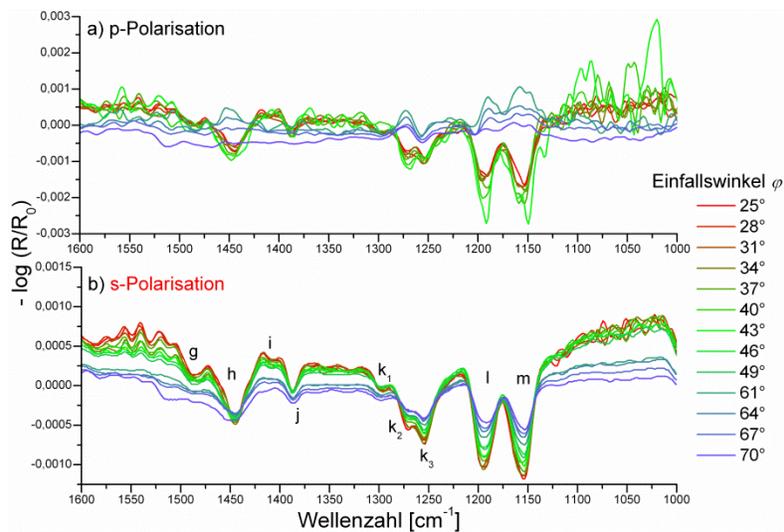


Abbildung 4-20 Winkelabhängige IRRA-Spektren des Langmuir-Films von *i*-PMMA nach dem Plateau bei einem Oberflächendruck von 22mN/m für a) p-Polarisation und b) s-Polarisation. Einzelne Wellenzahlbereiche mit den charakteristischen Banden sind zusätzlich vergrößert. Die Auflösung betrug für diese Messungen 4 cm^{-1} , sodass die Bande k nochmals in 3 einzelne Banden aufgelöst werden konnte. Eine Zuordnung ist in Tabelle 4-3 zu finden.

Eine Auswertung der Bandenposition war für die Carbonylschwingung und einige Banden im Deformationsschwingungsbereich für den gesamten Flächenbereich der Langmuir-Isotherme des *i*-PMMA möglich. Im Weiteren sollen jedoch nur die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande und die $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ -Bande näher betrachtet werden. In Abbildung 4-21 ist die Veränderung der Bandenposition während der Kompression zu sehen. Für die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande erfolgt die Verschiebung für p-Polarisation abrupt ab dem Start der Kristallisation ($\sim 8 \text{ mN/m}$, $\sim 22 \text{ \AA}^2$) von 1724 cm^{-1} bzw. 1726 cm^{-1} für s-Polarisation auf 1732 cm^{-1} . Zusätzlich scheint sich die Bandenposition in den IRRA-Spektren für

p-Polarisation am Ende der Kristallisation (22 mN/m , $\sim 13 \text{ \AA}^2$) erneut zu niedrigeren Wellenzahlen zu verschieben. Allerdings ist die Streuung der Messpunkte generell für diese Spektren größer. Eine eindeutige Verschiebung ist daher fragwürdig. Die Verschiebung der Position der $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$ -Bande tritt ab dem gleichen Flächenwert wie für die $\nu(\text{C=O})$ -Bande auf und erfolgt von 1196 cm^{-1} auf 1193 cm^{-1} . Wie die $\nu(\text{C=O})$ Schwingung endet die Verschiebung auch für diese Banden bei einer Fläche pro Wiederholungseinheit von $\sim 13 \text{ \AA}^2$. Dies kann auf das Ende der Kristallisation zurückgeführt werden.

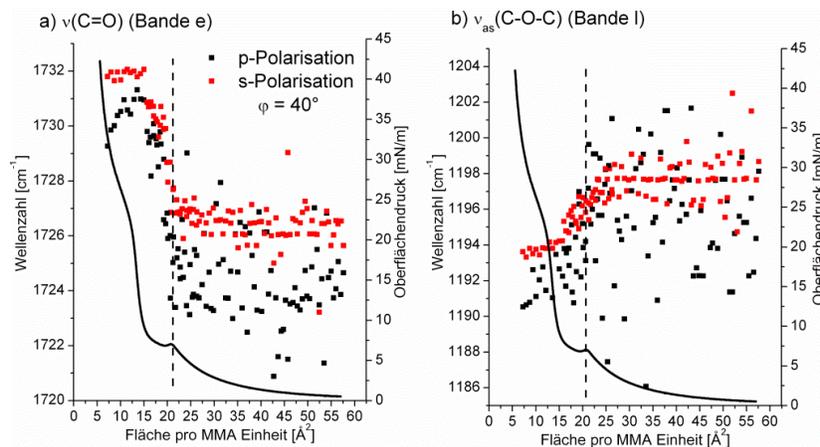


Abbildung 4-21 Die Veränderung der Bandenposition mit der Fläche pro Wiederholungseinheit für a) $\nu(\text{C=O})$, b) $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$ in den entsprechenden IRRAS-Spektren für p-Polarisation und s-Polarisation. Zusätzlich ist die Langmuir-Isotherme des *i*-PMMA eingezeichnet. Die gestrichelte Linie soll den Startpunkt der Kristallisation anzeigen.

Für das PCL_{25} wurde mit Hilfe von temperaturabhängigen Transmissions-IR Untersuchungen von dünnen Polymerfilmen gezeigt, dass deutliche Änderungen in den Spektren auftreten, wenn das Polymer vom kristallinen in den amorphen Zustand übergeht. Dies bietet sich auch für das *i*-PMMA an, um die Ergebnisse der IRRAS-Untersuchung besser einordnen zu können. Im Anhang in Abbildung 7-6 ist eine Übersicht der temperaturabhängigen Transmissions-IR-Spektren eines dünnen *i*-PMMA-Films zu sehen, der auf einem CaF_2 IR-Fenster präpariert wurde. Der Wellenzahlbereich von 1225 cm^{-1} bis 1100 cm^{-1} dieser Spektren ist als Ausschnitt exemplarisch in Abbildung 4-22 zu sehen. Des Weiteren ist die Entwicklung der Wellenzahl für ausgewählte Banden in Abhängigkeit von der Temperatur angegeben. Es ist ersichtlich, dass mit zunehmender Temperatur eine Verschiebung der Bandenposition stattfindet und zwei Prozesse diese Verschiebung beeinflussen. Zum einen kommt es in Folge des Glasübergangs bei ~ 55 bis $60 \text{ }^\circ\text{C}$ zu einer abrupten Änderung der Bandenposition. Dies ist für die $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$ -Schwingung und die $\nu(\text{C=O})$ -Schwingung deutlich zu erkennen. Für die $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$ -Schwingung verschiebt sich ab dem Glasübergang bis zur Endtemperatur von

190°C die Position der Bande von $\sim 2998 \text{ cm}^{-1}$ nach 2995 cm^{-1} . In dem gleichen Temperaturbereich ändert sich auch die Position der $\nu(\text{C}=\text{O})$ von $1732,5 \text{ cm}^{-1}$ auf $1733,5 \text{ cm}^{-1}$.

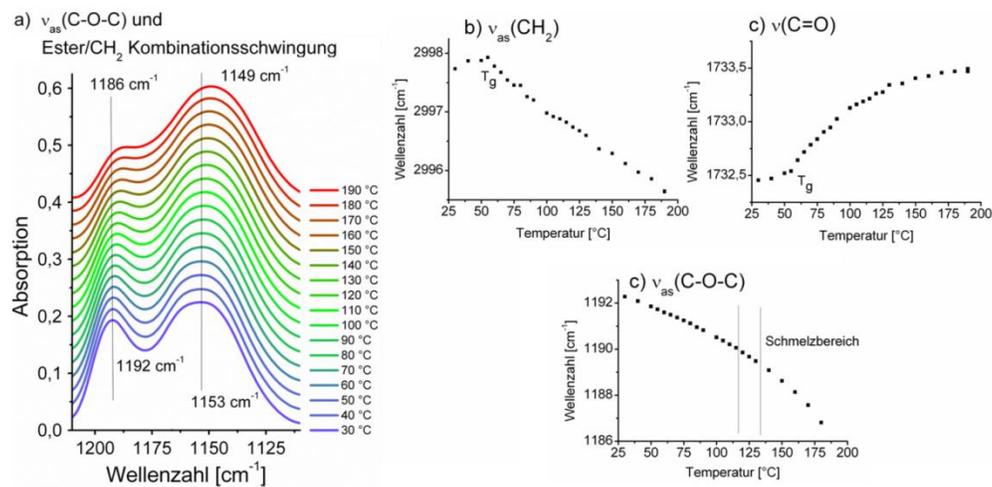


Abbildung 4-22 a) temperaturabhängige Transmissions-IR-Spektren eines dünnen Films des *i*-PMMA auf einem CaF_2 IR-Fenster für den Bereich der $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ -Schwingung (Bande l) und der Kombinationsschwingungen der Ester und CH_2 -Gruppen (Bande m). Die Verschiebung der Bandenmaxima mit steigender Temperatur ist mit Hilfe von Linien gekennzeichnet. Zusätzlich ist die Entwicklung der Bandenposition mit der Temperatur für b) $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$, c) $\nu(\text{C}=\text{O})$ und d) $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ angegeben. Die Temperaturen, bei denen der Glasübergang und der Übergang in die Schmelze stattfinden, sind ebenfalls eingezeichnet. In der Literatur sind vergleichbare Wert für den Glasübergang T_g ($53,1 \text{ }^\circ\text{C}$)²³⁸ und den Schmelzpunkt ($120 \text{ }^\circ\text{C}$ bis 130°C)^{34,239} zu finden.

Zum anderen führt das Schmelzen des Polymers bei $\sim 125^\circ\text{C}$ zu einer weiteren Verschiebung, welche für die $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ -Schwingung jedoch ausgeprägter ist als für $\nu(\text{C}=\text{O})$ und $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2/\text{CH}_3)$. Die Intensität der $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ -Schwingung nimmt mit steigender Temperatur deutlich ab und ihre Position verschiebt sich von 1192 cm^{-1} nach 1186 cm^{-1} . Im Vergleich zu den IRRA-Spektren ist auffällig, dass sich die Position der Carbonylschwingung nur minimal um 1 cm^{-1} ändert. Sie unterscheidet sich daher für den festen Zustand und den geschmolzenen Zustand kaum. In den IRRA-Spektren wurde dagegen eine Änderung um $\sim 8 \text{ cm}^{-1}$ nach dem Start der Kristallisation festgestellt. Für die $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ -Schwingung liegt die Größe der Verschiebung in den IRRA-Spektren und den Transmissions-IR-Spektren ungefähr im gleichen Bereich. Allerdings ist die Position der Bande im Falle der Messungen in Transmission generell bei kleineren Wellenzahlen zu finden. Diese Unterschiede können durch die Wechselwirkungen der polaren Estergruppen mit den Wassermolekülen an der Oberfläche in Form von Wasserstoffbrückenbindungen erklärt werden. Es ist bekannt, dass eine abnehmende Hydratisierung eine Bandenverschiebung der Carbonylschwingung zur Folge hat¹⁰⁴ (siehe auch Tabelle 1-1 in Abschnitt 1.3.4) und verschiedene Hydratisierungszustände eine Aufspaltung der Bande bewirken.²³² Durch den Kristallisationsprozess werden die Wasserstoffbrückenbindungen aufgebrochen, sodass es zu

einer Änderung des Hydratisierungszustands kommt. Als Resultat kommt es zu einer Verschiebung der Bande.

Wie bereits erwähnt, sollen auch für das *i*-PMMA die Schichtdicke des Langmuir-Films und der Tiltwinkel der Molekülachse bestimmt werden. In den winkelabhängigen IRRA-Spektren für p-Polarisation kehrt sich das Vorzeichen für die Bande e ($\nu(\text{C}=\text{O})$) und Bande k_3 ($\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{C}-\text{O})$) bei Einfallswinkeln größer als der Brewster-Winkel nicht um. In Abbildung 4-23 sind die winkelabhängigen IRRA-Spektren für den entsprechenden Wellenzahlbereich der Carbonylschwingung zu sehen.

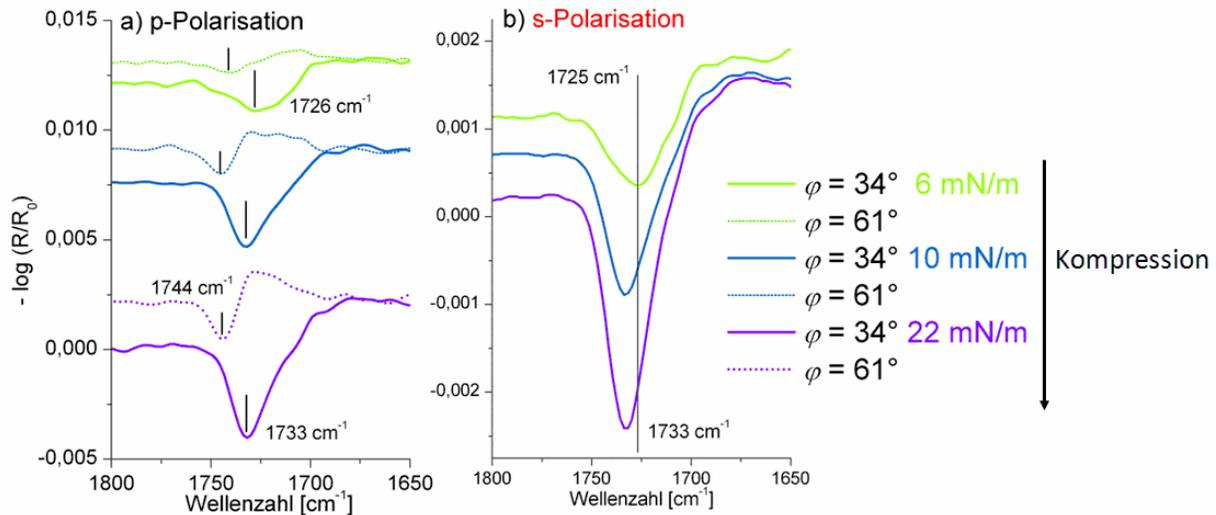


Abbildung 4-23 Die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande in den IRRA-Spektren des Langmuir-Films von *i*-PMMA für a) p-Polarisation und b) s-Polarisation bei 6 mN/m (grüne Linie), 10 mN/m (blaue Linie) und 22 mN/m (violette Linie) für die Einfallswinkel $\varphi = 34^\circ$ (durchgezogene Linie) und $\varphi = 61^\circ$ (gepunktete Linie) gezeigt. Die Verschiebung der Bandenposition soll mit Hilfe von Linien verdeutlicht werden. Aufgrund der Kristallisation verschiebt sich das Maximum von 1725 cm^{-1} nach 1733 cm^{-1} . Bei $\varphi > \varphi_B$ (Brewster Winkel) bleibt die Bande negativ aber verschiebt sich auf 1744 cm^{-1} .

Zum einen kommt es zur Änderung der Bandenposition aufgrund der Dehydratisierung der Estergruppen in Folge der Kristallisation des Polymers. Zum anderen liegt die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingung in den IRRA-Spektren mit einem Einfallswinkel größer als der Brewster-Winkel bei einer höheren Wellenzahl von 1744 cm^{-1} . Während für diesen Winkelbereich generell eher ein Vorzeichenwechsel beobachtet wird, ist es letztlich von der Lage des Übergangsdipolmoments der Schwingung abhängig wie eine Schwingungsbande in den IRRA-Spektren erscheint. Die Simulation von IRRA-Spektren ist hilfreich, um diese Orientierungseffekte genauer zu untersuchen. Ein erforderlicher Parameter für die Durchführung der Simulation ist jedoch der Winkel α zwischen der Molekülachse und dem Übergangsdipolmoment der Schwingung. Dafür muss eine Vorstellung davon entwickelt werden, wie das Polymermolekül auf der Wasseroberfläche vorliegt. Nach *Brinkhuis* und *Shouten* bilden die Ketten des *i*-PMMA während

der Kristallisation eine 10_1 -Doppelhelix, die flach auf der Wasseroberfläche aufliegt.²⁹ *i*-PMMA kristallisiert in Masse ebenfalls in dieser Konformation. In der Literatur sind die Koordinaten der einzelnen Atome einer Wiederholungseinheit für den kristallinen Zustand bekannt.²²² In Abbildung 4-24 ist das Modell einer 10_1 -Helix für ein *i*-PMMA₁₀-Molekül zu sehen. Die Atomkoordinaten sind in Tabelle 4-4 angegeben.

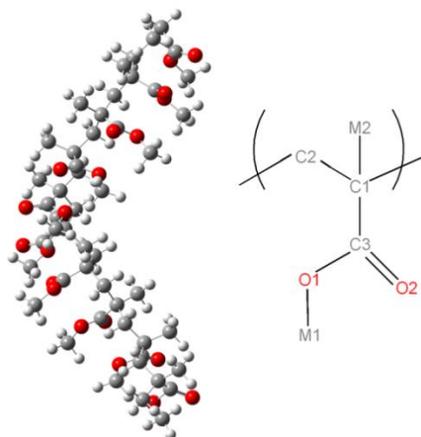


Abbildung 4-24 Das Modell einer *i*-PMMA₁₀-Kette angeordnet in einer 10_1 -Helix. Es wurde mit Hilfe des Programms GaussView 5.0 anhand der Atomkoordinaten der Einheitszelle des kristallinen *i*-PMMA erstellt wurde. Zusätzlich ist die Strukturformel der Wiederholungseinheit zu sehen.

Tabelle 4-4 Zylinderkoordinaten der Atome der Einheitszelle von kristallinen *i*-PMMA²²² zusammen mit den komplementären kartesischen Koordinaten angegeben, die für die Berechnung des Winkels α verwendet wurden. Die Nomenklatur entspricht der Kennzeichnung der Atome in der Strukturformel, die in Abbildung 4-24 zu sehen ist. Die Wasserstoffatome H1 / H2 befinden sich am Kohlenstoffatom C2, H11 bis H13 an der Methylgruppe M1 und H21 / H23 an der Methylgruppe M2.

Atom	r [Å]	θ [°]	z [Å]	x [Å]	y [Å]	z [Å]
C1	2,751	0	0	2,751	0	0
C2	1,898	-18,4	-1,039	1,801	-0,599	-1,039
C3	3,737	15,9	-0,745	3,594	1,024	-0,745
O1	3,441	35,6	-1,21	2,798	2,003	-1,205
M(ethyl)1	4,471	39,8	-2,105	3,435	2,862	-2,105
O2	4,937	11,8	-0,925	4,833	1,01	-0,925
M2	3,883	-14,8	0,614	3,754	-0,992	0,614
H1	1,37	46	0,51	0,952	0,985	0,51
H2	1,44	-12	1,61	1,409	-0,299	1,61
H11	4,44	31	-2,97	3,806	2,287	-2,97
H12	4,54	53	-2,45	2,732	3,626	-2,45
H13	5,43	38	-1,59	4,279	3,343	-1,59
H21	4,61	-18	-0,18	4,384	-1,425	-0,18
H22	4,41	-6	1,34	4,386	-0,461	1,34
H23	3,68	-29	1,12	3,219	-1,784	1,12

Zur Bestimmung des Winkels α wird davon ausgegangen, dass das Polymer in der 10_1 -Doppelhelix vorliegt. Das Übergangsdipolmoment der Carbonylschwingung liegt in Richtung der Doppelbindung zwischen dem Sauerstoffatom und dem Kohlenstoffatom der Estergruppe, (C3=O2) sodass mit Hilfe der Atomkoordinaten ein Richtungsvektor zwischen

diesen Atomen berechnet werden kann. Dieser Vektor entspricht dann dem Übergangsdipolmoment. Die Helixachse wird als Molekülachse definiert und soll in z-Richtung verlaufen. Sie kann somit als Einheitsvektor in z-Richtung beschrieben werden. Der Winkel zwischen dem Einheitsvektor in z-Richtung und dem Richtungsvektor ist dann der gesuchte Winkel α . Die Berechnung ist wie folgt

$$\vec{c3} = \begin{pmatrix} 3,59 \\ 1,02 \\ -0,745 \end{pmatrix} \quad \vec{OZ} = \begin{pmatrix} 4,83 \\ 1,01 \\ -0,92 \end{pmatrix} \quad \vec{c3OZ} = \begin{pmatrix} 3,59 \\ 1,02 \\ -0,745 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 4,83 \\ 1,01 \\ -0,92 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1,24 \\ 0,01 \\ 0,18 \end{pmatrix}$$

$$\alpha = \arccos \left(\frac{\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} -1,24 \\ 0,01 \\ 0,18 \end{pmatrix}}{\begin{vmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} -1,24 \\ 0,01 \\ 0,18 \end{vmatrix}} \right) = 81^\circ$$

Dementsprechend wird für die Simulation der Spektren $\alpha = 81^\circ$ gesetzt. In Abbildung 4-25 sind die Ergebnisse der Simulation zu sehen. Der Tiltwinkel θ ist dabei der Winkel zwischen der Helixachse und der Oberflächennormale.

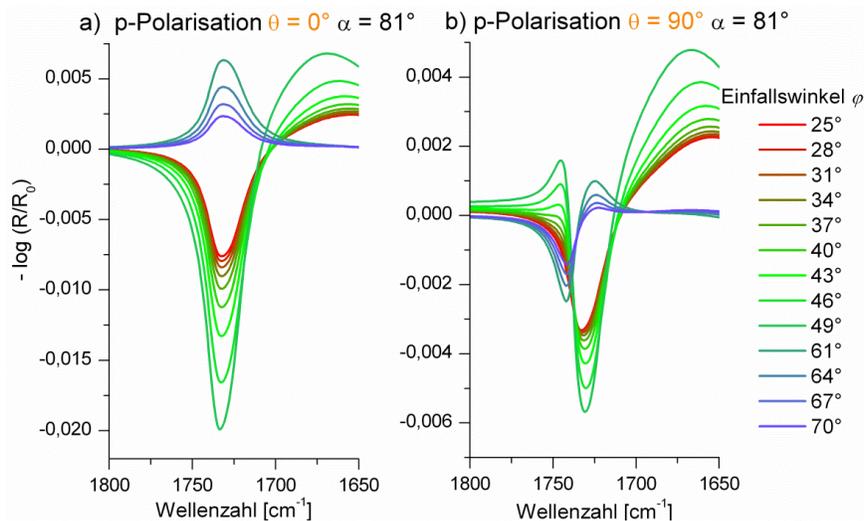


Abbildung 4-25 Simulierte IRRA-Spektren für die Carbonylschwingung in Abhängigkeit vom Einfallswinkel φ (p-Polarisation mit $\alpha = 81^\circ$, $n = 1.413$ und $\Gamma = 0,007$). Der Tiltwinkel θ wurde variiert und stellt die Extremfälle einer a) senkrechten Ausrichtung der Molekülachse zur Wasseroberfläche ($\theta = 0^\circ$) und b) einer parallelen Ausrichtung ($\theta = 90^\circ$) dar.

Liegt die Helix flach auf der Wasseroberfläche, ist die Helixachse parallel zur Wasseroberfläche orientiert und der Tiltwinkel beträgt 90° . Ist die Helix aufgerichtet, entspricht das einem Tiltwinkel von 0° . Der Einfluss der Orientierung der Moleküle auf die IRRA-Spektren ist deutlich zu erkennen. Ein Vorzeichenwechsel findet für den Fall einer senkrechten Orientierung statt. Die experimentellen IRRA-Spektren deuten daher eher auf eine parallele Ausrichtung der

Molekülachse hin und bestätigen somit die Vorstellung, dass die Polymerketten eine Doppelhelix bilden, die parallel zur Wasseroberfläche orientiert ist. Allerdings zeigen die IRRA-Spektren vor der Kristallisation bei einem Oberflächendruck von 6 mN/m (siehe Abbildung 4-23) ebenfalls eine Verschiebung des Bandenmaximums. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Polymere in der gleichen Konformation wie bei höheren Oberflächendrücken vorliegen und bereits vor dem Start der Kristallisation eine Doppelhelix gebildet hatten. Dies ist in Übereinstimmung mit Untersuchungen von Langmuir-Filmen des *i*-PMMA durch Summenfrequenzspektroskopie. Dabei konnte ebenfalls eine Helixkonformation nachgewiesen werden. Es wurde gezeigt, dass die hydrophilen Carbonylgruppen sowie die α -Methylgruppe und die Methylgruppe der Estergruppe entlang der Helixachse nach außen gerichtet sind. Der Kontakt mit Wasser änderte diese Konformation nur unwesentlich.²⁴⁰

Um einen konkreten Wert für den Tiltwinkel der *i*-PMMA Helices auf der Wasseroberfläche zu erhalten, werden simulierten IRRA-Spektren an die experimentellen IRRA-Spektren angepasst. Die Qualität des Fits wird überprüft, indem die Werte für die Bandenflächen aus den simulierten und den experimentellen Spektren miteinander verglichen werden. Für die $\nu(\text{OH})$ -Bande ist dieser Vergleich in Abbildung 4-26 und für die $\nu(\text{C=O})$ -Bande entsprechend in Abbildung 4-27 zu sehen. Die experimentellen und simulierten IRRA-Spektren stimmen in guter Näherung überein. Die Spektren für p-Polarisation waren stark verrauscht, sodass die entsprechenden Bandenflächen deutlicher von den theoretischen Werten abweichen. Daher wurde die IRRA-Spektren für s-Polarisation im Fit stärker gewichtet. Die Schichtdicke d wurden anhand der $\nu(\text{OH})$ -Bande und der Tiltwinkel θ anhand der (C=O) -Bande ermittelt. Die Ergebnisse für diese Werte sind in Tabelle 4-5 für die einzelnen Messpunkte zusammengefasst.

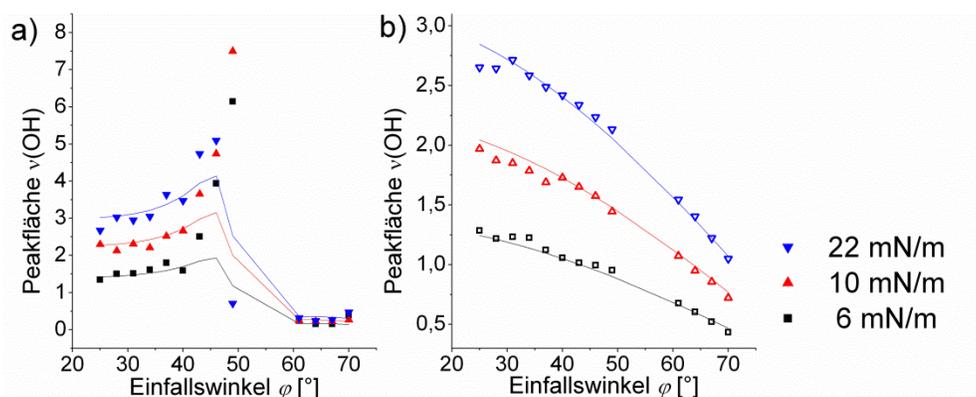


Abbildung 4-26 Die Bandenflächen der $\nu(\text{OH})$ -Schwingung (3750 cm^{-1} bis 3054 cm^{-1}) aus den experimentellen IRRA-Spektren des Langmuir-Films von *i*-PMMA in Abhängigkeit vom Einfallswinkel für a) p-Polarisation und b) s-Polarisation bei 6 mN/m (schwarz), 10 mN/m (rot) und 22 mN/m (blau). Zum Vergleich sind die Bandenflächen aufgeführt, welche aus den simulierten Spektren mit einer Filmdicke von 4,79 Å (schwarz Linie), 11,7 Å (rote Linie) und 16,2 Å (blaue Linie) bestimmt wurden.

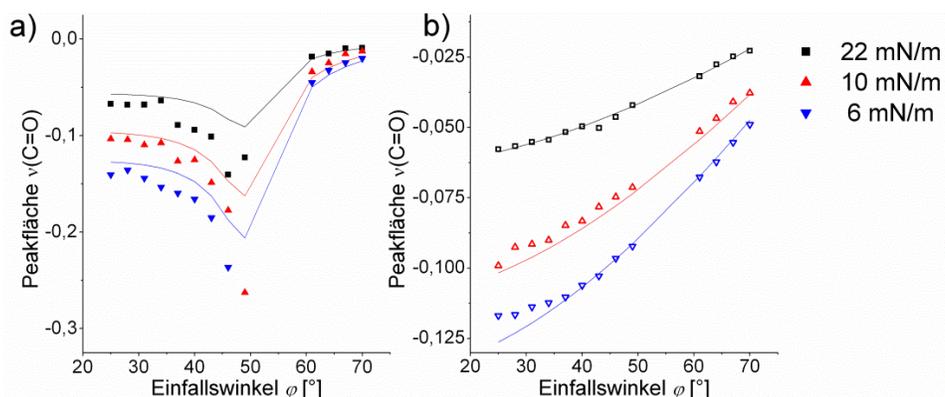


Abbildung 4-27 Die Bandenflächen der $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingung (1770 cm^{-1} bis 1674 cm^{-1}) aus den experimentellen IRRA-Spektren des Langmuir-Films von *i*-PMMA in Abhängigkeit vom Einfallswinkel für a) p-Polarisation und b) s-Polarisation bei 6 mN/m (schwarz), 10 mN/m (rot) und 22 mN/m (blau). Zum Vergleich sind die Bandenflächen aufgeführt, welche aus den simulierten Spektren mit einer Filmdicke von 4,79 Å (schwarz Linie), 11,7 Å (rote Linie) und 16,2 Å (blaue Linie) bestimmt wurden.

Tabelle 4-5 Die aus der Simulation der Spektren bestimmten Schichtdicken d des *i*-PMMA Langmuir-Films und der Tiltwinkel θ der Molekülachse sind zusammen mit der Fläche pro Wiederholungseinheit und dem Volumen pro Wiederholungseinheit aufgeführt. Das Volumen errechnet sich aus der Fläche multipliziert mit der Schichtdicke.

π [mN·m ⁻¹]	A_{mol} [Å ² ·(MMA Einheit) ⁻¹]	d [Å]	V_{mol} [Å ³ ·(MMA-Einheit) ⁻¹]	Tiltwinkel θ [°]
6	21	7,49	157,29	72,5
10	13	11,71	152,23	70,0
22	8	16,28	130,24	71,0

Die ermittelten Schichtdicken und berechneten Volumina sollen mit den Daten der Kristallstruktur des *i*-PMMA verglichen werden.²²² *i*-PMMA kristallisiert in einer orthorombischen Einheitszelle mit folgenden Zellparametern $a=41,96\text{ Å}$, $b=24,34\text{ Å}$, $c=10,50\text{ Å}$. Die Einheitszelle beinhaltet acht Doppelhelices. Die Fläche A_{DH} , die von einer Doppelhelix

eingegenommen wird, ergibt sich aus der Division der Fläche einer Einheitszelle A_E durch die Anzahl an Helices

$$A_E = a \cdot b = 1021,30 \text{ \AA}^2 \quad (4-12)$$

$$A_{DH} = \frac{1021,3 \text{ \AA}^2}{8} = 127,63 \text{ \AA}^2$$

Der Radius einer Helix r_{Helix} kann auch aus den Parametern der Einheitszelle bestimmt werden, da in b-Richtung vier Helices vorliegen

$$r_{Helix} = \frac{b}{4} = \frac{2a}{\sqrt{3} \cdot 8} = 6,09 \text{ \AA} \quad (4-13)$$

Die verwendete *i*-PMMA-Probe hat einen Polymerisationsgrad $DP = 1757$. Daher würden in einer Polymerkette, die ausschließlich als eine 10_1 Helix vorliegt, ~ 176 Windungen vorhanden sein vor. Bei einer Länge einer Windung von $21,0 \text{ \AA}$ entspricht das einer Gesamtlänge der Helix l_{Helix} von

$$l_{Helix} = 21,0 \text{ \AA} \cdot 176 = 3696 \text{ \AA} \quad (4-14)$$

Aus der Länge l_{Helix} und dem Durchmesser der Helix ($2 \cdot r_{Helix}$) kann der Flächenbedarf A_{Helix} einer flach aufliegenden Helix berechnet werden

$$A_{Helix} = 3696 \text{ \AA} \cdot 12,18 \text{ \AA} = 44980,32 \text{ \AA}^2 \quad (4-15)$$

Bezogen auf die Fläche einer Wiederholungseinheit A_m , wenn beachtet wird, dass es eine Doppelhelix ist, wird folgender Wert erhalten

$$A_m = \frac{44980,32 \text{ \AA}^2}{2 \cdot 1757} = 12,8 \text{ \AA}^2 \sim 13 \text{ \AA}^2 \quad (4-16)$$

Das Volumen einer Wiederholungseinheit kann ebenfalls aus den Zellparametern berechnet werden. Zunächst wird das Volumen der Einheitszelle V_E berechnet

$$V_E = a \cdot b \cdot c = 10723,72 \text{ \AA}^3 \quad (4-17)$$

In einer Einheitszelle liegen acht Doppelhelices vor. Daher entspricht das Volumen V_{Helix} einer Helix

$$V_{Helix} = \frac{10723,72 \text{ \AA}^3}{8 \cdot 2} = 670,23 \text{ \AA}^3 \quad (4-18)$$

Das Volumen V_m einer Wiederholungseinheit kann nun berechnet werden, wenn berücksichtigt wird, dass die c-Richtung der Einheitszelle der Hälfte der Länge einer Helix, also insgesamt fünf Wiederholungseinheiten, entspricht.

$$V_m = \frac{670,23 \text{ \AA}^3}{5} = 134,04 \text{ \AA}^3 \quad (4-19)$$

Die berechnete Fläche A_m von 13 \AA^2 für eine Wiederholungseinheit, wenn die Helix flach aufliegt, ist ungefähr vergleichbar mit dem Flächenbedarf einer Wiederholungseinheit nach dem Ende des Plateaus, wie es in der Langmuir-Isotherme ersichtlich ist. Die berechneten Schichtdicken steigen mit der Kompression an. Beim zweiten Messpunkt (10 mN/m ; 13 \AA^2) beträgt die Schichtdicke $11,7 \text{ \AA}$. Dieser Wert stimmt mit dem Durchmesser einer Doppelhelix von $12,1 \text{ \AA}$ gut überein, sodass das Polymer in einer flach aufliegenden Doppelhelix vorliegt. Am letzten Messpunkt bei 22 mN/m ; 8 \AA^2 ist die Schichtdicke auf einen Wert von $16,3 \text{ \AA}$ gestiegen. Daher könnte am Ende der Kristallisation die Bildung einer Doppelschicht beginnen. Das berechnete Volumen pro Wiederholungseinheit nimmt mit der Kompression von 157 \AA^3 auf 130 \AA^3 am Ende des Plateaus der Kristallisation ab. Dieser letzte Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem Volumen einer Wiederholungseinheit von 134 \AA^3 , das aus den Kristallstrukturdaten berechnet wurde. Allerdings hat die Kristallisation bereits vor dem zweiten Messpunkt begonnen. An diesem Punkt beträgt das Volumen pro Wiederholungseinheit 150 \AA^3 . Aufgrund der Teilkristallinität des Polymers werden amorphe Bereiche vorliegen. Diese Bereiche gehen ebenfalls mit einem Beitrag in das IRRAS-Signal ein und werden somit die berechneten Werte entsprechend beeinflussen. Eine Abweichung von den Werten, die über die Kristallstrukturdaten berechnet wurden, ist daher zu erwarten. Die Werte für den Tiltwinkel θ schwanken um 71° . Die Helixachse scheint also nicht komplett parallel zur Wasseroberfläche orientiert zu sein. Allerdings können die amorphen Anteile des Polymers ebenfalls einen Einfluss auf das Ergebnis haben, da es sich letztendlich um einen Durchschnittswert handelt. Des Weiteren sind die Unterschiede im IRRA-Signal, die aus einem Tiltwinkel von 70° oder 90° resultieren, verhältnismäßig gering, da sich der Ordnungsparameter f , der für die Berechnungen herangezogen wird, für diesen Winkelbereich nur leicht ändert (siehe Abschnitt 1.3.4 Abbildung 1-13). Die Tatsache, dass der Tiltwinkel beim ersten Messpunkt (6 mN/m , 21 \AA^2) bereits $72,1^\circ$ beträgt, unterstützt zusätzlich die Annahme, dass die Polymerketten bereits vor der Kristallisation als Doppelhelix vorliegt. Wäre das Polymer an diesem Punkt amorph, dann würde eine isotrope Verteilung der Molekülachse erwartet werden.

Die zweite Bande, bei der es in den IRRA-Spektren für p-Polarisation bei Einfallswinkeln größer als der Brewster Winkel zu keinem Vorzeichenwechsel kommt, befindet sich bei 1253 cm^{-1} . Sie

wurde der asymmetrischen (C-C-O)-Schwingung zugeordnet. Der relevante Wellenzahlbereich in den entsprechenden IRRA-Spektren ist Abbildung 4-28 zu sehen.

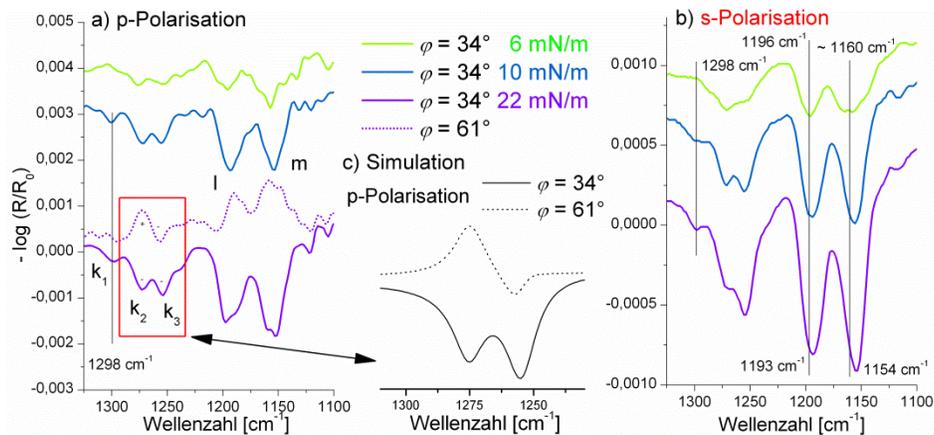


Abbildung 4-28 Wellenzahlbereich von 1350 cm^{-1} bis 1100 cm^{-1} in den IRRA-Spektren des Langmuir-Films von *i*-PMMA für a) p-Polarisation und b) s-Polarisation bei 6 mN/m (grüne Linie), 10 mN/m (blaue Linie) und 22 mN/m (violette Linie) für die Einfallswinkel $\varphi = 34^\circ$ (durchgezogene Linie) und $\varphi = 61^\circ$ (gepunktete Linie). Die Verschiebung der Bandenposition soll mit Hilfe von Linien verdeutlicht werden. Der Bereich für die Banden k_2 (1275 cm^{-1}) und k_3 (1253 cm^{-1}) ist hervorgehoben und in c) sind die simulierten IRRA-Spektren für diesen Bereich zu sehen. Das Vorzeichen der Bande k_3 ist für beide Einfallswinkel negativ.

Auch in diesem Wellenzahlenbereich lassen sich die Auswirkungen der Kristallisation auf die Bandenposition gut nachvollziehen. Vor dem Start der Kristallisation bei 6 mN/m befindet sich Bande l bei 1196 cm^{-1} und Bande m bei 1160 cm^{-1} . Nach dem Beginn der Kristallisation (Messpunkt bei 10 mN/m) kommt es zu einer Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen auf 1193 cm^{-1} bzw. 1154 cm^{-1} . Diese Verschiebung steht im Gegensatz zu der beobachteten Entwicklung in den Transmission-IR-Spektren (vgl. Abbildung 4-22 a). Dort wurde eine Verschiebung zu niedrigen Wellenzahlen mit zunehmender Temperatur also während des Schmelzens festgestellt. Die Dehydratisierung während der Kristallisation könnte in diesem Fall für die Veränderung der Bandenposition verantwortlich sein, da beide Schwingungen von Molekülgruppen stammen, die an Wasserstoffbrückenbindungen mit den Wassermolekülen der Oberfläche beteiligt sind. Als Zeichen für den Kristallisationsprozess tritt jedoch die Bande k_1 bei 1398 cm^{-1} hervor.

Für den Bereich der Banden k_2 und k_3 wurden IRRA-Spektren simuliert. Es wurden die gleichen Parameter verwendet, wie sie für die Simulation der Carbonylschwingung benutzt wurden. Dabei wurde allerdings der Tiltwinkel $\theta = 71^\circ$ wurde als fester Wert gesetzt und α wurde als freier Parameter gewählt. In den simulierten Spektren hat die Bande k_3 ein negatives Vorzeichenwechsel bei einem Einfallswinkel von $\varphi = 61^\circ$. Dies ist in Übereinstimmung mit den experimentellen Spektren und bestätigt somit die ausgewählten Fitparameter. Des Weiteren zeigt

dies auch, dass die Übergangsdipolmomente der $\nu_{\text{as}}(\text{C-C-O})$ -Schwingung und der $\nu(\text{C=O})$ -Schwingungen in der gleichen Ebene liegen sollten.

Abschließend ist in Abbildung 4-29 ein vereinfachtes Model der *i*-PMMA-Ketten auf der Wasseroberfläche zu sehen. Die Doppelhelices des *i*-PMMA werden in diesem Zusammenhang als starre Stäbe aufgefasst. Es soll der Zustand am Ende des Plateaus bei 10 mN/m dargestellt werden, an dem die Kristallisation weitgehend abgeschlossen sein sollte. Das Modell gibt die Werte für die Schichtdicke und den Tiltwinkel wieder. Es berücksichtigt allerdings nicht die amorphen Bereiche des Polymers, da durch die IRRAS-Untersuchung keine Aussage über deren Einfluss getroffen werden kann. Wie bereits beschrieben, deuten die Ergebnisse auch darauf hin, dass die *i*-PMMA-Ketten bereits vor dem Start der Kristallisation als Doppelhelices auf der Wasseroberfläche vorliegen. Während des Plateaus gehen die Doppelhelices dann in eine kristalline Ordnung über. Dies steht im Widerspruch zur Vorstellung von *Brinkhuis* und *Shouten*, die die Bildung der heilsamen Strukturen als Folge der Kristallisation während des Plateaus postuliert hatten.²⁹

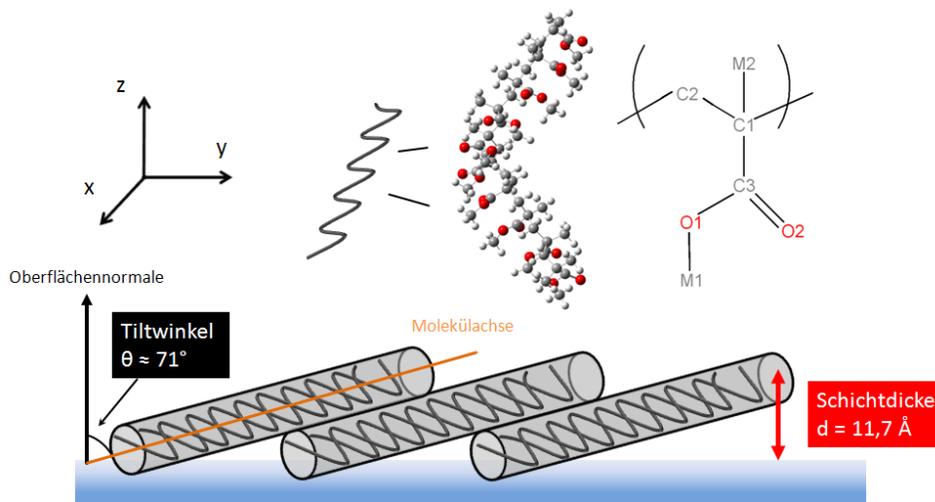


Abbildung 4-29 Schematische Darstellung der *i*-PMMA-Ketten als Doppelhelices im kristallinen Zustand auf der Wasseroberfläche. Der Wert für die Schichtdicke entspricht dem Wert des Messpunkts bei 10 mN/m. Der Tiltwinkel ist ein Mittelwert aus den Ergebnissen aller Messungen.

4.4 Zusammenfassung

Die Kristallisation der zwei semikristallinen Polymere PCL und *i*-PMMA in ihren Langmuir-Filmen auf der Wasseroberfläche wurde mit Hilfe der IRRAS untersucht. Dabei wurden IRRA-Spektren während der Kompression bei unterschiedlichen Flächen pro Wiederholungseinheit aufgenommen, um so die Auswirkungen des Kristallisationsprozess auf die Banden der Molekülschwingungen zu verfolgen. Des Weiteren wurden bei definierten Kompressionszuständen winkelabhängige IRRAS-Messungen durchgeführt. Die Messpunkte lagen in den Experimenten vor der Kristallisation, kurz nach dem Start der Kristallisation und am Ende des Plateaus der Langmuir-Isothermen, welches den Kristallisationsprozess anzeigt. Es wurden theoretische IRRA-Spektren der Langmuir-Filme simuliert und an die experimentellen winkelabhängigen IRRA-Spektren angepasst, um so die Sichtdicke der Langmuir-Filme und den Tiltwinkel der Molekülachsen zu bestimmen.

Die Kristallinität des PCL an der Wasseroberfläche wurde durch die IRRAS-Untersuchungen nachgewiesen. Charakteristische Schwingungsbanden befinden sich bei Wellenzahlen, die in der Literatur für den kristallinen Zustand aufgeführt sind. Dazu zählt zum einem die Carbonylschwingung bei 1725 cm^{-1} und zum anderen die asymmetrische C-O-C-Streckschwingung. Für die $\nu_{\text{as}}(\text{C-O-C})$ wurde qualitativ die Zunahme der Bandenkomponente bei 1198 cm^{-1} beobachtet, die aus den kristallinen Anteilen des Polymers stammt. Gleichzeitig nahm die Bandenkomponente der amorphen Anteile des Polymers bei 1166 cm^{-1} zu. Des Weiteren ist eine Konformationsbande bei 1293 cm^{-1} vorhanden, die typisch für Polymere mit Ester Funktionalitäten ist und nur im kristallinen Zustand erscheint. Mit Hilfe der simulierten Spektren wurde ein Tiltwinkel der Molekülachsen von $\sim 28^\circ$ bestimmt, sodass die Polymerketten im kristallinen Zustand annähernd aufrecht orientiert sind. Am Ende der Kristallisation beträgt die Dicke des Langmuir-Film 32 \AA^2 . Dies entspricht unter Einbeziehung des Tiltwinkel vier bis fünf übereinander liegenden Wiederholungseinheiten. Die berechneten Flächen- und Volumenwerte für eine Wiederholungseinheit sind zudem in guter Übereinstimmung mit den Werten, die aus den Kristallstrukturdaten von kristallinem PCL in Masse berechnet wurden. Mit Hinblick auf die Ergebnisse der eigenen IRRAS-Untersuchungen muss jedoch die Beschreibung des Verhaltens des Polymers auf der Wasseroberfläche, wie sie in der Literatur vorgenommen werden, kritisch betrachtet werde. Nach *Esker* et al. liegen die Ketten des PCL vor der Kristallisation auf der Wasseroberfläche adsorbiert vor. Bei Erreichen des Plateaus desorbieren sie jedoch und bilden daraufhin Lamellen durch Faltung der Ketten. Die

eigenen Untersuchungen zeigen, dass ein Reorientierungsprozess stattfindet, aber auch, dass das PCL schon vor dem Plateau in einem kristallinen Zustand vorliegen muss. Für den Reorientierungsprozess spricht die Entwicklung der Bandenkomponente bei 1198 cm^{-1} für die C-O-C-Schwingung. Außerdem ändert sich das dichroische Verhältnis für die Bande der CH-Valenzschwingungen und der C=O-Schwingung während der Kristallisation von 1,5 auf 2,0. Dies zeigt einen Wechsel von einer flachen zu einer aufrechten Orientierung der Ketten an. Für die Existenz von kristallinen PCL vor der Kristallisation spricht jedoch, dass die Position der Carbonylschwingung während der Kompression unverändert bleibt. Sie liegt bereits vor dem Beginn der Kristallisation bei 1724 cm^{-1} . Bei dieser Wellenzahl erscheint die Komponente der C=O-Bande, welche aus den kristallinen Bereichen des PCL stammt. Außerdem hat die Bande in den IRRA-Spektren für p-Polarisation ein negatives Vorzeichen. Wird davon ausgegangen, dass die PCL-Ketten anfangs flach auf der Wasseroberfläche adsorbiert sind und dass die Carbonylgruppen in diesem Zustand senkrecht in die Subphase eintauchen, würde ein Desorptionsprozess eine Veränderung der Bandenform zur Folge haben. So könnte sich das Vorzeichen der Bande umkehren oder der Anstieg der Bandenintensität mit der Kompression würde nicht mehr linear verlaufen. Dies ist allerdings in den experimentellen Spektren nicht der Fall. In eigenen BAM-Untersuchungen wurden jedoch vor dem Plateau keine PCL-Kristalle (siehe Abbildung 4-2 a) beobachtet. Entweder sind die Kristalle zu klein oder es können keine stabilen Keime gebildet werden. Die Langmuir-Isotherme des PCL₂₅ zeigt bei großen Flächen pro Wiederholungseinheit ein Verhalten nach dem expandierten Typ. Dementsprechend sollten die Polymerketten auf der Wasseroberfläche mobil genug sein, um beliebig in verschiedene Konformationen wechseln zu können. Es könnten vereinzelte Kristallite mit unterschiedlicher Orientierung entstehen, die sich allerdings beim Erreichen des Plateaus zu Gunsten einer stabileren Kristallstruktur auflösen und in diese Struktur übergehen. In diesem Fall ist kristallines Polymer vorhanden, während dennoch gleichzeitig Reorientierungsprozesse ablaufen. Beides wurde in den IRRAS-Untersuchungen beobachtet.

Für das *i*-PMMA konnte zum ersten Mal gezeigt werden, dass es in kristalliner Form auf der Wasseroberfläche vorliegt. Nach dem Start des Plateaus erschien eine Konformationsbande bei 1293 cm^{-1} , die in der Literatur als ein Indiz für den kristallinen Zustands aufgeführt wird. Mit zunehmender Kompression wurde eine Verschiebung der Bandenposition für mehrere Schwingungen festgestellt. Am deutlichsten wurde dies für die Bande der Carbonylschwingung beobachtet. So verschob sich das Bandenmaximum nach dem Start der Kristallisation von

1724 cm⁻¹ auf 1732 cm⁻¹. Allerdings wurde durch temperaturabhängige Transmission-IR-Untersuchungen an dünnen Filmen des *i*-PMMA gezeigt, dass sich die Position der Bande der Carbonylschwingung im kristallinen und amorphen Zustand nicht signifikant voneinander unterscheidet. Die Zunahme der Wellenzahl in den IRRA-Spektren wurde daher auf eine Änderung des Hydratisierungszustands der Estergruppen des *i*-PMMA während der Kristallisation zurückgeführt. Die Bande der Carbonylschwingung zeigte in den winkelabhängigen IRRA-Spektren für p-Polarisation keinen Vorzeichenwechsel, wenn der Einfallswinkel größer als der Brewster-Winkel war. Das Bandenmaximum verschob sich stattdessen auf 1744 cm⁻¹. Um diesen Orientierungseffekt näher zu untersuchen wurden IRRA-Spektren für die Bande der Carbonylschwingung simuliert. Als notwendiger Fitparameter musste zuvor jedoch der Winkel α zwischen dem Übergangsdipolmoment der Carbonylschwingung und der Molekülachse bestimmt werden. Ausgehend von den Arbeiten von *Brinkhuis* und *Shouten*²⁹ wurde angenommen, dass die *i*-PMMA-Ketten auf der Wasseroberfläche während der Kristallisation Doppelhelices bilden. In Masse kristallisiert *i*-PMMA ebenfalls unter Bildung dieser helicalen Strukturen. Daher konnte mit Hilfe der Atomkoordinaten der Einheitszelle des kristallinen *i*-PMMA über Vektorrechnung die Lage des Übergangsdipolmoments der Carbonylschwingung bestimmt werden. Auf diese Weise wurde für α ein Wert von 81° berechnet. Die simulierten IRRA-Spektren waren in guter Übereinstimmung mit den experimentellen IRRA-Spektren, sodass die Anordnung der Polymerketten in einer Doppelhelix dadurch indirekt bestätigt wurde. Durch das Anpassen der simulierten Spektren an die experimentellen wurden zudem die Schichtdicke und der Tiltwinkel der Helixachse ermittelt. Der Tiltwinkel beträgt ~ 71°. Die Doppelhelices liegen demnach annähernd flach auf der Wasseroberfläche. Die berechnete Schichtdicke für den Messpunkt am Ende des Plateaus entspricht mit 11,7 Å in guter Näherung dem Querschnitt einer Doppelhelix. Des Weiteren wurde eine Zunahme der Schichtdicke am Ende der Kristallisation bei 22 mN/m festgestellt. Dies deutet auf die Bildung von Multischichten hin.

Wie bereits erwähnt wird das Auftreten des Plateaus in der Langmuir-Isotherme des *i*-PMMA durch *Brinkhuis* und *Shouten* so erklärt, dass die *i*-PMMA-Ketten von der Wasseroberfläche desorbieren und während der Kristallisation eine Doppelhelix bilden. Die eigenen Ergebnisse zeigen allerdings, dass die *i*-PMMA-Ketten bereits vor der Kristallisation in dieser helicalen Struktur vorliegen müssen. In den winkelabhängigen IRRA-Spektren für p-Polarisation wurde bei einem Oberflächendruck von 6 mN/m, also unterhalb des Plateaus, das gleiche Verhalten der

$\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande beobachtet, wie es für die entsprechenden Messpunkte nach der Kristallisation der Fall war. Die Carbonylbande hatte auch bei Einfallswinkeln größer als der Brewster-Winkel ein negatives Vorzeichen. An die experimentellen Spektren konnten zudem simulierte Spektren angepasst werden, die mit den gleichen Fitparametern ($\alpha = 81^\circ$, $\theta = 71^\circ$) erzeugt wurden, wie sie für die IRRA-Spektren nach der Kristallisation verwendet wurden. Dies legt nahe, dass die Polymerketten an diesem Punkt bereits in einer Doppelhelix vorlagen. Während des Plateaus entsteht dann die kristalline Ordnung innerhalb der Doppelhelices, die anhand des Erscheinens der Bande bei 1293 cm^{-1} und indirekt durch die Dehydratisierung der Estergruppen und der damit verbundenen Bandenverschiebung beobachtet wurde.

Auch in PM-IRRAS-Untersuchungen von Langmuir-Filme des PLA konnte gezeigt werden, dass die Polymerketten vor dem Start der Kristallisation helicale Strukturen gebildet hatten. Die Positionen der charakteristischen Banden deuteten auf eine Helixkonformation hin aber erst am Ende des Plateaus der Langmuir-Isothermen des PLA wurde eine Verschiebung dieser Banden festgestellt, was auf einen Kristallisationsprozess zurückgeführt wurde.⁴⁵⁻⁴⁷ Die Ergebnisse der IRRAS-Untersuchungen für beide Polymere zeigen, dass die Adsorption von Molekülteilen auf der Wasseroberfläche durch intermolekulare Kräfte anteilig unterdrückt werden kann, während gleichzeitig geordnete Strukturen entstehen und stabil bleiben. Teilweise scheinen die attraktiven Kräfte zwischen den Molekülen so erheblich zu sein, dass auch Moleküle ohne eine effektive Verankerung auf der Wasseroberfläche geordnete Strukturen bilden können. So wurde beobachtet, dass ein Poly(thiophen) mit Alkylketten als Substituenten am Thiophenring durch die Wechselwirkungen der Seitenketten und der π - π -Wechselwirkungen der Ringe auf der Wasseroberfläche eine semikristalline Phase bildet. Dies erfolgte sogar ohne Kompression. Der Film hatte eine hohe Orientierung und eine Schichtdicke von 10 – 15 nm. Mit Hilfe von Röntgenreflexionsmessungen im streifenden Einfall konnte eine Anisotropie innerhalb dieser Filme nachgewiesen werden. Die kristallografische a-Achse war senkrecht zur Wasseroberfläche ausgerichtet und nur in unmittelbarer Nähe der Wasseroberfläche kam es zu Verzerrungen der Struktur.⁶⁵ Ein weiteres Beispiel ist das $\text{C}_{50}\text{H}_{120}$. Dieses komplett unpolare Molekül kann gespreitet werden und bildet stabile Langmuir-Filme, die komprimiert werden können. Durch GIXRD konnte nachgewiesen werden, dass sich die Alkylketten im kondensierten Zustand des Films senkrecht zu Oberfläche ausrichten.²⁴¹

5 Zusammenfassung der Arbeit

Das Verhalten von amphiphilen, synthetischen Polymeren in Langmuir-Filmen auf der Oberfläche einer wässrigen Subphase wird maßgeblich durch die Architektur des Polymers sowie dem Verhältnis zwischen hydrophilen und hydrophoben Gruppen im Polymermolekül beeinflusst. Zusätzlich üben die experimentellen Bedingungen wie der Salzgehalt oder die Temperatur der Subphase und die Geschwindigkeit, mit welcher der Langmuir-Film auf der Filmwaage komprimiert wird, einen Einfluss auf die Organisation der Polymere aus. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Selbstorganisationsprozesse einer Reihe von neuartigen, amphiphilen PEO-PIB-PEO-Triblockcopolymeren an der Wasseroberfläche untersucht. Weitere Untersuchungen umfassten die als amphiphil angesehenen Homopolymere PEO, PCL und *i*-PMMA, deren Verhalten an der Wasser/Luft-Grenzfläche in der Literatur ausführlich beschrieben ist. Diese Polymere werden in der eigenen Arbeit unter neuen Fragestellungen betrachtet. So wurde für das PEO zum ersten Mal die Bildung von kristallinen Domänen in Langmuir-Filmen auf einer wässrigen, salzhaltigen Subphase beobachtet. Die Kristallisationsprozesse von PCL und *i*-PMMA in Langmuir-Filmen wurden erstmalig mit Hilfe von IRRAS intensiv untersucht.

In Kapitel 2 der Arbeit wurden die Ergebnisse aus den Filmwaagen-Experimenten der PEO-PIB-PEO-Triblockcopolymeren sowie die morphologischen Untersuchungen der entsprechenden LB-Filme mittels AFM präsentiert. In den Langmuir-Isothermen für die symmetrischen $\text{PEO}_3\text{-}b\text{-PIB}_n\text{-}b\text{-PEO}_3$ -Triblockcopolymeren und für die unsymmetrischen $\text{PEO}_3\text{-}b\text{-PIB}_n\text{-}b\text{-PEO}_{12}$ -Triblockcopolymeren wurde ein Übergang gefunden, der für Blockcopolymeren noch unbekannt war. Anfänglich liegen die beiden terminalen PEO-Blöcke der Triblockcopolymeren gestreckt in der Wasserphase vor. Während des Übergangs reorganisieren sich die Polymerketten und ein PEO_3 -Block wird aus der Subphase herausgedrückt. Im Gegensatz dazu ähneln die symmetrischen $\text{PEO}_m\text{-}b\text{-PIB}_n\text{-}b\text{-PEO}_m$ -Triblockcopolymeren in ihrem Verhalten von PIB-*b*-PEO-Diblockcopolymeren, die bereits in der Literatur bekannt sind. So wurde für das $\text{PEO}_{32}\text{-}b\text{-PIB}_{136}\text{-}b\text{-PEO}_{32}$ der „pancake-to-brush“-Übergang der PEO-Ketten beobachtet. Aufgrund des kürzeren PEO_{12} -Blocks fehlte dieser Übergang jedoch für das $\text{PEO}_{12}\text{-}b\text{-PIB}_{55}\text{-}b\text{-PEO}_{12}$. Die AFM-Aufnahmen der LB-Filme zeigten Domänen mit einheitlicher Höhe, in denen die PIB-Ketten gefaltet und womöglich in einem mesomorphen Zustand vorliegen. Die Langmuir-Isothermen lieferten jedoch keine Hinweise, dass dieser Zustand bereits

auf der Wasseroberfläche vorhanden war, sodass er wahrscheinlich erst durch den Transfer auf das feste Substrat entsteht.

Während im vorangegangenen Kapitel das PEO als Verankerung für den PIB-Block genutzt wurde beschäftigte sich Kapitel 3 mit dem PEO-Homopolymer. PEO ist ein wasserlösliches Polymer, das stabile Langmuir-Filme bildet. Ab einem Oberflächendruck von ~ 10 mN/m lösen sich die Polymere jedoch in die Wasserphase. Aufgrund des Hofmeister Effekts kann das Auflösen des Polymers in der wässrigen Subphase jedoch durch die Zugabe des kosmotropen Salzes K_2CO_3 verhindert werden. Durch Filmwaagen-Experimente konnte gezeigt werden, dass das Polymer auf der Oberfläche der Subphase blieb. Das PEO bildete einen stabilen Langmuir-Film, der zu einem Oberflächendruck von über 30 mN/m komprimiert werden konnte. Zusätzlich trat ein Plateaubereich bei 32 mN/m in den Langmuir-Isothermen auf, wenn eine wässrige 4 M K_2CO_3 Lösung als Subphase verwendet wurde. Innerhalb dieses Plateaus wurde mittels BAM die Bildung von Domänen festgestellt, bei denen es sich wahrscheinlich um kristallines PEO handelte. Die umfangreichen BAM-Untersuchungen zeigten ebenfalls, dass die Morphologie der Domänen abhängig von der Molmasse des PEO und von der Temperatur der Subphase war. Außerdem änderte sich die Morphologie der Domänen von einer kompakten Struktur zu einer dendritischen Struktur, wenn der Langmuir-Film nach der Kompression bei konstanter Fläche gehalten wurde. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass die Diffusionskontrolle des Domänenwachstums durch die Kompression abgeschwächt wird aber während der Haltezeit wieder zurückkehrt. Des Weiteren fand ein Selbstnukleierungsprozess statt, wenn vor der Kompression bereits ein homogener PEO-Film auf der Oberfläche der Subphase vorlag, auf dem zusätzliches Polymer aufgetragen wurde. Um den Kristallisationsprozess des PEO in den Langmuir-Filmen quantitativ analysieren zu können, ist die BAM jedoch unzureichend und es müssten fortgeschrittener Methoden wie die IRRAS benutzt werden.

Zu diesem Zweck sollten die Homopolymere PCL und *i*-PMMA direkt an der Wasseroberfläche durch IRRAS untersucht werden, um so ein grundlegendes Verständnis davon zu entwickeln, wie die Kristallisation von Polymeren mit Hilfe dieser Methode verfolgt werden kann. Beide Polymere sind dafür bekannt, dass sie in ihren Langmuir-Filmen ab einem bestimmten Oberflächendruck kristallisieren. In der Langmuir-Isotherme signalisiert ein Plateaubereich die Kristallisation. In Kapitel 4 wurden die Ergebnisse dieser IRRAS-Untersuchungen vorgestellt. Die Kristallisation trat für beide Polymere durch Veränderungen von charakteristischen Vibrationsbanden in den IRRA-Spektren in Erscheinung. Für beide Polymere wurde eine

Konformationsbande bei $\sim 1298 \text{ cm}^{-1}$ am Ende der Kristallisation gefunden, die typisch für Polymere mit Esterfunktionalitäten ist, wenn diese im kristallinen Zustand vorliegen. Des Weiteren lag die Bande der Carbonylschwingung für das PCL bei 1724 cm^{-1} und für das *i*-PMMA bei 1732 cm^{-1} . Diese Wellenzahlen werden auch für die Polymere in Masse gefunden, wenn sie sich im kristallinen Zustand befinden. Reorganisationprozesse der Polymere auf der Wasseroberfläche konnten für das PCL anhand der asymmetrischen C-O-C-Schwingungen nachgewiesen werden. Die Intensität der Komponente dieser Schwingungsbande bei 1165 cm^{-1} , welche durch die amorphen Bereiche des Polymers entsteht, nahm mit zunehmender Kompression ab während gleichzeitig die Komponente bei 1198 cm^{-1} , die den kristallinen Bereichen zugeschrieben wird, deutlich an Intensität zunahm. Für das *i*-PMMA kommt es während der Kristallisation zu einer Dehydratisierung der Polymerketten, was sich durch die Verschiebung der Bandenposition mehrerer Schwingungen nach dem Start des Plateaus äußerte. Weiterhin wurden für beide Polymere simulierte IRRA-Spektren an die experimentellen Spektren angepasst und über einen Fitprozess die Schichtdicke des Langmuir-Films sowie der Tiltwinkel der Molekülachse bestimmt. Die Ergebnisse zeigten, dass die PCL-Ketten am Ende der Kristallisation annähernd aufrecht orientiert sind. Die Polymerketten hatten einen Tiltwinkel von $\sim 28^\circ$. Die Schichtdicke betrug 30 \AA . Dies entspricht vier Wiederholungseinheiten, die übereinander liegen bis es zur Faltung der Polymerkette kommt. Die *i*-PMMA-Ketten sind in einer 10_1 -Doppelhelix angeordnet und liegen nahezu flach auf der Wasseroberfläche. Der Tiltwinkel der Helixachse betrug $\sim 71^\circ$. Die Schichtdicke des Films von $\sim 12 \text{ \AA}$ entspricht dem Querschnitt einer Helix. Die eigenen Ergebnisse sind damit in guter Übereinstimmung mit den Modellen in der Literatur, in denen eine aufrechte Orientierung der PCL-Ketten bzw. eine flache Anordnung der *i*-PMMA-Doppelhelices angenommen wird. In der Literatur wird weiterhin davon ausgegangen, dass die Polymerketten anfangs auf der Wasseroberfläche adsorbiert sind und erst während des Plateaus desorbieren, um durch Reorientierung in den kristallinen Zustand überzugehen. Die eigenen Ergebnisse zeigen allerdings, dass beide Polymere bereits vor dem Start der Kristallisation in einer geordneten Struktur vorliegen müssen, d.h. die *i*-PMMA-Ketten als Doppelhelix und die PCL-Ketten mit einer Vorzugsorientierung. Dementsprechend müssen die Vorstellungen zur Polymerkristallisation für PCL und *i*-PMMA neu überdacht werden.

6 Ausblick

Die eigene Arbeit bildet die Grundlage für weiterführende Untersuchungen, in denen die Struktur der Polymere in den Langmuir-Filmen genauer identifiziert werden könnte. Oberste Priorität hätte dabei ein quantitativer Nachweis einer Kristallstruktur des PEO in den Domänen auf der wässrigen, K_2CO_3 -haltigen Subphase. Mit Hilfe der IRRAS wäre dies möglich. Anhand der Bandenposition in den IRRA-Spektren könnte der kristalline Zustand identifiziert werden. Für quantitative Analysen von Schichtdicke und Tiltwinkel müsste allerdings zuerst ein theoretisches Modell für die wässrige K_2CO_3 -haltige Subphase erstellt werden, um so Werte für die optischen Konstanten zu erhalten. Diese Daten sind nötig, um IRRA-Spektren zu simulieren. Eine geeignetere und aussagekräftigere Methode wäre die Röntgenstreuung im streifenden Einfall (GIWAXS, GISAXS) direkt an der Wasseroberfläche. Damit könnte kristallines PEO eindeutig nachgewiesen werden. Zudem könnten auch die Homopolymere PCL und *i*-PMMA mit dieser Methode untersucht werden.

Neben dem PEO wäre es auch interessant, das Verhalten anderer wasserlöslicher Polymere wie bspw. Poly(vinylalkohol) oder Poly(methylmethacrylsäure) auf einer wässrigen, salzhaltigen Subphase zu untersuchen. Die eigenen Untersuchungen am bestehenden System PEO/wässrige K_2CO_3 -haltige Subphase könnten ebenfalls noch ergänzt werden. So könnte das Probenspektrum um weitere Molmassen erweitert werden und deren Domänenbildung bei verschiedenen Subphasentemperaturen durch BAM untersucht werden. Anhand dieser Daten könnte ein Morphologiediagramm für das PEO erstellt werden. Des Weiteren könnten andere Salze verwendet werden, die kosmotroper sind als das K_2CO_3 wie z.B. $(NH_4)_2CO_3$, um einen weiteren Einfluss des Hofmeister Effekts auf das Verhalten des PEO zu überprüfen. Durch Stabilisierungsexperimente mit den Langmuir-Filmen des PEO könnten zudem Informationen zur Kinetik der Domänenbildung erhalten werden. Auf die rheologischen Eigenschaften des PEO-Langmuir-Films wurde in der Arbeit nicht eingegangen. Dennoch bietet es sich an, auch hier systematische Untersuchungen durchzuführen. Das statische und das dynamische Oberflächendilatationsmodul könnten für das PEO auf reinem Wasser und auf der wässrigen, salzhaltigen Subphase durch die Methode der oszillierenden Barrieren bestimmt werden. Aus diesen Daten wären thermodynamische Kennwerte für das Polymer an der Oberfläche der entsprechenden Subphasen zugänglich. Diese Art von Experimenten könnte auch auf die anderen bereits erwähnten wasserlöslichen Polymere ausgedehnt werden

7 Anhang

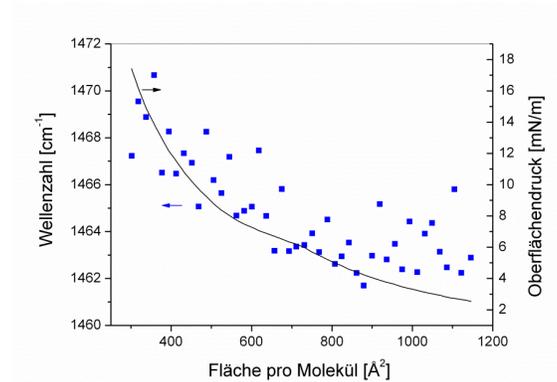


Abbildung A-1 Die Position der Kombinationsschwingung aus $\delta_c(\text{CH}_3)$ und $\delta(\text{CH}_2)$ bei verschiedenen Flächen pro Molekül, zusätzlich ist die Langmuir-Isotherme des $\text{PEO}_{32}\text{-PEO}_{160}\text{-PEO}_{32}$ angegeben

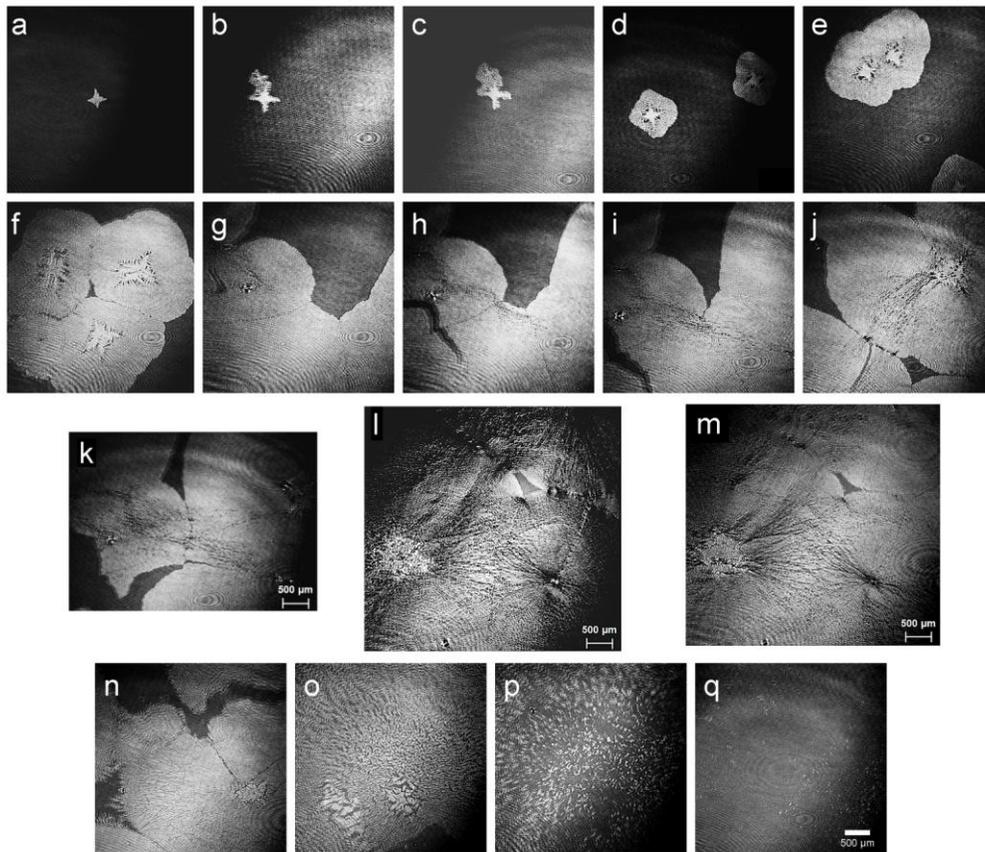


Abbildung A-2 BAM Aufnahmen des Langmuir-Films von PEO $M_n = 106.500$ g/mol auf der Oberfläche einer wässrigen 4 M K_2CO_3 Subphase.

Erste und zweite Reihe: Kompression vor dem Plateau (a) 28,6 mN/m, (b) und (c) 29,0 mN/m, sowie (d) und (e) 29,3 mN/m; im Plateau (f) 31,7 mN/m; nach dem Plateau (g) bis (i) gleiche Stelle in kurzem zeitlichen Abstand bei $\sim 33,0$ mN/m (j) Stelle gewechselt 37,0 mN/m.

Dritte Reihe: Haltezeit nach der Kompression (k) bis (l) 40,7 mN/m und Start der Expansion (m) 30,0 mN/m.

Vierte Reihe: Expansion: (n) 25,3 mN/m, (o) 23,3 mN/m, (p) 23,3 mN/m (q) 22,4 mN/m (Expansion bis zur maximalen Trogfläche).

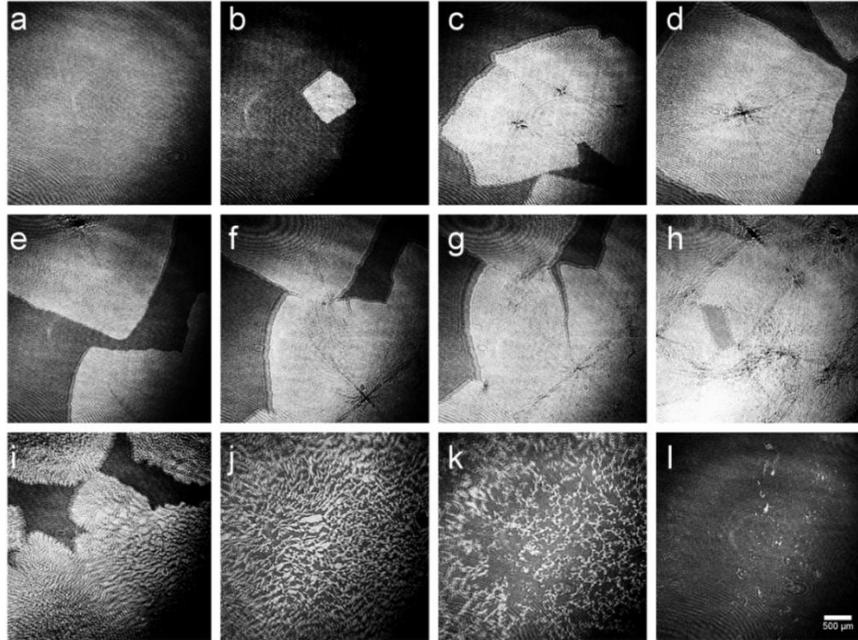


Abbildung A-3 BAM Aufnahmen des Langmuir-Films von PEO $M_n = 909.500$ g/mol auf der Oberfläche einer wässrigen 4 M K_2CO_3 Subphase.

Erste und zweite Reihe: 1. Kompression Messung 1 im Plateau (a) 28,6 mN/m, (b) + (c) 29,0 mN/m, und Messung 2 (d) 29,2 mN/m vor dem Plateau, (e) - (f) 32,7 mN/m jeweils im Plateau, (g) 33,0 mN/m nach dem Plateau.

Dritte Reihe: (h) - (j) ~33,4 mN/m nach dem Plateau (Kollaps), (k) Haltezeit 20 min 32,3 mN/m.

Vierte Reihe: 1. Expansion: (l) 26,3 mN/m, (m) 25,8 mN/m, (n) 25,2 mN/m (o) 24,8 mN/m (Expansion bis zur maximalen Trogfläche].

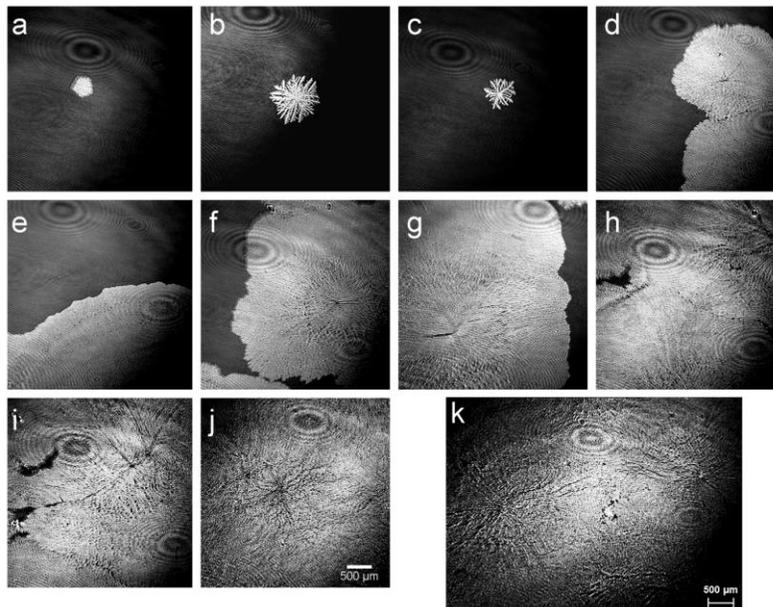


Abbildung A-4 BAM Aufnahmen des Langmuir-Films von PEO $M_n = 909.500$ g/mol auf der Oberfläche einer wässrigen 4 M K_2CO_3 Subphase bei $T_{sub} = 15^\circ C$. Die Messung wurde ab einem Oberflächendruck von 28 mN/m gestartet.

Erste Reihe: (a) direkt nach dem Spreiten 29,9 mN/m (b) 29,6 mN/m Start des Plateaus, (c) 29,9 mN/m, und (d) 30,6 mN/m im Plateau.

Zweite Reihe: am Ende des Plateaus (e) 30,5 mN/m, (f) 30,6 mN/m (g) 31,2 mN/m und (h) 32,8 mN/m.

Dritte Reihe: Kollapsbereich und Ende der Kompression (i) 32,5 mN/m (j) - (k) 36,8 mN/m.

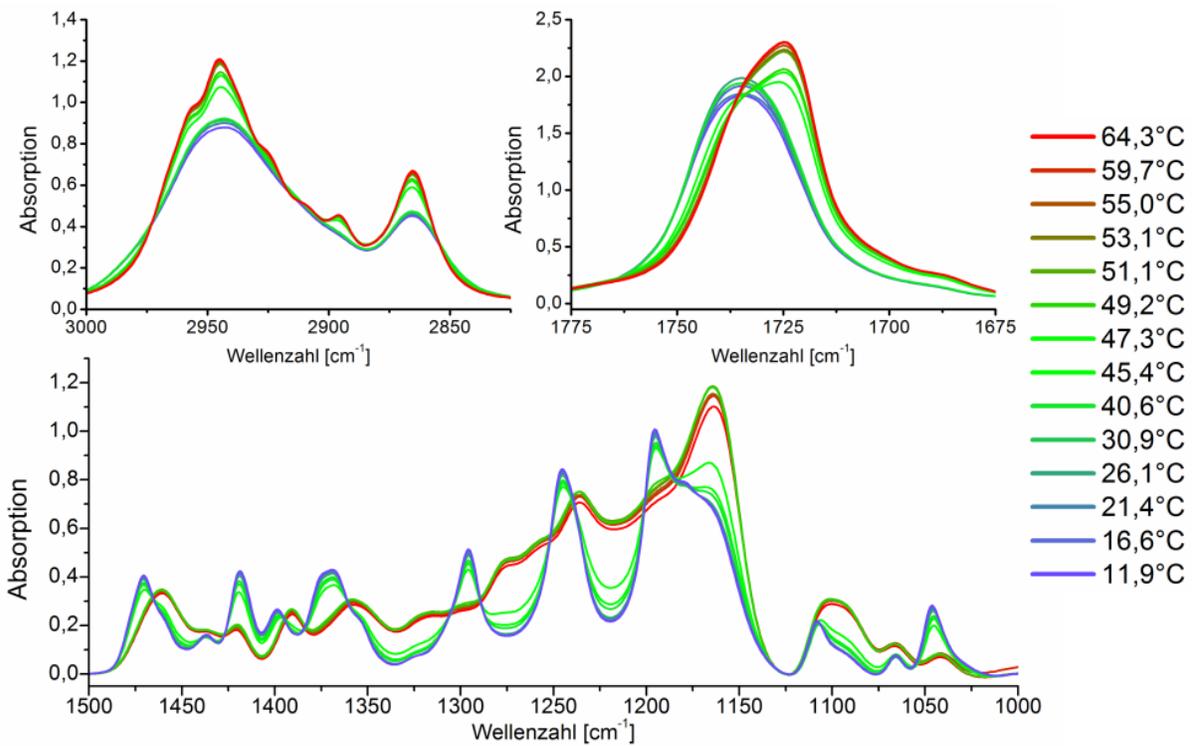


Abbildung 7-5 Transmission-IR-Spektren des PCL₂₅ als Film auf einem CaF₂ IR-Fenster bei verschiedenen Temperaturen.

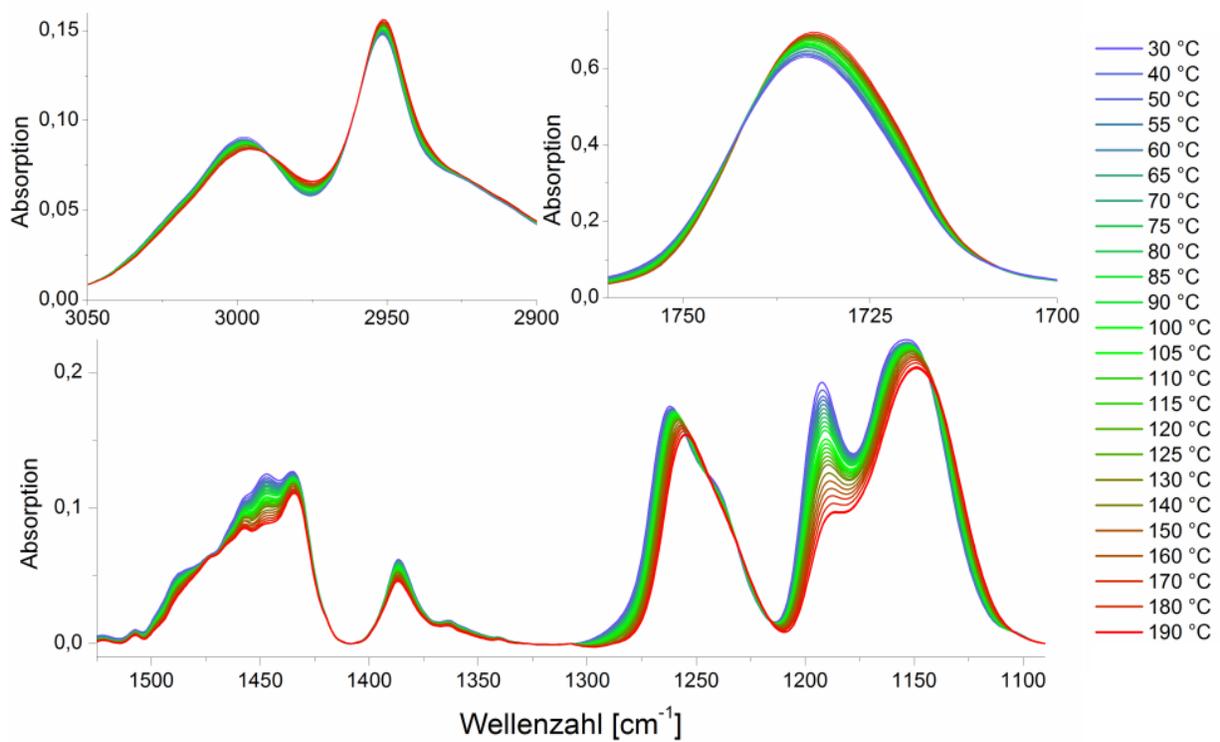


Abbildung 7-6 Transmission-IR-Spektren des *i*-PMMA als Film auf einem CaF₂ IR-Fenster bei verschiedenen Temperaturen.

8 Publikationsverzeichnis

Fuchs, C.; Busse, K.; Flieger, A.; Kressler, J. *Chem. Eng. Technol.* **2016**, 39, 1333

Fuchs, C.; Hussain, H.; Amado, E.; Busse, K.; Kressler, J. *Macromol. Rapid Commun.* **2015**, 36, 211

Fuchs, C.; Hussain, H.; Schwieger, C.; Schulz, M.; Binder, W. H.; Kressler, J. J. *Colloid Interface Sci.* **2015**, 437, 80

9 Literaturverzeichnis

¹ Butt, H.-J., Graf, K. Kappl, M. *Physics and Chemistry of Interfaces*, Wiley-VCH, 3. Auflage, Weinheim **2013**

² Aurther W. Adamson, Alice P. Gast, *Physical Chemistry of Surface* Wiley & Sons 6. Auflage, **1997**

³ Crisp, D. J. *J. Colloid Sci.* **1946**, 1, 49

⁴ Crisp, D. J. *J. Colloid Sci.* **1946**, 1, 161

⁵ Crisp, D. J. in *Surface Phenomena in Chemistry and Biology*; Danielli, J. F., Pankhurst, K. G. A., Riddiford, A. C., Eds.; Pergamon Press: New York, **1958**, 23.

⁶ Gaines, G. L., Jr. *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*; Wiley: New York, 1966.

⁷ Gaines, G. L. *Langmuir* **1991**, 7, 834

⁸ Ulmann A. , *An Introduction to Ultrathin Organic Films – From Langmuir-Blodgetts to Self-Assembly* Academic Press, New York, **1991**

⁹ Arslanov, V. V *Russ. Chem. Rev.* **1994**, 63, 1

¹⁰ Kones, R. ; Richards R., *Polymer at Surfaces and Interfaces* Cambridge University Press, UK, **1999**

¹¹ Gargallo, L.; Radic, D. *Physicochemical Behavior and Supramolecular Organization of Polymers*; Springer Netherlands: Dordrecht, **2009**.

¹² Gargallo, L. *MRS Bull.* **2010**, 35, 615

¹³ Kita-Tokarczyk, K.; Junginger, M. *Adv Polym Sci* **2011**, 242, 151

¹⁴ Esker, A. R.; Kim, C.; Yu, H. In *Functional Materials and Biomaterials*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2007; 59

¹⁵ Morioka, T.; Kawaguchi, M. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2014**, 214, 1

¹⁶ Singer, S. J. *J. Chem. Phys.* **1948**, 16, 872.

¹⁷ Fowkes, F. M. *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 3515.

¹⁸ Zhao, L.; Lin, Z. *Soft Matter* **2011**, 7, 10520.

¹⁹ Park, J. Y.; Advincula, R. C. *Soft Matter* **2011**, 7, 9829.

²⁰ Peetla C., Graf K., Kressler J., *Colloid Polym. Sci.* **2006**, 285, 27

²¹ Busse K., Peetla C., Kressler J., *Langmuir* **2007**, 23, 6975

²² a) Li, B.; Wu, Y.; Liu, M.; Esker, A. R. *Langmuir* **2006**, 22, 4902 b) Li, B.; Esker, A. R. *Langmuir* **2007**, 23, 2546–54. c) Li, B.; Esker, A. R. *Langmuir* **2007**, 23, 574 d) Li, B.; Esker, A. R. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* , **2007**, 45, 3300 e) PhD Thesis Li, B. **2007**, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg

²³ Leiva, A.; Gargallo, L.; Radic, D. J. *Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.* **2004**, 41, 577

²⁴ Naolou, T.; Busse, K.; Lechner, B.-D.; Kressler, J. *Colloid Polym. Sci.* **2014**, 292, 1199

-
- ²⁵ Joncheray, T. J.; Denoncourt, K. M.; Meier, M. a R.; Schubert, U. S.; Duran, R. S. *Langmuir* **2007**, *23*, 2423
- ²⁶ Joncheray, T. J.; Denoncourt, K. M.; Mathieu, C.; Meier, M. a R.; Schubert, U. S.; Duran, R. S. *Langmuir* **2006**, *22*, 9264
- ²⁷ Leiva, A.; Farias, A.; Gargallo, L.; Radic, D. *Eur. Polym. J.* **2008**, *44*, 2589
- ²⁸ Elias, H.-G.; Dobler, M.; Wyss, H.-R. *J. Polym. Sci.* **1960**, *46*, 1959
- ²⁹ a) Brinkhuis, R.; Schouten, A. *Macromolecules* **1991**, *24*, 1487 b) Brinkhuis, R.; Schouten, A. *Macromolecules* **1991**, *24*, 1496 c) Brinkhuis, R.; Schouten, A. *Macromolecules* **1992**, *25*, 2717 d) Brinkhuis, R.; Schouten, A. *Macromolecules* **1992**, *25*, 2725 e) Brinkhuis, R.; Schouten, A. *Macromolecules* **1992**, *25*, 5683 f) Brinkhuis, R.; Schouten, A. *Macromolecules* **1992**, *25*, 6173 g) Brinkhuis, R.; Schouten, A. *Macromolecules* **1993**, *26*, 2514
- ³⁰ Liu, J.; Zhang, Y.; Zhang, J.; Shen, D.; Guo, Q.; Takahashi, I.; Yan, S. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6488
- ³¹ Aiba, N.; Sasaki, Y.; Kumaki, J. *Langmuir* **2010**, *26*, 12703
- ³² Kumaki, J.; Kawauchi, T.; Ute, K.; Kitayama, T.; Yashima, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6373
- ³³ Kumaki, J.; Kawauchi, T.; Yashima, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5788
- ³⁴ Takanashi, Y.; Kumaki, J. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 5594
- ³⁵ Anzai, T.; Kawauchi, M.; Kawauchi, T.; Kumaki, J. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 338
- ³⁶ Kumaki, J. *Polym. J.* **2016**, *48*, 3
- ³⁷ Nakahara, T.; Motomura, K.; Ryohei, M. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1966**, *4*, 649
- ³⁸ Mumby, S. J.; Swalen, J. D.; Rabolt, J. F. *Macromolecules* **1986**, *19*, 1054
- ³⁹ Xu, W.; Li, T.; Zeng, G.; Zhang, S.; Shang, W.; Wu, Y.; Miyashita, T. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2008**, *194*, 97
- ⁴⁰ Ringard-Lefebvre, C.; Baszkin, A. *Langmuir* **1994**, 2376
- ⁴¹ Boury, F.; Gulik, A.; Dedieu, J. C.; Proust, J. E. *Langmuir* **1994**, *10*, 165
- ⁴² Boury, F.; Saulnier, P.; Proust, J. E.; Panaïotov, I.; Ivanova, Tz.; Postel, C.; Abillon, O. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **1999**, *155*, 117
- ⁴³ Ni, S.; Lee, W.; Li, B.; Esker, A. R. *Langmuir* **2006**, *22*, 3672
- ⁴⁴ Bourque, H.; Laurin, I.; Pézolet, M.; Klass, J. M.; Lennox, R. B.; Brown, G. R. *Langmuir* **2001**, *17*, 5842
- ⁴⁵ Klass, J. M.; Lennox, R. B.; Brown, G. R.; Bourque, H.; Pézolet, M. *Langmuir* **2003**, *19*, 333
- ⁴⁶ Pelletier, I.; Pézolet, M. *Macromolecules* **2004**, *37*, 4967
- ⁴⁷ Kim, Y. S.; Snively, C. M.; Liu, Y.; Rabolt, J. F.; Chase, D. B. *Langmuir* **2008**, *24*, 10791
- ⁴⁸ Ni, S.; Yin, W.; Ferguson-McPherson, M. K.; Satija, S. K.; Morris, J. R.; Esker, A. R. *Langmuir* **2006**, *22*, 11820
- ⁴⁹ Wang, W.; Murthy, N. S.; Kuzmenko, I.; Anderson, N. A.; Vaknin, D. *Langmuir* **2013**, *29*, 11420
- ⁵⁰ Kim, J.; McHugh, S. K.; Swager, T. M. *Macromolecules* **1999**, *32*, 1500
- ⁵¹ Arias-Marin, E.; Arnault, J. C.; Guillon, D.; Maillou, T.; Le Moigne, J.; Geffroy, B.; Nunzi, J. M. *Langmuir* **2000**, *16*, 4309
- ⁵² McQuade, D. T.; Kim, J.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *83*, 529
- ⁵³ Arnt, L.; Tew, G. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7664
- ⁵⁴ Kim, J.; Swager, T. M. *Nature* **2001**, *411*, 1030
- ⁵⁵ Zheng, J.; Swager, T. M. *Macromolecules* **2006**, *39*, 6781
- ⁵⁶ Levitsky, I. A.; McQuade, D. T.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7710

-
- ⁵⁷ Bjørnholm, T.; Hassenkam, T.; Reitzel, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1975
- ⁵⁸ Arslanov, V. V. *Russ. Chem. Rev.* **2000**, *69*, 883
- ⁵⁹ Greve, D. R.; Reitzel, N.; Hassenkam, T.; Bøgelund, J.; Kjaer, K.; Howes, P. B.; Larsen, N. B.; Jayaraman, M.; McCullough, R. D.; Bjørnholm, T. *Synth. Met.* **1999**, *102*, 1502
- ⁶⁰ Bjørnholm, T.; Hassenkam, T.; Greve, D. R.; McCullough, R. D.; Jayaraman, M.; Savoy, S. M.; Jones, C. E.; McDevitt, J. T. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1218
- ⁶¹ Ochiai, K.; Rikukawa, M.; Sanui, K.; Ochiai, K.; Rikukawa, M.; Sanui, K. *Chem. Commun.* **1999**, 867
- ⁶² Takeoka, Y.; Saito, F.; Rikukawa, M. *Langmuir* **2013**, *29*, 8718
- ⁶³ Bjørnholm, T.; Greve, D. R.; Reitzel, N.; Hassenkam, T.; Kjaer, K.; Howes, P. B.; Larsen, N. B.; Bøgelund, J.; Jayaraman, M.; Ewbank, P. C.; McCullough, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7643
- ⁶⁴ Reitzel, N.; Greve, D. R.; Kjaer, K.; Howes, P. B.; Jayaraman, M.; Savoy, S.; McCullough, R. D.; McDevitt, J. T.; Bjørnholm, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5788
- ⁶⁵ Breiby, D. W.; Samuelsen, E. J.; Kononov, O.; Struth, B. *Langmuir* **2004**, *20*, 4116
- ⁶⁶ Jelinek, R.; Ritenberg, M. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 21192
- ⁶⁷ Tieke, B.; Wegner, G.; Naegele, D.; Ringsdorf, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1976**, *15*, 764
- ⁶⁸ Tieke, B.; Graf, H.; Wegner, G. *Colloid Polym. Sci.* **1977**, *255*, 521
- ⁶⁹ Tieke, B.; Lieser, G.; Wegner, G. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1979**, *17*, 1631
- ⁷⁰ Lieser, G.; Tieke, B.; Wegner, G. *Thin Solid Films* **1980**, *68*, 77
- ⁷¹ Gourier, C.; Alba, M.; Braslau, A.; Daillant, J.; Goldmann, M.; Knobler, C. M.; Rieutord, F.; Zalczer, G. *Langmuir* **2001**, *17*, 6496
- ⁷² Lifshitz, Y.; Golan, Y.; Kononov, O.; Berman, A. *Langmuir* **2009**, *25*, 4469
- ⁷³ Göbel, H. D.; Kjaer, K.; Als-Nielsen, J.; Möhwald, H. *Thin Solid Films* **1989**, *179*, 41
- ⁷⁴ Britt, D. W.; Hofmann, U. G.; Möbius, D.; Hell, S. W. *Langmuir* **2002**, *17*, 3757
- ⁷⁵ Yamada, S.; Shimoyama, Y. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1996**, *35*, 4480
- ⁷⁶ Sasaki, D.; Carpick, R.; Burns, A. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *229*, 490
- ⁷⁷ Fadel, H.; Percec, V.; Zheng, Q. *Macromolecules* **1993**, *26*, 1650
- ⁷⁸ Chen, X.; Xue, Q.; Yang, K.; Zhang, Q. *Macromolecules* **1996**, *29*, 5658
- ⁷⁹ Penner, T. L.; Schildkraut, J. S.; Ringsdorf, H.; Schuster, A. *Macromolecules* **1991**, *24*, 1041
- ⁸⁰ Nieuwhof, P.; Kimkes, P.; Marcelis, A. T. M.; Sudhölter, E. J. R. *Langmuir* **2001**, *17*, 78–85.
- ⁸¹ Zhu, Y.; Lu, Z.; Wei, Y. *Physical Review E* **1995**, *51*, 418
- ⁸² Dynarowicz-Łątka, P.; Dhanabalan, A.; Oliveira, O. N. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2001**, *91*, 221
- ⁸³ Embs, F.; Funhoff, D.; Laschewsky, A.; Licht, U.; Ohst, H.; Prass, W.; Ringsdorf, H.; Wegner, G.; Wehrmann, R. *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 25
- ⁸⁴ Petty M. C. *Langmuir-Blodgett films: An introduction* Cambridge University Press, Cambridge **1996**
- ⁸⁵ Gillies, G.; Büscher, K.; Preuss, M.; Kappl, M.; Butt, H.-J.; Graf, K. *J. Phys. Condens. Matter* **2005**, *17*, S445
- ⁸⁶ Hénon, S.; Meunier, J. *Rev. Sci. Instrum.* **1991**, *62*, 936
- ⁸⁷ Hoenig, D.; Moebius, D. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4590
- ⁸⁸ Rodríguez Patino, J. M.; Carrera Sánchez, C.; Rodríguez Niño, M. R. *Langmuir* **1999**, *15*, 2484
- ⁸⁹ Braslau, A.; Deutsch, M.; Pershan, P. S.; Weiss, A. H.; Als-Nielsen, J.; Bohr, J. *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *54*, 114
- ⁹⁰ Angelova, A.; Vollhardt, D.; Ionov, R. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 10710
- ⁹¹ Vollhardt, D.; Fainerman, V. B. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2010**, *154*, 1
- ⁹² McConlogue, C. W.; Vanderlick, T. K. *Langmuir* **1997**, *13*, 7158

-
- ⁹³ Guzmán, E.; Liggieri, L.; Santini, E.; Ferrari, M.; Ravera, F. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2012**, *413*, 174
- ⁹⁴ Reuter, S.; Amado, E.; Busse, K.; Kraska, M.; Stühn, B.; Tschierske, C.; Kressler, J. *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *372*, 192
- ⁹⁵ Rivière, S.; Hénon, S.; Meunier, J.; Schwartz, D. K.; Tsao, M.-W.; Knobler, C. M. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 10045
- ⁹⁶ Lheveder, C.; Hénon, S.; Mercier, R.; Tissot, G.; Fournet, P.; Meunier, J. *Rev. Sci. Instrum.* **1998**, *69*, 1446
- ⁹⁷ Vollhardt, D. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2010**, *64*, 143
- ⁹⁸ Schönherr, H.; Vancso, G. J. *Scanning Force Microscopy of Polymers*; Springer Berlin Heidelberg, Heidelberg **2010**
- ⁹⁹ Eaton, P.; West P. *Atomic Force Microscopy* Oxford University Press, Oxford, **2010**
- ¹⁰⁰ Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, C. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930
- ¹⁰¹ Sawyer, L.; Grubb, D.; Meyers, G. F. *Polymer Microscopy*; Springer New York: New York, **2008**
- ¹⁰² Gallego-Juárez, J. A. *J. Phys. E.* **1989**, *22*, 804
- ¹⁰³ Mendelsohn, R.; Brauner, J. W.; Gericke, A. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1995**, *46*, 305
- ¹⁰⁴ Mendelsohn, R.; Flach, C. R. in *Handbook of Vibrational Spectroscopy*; Griffiths, P. R., (Ed.); John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, **2006**; Bd 46, 305
- ¹⁰⁵ Zheng, J.; Leblanc, R. M. in *Advanced Chemistry of Monolayers at Interfaces*; **2007**; Bd 4285, 247
- ¹⁰⁶ Mendelsohn, R.; Mao, G.; Flach, C. R. *Biochim. Biophys. Acta* **2010**, *1798*, 788
- ¹⁰⁷ Nuzzo, R. G.; Allara, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4481
- ¹⁰⁸ Maoz, R.; Sagiv, J. *J. Colloid Interface Sci.* **1984**, *100*, 465
- ¹⁰⁹ Dluhy, R. A.; Cornell, D. G. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 3195
- ¹¹⁰ Dluhy, R. A. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 1373
- ¹¹¹ Flach, C. R.; Gericke, A.; Mendelsohn, R. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *5647*, 58
- ¹¹² Dicko, A.; Bourque, H.; Pézolet, M. *Chem. Phys. Lipids* **1998**, *96*, 125
- ¹¹³ Xu, Z.; Brauner, J. W.; Flach, C. R.; Mendelsohn, R. *Langmuir* **2004**, *20*, 3730
- ¹¹⁴ Schwieger, C.; Chen, B.; Tschierske, C.; Kressler, J.; Blume, A. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 12245
- ¹¹⁵ Hussain, H.; Kerth, A.; Blume, A.; Kressler, J. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 9962
- ¹¹⁶ Amado, E.; Kressler, J. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2011**, *16*, 491
- ¹¹⁷ Blaudez, D.; Buffeteau, T.; Desbat, B.; Turlet, J. M. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1999**, *4*, 265
- ¹¹⁸ Rabe, M.; Schwieger, C.; Zope, H. R.; Versluis, F.; Kros, A. *Langmuir* **2014**, *30*, 7724
- ¹¹⁹ Kuzmin, V.L.; Michailov, A.V. *Opt. Spectrosc.* **1981**, *51*, 383
- ¹²⁰ Kuzmin, V.L.; Romanov, V.P.; Michailov, A.V. *Opt. Spectrosc.* **1992**, *73*, 3
- ¹²¹ Schopper, H. *Z. Phys.* **1952**, *132*, 146
- ¹²² Yamamoto, K.; Ishida, H.; *Appl. Spectrosc.* **1994**, *48*, 775
- ¹²³ Yamamoto, K.; Ishida, H. *Vib. Spectrosc.* **1994**, *8*, 1
- ¹²⁴ Bertie, J.E.; Lan, Z.D. *Appl. Spectrosc.* **1996**, *50*, 1047
- ¹²⁵ Fraser, R.D.B. ; MacRae, T.P. *Conformation in Fibrous Proteins and Related Synthetic Polypeptides* Academic Press, New York **1973**
- ¹²⁶ Bronstein, L.M.; Chernyshov, D.M.; Timofeeva, G.I.; Dubrovina, L.V.; Valetsky, P.M.; Khokhlov, A.R. *Langmuir* **1999**, *15*, 6195
- ¹²⁷ Li, X.; Wang, M.; Wang, L.; Shi, X.; Xu, Y.; Song, B.; Chen H. *Langmuir* **2013**, *29*, 1122

-
- ¹²⁸ Robertson, J.D.; Patikarnmonthon, N.; Joseph, A.S.; Battaglia, G. in *Engineering Polymer Systems for Improved Drug Delivery*; Bader, R. A.; Putnam, D. A., Ed.; John Wiley & Sons, Ltd. Chichester, UK, **2014** 163
- ¹²⁹ Kim, B. H.; Kim, J. Y.; Kim, S. O. *Soft Matter* **2013**, *9*, 2780
- ¹³⁰ Tan, B.H.; Hussain, H.; Chaw, K.C.; Dickinson, G.H.; Gudipati, C.S.; Birch, W.R.; Teo, S.L.M.; He, C.B.; Liu, Y.; Davis, T.P.; *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 276
- ¹³¹ Winterhalter M.; Bürner, H.; Marzinka, S.; Benz, R.; Kasianowicz, J. J. *Biophys. J.* **1995**, *69*, 1372
- ¹³² Cheng, C. ; Jiao, T.; Tang, R.; Liu, M.; Xi, F. *Sci. China. Series B Chem.* **2005**, *48*, 567
- ¹³³ Glagola, C.P.; Miceli, L.M.; Milchak, M.A.; Halle, E.H.; Logan, J.L; *Langmuir* **2012**, *28*, 5048
- ¹³⁴ Cheyne R.B.; Moffitt, M.G.; *Langmuir* **2006**, *22*, 8387
- ¹³⁵ Llamas, S.; Mendoza, A.J.; Guzman, E.; Ortega, F.; Rubio, R.G.; *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *400*, 49
- ¹³⁶ Price, E.W.; Harirchian-Saei, S.; Moffitt, M.G.; *Langmuir* **2011**, *27*, 1364
- ¹³⁷ Juarez, J.; Goy-Lopez, S.; Cambon, A.; Valdez, M.A.; Taboada, P.; Mosquera, V. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *11*, 15703
- ¹³⁸ Kiss, E., Keszthelyi, T.; Kormany, G.; Hakkel, O. *Macromolecules* **2006**, *3*, 9375
- ¹³⁹ Malzert, A.; Boury, F.; Saulnier, P.; Benoit, J.P.; Proust, J.E. *Langmuir* **2001**, *1*, 7837
- ¹⁴⁰ Z. Li, V. Schoen, P. Huber, J. Kressler, K. Busse, J. *Phys. Chem. B* **113** (2009) 11841
- ¹⁴¹ Li, H.; Sachsenhofer, R.; Binder, W.H.; Henze, T.; Thurn-Albrecht, T.; Busse, K.; Kressler, J. *Langmuir* **2009**, *2*, 8320
- ¹⁴² Rother, M.; Barqawi, H.; Pfefferkorn, D.; Kressler, J.; Binder, W.H. *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, *21*, 204
- ¹⁴³ Bernardini, C.; Stoyanov, S.D.; Stuart, M.A.C.; Arnaudov, L.N.; Leermakers, F.A.M. *Langmuir* **2010**, *26*, 11850
- ¹⁴⁴ Cox, A.R.; Vincent, B.; Harley, S.; Taylor, S.E. *Colloids Surf. A* **1999**, *146*, 153.
- ¹⁴⁵ Schroter, J.A.; Plehnert, R.; Tschierske, C.; Katholy, S.; Janietz, D.; Penacorada, F.; Brehmer, L. *Langmuir* **1997**, *13*, 796
- ¹⁴⁶ Reynolds, P.A.; McGillivray, D.J.; Gilbert, E.P.; Holt, S.A.; Henderson, M.J.; White, J.W. *Langmuir* **2003**, *19*, 752
- ¹⁴⁷ Liquori, A.M.; *Acta Crystallogr* **1955**, *8*, 345
- ¹⁴⁸ Tanaka, T.; Chatani, Y.; Tadokoro, H. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1974**, *12*, 515
- ¹⁴⁹ Adekunle, O.; Herbst, F.; Hackethal, K.; Binder, W.H.; *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2011**, *49*, 2931
- ¹⁵⁰ Barqawi, H.; Schulz, M.; Olubummo, A.; Saurland, V.; Binder, W.H. *Macromolecules* **2013**, *46*, 7638
- ¹⁵¹ Kern, W., *Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology - Science, Technology, and Applications* William Andrew Publishing/Noyes, **1993**
- ¹⁵² Gonçalves da Silva, A. M.; Filipe, E. J. M.; d'Oliveira, J. M. R.; Martinho, J. M. G. *Langmuir* **1996**, *6* 6547–6553.
- ¹⁵³ Barentin, C.; Muller, P.; Joanny, J.F. *Macromolecules* **1998**, *3*, 2198
- ¹⁵⁴ Parker J.; Shereshefsky, J.L.; *J. Phys. Chem.* **1954**, *58*, 850
- ¹⁵⁵ Matsuura, H.; Fukuhara, K. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1986**, *24*, 1383
- ¹⁵⁶ Cox, J. K.; Yu, K.; Eisenberg, A.; Lennox, R. B., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 4417
- ¹⁵⁷ Lee, H.; Kim, D. H.; Park, H. W.; Mahynski, N. A.; Kim, K.; Meron, M.; Lin, B. H.; Won, Y. Y.; *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 1589
- ¹⁵⁸ Tsukanova, V.; Salesse, C. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 10754

-
- ¹⁵⁹ Schrettl, S.; Stefaniu, C.; Schwieger, C.; Pasche, G.; Oveisi, E.; Fontana, Y.; Fontcuberta i Morral, A.; Reguera, J.; Petraglia, R.; Corminboeuf, C.; Brezesinski, G.; Frauenrath, H. *Nature Chem.* **2014**, *6*, 468
- ¹⁶⁰ Siegel, S.; Vollhardt, D. in *Molecular Organisation on Interfaces*; G. Lagaly, (Ed.); Springer Berlin Heidelberg, **2002**, 67
- ¹⁶¹ Dunne, L.J.; Bell, G.M. *J. Chem. Soci. Faraday Trans. 2*: ,**1980**, *76*, 431
- ¹⁶² Kellner, B.M.J.; Cadenhead, D.A. *Chem. Phys. Lipids* **1979**, *23*, 41
- ¹⁶³ Sakai, H.; Umemura, J. *Langmuir* **1998**, *14*, 6249
- ¹⁶⁴ Matuo, H.; Rice, D.K.; Balthasar, D.M.; Cadenhead, D.A. *Chem. Phys. Lipids* **1982**, *30*, 367
- ¹⁶⁵ Vollhardt, D.; Weidemann, G.; Lang, S. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *10*, 3781
- ¹⁶⁶ Vollhardt, D.; Siegel, S.; Cadenhead, D.A. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17448
- ¹⁶⁷ Vollhardt, D.; Siegel, S.; Cadenhead, D.A. *Langmuir* **2004**, *2*, 7670
- ¹⁶⁸ Bailey, F. E., Koleske, J. V. *Poly(ethylene oxide)*; Academic Press, New York, **1976**
- ¹⁶⁹ Harris, J. M.; Zalipsky, S. *Poly(ethylene Glycol): Chemistry and Biological Applications*; ACS symposium Series (680), American Chemical Society, Washington, DC, **1997**
- ¹⁷⁰ Ataman, M. *Colloid Polym. Sci.* **1987**, *265*, 19
- ¹⁷¹ Hammouda, B.; Ho, D. L.; Kline, S. *Macromolecules* **2004**, *37*, 6932
- ¹⁷² Faraone, A.; Magazù, S.; Maisano, G.; Migliardo, P.; Tettamanti, E.; Villari, V. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 1801
- ¹⁷³ Hofmeister, F. *Arch. Exp. Pathol. Pharmakol.* **1888**, *24*, 247
- ¹⁷⁴ Kunz, W., Henle, J.; Ninham, B. W.; *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2004**, *9*, 19
- ¹⁷⁵ Grover, P. K.; Ryall, R. L.; *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1
- ¹⁷⁶ Collins, K. D.; Washabaugh, M. W.; *Q. Rev. Biophys.* **1985**, *18*, 323
- ¹⁷⁷ Hey, M. J.; Jackson, D. P.; Yan, H. *Polymer* **2005**, *46*, 2567
- ¹⁷⁸ Nostro, P. L.; Ninham, B. W. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2286
- ¹⁷⁹ Gurau, M. C.; Lim, S.-M.; Castellana, E. T.; Albertorio, F.; Kataoka, S.; Cremer, P. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10522
- ¹⁸⁰ Bjorling, M.; Karlstrom, G.; Linse, P. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 6706
- ¹⁸¹ Jia, L.; Guo, C.; Yang, L.; Xiang, J.; Tang, Y.; Liu, C.; Liu, H. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *345*, 332
- ¹⁸² Harings, J. A. W.; Deshmukh, Y. S.; Hansen, M. R.; Graf, R.; Rastogi, S. *Macromolecules* **2012**, *45*, 5789
- ¹⁸³ Xu, L.; Li, X.; Zhai, M.; Huang, L., Peng, J.; Li, J.; Wei, G. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 3391
- ¹⁸⁴ Bloksma, M. M.; Bakker, D. J.; Weber, C.; Hoogenboom, R.; Schubert, U. S. *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 724
- ¹⁸⁵ Deshmukh, Y. S.; Graf, R.; Hansen, M. R.; Rastogi, S. *Macromolecules* **2013**, *46*, 7086
- ¹⁸⁶ Deyerle, B. A.; Zhang, Y. *Langmuir* **2011**, *27*, 9203
- ¹⁸⁷ Lutter, J. C.; Wu, T.-Y.; Zhang, Y. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 10132
- ¹⁸⁸ Boucher, E. A.; Hines, P. M. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1976**, *14*, 2241
- ¹⁸⁹ Boucher, E. A.; Hines, P. M. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1978**, *16*, 501
- ¹⁹⁰ Liu, Y. X.; Chen, E. Q. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1011
- ¹⁹¹ Frank, C. W.; Rao, V.; Despotopoulou, M. M.; Pease, R. F. W.; Hinsberg, W. D.; Miller, R. D.; Rabolt, J. F. *Science* **1996**, *273*, 912
- ¹⁹² Despotopoulou, M. M.; Frank, C. W.; Miller, R. D.; Rabolt, J. F. *Macromolecules* **1996**, *29*, 5797
- ¹⁹³ a) Schönherr, H.; Frank, C. W. *Macromolecules* **2003**, *36*, 1188b) Schönherr, H.; Frank, C. W. *Macromolecules* **2003**, *36*, 1199

-
- ¹⁹⁴ Reiter, G.; Sommer, J.-U. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 3771
- ¹⁹⁵ Reiter, G.; Sommer, J.-U. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 4376
- ¹⁹⁶ Sommer, J.-U.; Reiter, G. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 4384
- ¹⁹⁷ Braun, H.-G.; Meyer, E. *Int. J. Mol. Sci.* **2013**, *14*, 3254
- ¹⁹⁸ Meyer, E.; Braun, H.-G. *J. Phys. Condens. Matter* **2005**, *17*, S623
- ¹⁹⁹ Braun, H.-G.; Meyer, E. *Int. J. Mol. Sci.* **2013**, *14*, 3254
- ²⁰⁰ Taguchi, K.; Miyaji, H.; Izumi, K.; Hoshino, A.; Miyamoto, Y.; Kokawa, R. *Polymer* **2001**, *42*, 7443
- ²⁰¹ Mullins, W. W.; Sekerka, R. F. *J. Appl. Phys.* **1963**, *34*, 323
- ²⁰² Zhang, G.; Zhai, X.; Ma, Z.; Jin, L.; Zheng, P.; Wang, W.; Cheng, S. Z. D.; Lotz, B. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 217
- ²⁰³ Henderson, J. A.; Richards, R. W.; Penfold, J.; Thomas, R. K.; Lu, J. R. *Macromolecules* **1993**, *26*, 4591
- ²⁰⁴ Florin, E.; Kjellander, R.; Eriksson, J. C. *J. Chem. Soci., Faraday Trans. I* **1984**, *80*, 2889
- ²⁰⁵ Heeb, R.; Lee, S.; Venkataraman, N. V.; Spencer, N. D.; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 1105
- ²⁰⁶ Kuzmenka, D. J.; Granick, S. *Polym. Commun.* **1988**, *29*, 64.
- ²⁰⁷ Armand, M. *Solid State Ionics* **1983**, *9-10*, 745
- ²⁰⁸ Vincent, C. A.; *Prog. Solid State Chem.* **1987**, *17*, 145
- ²⁰⁹ Hatta, E.; Hosoi, H.; Akiyama, H.; Ishii, T.; Mukasa, K. *Europ. Phys. J. B* **1998**, *2*, 347
- ²¹⁰ Diamant, H.; Witten, T. A.; Gopal, A.; Lee K. Y. C. *Europhys. Lett.* **2000**, *52*, 171
- ²¹¹ H. Diamant, T. A. Witten, C. Ege, A. Gopal, K. Y. C. Lee, *Phys. Rev. E* **2001**, *63*, 061602
- ²¹² Du, H.; Liu, J.; Ozdemir, O.; Nguyen, A. V.; Miller, J. D. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *318*, 271
- ²¹³ Radhakrishnan, S.; Saini, D. R.; *J. Cryst. Growth* **1993**, *129*, 191
- ²¹⁴ Malcolm, B. R. *Langmuir* **1995**, *11*, 204
- ²¹⁵ Flores, A.; Corvera-Poiré, E.; Garza, C.; Castillo, R. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 4824
- ²¹⁶ Hildebrand, J. H.; Scott, R. L. *The Solubility Parameters of Non-electrolytes*, Reinhold, New York **1959**
- ²¹⁷ *Polymer Handbook*, 4th ed. (Ed: J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke), John Wiley & Sons, New York **1998**
- ²¹⁸ Bordes, C.; Fréville, V.; Ruffin, E.; Marote, P.; Gauvrit, J. Y.; Briançon, S.; Lantéri, P. *Int. J. Pharm.* **2010**, *383*, 236
- ²¹⁹ Maksimov, A. V.; Pavlov, G. M. *Polym. Sci. Ser. A* **2007**, *49*, 828
- ²²⁰ Balsamo, V.; Newman, D.; Gouveia, L.; Herrera, L.; Grimau, M.; Laredo, E. *Polymer (Guildf)*. **2006**, *47*, 5810
- ²²¹ Tricot, M. *Macromolecules* **1986**, *19*, 1268
- ²²² Kusanagi, H.; Chatani, Y.; Tadokoro, H. *Polymer* **1994**, *35*, 2028
- ²²³ Zhao, Y.; Keroack, D.; Prud'homme, R. *Macromolecules* **1999**, *32*, 1218
- ²²⁴ Holland-Moritz, K.; Siesler, H. W. *Appl. Spectrosc. Rev.* **1976**, *11*, 1
- ²²⁵ K. Holland-Moritz, H. W. Siesler, *Infrared and Raman Spectroscopy of Polymers*, Marcel Dekker, New York, **1980**
- ²²⁶ Zhu, B.; Li, J.; He, Y.; Yoshie, N.; Inoue, Y. *Macromol. Biosci.* **2003**, *3*, 684
- ²²⁷ Coleman, M. M.; Zarian, J. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1979**, *17*, 837
- ²²⁸ Jiang, H.; Wu, P.; Yang, Y. *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 1343
- ²²⁹ Yu, J.; Wu, P. *Polymer* **2007**, *48*, 3477
- ²³⁰ Zhu, B.; Li, J.; He, Y.; Yoshie, N.; Inoue, Y. *Macromol. Biosci.* **2003**, *3*, 684

-
- ²³¹ Elzein, T.; Nasser-Eddine, M.; Delaite, C.; Bistac, S.; Dumas, P. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *273*, 381
- ²³² Brauner, J. W.; Flach, C. R.; Xu, Z.; Bi, X.; Lewis, R. N. A. H.; McElhaney, R. N.; Gericke, A.; Mendelsohn, R. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 7202
- ²³³ Chatani, Y.; Okita, Y.; Tadokoro, H.; Yamashita, Y. *Polym. J.* **1970**, *1*, 555
- ²³⁴ Hu, H.; Dorset, D. L. *Macromolecules* **1990**, *23*, 4604
- ²³⁵ Nagai, H. *J. Appl. Polym. Sci.* **1963**, *7*, 1697
- ²³⁶ Schneider, B.; Štokr J.; Schmidt P. *Polymer* **1979**, *20*, 705
- ²³⁷ Dybal, J.; Krimm, S. *Macromolecules* **1990**, *23*, 1301–1308
- ²³⁸ Takanashi, Y.; Kumaki, J. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 5594
- ²³⁹ Ute, K.; Miyatake, N.; Hatada, K. *Polymer* **1995**, *36*, 1415
- ²⁴⁰ Horinouchi, A.; Tanaka, K. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 9446
- ²⁴¹ Popovitz-Biro, R.; Edgar, R.; Weissbuch, I.; Lavie, R.; Cohen, S.; Kjaer, K.; Als-Nielsen, J.; Wassermann, E.; Leiserowitz, L.; Lahav, M. *Acta Polym.* **1998**, *49*, 626

Danksagung

Ich bedanke mich bei meinem Betreuer *Prof. Dr. Jörg Kreßler* für die Möglichkeit in seiner Arbeitsgruppe mitzuwirken. Er war, insbesondere bei kritischen Ergebnissen, offen für Diskussionen und hat mir gegenüber und in Bezug auf die Fertigstellung meiner Arbeit immer Geduld gezeigt. Daher konnte ich auch die IRRAS-Untersuchungen von PCL und *i*-PMMA zu Ende führen, was für mich von großer Bedeutung war.

Besonderen Dank gilt an dieser Stelle Herrn *Dr. Christian Schwieger*, ohne dessen Unterstützung die IRRAS-Untersuchungen nicht möglich gewesen wären. Ich danke ihm für das Vertrauen, das er mir entgegen gebracht hat, am Spektrometer eigene Messungen durchzuführen. Er hat mir bei meinen Untersuchungen in vielfältiger Form geholfen und war maßgeblich an der Auswertung der Spektren beteiligt. Dies betrifft insbesondere die Simulation der IRRA-Spektren, durch die erst wesentliche Daten erhalten werden konnten. Er war trotz seiner vielen, anderen Aufgaben immer bereit für Diskussionen und hatte ein offenes Ohr für meine Anliegen.

Des Weiteren haben mir viele Personen bei der Fertigstellung meiner Arbeit und in anderer Form weitergeholfen. Herrn *Dr. Karsten Busse* und Herrn *Dr. Elkin Amado* haben mir durch wertvolle Diskussion und Anregungen bei der Deutung meiner experimentellen Daten immer wieder einen neuen Impuls gegeben. Sie standen mir in der Anfangszeit auch für praktische Fragen bezüglich der Filmwaage und des BAM hilfreich zur Seite. Des Weiteren hatte ich mit beiden einen interessanten wenn auch anstrengenden Forschungsaufenthalt beim ESRF in Grenoble. Herr *Dr. Hazrat Hussain* war mit großem Engagement an den Veröffentlichungen zu den Triblockcopolymeren und zum PEO auf der wässrigen, salzhaltigen Subphase beteiligt. Herrn *Dr. Matthias Schulz* und *Dr. Adekunle Olubummo* haben mir die Triblockcopolymere zur Verfügung gestellt. Herr *Dr. Toufik Naoluo* hat mich zu Beginn meiner Promotion an der Filmwaage unterweisen und die PCL-Proben synthetisiert. *Ann-Kristin Flieger* hat mich am AFM unterwiesen, sodass ich eigene Untersuchungen an meinen LB-Filmen durchführen konnte. Ihnen allen gebührt mein besonderer Dank

Großen Dank richte ich ebenfalls auch an alle weiteren Kollegen in der AG Kreßler sowie des SFB TRR102 für die gute Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima.

Ich bedanke mich bei meiner Freundin *Désirée* für ihre Geduld, ihr Verständnis und ihre Zuversicht, mit der sie mich in den letzten Jahren immer unterstützt. Ebenso sei meiner Mutter und meinen Verwandten in Sachsen-Anhalt für ihre Unterstützung gedankt.

Lebenslauf

Name: Fuchs, Christian

Geburtstag, -ort: 19.08.1985 in Dessau

Wohnort: Kattowitzer Strasse 6
06128 Halle Saale

Familienstand: ledig

Staatsangehörigkeit: Deutsch

Bisherige Ausbildung:

seit 09/2012 Promotionsstudent am Lehrstuhl für physikalische Chemie der
Polymere an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

10/2010 – 3/2012 Masterstudium Chemie,
Universität Siegen
Abschluss: Master of Science, M.Sc.

04/2006 – 09/2010 Bachelorstudium Chemie,
Universität Siegen
Abschluss : Bachelor of Science, B.Sc.

Grundwehrdienst: 10/2005 bis 11/2005

Schulbildung: 1996–2005 Gymnasium Wilnsdorf
Allgemeine Hochschulreife

Abschließende Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den zitierten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche gekennzeichnet habe. Weiterhin versichere ich, dass die vorliegende Arbeit noch keinem anderen Promotionsausschuss vorgelegt wurde.

Halle (Saale), 27.02.2017

Christian Fuchs