

# Zweidimensionale Modellnetzwerke

Von Heinz Rehage \* und Madeleine Veyssié

Der vorliegende Artikel befaßt sich mit der Struktur und den dynamischen Eigenschaften von dünnen Filmen, die durch Polymerisation und Vernetzung chemisch stabilisiert wurden. Mit verschiedenen Monomerarten lassen sich kautschukelastische, glasartige oder temporäre Netzwerke in der Grenzschicht zwischen Öl und Wasser aufbauen. Die systematische Untersuchung dieser ultradünnen Membranen bietet neue Einsichten in aktuelle Forschungsschwerpunkte und eröffnet auch im technischen Bereich ein breites Spektrum neuer Einsatzgebiete.

## 1. Einleitung

Monoschichten aus oberflächenaktiven Verbindungen haben ähnliche Eigenschaften wie biologische Membranen. Die monomolekularen Filme stabilisieren die Grenzschicht, und sie kontrollieren den Stoffaustausch zwischen den angrenzenden Medien. Filme, die aus gewöhnlichen Tensidmolekülen aufgebaut sind, befinden sich normalerweise in einem zweidimensionalen gas- oder flüssigkeitsanalogen Zustand. Derartige Strukturen sind natürlich sehr empfindlich und können durch äußere Kräfte leicht zerstört werden. Bei technischen Anwendungen ist aber die Stabilität von ausschlaggebender Bedeutung. Mit großem Interesse wird daher die Übertragung auf feste Materialien verfolgt, die aus Substanzen wie Glimmer, Glas, Silicaten, Metallen oder auch aus Halbleitern bestehen können (Langmuir-Blodgett-Filme). Die Festigkeit der Membranen lässt sich durch die Stützfunktion des Trägers erheblich steigern; dadurch eröffnen sich vielfältige neue Einsatzgebiete.

Die Polymerisation und Vernetzung der grenzflächenaktiven Moleküle bietet ein vollkommen anders geartetes, alternatives Verfahren zur Stabilitätserhöhung (vgl. Abb. 1). De-

fangreichen Übersichtsartikel von *Ringsdorf et al.* werden aktuelle Entwicklungen ausführlich diskutiert<sup>[1]</sup>. Bei der Grenzflächenpolymerisation ändern sich, ähnlich wie im dreidimensionalen Fall, die Konformation und die räumliche Anordnung der beteiligten Monomere. Dies führt in der Regel zu Schwierigkeiten, die durch Filmkontraktionen oder Dilatationsprozesse verursacht werden. Im Extremfall können diese Effekte die Bildung von zusammenhängenden Schichten vollständig unterbinden. An der Grenzschicht zwischen Wasser und Luft lassen sich diese Prozesse kontrollieren, indem man den Gleichgewichtsabstand der Moleküle während der Polymerisation durch Messungen des Oberflächendrucks ständig überprüft und gegebenenfalls auf günstige Werte einstellt<sup>[1]</sup>. Dies kann zum Beispiel mit einer Filmwaage geschehen. Man erhält auf diese Weise orientierte makromolekulare Schichten, die sich durch hohe Stabilitäten auszeichnen. Derartige Filme existieren oft in einem festen, zweidimensionalen Zustand, und ihre Eigenschaften sind, insbesondere bei Diacetylenen, intensiv untersucht worden<sup>[2, 3]</sup>.

In der Grenzschicht zwischen Öl und Wasser ergeben sich ähnliche Probleme mit Schrumpfungsprozessen während der Polymerisation. Diese Phänomene lassen sich aber hier besser kontrollieren als an der Grenzschicht Wasser-Luft und gegebenenfalls sogar automatisch korrigieren. Bei der Synthese der Netzwerke liegen in der Regel die Monomere in einer der beiden unterschiedlich polaren Phasen in hohem Überschuß vor. Wenn während der Polymerisation Filmdefekte auftreten, kann durch die Diffusion der Monomere aus der angrenzenden Phase ein Heilungsprozeß aktiviert werden, der wieder zur Bildung einer intakten Netzwerkstruktur führt. An der Grenzfläche Wasser-Luft sind vergleichbare Mechanismen nur dann wirksam, wenn die eingesetzten Monomere wasserlöslich sind. Die meisten makromolekularen Verbindungen sind jedoch hydrophob und lassen sich nur durch Kupplung an stark polare Gruppen in wasserlösliche Verbindungen umwandeln. Der Tensidcharakter der Monomere darf aber nicht zu stark ausgeprägt sein, denn sonst bilden sich Aggregate (Micellen), in denen die Moleküle dicht gepackt sind. Zusätzlich zur Grenzflächenpolymerisation treten dann auch chemische Reaktionen in den Micellen auf, was zu Komplikationen führt. Aus diesem Grund wird lediglich eine geringe Löslichkeit der einzelnen Monomere angestrebt. Bei geeigneter Auswahl der Randbedingungen ist der mittlere Abstand zwischen den reagierenden Komponenten im Lösungsmittel sehr groß, während die Moleküle in der Grenzfläche aufgrund der Adsorption dicht gepackt sind. Die Polymerisation und Vernetzung ist unter diesen Voraussetzungen auf die reine Grenzschicht beschränkt. Die be-



Abb. 1. Spinnennetz als einfaches Beispiel für ein zweidimensional vernetztes System. Die Dicke ist weitgehend konstant (Invarianz), während die anderen beiden Dimensionen nicht festgelegt sind. Zur Beschreibung des Systems genügen daher zwei Parameter.

taillierte Untersuchungen zum Mechanismus der beteiligten Reaktionen sind bisher vorwiegend an der Grenzfläche zwischen Wasser und Luft durchgeführt worden. In einem um-

\* Dr. H. Rehage

Institut für Physikalische Chemie I  
Universitätsstraße 30, D-8580 Bayreuth

Prof. Dr. M. Veyssié  
Collège de France  
F-75231 Paris Cedex 5 (Frankreich)

nachbare Phase wirkt lediglich als Reservoir und stellt gegebenenfalls neue Monomere für den Aufbau der Netzwerke zur Verfügung. Derartige Prozesse lassen sich an der Phasengrenze Wasser-Öl besonders leicht kontrollieren. Nach der Polymerisation und Vernetzung erhält man stabile Filme, die interessante technische Anwendungen ermöglichen – beispielsweise in der Mikrolithographie, der Dialyse, der Ultrafiltration, der Umkehrsmose, der Gasseparation und der Seewasserentsalzung. Neben den industriellen Produkten ergeben sich auch zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten im Bereich der Biologie. Die Funktion und Bedeutung zweidimensionaler Netzwerke in lebenden Organismen ist in zwei Übersichtsartikeln von *Burchard* ausführlich dargestellt<sup>[4, 5]</sup>.

Bei der Grenzflächenpolymerisation ist man nicht auf ebene Flächen angewiesen, sondern man kann die entsprechenden Verfahren auch bei gekrümmten Phasengrenzen anwenden. Öltröpfchen, die in Wasser suspendiert sind, können durch Polymerisation der grenzflächenaktiven Moleküle in dünne Netzwerke eingehüllt werden. Die vernetzten Filme an der Oberfläche der Tröpfchen bewirken eine beträchtliche Stabilisierung der Kugelform, und man erhält eine neue Art von Mikrokapseln. Ähnlich wie bei lebenden Zellen hängt die Deformation der Tröpfchen von der Elastizität der umgebenden Membran ab. Im Strömungsfeld beobachtet man starke Verformung und Orientierungsprozesse, wie sie ähnlich auch bei roten Blutkörperchen (Erythrocyten) und anderen lebenden Zellen vorkommen. Die verkapselten Öltröpfchen sind sehr einfach aufgebaut und eignen sich daher gut als Modellsysteme zur Untersuchung dieser Phänomene. Nebenbei eignen sich die Mikrokapseln auch zur kontrollierten Freigabe von Wirkstoffen, die in der Ölphase oder in der Wasserphase gespeichert sind. Das Netzwerk der umgebenden Membran wirkt als Permeabilitätsbarriere und schränkt den Diffusionsfluß durch die Grenzschicht ein. Auf diese Weise ist es beispielsweise möglich, Medikamente über lange Zeiträume hinweg dosiert abzugeben. Aufgrund dieser zahlreichen Anwendungsgebiete ist die Synthese von neuen Polymerfilmen zur Zeit weltweit hochaktuell, und die mikroskopischen und makroskopischen Eigenschaften dieser Substanzen sind das Ziel umfangreicher Untersuchungen, die von grundlegenden Fragestellungen bis hin zu konkreten technischen Produkten reichen.

## 2. Monomersysteme

Vernetzte Membranen können, je nach Art und Stärke der Bindungskräfte, in zwei Klassen eingeteilt werden. Man un-

terscheidet dabei hauptsächlich zwischen temporären und permanenten Netzwerken. Von permanenten Strukturen spricht man, wenn die Verknüpfung der Moleküle auf chemischen Reaktionen beruht. Die Festigkeit kovalenter C–C-Bindungen liegt in der Größenordnung zwischen 100 und 400  $\text{kJ mol}^{-1}$ , und das bedingt die extrem hohe Stabilität der entsprechenden Systeme. Im entgegengesetzten Fall werden „Entanglements“, also Schleifen und mechanische Verhakungen, zwischen den Molekülen gebildet. Bei kleinen äußeren Kräften wirken diese Verknüpfungsstellen über kurze Zeit wie permanente Kontakte, und sie verleihen dem System elastische Eigenschaften. Bei stärkeren Einwirkungen und längeren Beanspruchungszeiten können sich diese mechanischen Bindungen aber durch Diffusionsbewegungen der Moleküle wieder öffnen, und die Anzahl der Vernetzungspunkte nimmt ab. Die dynamischen Prozesse der Moleküllumlageung werden durch Relaxationsphänomene beschrieben, die schließlich zu einem vollständigem Abklingen äußerer Spannungen führen. Im Idealfall ergeben sich nach langen Zeiten die typischen, charakteristischen Verhaltensweisen flüssiger Systeme. Netzwerke mit rein mechanischen Kontakten zwischen den Molekülen zeigen daher sowohl elastische als auch viskose Eigenschaften. Die grundlegenden physikalischen Daten ändern sich stark mit der Zeit, und diese Verhaltensweise wird durch den Ausdruck temporäres Netzwerk deutlich hervorgehoben.

Es gibt etliche weitere Bindungsarten, die zwischen den beiden Extremfällen, der chemischen und der mechanischen Bindung stehen. Dies sind in der Regel physikalische Kontakte, zu denen Wasserstoffbrückenbindungen, Komplexbildungen, Coulomb-Wechselwirkungen und Dipolkräfte gehören. Durch Erhitzen lassen sich diese Bindungen meist wieder spalten, und man erhält dann unvernetzte Systeme, die sich beim Abkühlen reversibel in den Gelzustand zurückführen lassen. Diese speziellen Eigenschaften werden durch den Ausdruck „thermoreversibel“ gekennzeichnet. Die Bindungsenergie physikalischer Kontakte ist, verglichen mit den entsprechenden Werten kovalenter Verknüpfungen, relativ gering; sie liegt meist nur in der Größenordnung der thermischen Energie  $kT$ . Aus diesem Grund trägt in thermoreversiblen Systemen meist nur ein Bruchteil der maximal möglichen Vernetzungspunkte zur Stabilität des Geles bei: Es besteht ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen den Verknüpfungspunkten und den noch offenen Kontakten. Im Gleichgewicht wird pro Zeiteinheit eine konstante Anzahl von Verknüpfungen neu gebildet, und eine genau gleiche Menge schon bestehender Bindungen löst sich wieder auf. Im Zeitmittel beobachtet man daher keine Konzentrations-



*Heinz Rehage, 1952 in Aachen geboren, studierte Chemie an den Universitäten Clausthal-Zellerfeld (Vordiplom 1976), Göttingen (Diplom 1979) und Bayreuth (Dissertation 1983 bei H. Hoffmann über die rheologischen Eigenschaften viskoelastischer Tensidlösungen). Anschließend verbrachte er ein Jahr als Postdoc am Collège de France in Paris, wo er in der Arbeitsgruppe von P. G. de Gennes und M. Veyssié seine Arbeiten über zweidimensionale Netzwerke begann. Nach seiner Habilitation 1989 erhielt er eine Stelle als Privatdozent am Institut für Physikalische Chemie I der Universität Bayreuth. Seine Interessensgebiete umfassen rheologische und kolloidchemische Eigenschaften von Tensiden, ultradünnen Filmen und Mikrokapseln. Rehage wurde 1989 mit einem Dozentenstipendium des Fonds der Chemischen Industrie ausgezeichnet.*

änderung der Verknüpfungspunkte. Es ergeben sich aber örtliche Fluktuationen aufgrund kinetischer Effekte (Abb. 2).

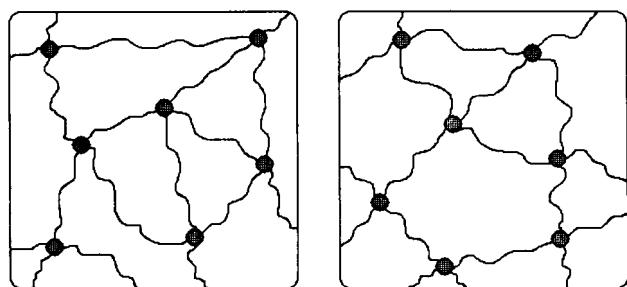


Abb. 2. Schematische Darstellung der Fluktuationen in einem dynamischen Netzwerk. Beide Bilder zeigen die gleiche Anzahl von Vernetzungsstellen, diese befinden sich aber an verschiedenen Orten.

In Beobachtungszeiträumen, die wesentlich kürzer sind als die mittlere Lebenszeit eines Verknüpfungspunktes, erscheint ein derartiges Gel vollkommen vernetzt. Nach langerer Zeit treten jedoch Fluktuationen auf, und einige Netzpunkte, die mechanischen Kräften ausgesetzt sind, lösen sich wieder auf. Die unter Spannung stehenden Moleküle erhalten dadurch mehr Freiheitsgrade, und sie können Diffusionsbewegungen durchführen, die einen Kräfteabbau bewirken. Ein von außen eingebrachter Arbeitsbetrag wird daher nach einiger Zeit vollständig dissipiert, das heißt irreversibel in Wärme umgewandelt. Unter diesen Umständen dominieren die viskosen Eigenschaften der temporär vernetzten Systeme. Anders als bei permanenten Netzwerken spielen also die Dynamik und Kinetik temporärer Gele eine wesentliche Rolle, und sie prägen den Systemen zu verschiedenen Zeiten ganz unterschiedliche Verhaltensmuster auf.

Zur Synthese von zweidimensionalen Netzwerken mit temporärem Charakter benötigt man Monomere mit einer funktionellen Gruppe, die den Kontakt zu Nachbaratomen knüpft, sowie hydrophilen und hydrophoben Ketten, die den Monomeren amphiphilen Charakter verleihen. Stabilisierungsmechanismen, die auf Wasserstoffbrückenbindungen beruhen, sind in der Natur weit verbreitet. Bei Tensiden sind derartige Phänomene leicht erkennbar, wenn die polare Kopfgruppe der grenzflächenaktiven Moleküle über eine hohe Anzahl freier Hydroxygruppen verfügt. Dies ist zum Beispiel bei „Zuckertensiden“ der Fall, einer Substanzklasse, die man durch Veresterung von Polysacchariden mit langketigen Fettsäuren erhält. Die Elastizität der entsprechenden Filme besteht nur kurze Zeit. Beim längeren Einwirken einer Kraft beginnen diese Filme zu fließen und lagern sich zu neuen Strukturen mit ganz anderen Eigenschaften um. Nach dem Abschalten der äußeren Einwirkung baut sich die ursprüngliche Struktur durch kinetische Prozesse wieder auf. Aus dieser „Selbstheilung“ ergeben sich interessante Perspektiven für neue technischen Anwendungen.

Zum Aufbau chemisch vernetzter Systeme sind zahlreiche grenzflächenaktive Monomerarten beschrieben worden, die oftmals natürlichen Lipidmolekülen nachempfunden sind<sup>[11]</sup>. Neben klassischen Tensiden wie Dialkyldimethylammoniumsalzen wurden Phospholipide, Diacetylene und Ester verschiedener Säuren untersucht. Die Experimente wurden

ausschließlich an der Grenzschicht Wasser-Luft durchgeführt und meist mit der Filmwaage analysiert. Untersuchungen zum rheologischen Verhalten der Polymerfilme sind erstaunlicherweise nur selten durchgeführt worden. An der Phasengrenzfläche Öl-Wasser gelten zusätzlich zur Reaktivität und Grenzflächenaktivität noch andere Auswahlkriterien, die mit der Löslichkeit der Monomere zusammenhängen. Die Art und der Mechanismus der zweidimensionalen Polymerisation ergeben zusätzliche Fragestellungen, die bei der Synthese der Netzwerke berücksichtigt werden müssen. Man kann makromolekulare Membranen im Prinzip mit den gleichen Methoden herstellen, die zum Aufbau von dreidimensionalen Netzwerken eingesetzt werden. Die wichtigsten Reaktionen umfassen typische Synthesemechanismen der makromolekularen Chemie wie Polykondensationen und radikalische Polymerisationen.

Die bekannteste heterogen ablaufende Polykondensation an der Phasengrenze Öl-Wasser ist eine Variante der Schotten-Baumann-Reaktion, bei der Dicarbonsäuredichloride mit Diaminen oder Diolen umgesetzt werden<sup>[6-9]</sup>. Ein anschaulicher Versuch, der auch für Vorlesungszwecke geeignet ist, mag dies demonstrieren. Wenn man 3 cm<sup>3</sup> Sebacinsäuredichlorid (1,8-Octandicarbonsäuredichlorid) in 100 cm<sup>3</sup> Tetrachlorkohlenstoff löst und vorsichtig mit einer Lösung von 4.4 g Hexamethylendiamin in 50 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O überschichtet, bildet sich an der Grenzfläche ein hauchdünner Film, der mit einem Glasröhrchen leicht abgezogen werden kann<sup>[7]</sup>. Dieses Verfahren wird bei der Herstellung von Polycarbonaten technisch angewendet und ermöglicht die Synthese von Polymeren mit hohen Molekulargewichten. Detaillierte Untersuchungen der Polymerisationskinetik, die im wesentlichen von Enkelmann und Wegner durchgeführt wurden, haben gezeigt, daß derartige Reaktionen streng diffusionskontrolliert ablaufen<sup>[8, 9]</sup>. Das hydratisierte Diamin ist in geringen Konzentrationen auch in der organischen Phase löslich; es kann daher durch den Film an der Grenzfläche diffundieren und an dessen unpolarem Ende mit weiterem Säuredichlorid reagieren. Auf diese Weise entstehen stabile Filme, die mit fortschreitender Reaktionszeit immer dicker werden<sup>[8, 9]</sup>. Durch die Vorgabe verschiedener Konzentrationen läßt sich das Wachstum der dünnen Schichten in weiten Bereichen gezielt beeinflussen. Die entstehenden Strukturen sind allerdings in bezug auf ihre Dicke nicht sehr gut definiert und können daher nur in begrenztem Umfang zur Untersuchung echter zweidimensionaler Phänomene herangezogen werden.

Bei der radikalischen Polymerisation an der Grenzfläche zweier Flüssigkeiten benötigt man anders als bei Polykondensationen nur eine chemisch aktive Komponente, und die Umsetzung läßt sich mit UV-Strahlen besonders leicht initiieren. Dadurch ergeben sich einfache Systeme, die unter definierten Bedingungen untersucht werden können. Durch Variation der Lichtintensität und Auswahl geeigneter Wellenlängen läßt sich die Radikalkonzentration in weiten Bereichen verändern, was die vollständige Kontrolle des Netzwerkwachstums ermöglicht. Für Photopolymerisationen geeignete Monomere sind im einfachsten Fall bifunktionelle Ester aus Diacrylaten, Dimethacrylaten oder Diallylverbindungen. Je nach Struktur und Steifigkeit der Paraffinkette lassen sich mit diesen Molekülen kautschukartige oder glasartig vernetzte Membranen herstellen. Die besonderen Eigenschaften dieser Strukturen werden in den nachfolgenden Kapiteln kurz beschrieben.

### 3. Experimentelle Technik

#### 3.1. Synthesen

Amphiphile Substanzen, die an der Grenzfläche vernetzte Filme bilden, gehören oft zu den handelsüblichen Produkten und sind dann in großen Mengen preiswert erhältlich. Ein Beispiel dafür ist Span 65, ein Sorbitantrioctadecanat, das schon bei geringen Konzentrationen temporär vernetzte Membranen bildet. Chemisch stabilisierte Netzwerke lassen sich mit ungesättigten Diestern wie Tetramethylendiacylat oder Bisphenol-A-dimethacrylat herstellen. Einige dieser Produkte sind im Handel erhältlich, andere lassen sich leicht durch Umsetzung von Säurechloriden mit den entsprechenden Diolen im Labor synthetisieren. Zum Aufbau von möglichst perfekten Netzwerkstrukturen ist es allerdings notwendig, alle eingesetzten Monomere einschließlich der Lösungsmittel intensiv zu reinigen, da sich erwiesen hat, daß bereits geringste Mengen von Fremdstoffen die Filmbildung empfindlich stören können. Zur Reinigung geeignet sind chromatographische Trennverfahren wie MPLC und HPLC (Mittel- bzw. Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie), die in den letzten Jahren eine enorme Leistungsfähigkeit erlangt haben. Mit diesen Verfahren ist es möglich, auch größere Substanzmengen schnell und sicher zu trennen.

#### 3.2. Apparaturen

Die Synthese von zweidimensionalen Netzwerken setzt voraus, daß man das Adsorptionsvermögen der Monomere kennt. Diese Informationen erhält man durch Messungen der Grenzflächenspannung, die mit den charakteristischen Filmegenschaften zusammenhängt. Zur genauen Bestimmung der grundlegenden Größen bieten sich Meßverfahren wie die Ringmethode, die Steigbügelmethode und die Methode des hängenden Tropfens an. Einzelheiten zur Durchführung der Experimente und zur Auswertung der Meßdaten können der Literatur entnommen werden<sup>[10, 11]</sup>.

Die physikalischen Eigenschaften von Grenzflächen unterscheiden sich von denen der angrenzenden dreidimensionalen Phasen. Die elastischen und viskosen Filmparameter werden mit Oberflächen(Grenzflächen)rheometern bestimmt. Das Meßsystem besteht aus einer dünnen Scheibe oder einem Platinring, der exakt in der Grenzfläche positioniert ist. Dieser Körper wird sinusförmig oder rechteckförmig deformiert, und man mißt das Drehmoment, das bei dieser Bewegung auftritt. Apparative Details und nähere Informationen zur Durchführung der Messungen sind in mehreren Übersichtsartikeln ausführlich dargestellt<sup>[12–28]</sup>.

Die Fließeigenschaften verkapselfter Emulsionströpfchen lassen sich in empfindlichen Kapillarrheometern und Rotationsviskosimetern bestimmen<sup>[29, 30]</sup>. Die Tröpfchendefformation wird mit Strömungszellen untersucht, die in ein Mikroskop eingebaut werden. Auf diese Weise lassen sich rheologische Phänomene bei hohen Vergrößerungsstufen optisch untersuchen<sup>[28, 31, 32]</sup>.

### 4. Adsorptionseigenschaften

Die Anreicherung der amphiphilen Monomere in der Grenzschicht zwischen Öl und Wasser ist aus thermodynamischen Gründen mit einer Erniedrigung der Grenzflächenspannung verbunden. Bei hoher Verdünnung und unter Bedingungen, bei denen die Moleküle keine Kräfte aufeinander ausüben, läßt sich dieser Vorgang durch die Szyskowski-Gleichung beschreiben [Gl. (a)]<sup>[33]</sup>.

$$\gamma = \gamma_0 - RT\Gamma_0^\sigma \ln(1 + cB^{-1}) \quad (a)$$

In dieser Gleichung bezeichnet  $\Gamma_0^\sigma$  die Sättigungskonzentration des Filmes (Anzahl der Moleküle pro m<sup>2</sup>), und  $\gamma$  beschreibt die Grenzflächenspannung. Die thermodynamischen Eigenschaften der reinen Öl-Wasser-Grenzschicht werden durch das Symbol  $\gamma_0$  repräsentiert,  $c$  ist die Monomerkonzentration in einer der angrenzenden dreidimensionalen Phasen. Die Größe  $B$  bezeichnet eine stoffspezifische Konstante, die mit dem chemischen Potential der Adsorption  $\Delta\mu_0^\sigma$  zusammenhängt [Gl. (b)].

$$B = 55.4 \exp(\Delta\mu_0^\sigma(RT)^{-1}) \quad (b)$$

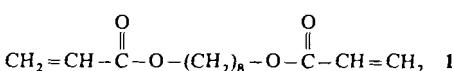
Die Szyskowski-Gleichung erhält man durch die Kombination der Langmuir-Adsorptionsisotherme und des Gibbs-Adsorptionsgesetzes. Diese beiden Fundamentalgleichungen gelten nur unter idealen Bedingungen, bei denen keine Wechselwirkungen auftreten und bei denen der Adsorptionsprozeß auf die Bildung monomolekularer Schichten beschränkt ist. Die Szyskowski-Gleichung läßt sich demzufolge nur auf einfache Systeme anwenden. Ihre besondere Bedeutung liegt in der umfassenden Beschreibung der experimentellen Daten. Durch einen Zwei-Parameter-Fit erhält man die charakteristische Sättigungskonzentration des Filmes und das chemische Potential der Adsorption. Aus diesen beiden Werten läßt sich der Überschuß der grenzflächenaktiven Komponente  $\Gamma^\sigma$  berechnen (Langmuir-Adsorptionsisotherme) [Gl. (c)].

$$\Gamma^\sigma = \Gamma_0^\sigma c(B + c)^{-1} \quad (c)$$

Die Größe  $\Gamma^\sigma$  beschreibt die Anreicherung der amphiphilen Moleküle in der Grenzfläche. Auch in der angrenzenden Lösungsmittelphase befinden sich Monomere, und  $\Gamma^\sigma$  charakterisiert daher den Überschuß der adsorbierten Moleküle gegenüber dem entsprechenden Wert im Lösungsmittel. Im Bereich kleiner Monomerkonzentrationen ist  $\Gamma^\sigma$  ein Maß für die Packungsdichte der Moleküle (Anzahl der Moleküle pro m<sup>2</sup> Fläche). Der Flächenbedarf der Monomere läßt sich nach Gleichung (d) berechnen.

$$F = (\Gamma^\sigma)^{-1} \quad (d)$$

Der Wert  $F$  ist mit der Konformation und den dynamischen Eigenschaften der Monomere verknüpft. Mit Computermodellen lassen sich aus dieser Größe wichtige Informationen zum Adsorptionsprozeß ableiten. Die Grenzflächenspannung von Octamethylendiacylat 1 als Funktion der Esterkonzentration ist in Abbildung 3 dargestellt. Octamethylendiacylat verfügt über zwei endständige Doppelbindungen und kann somit leicht in vernetzte Membranen überführt werden.



Bei sehr kleinen Esterkonzentrationen beträgt die Grenzflächenspannung zwischen Wasser und *trans*-Decalin  $5.12 \times 10^{-2} \text{ Nm}^{-1}$ , unterscheidet sich also nicht vom Wert der reinen Öl-Wasser-Grenzschicht. Mit steigender Esterkonzentration sinkt die Grenzflächenspannung zwischen den beiden Flüssigkeiten. Die Abnahme der Grenzflächenspannung ist mit der Bildung monomolekularer Filme verknüpft. Abbildung 3 zeigt eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse un-

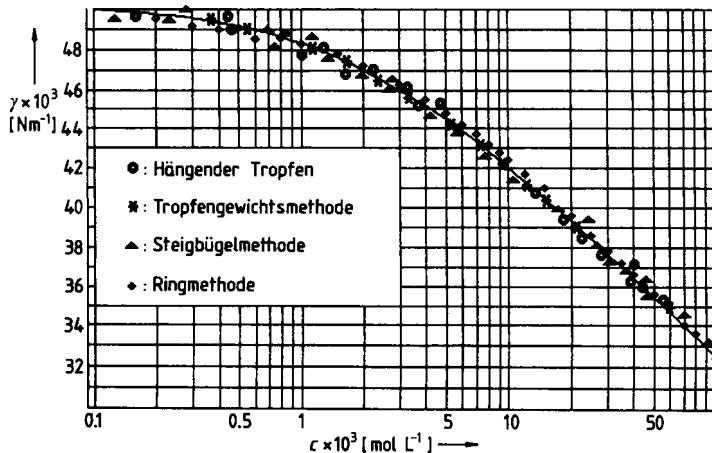


Abb. 3. Die Grenzflächenspannung von Octamethylendiacrylat als Funktion der Esterkonzentration (Grenzfläche Wasser-*trans*-Decalin,  $T = 20^\circ\text{C}$ ).

terschiedlicher Meßmethoden. Die durchgezogene Linie repräsentiert den theoretischen Kurvenverlauf mit  $\Gamma_0^g = 1.1 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$  und  $\Delta\mu_0^g = -25 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Zwei-Parameter-Fit). Aus diesen beiden Werten lassen sich weitere Eigenschaften der grenzflächenaktiven Verbindung berechnen. Unter der Annahme, daß jedes freie Elektronenpaar der Sauerstoffatome maximal eine Wasserstoffbrückenbindung mit einer mittleren Bindungsenergie von  $4 \text{ kJ mol}^{-1}$  bilden kann, ergibt sich aus dem gemessenen  $\Delta\mu_0^g$ -Wert eine Anzahl von etwa sechs Bindungen. Da Octamethylendiacrylat symmetrisch aufgebaut ist, sollten aus energetischen Gründen beide Kopfgruppen gleichartig adsorbiert werden. Es können demnach nur gerade Hydratationszahlen auftreten. Bei der Adsorption des Esters ändert sich die Kettenkonformation, und statt der energiearmen *trans*-Konformation müssen aus Symmetriegründen drei *cis*- oder *gauche*-Anordnungen verifiziert werden. Dazu ist pro Kettensegment ein Energiebeitrag von ca.  $3 \text{ kJ mol}^{-1}$  erforderlich. Der gemessene Wert von  $25 \text{ kJ mol}^{-1}$  stimmt recht gut mit einer symmetrischen Anordnung der Moleküle in der Grenzschicht überein, wenn alle freien Elektronenpaare der Sauerstoffatome vollkommen hydratisiert sind. Aus dem Sättigungswert  $\Gamma_0^g$  ergibt sich ein Flächenbedarf von  $0.9 \text{ nm}^2$ . Aus dieser Größe läßt sich die molekulare Anordnung des adsorbierten Diesters an der Grenzschicht berechnen (Abb. 4).

Der Grenzwert von  $0.9 \text{ nm}^2$  gehört zu einer molekularen Anordnung, bei der die beiden polaren Kopfgruppen in der wäßrigen Phase verankert sind, während die Octamethylenekette einen Bogen spannt. Unter der Annahme freier Rotationsbewegungen ergibt sich aus dem gemessenen Flächenbedarf ein mittlerer Molekülradius von  $r \approx 0.54 \text{ nm}$ , der mit dem theoretischen Wert relativ gut übereinstimmt ( $r = 0.568 \text{ nm}$ ). Ähnliche Konformationen wurden auch in den

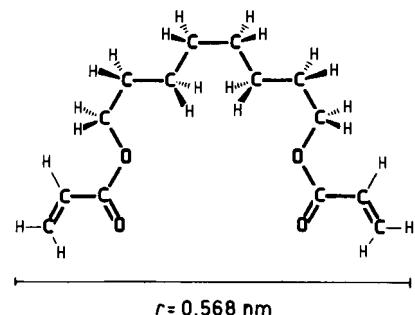


Abb. 4. Konformation von Octamethylendiacrylat an der Grenzfläche Öl-Wasser ( $T = 20^\circ\text{C}$ ).

Monoschichten anderer Diester gefunden<sup>[28, 34–36]</sup>. Die hier diskutierten Gesetzmäßigkeiten lassen sich auf verwandte Systeme übertragen.

## 5. Kautschukelastische Filme

Diester mit flexiblen Kohlenwasserstoffketten bilden nach Beendigung der Polymerisation kautschukelastische Membranen. Dieser Effekt ist so deutlich ausgeprägt, daß er mit bloßem Auge beobachtet werden kann. Ein einfacher Versuch, der auch für Vorlesungszwecke geeignet ist, mag dies demonstrieren: Wenn man ein Becherglas, in dem sich etwas Wasser befindet, mit einer  $0.01 \text{ M}$  Lösung von Hexamethylendiacrylat in Dodecan überschichtet und ca. 4 h mit einer Quecksilberniederdrucklampe ( $\lambda = 253.7 \text{ nm}$ ) bestrahlt, erhält man nach ca. 8 h einen vollständig vernetzten Film. Die starke Elastizität der Membran läßt sich leicht nachweisen, indem man Tracerpartikel (Papier oder Metallsplitter) auf die Grenzfläche bringt und den Film mechanisch mit einer Nadel auslenkt. Nach Entlastung bemerkt man ein starkes Zurückfedern, das durch die Bewegung der Tracerpartikel verdeutlicht wird. Dieser einfache Versuch läßt sich auch vor einem größeren Publikum vorführen, indem man das Becherglas auf einen Overhead-Projektor stellt und die Bewegung der Tracerpartikel beobachtet.

Die Polymerisation und Vernetzung der adsorbierten Moleküle läßt sich leicht verfolgen, indem man die rheologischen Eigenschaften des Films als Funktion der Reaktionszeit bestimmt. Typische Ergebnisse zur Kinetik des Netzwerkwachstums sind in Abbildung 5 dargestellt.

Die Kurve zeigt den Anstieg des zweidimensionalen Elastizitätsmoduls als Funktion der Reaktionszeit. Octamethylendiacrylat wurde 250 min lang bestrahlt. Auch danach wuchs das Netzwerk weiter und ging nach 460 min vom Solzustand in den Gelzustand über. Im Sol existieren hauptsächlich lineare Polymere, während im Gel der Anteil der vernetzten Ketten dominiert. Der Gelpunkt ist durch die Kohärenz des Systems definiert, und er bezeichnet den kritischen Wert, an dem ein „unendlich“ großes Molekül gebildet wird. Mit Hilfe von Perkolationstheorien ist es möglich, den zweidimensionalen Phasenübergang mathematisch zu beschreiben<sup>[37, 38]</sup>. Unter der Voraussetzung, daß die Anzahl der chemischen Bindungen proportional zur Reaktionszeit ist, ergibt sich Beziehung (e)<sup>[16, 36, 39–41]</sup>.

$$\mu' \approx C(t - t_{\text{gel}})^x \quad (\text{e})$$

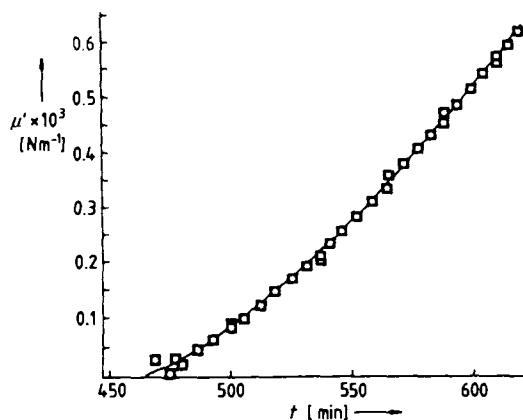
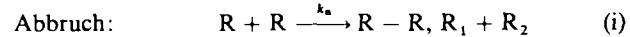
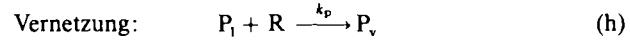
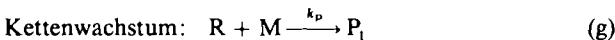
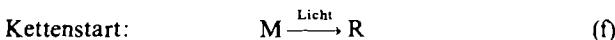


Abb. 5. Der zweidimensionale Elastizitätsmodul als Funktion der Reaktionszeit bei der Photopolymerisation von Octamethylendiacrylat an der Grenzfläche Wasser-trans-Decalin ( $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ , Lichtintensität =  $5 \times 10^{19} \text{ Photonen m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , Bestrahlungsdauer = 250 min,  $c = 5 \text{ mmol L}^{-1}$ , Deformation = 0.15%).

Nach einer einfachen Überlegung von *de Gennes* entspricht  $x$  ungefähr dem zweidimensionalen Exponenten für die elektrische Leitfähigkeit<sup>[16, 37, 42]</sup>. Diese Zahl liegt in der Größenordnung von  $4/3$ <sup>[37, 38]</sup>. Man sollte demnach einen steilen Anstieg der Elastizität nach dem Überschreiten des Gelpunktes erwarten. Die Quadrate in Abbildung 5 entsprechen den experimentellen Daten, und die durchgezogene Linie beschreibt die theoretische Anpassung nach Gleichung (e). Aus dem Zwei-Parameter-Fit ergibt sich ein kritischer Exponent von  $x = 1.4 \pm 0.1$ ; die Gelzeit liegt bei  $t_{\text{gel}} = 460 \pm 5 \text{ min}$ . Bei unterschiedlichen Bedingungen erhält man als Mittelwert  $x = 1.4 \pm 0.1$ <sup>[16, 28, 36, 41]</sup>. Interessant ist, daß dieser Exponent auch bei glasartig vernetzten Membranen gefunden wurde<sup>[28, 41]</sup>. Gleichung (e) ist somit ein universelles Gesetz, das nicht von der Natur der Netzwerke abhängt. Bei genauer Betrachtung ergibt sich, daß die Analogie zwischen Elastizität und elektrischer Leitfähigkeit auf vereinfachten Annahmen beruht, die in der Praxis nicht immer erfüllt sind. Besonders der Einfluß von Ringschlüssen, Entanglements und freien Kettenenden gibt immer wieder Anlaß zu neuen Diskussionen. Auch kinetische Prozesse wie Diffusionsvorgänge und Relaxationsphänomene können zu Abweichungen führen. Derartige Phänomene lassen sich neuerdings durch Monte-Carlo-Computersimulationen untersuchen, die allerdings bisher wegen des hohen Aufwands nur vereinzelt durchgeführt wurden. Es ist jedoch zu erwarten, daß derartige Rechnungen in den nächsten Jahren an Bedeutung gewinnen. Interessant sind auch Theorien über den fraktalen Aufbau von Netzwerken. In all diesen Fällen haben die vernetzten Membranen Modellcharakter, und sie lassen sich daher in vielfältiger Weise zu Testzwecken einsetzen.

Perkolationstheorien beschreiben die Netzwerkbildung lediglich in unmittelbarer Nähe des Sol-Gel-Übergangs. Ein allgemeines Konzept zur zweidimensionalen Polymerisation läßt sich aus kinetischen Theorien ableiten, die auf grundlegenden Arbeiten von *Flory* aufbauen<sup>[43]</sup>. Man geht dabei von einfachen Elementarreaktionen aus [Gl. (f)–(i)]<sup>[28, 36, 44]</sup>.



Ein Teil der Monomere wird durch UV-Licht in reaktive Radikale überführt. Diese können mit der Geschwindigkeitskonstante  $k_p$  zu linearen Ketten anwachsen. In einer weiteren Reaktion bilden sich aus linearen Ketten und Radikalen vernetzte Polymere. Wenn zwei Radikale aufeinanderstoßen, führt dies zu Abbruchreaktionen, die durch die Geschwindigkeitskonstante  $k_a$  beschrieben werden.

Aus den Gleichungen (f)–(i) läßt sich ein einfaches Gesetz für den Elastizitätsanstieg ableiten [Gl. (j)].

$$\mu'(t) = \mu'(\infty) \{1 - \exp(-k_p[R](t - t_{\text{gel}}))\}^2 \quad (j)$$

In dieser Gleichung ist  $[R]$  die Radikalkonzentration und  $t_{\text{gel}}$  die Gelzeit. Der Term  $\mu'(\infty)$  beschreibt die Endelastizität des Netzwerkes. Mit Gleichung (j) lassen sich nähere Informationen zum Mechanismus der Polymerisation gewinnen. Abbildung 6 zeigt den Vergleich zwischen berechneten

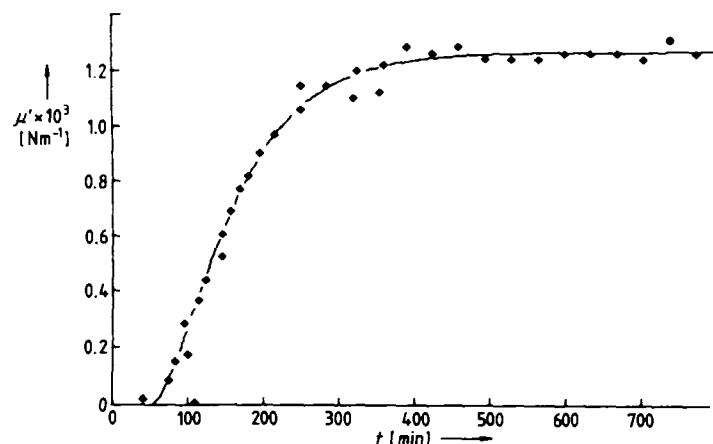


Abb. 6. Der zweidimensionale Elastizitätsmodul als Funktion der Reaktionszeit bei der Photopolymerisation von Octamethylendiacrylat an der Grenzfläche Wasser-Dodecan ( $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $\lambda = 254 \text{ nm}$ , Lichtintensität =  $8.5 \times 10^{19} \text{ Photonen m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , Bestrahlungsdauer = 150 min,  $c = 5 \text{ mmol L}^{-1}$ ).

(durchgezogene Linie) und experimentellen Daten (Einzelpunkte). Die durchgezogene Linie ergibt die Anpassung an Gleichung (j) mit einer Wachstumsgeschwindigkeit von  $k_p[M] = 2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Der vierstufige Reaktionsszyklus [Gl. (f)–(i)] gibt demnach in guter Näherung den realen Prozeß wieder. Die Bildung des zusammenhängenden Netzwerkes beginnt, wie von der Theorie gefordert, erst nach dem Überschreiten des Gelpunktes (50 min). In diesem Bereich ergibt sich ein steiler Anstieg der Elastizität, der durch kinetische Gleichungen und durch Perkolationstheorien vorhergesagt wird. Bei längeren Reaktionszeiten wird ein stationärer Endwert erreicht, wenn alle chemischen Reaktionen abgeklungen sind und die zweidimensionale Struktur voll ausgebildet ist.

Der Endwert der meßbaren elastischen Eigenschaften wird durch die Wachstumsparameter nicht beeinflußt. Bestimmt man die rheologischen Eigenschaften bei unterschiedlichen Frequenzen, so ergeben sich konstante Moduln, die keine Relaxationsprozesse erkennen lassen. In Analogie zu dreidimensionalen Systemen spricht man hier von einem

kautschukelastischen oder gummielastischen Plateau. Auch bei stärkeren Deformationen bleibt der Elastizitätsmodul konstant, und ein Strukturabbau kann erst bei Dehnungen um 60 % festgestellt werden. Geht man von einer symmetrischen Anordnung der Diester aus (vgl. Abb. 4), dann entspricht dieser Wert der Streckung der Monomere auf die all-trans-Konformation. Die elastischen Eigenschaften der vernetzten Membranen hängen daher direkt mit molekularen Bewegungsmechanismen zusammen. Die „Quelle“ der Elastizität ist in der Monomereinheit zu suchen, und die rheologischen Phänomene können im einfachsten Fall auf Deformationsmechanismen der Kohlenwasserstoffketten zurückgeführt werden. Unter diesen Idealbedingungen sollte auch ein einfacher Zusammenhang zwischen der Endelastizität  $\mu'(\infty)$  und der Anzahl der adsorbierten Monomere  $\Gamma^*$  pro Flächeneinheit zu finden sein. Wenn man die Theorie der Kautschukelastizität auf zweidimensionale Systeme anwendet, ergibt sich eine einfache Gesetzmäßigkeit [Gl. (k)]<sup>[28, 36, 43]</sup>.

$$\mu'(\infty) = A\Gamma^* kT \quad (k)$$

Der Vorfaktor  $A$  wird Strukturfaktor genannt. Seine Größe hängt vom Netzwerktyp sowie von der Art der Verknüpfung ab. Bei dreidimensionalen Systemen wurden Vorfaktoren zwischen ca. 1/3 und 1 gefunden, und man sollte auch bei den vernetzten Membranen ähnliche Werte vermuten. Der genaue Zusammenhang zwischen Netzwerkstruktur und dem Vorfaktor  $A$  ist bisher weder beim dreidimensionalen noch beim zweidimensionalen Zustand bekannt.

Die Endelastizität der vernetzten Membran hängt nach Gleichung (k) maßgeblich von der Flächendichte der adsorbierten Monomere ab. Ringschlüsse, Entanglements und freie Kettenenden wurden bei der Ableitung der Formel zunächst vernachlässigt und lassen sich gegebenenfalls durch zusätzliche Terme berücksichtigen. Die Gleichung (k) setzt daher ideale Bedingungen voraus, die im zweidimensionalen Zustand besonders leicht zu realisieren sind. Da die beiden Größen  $\mu'(\infty)$  und  $\Gamma^*$  durch rheologische Experimente und Messungen der Grenzflächenspannung gut zu bestimmen sind, ergeben sich zahlreiche Möglichkeiten zur experimentellen Überprüfung theoretischer Konzepte. Bei allen kautschukelastischen Netzwerken, die wir bisher untersucht haben, konnte die Gültigkeit der Gleichung (k) bestätigt werden, wobei der Vorfaktor  $A$  ca. 1 beträgt<sup>[28, 36, 45]</sup>. Die vernetzten Membranen verhalten sich demnach wie ideale Netzwerke, und sie gehorchen den Gesetzen der Kautschukelastizität.

## 6. Glasartige Filme

Diester mit steifen Kohlenwasserstoffketten bilden nach der Photopolymerisation Netzwerke, die sich in einem glasartigen Zustand befinden. Auch dieser Effekt kann mit dem bloßen Auge beobachtet werden:

Wenn man ein Becherglas, in dem sich etwas Wasser befindet, mit einer 0.005 M Lösung von Bisphenol-A-Dimethacrylat in Dodecan überschichtet und anschließend 4 h mit einer Quecksilberniederdrucklampe ( $\lambda = 253.7$  oder besser 365 nm) bestrahlt, erhält man nach einem Tag den vernetzten Film. Die Festigkeit der Struktur lässt sich nachweisen, in-

dem man Tracerpartikel auf die Grenzfläche bringt und den Film vorsichtig mit einer Nadel auslenkt. Anders als bei den kautschukelastischen Filmen bemerkt man kein Zurückfedor, sondern lediglich einen viskosen Widerstand, der durch die vernetzte Membran verursacht wird.

Bei der Photopolymerisation zu glasartigen Filmen treten ähnliche Phänomene auf wie in der Polymerisation zu kautschukelastischen Filmen. Der Sol-Gel-Übergang lässt sich durch Perkolationstheorien vollständig beschreiben, und das Netzwerkwachstum gehorcht den gleichen kinetischen Gesetzen<sup>[28, 41]</sup>. Neben monomolekularen Filmen können bei höheren Esterkonzentrationen auch Multischichten aufgebaut werden. Das geht aus Abbildung 7 hervor, die das stufenförmige Netzwerkwachstum verdeutlicht.

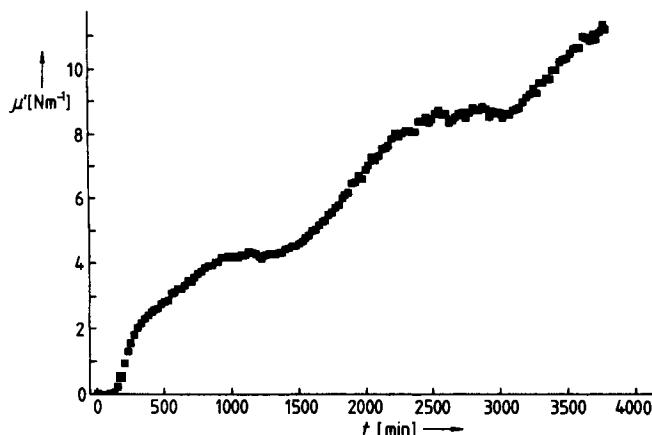


Abb. 7. Der zweidimensionale Elastizitätsmodul als Funktion der Reaktionszeit bei der Photopolymerisation von Bisphenol-A-dimethacrylat an der Grenzfläche Wasser-Dodecan ( $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $\lambda = 254\text{ nm}$ , Bestrahlungsdauer = 180 min,  $c = 12\text{ mmol L}^{-1}$ , Kreisfrequenz =  $0.01\text{ s}^{-1}$ , Lichtintensität =  $4.1 \times 10^{18}\text{ Photonen m}^{-2}\text{s}^{-1}$ ).

Mit steigender Esterkonzentration sollten auch im Lösungsmittel Polymere entstehen. An der Grenzfläche zwischen Öl und Wasser herrschen aber die höchsten Esterkonzentrationen, und es ist anzunehmen, daß die Radikalkettenreaktion dort zuerst startet. Das Netzwerk wächst offenbar in mehreren Stufen. Die UV-Bestrahlung wurde nach 180 min abgebrochen. Diese Zeitspanne entspricht dem Sol-Gel-Übergang. Nach ca. 1300 min entsteht eine vernetzte Membran, die den Keim für weitere Wachstumsprozesse bildet. An diese Grundstruktur können offensichtlich neue Schichten angelagert werden, von denen die erste nach ca. 2800 min fertig ist. Der Elastizitätsmodul entspricht nun dem doppelten Wert der ursprünglichen Schicht. Mit fortschreitender Reaktionszeit werden immer mehr dieser Netzsichten aufgebaut, bis die Polymerisation durch Abbruchreaktionen zum Stillstand kommt. Die Tendenz zur Bildung der Multischichten steigt mit der Esterkonzentration und der Dauer der UV-Bestrahlung. Echte monomolekulare Filme erhält man nur, wenn diese beiden Parameter klein gehalten werden.

Der Hauptunterschied zwischen den kautschukelastischen Membranen und den glasartig vernetzten Filmen betrifft die Größenordnung der rheologischen Konstanten. Zunächst fällt auf, daß die Netzwerke aus steifen Monomeren schon bei Deformationen von 0.1 % irreversibel zerstört werden. Der Schermodul beträgt ca.  $5\text{ Nm}^{-1}$ . Unter Berücksichti-

gung der konstanten Filmdicke von  $10^{-9}$  m entspricht das einem dreidimensionalen „Äquivalenzschermodul“ von  $5 \times 10^9 \text{ Nm}^{-2}$ . Der Glasbereich normaler Polymere liegt zwischen  $10^9$  und  $10^{11} \text{ Nm}^{-2}$ , und die zweidimensionale Struktur ähnelt daher einem Zustand eingefrorener Segmentbeweglichkeit. Aus dem Schwellenwert der Dehnung (0.1%) und dem Äquivalenzschermodul ergibt sich eine Fließgrenze von  $5 \times 10^6 \text{ Nm}^{-2}$ . Die Zugfestigkeit dreidimensionaler, glasartiger Polymere liegt in der Größenordnung von  $10^7 \text{ Nm}^{-2}$ . Diese einfachen Vergleiche zeigen deutliche Parallelen zum dreidimensionalen Glaszustand.

## 7. Temporäre Filme

Zur Herstellung physikalisch vernetzter Filme benötigt man Moleküle mit polaren Kopfgruppen, die Wasserstoffbrückenbindungen bilden können. Für derartige Zwecke sind Zuckertenside gut geeignet, da sie über aktive Zentren mit freien Hydroxygruppen verfügen. Ein typisches Tensid, das diese besonderen Eigenschaften zeigt, ist Sorbitantri(ocatadecanat) (Span 65).

Wenn man ein Becherglas, in dem sich etwas Wasser befindet, mit einer  $5 \times 10^{-4} \text{ M}$  Lösung von Span 65 in Dodecan überschichtet, bildet sich ein vernetzter Film. Die Festigkeit der Struktur lässt sich nachweisen, indem man Tracerpartikel auf die Grenzfläche streut und die Membran vorsichtig mit einer Nadel auslenkt. Man beobachtet einen viskosen Widerstand, der bei schnellen Bewegungen gut zu sehen ist. Bei langsamem Deformationen des Filmes ist dieser Widerstand hingegen nicht erkennbar.

Die rheologischen Eigenschaften derartiger Membranen deuten auf die Existenz temporärer Vernetzungsstellen. Dies geht aus Abbildung 8 hervor, die einen Einblick in die Strukturdynamik gibt.

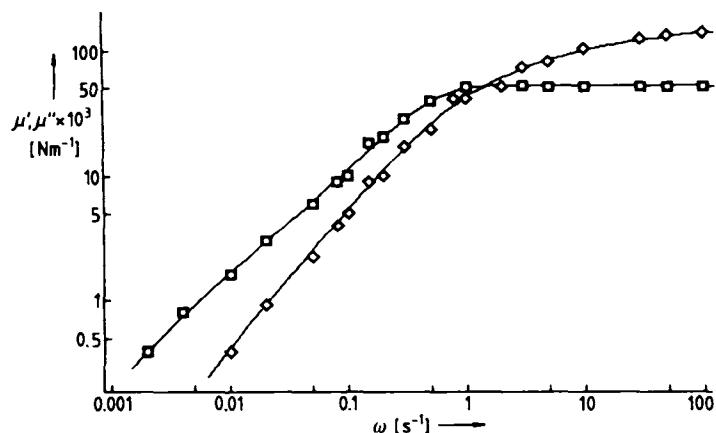


Abb. 8. Der zweidimensionale Speichermodul und der zweidimensionale Verlustmodul als Funktion der Kreisfrequenz für einen temporär vernetzten Film von Span 65 an der Grenzfläche Wasser-Dodecan (Deformation 0.2%,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $c = 0.5 \text{ mmol L}^{-1}$ ).

Im zugrundeliegenden Experiment wurden der zweidimensionale Speichermodul  $\mu'$  und der zweidimensionale Verlustmodul  $\mu''$  als Funktionen der Kreisfrequenz  $\omega$  untersucht.  $\mu'$  ist proportional zur Filmelastizität, und  $\mu''$  hängt mit der dissipierten Energie (Viskosität) zusammen. Die

Messungen lassen charakteristische Eigenschaften erkennen: Bei hohen Frequenzen nimmt  $\mu'$  einen Plateauwert an. Unter diesen Bedingungen überwiegen die elastischen Eigenschaften, und der Film kann mechanische Energie speichern. Bei monomolekularen Filmen liegt der Speichermodul in der Größenordnung von  $0.1 \text{ Nm}^{-1}$ <sup>[28]</sup>. Vergleicht man diesen Wert mit der Grenzflächenkonzentration der Ester, so ergibt sich ein interessanter Zusammenhang [Gl. (1)]<sup>[28]</sup>.

$$\mu' = 15 \Gamma^a kT \quad (1)$$

Ein Molekül Sorbitantriocatadecanat besitzt 16 freie Elektronenpaare an den Sauerstoffatomen; es können demnach genausoviele Wasserstoffbrückenbindungen gebildet werden. Der gemessene Vorfaktor von 15 besagt, daß jede Bindung einen Energiebeitrag von ungefähr  $1 \text{ kJ mol}^{-1}$  liefert.

Bei niedrigen Frequenzen nimmt der Speichermodul ab, und die viskosen Eigenschaften dominieren. In diesem Bereich treten Relaxationsprozesse auf, und der Film verhält sich wie eine Flüssigkeit. Der intermediäre Frequenzbereich ist durch ein ambivalentes Verhalten gekennzeichnet, bei dem sowohl elastische als auch viskose Phänomene auftreten.

Die rheologischen Daten zeigen, daß der Span-65-Film Eigenschaften temporärer Netzwerke hat. Da die polare Kopfgruppe der Span-Derivate freie Hydroxygruppen aufweist, könnten die Moleküle durch Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft sein. Nach unseren Untersuchungen ergeben sich viskoelastische Filme aber nur dann, wenn das Tensidmolekül zusätzlich über mehrere Kohlenwasserstoffketten verfügt. So bildet Span 60, das im Gegensatz zu Span 65 nur eine Alkylkette hat, keine vernetzte Membran, obwohl die Kopfgruppe bei beiden Verbindungen gleich aufgebaut ist. Im Prinzip sollte Span 60 sogar noch mehr Wasserstoffbrückenbindungen bilden können als Span 65. Die drei Alkylketten von Span 65 bewirken eine höhere Öllöslichkeit, und es scheint daher möglich, daß seine Kopfgruppe partiell in die unpolare Phase hineingezogen wird. Unter derartigen Bedingungen können sich Wasserstoffbrücken zwischen den polaren Zentren in der Ölphase bilden. Der durch Grenzflächenspannungsmessungen bestimmte Flächenbedarf von  $0.4 \text{ nm}^2$  deutet auf eine starke Anisotropie und einen hohen Ordnungsgrad der adsorbierten Filme hin. Es ist daher möglich, daß die monomeren Tensidmoleküle eine bestimmte Ausrichtung benötigen, um temporäre Kontakte zu bilden.

## 8. Ausblick

Die ultradünnen Polymernetzwerke sind für viele technische Anwendungen von großem Interesse, und sie lassen sich beispielsweise auch für die Herstellung besonders stabiler Emulsionen nutzen. Öltröpfchen, die von einem derartigen Netzwerk umhüllt sind, werden durch diese Art der Verkapselung stabilisiert. Da man die Elastizität der umgebenden Membran durch chemische Maßnahmen gezielt verändern kann, bilden die verkapselten Öltröpfchen einfache Modellsysteme zur Untersuchung komplexer biologischer Prozesse. Zwei Themen werden intensiv untersucht: der Stofftransport durch die Membran und die Deformation der

Tröpfchen im Strömungsfeld. Der Stofftransport ist von der Vernetzungsdichte der umgebenden Hülle abhängig, wobei die Maschenweite offenbar entscheidend für die kontrollierte Freigabe von Fremdstoffen ist (Permeabilitätsbarriere). Informationen über die Vernetzungsdichte erhält man aus rheologischen Messungen oder, auf sehr elegante Art, auch durch ESR-Untersuchungen<sup>[46, 47]</sup>. Bei dem zweiten experimentellen Verfahren läßt man Spinsonden verschiedener Größe, die sowohl in Öl als auch in Wasser löslich sind, durch die Membran diffundieren. Man mißt dann die zeitlichen Konzentrationsänderungen und berechnet daraus den Widerstand, den die Membran dem Diffusionsfluß entgegengesetzt. Diese Größe ist für die Trennwirkung der Membran und die dosierte Freigabe von Stoffen ausschlaggebend.

Beim Deformationsverhalten der stabilisierten Ölträpfchen im Strömungsfeld sind grundlegende Fragen von Interesse, die in vielen biologischen Systemen auftreten und dort wegen des komplexen Aufbaus nur schwer untersucht werden können. Es ist seit langem bekannt, daß rote Blutkörperchen durch Adern fließen, die sehr viel enger sind als der mittlere Durchmesser der Erythrocyten. Dies läßt sich mit Hilfe einer starken Lupe in der Bindehaut des menschlichen Auges deutlich erkennen. In den haarfeinen Kapillaren werden die Blutzellen stark deformiert, und es stellt sich die Frage nach der hydrodynamischen Ursache dieses Effektes.

Das menschliche Blut hat interessante Eigenschaften. Im Ruhezustand ist es äußerst zähflüssig, und es hat einen hohen viskosen Widerstand. Bringt man es aber zum Fließen, so sinkt die Viskosität rapide. Bei hoher Strömungsgeschwindigkeit nimmt jedoch die Fließfähigkeit des Blutes ab. Für diese Beobachtungen gibt es folgende Erklärung: Im Ruhezustand lagern sich die Erythrocyten zu netzwerkartigen Überstrukturen zusammen, die hohe Viskositäten und Elastizitäten bewirken. In der Strömung werden diese supramolekularen Strukturen abgebaut, was mit einer drastischen Erniedrigung des viskosen Widerstands einhergeht. Bei höheren Schergeschwindigkeiten sind praktisch alle Aggregate auseinandergerissen, und es finden dann Orientierungsprozesse und Deformationen der Blutzellen statt. Es wäre nun interessant, den genauen Zusammenhang zwischen der Membranelastizität und dem Deformationsverhalten zu entzündeln. Man hätte dann die Möglichkeit, mit einfachen Viskositätsmessungen Blutkrankheiten zu diagnostizieren, bei denen sich die Membranflexibilität abnorm verändert hat. Es gibt bereits einige theoretische Arbeiten, die sich mit dieser Problematik beschäftigen, aber die entsprechenden Gleichungen konnten bisher experimentell nicht überprüft werden, da keine geeigneten Modellsysteme zur Verfügung standen<sup>[48–50]</sup>. Die mikroverkapselten Ölträpfchen ermöglichen dies nun, und sie bieten Einsicht in fundamentale Prozesse, die für biologische Systeme von grundlegender Bedeutung sind. Abbildung 9 dokumentiert dies an einem einfachen Beispiel.

Die Abbildung zeigt die strömungsinduzierte Deformation von Ölträpfchen. Derartige Vorgänge lassen sich in optischen Rheometern untersuchen, die in ein inverses Mikroskop eingebaut werden und daher eine hohe Vergrößerung ermöglichen<sup>[28]</sup>. Die Bilder wurden mit einem speziellen Videosystem und nachgeschalteter elektronischer Bildverarbeitung erfaßt<sup>[28]</sup>. Die Größenverhältnisse sind eingeblendet, und es ist daher leicht, die exakten Geometrien der Tröpfchen zu berechnen. Man erkennt, daß größere Tröpfchen

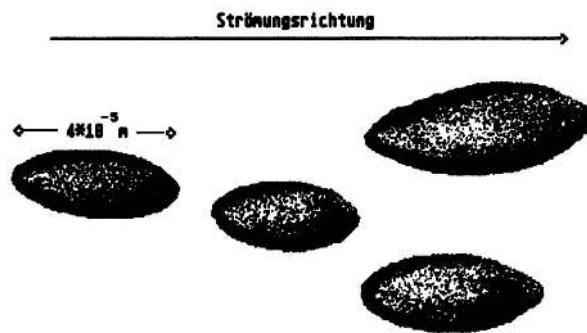


Abb. 9. Scherinduzierte Deformation von Ölträpfchen im Strömungsfeld ( $T = 20^\circ\text{C}$ , Schergeschwindigkeit =  $80 \text{ s}^{-1}$ ).

sehr viel stärker deformiert werden als kleinere Partikel. Dieses Verhalten wird von der Theorie vorhergesagt; im Idealfall sollte sich eine quadratische Abhängigkeit vom Tröpfchenradius ergeben<sup>[48–50]</sup>. Besonders interessant ist nun, die Deformation bei unterschiedlichen Membranelastizitäten zu untersuchen, da sich hieraus direkte Antworten auf medizinische Fragestellungen ergeben. Aber auch das Strömungsverhalten von Clustern und Aggregaten läßt sich mit der hier vorgestellten Untersuchungsmethode leicht analysieren, so daß die beiden Hauptphänomene der Blut rheologie getrennt voneinander untersucht und komplizierte Vorgänge in einfache Teilprozesse zerlegt werden können, die leicht erklärbar sind. Auf diesem wie auf vielen anderen Gebieten ergeben sich unzählige Möglichkeiten für neue Anwendungen, und die zweidimensionalen Netzwerke erschließen daher ein breites Betätigungsgebiet für Industrie und Forschung.

*Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten. Herrn Prof. de Gennes und Herrn Prof. Hoffmann danken wir für die äußerst großzügige Förderung der wissenschaftlichen Untersuchungen sowie für zahlreiche Anregungen, die den Anstoß zu interessanten neuen Experimenten gaben.*

Eingegangen am 18. Oktober 1989 [A 759]

- [1] H. Bader, K. Dorn, B. Hupfer, H. Ringsdorf, *Adv. Polym. Sci.* 69 (1985) 1.
- [2] H. Koch, H. Ringsdorf, *Makromol. Chem.* 182 (1981) 255.
- [3] D. Day, H. H. Hub, H. Ringsdorf, *Isr. J. Chem.* 18 (1979) 325.
- [4] W. Burchard, *Chem. Unserer Zeit* 23 (1989) 37.
- [5] W. Burchard, *Chem. Unserer Zeit* 23 (1989) 69.
- [6] H. G. Elias: *Makromoleküle*, Hüthig & Wepf, Basel 1981.
- [7] B. Vollmert: *Grundriß der Makromolekularen Chemie* 2, E. Vollmert Verlag, Karlsruhe 1985.
- [8] V. Enkelmann, G. Wegner, *Makromol. Chem.* 157 (1972) 303.
- [9] V. Enkelmann, G. Wegner, *Appl. Polym. Symp.* 26 (1975) 365.
- [10] A. W. Adamson: *Physical Chemistry of Surfaces*, 4. Aufl., Wiley, New York 1982.
- [11] M. J. Schick, *Nonionic Surfactants – Physical Chemistry* 23, Dekker, New York 1987.
- [12] M. Joly, *Surf. Colloid Sci.* 5 (1972) 1.
- [13] B. M. Abraham, K. Miyano, S. Q. Xu, J. B. Ketterson, *Rev. Sci. Instrum.* 54 (1983) 213.
- [14] B. M. Abraham, K. Miyano, J. B. Ketterson, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 23 (1984) 245.
- [15] B. M. Abraham, K. Miyano, S. Q. Xu, J. B. Ketterson, *Phys. Rev. Lett.* 49 (1982) 1643.
- [16] K. Miyano, M. Veyssié, *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984) 1318.
- [17] R. J. Mannheimer, R. S. Schechter, *J. Colloid Interface Sci.* 32 (1970) 225.
- [18] R. J. Mannheimer, R. S. Schechter, *J. Colloid Interface Sci.* 32 (1970) 195.
- [19] R. J. Mannheimer, R. S. Schechter, *J. Colloid Interface Sci.* 32 (1970) 212.
- [20] H. A. Waterman, *J. Colloid Interface Sci.* 101 (1984) 377.
- [21] A. R. Deemer, J. D. Chen, M. G. Hedge, J. C. Slattery, *J. Colloid Interface Sci.* 78 (1980) 87.
- [22] A. J. Pinta, A. B. Israel, D. T. Wasan, *J. Colloid Interface Sci.* 37 (1971) 52.

- [23] W. Lifshutz, M. G. Hedge, J. C. Slattery, *J. Colloid Interface Sci.* 37 (1971) 73.
- [24] S. S. Jiang, J. D. Chen, J. C. Slattery, *J. Colloid Interface Sci.* 96 (1983) 7.
- [25] P. B. Briley, A. R. Deemer, J. C. Slattery, *J. Colloid Interface Sci.* 56 (1976) 1.
- [26] S. G. Oh, J. C. Slattery, *J. Colloid Interface Sci.* 67 (1978) 516.
- [27] N. W. Tschoegl, *J. Colloid Sci.* 13 (1958) 500.
- [28] H. Rehage, *Habilitationsschrift*, Universität Bayreuth 1988.
- [29] H. Chmiel, E. Walitza in W. M. Kulicke (Hrsg): *Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen*, Hüthig & Wepf, Basel 1986.
- [30] G. B. Thurston, *Biorheology* 13 (1976) 191.
- [31] H. Schmid-Schönbein, R. Wells, *Science (Washington, D.C.)* 165 (1969) 288.
- [32] H. Schmid-Schönbein, J. von Gosen, J. Heinrich, L. Klose, H. J. Volger, *Microvasc. Res.* 6 (1973) 366.
- [33] B. von Szyskowski, *Z. Phys. Chem. Stoechiom. Verwandtschaftsl.* 64 (1908) 385.
- [34] C. Casagrande: *Processus de polymérisation bidimensionnelle linéaire et réticulante à l'interface eau-air*. Dissertation, Paris 1981.
- [35] J. T. Davies, *Trans. Faraday Soc.* 44 (1948) 909.
- [36] H. Rehage, E. Schnabel, M. Veyssié, *Makromol. Chem.* 189 (1988) 2395.
- [37] P. G. de Gennes: *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca, 1979.
- [38] D. Stauffer, A. Coniglio, M. Adam, *Adv. Polym. Sci.* 44 (1982) 105.
- [39] M. Rehage, M. Veyssié, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 89 (1985) 1166.
- [40] H. Rehage, M. Veyssié, *Progress and Trends in Rheology II, Suppl. Rheol. Acta* 26 (1988) 200.
- [41] H. Rehage, M. Veyssié, *Advances in Rheology, X. International Congress on Rheology 2*, Sydney 1988, S. 199.
- [42] K. W. Yu, P. M. Chaikin, R. Orbach, *Phys. Rev.* 28 (1983) 4831.
- [43] P. J. Flory: *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca 1975.
- [44] A. Dubault, C. Casagrande, M. Veyssié, *J. Phys. Chem.* 79 (1975) 2254.
- [45] H. Rehage, M. Veyssié, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 89 (1985) 1166.
- [46] M. Bredimas, M. Veyssié, D. Barthès-Biesel, V. Chhim, *J. Colloid Interface Sci.* 93 (1983) 513.
- [47] R. Wagner, M. Schwoerer, unveröffentlicht.
- [48] D. Barthès-Biesel, V. Chhim, *Int. J. Multiphase Flow* 7 (1981) 493.
- [49] D. Barthès-Biesel, *J. Fluid Mech.* 100 (1980) 831.
- [50] D. Barthès-Biesel, A. Acrivos, *Int. J. Multiphase Flow* 1 (1973) 1.