

**Polymerisierbare und polymere
Langmuir-Blodgett-Monoschichten
zur gezielten Kalziumcarbonatkristallisation
an der Luft-Wasser-Grenzfläche**

Dissertation zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Holger Müller

geboren in Mainz

Mainz 2006

Tag der mündlichen Prüfung: 10.11.2006

Inhaltsverzeichnis

1	MINERALISATION IN DER NATUR	- 2 -
1.1	Biomineralisation am Beispiel ausgewählter Systeme	- 3 -
1.1.1	Die Perlmuttertschicht von Molluskenschalen	- 3 -
1.1.2	Kalkwachstum in natürlichen Vesikeln	- 4 -
1.2	Langmuir-Blodgett-Schichten als Modellsysteme für Biom mineralisation	- 5 -
1.2.1	Langmuir-Blodgett-Technik	- 5 -
1.2.2	Kristallisation an der Luft-Wasser-Grenzfläche	- 9 -
1.3	Phasenseparation in Langmuir-Blodgett-Schichten	- 14 -
1.3.1	Fluoreszenzmikroskopie-Trog	- 15 -
1.3.2	Binäre Monoschichten	- 17 -
1.4	Monoschichten amphiphiler Polymere	- 20 -
1.4.1	Monoschichten von Polymeren, die in Lösung dargestellt wurden	- 20 -
1.4.2	Monoschichten von Polymeren durch Polymerisation auf dem LB-Trog	- 21 -
1.5	Der Einfluss von Polymeren auf die Kalziumcarbonatkristallisation	- 22 -
1.5.1	Der Einfluss von Polyacrylsäure	- 22 -
1.5.2	Hydrophil-hydrophile Blockcopolymere	- 24 -
1.6	Aufgabenstellung	- 26 -
2	ALLGEMEINER TEIL	29
2.1	Synthese eines amphiphilen Monoalkylmonomers	29
2.2	Charakterisierung des amphiphilen Monoalkylmonomers	30
2.3	Monomer- und Polymersynthese von M1 und P1	31
2.4	Charakterisierung von Monomer M1 und Polymer P1	33
2.4.1	Schub-Flächen-Diagramme von Monomer M1	33
2.4.2	Schub-Flächen-Diagramme von Polymer P1	35

Inhaltsverzeichnis

2.4.3	Fluoreszenzaufnahmen von Monomer M1	36
2.4.4	AFM-Aufnahmen von Monomer M1	42
2.4.5	Photochemische Polymerisation von M1 in einer Monoschicht	43
2.4.6	Vergleich der Isothermen der verschieden dargestellten Polymere P1	45
2.4.7	Mischsystem Monomer M1 / Stearinsäure auf Reinstwasser	46
2.4.8	Mischung Stearinsäure mit photochemisch polymerisiertem M1 auf Wasser	54
2.4.9	Mischung Stearinsäure mit in Lösung dargestelltem Polymer P1 auf Wasser	56
2.4.10	Mischsystem Monomer M1 / Stearinsäure auf $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lsg.	58
2.4.11	Mischsystem polymerisiertes Monomer M1 / Stearinsäure auf $\text{CaH}(\text{CO}_3)$ -Lsg.	66
2.4.12	Mischsystem Polymer P1 / Stearinsäure auf $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lsg.	70
2.4.13	Kristallisationsexperimente	74
2.4.14	Kristallisationsexperimente in Gegenwart von Polyacrylsäure	79
2.5	Synthese eines amphiphilen Itaconats M2	86
2.6	Charakterisierung von Monomer M2	87
2.6.1	Schub-Flächen-Diagramme von Monomer M2	87
2.6.2	AFM-Aufnahmen von M2	89
2.6.3	Polymerisation von M2 als LB-Monoschicht zu Polymer P2	93
2.6.4	Kristallisation unter Monomer M2 und Polymer P2	93
2.7	Zusammenfassung	101
3	EXPERIMENTELLER TEIL	103
3.1	Verwendete Geräte	103
3.1.1	Langmuir-Blodgett-Trog	103
3.1.2	Lichtmikroskopie	103
3.1.3	Kernresonanzspektrometrie (NMR)	103
3.1.4	Reinstwasser	103
3.2	Synthese von Monomer M1	103
3.3	Synthese des Polymers P1	105

Inhaltsverzeichnis

3.4	Synthese des Monomers M2.....	105
3.5	Darstellung der $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$-Lösung nach Kitano.....	106
3.6	Langmuir-Blodgett-Experimente	106
3.7	Fluoreszenzexperimente	106
3.8	Kristallisationsexperimente ohne Polyacrylsäure.....	107
3.9	Kristallisationsexperimente mit Polyacrylsäure	107
3.10	Polymerisation auf dem LB-Trog.....	107
3.11	AFM-Messungen.....	108
4	LITERATURVERZEICHNIS	110

Inhaltsverzeichnis

Allgemeiner Teil

*Es gibt keinen Ausweg, den ein Mensch nicht beschreitet,
um die tatsächliche Arbeit des Denkens zu vermeiden.*

Thomas Alva Edison

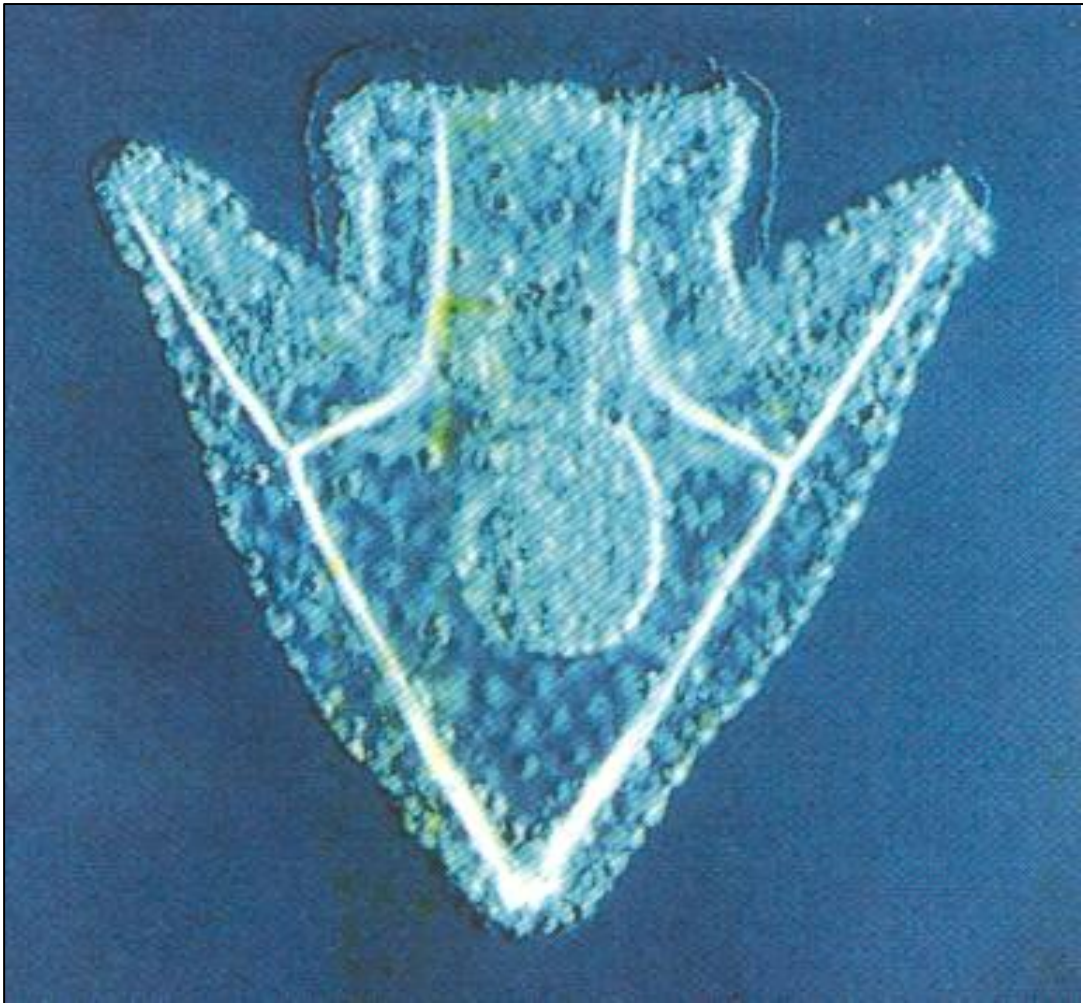


Abbildung 1 Optisches Mikroskopbild eines Seeigelembryos

1 Mineralisation in der Natur

Anorganische Materialien wie Kalziumcarbonat, Kalziumphosphat, Siliziumdioxid und viele mehr werden von Lebewesen in vielfältigen Formen und Zwecken gezielt auf biologischem Weg dargestellt. Sie dienen als Gerüstsubstanzen in Skeletten, bieten Schutz vor Feinden, dienen der Orientierung am Magnetfeld der Erde und vieles mehr. Bei all diesen unterschiedlichen Aufgaben beeindruckt, dass „Mutter Natur“ scheinbar mühelos ein geeignetes Material mit perfekter Form und allen benötigten Eigenschaften produzieren kann.¹ Spätestens beim Anblick der rein ästhetischen Schönheit von Muscheln, Korallenriffen, Seeigeln oder Schnecken (Abbildung 2), um nur einige zu nennen, stellt sich natürlich die Frage **wie** ein Lebewesen diese gezielte Synthese bewerkstelligen kann und es kommt der Wunsch im Menschen auf, diese Perfektion zu verstehen und nachzuahmen. Dies war zweifelsohne die Motivation sich in der vorliegenden Dissertation mit einem winzigen Aspekt dieses faszinierenden und gewaltigen Phänomens der Biomineralisation zu beschäftigen.

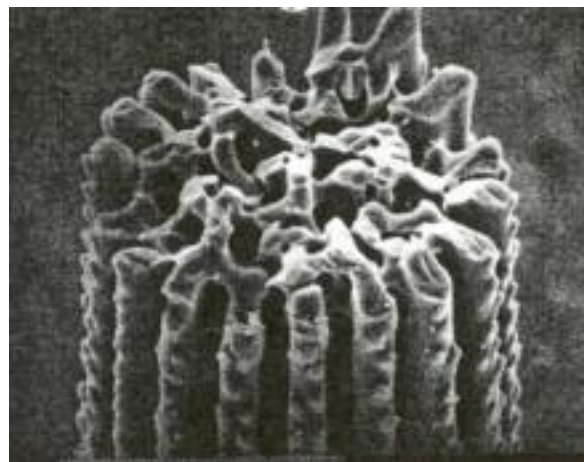


Abbildung 2 links) Korallenriff, rechts) Seeigelstachel

1.1 Biomineralisation am Beispiel ausgewählter Systeme

Um einen tieferen Zugang zum Phänomen der Biomineralisation zu gewinnen, soll im folgenden Kapitel die natürliche Entstehung einiger exemplarischer Biomineralien untersucht werden und auf das spezielle Zusammenwirken von anorganischen und organischen Komponenten eingegangen werden.

1.1.1 Die Perlmuttertschicht von Molluskenschalen

Die Perlmuttertschicht von Mollusken war das erste mineralisierte Gewebe, in dem die räumliche Beziehung zwischen Kristall und organischem Matrixsubstrat in drei Dimensionen aufgeklärt wurde. Sie besteht aus abwechselnden Schichten einheitlich dicker Aragonitkristalle und organischer Matrix. Dieses organische Matrixgerüst wird von Mantelzellen im extrazellulären Raum aufgebaut und besteht seinerseits wieder aus fünf Unterschichten. Das Matrixgerüst besteht hauptsächlich aus parallel zur Schalenoberfläche ausgerichteten Schichten, die in der fertigen Schale zwischen den Aragonitkristallen zu sehen sind wie Abbildung 3 zeigt. Untersucht man nun die Struktur der Matrix, entdeckt man einen Kern aus hochgeordnetem β -Chitin-Komplex, dessen Protein viel Glycin und Alanin enthält sowie eine β -Faltblattstruktur ähnlich der von Seidenfibroin besitzt. Die Chitinpolymere und die Proteinketten sind orthogonal zueinander ausgerichtet und bilden eine sperrholzähnliche Struktur. Die Oberfläche dieses Kerns wird von einem asparaginsäurereichem Protein gebildet. Die Keimbildung findet nun an einer bestimmten Stelle dieser Oberfläche statt, die in einer außergewöhnlichen Weise Kalziumionen binden kann und vermutlich sehr sulfatreich ist. Die sich bildenden Keime wachsen nun schnell in Richtung ihrer kristallographischen c-Achse bis sie an die nächste Matrixschicht stoßen, wo sie ihr Wachstum in diese Richtung dann einstellen und nur noch in Richtung ihrer a- und b-Achse weiter wachsen. Durch die so entstehende Schichtstruktur von organischer

Allgemeiner Teil

Matrix und anorganischen Aragonitkristalle entsteht beispielsweise der typische Perlmuttglanz, der aus Interferenz von eintretendem Licht resultiert.²

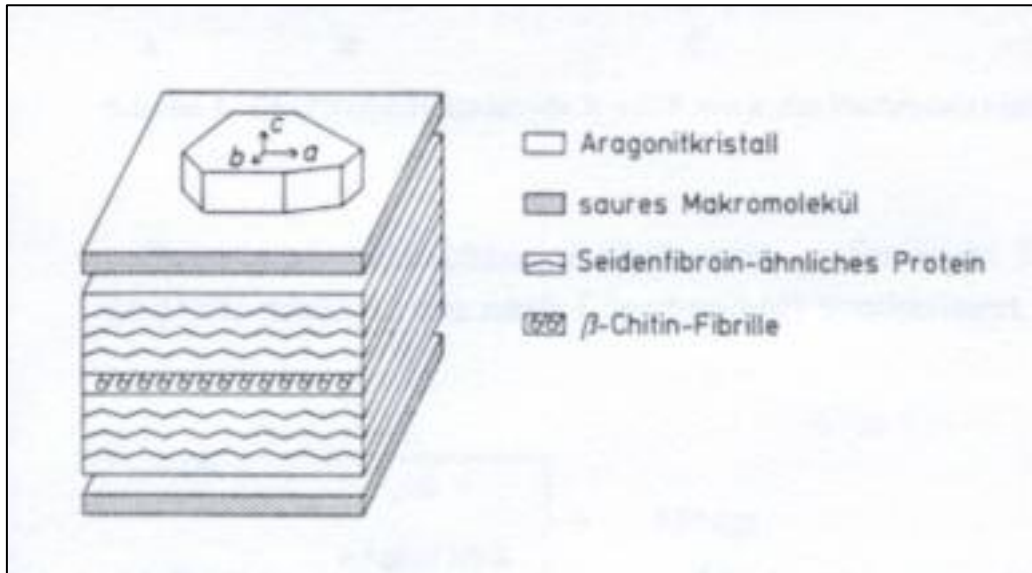


Abbildung 3 Schematische Darstellung der Struktur einer einzelnen Matrixschicht mit dem mit ihr verbundenen Kristall²

1.1.2 Kalkwachstum in natürlichen Vesikeln

Eine andere Methode lebender Organismen zur Synthese von Kalziumcarbonat besteht in der Ausbildung von Vesikeln, in denen Kalk abgeschieden wird. Dies lässt sich bei Echinodermen, Seeigeln, Schlangensterne, Seegurken oder kalkhaltigen Meeresalgen beobachten. Diese Organismen bilden intrazellulär, im Innern sehr großer Vesikel, große Calcit-Einkristalle. Hierzu verschmelzen viele Zellen ihre Zellmembranen zu einer großen Vakuole, so dass im Inneren dann das Vesikel mit der Mineralphase entsteht. Bei Seeigelembryonen entsteht nun in diesem Vesikel ein dreieckiger Calcitkristall, der in drei unterschiedliche Richtungen entlang seiner kristallographischen a-Achse wächst. Danach dreht erstaunlicherweise das Wachstum in eine bestimmte Orientierung und noch später ändert einer der Arme

seine Wachstumsrichtung um 90° , um in seine c-Achse weiterzuwachsen. Vermutlich wird dieses Wachstum durch die Form des Vesikels bestimmt, wobei aber auch alle kristallographischen Anforderungen erfüllt werden.²

1.2 Langmuir-Blodgett-Schichten als Modellsysteme für Biomineralisation

Betrachtet man die natürliche Kristallisation von anorganischen Mineralien in lebenden Organismen, so fällt auf, dass die Keimbildung sowie das Wachstum durch die hoch geordnete Anordnung organischer, meist proteinhaltiger, Materialien bestimmt werden. Diesen Einfluss bezeichnet man als Epitaxie und er kann hervorragend durch die Verwendung von Langmuir-Blodgett-Systemen modelliert werden, da hier eine exakte Ordnung amphiphiler Moleküle an der Luft-Wasser-Grenzfläche realisierbar ist. Diese monomolekularen Schichten imitieren die Anordnung saurer Proteine durch die Verwendung von Lipiden mit sauren Kopfgruppen und ahmen so den Epitaxieeffekt nach.

1.2.1 Langmuir-Blodgett-Technik

Die Langmuir-Blodgett-Technik wurde 1918 von dem späteren Nobelpreisträger I. Langmuir entwickelt and später von K. Blodgett weiterentwickelt. Bei dieser Technik wird ein Teflontrog mit einer wässrigen Subphase gefüllt. Auf Höhe der Wasseroberfläche befinden sich ein oder zwei bewegliche Barrieren. Weiter besitzt die Apparatur einen Sensor, der die Oberflächenspannung misst (Abbildung 4 Schematische Darstellung eine Langmuir-Blodgett-Trogs). Durch vorsichtiges Aufbringen einer sehr verdünnten Lipidlösung auf die Oberfläche der Subphase entsteht nach Verdunsten oder Abtauchen des Lösemittels in die Subphase eine monomolekulare Molekülschicht. Durch Zusammenfahren der Barrieren wird diese

Allgemeiner Teil

Monoschicht komprimiert und der Lateraldruck mittels des Drucksensors in Abhängigkeit von der Fläche zwischen den Barrieren gemessen. Da bei dieser Messung die Temperatur konstant gehalten wird, spricht man bei der Auftragung von Lateraldruck gegen Fläche (π , die auf die absolute Molekülzahl normiert wird) von einer Isothermen. (Abbildung 5)

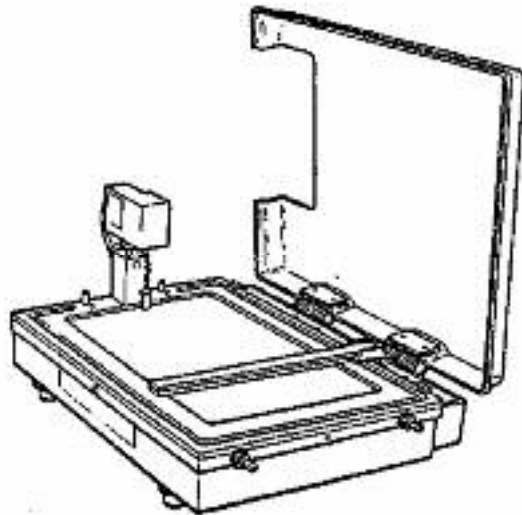


Abbildung 4 Schematische Darstellung eines Langmuir-Blodgett-Trogs

Die Isothermen oder auch Schub-Flächen-Diagramme besitzen einen charakteristischen Verlauf für ein Amphiphil. Bei großer Fläche erkennt man einen Lateraldruck von Null. Hier beeinflussen sich die Moleküle praktisch nicht wie es in einem idealen Gas der Fall ist, weshalb man von einer gasanalogen Phase spricht. Wird die Fläche weiter verkleinert, gelangen wir in einen Zustand, der einer Flüssigkeit gleicht. Die Moleküle wechselwirken bereits, besitzen aber keinerlei Fernordnung. Wir sprechen vom flüssiganalogen Bereich, der durch einen sanften Druckanstieg gekennzeichnet ist. Bei weiterer Flächenreduzierung gelangen wir in eine Phase, in der die Moleküle dicht packen wie es für einen Kristall typisch ist, weshalb von einer kristallanalogen Phase gesprochen wird. Dieser Bereich zeichnet

Allgemeiner Teil

sich durch einen starken Anstieg des Lateraldrucks bei geringer Flächenabnahme aus. Wie dreidimensionale Kristalle in verschiedenen Modifikationen vorliegen können, kann auch der kristallanaloge Bereich im zweidimensionalen mehr als nur eine kristallanaloge Form annehmen. Dies erkennt man an einem Knick im steilen Bereich der Isotherme, die ein andersartiges Packen der Amphiphile indiziert. Dieses veränderte Kristallisationsverhalten geht in aller Regel mit einem veränderten Tiltwinkel (Winkel zwischen Wasseroberfläche und Alkylkette des Amphiphils) des Lipids einher. Häufig besitzen Amphiphile, insbesondere wenn sie eine große Kopfgruppe mit Spacer besitzen, noch einen weiteren Zustand, der zwischen flüssiganalog und kristallanalog vorliegt. In der Isotherme steigt der Lateraldruck trotz Flächenreduzierung praktisch nicht an, so dass sich ein Plateau ausbildet. Hier kristallisieren erste Domänen des Lipids aus und liegen in einer flüssiganalogen Matrix vor, weshalb man vom flüssig/kristallanalogen Koexistenzbereich spricht. In diesem kristallisieren die Moleküle langsam aus und ein mehr oder wenig hydrophiler Spacer der Kopfgruppe taucht unter die Wasseroberfläche ab. Charakteristisch für ein jedes Lipid ist schließlich der Punkt an dem keine weitere Druckzunahme sondern eine drastische -abnahme trotz weiterer Kompression der Monoschicht zu beobachten ist und die Isotherme kollabiert. Hier bricht der monomolekulare Film zusammen und die Lipide tauchen ab oder schieben sich übereinander. An diesem sogenannten Kollapspunkt ist das Lipid dichtest möglich gepackt und besitzt seinen minimalen Flächenbedarf bei seinem charakteristischen Kollapsdruck. Dieser Verlauf eines Schub-Flächen-Diagramms wird exemplarisch in Abbildung 5 für ein Amphiphil gezeigt, das ein Koexistenzplateau ausbildet.

Allgemeiner Teil

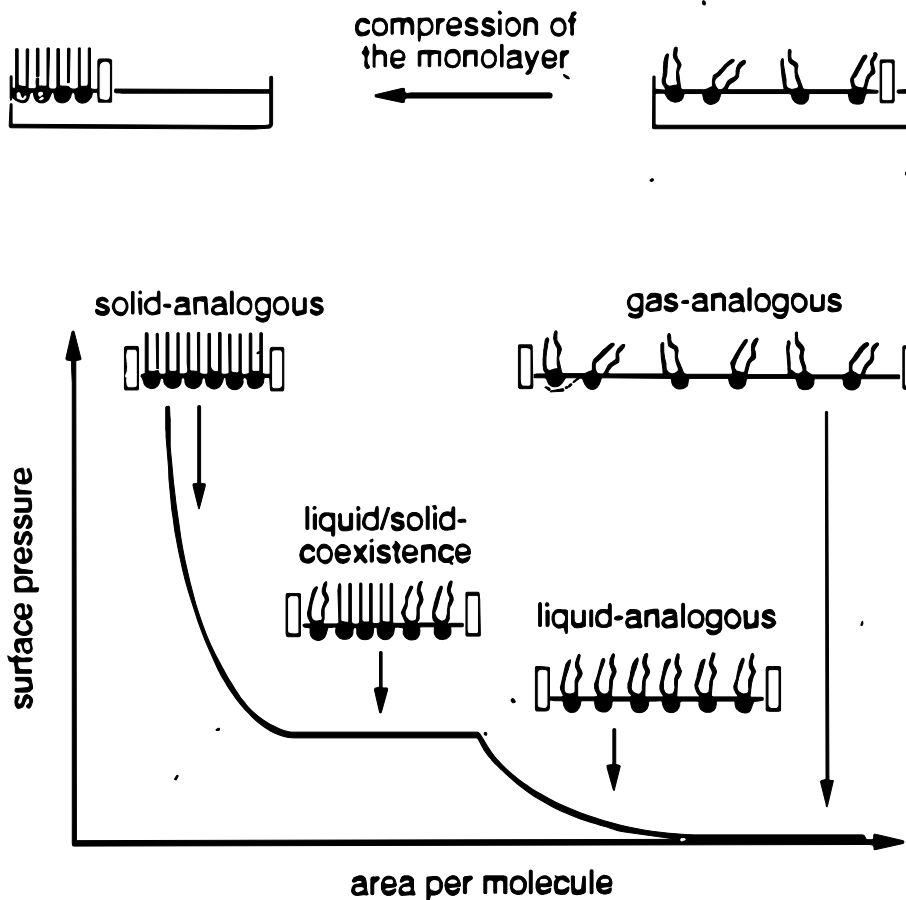


Abbildung 5 Schematische Darstellung einer Schub-Flächen-Isotherme

1.2.1.1 Einfluß der Subphase

Das Verhalten der Isothermen ist einerseits abhängig von Temperatur andererseits aber auch von der Subphase. Klassischerweise wird Reinstwasser als Subphase verwendet, aber insbesondere für Experimente, in denen die Monoschicht als Membranmodell verwendet und mit Proteinen gearbeitet wird, finden sehr häufig Pufferlösungen Verwendung. Durch Variation der Subphase durch Zusatz verschiedener Ionen, die ionische Wechselwirkungen mit der Kopfgruppe eingehen, ist es ebenfalls möglich das Schub-Flächenverhalten zu beeinflussen. Auch der eingestellte pH-Wert kann drastischen Einfluss auf die Dissoziation der Kopfgruppe und ihre Wechselwirkungen und somit auf das Phasenverhalten besitzen.^{3 4} Für die

vorliegende Arbeit ist der Einfluss einer gesättigten Kalziumcarbonatlösung als Subphase von Bedeutung. Sie verändert durch einen pH-Wert von etwa 6 die Dissoziation der Kopfgruppen und somit das Phasenverhalten. Auch die Anwesenheit der Ca^{2+} -Ionen beeinflusst das System auf Grund möglicher ionischer Wechselwirkungen. Durch Ausgasen von CO_2 aus dieser Lösung kommt es zur Kalkkristallisation an der Luft-Wasser-Grenzfläche. Grundlegende Experimente zu diesem System und anderen Möglichkeiten der Kristallisation an der Grenzfläche sollen im folgenden Kapitel beschrieben werden.

1.2.2 Kristallisation an der Luft-Wasser-Grenzfläche

Mann, Addadi, Meldrum und viele andere beschäftigten sich mit der Möglichkeit die Regularität einer kompressierten Monoschicht zur Manipulation der Kristallisation an der Luft-Wasser-Grenzfläche zu nutzen. Sie verwendeten hierzu diverse Amphiphile und Subphasen zur Kristallisation von Kalk, Bariumsulfat, Eis, Kadmiumsulfid und vielem mehr. Sie konnten stets einen so genannten epitaktischen Effekt der Monoschicht auf das Kristallisationsverhalten des anorganischen Minerals beobachten.

1.2.2.1 Kalziumcarbonatkristallisation an der Luft-Wasser-Grenzfläche

Verwendet man eine nach Kitano⁵ dargestellte gesättigte Kalziumhydrogencarbonatlösung als Subphase, so stellt man fest, dass an der Luft-Wasser-Grenzfläche die Kristallisation von Kalziumcarbonat stattfindet. Da das Ausgasen von Kohlendioxid die Triebkraft dieser Reaktion ist, beschränkt sich die Kristallisation auf die Grenzfläche und man findet keine Kristallisation im Volumen. Durch Spreiten eines Lipids kann man nun diesen Kristallisationsprozess beeinflussen (Abbildung 6). Durch Wechselwirken polarer Kopfgruppen mit den

Allgemeiner Teil

Kalziumionen kann die Anordnung der Amphiphilen in der Monoschicht an die Ca^{2+} -Ionen weitergegeben werden, die sich an der Grenzfläche anordnen. Dies ist nun die erste Schicht des Kristallkeims, die ihre geometrische Information an die nächsten weitergibt, so dass sich die Geometrie der Lipidschicht im entstehenden Kristall wieder findet.

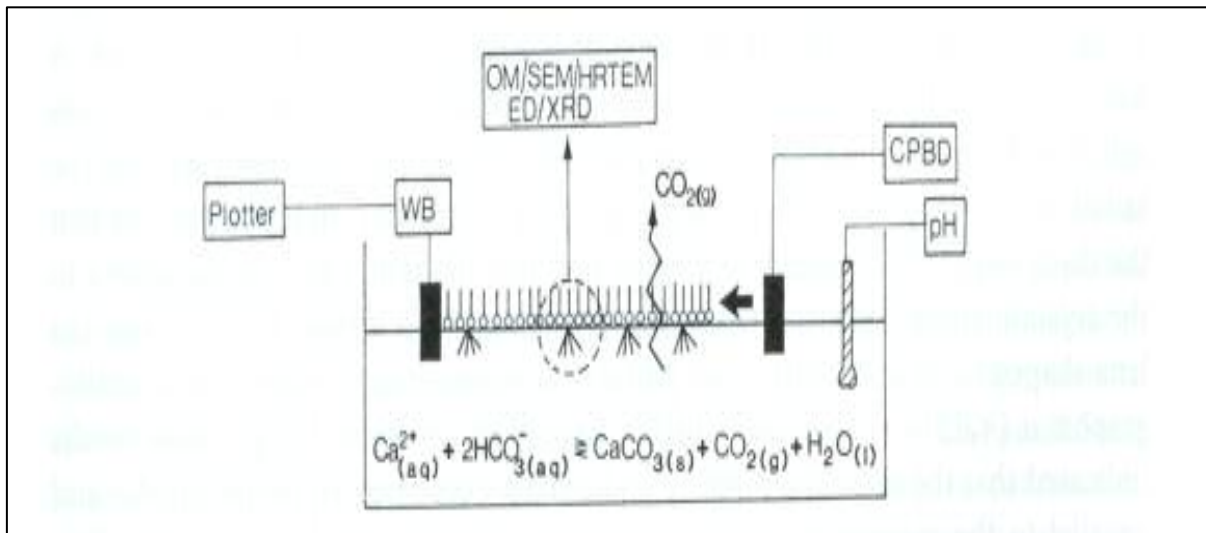


Abbildung 6 Schematisch Darstellung eines Kristallisationsexperiments auf dem Trog (OM: optisches Mikroskop, SEM: Elektronenmikroskop, HRTEM: hochauflösendes Transmissionselektronen-mikroskop, ED: Elektronendiffraktion, XRD: Röntgendiffraktion, WB: Wilhelmiwaage, CPBD: bewegliche Barriere)

Mann et al. verwendeten diverse klassische Amphiphile und untersuchten ihren Einfluss sowie den ihrer Phase der Monoschicht auf die Kristallmodifikation des entstehenden Kalziumcarbonats. Eine Auswahl der Ergebnisse zeigt.^{6, 7, 8} Tabelle 1. Man erkennt, dass der Einfluss der Carbonsäure am ausgeprägtesten ist, was sich mit der chemischen Ähnlichkeit der Säuregruppe mit dem Carbonat-Ion erklärt. Der Einfluss des Alkohols ist relativ gering und zeigt bereits eine gewisse inhibierende Wirkung wie man an der geringen Belegungsdichte sieht.

Allgemeiner Teil

Tabelle 1 Zusammenstellung der Kalziumcarbonat-Kristallisationsexperimente unter verschiedenen Amphiphilen im flüssig- bzw. festanalogen Zustand

Lipid	Belegungsdichte [%]	Bevorzugte Modifikation
Stearinsäure (flüssiganalog)	49	Vaterit
Stearinsäure (festanalog)	69	Vaterit
Stearylamin (flüssiganalog)	30	Vaterit
Stearylamin (festanalog)	48	Vaterit
Stearylalkohol (flüssiganalog)	19	Calcit
Stearylalkohol (festanalog)	22	Calcit

Im Besonderen soll nun die Kristallisation unter Stearinsäure und Eicosylsulfat betrachtet werden. Unter Stearinsäure kristallisieren Calcitkristalle in rhombohedraler Form, die mit ihrer $\{1\bar{1}0\}$ Seite parallel zur Wasseroberfläche ausgerichtet sind, während unter einer Eicosylsulfatmonoschicht dreieckige Calcitkristalle entstehen, die mit ihrer $\{001\}$ Seite parallel zur Oberfläche ausgerichtet sind. Dies lässt sich anhand des folgenden Modells erklären. Die Carboxylatgruppen der Stearinsäure liegen in einer gestörten hexagonal dichtesten Packung vor und besitzen einen Abstand zwischen den einzelnen Kopfgruppen von etwa 0,5 nm, wie aus Röntgenmessungen bestimmt wurde. Hierunter bildet sich eine diffuse Kalziumionenschicht auf Grund elektrostatischer Anziehung, die im Falle einer Ca^{2+} -Ionenkonzentration von etwa 10mM eine stark geordnete Struktur besitzt. Im nächsten Schritt findet eine stereochemische Erkennung der Sauerstoffatome des Carbonations und der Carboxylat- bzw. Sulfatgruppe statt. Für die $\{1\bar{1}0\}$ Seite sind die Carbonatgruppen senkrecht zur Kristalloberfläche angeordnet, so dass nur zwei der drei Sauerstoffatome des Carbonations wechselwirken wie es von der

Allgemeiner Teil

Carboxylatgruppe vorgegeben wird. Für die {001} Seite liegen die Carbonationen parallel zur Oberfläche mit drei Sauerstoffatomen in einer Ebene. Diese Struktur wird jeweils in der Monoschicht von den Kopfgruppen wieder gefunden, so dass sich hieraus die verschiedenen Ausrichtungen ergeben.

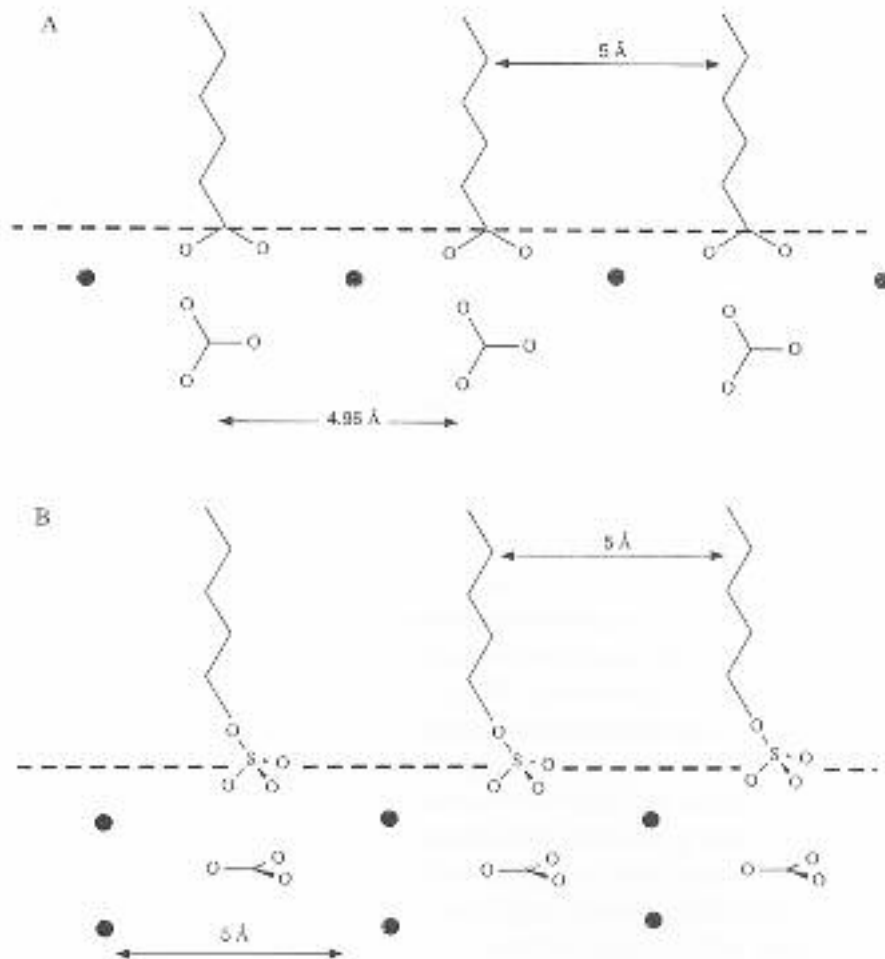


Abbildung 7 Schematische Darstellung des Epitaxieeffekt einer LB-Monoschicht zur Erklärung der orientierten Calcitnukleation unter einer Carboxylatmonoschicht (A) und einer Sulfatmonoschicht (B) ¹

1.2.2.2 Bariumsulfatkristallisation an der Luft-Wasser-Grenzfläche

Ein anderes Beispiel ist die biomimetische Kristallisation von Bariumsulfat, das in der Natur unter anderem in Desmidien und Loxeden gefunden wird. Der Versuchsaufbau

Allgemeiner Teil

zur BaSO_4 -Kristallisation entspricht dem oben gezeigten für die Kalziumcarbonatkristallisation; lediglich besteht die Subphase in diesem Fall natürlich aus einer übersättigten BaSO_4 -Lösung, die aus gleichen Teilen BaCl_2 - und Na_2SO_4 -Lösung hergestellt wird. Es wird nun die Wirkung von n-Eicosylsulfat, -phosphat und -carbonsäure auf die Mineralisierung untersucht. Sämtliche Filme werden bis zum Erreichen der festanalogen Phase komprimiert. Die optische Wahrnehmung der sich bildenden Kristalle war nach circa einer Stunde möglich (im Vergleich zu 2,5 Stunden, wenn keine Monoschicht vorhanden war). Betrachtet man die Nukleationsdichte, so erkennt man, dass n-Eicosylsulfat die größte, n-Eicosylcarbonsäure die geringste Nukleationsaktivität besitzt. Auch auf die Form der entstehenden Einkristalle besitzt die Monolage einen signifikanten Einfluss. Unter Phosphatgruppen entstehen rhombische, plattenförmige Partikel, unter Sulfatgruppen rhombische, jedoch wesentlich kleinere in Mosaikform angeordnete Kristalle, und unter Carbonatgruppen komplexe, dendritische Kristalle. Hier fällt auf, dass unter den geometrisch äquivalenten Phosphat- und Sulfatgruppen eine ähnliche Nukleation entsteht, während unter der nicht äquivalenten Carbonsäuregruppe eine andere Nukleation vonstatten geht. Man erkennt weiter, dass bei der Nukleation unter den Phosphat- und Sulfatgruppen ein geometrisches Motiv der Monolage übernommen wird und Einfluss auf die Kristallisation nimmt. Dieser Einfluss ist bei den „passenden“ Sulfat- und Phosphatgruppen wesentlich stärker ausgeprägt als bei der Carbonsäure, bei der die Kristallbildung zwar an der Monoschicht beginnt, dann aber schnell ohne weiteren Einfluss der Monoschicht in die Subphase wächst (siehe Abbildung 8)⁹.

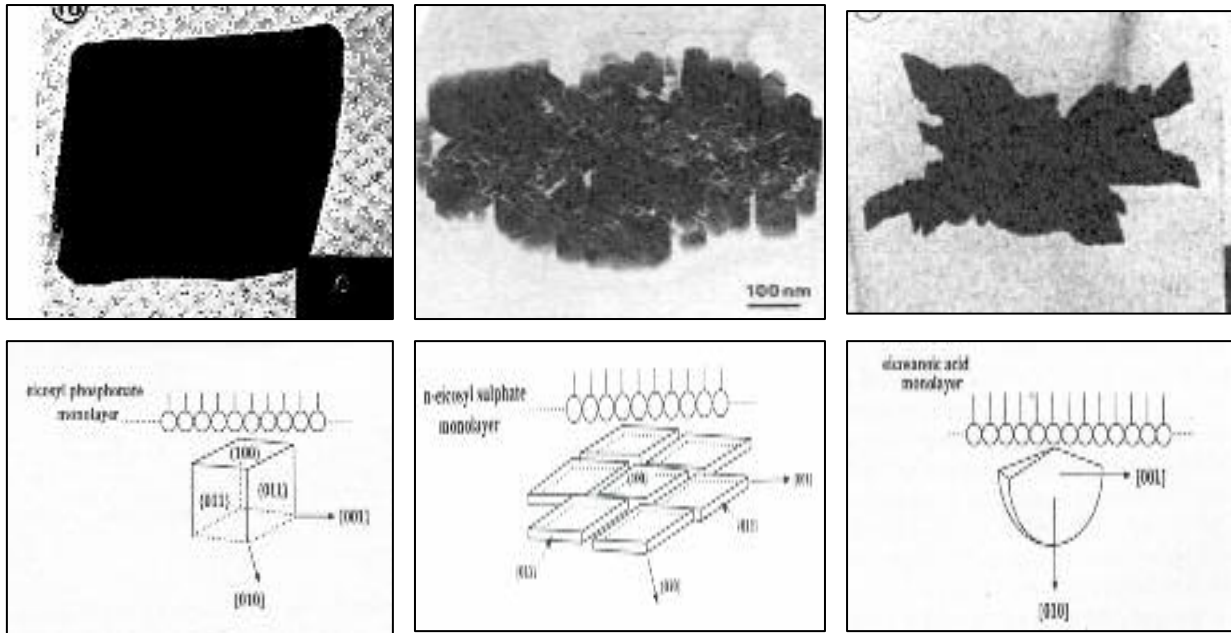


Abbildung 8 TEM-Aufnahmen (oben) und schematische Darstellung (unten) der entstehenden BaSO₄-Kristalle unter komprimierten Monolagen von n-Eicosylphosphat (links), -sulfat (Mitte) und -carbonsäure (rechts)⁹

Des weiteren lässt sich der Einfluss der Monoschicht auf die Kristallisation auch am Beispiel der PbS-Bildung unter Arachidinsäure- und Octadecylamin-Schichten beobachten. Die Nukleation wird hier durch Spreiten der Monoschicht über einer wässrigen Pb(NO₃)-Subphase und fluten des räumlich isolierten Raumes mit einem bekannten Volumen von H₂S-Gas initiiert. Sowohl unter den Filmen der reinen Verbindung als auch unter den binären Mischsystemen erkennt man deutlich den Einfluss der Monolagen auf die Kristallisation.¹⁰

1.3 Phasenseparation in Langmuir-Blodgett-Schichten

Die verschiedenen Phasen, die ein Lipid bei der Kompression auf einem LB-Trog durchläuft sind bereits in Kapitel 1.2.1 skizziert worden. Mit Hilfe der Fluoreszenzmikroskopie lassen sie sich aber auch visualisieren und damit detaillierter diskutieren.

1.3.1 Fluoreszenzmikroskopie-Trog

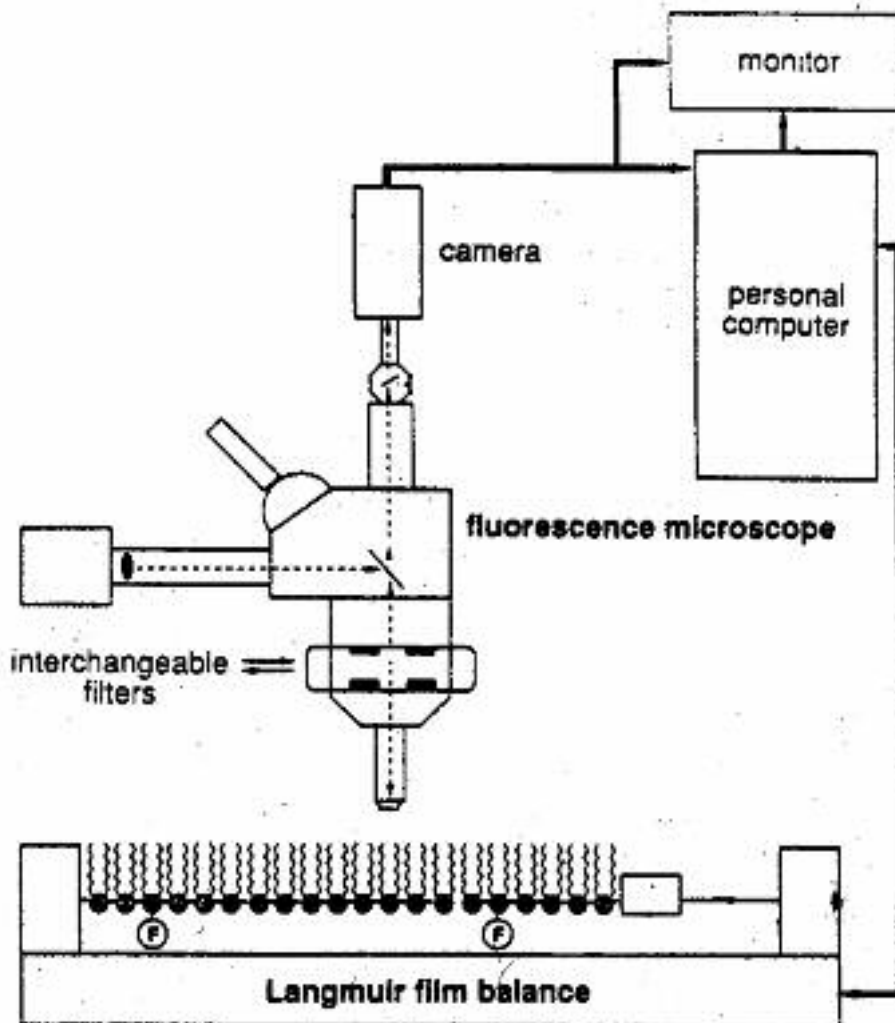


Abbildung 9 schematische Darstellung eine Fluoreszenzmikroskopie-Trogs

Zur Fluoreszenzmikroskopie wird ein mit entsprechenden Fluoreszenzfiltern ausgestattetes Mikroskop (Abbildung 9) über einen LB-Trog gebracht. Für die Untersuchungen eines Monofilms wird nun eine Mischung des Lipids mit etwa 1-2 mol% eines Fluoreszenzmarkers gespreitet. Bei einem Fluoreszenzmarker handelt es sich um ein Lipid, welches eine fluoreszierende Gruppe enthält. Aufgrund der niedrigen Konzentration des Fluoreszenzmarkers in der Mischung kann er als leichte Verunreinigung angesehen werden und man geht davon aus, dass das

Allgemeiner Teil

Phasenverhalten des interessierenden Lipids nicht beeinflusst wird. Die Visualisierung ist nun möglich, weil die fluoreszierende Gruppe immer eine große räumliche Ausdehnung besitzt. Dies führt dazu, dass der Fluoreszenzmarker nicht in kristallanalogen Domänen eingebaut wird, da er hier die Kristallisation zu stark behindern würde. Die kristallanalogen Bereiche verarmen also an fluoreszenzfähigen Gruppen und erscheinen optisch dunkel, während flüssiganaloge Bereiche hell erscheinen. Insbesondere beim Vorhandensein eines Koexistenzplateaus lassen sich nun hervorragende Beobachtungen machen. Abbildung 10 zeigt ein typisches Bild für die Fluoreszenzbeobachtungen entlang einer Isothermen.

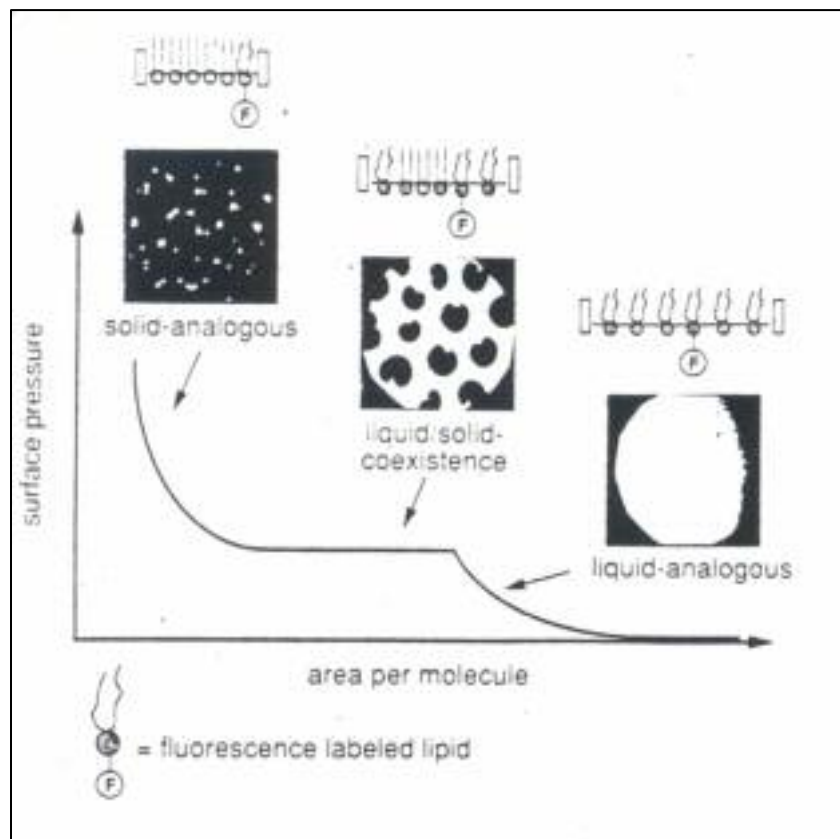


Abbildung 10 Phasendiagramm mit typischen Fluoreszenzaufnahmen

Man erkennt sowohl im gasanalogen wie auch im flüssiganalogen Bereich der Isothermen eine völlig regellose und gleichmäßige Verteilung des Fluoreszenzmarkers, was zu einer gleichmäßig hellen Fläche führt. Mit Beginn des Koexistenzplateaus erkennt man die Ausbildung kristallanaloger Domänen, in denen

der große Fluoreszenzmarker nicht eingebaut wird, so dass diese Bereiche nun schwarz erscheinen. Bei weiterer Kompression der Monoschicht entstehen nun vermehrt diese kleinen kristallinen Bereiche. Durch Fusion wachsen sie und werden größer. Gegen Ende des Plateaus ist nun fast die ganze Monoschicht kristallanalog gepackt und erscheint somit fast schwarz, jedoch mit einigen extrem hellen Punkten, in denen der Fluoreszenzmarker stark angereichert ist. Im kristallanalogen Bereich sind nur noch diese kleinen auskristallisierten Bereiche des Fluoreszenzmarkers in der kristallanalogen Monoschicht zu beobachten. Die Visualisierung verschiedener kristalliner Phasen ist deshalb auch leider nicht möglich. Trotzdem ist die Fluoreszenzmikroskopie gut geeignet, um die Separation einer Lipidschicht in kristall- und flüssiganaloge Phasen zu beobachten.

1.3.2 Binäre Monoschichten

Eine weitere Möglichkeit phasenseparierte Strukturen zu erhalten besteht in der Verwendung binärer Monoschichten. Man erhält sie, wenn man zwei verschiedene Amphiphile kosprenet. Für das physikalische Verhalten ergibt sich die Möglichkeit einer vollständigen Mischung bzw. Entmischung der Amphiphile oder aber eine schwer zu charakterisierende teilweise Mischbarkeit. Für reine Fettsäuren ist bei einem Kettenunterschied von 1-2 C-Atomen eine komplette Mischbarkeit zu erwarten, beträgt der Unterschied acht oder mehr C-Atome sollten die Fettsäuren vollständig entmischen. Die Entmischung beruht darauf, dass die kürzere Komponente noch ein flüssiganaloges Verhalten aufweist, während die längere kristallanalog gepackt ist. Ein Beispiel hierfür ist das Mischsystem Palmitinsäure ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$) / Lignorinsäure ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$), welches vollständige Entmischung aufzeigt und weiter unten näher besprochen wird.¹¹ Diese Faustregel besitzt jedoch nur für Moleküle mit gleicher Kopfgruppe Gültigkeit. Betrachtet man

Allgemeiner Teil

zum Beispiel ein System bei dem die Kopfgruppen einerseits ein Amin und andererseits eine Carbonsäure darstellen, so ist auf Grund von Wasserstoffbrücken eine komplette Mischbarkeit gegeben. Diese bleibt sogar erhalten, wenn eine Alkylkette vollständig fluoriert ist, obwohl für Mischsysteme von Alkylkettenamphiphil/fluoriertes Alkylkettenamphiphil eine vollständige Entmischung zu erwarten wäre. Generell gilt, dass die Kopfgruppen bzw. deren chemische Struktur einen bedeutenden Einfluß auf das Mischungsverhalten besitzen.

In der Biochemie sind Mischphasen eines oder mehrerer natürlichen Lipide, welche in den Zellmembranen auftreten, wie DPPC oder DPPA, mit einem geringen Zusatz von Cholesterol von großem Interesse. Man erkennt hier einen bedeutenden Einfluss des Cholesterols auf das Phasen- und Mischverhalten sowie die Domänenform. Während ein Mischsystem Sphingolipid / DPPA ohne Cholesterol entmischt vorliegt, geht die Phasenseparation durch Cholesterol vollständig verloren.¹¹ Der Einfluss auf die Domänenform ist bei einer fluoreszenzmikroskopischen Untersuchung von R-DPPC zu erkennen. Hier erkennt man, dass die im flüssig/kristallanalogen Koexistenzbereich entstehenden Domänen durch Cholesterolzusatz deutlich dünnere „Arme“ bekommen, wie in Abbildung 11 zu erkennen ist.¹²

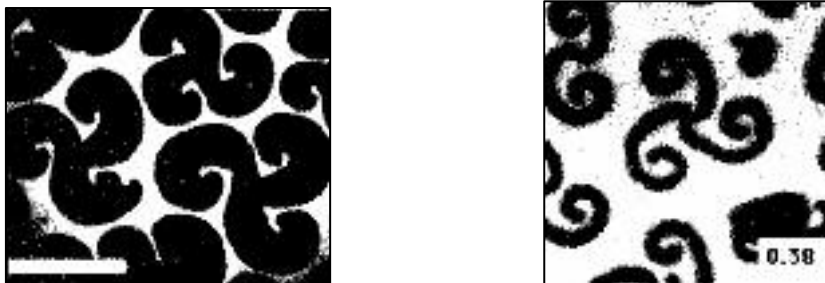


Abbildung 11 links R-DPPC mit Fluoreszenzmarker ohne Cholesterolzusatz, rechts R-DPPC mit Fluoreszenzmarker und 2mol% Cholesterol ¹¹

Allgemeiner Teil

Ein weiteres, für die Evolution möglicherweise bedeutendes Beispiel, ist die Entmischung racemischer Amphiphile. Hier erkennt man, dass in Monoschichten das Racemat in enantiomerenreine Domänen separiert, wodurch sich eventuell erklären lässt, weshalb in Organismen meist enantiomerenreine Verbindungen und keine racemischen Mischungen vorkommen.

Ob und in welcher Form Wechselwirkungen in binären Monoschichten existieren, ist unter Umständen bereits durch einfache Untersuchungen der Schubflächen-Diagramme zu erkennen. In Analogie zur physikalischen Betrachtung dreidimensionaler Mischsysteme gilt für ideal mischbare bzw. unmischbare Systeme ein additives Gesetz. Damit entspricht der von der Mischung benötigte Platzbedarf der Summe des jeweils von der reinen Verbindung benötigten Raumes (bei gleichem Lateraldruck), wobei natürlich die absoluten Teilchenzahlen gewichtet werden müssen.

Es gilt also: $A_{12} = N_1 A_1 + N_2 A_2$ (bei gleichem Lateraldruck)

(A_{12} : Platzbedarf des Mischsystems; $N_{1,2}$: Teilchenzahl der Komponente 1,2 im Mischsystem; $A_{1,2}$: Platzbedarf der reinen Komponente 1,2)

Ist dieses Gesetz erfüllt, so handelt es sich um eine vollständige, ideale Mischungen oder eine vollständige, ideale Separation. Bei Abweichungen ist auf Wechselwirkungen der Amphiphile zu schließen, die eventuell auf Grund des Schubflächen-Diagramms gedeutet werden können. Das oben erwähnte System Palmitinsäure/Lignorinsäure ist ein Beispiel für vollständige Separation. Die obige Gleichung wird hier über den kompletten Lateraldruckbereich erfüllt. Durch AFM-Aufnahmen lässt sich die vollständige Entmischung belegen. In Abbildung 12 entsprechen die hohen Bereiche der reinen Lignorinsäure und die niedrigen der Palmitinsäure. Man erkennt hier deutlich die Phasenseparation in die einzelnen Verbindungen.

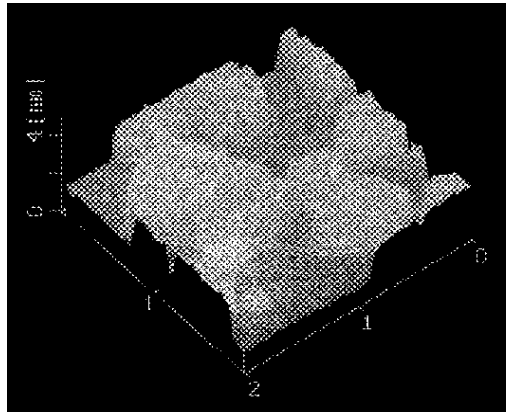


Abbildung 12 AFM-Aufnahme einer Lignorin-/Palmitinsäure-Mischung ¹⁰

1.4 Monoschichten amphiphiler Polymere

Monoschichten amphiphiler Polymere sind über das Spreiten von in Lösungspolymerisation dargestellten Polymere oder durch Polymerisation auf dem Trog gespreiteter amphiphiler Monomere zugänglich.

1.4.1 Monoschichten von Polymeren, die in Lösung dargestellt wurden

Um ein amphiphiles Polymer zu erhalten ist es notwendig Monomere mit einer polymerisierbaren Einheit im hydrophilen oder hydrophoben Teil des Moleküls darzustellen. Nachteil dieser Methode ist, dass die durch die Polymerisation gebildete hydrophobe Alkylkette einen gravierenden Einfluss auf das physikalische Verhalten des gespreiteten Amphiphils besitzt. Dies ist unabhängig davon, ob im hydrophoben oder hydrophilen Teil der Verbindung polymerisiert wird. Die entstehenden Schichten weisen oft ein wenig ausgeprägtes Phasenverhalten auf. Es ist somit zwar möglich die Monoschicht der Monomeren kinetisch durch Polymerisation zu fixieren, die Polymere selbst sind aber als Amphiphile ungeeignet. Oftmals ist lediglich ein zunächst schwacher Druckanstieg zu erkennen, der ab einer bestimmten Oberflächenbelegung extrem zunimmt. Die für Amphiphile typischen

Phasen sind meist nicht zu erkennen. Ein Ausweg ist die Einführung eines hydrophilen Spacers zwischen Kopfgruppe und polymerisierbarer Einheit. Durch diesen Spacer ist es möglich das Phasenverhalten der klassischen amphiphilen Gruppe vom Einfluss des Polymerrückgrades abzukoppeln. Dadurch zeigen in der Monoschicht und in Lösung polymerisierte Polymere das gleiche Phasenverhalten. Als Spacer sind Einheiten wie Ethylenoxidketten oder ähnliches geeignet. Für Ethylenoxidketten ist eine Länge von circa vier Ethylenoxideinheiten notwendig, um ein effektives Abkoppeln des Polymereinflusses zu gewährleisten.^{13, 14, 15}

1.4.2 Monoschichten von Polymeren durch Polymerisation auf dem LB-Trog

Zur Polymerisation auf dem Trog sind insbesondere Monomere mit Diacetyleneinheiten im hydrophoben Teil des Moleküls oder Acryl- oder Methacrylsäure bzw. -säureamideinheiten im hydrophilen Teil untersucht worden. Die Initiierung der Diacetylene und im einfachsten Fall der Säureamide erfolgt durch Bestrahlung mit Licht geeigneter Wellenlänge. Insbesondere im Fall der Methacrylsäureester ist es notwendig mit AIBN und einem kokespreiteten UV-Sensibilisator wie p-Octadecylacetophenon zu initiieren, da die Monoschicht andernfalls durch die in diesem Fall notwendige lange Bestrahlungsdauer, die zur Initiierung erforderlich ist, zerstört wird.^{16, 17, 18} Der Nachweis der Polymerisation erfolgt durch Aufnahme eines Schub-Flächen-Diagramms, welches sich in der Regel deutlich von dem des Monomers unterscheidet und mit dem in Lösung dargestellten Vergleichspolymeren identisch ist. Der Vorteil der Polymerisation auf dem Trog ist, dass durch das Spreiten des Monomers Strukturen erzeugt werden können, welche nicht vom Polymerrückgrad beeinflusst werden und deshalb nicht durch Spreiten amphiphiler Polymere darstellbar sind. Aufgrund der erhöhten Viskosität des

gespreiteten Polymers sind die hier erhaltenen Strukturen oft sehr viel kleiner und unregelmäßiger als beim Monomeren. Durch Polymerisation des Monomers wird dann die Viskosität des Films stark erhöht und somit die erhaltenen Strukturen praktisch eingefroren sprich stabilisiert.

1.5 Der Einfluss von Polymeren auf die Kalziumcarbonatkristallisation

Ein anderer Ansatz um die Kristallisation der Natur zu imitieren ist der Einsatz von Polymeren, die die Keimbildung gezielt steuern oder beeinflussen sollen. Hier werden bevorzugt Polymere eingesetzt, die nukleationsfördernde Gruppen besitzen. Analog zu den LB-Experimenten verwendet man polymere Carbonsäuren, saure Peptidketten oder ähnliches.

1.5.1 Der Einfluss von Polyacrylsäure

Gibt man Polyacrylsäure in eine kalziumhaltige Lösung und löst durch Kohlendioxideinleitung die Kristallisation aus, so findet man einen enormen Einfluss des Polymers auf die Kristallisation. Je nach Konzentration und Reaktionsführung ist es möglich die Modifikation und Morphologie des entstehenden Kalks zu beeinflussen. Durch freisetzen von Kohlendioxid aus Dimethylcarbonat in einer wässrigen Kalziumchloridlösung ist die Kristallisation in Gegenwart von Polyarylsäure möglich. Es gelingt hiermit sowohl die Synthese von Calcit, Vaterit oder Aragonit, aber auch die Stabilisierung von amorphem Kalziumcarbonat. In einer gerührten Lösung gelingt beispielsweise die Kristallisation von amorphen Kalziumcarbonat-Hohlkugeln, die sogar relativ monodispers sind (Abbildung 13).¹⁹

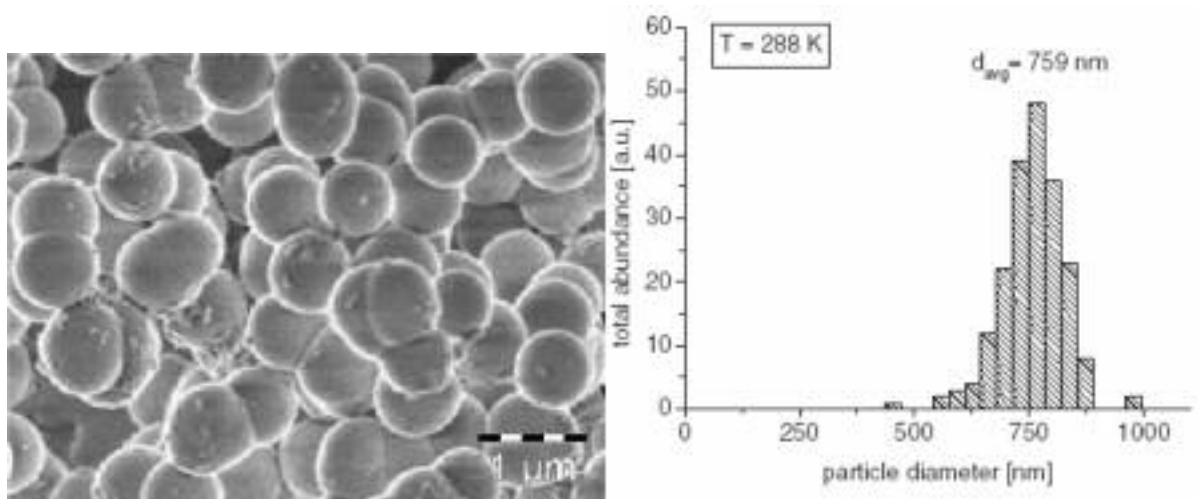


Abbildung 13 links: SEM-Aufnahme von amorphen Kalziumcarbonat-Hohlkugeln in Gegenwart von Polyacrylsäure, rechts: Partikelverteilung ¹⁸

Durch die Kristallisation aus einer übersättigten Kalziumhydrogencarbonatlösung auf einem aufgeschleuderten Chitinfilm in Gegenwart von gelöster Polyacrylsäure ist es möglich dünne Kalziumcarbonatfilme herzustellen. Es entstehen sehr dünne, sogar frei stehende Filme wie sie in Abbildung 14 dargestellt sind, während sich in Abwesenheit der Polyacrylsäure nur rhombohedrale Calcitkristalle bilden. ²⁰

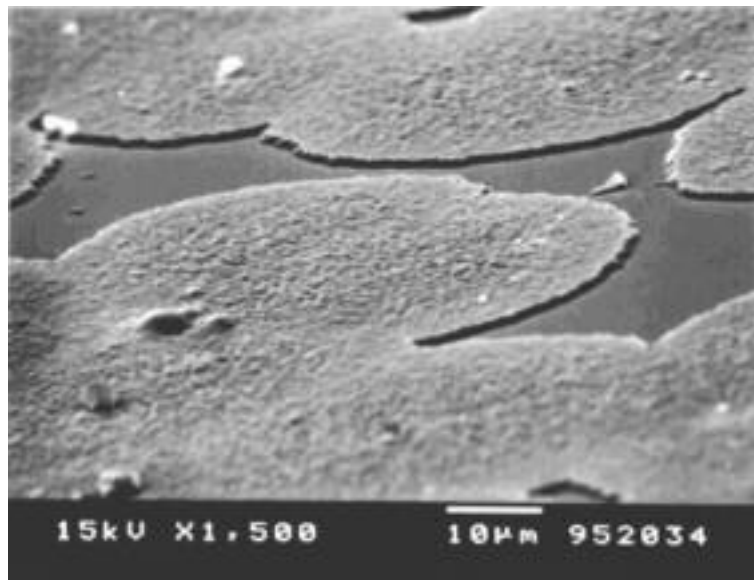


Abbildung 14 SEM-Aufnahme eines dünnen Kalziumcarbonatfilms auf einer Chitinoberfläche in Gegenwart von Polyacrylsäure ¹⁹

Durch Zusatz von Polyacrylsäure in die Subphase bei einem Kristallisationsexperiment nach Mann gelingt auch hier die Kristallisation von amorphem Kalziumcarbonat unter einer Stearinsäuremonoschicht. Bei der Charakterisierung des Kalziumcarbonats mittels Synchrotronstrahlung gelang der Nachweis, dass das Kalziumcarbonat hier mit Polyacrylsäureketten durchzogen ist, also ein Hybridmaterial bildet. Die Polyacrylsäure zeigt also auch hier einen Einfluss auf das Kristallisationsverhalten.

1.5.2 Hydrophil-hydrophile Blockcopolymere

Blockcopolymere werden ebenfalls zur Biomineralisation verwendet. Cölfen et al. synthetisierten hierzu Polymere, die einen gut wasserlöslichen Block wie beispielsweise Polyethylenglykol, sowie einem nukleationsförderndem Block, der gut mit Ca^{2+} -Ionen wechselwirken, kann. Es werden Blöcke mit polymeranalogen EDTA-Einheiten, Polyasparaginsäure oder auch Polyethylenimin und ähnliches verwendet. Diese Blockcopolymere beeinflussen die Kristallisation stark, indem sie die entstehenden Modifikationen beeinflussen, obwohl thermodynamisch nur Calcit entstehen dürfte. Es gelingt die Darstellung von Aragonit und Vaterit, wobei dieser sogar durch das Polymer über Jahre stabilisiert werden kann und keiner Umwandlung in Calcit unterliegt. Auch werden ungewöhnliche Kristallformen wie in Abbildung 15 generiert, die auf andere Weise nicht zugänglich sind.^{21, 22, 23}

Allgemeiner Teil

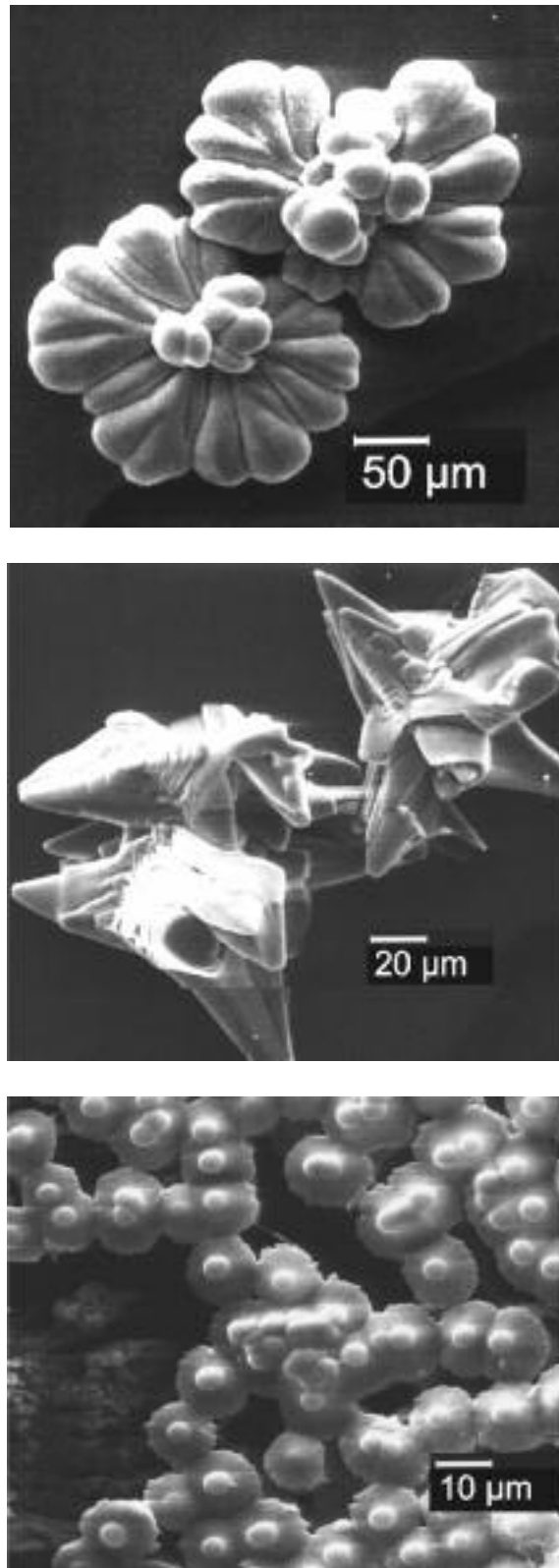


Abbildung 15 SEM-Aufnahmen von Kalziumcarbonatkristallen, die nach Kitano in Gegenwart von hydrophil-hydrophilen Blockcopolymeren entstehen^{21, 22}

1.6 Aufgabenstellung

Die Zielsetzung dieser Dissertation besteht in einer Verknüpfung der bekannten Methoden und Techniken, um eine lateral strukturierte Kristallisation unter einer Lipidmonoschicht zu erhalten. Hiermit soll die Natur imitiert werden, die nicht nur flächig sondern auch entlang vorgegebener Strukturen kristallisieren kann. Es ist also notwendig eine geordnete Mikrophasenseparation in einer Monoschicht zu erzielen. Diese Struktur soll dann zu einer lateral aufgelösten Kristallisation unter der Monoschicht mit Hilfe von Polyacrylsäure genutzt werden.

Das Bestreben liegt in der Synthese von amphiphilen Monomeren, die ein Mischverhalten mit anderen Amphiphilen aufweisen, bei denen eine anfängliche Mischbarkeit in der flüssiganalogen Phase vorliegt. Diese soll bei einer Kompression des Filmes verloren gehen, so dass eine Domänenbildung von möglichst kristallanalog gepackten reinen Bereichen des kokespreiteten Amphiphils entsteht, die in eine flüssiganaloge Phase des Monomers eingebettet sind. Die Untersuchung der Mischbarkeit und einer eventuellen Phasenseparation soll durch einfache Schub-Flächen-Diagramme sowie fluoreszenzmikroskopische Beobachtungen vor allem aber AFM-Messungen erfolgen. Eine weitere Anforderung an das kokespreitete Amphiphil ist der Einfluss auf das Nukleationsverhalten von Kalziumcarbonat. In Frage kommen vor allem Fettsäuren wie insbesondere Stearinsäure, die in der Literatur häufig untersucht wurde. Im Gegensatz hierzu sollen weder Monomer noch Polymer nukleationsfördernde Eigenschaften besitzen. Ist ein solches System gefunden, soll versucht werden, die durch Phasenseparation erzeugte Struktur des Monomer/Amphiphil-Systems mittels Polymerisation auf dem Trog zu stabilisieren. Alternativ soll versucht werden, die Polymerisierbarkeit und Nukleationsförderung in einem Molekül zu vereinen, um die Phasenseparation des Monomeren in kristalline

Allgemeiner Teil

und flüssige Phase auf die Kristallisation zu übertragen. Im letzten Schritt sollte durch spezifische Nukleationsbildung von CaCO_3 -Keimen unter den separierten kristallanalogen Bereichen die Struktur der Phasenseparation mittels Kristallisation auf dem Trog abgebildet werden. Dies soll durch den Zusatz von Polyacrylsäure in der Subphase unterstützt werden. Die entstehenden Kristalle sollen dann charakterisiert werden. Diese Zielsetzung ist in Abbildung 16 schematisch zusammengefasst und dargestellt.

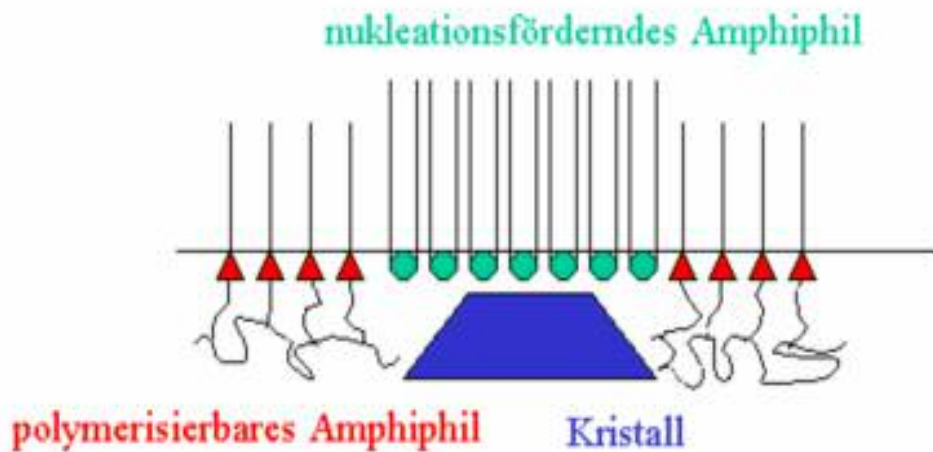


Abbildung 16 Schematische Zusammenfassung der Aufgabenstellung

Allgemeiner Teil

2 Allgemeiner Teil

Um eine lateral aufgelöste Kristallisation unter einer phasenseparierten Monoschicht zu ermöglichen, soll zunächst eine Verbindung synthetisiert werden, die gleichzeitig kristallisationshemmend und polymerisierbar ist. Hierbei fiel die Wahl auf ein amphiphiles Monomer (Abbildung 19), da die Kopfgruppe keine spezifischen Wechselwirkungen mit Kalzium- und Carbonationen aufweisen sollte. Hieraus folgt die Erwartung, dass dieses Monomer keine epitaktischen Effekte bei der Kristallisation zeigt. Die Methacryleinheit sollte mittels UV-Strahlung eine photochemische radikalische Polymerisation ermöglichen.

2.1 Synthese eines amphiphilen Monoalkylmonomers

Auf der in Abbildung 17 gezeigten Syntheseroute wurde ein polymersierbares Monoalkyl-Amphiphil dargestellt. Mittels klassischer radikalischer Polymerisation ist auch das Polymer zugänglich. Man erhält sowohl für das Monomer als auch für das Polymer einen farblosen Feststoff.

Allgemeiner Teil

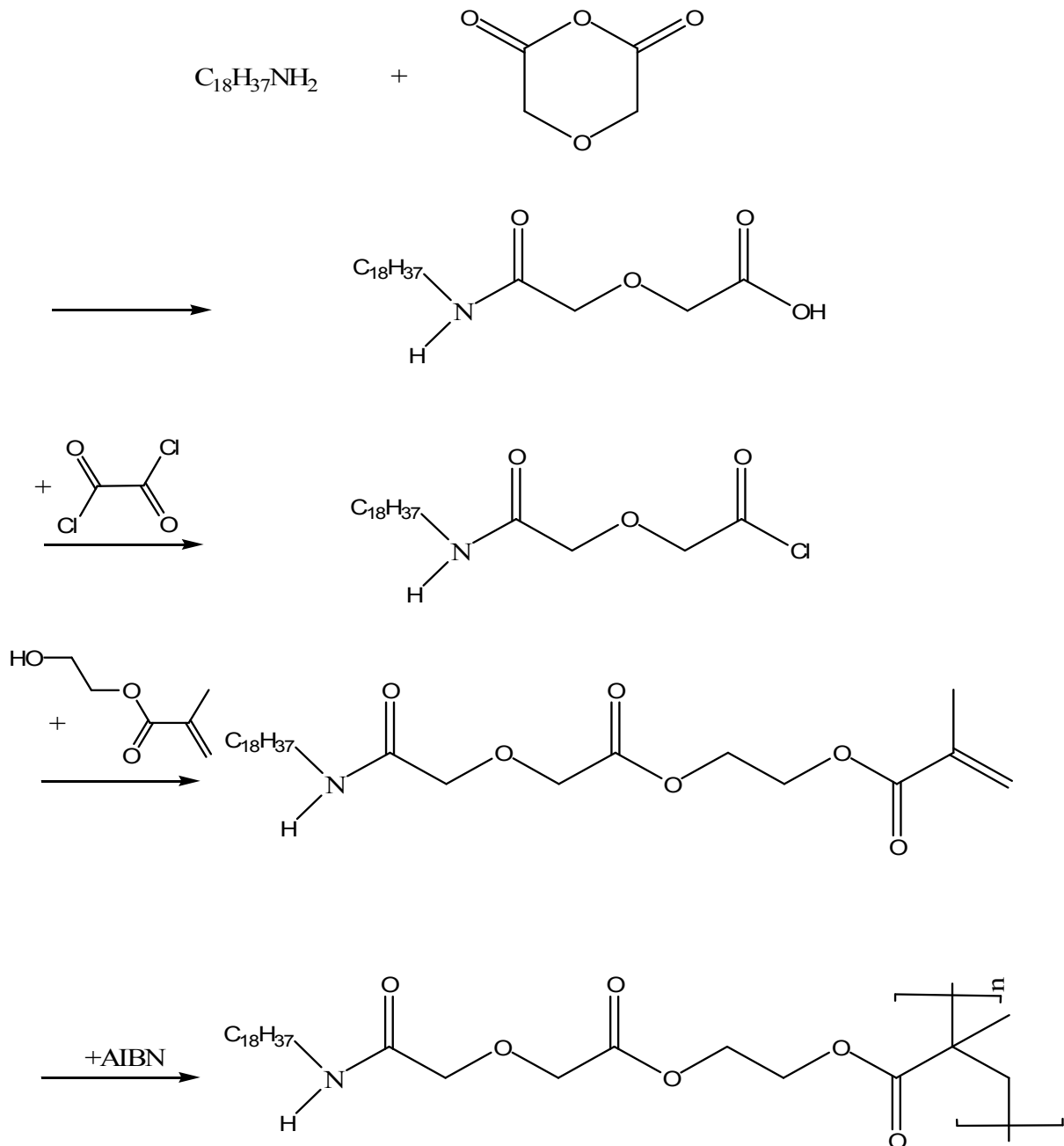


Abbildung 17 Schema der Darstellung eines Monoalkylmonomers und entsprechendem Polymer

2.2 Charakterisierung des amphiphilen Monoalkylmonomers

Das dargestellte amphiphile Monomer soll mit Hilfe eines Schub-Flächen-Diagramms charakterisiert werden (Abbildung 18). Man erkennt, dass dieses Monomer lediglich eine flüssig-analoge Phase ausbildet, bevor es bei 32,5 mN/m kollabiert. Auf Grund des voluminösen Spacers in der Subphase ist die Ausbildung einer kristall-analogen

Phase nicht möglich. Da man aber davon ausgeht, dass zu einer Phasenseparation mit einem zweiten Amphiphil ein Koexistenzplateaus, und damit die Ausbildung einer festanalogen Phase, von Vorteil ist, da hier die Ausbildung von festanalogen Domänen langsamer und somit kontrollierter im Verlauf des Plateaus von statten geht, soll noch ein weiteres Monomer mit diesen Eigenschaften dargestellt werden. Hierzu wird eine zweite Alkylkette in den hydrophoben Molekülteil eingeführt.

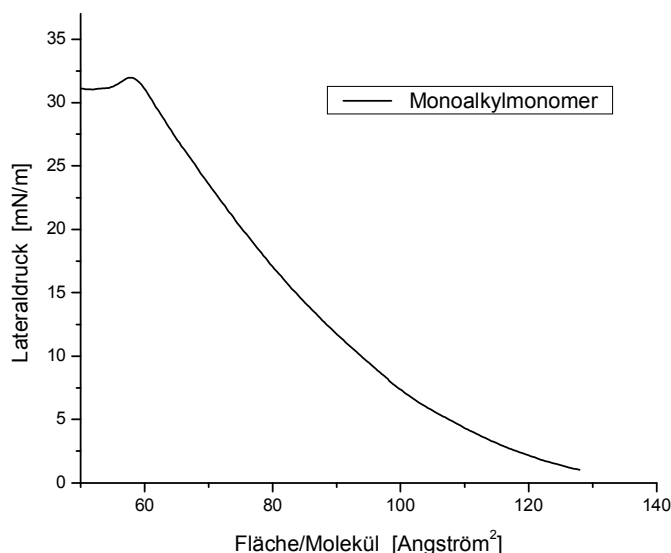


Abbildung 18 Schub-Flächen-Diagramme des Monoalkylmonomer bei 20°C, Schubgeschwindigkeit 20 cm² pro Minute

2.3 Monomer- und Polymersynthese von M1 und P1

Die Synthese des Dialkylmonomeren erfolgt nach dem unten dargestellten Reaktionsschema (Abbildung 19). Zur Darstellung von Monomer **M1** setzt man Dioctadecylamin mit Glycolsäureanhydrid um. Die entstehende Carbonsäure wird im nächsten Reaktionsschritt mit Oxalylchlorid zum reaktiven Carbonsäurechlorid umgesetzt und anschließend mit Hydroxyethylmethacrylat verestert. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung erhält man auf diesem Weg Monomer **M1**

Allgemeiner Teil

als viskoses, farbloses Öl, welches als Methylenchloridlösung im Kühlschrank gut lagerbar ist. Die Darstellung des Polymers **P1** erfolgt durch klassische radikalische Polymerisation mit AIBN als Initiator in Lösung. Man erhält ein farbloses Polymer.

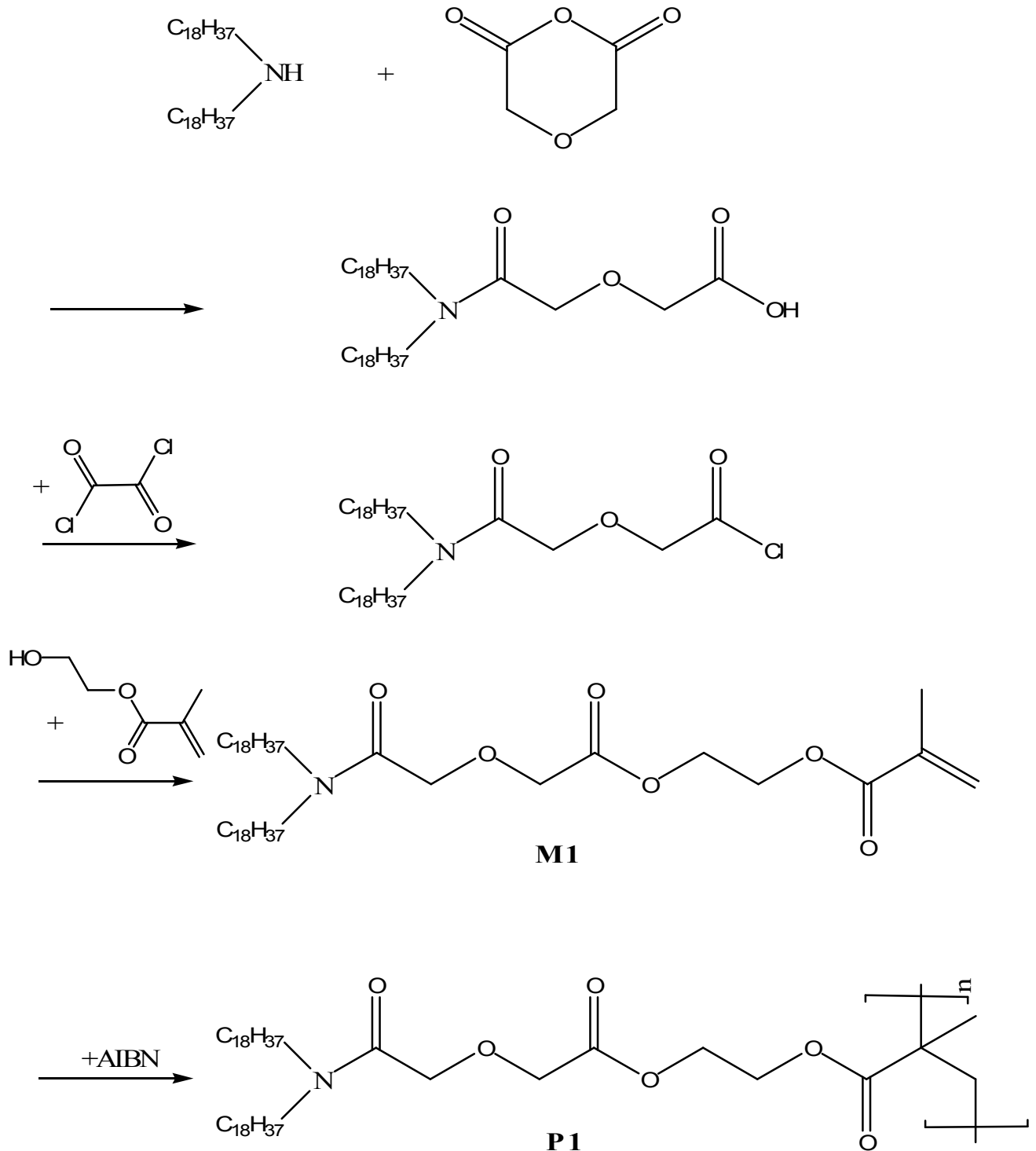


Abbildung 19 Schema der Darstellung von Monomer **M1** und entsprechendem Polymer **P1**

2.4 Charakterisierung von Monomer M1 und Polymer P1

2.4.1 Schub-Flächen-Diagramme von Monomer M1

Isothermen von Monomer **M1** wurde temperaturabhängig auf Reinstwasser gemessen. Abbildung 20 zeigt diese Schub-Flächen-Diagramme.

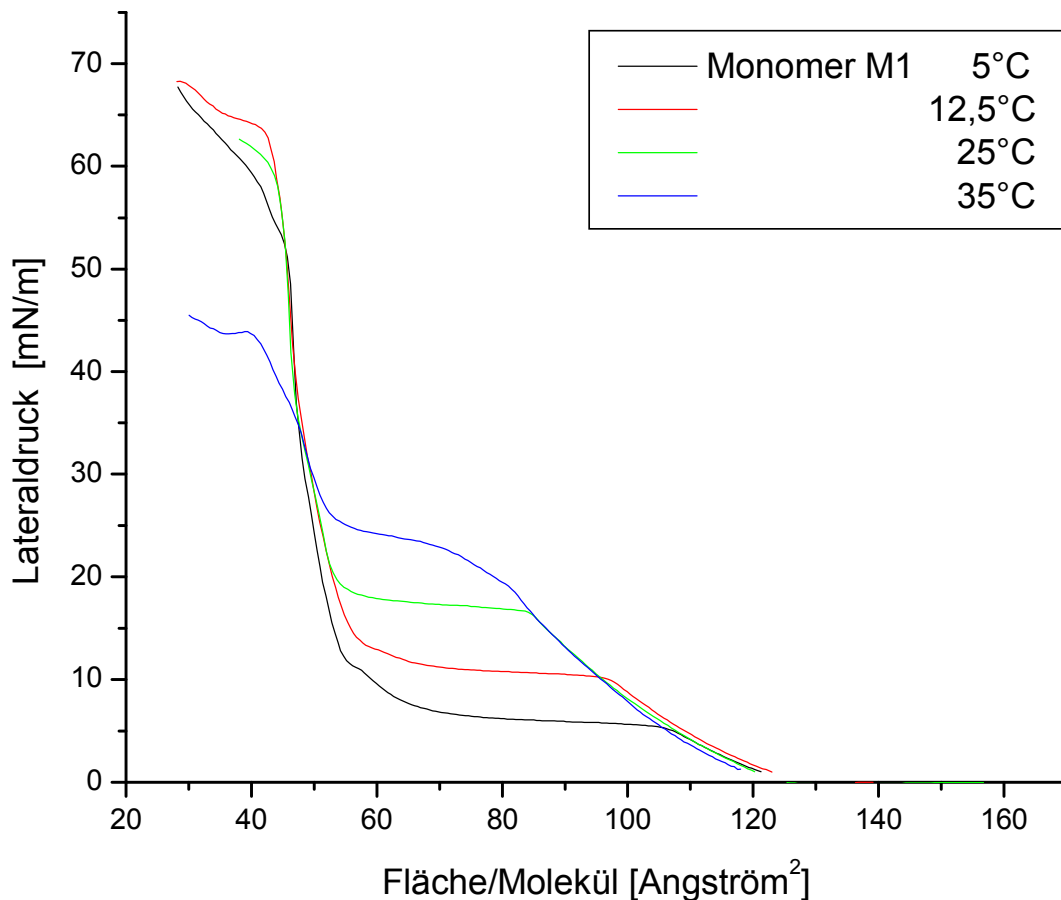


Abbildung 20 Schub-Flächen-Diagramme von Monomer **M1** bei verschiedenen Temperaturen, Schubgeschwindigkeit 20 cm² pro Minute

Die Schub-Flächen-Diagramme von Monomer **M1** weisen ab etwa 120 Å² pro Molekül eine flüssiganaloge Phase auf. Ab einer bestimmten Flächenbelegung von je nach Temperatur 75-110 Å² erkennt man die Phasenumwandlung in den

Allgemeiner Teil

flüssig/festanalogen Koexistenzbereich. Hier entstehen kleine festanaloge Domänen in einer flüssiganalogen Umgebung. Diese Domänen wachsen mit abnehmender zur Verfügung stehender Fläche bis die flüssiganalogen Bereiche verschwunden sind und eine rein kristallanaloge Packung vorliegt, die sich durch starken Druckanstieg bei kleiner Flächenabnahme auszeichnet. Diese Phasenumwandlung findet bei etwa 60 \AA^2 statt. Der minimale Flächenbedarf ist relativ temperaturunabhängig und liegt bei $\sim 49 \text{ \AA}^2$. Dies ist geringfügig größer als die für eine Dialkylverbindung erwarteten 40 \AA^2 . Der erhöhte Flächenbedarf resultiert aus der kopfgruppenbestimmten Packung des Amphiphils und erklärt sich aus dem Raumbedarf des Spacers in der Subphase (Abbildung 21). Dieser ist größer als die dichteste Packung zweier Dialkylketten miteinander, so dass sie einen erhöhten Tiltwinkel zur Kristallisation einnehmen müssen, woraus eine vergrößerte Kollapsfläche folgt. Die Ausbildung von festanalogen Domänen im Koexistenzbereich geht mit einem Abtauchen der mäßig hydrophilen Spacergruppe in die Subphase einher, woraus sich der geringe Druckanstieg im Verlauf des Plateaus erklärt. Die deutliche Abnahme des minimalen Flächenbedarfs bei 5°C auf 45 \AA^2 erklärt sich aus der geringeren thermischen Beweglichkeit der Moleküle, was zu einem geringeren Platzbedarf führt. Weiter beobachtet man, dass mit erhöhter Temperatur das fest/flüssiganaloge Plateau erst bei größerem Lateraldruck erreicht wird. Dies ist analog zum dreidimensionalen Verhalten von Flüssigkeiten zu verstehen. Auch hier muss für eine erhöhte Temperatur ein größerer Druck aufgebracht werden, um die Flüssigkeit zum Übergang in die feste Phase zu zwingen.

Allgemeiner Teil

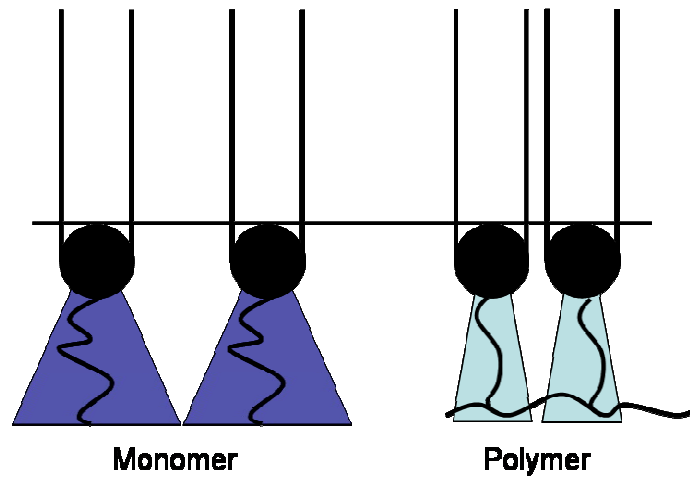


Abbildung 21 Modell des Raumbedarfs der voluminösen Spacergruppe

2.4.2 Schub-Flächen-Diagramme von Polymer P1

Das Schub-Flächen-Diagramm von in Lösung dargestelltem Polymer **P1** (Abbildung 22) zeigt eine starke Temperaturabhängigkeit. Die Ausbildung einer flüssiganalogen Phase ist hier erst bei 35°C zu erkennen. Dieser Effekt sollte durch das Polymerrückgrat bestimmt sein. Durch relativ starre Konformation dürfte bei niedriger Temperatur die Beweglichkeit stark eingeschränkt sein, so dass sich keine stabile flüssiganaloge Phase ausbildet. Bei Temperaturerhöhung wird die Beweglichkeit der Polymerkette erhöht und man kann das Auftreten von weiteren Phasenübergängen beobachten. Der Kollapsunkt von ungefähr 50 Å² ist mit dem des Monomers identisch.

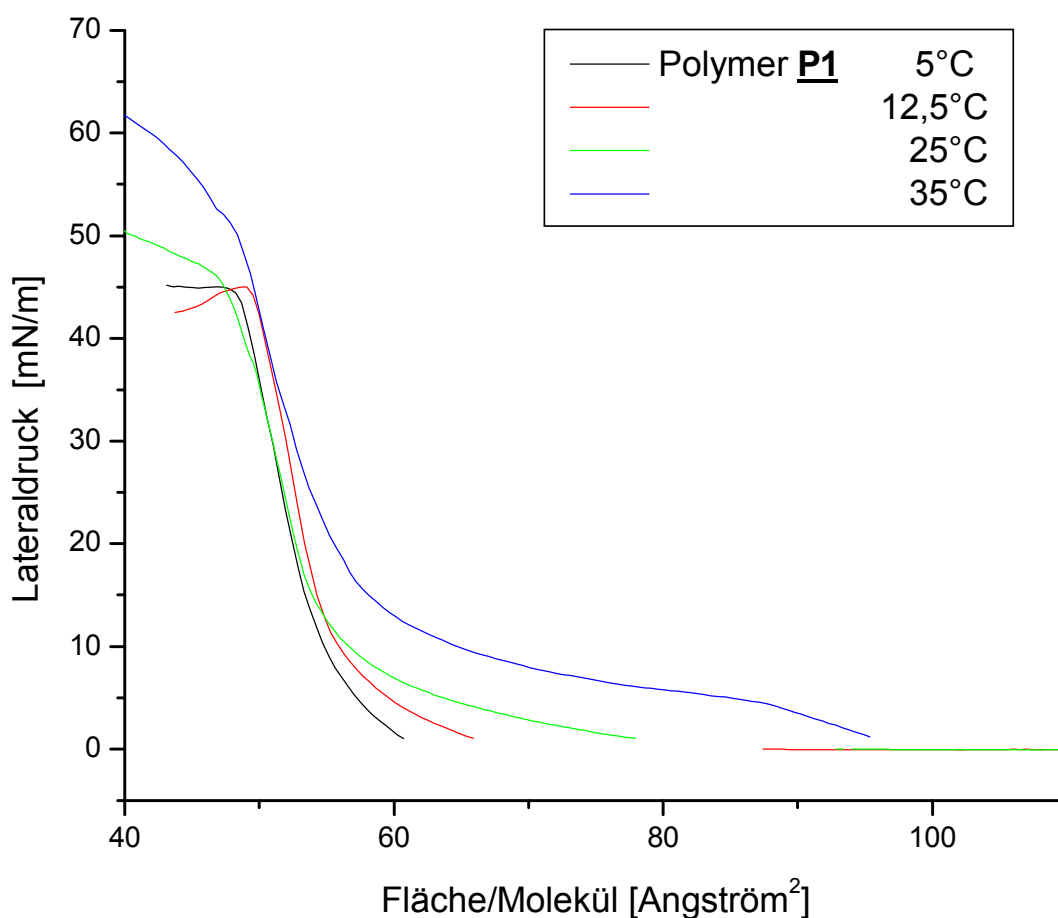


Abbildung 22 Schub-Flächen-Diagramme von in Lösung dargestelltem Polymer P1 bei verschiedenen Temperaturen, Schubgeschwindigkeit 20 cm² pro Minute

2.4.3 Fluoreszenzaufnahmen von Monomer M1

Das Phasenverhalten von **M1**, welches einen flüssig/festen Koexistenzbereich aufweist, soll mit Hilfe fluoreszenzmikroskopischer Aufnahmen untersucht werden. Hierzu wird die Verbindung mit etwa 2mol% eines amphiphilen Rhodaminderivats (Abbildung 23) als Fluoreszenzmarker kogespreitet. Der Rhodaminmarker absorbiert im Bereich von grünem Licht (594,5 nm) und emittiert im orangenen Bereich des Spektrums (557,5 nm) wie man anhand des Spektrums in Abbildung 24 erkennt.

Allgemeiner Teil

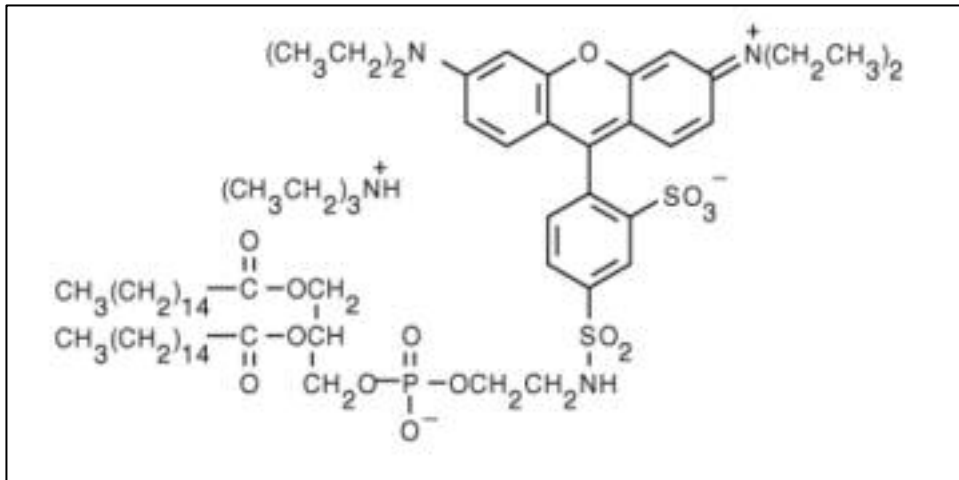


Abbildung 23 Strukturformel des amphiphilen Rhodaminmarkers

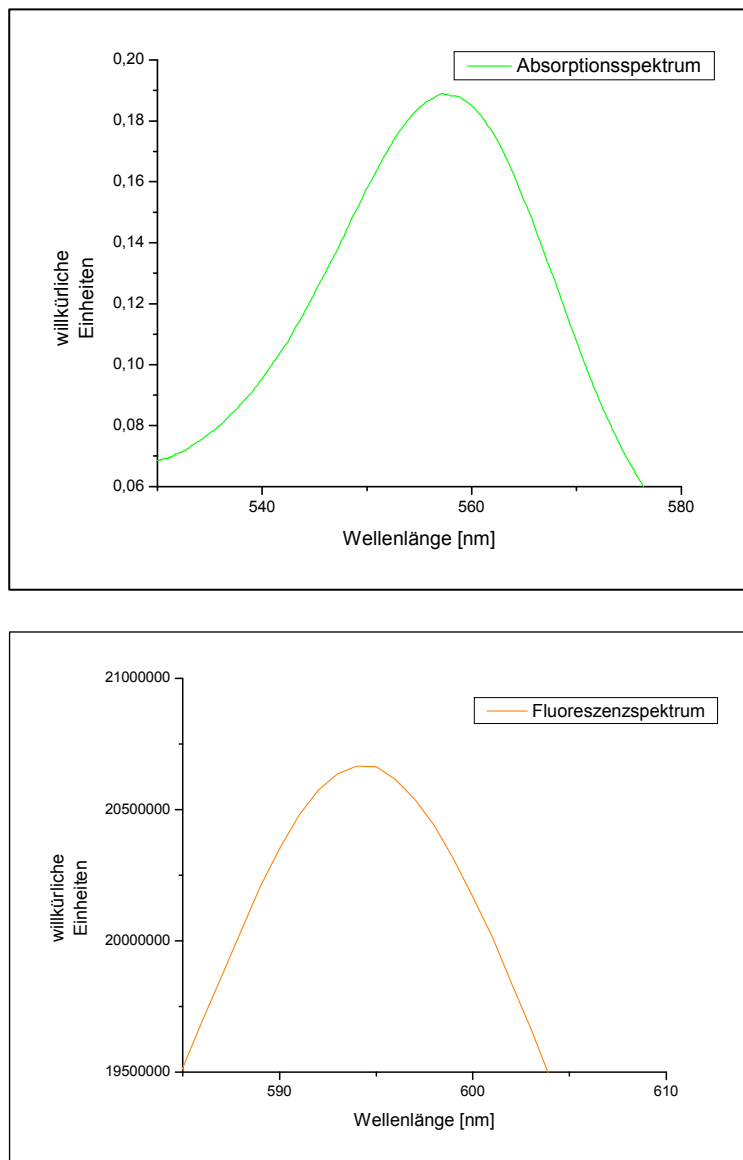


Abbildung 24 Absorptions- (oben) und Fluoreszenzspektrum (unten) des Rhodaminmarkers

Allgemeiner Teil

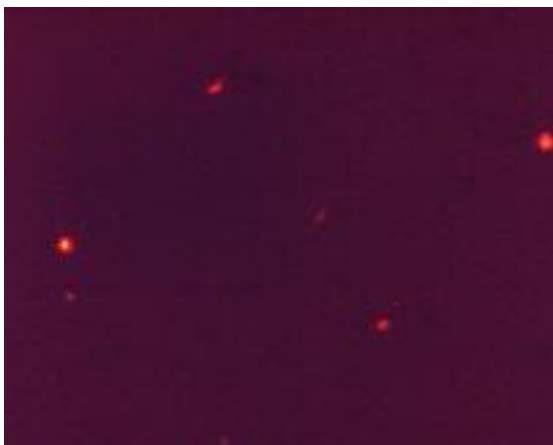
Die Bildserie in Abbildung 25 zeigt Fluoreszenzaufnahmen von Monomer **M1** mit dem Rhodaminmarker in einem Lateraldruckbereich von 0-45 mN/m.



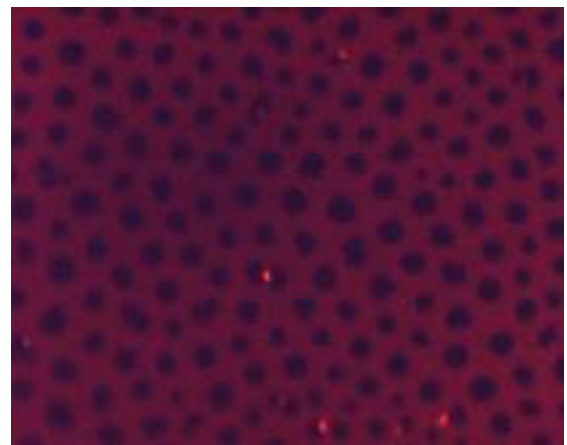
$\pi = 0 \text{ mN/m}$



$\pi = 5 \text{ mN/m}$

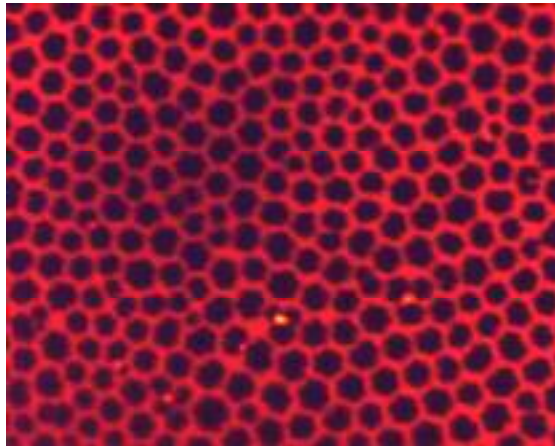


$\pi = 10 \text{ mN/m}$

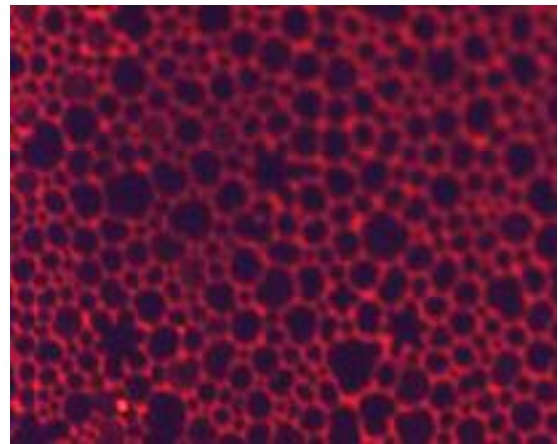


$\pi = 15 \text{ mN/m}$

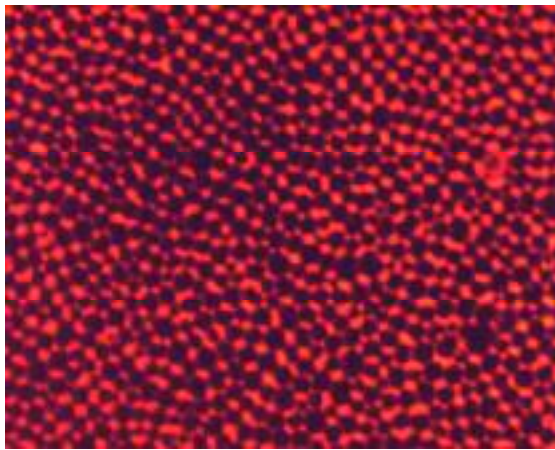
Allgemeiner Teil



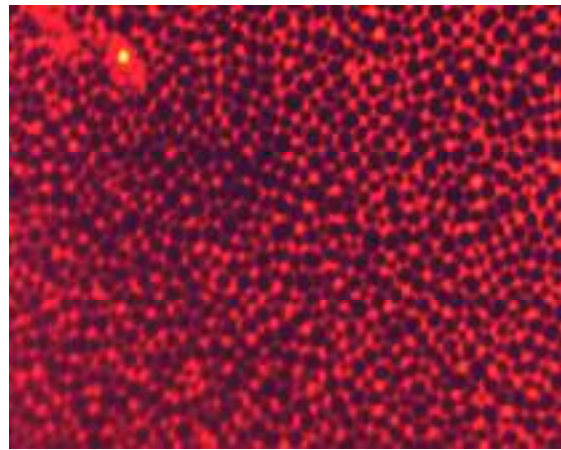
$\pi = 20 \text{ mN/m}$



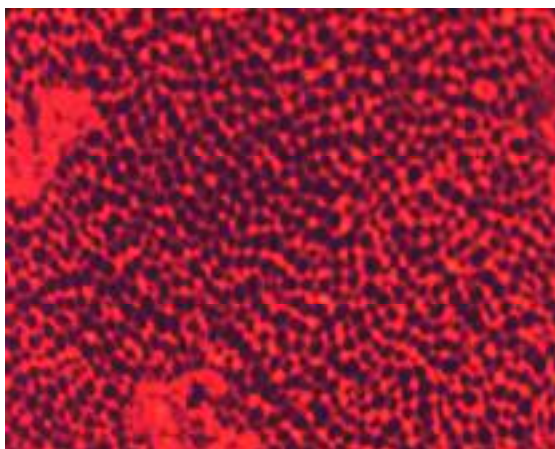
$\pi = 25 \text{ mN/m}$



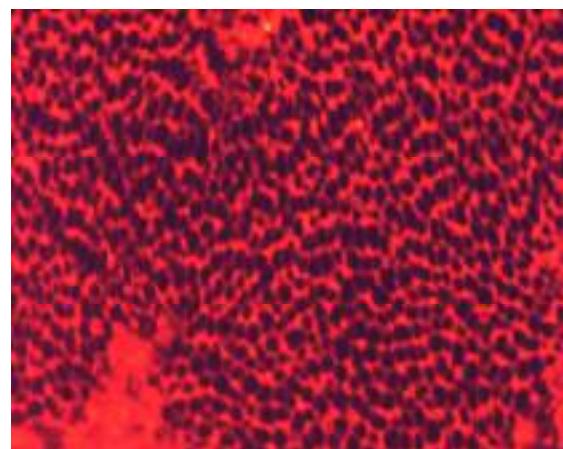
$\pi = 30 \text{ mN/m}$



$\pi = 35 \text{ mN/m}$



$\pi = 40 \text{ mN/m}$



$\pi = 45 \text{ mN/m}$

Abbildung 25 Fluoreszenzaufnahmen vom Monomer M1 bei verschiedenen Lateraldrücken

Allgemeiner Teil

Man erkennt im Bereich zwischen 0 und 10 mN/m eine gleichmäßige, aber geringe Helligkeit auf der gesamten Oberfläche. Die wenigen sehr hellen Punkte sind auf kleine Aggregate des Fluoreszenzmarkers zurückzuführen, beeinflussen das Experiment aber weiter nicht. Die Abwesenheit anderer Intensitätsunterschiede zeigt, dass der Fluoreszenzmarker gut in der Verbindung gelöst ist, sowie die Abwesenheit von kristallanalog gepackten Domänen. Die Monoschicht liegt für ~ 0 mN/m vollständig gasanalog, für 5 und 10 mN/m flüssiganalog vor. Die Aufnahme bei 15 mN/m bildet die flüssig/festanaloge Phasenumwandlung ab. Dies erkennt man daran, daß nun dunkle Domänen, die die kristallanalog gepackten Bereiche darstellen, in einer hellen, flüssiganalogen Matrix vorliegen. Der Fluoreszenzmarker ist ausschließlich im flüssiganalogen Bereich gelöst, da er durch seine sehr raumerfüllende hydrophile Kopfgruppe, die die Rhodamineinheit enthält, nicht in die dicht packenden kristallanalogen Bereiche eingebaut wird und diese dunkel erscheinen. Die kristallanalogen Domänen sind relativ regelmäßig auf der Oberfläche verteilt und besitzen auch relativ identische Größen. Die Abweichungen entstehen durch praktische Probleme bei der Versuchsdurchführung. Durch die nicht vollständig erschütterungsfreie Lagerung des Trogs und insbesondere durch die von der Lüftung erzeugte Luftströmung im Raum ist die Monoschicht nicht in Ruhe, sondern stark bewegt. Diese Mobilität der Schicht verhindert ein gleichmäßiges Wachstum der Domänen, sowie eine vollkommen regelmäßige Verteilung, was unter optimalen Versuchsbedingungen zu erwarten wäre. Bei 20 mN/m erkennt man, dass die Domänen regelmäßig verteilt und gewachsen sind. Die flüssiganaloge Matrix ist kleiner geworden, erscheint aber heller, da mehr Fluoreszenzmarkermoleküle in weniger flüssiger Matrix gelöst sind. Man erkennt deutlich, dass die kristallanalogen Bereiche als Hexagons vorliegen, was bei 15 mN/m nur zu erahnen ist. Wird der Druck weiter erhöht, so sieht man bei 25 mN/m, dass die einzelnen, kristallinen

Allgemeiner Teil

Domänen zu großen zusammenwachsen. Es sind nur noch sehr geringe Anteile an flüssigen Bereichen vorhanden. Die Monoschicht geht in die festanaloge Phase über. Bei 30 und 35 mN/m erkennt man, dass der Fluoreszenzmarker regelmäßiger in der Monoschicht verteilt wird. Die dunklen und hellen Bereiche haben kleinere räumliche Ausmaße angenommen. Eine mögliche Erklärung ist, dass die hellen Bereiche kristallanalog gepackt sind, jedoch durch den Marker Defekte in der Packungsstruktur entstehen, während die dunklen Bereiche eine perfekte Packung aufweisen. Bei Übergang zu noch höherem Lateraldruck ist zu beobachten, dass der Fluoreszenzmarker sich zunehmend im kompletten Bereich der Monoschicht löst und bereits erste sehr große Bereiche intensiver Helligkeit entstehen. Möglich wäre, dass der Fluoreszenzmarker durch den hohen Druck nun regelmäßig von Molekülen der Dialkylverbindung umgeben wird, da diese einen geringeren Platzbedarf in der Subphase besitzen.

In Abbildung 26 ist das Schub-Flächen-Diagramm von **M1** mit dazugehörigen Fluoreszenzaufnahmen dargestellt. Man erkennt, dass bis etwa 12 mN/m die Monoschicht vollständig im gas- bzw. flüssiganalogen Zustand vorliegt. Mit Erreichen des Plateaus bei knapp über 12 mN/m erkennt man die Bildung von kristallanalogen Domänen, die bei weiterer Kompression der Fläche wachsen. Durch dieses Wachsen äußert sich die Flächenabnahme nicht in einer Zunahme des Drucks, sondern nur in einer Abnahme der flüssiganalogen Bereiche. Am Ende des Plateaus liegt die Schicht fast vollständig kristallanalog gepackt vor und die Flächenabnahme kann durch die Umwandlung von flüssiganalogen in kristallanaloge Packung nicht mehr ausreichend kompensiert werden, so dass ein deutlicher Druckanstieg zu bemerken ist. Ab 30 mN/m liegt die Monoschicht nun vollständig kristallanalog gepackt vor und der Druck nimmt bereits mit geringer Flächenabnahme stark zu.

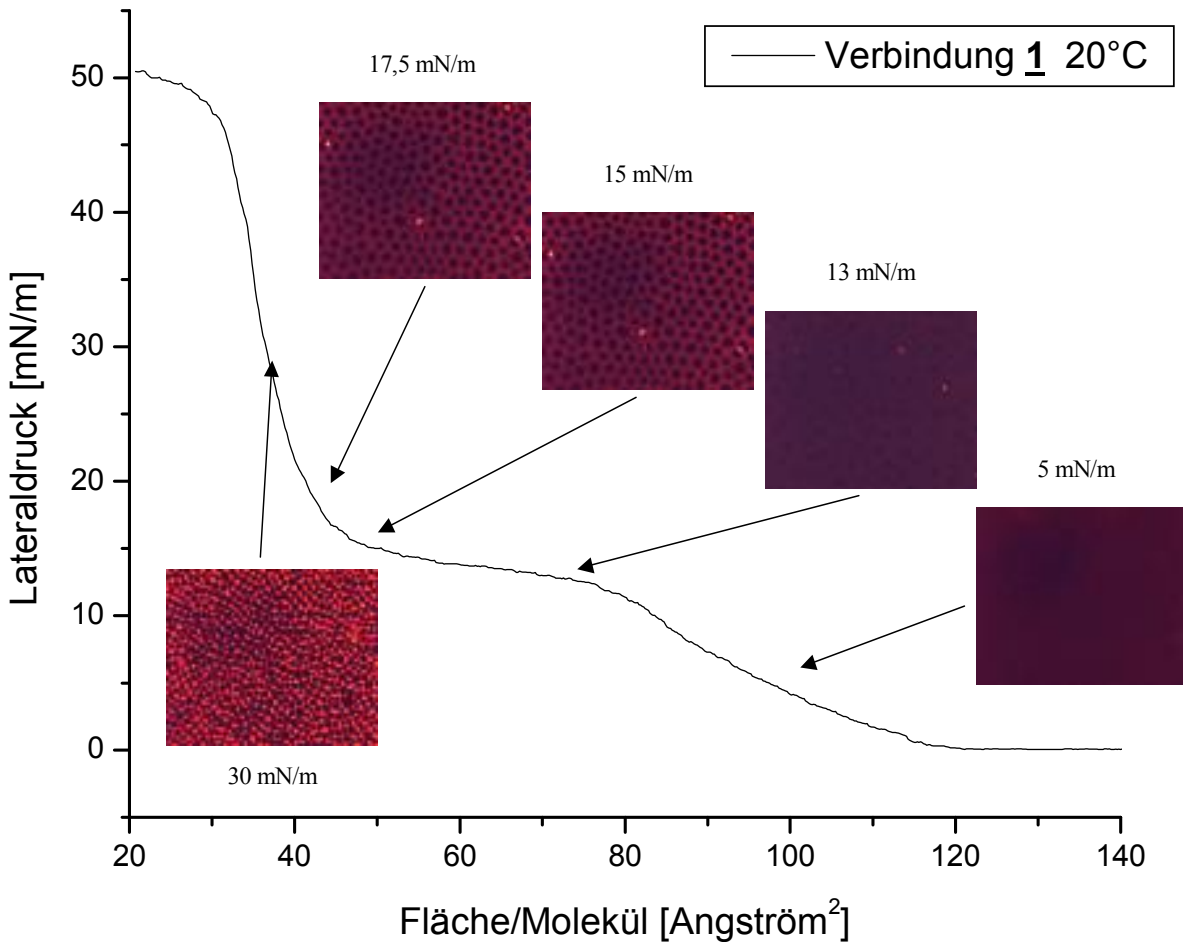


Abbildung 26 Schub-Flächen-Diagramm von Monomer M1 mit dazugehörigen Fluoreszenzaufnahmen

2.4.4 AFM-Aufnahmen von Monomer M1

Untersucht man nach einem LB-Übertrag das Höhenprofil der Monoschicht von Monomer **M1**, erkennt man dieselbe Phasenseparation in feste und flüssige Bereiche des Amphiphils wie in der Fluoreszenzmikroskopie. Erneut erkennt man die Ausbildung von hexagonalen Domänen bei einem Lateraldruck von 20 mN/m (Abbildung 27). Ein Linescan zeigt, dass diese kristallanalogen Domänen etwa 0,6

nm höher sind als die flüssiganalogen Bereiche, was leicht durch das Aufrichten der Alkylketten des Schwanzes zu verstehen ist.

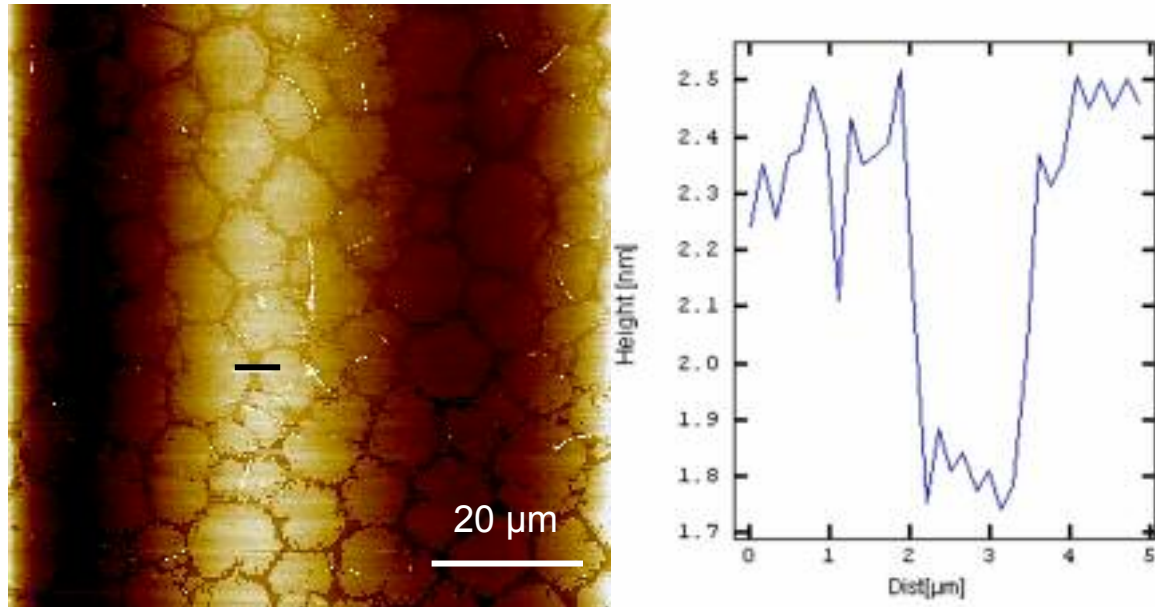


Abbildung 27 AFM-Aufnahme von gespreitetem M1 nach Übertrag auf Mica bei 20 mN/m auf Wasser

2.4.5 Photochemische Polymerisation von M1 in einer Monoschicht

Für das Ziel dieser Arbeit, eine Kristallisationstemplat darzustellen, soll die Methacryleinheit durch Bestrahlung in der Monoschicht polymerisiert werden. Dies soll die Fluidität des Monofilms drastisch herabsetzen. Eine Polymerisation mit Hilfe von wasserlöslichen oder amphiphilen AIBN-Derrivaten schlug leider fehl, so dass die Vernetzung mit Hilfe von energiereicher UV-Strahlung durchgeführt werden soll. Hierfür wird die Monoschicht auf einen beliebigen Druck komprimiert und anschließend für circa 20 Minuten bestrahlt. Der Nachweis der Polymerisation erfolgt auf Grund der geringen Substanzmenge durch Vergleich der Isothermen mit in

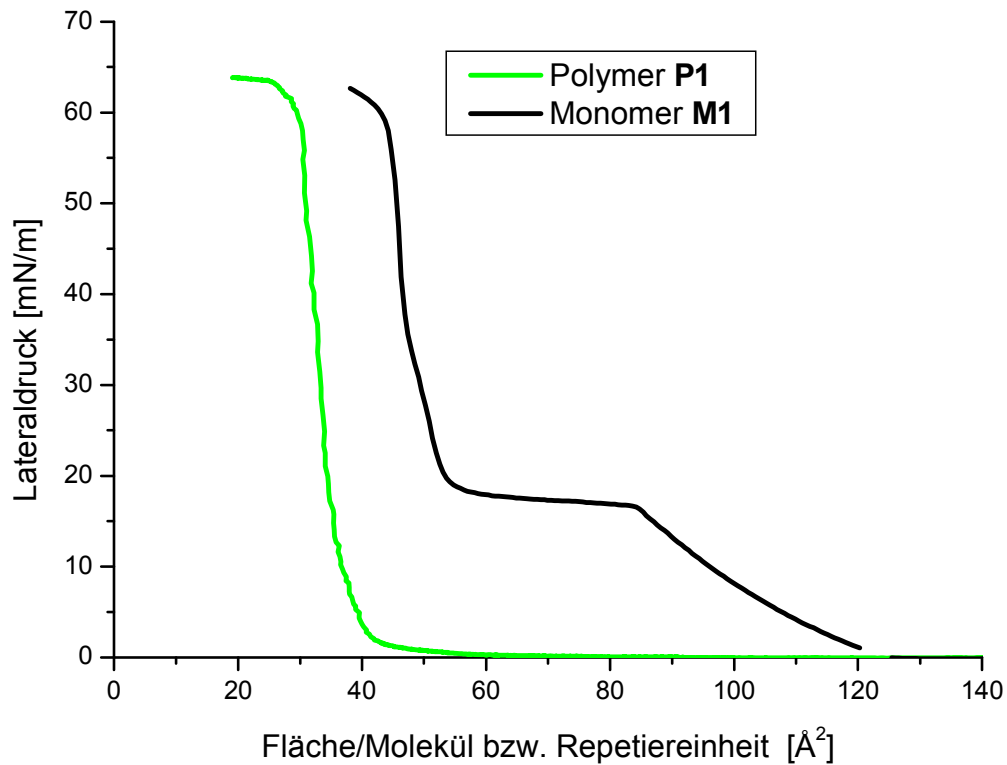


Abbildung 28 ist eine solche Isotherme dargestellt. Man erkennt dass nach der Bestrahlung die Koexistenzphase vollständig verloren geht, was bereits für das in Lösung dargestellte Polymer gefunden wurde. Der Kollapsunkt liegt mit 29 Angström und 69 mN/m bei einer niedrigeren Fläche und höherem Lateraldruck als bei dem Referenzpolymer. Dies ist jedoch auf Grund der größeren Ordnung des zuvor als Monomer gespreiteten Films leicht zu verstehen, da hier keine Einflüsse des Polymerrückgrats wie Loops oder ähnliches zu beobachten sind.

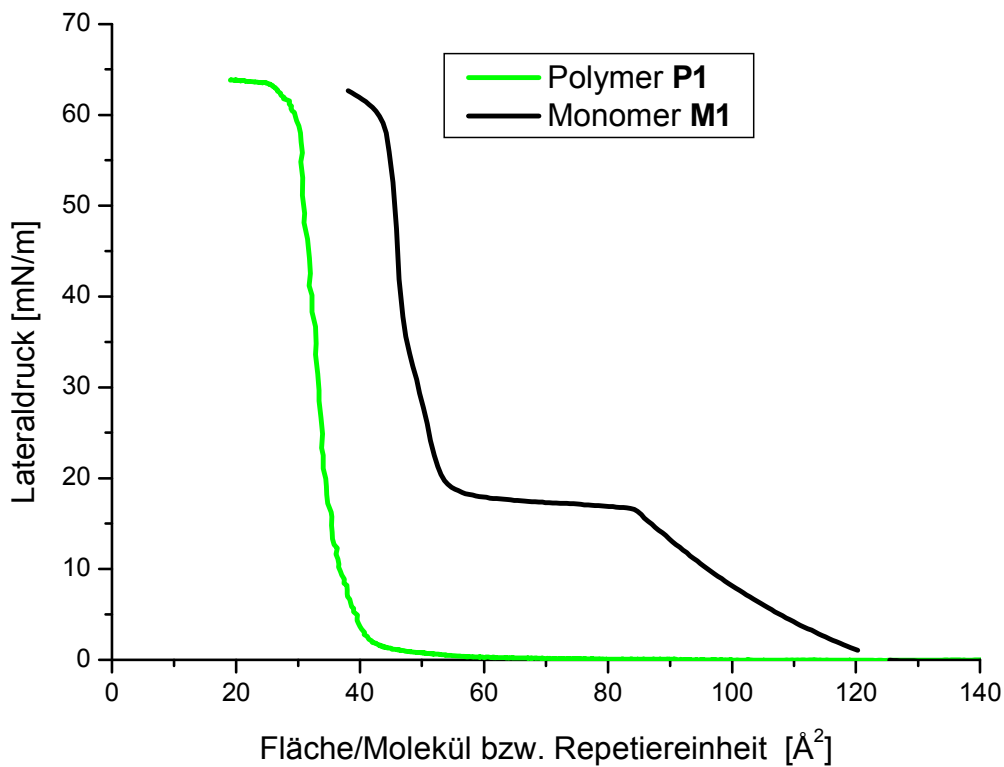


Abbildung 28 Schub-Flächen-Diagramm von M1 vor und nach UV-Bestrahlung bei 20°C, Schubgeschwindigkeit 20 cm² pro Minute

2.4.6 Vergleich der Isothermen der verschieden dargestellten Polymere P1

Vergleicht man die Isothermen des durch UV-Bestrahlung bzw. durch radikalische Polymerisation in Lösung dargestellten Polymeren, erkennt man einen kinetischen Effekt (Abbildung 29). Die Isotherme des zunächst polymerisierten und dann gespreiteten **P1** besitzt einen größeren minimalen Flächenbedarf von etwa 50 Angström im Vergleich zu etwa 35 Angström des durch Bestrahlung erhaltenen Polymers. Diese große Fläche verringert sich jedoch bei genügend langsamem Komprimieren der Monoschicht bis sie mit der des UV-Polymerisats identisch wird. Auch der niedrigere Kollapsdruck des Lösungspolymerisats gleicht sich dem anderen

Allgemeiner Teil

bei genügend langsamem Komprimieren an. Dieser Effekt ist darauf zurückzuführen, dass die als Polymer gespreitete Verbindung lange braucht, um die Platz sparendste Form einzunehmen. Dieser Vorgang ist auf Grund der hohen Viskosität des Polymerrückgrats extrem langsam. Im Gegensatz hierzu kann das durch Bestrahlung dargestellte Polymer diese Platz sparende Formation bereits als Monomer einnehmen (schneller Vorgang) und liegt damit bereits vor der Polymerisation räumlich günstig vor. Diese Anordnung wird nun bei der Bestrahlung lediglich fixiert, so dass das Polymer bereits räumlich vororientiert ist vor der Komprimierung.

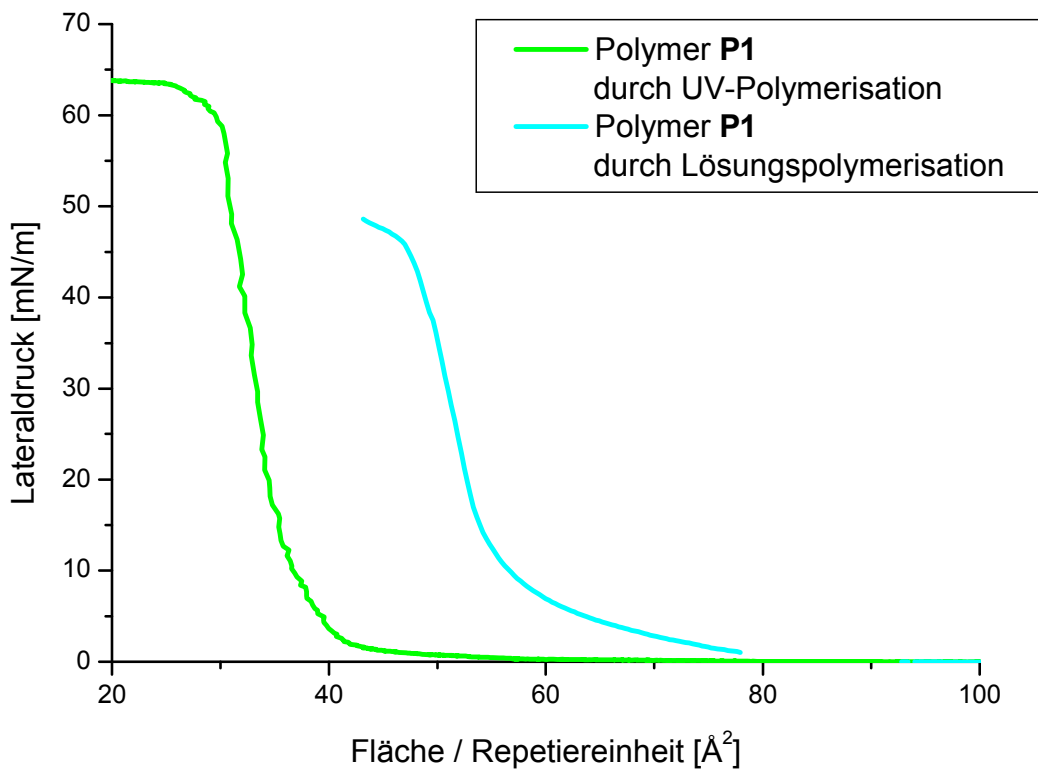


Abbildung 29 Schub-Flächen-Diagramm von Polymer P1 dargestellt durch radikalische Lösungspolymerisation und UV-Polymerisation in Monoschicht bei 20°C, Schubgeschwindigkeit 20 cm²/Minute

2.4.7 Mischsystem Monomer M1 / Stearinsäure auf Reinstwasser

In diesem Abschnitt soll nun das Mischsystem von Monomer M1 mit Stearinsäure bei verschiedenen Zusammensetzungen auf Reinstwasser untersucht werden. Die Stearinsäure als zweite Komponente wurde gewählt, da sie einen literaturbekannten starken epitaktischen Einfluss auf die Kalkkristallisation besitzt. Außerdem sollte eine Phasenseparation dieser Monoalkylverbindung mit Monomer **M1**, welches zwei Alkylketten besitzt, möglich sein.

2.4.7.1 Schub-Flächen-Diagramme

Hierzu werden zunächst für verschiedene Zusammensetzungen die Isothermen bei 20°C gemessen (Abbildung 30). Man erkennt, dass das Koexistenzplateau mit zunehmendem Stearinsäuregehalt immer weiter abnimmt, wie es zu erwarten ist. Auch nimmt die Kollapsfläche immer weiter ab, da der Anteil der Monoalkylamphiphile zunimmt. Weiter beobachtet man, dass die Mischungen bei einem erhöhten Kollapsdruck zusammenbrechen, was ein Indiz dafür ist, dass sich gemischte kristallanaloge Domänen ausbilden. Um die Phasenseparation detaillierter zu untersuchen soll die Abhängigkeit des Platzbedarfs vom Molenbruch untersucht werden sowie besonders AFM-Aufnahmen durchgeführt werden.

Allgemeiner Teil

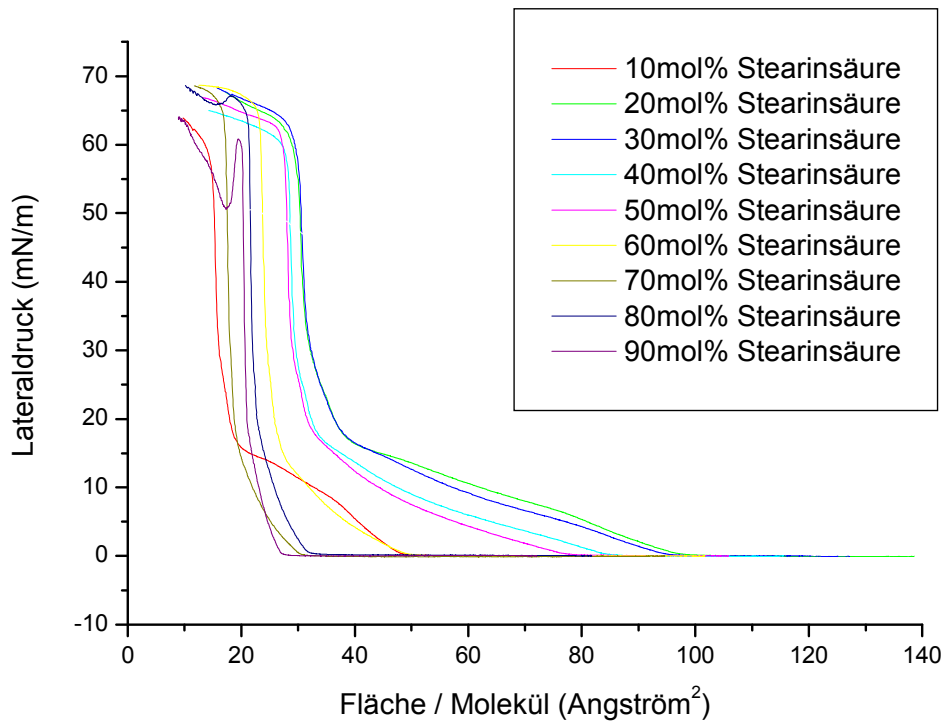
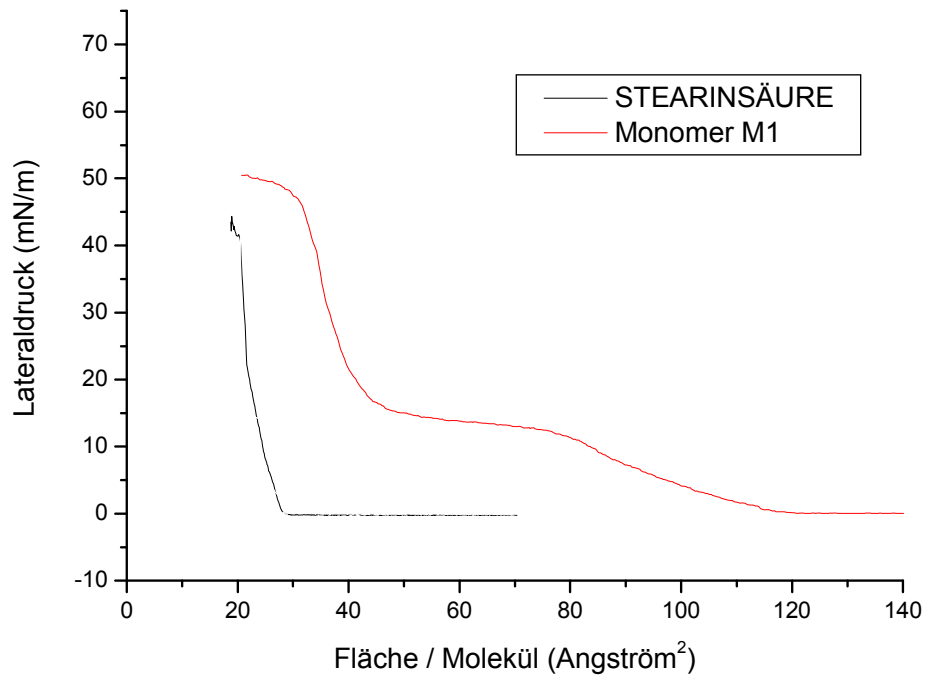


Abbildung 30 Schub-Flächen-Diagramme für oben) M1 und Stearinsäure unten) die Mischsysteme M1 / Stearinsäure bei 20°C bei einer Schubgeschwindigkeit von 20 cm² pro Minute auf Wasser

2.4.7.2 Abhängigkeit des Platzbedarfs vom Molenbruch

Ein erstes Indiz, ob eine Phasenseparation in binären Monoschichten in reine Phasen stattfindet, ist bereits durch die Untersuchung der Schub-Flächen-Diagramme zu erkennen. In Analogie zur physikalischen Betrachtung dreidimensionaler Mischsysteme gilt für ideal mischbare bzw. unmischbare Systeme ein additives Gesetz. Der von der Mischung benötigte Platzbedarf entspricht der Summe des jeweils von der reinen Verbindung benötigten Raumes (bei gleichem Lateraldruck), wobei die absoluten Teilchenzahlen gewichtet werden müssen.

Es gilt also: $A_{12} = N_1 A_1 + N_2 A_2$ (bei gleichem Lateraldruck)

(A_{12} : Platzbedarf des Mischsystems; $N_{1,2}$: Teilchenzahl der Komponente 1,2 im Mischsystem; $A_{1,2}$: Platzbedarf der reinen Komponente 1,2)

Ist dieses Gesetz erfüllt, so handelt es sich entweder um eine vollständige, ideale Mischungen oder eine vollständige, ideale Separation. Bei Abweichungen ist auf Wechselwirkungen der Amphiphile zu schließen, die sich in der Ausbildung gemischter kristallanaloger Domänen auswirken. Das in der Einleitung erwähnte System Palmitinsäure/Lignorinsäure ist ein Beispiel für eine vollständige Separation. Die obige Gleichung wird hier über den kompletten Lateraldruckbereich erfüllt. Durch AFM-Aufnahmen lässt sich die vollständige Entmischung zudem belegen. Eine solche Untersuchung erfolgt durch Auftragung des Platzbedarfes bei einem Lateraldruck gegen den Molenbruch. Für ein ideales System muß sich bei dieser Auftragung eine Gerade ergeben. In Abbildung 31 ist diese Auftragung für das System Monomer **M1** / Stearinsäure auf Reinstwasser dargestellt. Der Platzbedarf wurde dabei bei 20mN/m gemessen. Man erkennt, dass es sich hierbei nicht um eine Gerade handelt, sondern ein Minimum bei einem Molenbruch von etwa 0,7 existiert. Hieraus ergibt sich die Vermutung, dass die beiden Amphiphile miteinander wechselwirken und gemischte kristallanaloge Domänen ausbilden. Die

Allgemeiner Teil

Zusammensetzung eine solchen „Mischkristalls“ sollte im Bereich des Minimums liegen, also bei einem Molenbruch von etwa 0,7. Dies entspricht einem Verhältnis von 2 Molekülen **M1** zu 5 Molekülen Stearinsäure. Hieraus folgt weiterhin, dass die Darstellung eines Kristallisationstemplats dieses Systems auf Reinstwasser nicht realisierbar sein wird. Diese Vermutung soll jedoch durch die Analyse von AFM-Aufnahmen bestätigt werden.

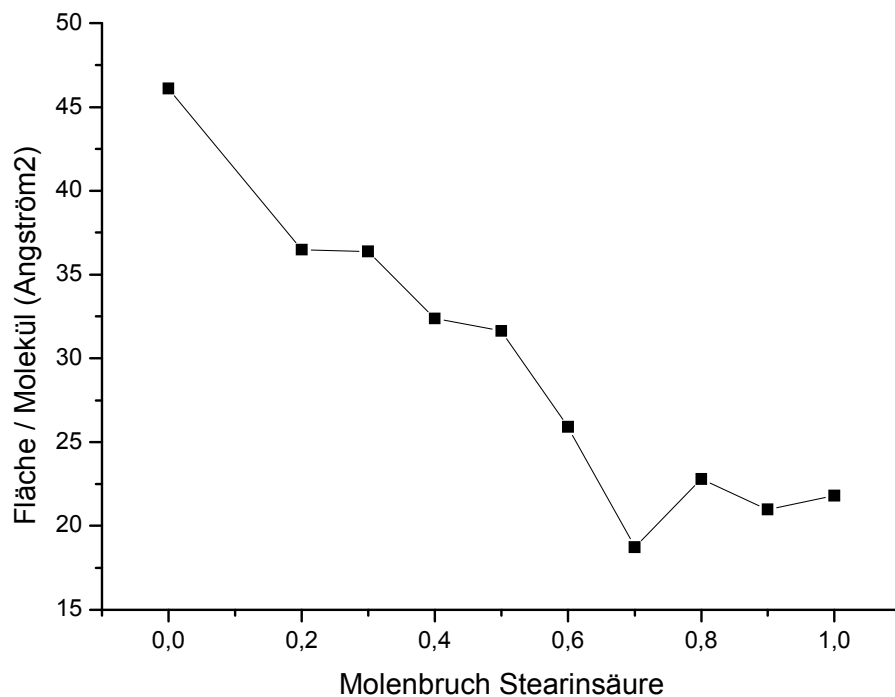


Abbildung 31 Auftragung des Molenbruchs Stearinsäure im binären System gegen die Fläche/Molekül bei einem Lateraldruck von 20mN/m

2.4.7.3 AFM-Aufnahmen

Durch einen Langmuir-Blodgett-Übertrag auf Mica-Sheets wird die Monoschicht einer AFM-Untersuchung zugänglich gemacht. Die Überträge wurden alle bei einem Lateraldruck von 20mN/m durchgeführt. Durch eine Analyse der Höhe der Proben kann auf die Zusammensetzung der Domänen rückgeschlossen werden, da Monomer **M1** etwa 2nm in seiner gestreckten Form länger ist als Stearinsäure (Abbildung 32).

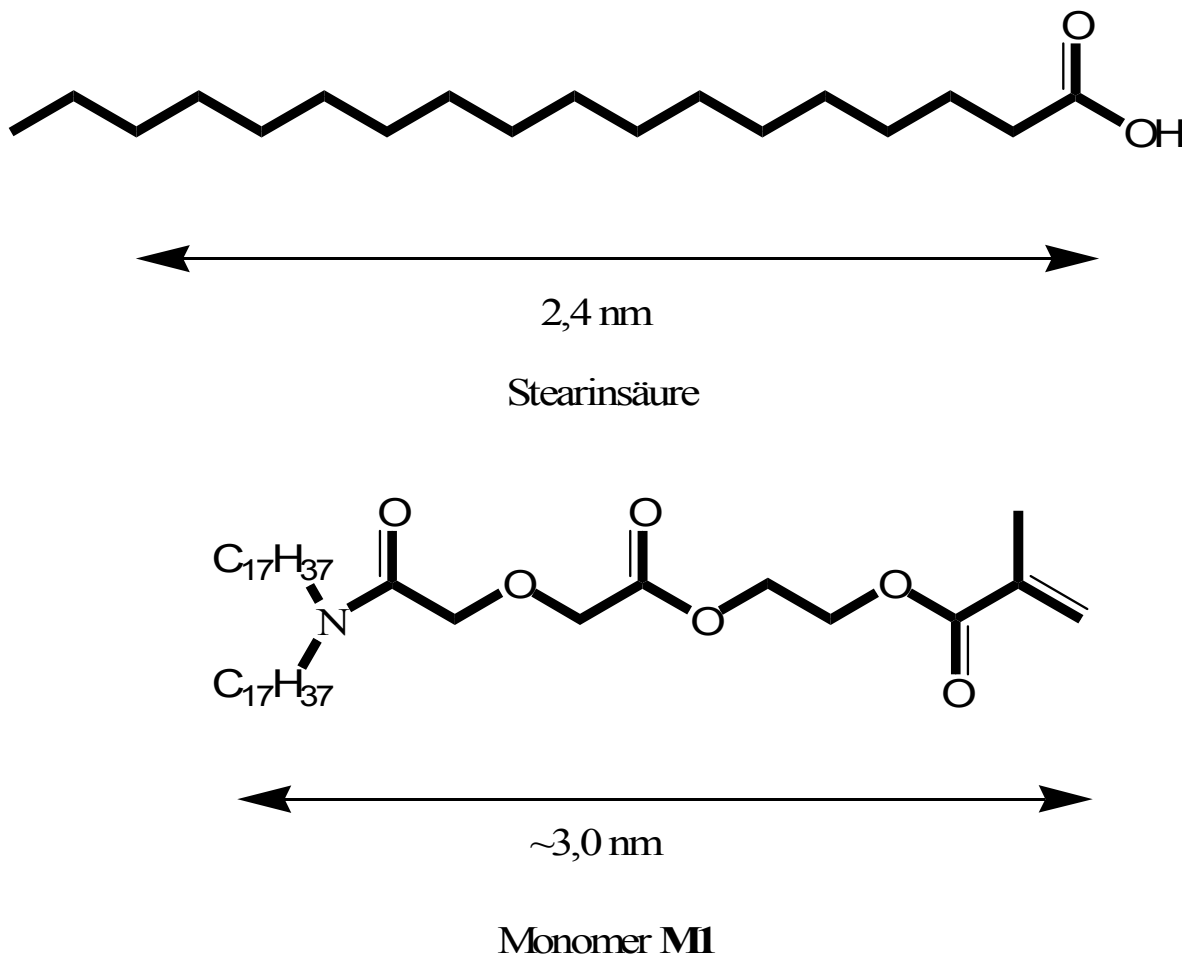


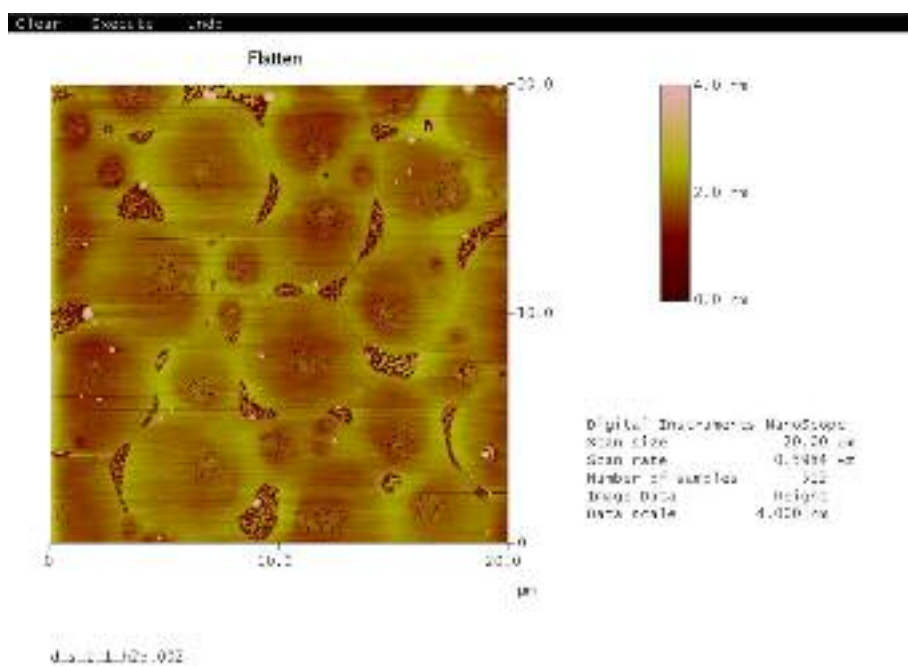
Abbildung 32 Chemische Formel mit ungefähre Länge von Stearinsäure und Monomer **M1**

Abbildung 33 zeigt das Höhenbild der Monoschicht für eine 1:1molare-Zusammensetzung der Komponenten. Man erkennt deutlich, dass es keine einheitliche Separation in hohe (dunkle) und niedrige (helle) Bereiche gibt. Man erkennt lediglich die Separation in niedrige flüssiganaloge Bereiche und hohe

Allgemeiner Teil

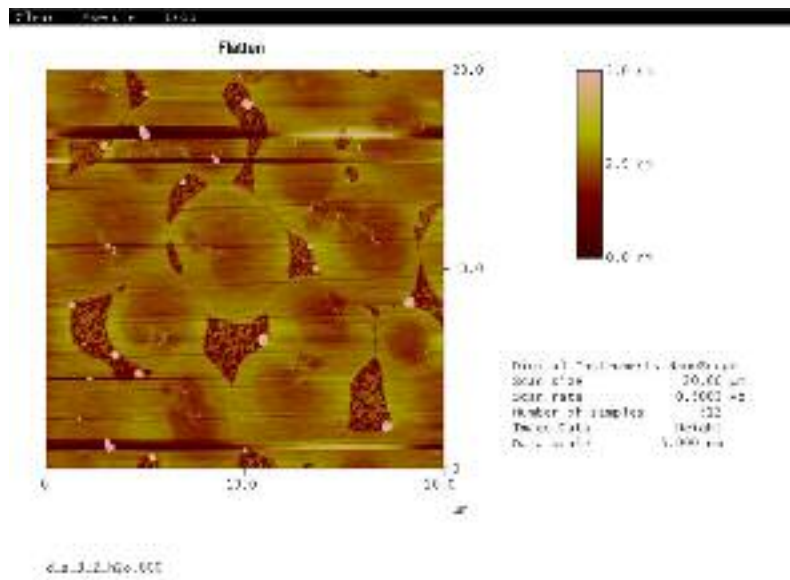
kristallanaloge. Analysiert man nun die Flächenverteilung der einzelnen Bereiche, sollte für ein komponentensepariertes System eine Verteilung von 1:2 zu erkennen sein, da Monomer **M1** als Dialkylverbindung entsprechend mehr Raum benötigt als die Monoalkylverbindung Stearinsäure. Die Verteilung von hohen zu tiefen (dunklen) Bereichen beträgt jedoch etwa 9:1. Dies bestätigt die Vermutung von Mischkristallen, so dass das System lediglich in die beiden Phasen flüssig und fest separiert. Dieselben Beobachtungen macht man für die Systeme mit 40 und 10 mol% Stearinsäure. Auffällig ist lediglich, dass die Separation in flüssig- und festanaloge Bereiche mit sinkendem Stearinsäuregehalt besser wird, da die flüssiganaloge Matrix hier einheitlicher ist. Dies erklärt sich daraus, dass hier bereits die Mischkristalle in der festanalogen Form vorliegen und die flüssige Phase jetzt einheitlich aus **M1** besteht. Die Flächenanalyse ergibt in allen Fällen ein Verhältnis von etwa 9:1, was erneut die Vermutung bestätigt, dass es sich nur um eine Phasenseparation handelt, die bei einem Lateraldruck von 20mN/m bei allen Mischungsverhältnissen annähernd konstant sein sollte.

a)



Allgemeiner Teil

b)



c)

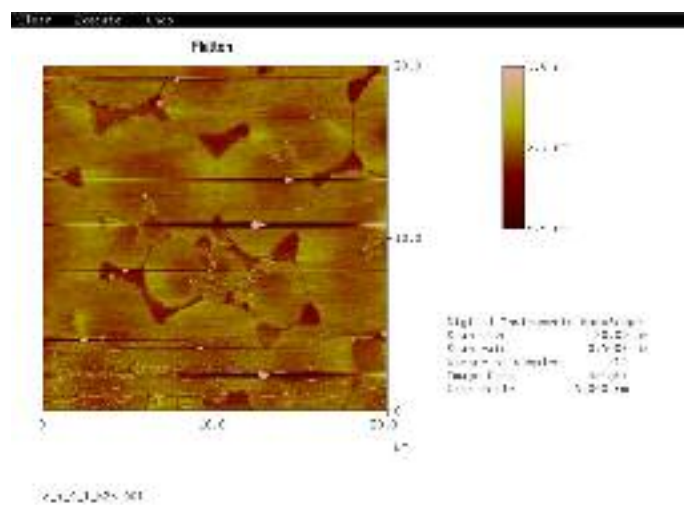


Abbildung 33 AFM-Aufnahmen der binären Mischungen M1 / Stearinsäure bei einem Lateraldruck von 20 mN/m auf Reinstwasser; Mischungsverhältnisse a) 50, b) 40, c) 10mol% Stearinsäure

2.4.8 Mischung Stearinsäure mit photochemisch polymerisiertem M1 auf Wasser

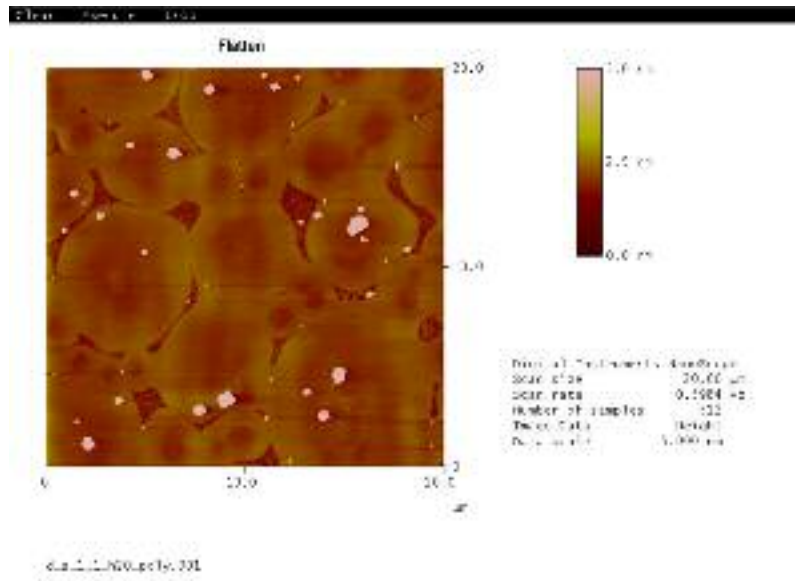
Im nächsten Schritt soll untersucht werden in wie fern die Separation des Systems durch Polymerisation fixiert werden kann. Es werden wiederum die bekannten AFM-Analysen hierzu verwendet.

2.4.8.1 AFM

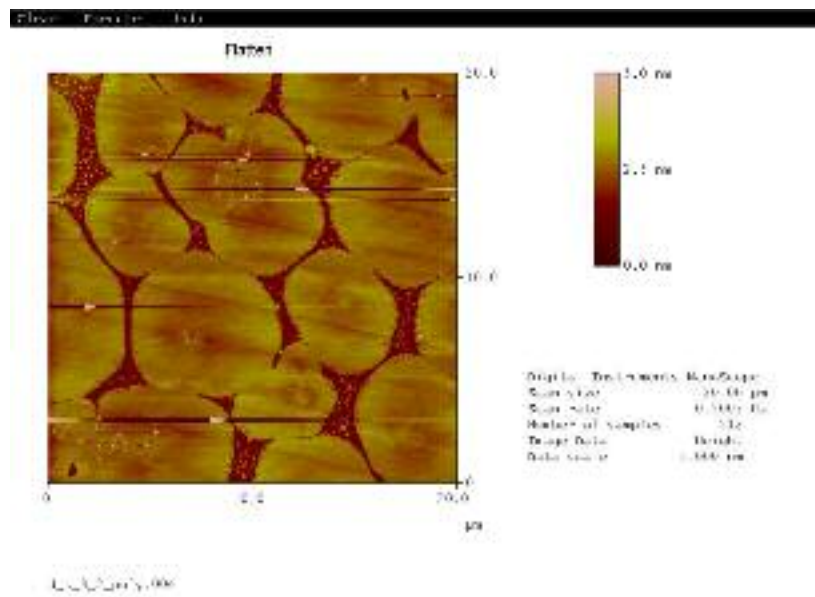
Untersucht man die AFM-Aufnahmen (Abbildung 34) der nach UV-Polymerisation übertragenen Mischsysteme, so stellt man unabhängig von der Zusammensetzung der Mischung lediglich die Ausbildung kreisrunder kristallanaloger Bereiche fest. Diese Bereiche spiegeln jedoch in keiner Weise die Zusammensetzung der Mischungen wieder. Es handelt sich hier um auskristallisierte Mischkristalle, wie auf Grund der Isothermen bereits zu erwarten war. Weiterhin stellt man fest, dass die Struktur der Monoschicht der der unpolymersierten gleicht, die Fixierung mittels Polymerisation also als gelungen angesehen werden kann.

a)

Allgemeiner Teil

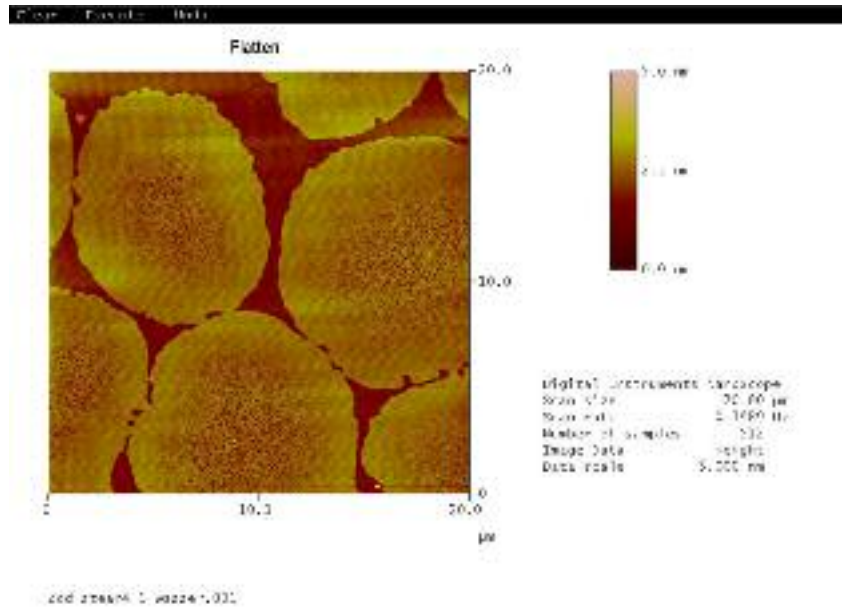


b)



c)

Allgemeiner Teil



d)

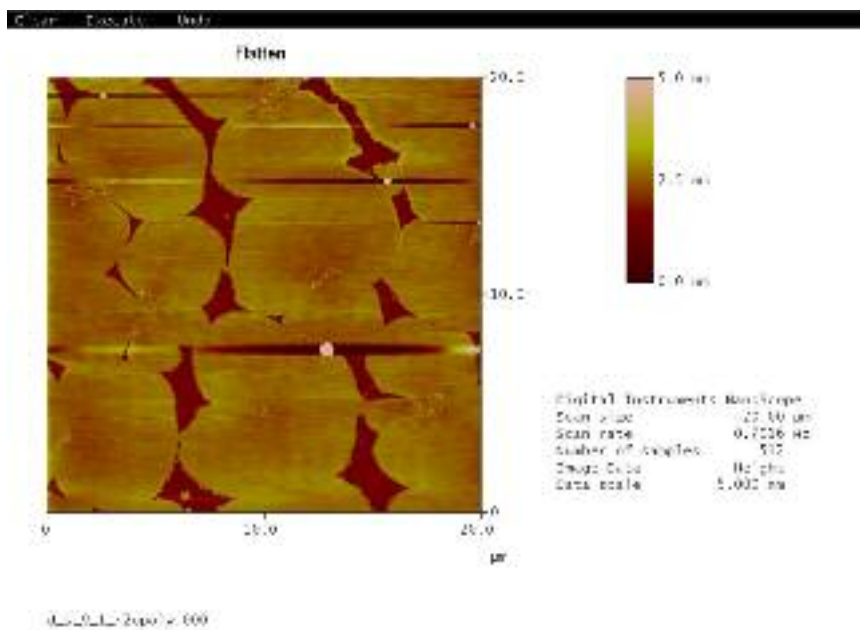


Abbildung 34 AFM-Aufnahmen der binären Mischungen UV-polymerisiertes M1 / Stearinsäure bei einem Lateraldruck von 20 mN/m auf Reinstwasser; Mischungsverhältnisse a) 50, b) 40, c) 20, d) 10mol% Stearinsäure

2.4.9 Mischung Stearinsäure mit in Lösung dargestelltem Polymer P1 auf Wasser

Im folgenden Abschnitt soll das Mischsystem Stearinsäure mit in Lösung dargestelltem Polymer **P1** untersucht werden. Hierbei interessiert die Frage, ob durch die Polymerisation die Entmischung in die reinen Komponenten erleichtert oder weiter erschwert wird.

2.4.9.1 Isothermen

Die Polymer **P1**/Stearinsäure-Mischungen werden bei 20°C durchgeführt. Die in Abbildung 35 dargestellten Isothermen sind die, die bei langsamer Komprimierung erhalten werden. Der Kollapsunkt verschiebt sich mit steigendem Stearinsäuregehalt zu niedrigeren Kollapsflächen wie zu erwarten ist. Man erkennt weiter, dass in den Mischungen der typische Umwandlungsknick der Stearinsäure nicht vorhanden ist, was auf die Ausbildung von Mischphasen hinweist. Eine detaillierte Analyse sollte mit Hilfe der Molenbruchauftragung möglich sein. Weiter soll die Monoschicht auf Mica übertragen werden und ihre Struktur mittels AFM untersucht werden.

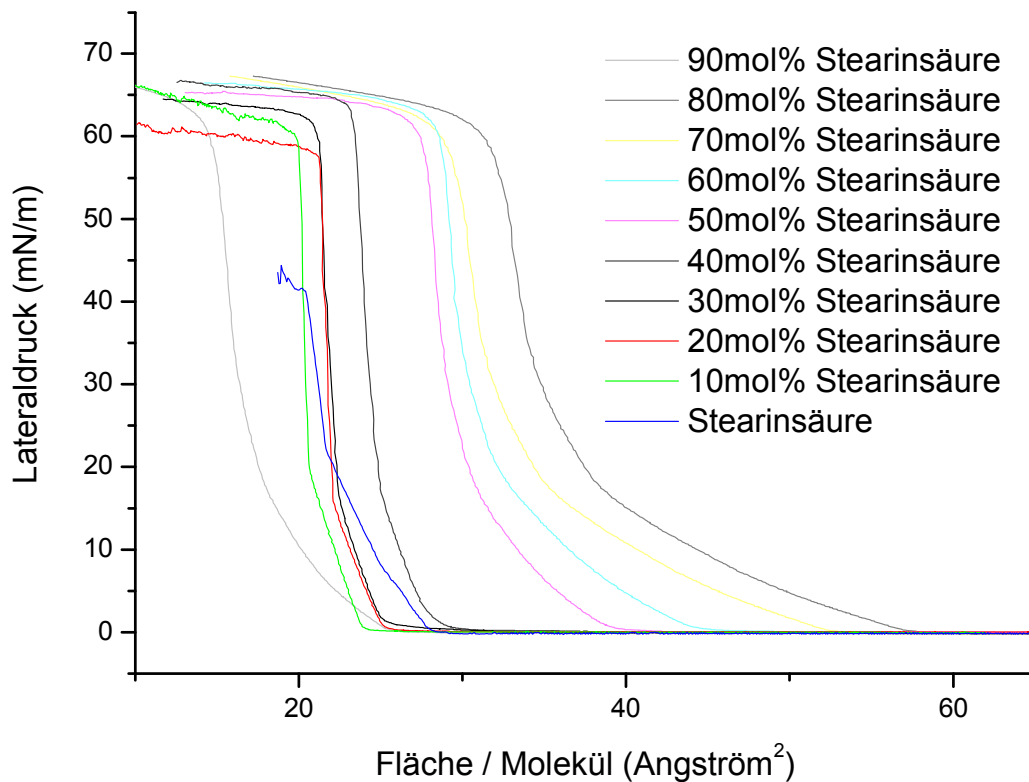


Abbildung 35 Schub-Flächen-Diagramm von Stearinsäure und P1/Stearinsäure-Mischungen bei 20°C auf Wasser, Schubgeschwindigkeit 5 cm² pro Minute

2.4.9.2 Auftragung des Molenbruchs Stearinsäure im binären System gegen die Fläche /Molekül

Die in Abbildung 36 gezeigte Auftragung zeigt kein lineares Verhalten für die Molenbruch-Auftragung. Dies ist ein deutliches Indiz, dass auch das Polymer **P1** mit Stearinsäure keine Separation in reine Phasen aufweist. Auch hier liegen gemischte Domänen aus Stearinsäure und **P1** vor.

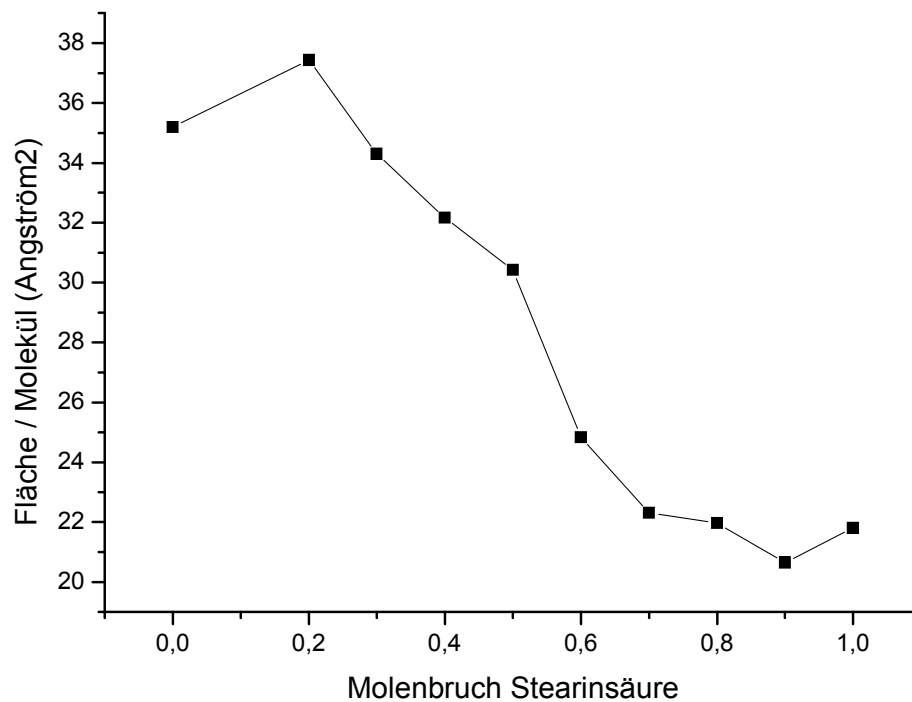


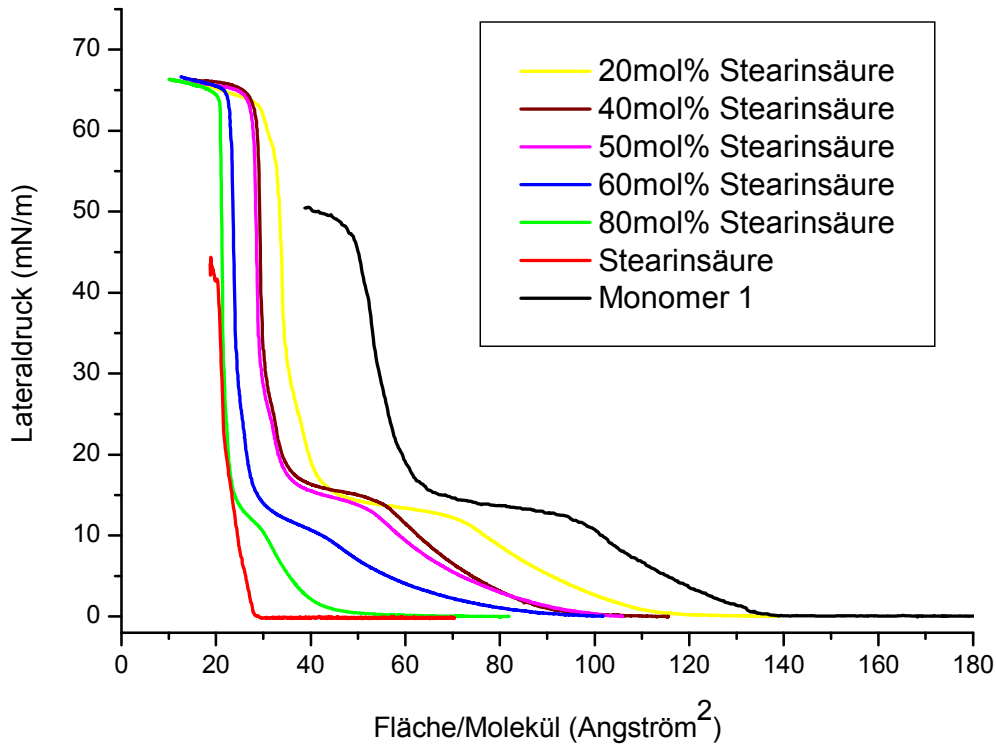
Abbildung 36 Auftragung des Molenbruchs Stearinsäure im binären System gegen die Fläche /Molekül bei einem Lateraldruck von 20 mN/m

2.4.10 Mischsystem Monomer M1 / Stearinsäure auf $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lsg.

Da das Verhalten der Monoschicht von der Zusammensetzung der Subphase abhängen kann, vor allem falls es zu Wechselwirkungen mit den Kopfgruppen kommt, soll das auf Wasser untersuchte Mischsystem nun auch mit analogen Methoden auf einer gesättigten $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lsg. analysiert werden. Auf Grund des nun etwas sauren pH-Wertes, besonders aber wegen der möglichen Wechselwirkungen der Kalziumionen mit der Stearinsäurekopfgruppe, sollte man jetzt ein anderes Mischverhalten beobachten können.

2.4.10.1 Isotherme

Zunächst sollen wieder die Schub-Flächen-Diagramme bei 20°C



(

Abbildung 37) untersucht werden. Man erkennt, dass das Verhalten der Monoschicht stark von der molaren Zusammensetzung abhängt. Man sieht, dass die Ausbildung des Koexistenzplateaus mit steigendem Stearinsäureanteil abnimmt. Das Plateau verkürzt sich bis es bei reiner Stearinsäure nicht mehr vorhanden ist. Weiter erkennt man, dass dieses Plateau jedoch weiter bei praktisch identischem Lateraldruck von 14 mN/m auftritt. Auch der typische Knick der Stearinsäureisotherme bei 28 mN/m ist bei jedem Mischungsverhältnis vorhanden, was als erstes Indiz auf separierte Stearinsäuredomänen zu werten ist. Die Kollapsfläche vermindert sich mit steigendem Stearinsäuregehalt der Mischung, was leicht durch die höhere Anzahl von Monoalkylmolekülen im Vergleich zu Dialkylmolekülen zu verstehen ist. Weiter ist zu beobachten, dass der Kollapsdruck der Mischungen auf 67 mN/m ansteigt.

Allgemeiner Teil

Dies sollte auf spezielle Wechselwirkungen der verschiedenen Moleküle beim Kollabieren des Films zurückzuführen sein.

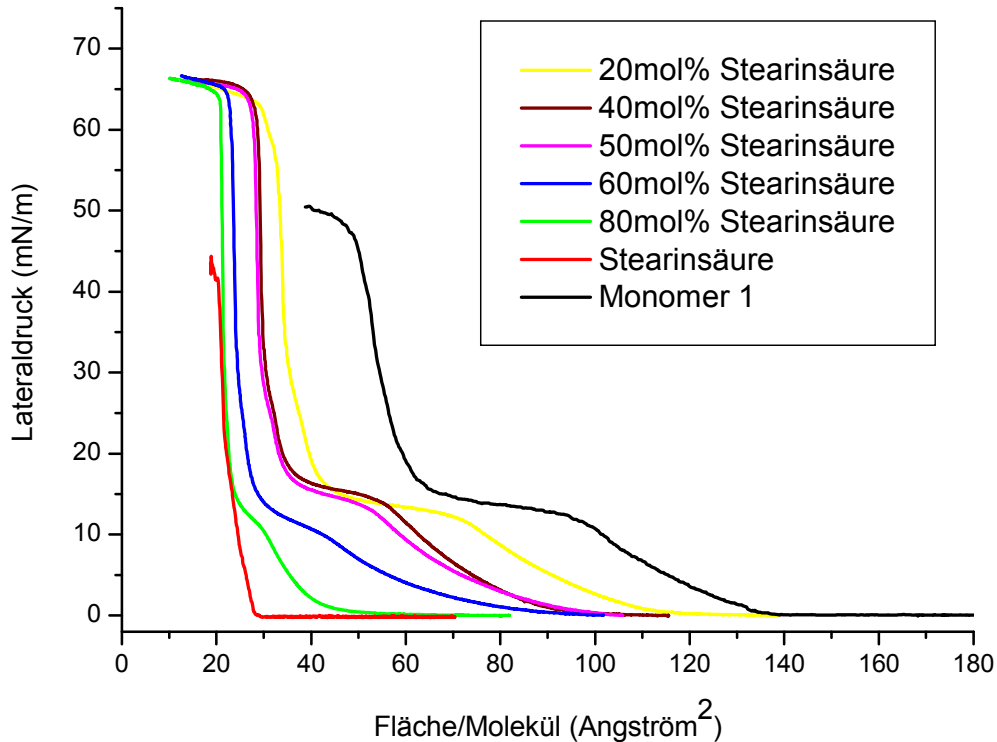


Abbildung 37 Schub-Flächen-Diagramm des Mischsystems Monomer M1/Stearinsäure bei 20°C auf $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lsg., Schubgeschwindigkeit $20\text{cm}^2/\text{Minute}$

2.4.10.2 Auftragung des Molenbruchs Stearinsäure im binären System gegen die Fläche / Molekül

Untersucht man die Isothermen nun detaillierter mittels einer Molenbruchauftragung (Abbildung 38), so stellt man einen nahezu linearen Verlauf dieser Auftragung fest. Wie bereits in Kapitel 2.4.7 aufgeführt, ist dieses lineare Verhalten nur mittels perfekter Mischung bzw. Entmischung zu erklären. Welcher dieser beiden Extremfälle vorliegt soll nun mittels AFM-Messungen aufgeklärt werden.

Allgemeiner Teil

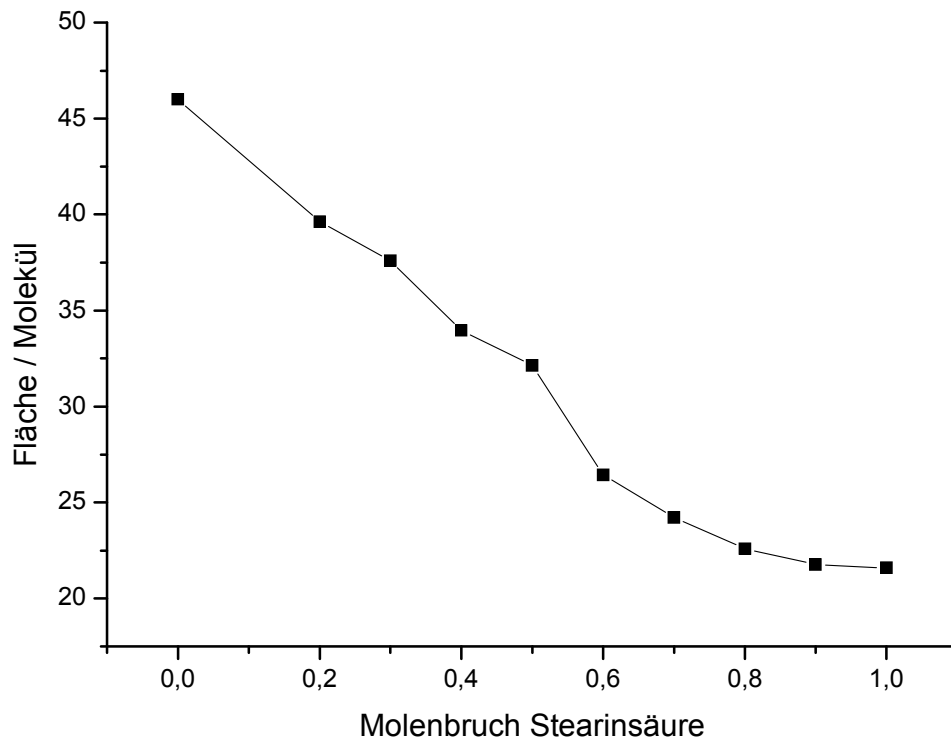


Abbildung 38 Auftragung des Molenbruchs Stearinsäure im binären System gegen die Fläche /Molekül bei einem Lateraldruck von 20 mN/m

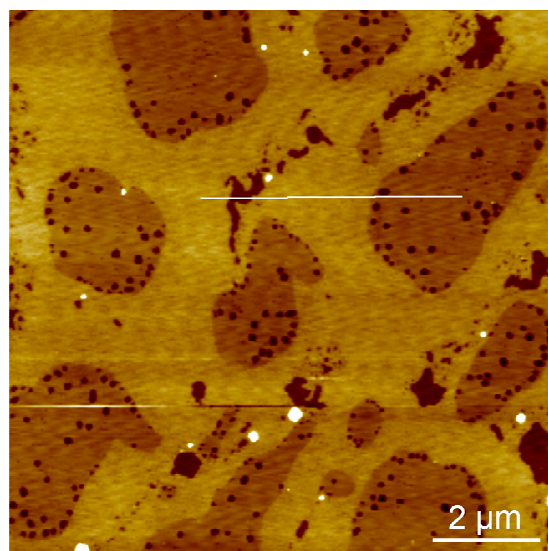
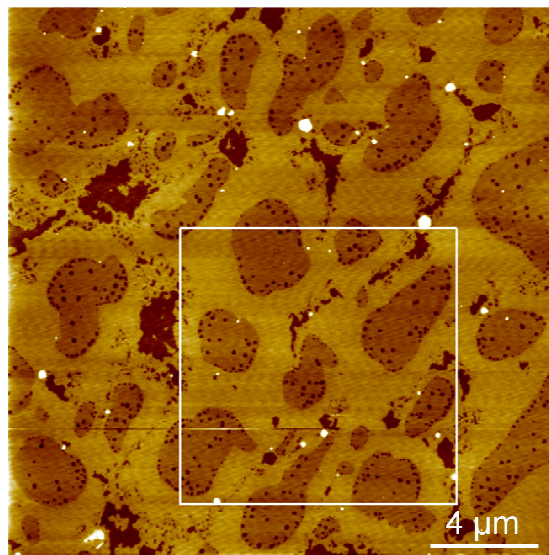
2.4.10.3 AFM-Aufnahmen

Die Frage, ob es sich bei dieser Mischung nun um eine perfekte Mischung oder Entmischung handelt, soll mit Hilfe von AFM-Aufnahmen (Abbildung 39) geklärt werden. Analysiert man die AFM-Bilder für eine 1:1-Mischung von Stearinsäure und Monomer **M1** erkennt man eine Strukturierung in niedrigere Domänen, die von einer höheren Matrix umgeben werden. Anhand eines Linescans erkennt man, dass der Höhenunterschied etwa 0,6 nm beträgt, was für eine Separation der Stearinsäure in Domänen spricht, da es sich hier genau um den Längenunterschied der beiden Amphiphile handelt. Eine genaue Untersuchung der Flächenverhältnisse ergibt, dass die niedrigeren Domänen 34% der Oberfläche belegen. Theoretisch zu erwarten wären 33,3%, da die Stearinsäure als Monoalkylverbindung im Vergleich zu der

Allgemeiner Teil

Dialkylverbindung Monomer 1 nur ein Drittel der Fläche einnehmen darf. Dieses theoretische Belegungsverhältnis lässt natürlich eventuelle Tiltphasen der Komponenten außer Acht, sollte aber eine gute Näherung darstellen. Die sehr tiefen Stellen in der Aufnahme sind nicht eindeutig zu zuordnen, da es sich hier um liegende Moleküle, Übertragungsdefekte oder ähnliches handeln kann.

Die Phasenaufnahme der Probe (Abbildung 40) zeigt, dass auch das Phasenverhalten der einzelnen Bereiche eindeutig zuzuordnen ist. Die Stearinsäure domänen erscheinen sehr hell, während die Monomermatrix etwas dunkler ist. Die nicht eindeutig identifizierbaren Bereiche besitzen auch ein durchgehend charakteristisches Verhalten.



Allgemeiner Teil

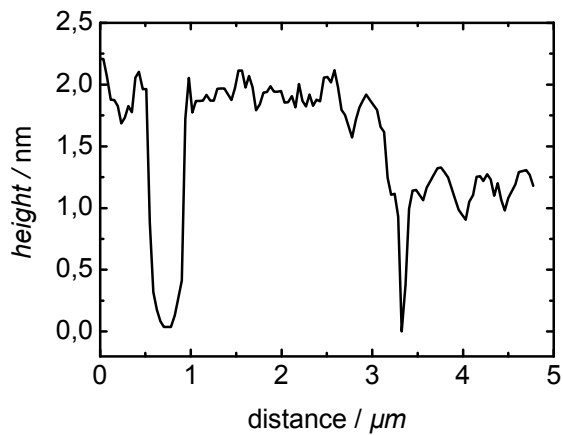


Abbildung 39 AFM-Aufnahme von einem Mischsystem Monomer M1.Stearinsäure (50mol%) nach Übertrag auf Mica bei 20mN/m, Subphase gesättigte $\text{Ca}(\text{HCO}_3)$ -Lösung oben) Höhenprofil, mitte) Zoom, unten) Linescan

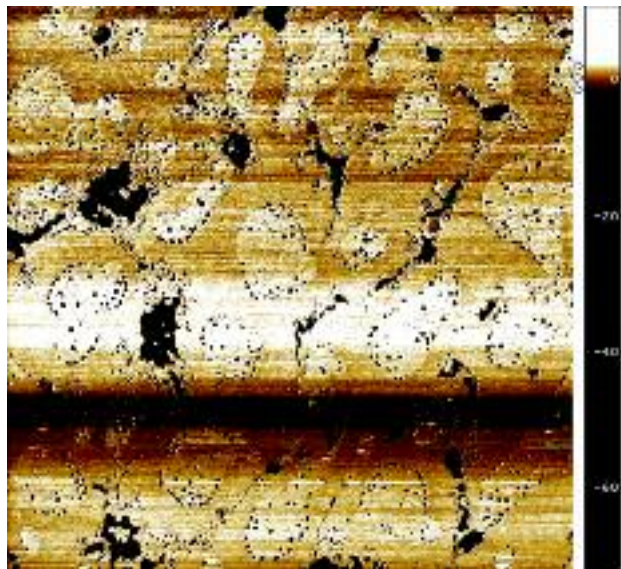


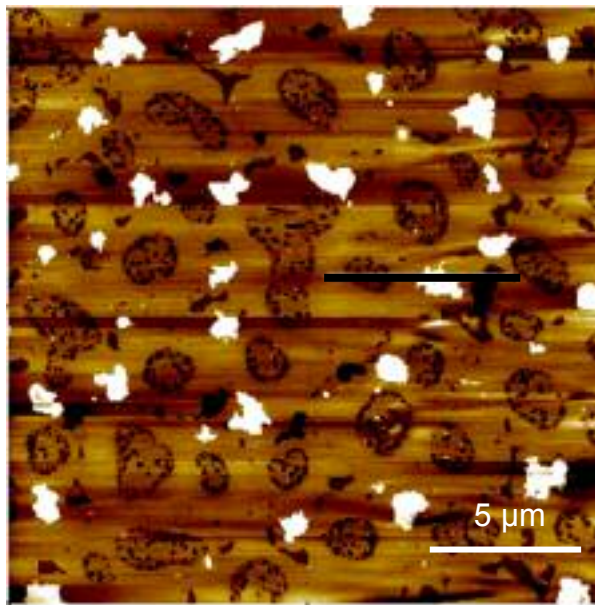
Abbildung 40 AFM-Aufnahme (Phase) von einem Mischsystem Monomer M1.Stearinsäure (50mol%) nach Übertrag auf Mica bei 20mN/m, Subphase gesättigte $\text{Ca}(\text{HCO}_3)$ -Lösung

Untersucht man die Domänen genauer, so stellt man fest, dass innerhalb dieser Domänen sehr viele kleine Löcher vorhanden sind. Die Höhendifferenz zwischen den Löchern und der Domäne beträgt etwa 1,8 nm und zwischen den Löchern und der Matrix etwa 2,6 nm. Dies entspricht den Längen der einzelnen Komponenten, so dass es sich bei den Löchern um Mica handeln muss. Diese Löcher dürften durch

Allgemeiner Teil

abgefallene kleine Kristallite entstanden sein, die die angebundenen Stearinsäuremoleküle aus der Domäne mitreißen.

Betrachtet man ein Mischsystem mit 40 mol% Stearinsäure (Abbildung 41), lassen sich die gleichen Beobachtungen machen wie für das obige System. Man erkennt etwa 1,7nm hohe Stearinsäuredomänen in einer 2,5nm hohen Matrix von Monomer **M1**. Bei den weißen Flächen handelt es sich um Doppelschichten von **M1**, wie man an der Höhe erkennt, die zweimal der Höhe eines Monomermoleküls entsprechen. Die Phasenaufnahme liefert ebenfalls erneut die gleichen Beobachtungen wie oben beschrieben. Die Analyse der belegten Fläche ergibt eine von Stearinsäure belegte Fläche von 22% (erwartet 25%).



Allgemeiner Teil

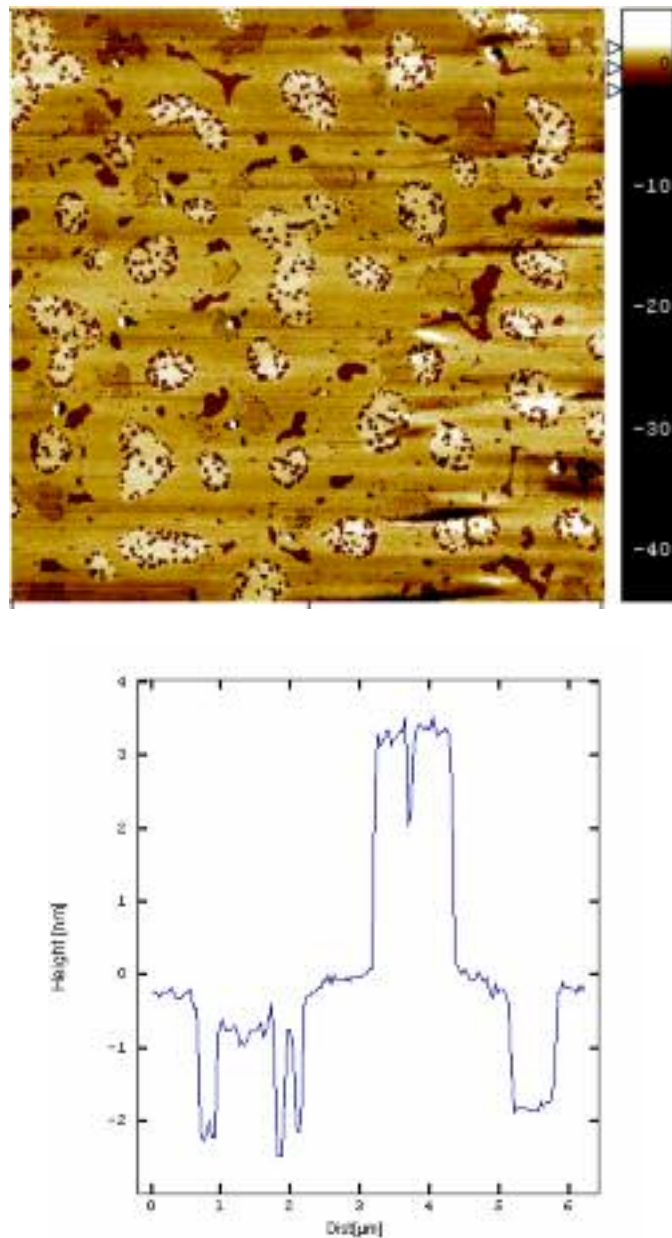


Abbildung 41 AFM-Aufnahme von einem Mischsystem Monomer M1.Stearinsäure (40mol%) nach Übertrag auf Mica bei 20mN/m, Subphase gesättigte $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung oben) Höhenprofil, mitte) Phasenprofil, unten) Linescan

Nach Analyse der AFM-Aufnahmen kann man also eindeutig von einer perfekten Entmischung der Komponenten sprechen.

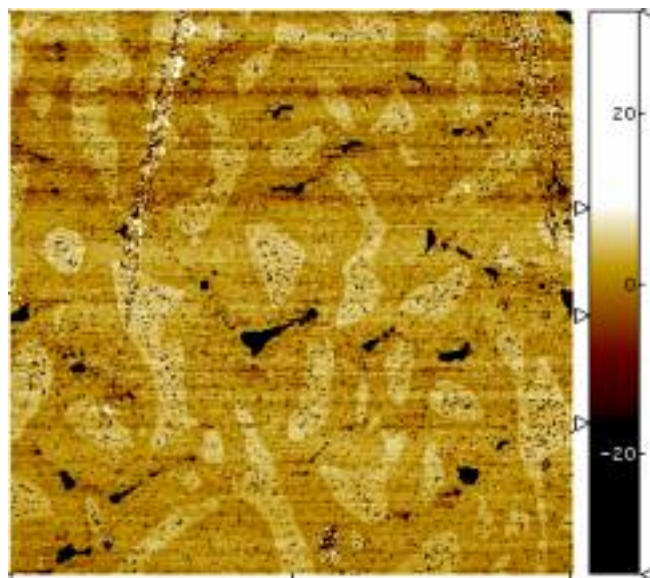
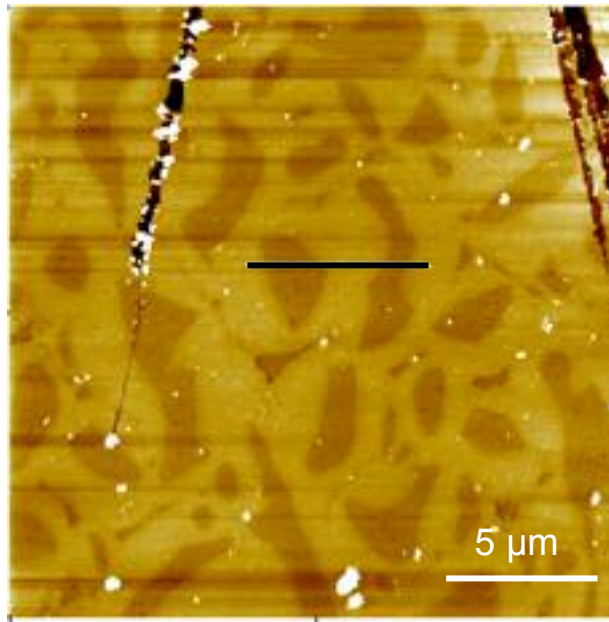
2.4.11 Mischsystem polymerisiertes Monomer M1 / Stearinsäure auf CaH(CO₃)-Lsg.

Die gespreiteten Mischungen sollen nun zunächst auf 20mN/m komprimiert werden und dann mittels UV-Licht polymerisiert werden .

2.4.11.1 AFM-Aufnahmen

Überträgt man den polymerisierten Film auf Mica und analysiert die AFM-Messungen, so erkennt man, dass die durch Kompression entstandene Phasenseparation bei der Polymerisation erhalten bleibt (Abbildung 42). Man erkennt erneut niedrige Stearinsäuredomänen in einer höheren jetzt polymeren Matrix. Die Höhendifferenz beträgt etwa 1,1nm, ist also etwas größer als im monomeren System. Dies ist verständlich, da die voluminösen Spacergruppen des monomeren Amphiphils nun durch das Polymerrückgrat zu einer engeren Packung gezwungen werden, was mit einer Streckung des Amphiphils einhergeht, so dass die Höhendifferenz größer wird im Vergleich zum monomeren System. Die hellen Bereiche in der Phasenaufnahme entsprechen auch wieder den Stearinsäuredomänen, während die Matrix etwas dunkler ist. Die leicht veränderte Domänenform erklärt sich daraus, dass die Matrix durch die Polymerisation viskoser wird, so dass die Domänenform während der Polymerisation auf Grund der Barrierenbewegung gestaucht bzw. beim Übertrag gestreckt werden kann, was beides in einer Elongation der Domäne endet.

Allgemeiner Teil



Allgemeiner Teil

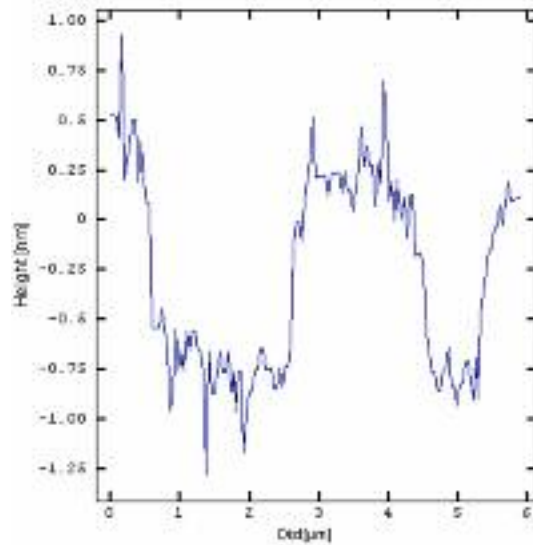
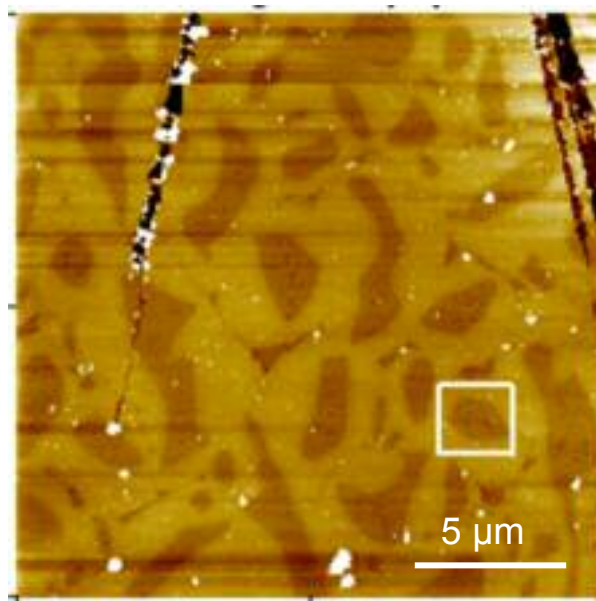


Abbildung 42 AFM-Aufnahme von einem Mischsystem Monomer M1.Stearinsäure (50mol%) nach UV-Polymerisation und Übertrag auf Mica bei 20mN/m, Subphase gesättigte $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung oben) Höhenprofil, mitte) Phasenprofil, unten) Linescan

Zoomt man wiederum in eine Stearinsäuredomäne, erkennt man erneut sehr viele kleine Löcher, die durch abgefallene Kristallite erklärbar sind. Auch dies ist identisch zum monomeren System (Abbildung 43).

Sämtliche Beobachtungen sind erneut sowohl für eine Mischung mit 50mol% und 40mol% Stearinsäure zu machen (Abbildung 44).



Allgemeiner Teil

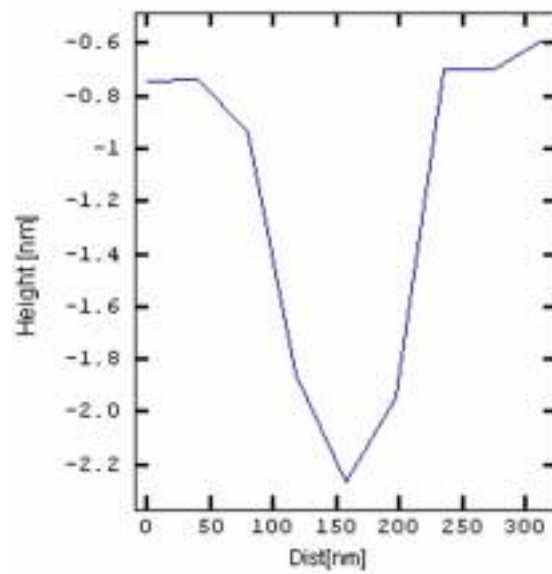
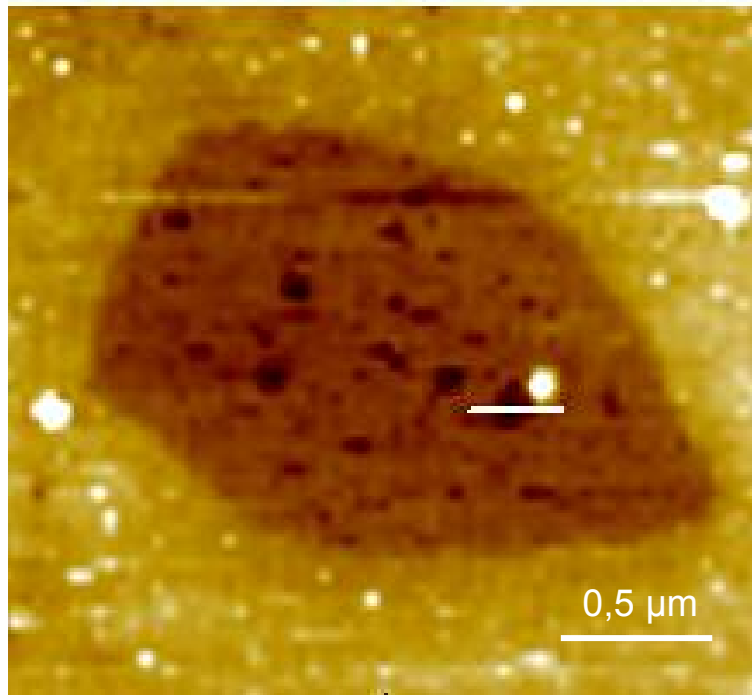


Abbildung 43 AFM-Aufnahme von einem Mischsystem Monomer M1. Stearinsäure (50mol%) nach UV-Polymerisation Übertrag auf Mica bei 20mN/m, Subphase gesättigte $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung (oben) Höhenprofil, (mitte) vergrößerter Ausschnitt des Höhenprofils, (unten) Linescan

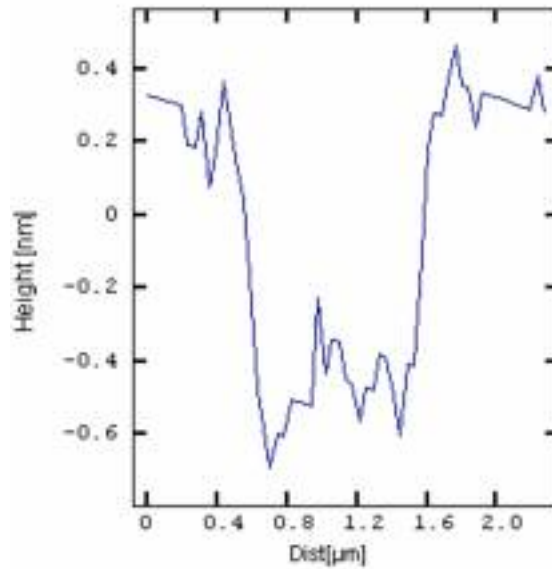
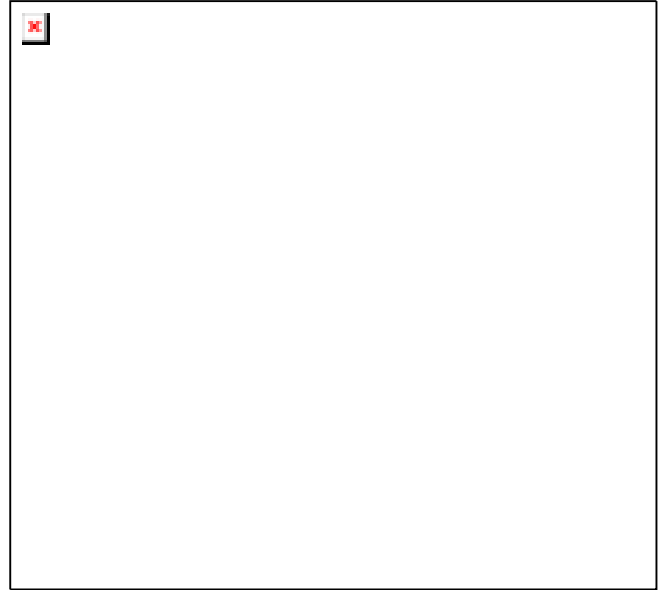
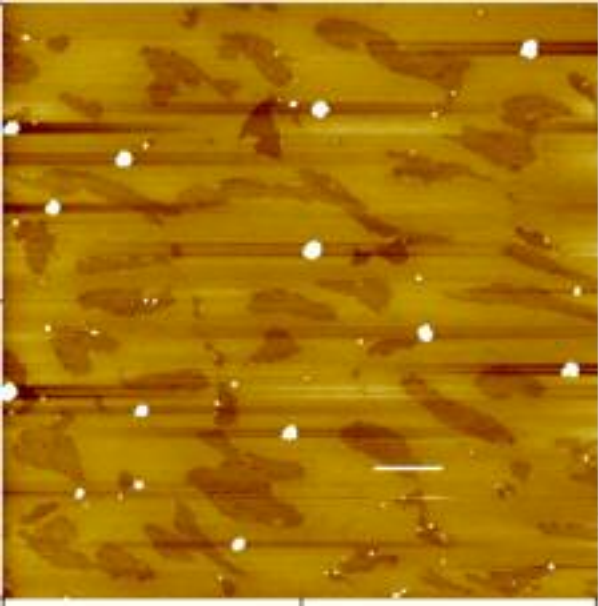


Abbildung 44 AFM-Aufnahme von einem Mischsystem Monomer M1.Stearinsäure (40mol%) nach UV-Polymerisation Übertrag auf Mica bei 20mN/m, Subphase gesättigte $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung (oben links) Höhenprofil, (oben rechts) vergrößerter Ausschnitt des Höhenprofils, (unten) Linescan

2.4.12 Mischsystem Polymer P1 / Stearinsäure auf $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lsg.

Exemplarisch soll im Folgenden das Mischsystem 50mol% **P1** mit 50mol% Stearinsäure besprochen werden.

2.4.12.1 Isotherme

Untersucht man die Isotherme dieser Mischung, so fällt auf, dass kein Koexistenzplateau zu beobachten ist, da beide Reinverbindungen ebenfalls keins aufweisen. Weiter erkennen wir einen Kollapsdruck bei etwa 54 mN/m. Die Isotherme der Mischung sieht hierbei aus wie eine Überlagerung der beiden Isothermen der Reinsubstanzen, was ein Indiz auf eine perfekte Entmischung ist.

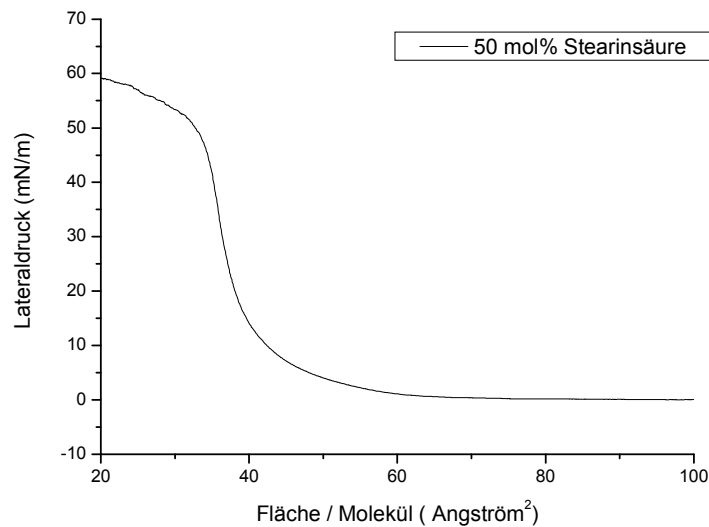


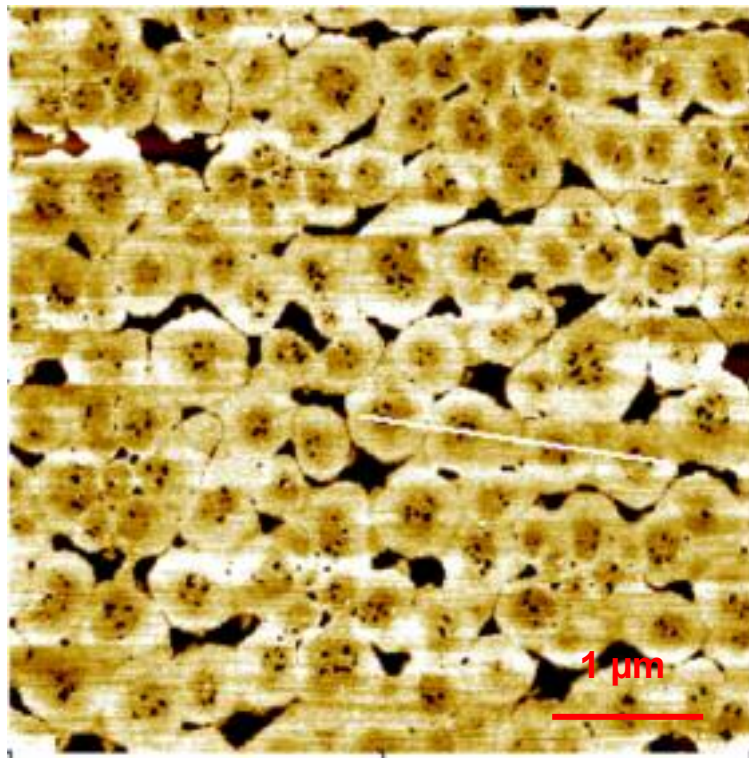
Abbildung 45 Schub-Flächen-Diagramm des Mischsystems P1 / Stearinsäure (50mol%) auf $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lsg. bei 20°C, Schubgeschwindigkeit 20 $\text{cm}^2/\text{Minute}$

2.4.12.2 AFM-Aufnahmen

Die AFM-Analyse des Mischsystems Polymer **P1**/Stearinsäure (Abbildung 46) zeigt, dass die Separation der Stearinsäure hier in einem sehr viel kleineren Größenbereich von statten geht. Die phasenseparierten Stearinsäuredomänen besitzen eine Größe von etwa 500nm. Man erkennt sie an den niedrigen (dunklen) Bereichen im Höhenprofil. Erneut sind diese kleinen Domänen mit Löchern durchsetzt. Außerdem werden sie von der polymeren Matrix umgeben, die wiederum höher ist. Auch das Phasenbild zeigt die bereits bekannten Merkmale, die für die

Allgemeiner Teil

anderen Systeme diskutiert wurden. Diese sehr viel feinere Separation erklärt sich aus der hohen Viskosität der Polymermatrix, die die Separation der Stearinsäure nur in kleinen Bereichen zulässt und das Wachstum durch Fusion der separierten Bereiche unterbindet. Man erkennt des Weiteren eine dritte Phase im Höhenprofil, die dunkel erscheint. Sie dürfte aus Polymermolekülen bestehen, die auf Grund einer zu hohen Kompressionsgeschwindigkeit keine Möglichkeit besaßen, sich kristallanalog auszurichten, so dass sie nun in einer Art gas- oder flüssiganalogen, jedoch bestimmt in einer nicht perfekt definierten Form im Film vorliegen und eine geringe Dicke besitzen. Diese Vorstellung geht mit dem zuvor bereits beschriebene kinetischen Effekt des Polymers bei zu schneller Kompression einher, bei dem nur bei sehr langsamer Kompression des Films der minimale Flächenbedarf erreicht wird. Dieses Muster lässt sich hervorragend dreidimensional darstellen (Abbildung 47). Man erkennt die niedrigen Stearinsäuredomänen in der höheren Polymermatrix, die wiederum von der geknäulten Polymerform unterbrochen ist.



Allgemeiner Teil

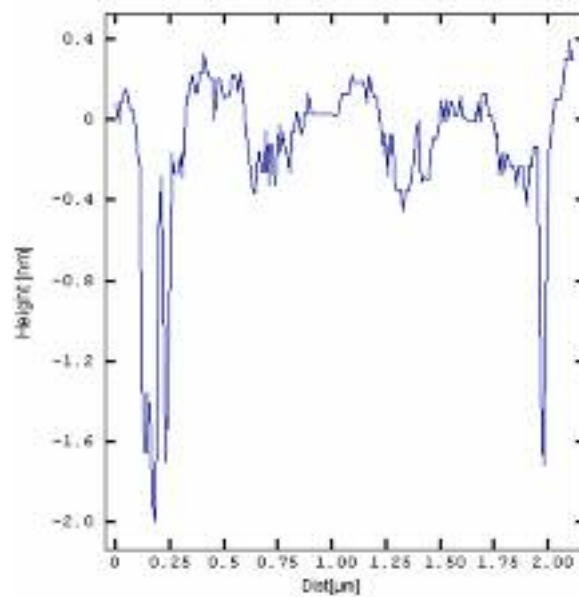
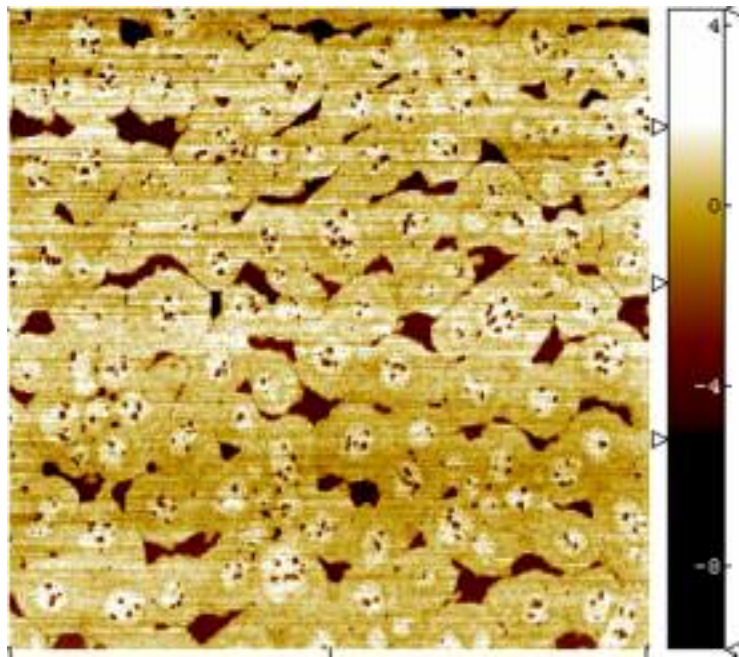


Abbildung 46 AFM-Aufnahme von einem Mischsystem Polymer P1 / Stearinsäure (50mol%) nach Übertrag auf Mica bei 20mN/m, Subphase gesättigte $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung (oben) Höhenprofil, (mitte) Phasenprofil, (unten) Linescan

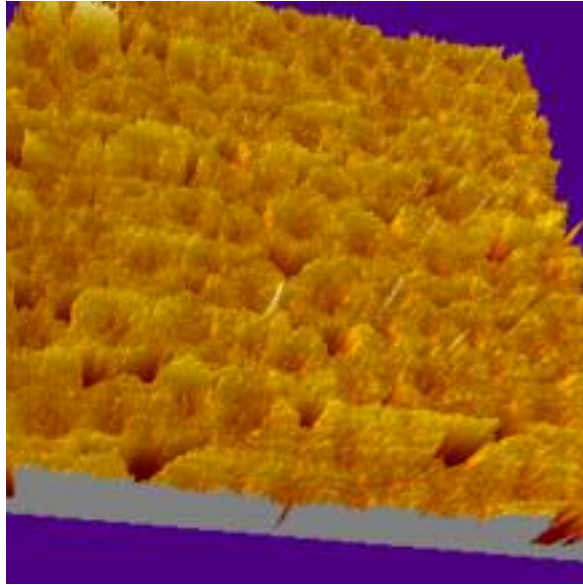


Abbildung 47 AFM-Aufnahme in dreidimensionaler Darstellung von einem Mischsystem Monomer M1.Stearinsäure (50mol%) nach Übertrag auf Mica bei 20mN/m, Subphase gesättigte $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lsg.

2.4.13 Kristallisationsexperimente

Die Auswertung der AFM-Aufnahmen zeigte, dass es möglich ist eine strukturierte LB-Membran aus nukleationsfördernden und –inhibierenden Bereichen zu erzeugen. Im Weiteren soll nun diese Strukturierung als Kristallisationstemplat genutzt werden. Hierzu wird nach der Methode von Mann eine Kalziumkristallisation durchgeführt. Durch Ausgasen von CO_2 aus einer gesättigten $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lsg. scheidet sich Kalk an der Luft-Wasser-Grenzfläche ab. Dieses Auskristallisieren sollte nun nur unter den Stearinsäuredomänen stattfinden, so dass die Strukturierung der Membran auf das Kristallisationsmuster übertragbar sein sollte. Diese These soll durch Untersuchung der Kristallisationen nach Übertrag unter dem Lichtmikroskop sowie mit AFM-Messungen untersucht werden.

2.4.13.1 Mischsystem Monomer M1 / Stearinsäure

Zunächst soll das System Monomer **M1** mit Stearinsäure in verschiedenen Zusammensetzungen untersucht werden. Hierzu wird die entsprechende Mischung gespreitet, auf 20mN/m komprimiert und bei konstanter Fläche über Nacht kristallisieren gelassen. Die entstandenen Kristalle werden anschließend per Hand auf Objektträger transferriert und unter dem Lichtmikroskop analysiert.

2.4.13.1.1 Makroskopisch

Abbildung 48 zeigt die Ergebnisse für die Kristallisation unter reiner Stearinsäure bzw. reinem **M1**. Man erkennt für den ersten Fall, dass sich sehr große Calcit-Kristalle bilden, wie aus Untersuchungen von Mann bereits bekannt ist. Auch ist zu beobachten, dass die komplette Luft-Wasser-Grenzfläche dicht mit Kalkkristallen bedeckt ist. Im zweiten Fall erkennen wir, dass bei reinem Monomer **M1** keinerlei Kristalle zu beobachten sind. Die Nukleation wird hier also komplett inhibiert. Die Kristallisation findet in diesem Experiment ausschließlich neben den Barrieren statt, also in dem Teil des Trogs, in dem keine Membran vorhanden ist.

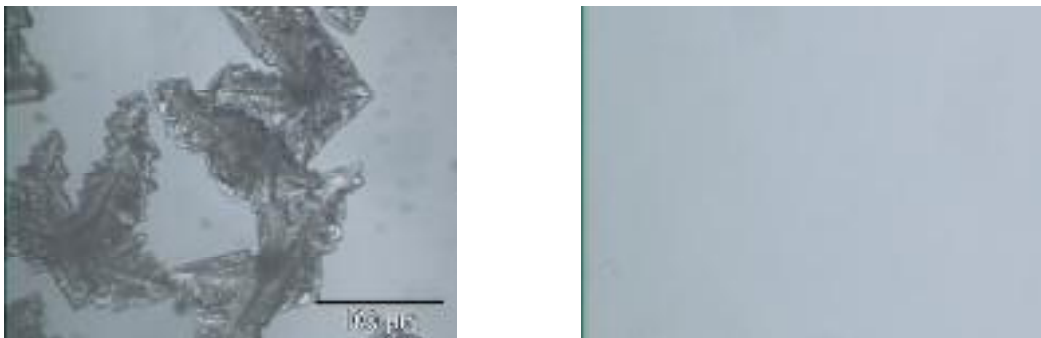


Abbildung 48 Optische Mikroskopaufnahme einer Monoschicht nach Übertrag auf Glas; rechts) einer auf 20mN/m komprimierten Stearinsäure-Monoschicht und links) einer auf beliebigen Druck komprimierten M1-Monoschicht

Abbildung 49 zeigt die makroskopische Kristallisation für die Mischverhältnisse 1:1, 3:2 und 10:1. Man erkennt zunächst deutlich, dass die Kristalle im Vergleich zur

Allgemeiner Teil

reinen Stearinsäure sehr viel kleiner sind, was auf die Separation der einzelnen Nukleationszentren zurückzuführen ist. Die Kristallbildung findet unter vielen kleinen Stearinsäuredomänen statt. Durch die räumliche Trennung dieser Domänen auf Grund der Monomerumgebung scheint die Fusion dieser kleinen Keime unterbunden zu werden, so dass der sich effektiv bildende Kristall sehr viel kleiner ist. Weiter erkennt man deutlich, dass die Anzahl der sich bildenden Kristalle von der Zusammensetzung der Membran abhängt. Je mehr Stearinsäure in der Mischung vorhanden ist, desto mehr Kristalle entstehen. Die Abnahme ist von 50% Stearinsäureanteil, wo noch relativ viele Kristalle vorhanden sind, über einen Anteil von 40%, wo bereits eine sichtbare Abnahme stattgefunden hat, bis hin zu knapp 10%, wo nur noch vereinzelt Kristalle zu finden sind, deutlich nachvollziehbar. Begründet ist diese Beobachtung in der Abnahme der nukleationsfördernden Domänen in der Monoschicht mit sinkendem Anteil an Stearinsäure. (Abbildung 49)



Abbildung 49 Optische Mikroskopaufnahme einer auf 20mN/m komprimierten Monoschicht nach Übertrag auf Glas; rechts) Mischverhältnis Stearinsäure zu M1 50 mol%, Mitte) 40 mol%, rechts) 10 mol%

2.4.13.1.2 AFM

Nach Übertrag der Monoschicht auf Mica und AFM-Messung kann nun die Kristallisation detaillierter untersucht werden (Abbildung 50). Im AFM-Abbild erkennt man zunächst die bekannte Separation in Stearinsäuredomänen und Monomermatrix. Weiterhin sieht man, dass viele weiße sprich sehr hohe Punkte

Allgemeiner Teil

vorhanden sind. Diese sind nur als kleine Kalkkristallite interpretierbar. Diese Kristallite sind in überwiegender Mehrheit auf den nukleationsfördernden Stearinsäuredomänen zu erkennen, was zeigt, dass die Kristallisation an diesen Domänen startet. Weiter erkennt man sehr viele kleine Löcher in den Domänen. Diese sollten durch beim Übertrag abfallende Kalkkriställchen entstehen. Die Tiefe dieser Löcher entspricht auch exakt der Höhe der Stearinsäure, so dass hier der abfallende Kristall die Stearinsäure mitreißt. Eine Detektion der makroskopischen Kristalle ist mit Hilfe von AFM nicht möglich. Der Grund hierfür dürfte sein, dass die großen Kristalle beim Übertrag abfallen oder aber von der AFM-Nadelspitze zur Seite geschoben werden.

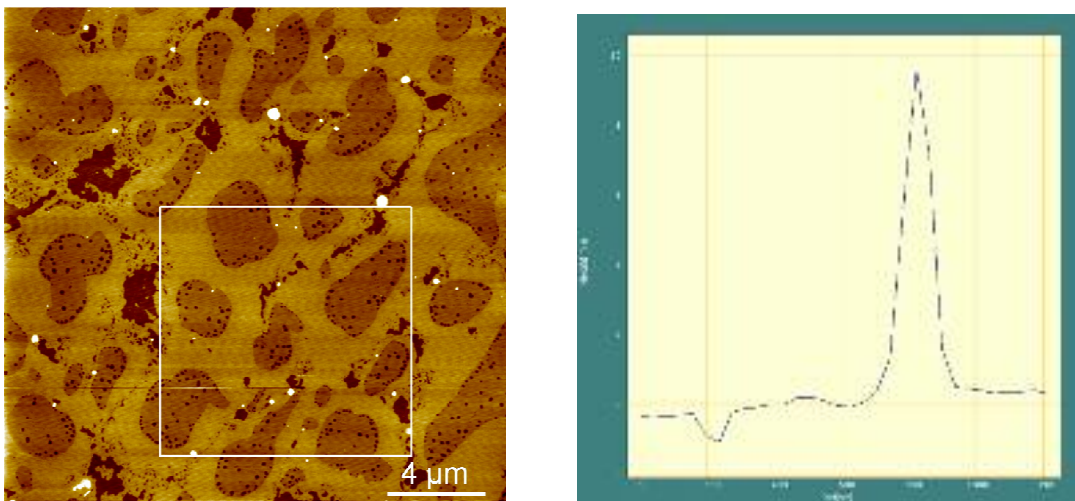


Abbildung 50 AFM-Aufnahme von einem Mischsystem Monomer M1.Stearinsäure (50mol%) nach Kristallisation und Übertrag auf Mica bei 20mN/m, Subphase gesättigte $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung (links) Höhenprofil, (rechts) Linescan

2.4.13.2 Mischsystem Polymer P1 / Stearinsäure

Unter einer 1:1-Mischung von **P1** und Stearinsäure soll ebenfalls kristallisiert werden. Hierzu wird die Mischung auf 20 mN/m komprimiert und für 20 Stunden kristallisieren gelassen.

2.4.13.2.1 Makroskopisch

Kristallisiert man in dieser Weise unter der Mischung aus **P1** und Stearinsäure, so kann man lediglich eine Art Kristallstaub mit dem Auge erkennen. Dieser Staub ist nicht auf Glasträger zu transferieren. Auch eine Detektion mit AFM-Aufnahmen ist nicht möglich. Trotzdem kann man feststellen, dass die Kristallisation hier in einer wesentlich kleineren Dimension stattfindet im Vergleich zu den vorher beschriebenen Systemen. Diese geringere räumliche Ausdehnung ist auf die feiner separierten Stearinsäuredomänen zurückzuführen, die wesentlich kleiner sind als die monomerseparierten. Auf Grund dieser kleineren Domänen, die allerdings in einer viel größeren Anzahl vorliegen, entstehen viel kleinere Kristallite, die auch wiederum durch die viskose Polymermatrix nicht durch Fusion zu größeren wachsen können.

2.4.13.2.2 AFM-Messung

Überträgt man die Monoschicht auf Mica und untersucht mit Hilfe von AFM, so sind keine Kristallite in der Messung sichtbar. Vermutlich fallen sie beim Übertrag ab oder werden von der AFM-Nadel zur Seite geschoben.

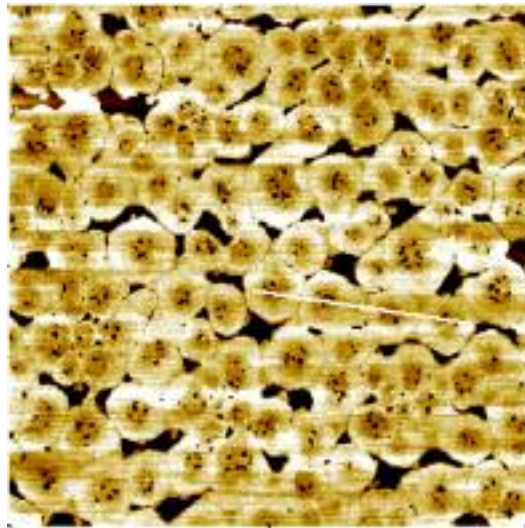


Abbildung 51 AFM-Aufnahme von einem Mischsystem Polymer **P1** / Stearinsäure (50mol%) nach Kristallisation und Übertrag auf Mica bei 20mN/m, Subphase gesättigte $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung

2.4.14 Kristallisationsexperimente in Gegenwart von Polyacrylsäure

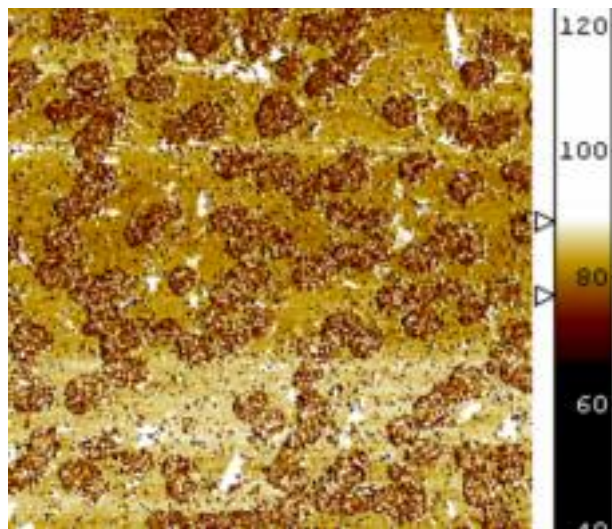
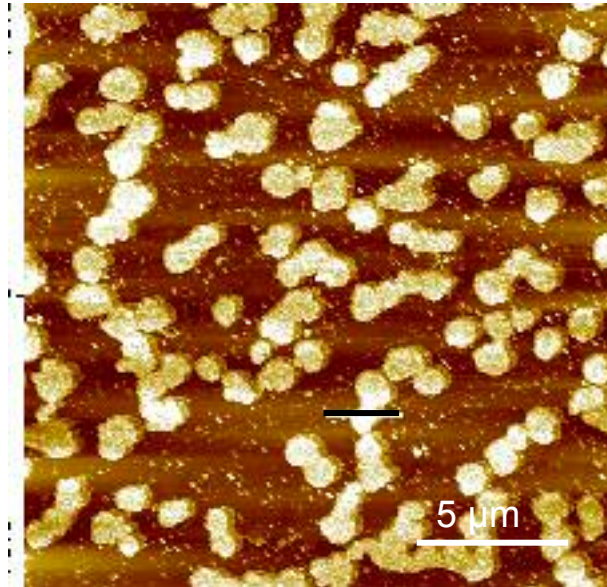
Die gezielte Abbildung des durch Phasenseparation erhaltenen Templats ist also nicht durch einfache Kalkkristallisation nach Mann zu erzielen, da der sich bildende Kristallkeim bevorzugt ins Volumen wächst und somit die Wechselwirkung zur Monoschicht verliert. Dieses Problem soll nun gelöst werden, indem das Volumenwachstum durch den Zusatz von Polyarylsäure gehindert werden soll. Der sich bildende Kristallkeim sollte nun auf die Säuregruppen des Polymers stoßen und somit sein Wachstum in die dritte Dimension verlangsamen. Die erhaltene Struktur soll dann mit Hilfe von AFM aufgeklärt werden.

2.4.14.1 AFM-Aufnahmen des Mischsystems Stearinsäure/Monomer 1 auf $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lsg. mit Polyacrylsäure

Führt man das oben beschriebene Experiment durch und lässt für 40 Stunden kristallisieren, erhält man nach Übertrag auf Mica die unten dargestellten AFM-Bilder (Abbildung 52). Man erkennt die bereits bekannte Entmischung in zwei Bereiche. Der erste Bereich, die Matrix, ist wiederum als Monomer-Phase zu identifizieren. Der zweite Bereich resultiert aus den Stearinsäuredomänen. Eine Flächenauswertung ergibt wiederum das erwartete Verhältnis von 30% belegter Fläche der Domänen zu 70% der Matrix (erwartet 33:67%). Der entscheidende Unterschied zu den bekannten Experimenten ist jedoch die Höhe der einzelnen Bereiche. Die als Stearinsäuredomänen beschriebenen Bereiche sind nun höher als die umgebende Matrix und besitzen nun eine Höhe von durchschnittlich 11nm über der Matrix. Dies lässt sich nur durch die Bildung eines dünnen hybridartigen Kalk-Polyarylsäure-Films erklären, der genau die Stearinsäuredomänen abbildet. Betrachtet man zusätzlich das Phasenabbild dieser Aufnahme ist weiter festzustellen, dass sich dieser Kalkfilm

Allgemeiner Teil

auch durch eine größere Härte im Vergleich zur monomeren Matrix ausgezeichnet. Das Kalkwachstum lässt sich also durch die Wechselwirkung mit der Polyacrylsäure in Richtung des Wachstums in die dritte Dimension stark hemmen, so dass eine Abbildung der Separation der Monoschicht möglich wird.



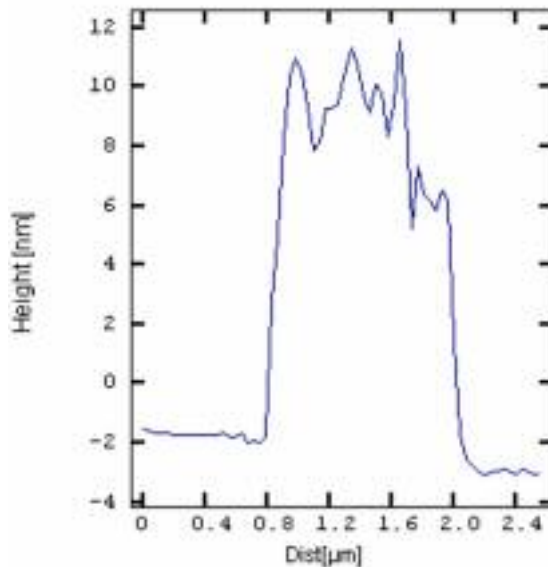


Abbildung 52 AFM-Aufnahme von einem Mischsystem Monomer M1.Stearinsäure (50mol%) nach Kristallisation in Gegenwart von Polyacrylsäure und Übertrag auf Mica bei 20mN/m, Subphase gesättigte Ca(HCO₃)-Lösung (oben) Höhenprofil, (Mitte) Phasenprofil, (unten) Linescan

2.4.14.2 AFM-Aufnahmen des polymerisierten Mischsystems Stearinsäure/Monomer M1 auf Ca(HCO₃)₂-Lsg. mit Polyacrylsäure

Das oben beschriebene Experiment wird nun für einen mittels UV-Bestrahlung polymerisierten Films wiederholt. Nach einer 20stündigen Kristallisationsdauer kann man auch hier eine Abbildung der separierten Monoschicht erkennen. Man erkennt jedoch, dass in diesem Fall noch nicht sämtliche Stearinsäure-domänen durch Kristallisation abgebildet sind. Durch Analyse mittels Linescan erkennt man die dunklen Regionen als Stearinsäure-domänen, welche ca. 0,4 nm tiefer sind als die polymerisierte Matrix. Die fast weißen Bereiche sind etwa 0,8 nm höher als die polymerisierte Matrix, was wiederum auf die Bildung eines Kalkfilms unter diesen Domänen zurück zu führen ist. (Abbildung 53)

Allgemeiner Teil

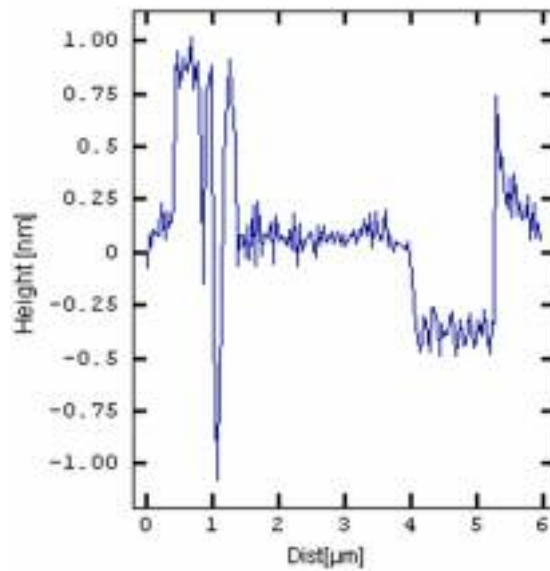
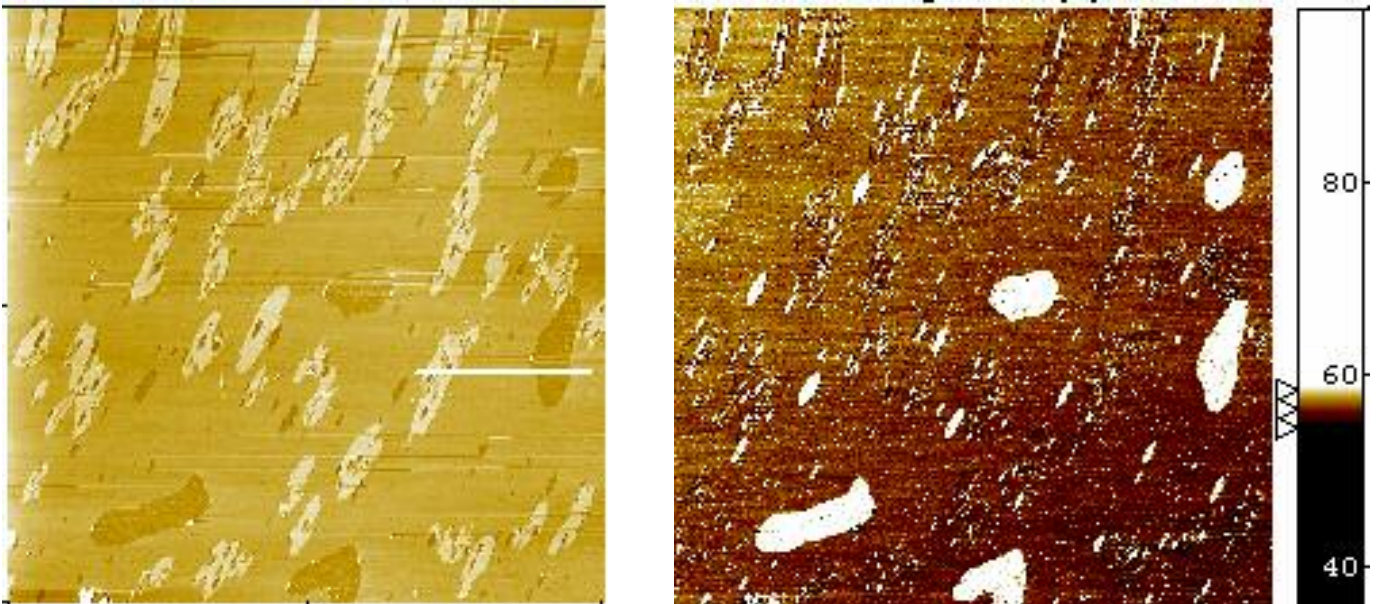
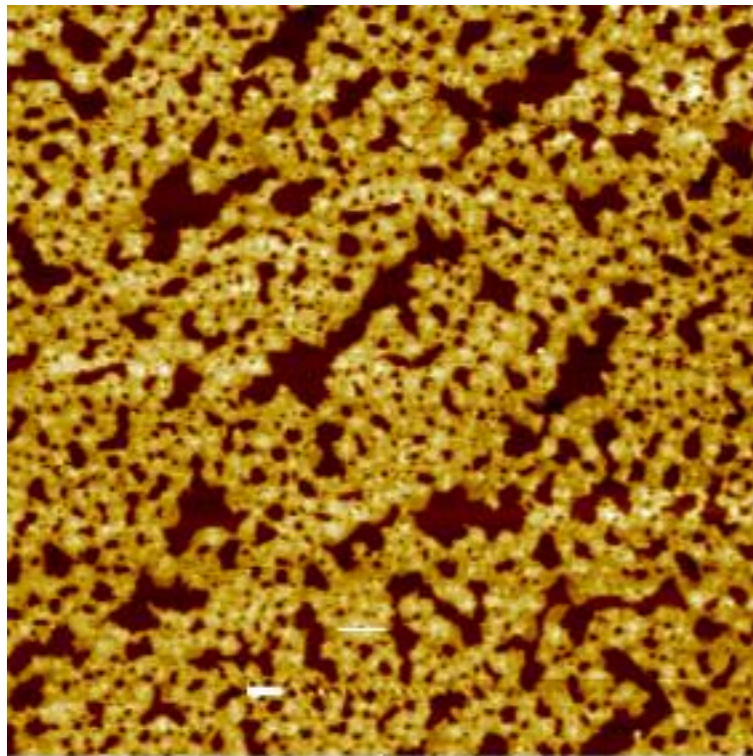


Abbildung 53 AFM-Aufnahme von einem Mischsystem Monomer M1.Stearinsäure (50mol%) nach UV-Polymerisation, Kristallisation und Übertrag auf Mica bei 20mN/m, Subphase gesättigte $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung (oben links) Höhenprofil, (oben rechts) Phasenprofil, (unten) Linescan

2.4.14.3 AFM-Aufnahmen des Mischsystems Stearinsäure/Polymer P1 auf $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lsg. mit Polyacrylsäure

Spreitet man eine 1:1-Mischung des Systems Stearinsäure/P1, komprimiert auf 20 mN/m und lässt in Gegenwart von Polyacrylsäure ~40 Stunden kristallisieren, so erhält man nach Übertrag auf Mica das AFM-Bild in Abbildung 54. Man erkennt deutlich eine separierte Struktur, die bereits aus Abbildung 51 bekannt ist. Jetzt haben sich jedoch die Höhenzuordnung umgekehrt. Die vorher niedrigen Bereiche sind jetzt durch Kalkwachstum höher als ihre Umgebung. Die separierte und mit Kalk abgebildete Struktur lässt sich auch im Phasenbild wieder erkennen. Eine schöne Abbildung des gelungenen Experiments lässt sich in der dreidimensionalen Darstellung der AFM-Aufnahmen in Gegenwart und in Abwesenheit von Polyacrylsäure sehen (Abbildung 55).



Allgemeiner Teil

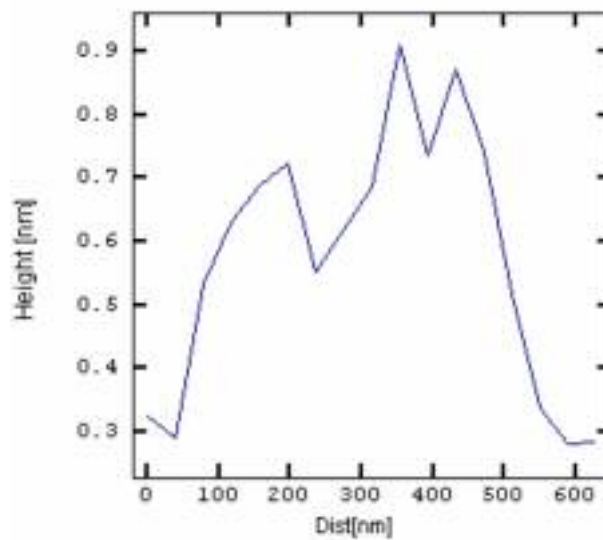
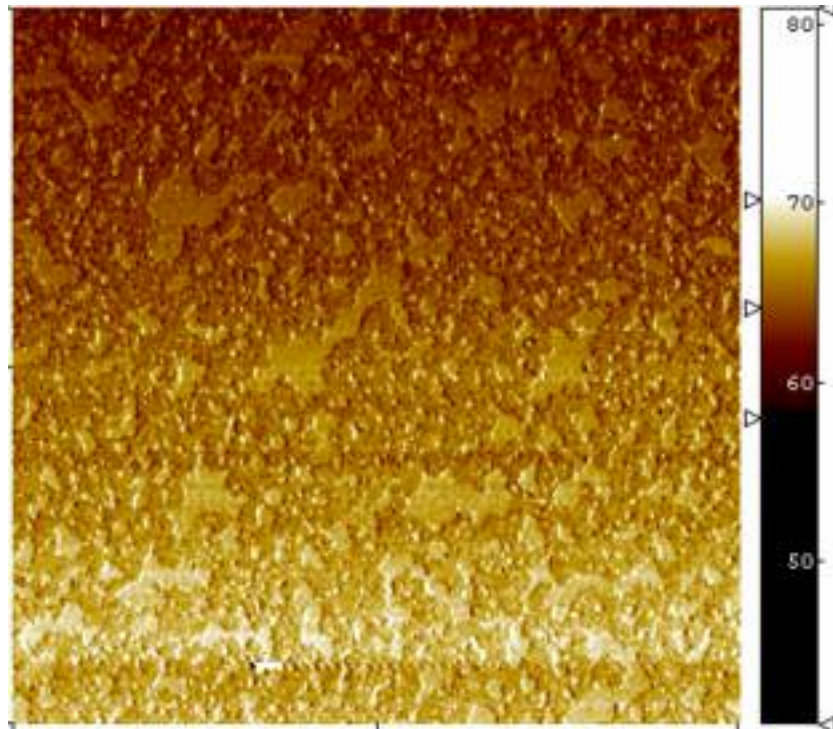


Abbildung 54 AFM-Aufnahme von einem Mischsystem Polymer P1 /Stearinsäure (50mol%) nach Kristallisation in Gegenwart von Polyacrylsäure und Übertrag auf Mica bei 20mN/m, Subphase gesättigte Ca(HCO₃)-Lösung oben) Höhenprofil, Mitte) Phasenprofil, unten) Linescan

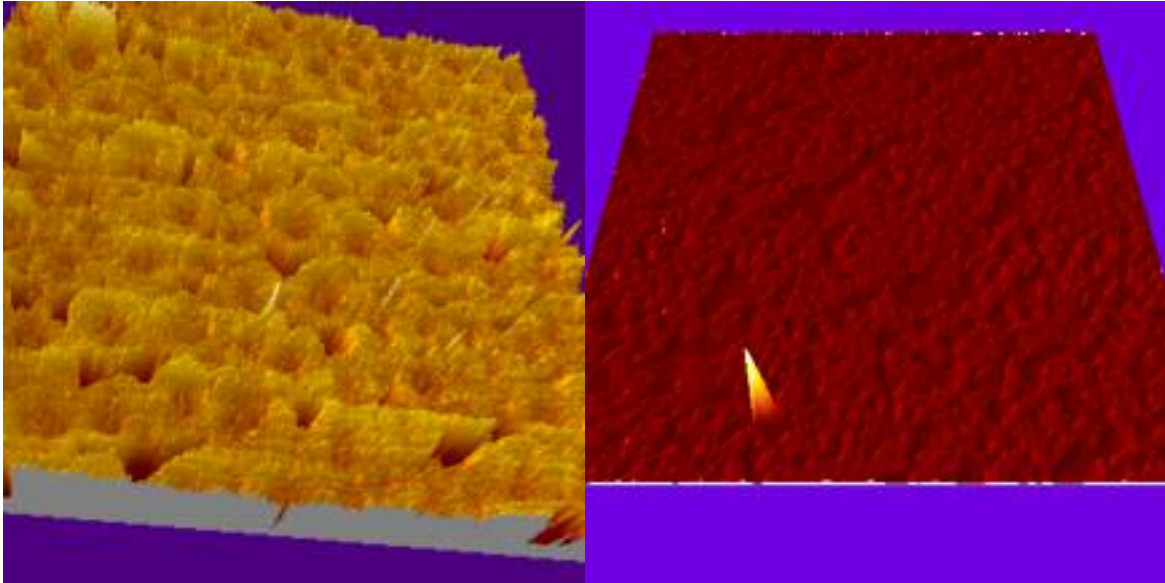


Abbildung 55 AFM-Aufnahme in dreidimensionaler Darstellung von einem Mischsystem Polymer P1 /Stearinsäure (50mol%) nach Kristallisation ohne Polyacrylsäure (links) und in Gegenwart von Polyacrylsäure (rechts) und Übertrag auf Mica bei 20mN/m, Subphase gesättigte Ca(HCO₃)-Lösung

2.5 Synthese eines amphiphilen Itaconats **M2**

Die Synthese von Monomer **M2** gelingt in einer einstufigen Reaktion (Abbildung 56). Hier wird Stearylalkohol unter Katalyse von Zinkchlorid mit Itaconsäureanhydrid umgesetzt. Nach Umkristallisation erhält man einen farblosen Feststoff, der in Substanz im Kühlschrank lagerstabil ist. Die Polymerisation dieser Art von Monomeren ist literaturbekannt extrem schwierig und gelang im Rahmen dieser Arbeit nicht durch radikalische Polymerisation in Lösung. Untersuchungen der Monoschicht zeigen aber eine photochemische ausgelöste Oligomerisierung.

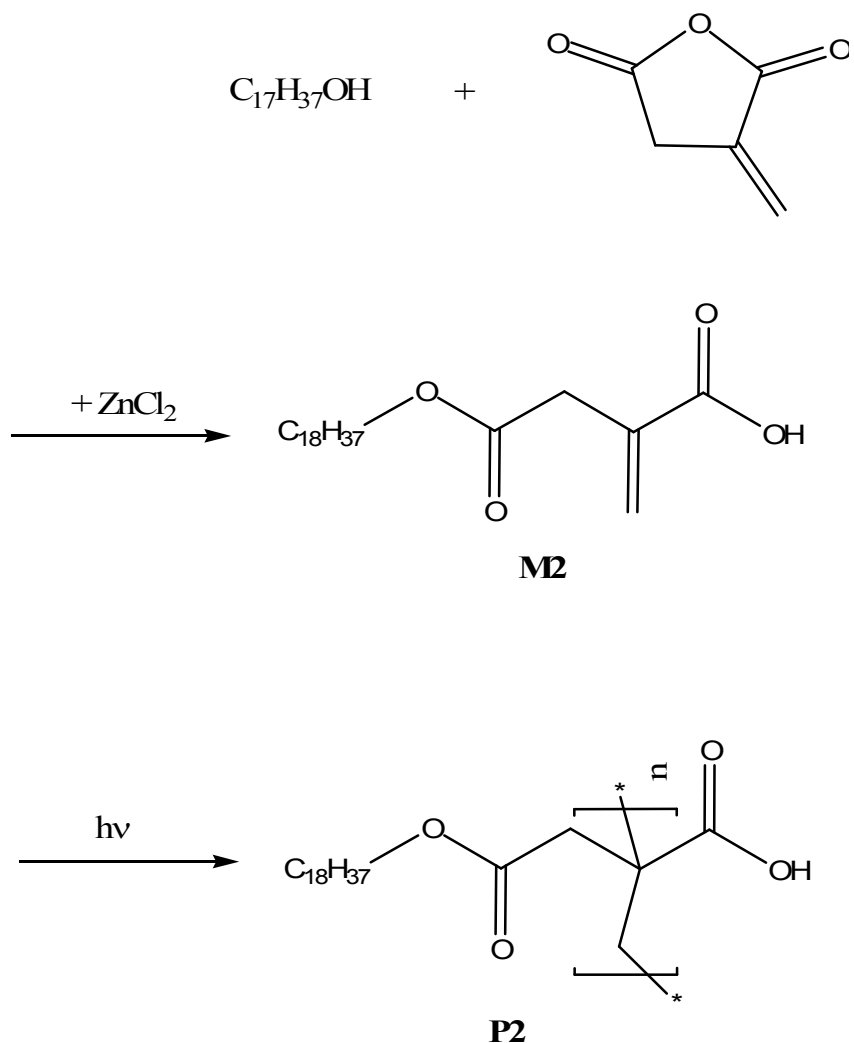


Abbildung 56 Reaktionsschema zur Darstellung von Monomer **M2** und Polymer **P2**

2.6 Charakterisierung von Monomer M2

Die Charakterisierung von Monomer **M2** soll auf dem bereits für Monomer **M1** bekannten Weg mittels Isothermen und AFM-Aufnahmen diskutiert werden.

2.6.1 Schub-Flächen-Diagramme von Monomer M2

Monomer **M2** wird zunächst mittels seiner Schub-Flächen-Diagramme bei verschiedenen Temperaturen charakterisiert (Abbildung 57). Man erkennt im gesamten Temperaturbereich die Ausbildung der flüssig-analogen und kristall-analogen Phase sowie das Vorhandensein eines Koexistenzplateaus. Dieser Bereich verschiebt sich wie zu erwarten mit höherer Temperatur zu höheren Lateraldrücken. Außerdem nimmt die Länge dieses Plateaus mit zunehmender Temperatur ab. Die Messung von Isothermen unterhalb 10°C ist nicht mehr möglich, da bei diesen niedrigen Temperaturen ein Auskristallisieren des Amphiphils in der Monoschicht zu beobachten ist. Man erkennt, dass der Kollapsdruck dieser Verbindung stark temperaturabhängig ist. Der Kollapsdruck sinkt von etwa 28 mN/m bei hohen Temperaturen auf 2,5 mN/m bei 10°C. Der minimale Flächenbedarf sinkt analog von 36 Angström² auf 30 Angström². Dies erklärt sich durch die abnehmende thermische Beweglichkeit der Moleküle. Der minimale Flächenbedarf liegt bei etwa 30 Angström², was² höher als erwartet für eine Monoalkylverbindung ist, erklärt sich jedoch wie bei **M1** aus der voluminösen Kopfgruppe, so dass auch hier ein kopfgruppenbestimmtes Packungsverhalten zu beobachten ist.

Allgemeiner Teil

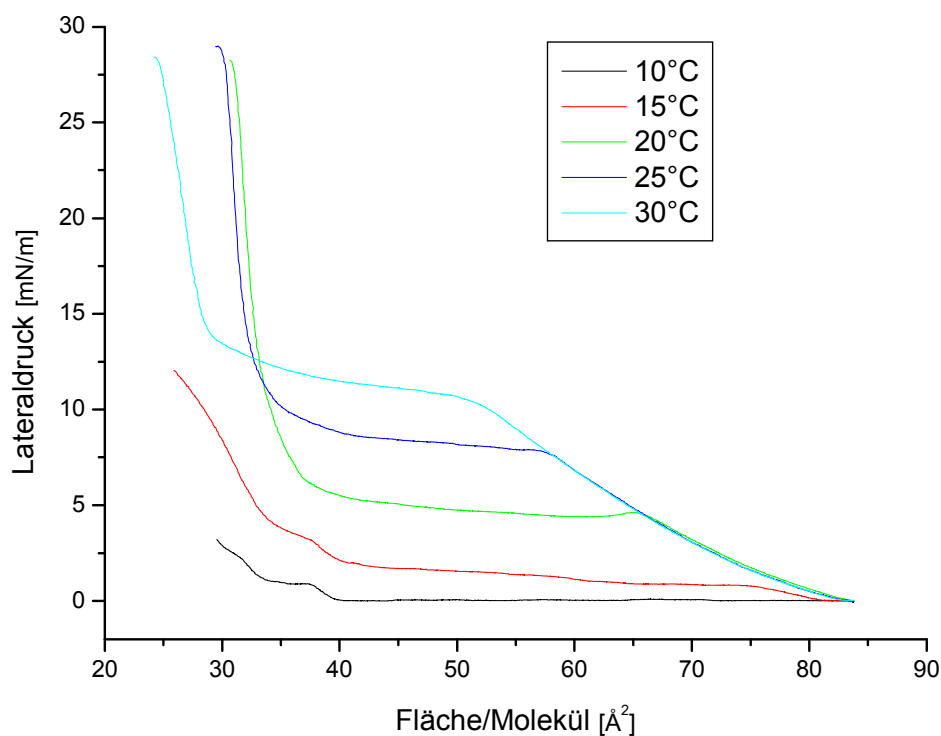


Abbildung 57 Schub-Flächen-Diagramme für Monomer M2 bei verschiedenen Temperaturen, Schubgeschwindigkeit 20 cm² pro Minute

Verändert man die Subphase zu einer gesättigten Kalziumhydrogencarbonatlösung erkennt man ein deutliches Abweichen des Isothermenverlaufs (Abbildung 58). Zwar ist wiederum ein Koexistenzplateau vorhanden, dieses ist allerdings kürzer als auf Wasser, besonders erkennt man aber, dass der Kollapspunkt nun bei 25 Angström² liegt, wie es für eine Monoalkylverbindung zu erwarten ist und der Kollapsdruck nur noch 23 mN/m beträgt. Dies lässt sich mit der veränderten Wechselwirkung des Spacers mit der Subphase erklären. Die zweiwertigen Kalziumionen verbrücken die einwertigen Carbonsäurekopfguppen des Amphiphils, so dass sich der Platzbedarf des Spacers drastisch reduziert. Der Spacer sollte in einer gestreckteren Form vorliegen ähnlich wie es bei einer Polymerisation zu beobachten ist.

Allgemeiner Teil

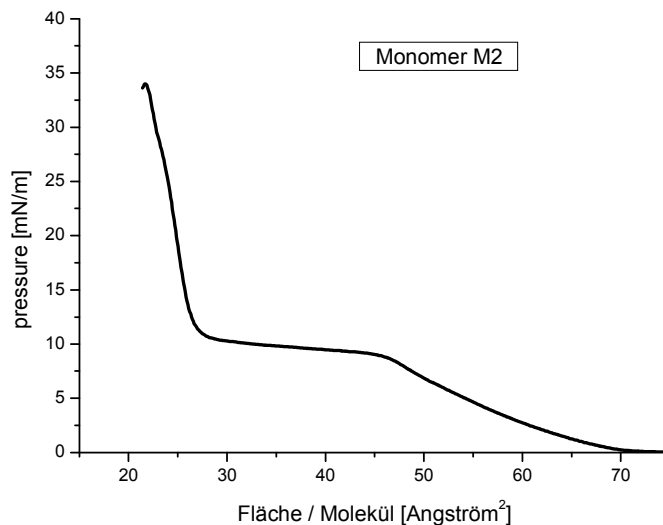


Abbildung 58 Isotherme von Monomer **M2** auf Kalziumhydrogencarbonatlösung bei 20°C, Schubgeschwindigkeit 20 cm² pro Minute

2.6.2 AFM-Aufnahmen von **M2**

Um die Phasenseparation von Monomer **M2** auf Wasser als Subphase in flüssig- und kristallanaloge Domänen zu verfolgen, wurde bei verschiedenen Lateraldrücken (T=20°C) ein Langmuir-Blodgett-Übertrag auf Mica gemacht und diese Träger dann mit AFM vermessen. Abbildung 59 zeigt das Phasenverhalten zu Beginn des Koexistenzplateaus bei einem Druck von 5 mN/m. Man erkennt dunkle kristallanaloge Domänen, die in einer flüssiganalogen Matrix verteilt sind. Die kristallanalogen Domänen sind niedriger als die flüssiganalogen Matrix, was sich vielleicht durch einen hohen Tiltwinkel der Alkylketten im hydrophoben Schwanz des Moleküls erklären lässt. Dies folgt aus dem Kopfgruppen bestimmten Verhalten des Amphiphils. Die hydrophoben Schwänze können nur durch ihren großen Tiltwinkel miteinander eine kristallartige Struktur ausbilden, da sie nur so den hohen Platzbedarf der Kopfgruppe kompensieren können. In Abbildung 60 sieht man die Struktur der Monoschicht gegen Ende des Plateaus bei 7 mN/m. Man erkennt

Allgemeiner Teil

dasselbe Phasenverhalten wie zu Beginn des Plateaus, nur dass nun die kristallanaloge Phase vermehrt vorhanden ist. Bei 20 mN/m wie in Abbildung 61 sieht man nur noch kristallanaloge Domänen, die durch wenig flüssiganaloge Linien getrennt sind, die auf Grund der Herstellung dieser Phasen zustande kommen.

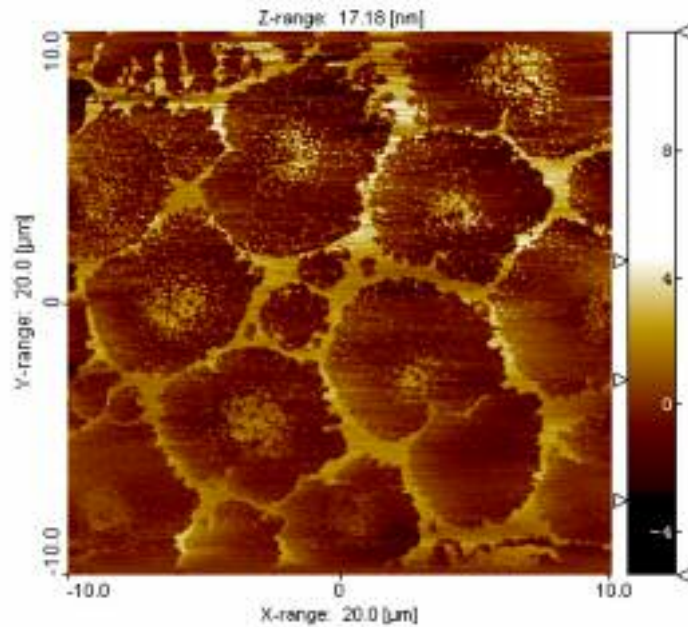


Abbildung 59 AFM-Aufnahme von Monomer M2 bei 5mN/m auf Wasser nach Übertrag auf Mica

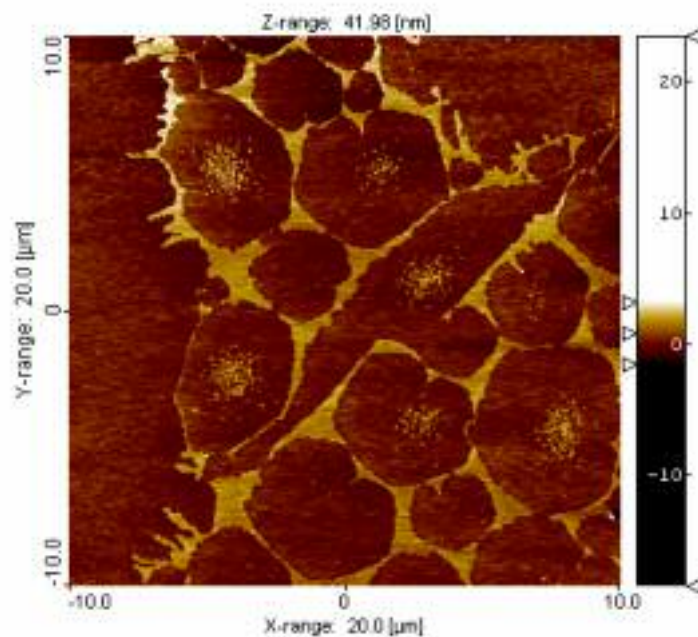


Abbildung 60 AFM-Aufnahme von Monomer M2 bei 7mN/m auf Wasser

Allgemeiner Teil

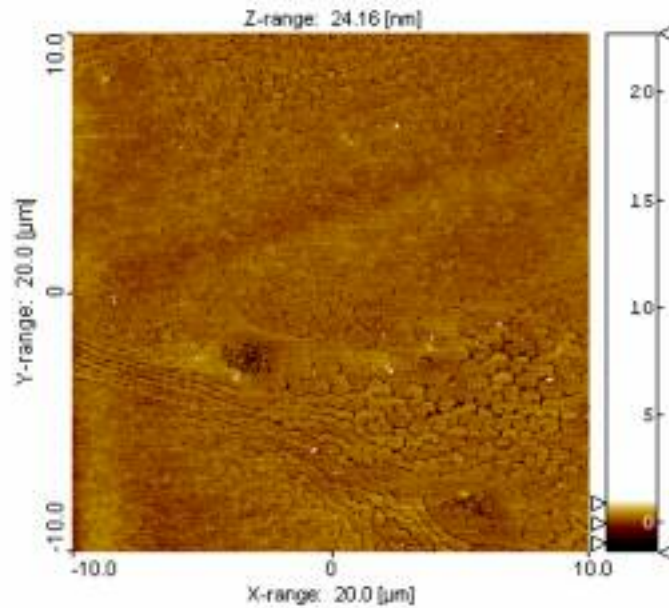


Abbildung 61 AFM-Aufnahme von Monomer M2 bei 20mN/m auf Wasser

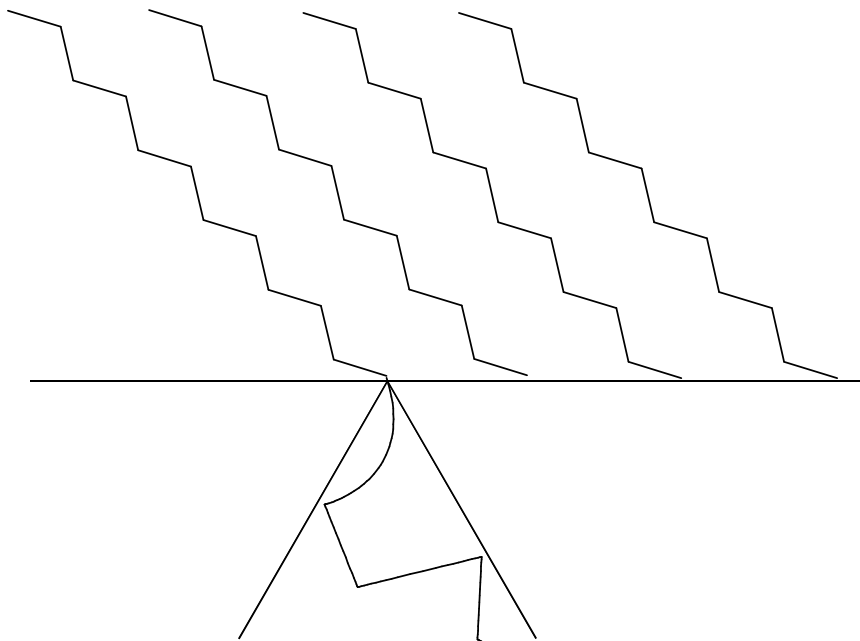


Abbildung 62 schematische Zeichnung des kristallanalogen Bereichs von Monomer M2

Verändert man nun die Subphase zu gesättigter Kalziumhydrogencarbonatlösung und untersucht das Phasenverhalten der Monoschicht mit AFM erkennt man eine deutliche Veränderung. Abbildung 63 zeigt das AFM-Bild bei 20 mN/m. Man erkennt,

Allgemeiner Teil

dass hier die Phasenseparation in flüssig- und festanalog in Form von Ausbildung hexagonaler Domänen erfolgt. Auch diese sind wieder niedriger als die flüssige Phase, was auf einen großen Tiltwinkel hinweist. Der Linescan zeigt, dass die flüssige Phase etwa 1nm höher ist als die feste. Abbildung 63 unten zeigt ein dreidimensionales Abbild der Monoschicht. Die vereinzelt Erhöhungen sind auf bereits gebildete Kalkkristallite zurückzuführen.

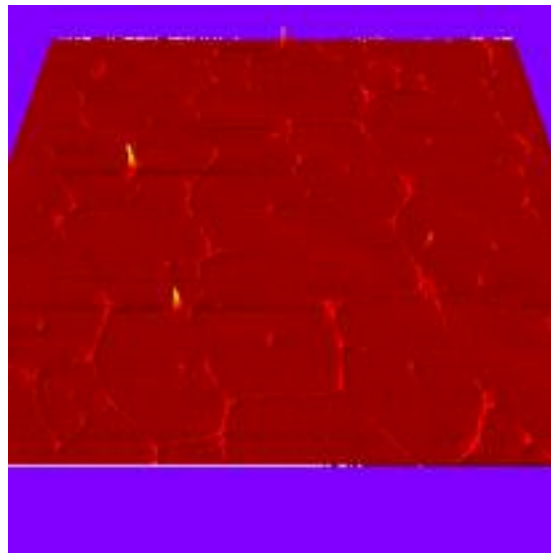
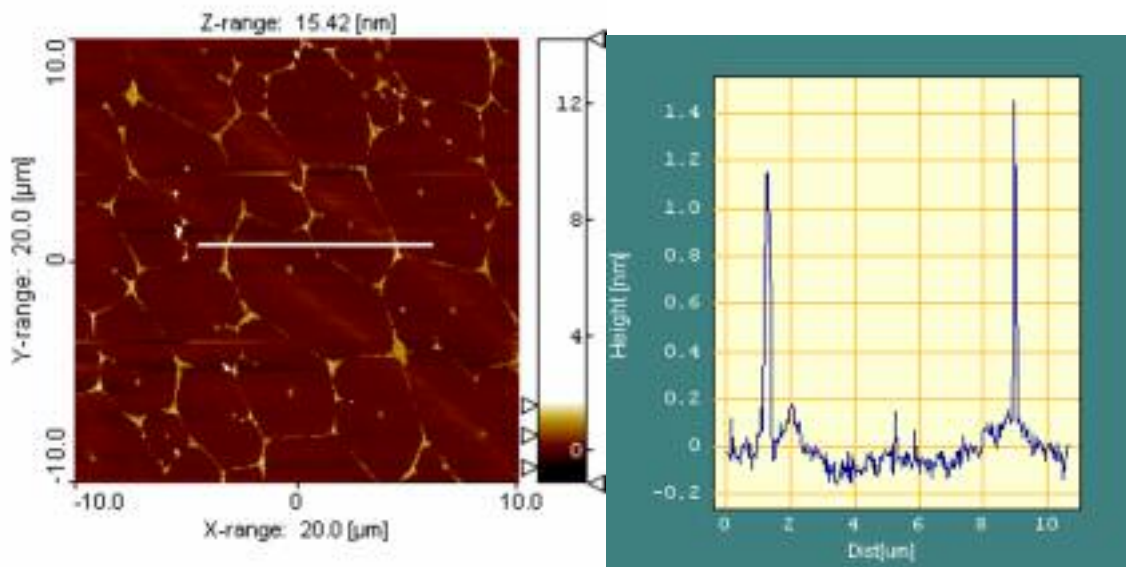


Abbildung 63 AFM-Aufnahmen von Monomer M2 bei 20mN/m auf einer gesättigten Kalziumhydrogencarbonatlösung, oben rechts) Höhenprofil, oben links) Linescan, unten) 3D-Abbild des Höhenprofils

2.6.3 Polymerisation von M2 als LB-Monoschicht zu Polymer P2

Um die Fluidität der monomeren Monoschicht drastisch zu vermindern wird die Itaconatschicht photochemisch polymerisiert. Hierzu wird mit UV-Licht bei konstantem Lateraldruck bestrahlt. Abbildung 64 zeigt wie sich die Isotherme der monomeren **M2**-Monoschicht in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer verändert. Man erkennt eine Abnahme des minimalen Flächenbedarfs und eine starke Zunahme des Kollapsdrucks. Dies ist charakteristisch für eine erfolgreiche Polymerisation. Der erhöhte Kollapsdruck geht auf die Stabilisierung des Films durch das gebildete Polymerrückgrat zurück.

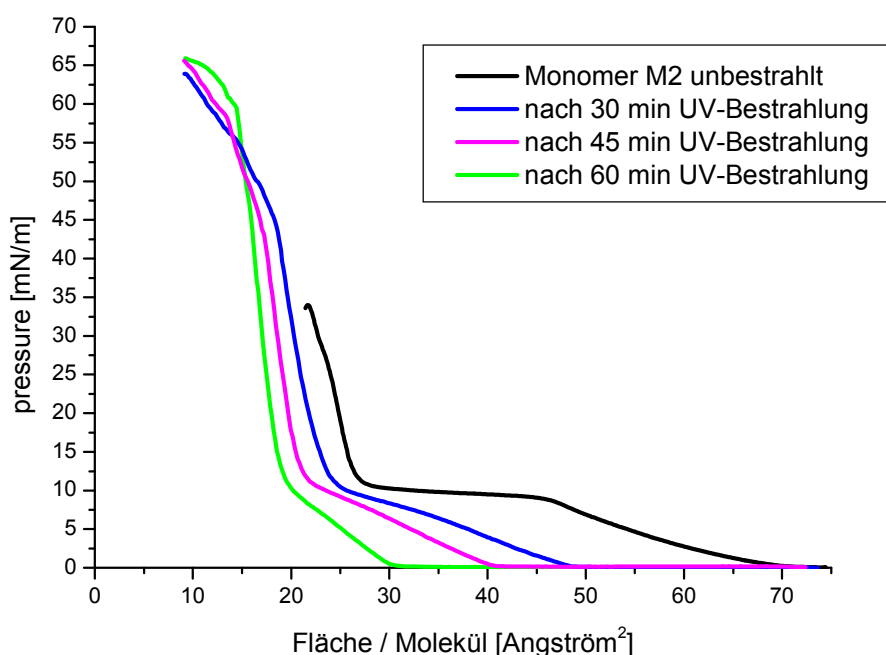


Abbildung 64 Schub-Flächen-Diagramme von M2 in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer

2.6.4 Kristallisation unter Monomer M2 und Polymer P2

Die Phasenseparation der Monoschicht soll nun zu einer gezielten Abbildung in der Subphase durch Kalkkristallisation genutzt werden. Hierzu soll die monomere respektive polymere Monoschicht als Kristallisationstemplat genutzt werden. Das auf

Allgemeiner Teil

Kalziumhydrogencarbonatlösung gespreitete System wird hierzu über 20 Stunden stehen gelassen, so dass sich Kalkkristalle bilden. In Abbildung 65 sieht man die Kristalle, die sich unter einer auf 20mN/m komprimierten monomeren Itaconatschicht bilden. Sie weisen die Form einer dreieckigen Pyramide auf. Weiterhin ist unter dem Mikroskop zu beobachten, dass die eine Pyramidenspitze fehlt. Dies deutet darauf hin, dass an dieser „Spitze“ die Kristallisation beginnt und sich von dort aus ins Volumen fortsetzt.

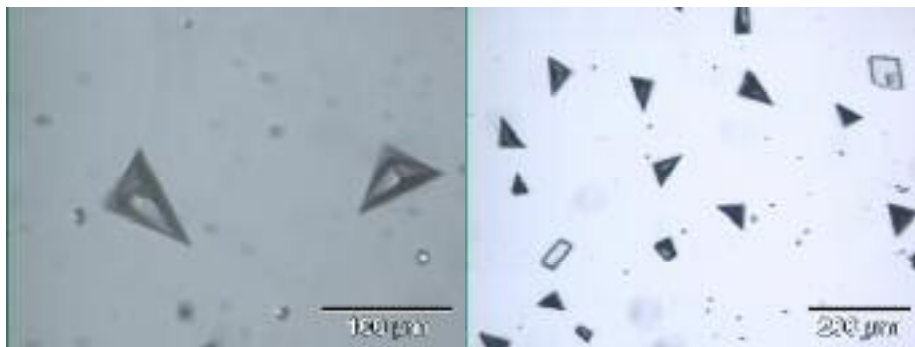


Abbildung 65 Mikroskopaufnahme der Kristalle, die nach 20stündiger Kristallisationsdauer unter einer monomeren M2-Monoschicht entstehen bei einem Lateraldruck von 20 mN/m

Führt man das gleiche Experiment unter einer auf 20 mN/m komprimierten polymeren Itaconatschicht durch findet man eine andere Kristallmorphologie. Man bekommt in diesem Fall eine vierseitige Doppelpyramide (Abbildung 66). Diese andere Morphologie erklärt sich daraus, dass der Templateffekt durch die Anordnung der Carbonsäuregruppen ausgeübt wird. Die monomere Monoschicht weist einen extremen Raumbedarf des Spacers aus wie bereits die Isotherme zeigt. Dieser Raumbedarf nimmt durch die Polymerisation ab, so dass die Carbonsäureeinheiten räumlich enger beisammen sind. Dies bewirkt, dass sich die sich bildenden Kalkkristalle mit einer anderen kristallographischen Seite an der Templatschicht der Kopfgruppen anlagern. Hieraus resultiert nun die veränderte Morphologie in

Allgemeiner Teil

Abhängigkeit von polymerer oder monomerer Membran. Die unter der Polyitaconatschicht gebildeten Kristalle weisen ebenfalls das Fehlen einer Pyramidenspitze auf. Auch dies lässt auf einen räumlich großen Templateffekt der Monoschicht schließen. Mit fortschreitendem Kristallwachstum dominiert jedoch das Wachstum ins Volumen, so dass kein wirkliches Abbild der phasenseparierten Monoschicht möglich ist, sondern lediglich die Morphologie des Kristalls beeinflusst werden kann.



Abbildung 66 Mikroskopaufnahme der Kristalle, die nach 20stündiger Kristallisationsdauer unter einer polymerisierten M2-Monoschicht entstehen

2.6.4.1 Kristallisation unter M2 und P2 unter Zusatz von Polyacrylsäure

Um nun das Problem des dominierenden Volumenwachstums der Kristalle in den Griff zu bekommen, wurde der Kristallisationsversuch nach Mann variiert. Das schnelle Wachstum in die dritte Dimension soll durch ein Polymer mit vielen sauren Gruppen limitiert werden. Hier fällt die Wahl auf die gut wasserlösliche Polyacrylsäure. Der Grundgedanke für diese Variation beruht darauf, dass der sich bildende Kristall an seiner Unterseite Ca^{2+} -Ionen besitzt, an die sich im nächsten Schritt wiederum Carbonationen anlagern, so dass es zu einem Wachstum kommt. Wird die Unterseite des wachsenden Kristalls nun zeitweise oder dauerhaft durch

Allgemeiner Teil

Carbonsäuregruppen des Polymers blockiert ist diese Seite für das Wachstum vergiftet und die Kristallisation in zwei Dimensionen gewinnt an Bedeutung.

Abbildung 67 zeigt das Ergebnis eines solchen Versuchs unter einer auf 10mN/m komprimierten monomeren Itaconatschicht. Nach 48 Stunden erkennen wir die aus AFM-Aufnahmen bekannte kristallanaloge Domänenform. Da es sich hier um eine optische Mikroskopaufnahme handelt, muss aber auch ein starkes Wachstum in die dritte Dimension stattgefunden haben. Hierbei geht jedoch nicht der Templateffekt der Monoschicht verloren. Man muss davon ausgehen, dass das Kristallwachstum an der Monoschicht beginnt und durch die Polyacrylsäure das Volumenwachstum verlangsamt wird. Allerdings unterbindet die Polyacrylseite nicht das Kristallwachstum ins Volumen, sondern verlangsamt es nur, da sie in den Kristall eingebaut wird. Sie lagert sich mit Carbonsäureeinheiten an die Unterseite des Kristalls an, da aber nicht alle Wiederholungseinheiten hierzu benötigt werden, sind an der Kristallunterseite wieder freie Carbonsäuren, an die sich wiederum Kalziumionen anlagern. An dieser Kalziumschicht kann nun das Kalkwachstum wieder fortgesetzt werden durch Carbonationenanlagerung bis es erneut durch das Polymer unterbrochen wird. Hierbei geht jedoch nicht die phasenseparierte Templatinformation der ersten Carbonsäureschicht aus dem Amphiphil verloren. Abbildung 67 unten zeigt denselben Versuch, allerdings beträgt der Lateraldruck hier 20 mN/m. Man erkennt deutlich wie die aus AFM-Messungen bekannte Struktur von hexagonalen Domänen erhalten bleibt.

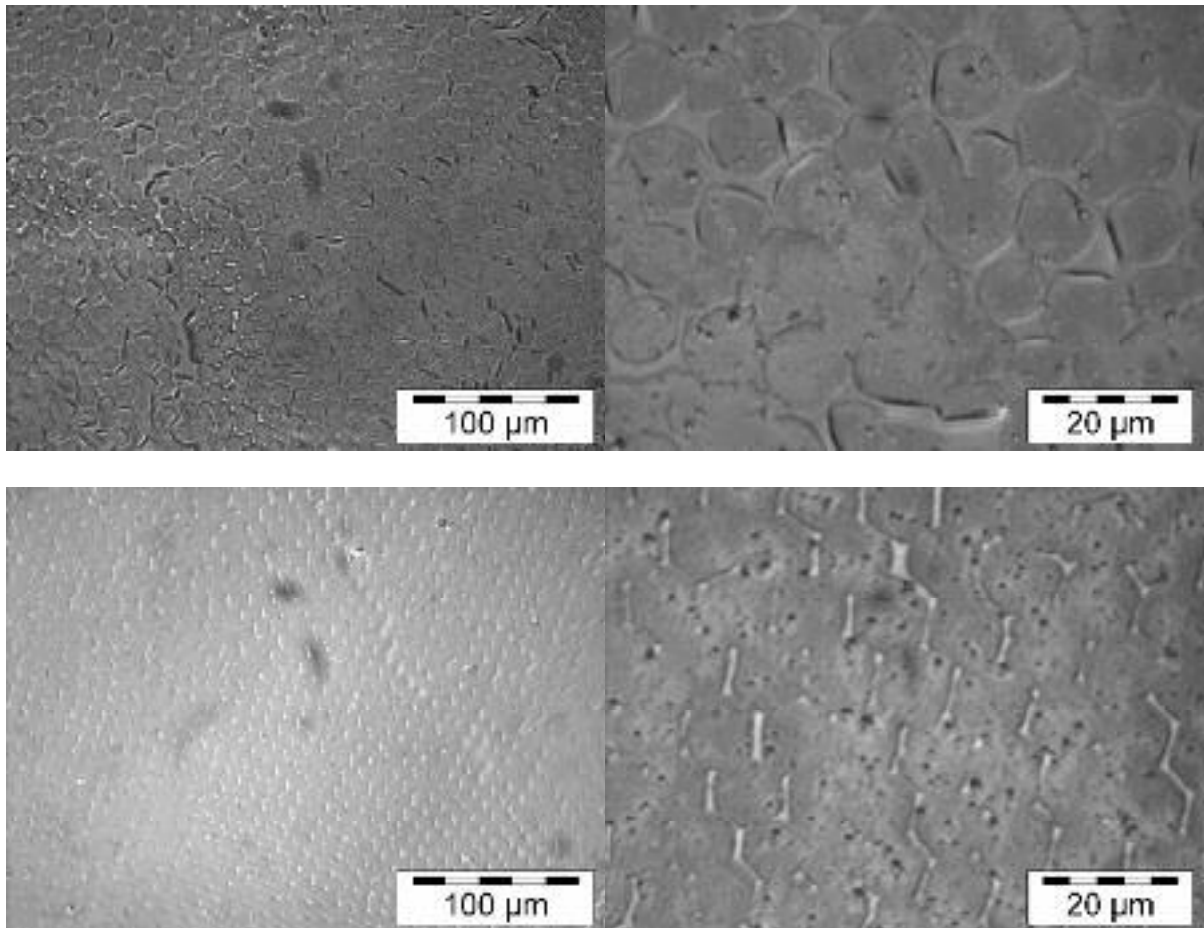


Abbildung 67 optisches Mikroskopbild einer monomeren Itaconatmembran nach 48stündiger Kristallisation in Gegenwart von Polyacrylsäure (oben) bei 10 mN/m, (unten) bei 20 mN/m nach Übertrag auf Glasträger

Abbildung 68 zeigt die Kristallisation unter einer polymerisierten Monoschicht. Die wenigen Risse sind hierbei durch Übertragungsfehler entstanden. Die polymere Membran weist keine Phasenseparation auf, so dass der Templateffekt über einen sehr großen Bereich lediglich die Information einer gleichmäßigen Carbonsäureverteilung besitzt. Dies führt nach dem oben beschriebenen Mechanismus zu Ausbildung einer dünnen mit Polyacrylsäure durchdrungene Kalkmembran.

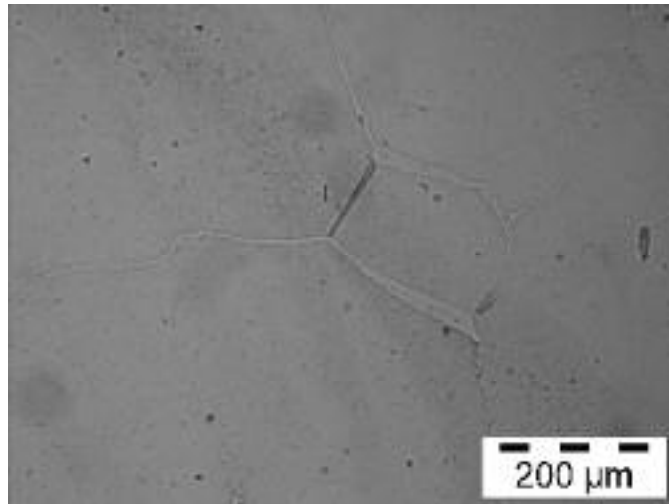


Abbildung 68 optisches Mikroskopbild einer polymerisierten Itaconatmembran nach 48stündiger Kristallisation in Gegenwart von Polyacrylsäure bei 20 mN/m nach Übertrag auf Glasträger

2.6.4.2 AFM-Aufnahmen nach der Kristallisation

Um die Kristallisation in Gegenwart von Polyacrylsäure näher zu untersuchen wurden die Membranen auf Mica übertragen und mit AFM untersucht (Abbildung 69). Man erkennt hierbei, dass die Struktur, die auf Kalziumhydrogencarbonat bereits beobachtet wurde, auch in diesem Fall identisch vorhanden ist. Betrachtet man aber das Höhenprofil, so fällt auf dass nach 48 Stunden Kristallisation, die zuvor niedrigen hexagonalen Domänen nun höher sind als die sie umgebende Matrix. Dies ist auf die ausschließlich unter den Domänen gebildete Kalkschicht zurückzuführen. Man erkennt dass das beschriebene Wachstum über große Bereiche stattfindet. Lediglich vereinzelt sind sehr hohe Kristallspitzen zu beobachten. Diese können durch Fehlstellen in der Membran zustande kommen oder aber, was wahrscheinlicher ist, durch Keimbildung im Volumen, was zu einem kleinen Kristall führt, der sich an die Grenzfläche bewegt und mit übertragen wird.

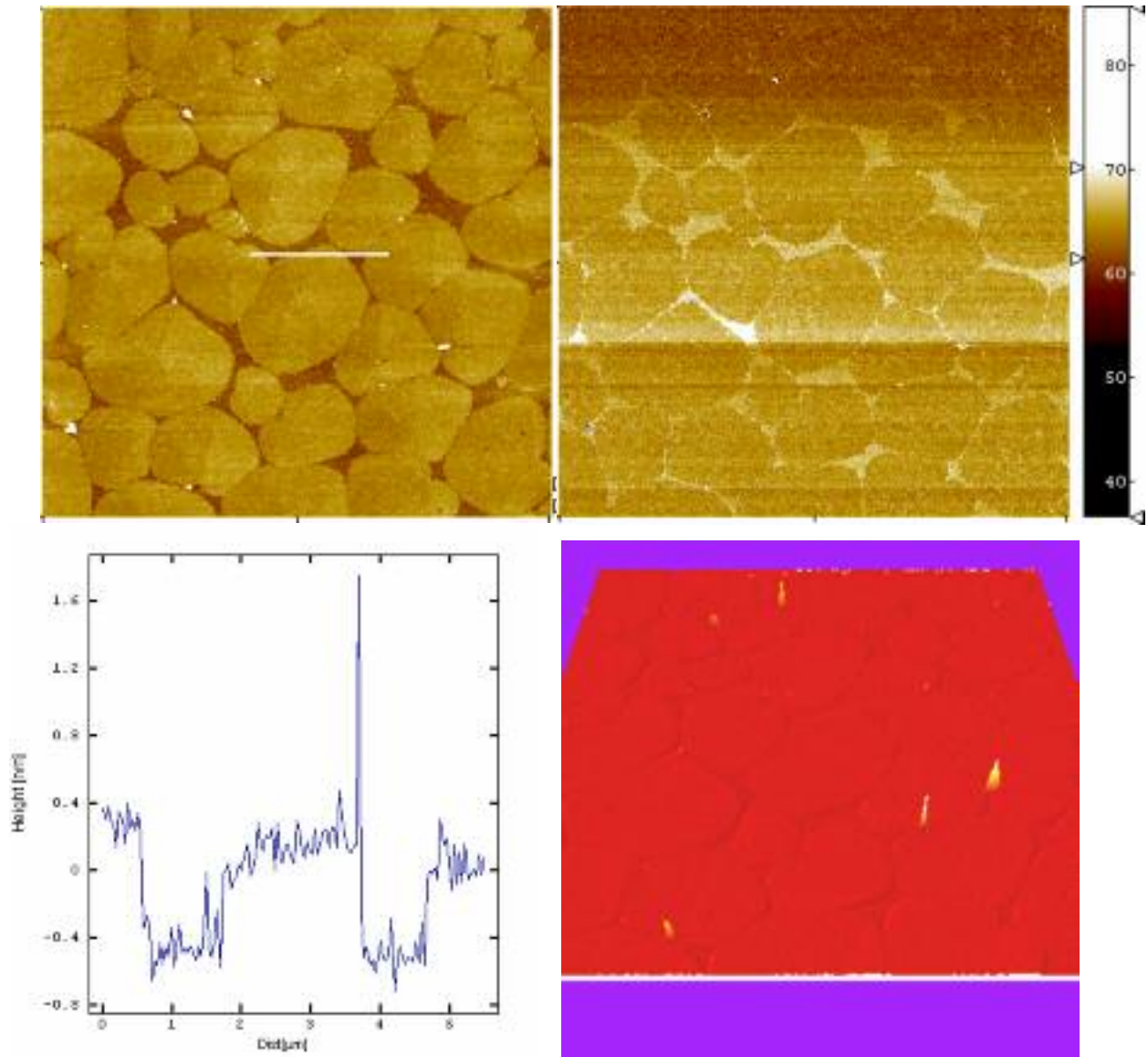


Abbildung 69 AFM-Aufnahme einer monomeren Itaconatmembran nach 48stündiger Kristallisation in Gegenwart von Polyacrylsäure bei 20 mN/m oben rechts) Höhenprofil, oben links) Phasenprofil, unten links) Linescan, unten rechts) 3D-abbild des Höhenprofils

2.6.4.3 EM-Aufnahmen nach der Kristallisation

Auch der Übertrag der gebildeten Membran auf Silizium mit anschließender Elektronenmikroskopie (Abbildung 70) zeigt die bereits beschriebenen Ergebnisse. Man erkennt die bereits bekannten templat-initiierten Kalkpatches, die in der EM

Allgemeiner Teil

zusätzlich eine sehr schön glatte Unterseite aufweisen. Auch ist erneut eine erstaunliche Dicke des Kalkfilms festzustellen.

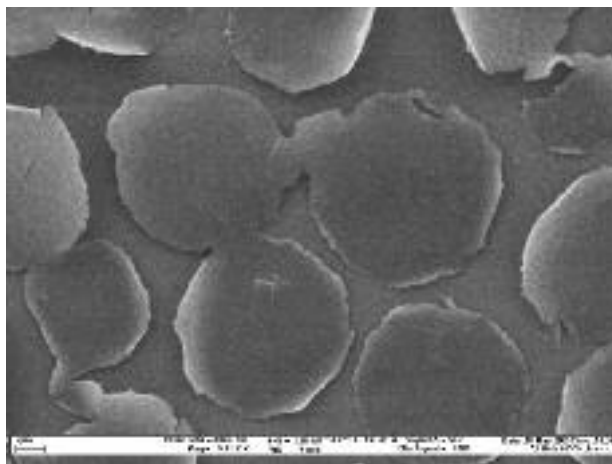
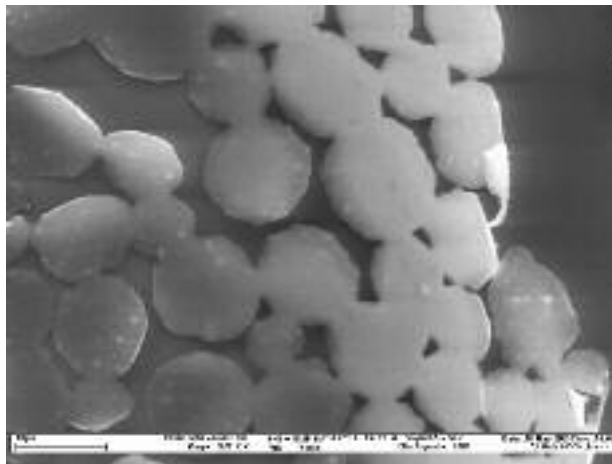
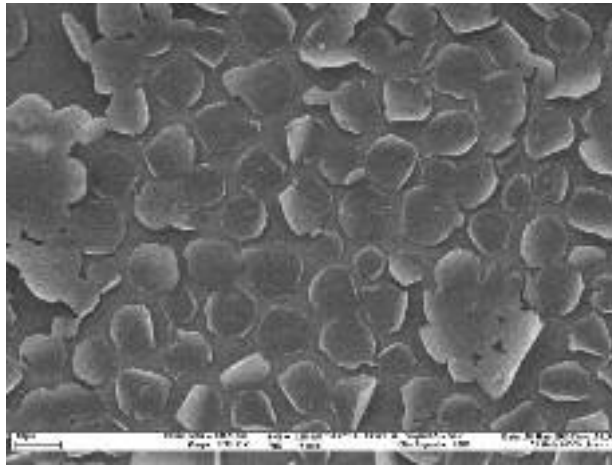


Abbildung 70 EM-Aufnahme einer monomeren Itaconatmembran nach 48stündiger Kristallisation in Gegenwart von Polyacrylsäure bei 20 mN/m nach Übertrag auf Siliziumträger

2.7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit konnte mit Hilfe von neu synthetisierten Monomeren und Polymeren Kristallisationstemplate für die Kalziumkarbonatkristallisation dargestellt werden. Hierzu wurde zunächst die Phasenseparation des Monomeren und Polymeren mit der nukleationsfördernden Stearinsäure detailliert untersucht und gezeigt, dass die Monomer und Polymer-Mischsysteme auf $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lsg. perfekt phasenseparieren. Weiter konnte diese entmischte Struktur mit Hilfe von UV-Bestrahlung in der Monoschicht polymerisiert und damit fixiert werden. Des weiteren konnte gezeigt werden, dass die Kristallisation unter den monomeren und polymeren Bereichen vollständig inhibiert wird und ausschließlich unter den Stearinsäuredomänen von statten geht. Das Problem der Kristallisation in die dritte Dimension, also ins Volumen, konnte durch die Zugabe von Polyacrylsäure zur Subphase kontrolliert werden, so dass nun eine Abbildung der strukturierten Monoschicht durch Kalkkristallisation möglich ist.

Im zweiten Teil der Arbeit konnte ein amphiphiles Itaconat synthetisiert werden, welches auf Grund seiner Carbonsäurefunktion ebenfalls nukleationsfördernd wirkt. Auch hier war es möglich die Monoschicht zu polymerisieren. Weiter konnte erneut gezeigt werden, dass es möglich ist mit Hilfe von Polyacrylsäurezusatz die interne Struktur der Membran als Templat für die Kristallisation zu nutzen, so dass auch dieses System zur gezielten Kalkkristallisation genutzt werden kann.

Allgemeiner Teil

3 Experimenteller Teil

3.1 Verwendete Geräte

3.1.1 Langmuir-Blodgett-Trog

Die Langmuir-Blodgett-Experimente wurden auf einem Trog mit zwei abhängig kontrollierbaren Barrieren der Firma NIMA durchgeführt. Die Abmessungen betragen 20x10 cm.

3.1.2 Lichtmikroskopie

Die Mikroskopie wurde an einem Zeiss Jenapol Mikroskop durchgeführt und mit einer Olympus SC 35-Kamera dokumentiert.

3.1.3 Kernresonanzspektrometrie (NMR)

Die gemessenen NMR-Spektren wurden mit FT-Spektrometern der Firma Bruker durchgeführt und mit der Software WinNMR 6.1.0.0 ausgewertet.

3.1.4 Reinstwasser

Reinstwasser wurde durch eine Reinstwasseranlage Milli-Q 3 der Firma Millipore erhalten.

3.2 Synthese von Monomer M1

a) Dioctadecylcarbamoylethoxyessigsäure

Experimenteller Teil

8,33g (0,016mol) Dioctadecylamin werden in 150ml Dichlormethan (getrocknet über P_2O_5) gelöst. Nach Zugabe von 3,71g (0,032mol) 2,6-Dioxodioxan und 2,55g (0,032mol) Pyridin wird für 8 Stunden am Rückfluss gekocht und über Nacht nachreagieren gelassen. Das Produkt wird mit 2n Salzsäure, mit gesättigter $NaHCO_3$ -Lösung und mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt, über Na_2SO_4 getrocknet und einrotiert. Das erhaltene Produkt kann direkt weiter umgesetzt werden.

Ausbeute: 79% d.Theorie

Schmelzpunkt: 74,5°C

b) Dioctadecylcarbamoylemethoxy-essigsäurechlorid

1,3 g (0,002 mol) Dioctadecylcarbamoylemethoxy-essigsäure werden in 25ml trockenem Dichlormethan gelöst und auf 0°C gekühlt. Nach Zugabe von 0,52 g (0,004 mol) Oxalylchlorid wird 1,5h im Eisbad reagieren gelassen und nochmals 1h bei Raumtemperatur nachreagieren gelassen. Anschließend wird die Reaktionslösung einrotiert, in Benzol wieder gelöst und erneut einrotiert. Das erhaltene Produkt wird direkt weiter umgesetzt.

c) 2-Methyl-essigsäure-2-(2-dioctadecylcarbamoylemethoxy-acetoxy)-ethylester
Dioctadecylcarbamoylemethoxy-essigsäurechlorid aus der letzten Stufe wird erneut in 25 ml trockenem Dichlormethan gelöst und im Eisbad auf 0°C gekühlt. Nach Zugabe von 0,53 g (0,004 mol) 2-Hydroxyethylmethacrylat und einer Spatelspitze 4-Dimethylaminopyridin als Polymerisationsinhibitor wird 2h in der Kälte und über Nacht bei Raumtemperatur reagieren gelassen. Die Reaktionslösung wird anschließend mehrmals gegen Wasser ausgeschüttelt, über Na_2SO_4 getrocknet und einrotiert. Das reine Produkt wird durch säulenchromatographische Trennung mit einem Laufmittel n-Hexan/Essigsäureethylester im Verhältnis 4:1 erhalten.

Ausbeute: 37% d.Theorie

bei Raumtemperatur farbloses, viskoses Öl

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta=0,85\text{ppm}$ (t, 3H), $1,22\text{ppm}$ (m, 64H), $1,9\text{ppm}$ (s, 3H), $3,2\text{ppm}$ (2t, 4H), $4,26\text{ppm}$ (s, 4H), $4,35\text{ppm}$ (s, 4H), $5,6\text{ppm}$ (d, 1H), $6,1\text{ppm}$ (d, 1H)

3.3 Synthese des Polymers P1

Die Synthese des Polymers erfolgte durch radikalische Polymerisation mit 2mol% AIBN. Als Reaktionsmedium wurden 2ml Toluol/Methanol im Verhältnis 1:1 verwendet. Nach mehrmaligem Securieren der Reaktionslösung wurde bei 60°C Ölbadtemperatur bis zum vollständigen Umsatz polymerisiert. Der Umsatz wurde mittels Dünnschichtchromatographie verfolgt. Die Aufarbeitung des Polymers erfolgte durch Umfällen aus kaltem Methanol (Lösemittel Essigsäureethylester/THF im Verhältnis 2:1), sowie Gefriertrocknen aus Benzol/Dioxan im Verhältnis 10:1.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta=0,85\text{ppm}$ (t, 6H), $1,2-1,5\text{ppm}$ (m, 64H), $1,6\text{ppm}$ (m, 3H), $1,9\text{ppm}$ (s, 3H), $3,2\text{ppm}$ (2t, 4H), $4,26\text{ppm}$ (m, 4H)

3.4 Synthese des Monomers M2

0,50g (4,48mmol) Itaconsäureanhydrid und 1,08g (4,0mmol) Octadecanol werden in Toluol gelöst. anschließend werden 103mg (0,7mmol) in Aceton suspendiertes ZnCl_2 zugespritzt. Die Lösung wird über 5 Stunden auf 120°C erhitzt, heiß abfiltriert und auskristallisieren lassen. Nach Umkristallisieren mit Toluol erhält man das reine Produkt.

Ausbeute: 78% d. Theorie

farblose Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta= 0,86\text{ppm}$ (t; 3H), $1,23\text{ppm}$ (m; 30H), $1,6\text{ppm}$ (q; 2H), $3,32\text{ppm}$ (d; 2H), $4,07\text{ppm}$ (t; 2H), $5,81\text{ppm}$ (s; 1H), $6,44\text{ppm}$ (s;1H)

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 13,68; 22,40; 22,41; 25,57, 28,22; 29,42; 31,67; 31,68; 37,51; 65,02; 128,22 ppm

3.5 Darstellung der $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung nach Kitano

Die Präparation der Kalziumhydrogencarbonat-Subphase erfolgte durch Lösen von 2,5g CaCO_3 in 1l Millipore-Wasser und dreistündiger Einleitung von Kohlendioxid. Anschließend wurde die Lösung filtriert und in das Filtrat erneut eine Stunde CO_2 eingeleitet.

3.6 Langmuir-Blodgett-Experimente

Die Schub-Flächen-Diagramme wurden durch Spreiten einer Chloroformlösung von 10mg Amphiphil pro 10 ml CHCl_3 auf Milliporewasser als Subphase erhalten. Das Spreitvolumen variierte in Abhängigkeit vom Amphiphil zwischen 20 und 50 μl . Die binären Gemische wurden durch Einwaage der entsprechenden Volumina der Chloroformlösungen erhalten. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Thermostaten reguliert.

3.7 Fluoreszenzexperimente

Für die Fluoreszenzaufnahmen wurden der Amphiphillösung 2mol% des Rhodaminmarkers zugemischt, der ebenfalls in Chloroform gelöst wurde. Die Anregung erfolgte mit dem Licht einer Hg-Lampe im Wellenlängenbereich bis 560 nm. Die Emission wurde ab einer Wellenlänge von 580 nm detektiert. Die Aufnahmen wurden mit Hilfe einer Mikroskopkamera gemacht.

3.8 Kristallisationsexperimente ohne Polyacrylsäure

Die Präparation der Kalziumhydrogencarbonat-Subphase erfolgte durch Lösen von 2,5g CaCO_3 in 1l Millipore-Wasser und dreistündiger Einleitung von Kohlendioxid. Anschließend wurde die Lösung filtriert und in das Filtrat erneut eine Stunde CO_2 eingeleitet. Das Spreiten der Monoschicht erfolgte wie oben beschrieben. Nach Komprimieren auf den gewünschten Lateraldruck wurde die Kristallisation über Nacht zugelassen.

3.9 Kristallisationsexperimente mit Polyacrylsäure

Die Präparation der $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Subphase erfolgt wie in 3.6 beschrieben. Zur präparierten Lösung werden 1,26g Polyacrylsäure ($M = 2000\text{g/mol}$) pro Liter $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung zugegeben und gelöst. Anschließend erfolgt die Kristallisation auf dem Trog wiederum wie in 3.6 beschrieben.

3.10 Polymerisation auf dem LB-Trog

Zur Photopolymerisation auf dem LB-Trog wird eine Monoschicht wie oben beschrieben präpariert. Nach Komprimieren auf den gewünschten Druck wird die Monoschicht für 20 Minuten bei **M1** bzw. 45 Minuten für **M2** mit einer Ar/Hg-Lampe (200Watt) flächenausfüllend aus 30 cm Entfernung bestrahlt. Hierbei wird der Lateraldruck während der gesamten Bestrahlungsdauer konstant gehalten.

3.11 AFM-Messungen

Die AFM-Messungen wurden im Tapping-mode nach Langmuir-Blodgett-Übertrag der Monoschicht auf frisch gereinigte Glimmerblättchen durchgeführt. Die Messungen wurden an MFP-3D microscopes der Firma Asylum Research durchgeführt.

Experimenteller Teil

4 Literaturverzeichnis

- ¹ Mann, S. (2001). Biom mineralization : principles and concepts in bioinorganic materials chemistry. New York, Oxford University Press.
- ² Addadi, L. and S. Weiner (1992). "Kontroll- und Designprinzipien bei der Biom mineralisation." Angewandte Chemie **104**: 159-176.
- ³ Tian, Y. C. and J. H. Fendler (1996). "Langmuir-Blodgett film formation from fluorescence-activated, surfactant-capped, size-selected CdS nanoparticles spread on water surfaces." Chemistry of Materials **8**(4): 969-974.
- ⁴ Ross, M., C. Steinem, et al. (2001). "Visualization of chemical and physical properties of calcium-induced domains in DPPC/DPPS Langmuir-Blodgett layers." Langmuir **17**(8): 2437-2445.
- ⁵ Kitano, Y. (1962). "A Study of the Polymorphic Formation of Calcium Carbonate in Thermal Springs with an Emphasis on the Effect of Temperature." Bull. chem. Soc. Japan **35**(12): 1980-1985.
- ⁶ Mann, S., B. R. Heywood, et al. (1988). "Controlled crystallization of CaCO₃ under stearic acid monolayers." Letters to Nature **334**: 693-695.
- ⁷ Mann, S., B. R. Heywood, et al. (1989). "Interfacial control of nucleation of calcium carbonate under organized stearic acid monolayers." Proc. R. Soc. Lond. A **423**: 457-471.
- ⁸ Rajam, S., B. R. Heywood, et al. (1991). "Oriented Crystallization of CaCO₃ under Compressed Monolayers." J. Chem. Soc. Faraday Trans. **87**(5): 727-734.
- ⁹ Heywood, B. R. and S. Mann (1992). "Crystal recognition at Inorganic-Organic Interfaces: Nucleation and Growth of Oriented BaSO₄ under compressed Langmuir Monolayers." Advanced Materials **4**(4): 278-282.
- ¹⁰ Yang, J. P. and J. H. Fendler (1995). "Morphology Control of Pbs Nanocrystallites, Epitaxially under Mixed Monolayers." Journal of Physical Chemistry **99**(15): 5505-5511.
- ¹¹ Kuramori, M., N. Uchida, et al. (2000). "Phase separation behavior of (palmitic acid/lignoceric acid) mixed monolayer based on a pi-A isotherm measurement and a scanning probe microscopic observation." Bulletin of the Chemical Society of Japan **73**(4): 829-835.
- ¹² McConnell, H. M. (1991). "Structures and Transitions in Lipid Monolayers at the Air-Water Interface." Annual Reviews of Physical Chemistry **42**: 171-195.

- ¹³ Elbert, R., A. Laschewsky, et al. (1985). "Hydrophilic Spacer Groups in Polymerizable Lipids: Formation of Biomembrane Models from Bulk Polymerized Lipids." Journal of the American Chemical Society **107**(14): 4134-4141.
- ¹⁴ Laschewsky, A., H. Ringsdorf, et al. (1987). "Self-Organization of Polymeric Lipids with Hydrophilic Spacers in Side Groups and Main Chain: Investigation in Monolayers and Multilayers." *Ibid.* **109**(3): 788-796.
- ¹⁵ Laschewsky, A., H. Ringsdorf, et al. (1986). "Oriented Supramolecular Systems - Polymeric Monolayers and Multilayers from Prepolymerized Amphiphiles." Die angewandte Makromolekulare Chemie **145/146**: 1-17.
- ¹⁶ Laschewsky, A. and H. Ringsdorf (1988). "Polymerization of Amphiphilic Dienes in Langmuir-Blodgett Multilayers." Macromolecules **21**: 1936-1941.
- ¹⁷ Letts, S. A. and T. Fort (1998). "Polymerization of oriented monolayers of octadecyl acrylate - 1. Characterization of the reaction products." Journal of Colloid and Interface Science **202**(2): 341-347.
- ¹⁸ Elbert, R., T. Folda, et al. (1984). "Saturated and Polymerizable Amphiphiles with Fluorocarbon Chains. Investigation in Monolayers and Liposomes." Journal of the American Chemical Society **106**: 7687-7692.
- ¹⁹ Faatz, M., F. Grohn, et al. (2004). "Amorphous calcium carbonate: Synthesis and potential intermediate in biomineralization." Advanced Materials **16**(12): 996-+.
- ²⁰ Kato, T., A. Sugawara, et al. (2002). "Calcium carbonate-organic hybrid materials." *Ibid.* **14**: 869-877.
- ²¹ Colfen, H. and M. Antonietti (1998). "Crystal design of calcium carbonate microparticles using double-hydrophilic block copolymers." Langmuir **14**(3): 582-589.
- ²² Sedlak, M., M. Antonietti, et al. (1998). "Synthesis of a new class of double-hydrophilic block copolymers with calcium binding capacity as builders and for biomimetic structure control of minerals." Macromolecular Chemistry and Physics **199**(2): 247-254.
- ²³ Sedlak, M. and H. Colfen (2001). "Synthesis of double-hydrophilic block copolymers with hydrophobic moieties for the controlled crystallization of minerals." *Ibid.* **202**(4): 587-597.

ERROR: invalidrestore
OFFENDING COMMAND: --restore--

STACK:

-savelevel-

17764

(~d)

(~d)

17763

(~c)

(~c)

17762

(~b)

(~b)

17761

(~a)

(~a)

17760

(~\)

(~\)

17759

(~_)

(~_)

17758

(~^)

(~^)

17757

(~])

(~])

17756

(~\)

(~\)

17755

(~[)

(~[)

17754

(~Z)

(~Z)

17753

(~Y)

(~Y)

17752

(~X)

(~X)

17751

(~W)

(~W)

17750

(~V)

(~V)

17749

(~U)

(~U)

17748

(~T)

(~T)

17747

(~S)

(~S)

17746

(~R)

(~R)

17745

(~Q)

(~Q)

17744

(~P)

(~P)

17743

(~O)

(~O)

17742