# Lyotrope Flüssigkristalle unter Scherung: Untersuchungen mit Hilfe von Rheologie und NMR-Spektroskopie

## Gönül Ar

Dissertation, Universität Paderborn



Zum Titelbild: Polarisationsmikroskopische Texturen lyotroper Flüssigkristalle.

Zeilenweise von oben nach unten: 1. H<sub>1</sub>-Phase ( $C_{12}E_6/D_2O$ ), 2. H<sub>1</sub>-Phase (SDS/D<sub>2</sub>O/Pentanol/Toluol), 3. H<sub>1</sub>-Phase (SDS/D<sub>2</sub>O/Pentanol/Toluol), 4. H<sub>1</sub>-Phase (SDS/D<sub>2</sub>O/Pentanol/Toluol mit Ag-Partikeln dotiert), 5. Vesikel (Lecithin/DDAB/D<sub>2</sub>O), 6. L<sub> $\alpha$ </sub>-Phase (Lecithin/DDAB/D<sub>2</sub>O).

# Lyotrope Flüssigkristalle unter Scherung: Untersuchungen mit Hilfe von Rheologie und NMR-Spektroskopie

Von der Fakultät für Naturwissenschaften Department Chemie der Universität Paderborn

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

Von Diplom-Chemikerin

#### Gönül Ar

aus Düzce (Türkei)

Paderborn 2011

Die experimentellen Arbeiten zu dieser Dissertation wurden in der Zeit von Februar 2007 bis September 2010 im Fachgebiet Physikalische Chemie am Department Chemie der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Paderborn unter Anleitung von Prof. Dr. Claudia Schmidt angefertigt.

Referentin:Prof. Dr. C. SchmidtKorreferent:Prof. Dr. H. S. Kitzerow

 Eingereicht am:
 07. 04. 2011

 Mündliche Prüfung am:
 26. 05. 2011

"Ilim, ilim bilmektir, ilim kendini bilmektir, Sen kendini bilmezsen bu nasil yaşamaktir (okumaktir)..."

"Wissen ist Wissenschaft kennen, Wissen ist die eigene Identität kennen,

Wenn du jedoch deine eigene Personlichkeit nicht kennst, so ist das doch kein Leben..." Yunus Emre

## Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, in komplexen Fluiden scherinduzierte Strukturen, die in den letzten Jahren verstärkt Interesse finden, zu untersuchen. Das Hauptziel war die Erforschung der scherinduzierten Orientierung von hexagonalen (H<sub>1</sub>) und lamellaren (L<sub> $\alpha$ </sub>) lyotrop-flüssigkristallinen Phasen. Für die Untersuchung der H<sub>1</sub>-Phase wurden zwei Systeme, das binäre System C<sub>12</sub>E<sub>6</sub>/D<sub>2</sub>O und das quaternäre System SDS/D<sub>2</sub>O/Pentanol/Öl (gequollene H<sub>1</sub>-Phase) benutzt. Als Beispiel für lamellare Phasen wurde das ternäre System Lecithin/DDAB/D<sub>2</sub>O verwendet. Die Struktur und Ordnung dieser Systeme wurden mittels Röntgenkleinwinkelstreuung, Polarisationsmikroskopie, Rheologie und Rheo-<sup>2</sup>H-NMR-Spektroskopie untersucht.

Im Fall der H<sub>1</sub>-Phase von  $C_{12}E_6/D_2O$  wurde der Phasenübergang hexagonal-isotrop mittels der <sup>2</sup>H-NMR-Spektroskopie und Rheologie bestätigt. Sowohl für dieses binäre System als auch für das quaternäre System wurde die für hexagonale Phasen bereits bekannte Scherverdünnung bestätigt. In einem Scherratenzyklus mit zunächst steigender und anschließend wieder abnehmender Scherrate zeigte sich, dass die Viskositätswerte weitgehend reversibel sind. Scherinduzierte Strukturänderungen, die durch Vorscherung der Proben erzeugt wurden, wurden mit Hilfe von dynamischen Experimenten (Oszillationstest) zur Bestimmung von Speicher-(G') und Verlustmodul (G'') untersucht. Alle Proben zeigten ein gelähnliches Verhalten mit nahezu frequenzunabhängigem Verlauf von G' und G'', und der Speichermodul war immer größer als der Verlustmodul. Mit zunehmender Scherrate der Vorscherung nehmen beide Module tendenziell ab. Dies kann durch eine Abnahme der Gelstärke infolge einer Verringerung der Zahl von Strukturdefekten erklärt werden.

Durch Rheo-NMR-Experimente wurden die <sup>2</sup>H-NMR-Spektren des in den Proben enthaltenen  $D_2O$  gemessen. Aus der Quadrupolaufspaltung wurde die scherinduzierte Orientierung ermittelt. Wie in früheren Untersuchungen an ähnlichen Systemen wurde eine Orientierung der Zylinder in Fließrichtung beobachtet. Die NMR-Spektren sind jedoch nicht empfindlich genug, um die geringen Orientierungs- oder Strukturänderungen, die die Ursache für die reversible Änderung der Viskosität sind, nachzuweisen.

Das mit Öl gequollene System SDS/Pentanol/ $D_2$ O/Öl wurde mit Silbernanopartikeln dotiert. Die hexagonale Phase bleibt auch im dotierten System erhalten, wie durch die Polarisationsmikroskopie gezeigt wurde. Das dotierte System zeigt eine für hexagonale Phasen typische Fächertextur. Bedingt durch die Plasmonenresonanz der Silberpartikel, ist die Textur farbig. Sowohl das gequollene als auch das dotierte System weisen dieselbe Orientierung der Zylinder in Fließrichtung auf.

Das untersuchte lamellare System, Lecithin/DDAB/D<sub>2</sub>O, weist zwei unterschiedliche lamellare Phasen, eine verdünnte und eine konzentrierte, auf. Mikroskopische Untersuchungen zeigen, dass in beiden Phasen unter Scherung multilamellare Vesikel entstehen. Während die Vesikel im Fall der verdünnten lamellaren Phase durch die NMR-Spektren bestätigt werden können, ist dies für die konzentrierte lamellare Phase nicht möglich. Wegen der hohen Tensidkonzentration ist die Quadrupolaufspaltung dieser Phase so groß, dass sie auch für die Vesikelstruktur erhalten bleibt und der für die Vesikel verdünnter Phasen charakteristische, breite isotrope Peak nicht beobachtet wird.

## Abstract

The aim of this study was to investigate the shear-induced structures in complex fluids, which has been a topic of growing interest in recent years. The main objective was to study the shear-induced orientation of hexagonal (H<sub>1</sub>) and lamellar (L<sub> $\alpha$ </sub>) lyotropic liquid-crystal phases. For the investigation of the H<sub>1</sub> phase two systems, the binary system C<sub>12</sub>E<sub>6</sub>/D<sub>2</sub>O and the quaternary system SDS/D<sub>2</sub>O/pentanol/oil (swollen H<sub>1</sub> phase), were used. As an example for the lamellar phase, the ternary system lecithin/DDAB/D<sub>2</sub>O was used. Structure and order of these systems were studied by means of small-angle X-ray scattering, polarizing microscopy, rheology, and rheo-<sup>2</sup>H NMR spectroscopy.

In case of the H<sub>1</sub> phase of  $C_{12}E_6/D_2O$  the isotropic-hexagonal phase transition was confirmed by <sup>2</sup>H NMR spectroscopy and rheology. Both for this binary system and for the quaternary system the shear thinning known for hexagonal phases has been confirmed. In a shear rate cycle of initially rising and then decreasing shear rate the viscosity values are reversible to a large extent. The shear-induced structural changes obtained by pre-shearing of the sample were investigated using dynamic experiments (oscillation test) to determine the storage (G') and the loss modulus (G''). All samples showed a gel-like behavior with nearly frequency independent behavior of G' and G'' and the storage modulus was always larger than the loss modulus. With increasing shear rate during the pre-shearing both moduli tend to decrease. This can be explained by a decrease of the gel strength resulting from a reduced number of structural defects.

In rheo-NMR experiments, the <sup>2</sup>H NMR spectra of the  $D_2O$  contained in the samples were measured. The shear-induced orientation was determined from the quadrupole splitting. As in previous investigations of similar systems an orientation of the cylinders in the flow direction was observed. The NMR spectra, however, are not sensitive enough to detect the small changes of orientation or structure, which cause the reversible change of the viscosity.

The oil-swollen sytem SDS/pentanol/ $D_2$ O/oil was doped with silver nanoparticles. The hexagonal phase is maintained in the doped system, as demonstrated by polarizing microscopy. The doped system shows a fan-shaped texture typical for hexagonal phases. The texture is colored due to the plasmon resonance of silver particles. Both the swollen and the doped system show the same orientation of the cylinders in the flow direction.

The investigated lamellar system, lecithin/DDAB/D<sub>2</sub>O, has two different lamellar phases: a dilute and a concentrated one. Microscopic studies show that in both phases multilamellar vesicles are formed under shear. While the vesicles can be confirmed by the NMR spectra in the case of the dilute lamellar phase, this is not possible for the concentrated lamellar phase. Due to the high surfactant concentration the quadrupole splitting of this phase is so large that it is conserved even for the vesicular structure and the broad isotropic peak, which is characteristic of the vesicles of dilute phases, is not observed.

### **Danksagung:**

Frau Prof. Dr. C. Schmidt danke ich an dieser Stelle für die Überlassung des interessanten Themas, ihre stete Unterstützung und die zahlreichen Hilfestellungen bei der Durchführung dieser Arbeit.

Besonders möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. U. Olsson für die Möglichkeit zur Durchführung von Rheologie- und Röntgenkleinwinkel-Messungen und für seine wertvollen Anregungen bedanken.

Herrn Prof. Dr. Ing. H. J. Maier, Herrn Dr. A. Pawlis, Herrn Dipl.-Phys. W. Sievers und Frau Dipl.-Ing. K. Duschik danke ich für die Unterstützung bei der Durchführung und Auswertung der Aufnahme der TEM- und REM-Bilder.

Außerdem möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der Physikalischen Chemie für die gute Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima bedanken.

Besonderer Dank gilt dabei auch den langjährigen Stützen des Lehrstuhls Frau I. Koralewicz, G. Jünnemann, Frau S. Keuker-Baumann und Frau R. Egert-Thiesbohnenkamp für ihre Hilfsbereitschaft bei allen Fragestellungen des Arbeitsalltages. Meinen Kollegen in der Arbeitsgruppe, Herrn Dr. R. Szopko, Frau Dr. R. Haase, Herrn F. Ertel und Herrn M. Tang, möchte ich für die freundschaftliche Atmosphäre im Labor danken.

Weiterhin möchte ich mich an dieser Stelle auch an meinen studentischen Hilfskräften Frau I. Wolf und Herrn J. Ortmeyer und bei den Praktikanten M. Mogre und A. Garg für eine gute Zusammenarbeit danken.

Ich bedanke mich bei meinen Freunden Ö. Gülbahar, M. Tekercibaşi und N. Okur für die moralische und emotionale Unterstützung.

Schließlich gilt ein ganz besonderer Dank meinen Eltern für ihre Unterstützung während meines Studiums.

## Publikationen und Konferenzbeiträge

1. Rheological Properties and Orientation of Hexagonal Surfactant Mesophases Under Shear, G. Ar, B. Medronho, U. Olsson, C. Schmidt, Manuskript in Vorbereitung.

2. Effect of shear on vesicle and lamellar phases of DDAB/lecithin ternary systems, M. Youssry, L. Coppola, I. Nicotera, G. Ar, C. Schmidt, J. Colloid Interface Sci. 358, 506-512, 2011.

3. G. Ar, C. Schmidt, Untersuchung der lyotropen Mesophasen mit Rheo-<sup>2</sup>H-Festkörper-NMR-Spektroskopie, Vortrag, Seminar "Festkörper-NMR-Methoden und Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der Materialforschung", Oberjoch, Juli 2010.

4. G. Ar, C. Schmidt, The Alignment of Hexagonal Lyotropic Liquid Crystals under Shear, Vortrag, AK-Treffen, Heidelberg, März 2009.

5. B. Medronho, G. Ar, M. C. Miguel, U. Olsson, C. Schmidt, Shear effects on surfactant mesophases as seen by NMR, Poster, Euromar Magnetic Resonance Conference, Göteborg, Juli 2009.

6. G. Ar, C. Schmidt, B. Medronho, P. Vandoolaeghe, N. Reichhardt, U. Olsson, Orientational Order under Shear in Hexagonal Surfactant Mesophases, Vortrag (C. Schmidt), Associations in Solution II, Portugal, Juli 2009.

7. G. Ar, C. Schmidt, B. Medronho, U. Olsson, Rheological Properties and Orientation of Hexagonal Surfactant Mesophases under Shear, Poster, 23<sup>rd</sup> Conference of the European Colloid and Interface Society, Antalya, September 2009.

8. **G. Ar**, C. Schmidt, B. Medronho, U. Olsson, **Rheological Properties and Orientation of Hexagonal Surfactant Mesophases under Shear**, Poster, 44<sup>th</sup> Meeting of the German Colloid Society, Hamburg, September 2009.

9. M. Youssry, L. Coppola, I. Nicotera, G. Ar, I. Wolf, C. Schmidt, Rheological Properties of the Two Lamellar Phases of DDAB/Lecithin/Water, Poster, 17<sup>th</sup> International Symposium on Surfactants in Solution, Berlin, August 2008.

# Inhaltverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Grundlegende Aspekte	6
2.1 Lyotrope Flüssigkristalle	6
2.2 Rheologie	
2.3 Deuterium-NMR-Spektroskopie	19
2.3.1 Grundlagen der NMR-Spektroskopie	19
2.3.2 Das Resonanzphänomen	
2.3.3 <sup>2</sup> H-NMR-Spektroskopie	
2.3.4 <sup>2</sup> H-NMR an lyotropen Flüssigkristallen	
2.4 Polarisationsmikroskopie	
2.5 Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)	
3 Lyotrop-hexagonale Phasen unter Scherung	34
3.1 Stand der Forschung	
3.2 Zielsetzung und Motivation	
3.3 Materialien und Methoden	
3.4 Charakterisierung der hexagonalen Systeme	
3.4.1 Das binäre System $C_{12}E_6/D_2O$	
3.4.2 Das quaternäre System SDS/D2O/Pentanol/Öl	44
3.4.3 Die partikelgefüllte hexagonale Phase	49
3.5 Rheologische Messungen	51
3.6 Untersuchungen mittels Rheo-NMR-Spektroskopie	57
3.7 Zusammenfassung und Diskussion	65
4 Lyotrop-lamellare Phasen unter Scherung	68
4.1 Stand der Forschung	68
4.2 Zielsetzung und Motivation	68
4.3 Materialien und Methoden	69
4.4 Röntgenkleinwinkelstreuung am System Lecithin/DDAB/D2O	
4.5 Polarisationsmikroskopie	

4.6 Rheologie und Rheo-NMR-Untersuchungen der lamellaren Phasen	76
4.7 Zusammenfassung und Diskussion	83
5 Zusammenfassung	86
Anhang	89
A Experimenteller Teil	89
A.1 Chemikalien	89
A.2 Probenpräparation	
A.3 Methoden	
A.3.1 Rheologie	
A.3.2 <sup>2</sup> H-NMR und Rheo-NMR-Messungen	
A.3.3 Polarisationsmikroskopie	
A.3.4 Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)	
A.4 Herstellung und Charakterisierung von Ag-Clustern	100
B Messergebnisse	110
B.1 C <sub>12</sub> E <sub>6</sub> /D <sub>2</sub> O: Phasenübergangstemperaturen aus NMR-Messungen	110
B.2 C <sub>12</sub> E <sub>6</sub> /D <sub>2</sub> O: Temperaturabhängigkeit der <sup>2</sup> H-NMR-Spektren	111
B.3 Fließkurven der Proben B2, B3 und B4	114
B.4 Viskoelastische Eigenschaften der Proben B2, B3 und B4	117
B.5 Temperaturabhängigkeit der viskoelastischen Eigenschaften der Proben B2, B. und B4	3 118
B.6 Scherviskosität der Proben Q1 und Q3	119
B.7 Viskoelastische Eigenschaften der Proben Q1 und Q3	120
B.8 Rheo- <sup>2</sup> H-NMR-Spektren für einen Scherratenzyklus	121
B.9 Einfluss der Temperatur auf die gequollene und partikelgefüllte H <sub>1</sub> -Phase	124
B.10 Linienbreite (Probe V1 und V2) und Aufspaltung (Probe L1 und L2) für das Lecithin/DDAB/D <sub>2</sub> O System (2. Messung)	126
B.11 Das verwendete Matlab-Skript für die <sup>2</sup> H-NMR-Spektren	
r ····································	
Literaturverzeichnis	

## **1** Einleitung

Lyotrop flüssigkristalline Mesophasen bilden sich aus Amphiphilmolekülen (z. B. Tensiden) in Gegenwart eines Lösungsmittels (z. B. Wasser). In wässrigen Lösungen entstehen ab einer bestimmten Konzentration eines Amphiphilmoleküls spontan Mizellen. Hierbei ändern sich wie die physikalischen Eigenschaften der Tensidlösung, Oberflächenspannung, Solubilisierung, Leitfähigkeit, Trübungskoeffizient, osmotischer Druck oder Dichte [1,2]. Bei weiter steigender Tensidkonzentration können sich flüssigkristalline Phasen bilden. In vielen Tensid-Wasser-Gemischen wird z. B. die aus einer zweidimensionalen Packung von langen, zylindrischen Mizellen gebildete hexagonale Phase und die aus Tensiddoppelschichten gebildete lamellare Phase gefunden. Aufgrund ihrer grenzflächenaktiven Eigenschaften finden Amphiphilmoleküle Anwendung bei der Herstellung alltäglicher Produkte, wie Emulgatoren, Waschmittel, Duschgele, Hautcreme, Dispergiermittel und Reiniger. Daher sind Untersuchungen an amphiphilen Systemen nicht nur vom wissenschaftlichen Gesichtpunkt, sondern auch für das Verständnis ihrer Anwendungen, beispielsweise in Waschprozessen oder der Kosmetikindustrie, von Bedeutung. Auch für die Entwicklung von Modellsystemen für Biomembranen finden sie von großes Interesse [1].

Die Erforschung der Verwendung von lyotropen Flüssigkristallen hat auch in der Pharmazie und Medizin einen hohen Stellenwert. Dort liegt der Schwerpunkt bei der Steuerung des Wirkstofftransportes zu einem definierten Ort im Organismus (z. B. in eine Krebszelle). Dies kann mit Hilfe einer flüssigkristallinen Struktur erreicht werden [1]. Beispielsweise zeigen Vesikel in der pharmazeutischen Industrie ein großes Anwendungspotenzial, da sie sich für die Verkapselung biologisch aktiver Substanzen eignen und es somit ermöglichen, dass die Wirkstoffe erst am Zielort freigesetzt werden [3,4].

Außerdem können die lyotropen Flüssigkristalle Anwendung auf den Gebieten der Nanotechnologie und Computertechnologie finden. Es wird diskutiert, sie zur Entwicklung nanostrukturierter Materialien und als Nanoreaktoren einzusetzen, z. B. für die Synthese von Nanosilberclustern [5,6], indem Nanopartikel im Inneren von stark selbstorganisierten weichen Materialien (z. B. in der durch Ölzusatz gequollenen hexagonalen Phase) hergestellt werden [5,7]. Durch die räumliche Begrenzung des Innenraumes von Nanoreaktoren wird eine neue Art der räumlichen Prozesskontrolle im Nanometermaßstab erhalten [8]. Zudem kann durch eine Dotierung der hexagonalen Phase mit Clustern (z. B. Ag-

1

Clustern) auch ihr Einsatz als Katalysatorsystem in der organischen Synthese ermöglicht werden [5,9].

Die lyotropen flüssigkristallinen Mesophasen sind aber auch wegen ihrer viskoelastischen Eigenschaften von großem wissenschaftlichen Interesse. Die viskoelastischen Eigenschaften, d. h. die Kombination von flüssigkeits- und festkörperähnlichen rheologischen Eigenschaften, können mittels rheologischer Methoden untersucht werden [3]. Die Information über die Mikrostruktur ist entscheidend für ein besseres Verständnis des rheologischen Verhaltens. Die Struktur der Mesophasen und ihre Veränderung unter Scherung wird in dieser Arbeit mittels Rheo-<sup>2</sup>H-NMR-Spektroskopie, einer Kombination aus NMR-Spektroskopie und Rheologie untersucht. Mittels der Rheo-NMR-Spektroskopie kann die scherinduzierte Orientierung flüssigkristalliner Mesophasen im Scherfeld untersucht werden [10,11]. Das Anwendungsgebiet der Rheo-NMR-Spektroskopie umfasst außer Materialien, wie z. B. Flüssigkristallen, Polymerschmelzen, Lösungen, kolloidalen Suspensionen und Emulsionen, auch biologische Flüssigkeiten sowie Nahrungsmittel, z. B. Milch, Eis und Gelatine [12]. In dieser Arbeit werden Rheo-NMR-Untersuchungen an hexagonalen und lamellaren Flüssigkristallen durchgeführt.

Die Verhaltensweise der hexagonalen Phase unter Scherung wurde beispielsweise mittels Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) [6,7,13,19], Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS) [14,15,17], Lichtstreuung (SALS) [14,16] und Rheo-NMR-Spektroskopie [10,11,17] untersucht. Von Oswald et al. wurden außerdem polarisationsmikroskopische Messungen durchgeführt [18]. Bei den ersten Licht- und Neutronstreuexperimenten von Richtering at al. wurden die Ergebnisse fälschlicherweise als eine scherinduzierte Orientierung der Zylinder senkrecht zur Fließrichtung gedeutet, die "log rolling"-Orientierung genannt wird [15,16]. Die Rheo-NMR-Untersuchungen bewiesen jedoch, dass sich die hexagonale Achse in Fließrichtung orientiert, wobei die Umorientierung bei kleinen Scherraten von der Scherdeformation abhängig ist [10,11]. Solche Untersuchungen wurden insbesondere für nichtionische Tensidsysteme ( $C_{12}E_6$  oder  $C_{12}E_5$ ) [10,11] und Blockcopolymere (Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockcopolymer, Pluronics) durchgeführt [14,20].

Eine gequollene hexagonale Phase wurde erstmals 1997 von Ramos und Fabre beschrieben [13]. Die Autoren zeigten, dass der Zylinderradius in einem pseudoquaternären ionischen Tensidsystem bis auf ca. 15-17 nm erhöht werden kann [13], wodurch hinreichend Platz für die Einlagerung von Nanopartikeln in die Zylinderröhren entsteht. Die Dotierung der

2

gequollenen hexagonalen Phase wurde erstmalig von Ramos et al. [21] und Eiser et al. [5] untersucht. Bisher wurde das Scherverhalten dieser Systeme ausschließlich mittels Röntgenstreuung untersucht, wobei mittlerweile weitere Arbeiten zu gequollenen hexagonalen Phasen bekannt sind [22,23]. Zur Durchführung rheologischer Experimente an flüssigkristallinen Tensid/Wasser- oder Tensid/Cotensid/Wasser-Systemen kamen meistens Oszillations- und Scherrheologie zum Einsatz, wie z. B. in den rheologischen Experimenten von Terry et al. [23], die auch SAXS-Experimente durchgeführt haben, oder den rheologischen Untersuchungen von Siddig et al. [24]. Mit Hilfe von Messungen der Viskoelastizität haben Dimitrova et al. [25] nichtionische Tenside (hexagonale Phase) auf Konzentrations- und Temperatureffekte untersucht und sich mit den möglichen Strukturänderungen im System beschäftigt. Die scherinduzierte morphologische Struktur der hexagonalen Phase in Polymer-Tensid-Systemen wurde von Marrison et al. [26] und Pople et al. [27] mittels SANS und SAXS untersucht, wobei die Orientierungsordnung der hexagonalen Zylinder im Detail betrachtet wurde [14,28].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll, in Analogie zu früheren Untersuchungen [6,10,16], die scherinduzierte Orientierung einer hexagonalen Phase mit Hilfe der Rheo-NMR-Spektroskopie untersucht werden. Zusätzlich soll das Fließverhalten (Viskosität) der hexagonalen Phase mit der Scherrheologie charakterisiert werden, um festzustellen, ob die hexagonale Phase ein scherverdünnendes oder scherverdickendes Fließverhalten zeigt. Bei den Scherviskositäts-Messungen soll die Frage der Reversibilität geklärt werden. Das heißt, es soll untersucht werden, ob das System unabhängig von der rheologischen Vorgeschichte bei Scherung mit einer bestimmten Scherrate immer denselben Zustand erreicht. Außerdem werden zur Bestimmung der viskoelastischen Eigenschaften der hexagonalen Phase und ihrer Schermodule dynamische Experimente durchgeführt.

Die scherinduzierte Orientierung von gequollenen hexagonalen Phasen wird erstmals in dieser Arbeit mit Hilfe der Rheo-NMR-Spektroskopie untersucht. Es soll überprüft werden, ob die gequollenen Zylinder unter Scherung eine gute bzw. schlechte Orientierung zeigen. Außerdem soll eine gequollene hexagonale Phase mit Ag-Nanopartikeln dotiert und auf ihre Eigenschaften untersucht werden. Ein wichtiges Ziel ist die Klärung der Frage, ob die Dotierung mit Nanopartikeln einen Einfluss auf die Scherorientierung der hexagonalen Phase hat. Im Vergleich zur hexagonalen Phase ist das Verhalten der lamellaren Phase deutlich komplexer. Viele lamellare Phasen bilden unter Scherung eine Defektstruktur, die aus dicht gepackten multilamellaren Vesikeln besteht [29-34]. Multilamellare Vesikel (MLV) sind konzentrisch angeordnete, geschlossene Doppelschichten. Das Phänomen der scherinduzierten Vesikelbildung wurde zuerst von Diat und Roux untersucht [32,33]. Nur wenig später wurde die Vesikelbildung erstmals mit Hilfe der NMR-Spektroskopie beobachtet [35]. Rheologie- und <sup>2</sup>H-Rheo-NMR-Untersuchungen am lamellaren System wurden von Medronho et al. [36,37] im Detail durchgeführt. Sie bestätigen, dass der Übergang von lamellar zu MLV bzw. von MLV zu lamellar reversibel ist [37]. Weitere Untersuchungen an lamellaren Systemen wurden beispielsweise von Müller et al. [34] mittels Polarisationsmikroskopie, SALS und <sup>2</sup>H-NMR-Spektroskopie sowie von Safinya et al. [31] mittels Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) durchgeführt.

In dieser Arbeit sollen die lamellaren Phasen des ternären Systems Lecithin/ Didodecyldimethylammoniumbromid (DDAB)/D<sub>2</sub>O unter Scherung erforscht werden. Die Struktur dieses ternären Systems, das planare Lamellen und Vesikel aufweist, wurde bereits von Montalvo et al. [29,30] und Youssry et al. [3] mit einer Kombination aus rheologischen Methoden ermittelt. Hierbei verwendeten Montalvo et al. die Methoden SAXS, TEM, Polarisationsmikroskopie, <sup>2</sup>H-NMR und Rheologie, während Youssry et al. [3] nur mit den beiden letzten Methoden gearbeitet hat. Das System ist von besonderem Interesse, da es zwei verschiedene lamellare Phasen enthält, die in dieser Arbeit hinsichtlich ihrer Verhaltensweisen unter Scherung verglichen werden sollen. Dabei sollen die Ergebnisse von Rheo-NMR-Messungen mit denen der Polarisationsmikroskopie und Rheologie verglichen werden.

Ziel der Doktorarbeit ist es, einen Beitrag zum Verständnis der scherinduzierten Strukturen in komplexen Fluiden, wie den genannten lyotrop flüssigkristallinen Phasen, zu leisten. Das Augenmerk wird unter anderem speziell auf gequollene hexagonale Phasen, die mit Nanopartikeln dotiert sind, gelegt.

#### **Gliederung der Arbeit**

In Kapitel 2 werden zunächst die wichtigsten, grundlegenden Aspekte der lyotropen Flüssigkristalle und die Untersuchungsmethoden wie Rheologie, <sup>2</sup>H-NMR-Spektroskopie, Polarisationsmikroskopie und Röntgenkleinwinkelstreuung erläutert, während in den beiden darauf folgenden Kapiteln 3 und 4 auf die lyotrop-hexagonale und die lyotrop-lamellare Phase unter Scherung eingegangen wird. Dieser Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Aufklärung des temperaturabhängigen Phasenübergangs der hexagonalen Phase mittels <sup>2</sup>H-NMR-Spektroskopie, der Untersuchung rheologischer Eigenschaften dieser flüssigkristallinen Phase und der Fragestellung, ob die Dotierung mit Nanopartikeln einen Einfluss auf die Scherorientierung der hexagonalen Phase hat. In Kapitel 4 wird das lamellare System untersucht und sowohl die Vesikel als auch die planare lamellare Phase mittels Rheo-NMR-Spektroskopie bestätigt. Es wird die spontane Entstehung von Vesikeln in der Lam<sub>1</sub>-Phase ermittelt. Im Anhang befindet sich der Experimentalteil, in dem die verwendeten Chemikalien, die Probenpräparation, experimentelle Details der Untersuchungsmethoden sowie die Herstellung und Charakterisierung von Silber-Clustern beschrieben werden. Des Weiteren befinden sich zusätzliche Messergebnisse im Anhang.

## 2 Grundlegende Aspekte

### 2.1 Lyotrope Flüssigkristalle

Flüssigkristalle sind sogenannte Mesophasen zwischen den Aggregatzuständen flüssig und fest. Zahlreiche Kristallformen aus anisotropen Molekülen wandeln sich beim Erwärmen nicht direkt in den isotrop-flüssigen Zustand um, sondern durchlaufen eine oder mehrere thermodynamisch stabile Zwischenstufen. Diese Phasen besitzen einerseits die Viskosität normaler Flüssigkeiten und weisen andererseits eine Anisotropie vieler physikalischer Eigenschaften auf, wie sie typischerweise für kristalline Festkörper beobachtet wird [38].

Ein Kristall ist ein Feststoff mit einer wohlgeordneten inneren Struktur. Bei der Temperatur  $T_s$  schmelzen die meisten Kristalle zu einer isotropen Flüssigkeit, in der die Schwerpunkte der Teilchen statistisch verteilt sind. Moleküle, die nicht kugelförmig sind, nehmen schon aus Packungsgründen eine definierte Orientierung im Kristallgitter an. Daher besteht neben der Positionsfernordnung auch eine Orientierungsfernordnung. Ein klassischer Kristall zeichnet sich demnach durch das Vorhandensein beider Fernordnungen aus. Daraus ergibt sich eine mechanische Festigkeit und eine Anisotropie physikalischer Eigenschaften, wie z. B. die Doppelbrechung. Im Gegensatz dazu ist eine klassische isotrope Flüssigkeit durch eine vollständige Unordnung in Position und Orientierung der Atome oder Moleküle gekennzeichnet. Infolgedessen zeigt sie ein sehr bewegliches und isotropes Verhalten und keine anisotropen Eigenschaften [1].

Flüssigkristalle zeigen eine Ordnung, die zwischen der von Kristallen und der von isotropen Flüssigkeiten steht. Im Gegensatz zum Kristall ist in den Flüssigkristallen die Positionsfernordnung teilweise oder ganz verloren gegangen. Wegen der fehlenden oder unvollständigen Positionsfernordnung haben Flüssigkristalle einen geringeren Ordnungszustand als kristalline Festkörper. Aufgrund der Orientierungsfernordnung der Flüssigkristalle zeigt sich andererseits eine höhere Ordnung im Vergleich zu isotropen Flüssigkeiten. Die Strukturbausteine der flüssigkristallinen Phase zeigen nämlich eine einheitliche Vorzugsorientierung (Direktor  $\hat{n}$ ). Dabei ist zu beachten, dass die Phasenbausteine einer intensiven thermischen Bewegung unterliegen und um ihre Vorzugsrichtung schwanken. Somit ist es sinnvoll, die Orientierungsfernordnung der Flüssigkristalle durch einen Ordnungsparameter zu quantifizieren [1]. Es gibt zwei Arten von Flüssigkristallen: die thermotropen und die lyotropen Flüssigkristalle. Bei den thermotropen Flüssigkristallen bildet sich die Mesophase infolge einer Temperaturänderung aus. Lyotrope Flüssigkristalle bilden sich hingegen beim Lösen amphiphiler Substanzen (z. B. Tenside). Diese Substanzen bestehen aus einem gut wasserlöslichen, polaren (hydrophilen) Molekülteil, der Kopfgruppe, und einem unpolaren (hydrophoben) Molekülteil, der Schwanzgruppe. In einem Lösungsmittel (z. B. Wasser) können Amphiphile flüssigkristalline Phasen bilden. Die Bildung von lyotropflüssigkristallinen Phasen ist temperatur- und konzentrationsabhängig [39].

Amphiphile können, wie in Abbildung 2.1 gezeigt, je nach Art der hydrophilen Kopfgruppe in drei Typen eingeteilt werden: ionische, nichtionische und zwitterionische Amphiphile. Ionische Amphiphile können zudem anionische oder kationische Kopfgruppen aufweisen (Abbildung 2.1a). Beispiele für anionische Amphiphile sind Salze von Fettsäuren, Alkylbenzolsulfonate oder Natriumdodecylsulfat (SDS). Letzteres ist eines der wichtigsten und am häufigsten verwendeten anionischen Tenside. Bei den kationischen Amphiphile sind die Alkylammoniumsalze zu nennen. Bekannte nichtionische Amphiphile (Abbildung 2.1b) stellen die Zuckertenside sowie die Ethylenoxide dar. Zwitterionische Amphiphile werden auch als Amphotenside bezeichnet und können in Abhängigkeit von Lösungsmitteleigenschaften sowohl anionisch als auch kationisch sein (Abbildung 2.1c). Sie können nicht dissoziieren, da die beiden entgegengesetzten Ladungen über kovalente Bindungen miteinander verknüpft sind. Beispiele für zwitterionische Amphiphile sind Lecithine, Betaine und Aminoxide [1].



Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau der verschiedenen Tensidklassen; a) anionisch und kationisch, b) nichtionisch, c) zwitterionisch (übernommen aus [1]).

In wässrigen Lösungen reichern sich Amphiphile bevorzugt an den Phasengrenzflächen an. Diese Eigenschaft wird als Grenzflächenaktivität bezeichnet. Bei lyotropen Phasen lagern sich die amphiphilen Substanzen zu Aggregaten, den Mizellen, zusammen. Die Aggregation erfolgt ab einer bestimmten Konzentration, die als kritische Mizellbildungskonzentration oder critical micellisation concentration (*cmc*) bezeichnet wird und substanzspezifisch ist [40]. Die Form und Größe der Mizellen ist von zahlreichen Faktoren abhängig, wie z. B. von der Art des verwendeten Amphiphils bzw. der Kettenlänge des hydrophoben Molekülteils und der Größe der Kopfgruppe, von der Art des verwendeten Lösungsmittels, von der Konzentration etc. Allgemein wird zwischen kugel-, stäbchen- sowie platten- oder scheibchenförmigen Mizelltypen unterschieden (s. Abbildung 2.2). Die Molekülgeometrie und Form der Mizellen wurde von Israelachvili mit Hilfe des Packungsparameters p in Zusammenhang gebracht [41]. Damit wird ein qualitatives Verständnis des Aggregationsverhaltens ermöglicht. Der Packungsparameter wird definiert als:

$$p = \frac{V}{a_0 l}.\tag{2.1}$$

Dabei ist v das Volumen der hydrophoben Kette, l die Länge der hydrophoben Kette und  $a_0$ der optimale Platzbedarf der hydrophilen Kopfgruppe des Tensids. Mit Hilfe des Packungsparameters lassen sich die verschiedenen Mizellformen erklären. Der Packungsparameter für eine Kugelmizelle (s. Abbildung 2.2a) beträgt p < 1/3. Mit zunehmender Aggregationszahl ist aber keine kugelförmige Mizellform mehr möglich, da der Kugelradius durch die Länge des hydrophoben Schwanzes nach oben begrenzt ist. Die Kugelmizellen fangen somit an, in eine oder zwei Raumrichtungen zu wachsen, so dass Scheibchenmizellen entstehen. Für Stäbchenoder den Packungsparameter von Stäbchenmizellen gilt 1/3 . Scheibchenmizellen weisen hingegen einenPackungsparameter mit einem Wert zwischen <sup>1</sup>/<sub>2</sub> und 1 auf [42].



Abbildung 2.2: Schnitte durch drei verschiedene Mizellformen a) Kugelmizelle; b) Stäbchenmizelle; c) Scheibchenmizelle (übernommen aus [42]).

Die Mizellbildung von Amphiphilen ist nicht nur auf die wässrige Phase beschränkt. Ein Unterschied zwischen der Aggregation von Tensiden in wässrigen bzw. nichtwässrigen Phasen besteht darin, dass die Aggregation in Wasser entropiegetrieben ist, während sie in anderen Lösungsmitteln enthalpiegetrieben ist [43].

Mizellen verschiedener Form liegen auch der heutigen Vorstellung der lyotropen Flüssigkristalle zu Grunde. Die ersten lyotropen Flüssigkristalle wurden 1967 von Lawson und Flautt entdeckt [44]. Dabei handelte es sich um sogenannte nematische Phasen, den einfachsten Typ flüssigkristalliner Phasen. Die Struktur der nematischen Phase weist eine Orientierungs-, aber keine Positionsfernordnung auf. Die nematische Phase kann dabei aus Scheibchen- oder Stäbchenmizellen aufgebaut sein, wie in Abbildung 2.3 zu sehen ist. Die Orientierungsfernordnung der Mizellen kann durch einen Direktor (Vektor der Vorzugsrichtung) beschrieben werden, der die mittlere Orientierung der Hauptachse der Phasenbausteine angibt. Die Orientierungsfernordnung auf molekularer Ebene führt dazu, dass zahlreiche makroskopisch bestimmbare physikalische Größen, wie z. B der Brechungsindex, die Dielektrizitätszahl, die diamagnetische Suszeptibilität und auch die Leitfähigkeit dieser Phase richtungsabhängig werden. Unter dem Polarisationsmikroskop zeigt die nematische Phase typischerweise eine Faden- oder Schlierentextur. Ihr Existenzbereich liegt in Nachbarschaft zu den bei höheren Konzentrationen auftretenden hexagonalen oder lamellaren Phasen [44,45]. Auf die hexagonale und lamellare Phase wird in den folgenden Abschnitten näher eingegangen, da diese Phasen die zu untersuchenden Systeme dieser Arbeit darstellen.



Abbildung 2.3: Lyotrop-nematische Mesophasen; a) diskotisch-nematische  $(N_D)$  Phase aus scheibchenförmigen Mizellen, b) Kalamitisch-nematische  $(N_C)$  Phase aus stäbchenförmigen Mizellen (übernommen aus [46]).

Lyotrope Flüssigkristalle haben in Pharmazie und Medizin als Wasch-, Spül- und Reinigungsmittel sowie in der Kosmetik Einzug gefunden. Ihr Fließverhalten spielt eine wichtige Rolle bei technischen Verarbeitungsprozessen oder dem Einsatz im Bereich der Kosmetik und bei Waschprozessen. Das Auftreten lyotroper Flüssigkristalle kann wegen ihrer erhöhten Viskosität zu verfahrenstechnischen Problemen, wie z. B. Verstopfungen der Anlagen, führen. Aufwändige Forschungsaktivitäten über lyotrope Flüssigkristalle sind auch für die Pharmazie von großer Bedeutung, da ein Medikament nicht nur die gewünschte pharmakologische Wirkung entfalten soll, sondern auch an einen definierten Ort im Organismus (z. B. in eine Krebszelle) transportiert werden muss. Dies kann beispielsweise durch Einschluss eines Wirkstoffs in einer flüssigkristallinen Struktur erreicht werden [1].

#### **Hexagonale Phase**

Einen Schwerpunkt dieser Arbeit bildet die hexagonale Phase (H<sub>1</sub>), die aus einer hexagonalen Packung stäbchenförmiger Mizellen besteht und eine zweidimensionale Positionsfernordnung aufweist [1,47] (s. Abbildung 2.4). Die hexagonale Phase ist im Allgemeinen über einen weiten Konzentrationsbereich stabil. Messungen des Netzebenenabstandes als Funktion der Tensidkonzentration bestätigten, dass diese Phase aus zylindrischen Mizellen aufgebaut ist [8].



Abbildung 2.4 : a) Stäbchenmizelle, b) Hexagonale Phase.

Die Aggregate der H<sub>1</sub>-Phase sind im Vergleich zur hexagonalen Gitterperiode sehr lang und werden durch ein kontinuierliches Wassergebiet voneinander getrennt [13]. Des Weiteren können auch inverse hexagonale Phasen (H<sub>2</sub>) beobachtet werden, die im Fall von Tensiden mit kleiner Kopfgruppe und großem Volumen des hydrophoben Teils (Packungsparameter p > 1) durch eine starke Erhöhung der Tensidkonzentration entstehen. So können sich inverse Aggregatstrukturen bilden. Die hydrophoben Molekülteile stellen hierbei das Äußere der Mizelle dar, während die hydrophilen Molekülteile zusammen mit den übrigen hydrophilen Komponenten (z. B. Wasser) das Innere der Mizelle bilden [1].

Durch die Addition eines unpolaren Lösungsmittels (Ölzusatz) zur Tensidlösung können die Aggregate gequollen werden. Ramos et al. [13] haben als erste gezeigt, dass in der gequollenen H<sub>1</sub>-Phase der Zylinderradius bis auf 17 nm erhöht werden kann. Zwischen der Quellung und der Änderung der Krümmung der Tensidschicht in der hexagonalen Phase besteht jedoch ein enger Zusammenhang, siehe Abbildung 2.5. Eine Quellung ohne gleichzeitige Änderung des Packungsparameters ist daher nicht möglich. Alleiniger Ölzusatz bewirkt lediglich, dass die hexagonale Phase zerstört wird. Ramos ist es gelungen, die hexagonale Struktur zu erhalten, indem sie den Ölgehalt und gleichzeitig die Ionenstärke durch Zusatz eines Salzes erhöhte, wodurch es ihr gelang, den Krümmungsradius der Mizellen an die Volumenanteile von Wasser und Öl anzupassen.

Außer durch Salzzusatz gibt es eine zweite Möglichkeit, den Zylinderradius (Krümmungsradius) so anzupassen, dass eine Quellung möglich wird. Die Zugabe eines Alkohols mit einer langen Alkylkette (Cotensid) bewirkt eine Verkleinerung des mittleren Platzbedarfs der Kopfgruppe ( $a_0$ ) und eine Zunahme des hydrophoben Mizellvolumens (v). Damit gehen eine Vergrößerung des Packungsparameters sowie eine Zunahme des Krümmungsradius einher, wodurch die Form der Mizellen beeinflusst werden kann. Generell verändert die Zugabe von Cotensiden das temperaturabhängige Phasenverhalten [1,4].

Eine gequollene hexagonale Phase kann als Nanoreaktor dienen, da Nanoteilchen (z. B. Silbercluster) in der gequollenen hexagonalen Phase gebildet werden können. Ein Nanoreaktor ermöglicht eine neue Art der räumlichen Prozesskontrolle im Nanometermaßstab. Auch könnte man die dotierte hexagonale Phase in der organischen Synthese einsetzen, z. B. als Katalysator. Weitere Anwendungen von dotierten hexagonalen Phasen sind in der Nanotechnologie denkbar [9,21,22,48].



Abbildung 2.5 : a) Mizelle; c) gequollene Mizelle.

#### Lamellare Phase

In vielen Tensid-Wasser-Gemischen wird die lamellare Phase ( $L_{\alpha}$ ) gefunden. Die lamellare Phase besteht aus ausgedehnten Tensiddoppelschichten, wie es in Abbildung 2.6 dargestellt ist. Die Doppelschichten werden dabei durch parallele Wasserschichten abgegrenzt und sind äquidistant zueinander. Die lamellare Phase ist genau wie die hexagonale Phase optisch anisotrop [1,49,50].



Abildung 2.6: Lamellare Phase aus Tensiddoppelschichten (übernommen aus [51]).

Es gibt wasserunlösliche Amphiphile, die mit Wasser gequollen werden können. Zu diesen gehören z. B. die Phospholipide. Diese haben auch hydrophile und hydrophobe Molekülteile, sie sind aber nur in unpolaren Lösungsmitteln wie Chloroform oder Benzin löslich. Phospholipide sind Ester von Glycerin mit zwei unterschiedlichen Fettsäuren und einem Phosphorsäureabkömmling. Ein Beispiel ist das Sojalecithin, wie es auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde. In Wasser bilden Phospholipide spontan verschiedene lyotrope Mesophasen, wie z. B. lamellare oder hexagonale Phasen, aber auch Vesikel (s. u.), die als Liposomen bezeichnet werden. Die lamellare Phase kann in einigen Fällen durch Addition von Öl oder Wasser so stark gequollen werden, dass die Trennung der Monoschichten einige tausend Ångström erreicht. In diesem Fall wird die lamellare Phase durch eine Ondulation der Doppelschichten stabilisiert [31].

#### Vesikel

Vesikel sind metastabile Strukturen. Sie entstehen aus einer lamellaren Phase, die in einem Überschuss an Lösungsmittel dispergiert wird. Vesikel sind konzentrisch angeordnete, geschlossene Doppelschichten mit wässrigem Innenraum. Man unterscheidet zwei Typen von Vesikeln, die sich hinsichtlich ihrer Größe, Krümmung und ihres Einschlussvolumens unterscheiden [52]: Zum einen die multilamellaren Vesikel (MLV), welche eine zwiebelähnliche Struktur aufweisen (s. Abbildung 2.7 a) und zum anderen die unilamellaren Vesikel (s. Abbildung 2.7 b).

MLV können einfach nach Abdampfen des Lösungsmittels einer organischen Phospholipidlösung in Wasser durch Schütteln präpariert werden. Sie weisen mehrere Doppelschichten in äquidistantem Abstand von ca. 10 nm auf und sind relativ stabil. Ihre Durchmesser können von 400 nm bis zu einigen µm betragen [53]. Bei der Erzeugung von Vesikeln spielen Faktoren, wie die Konzentration der Amphiphile und des Lösemittels sowie die Temperatur eine große Rolle [37,56]. Vesikel werden auch als Liposomen bezeichnet, wenn sie aus amphiphilen Lipiden bestehen.



Abbildung 2.7: Vesikelstrukturen: a) multilamellares Vesikel (MLV) [55] b) unilamellares Vesikel (ULV) [56] c) polarisationsmikroskopisches MLV-Bild [32] (übernommen und verändert aus [32,55, 56]).

Vesikel weisen ein großes Anwendungspotential auf, wie z. B. für die Verkapselung biologisch aktiver Substanzen. Aufgrund ihrer Eigenschaften finden sie Anwendungen im Bereich der Medizin und der Kosmetik. Für den praktischen Gebrauch sind technologische Methoden entwickelt worden, um die Größe, die Polydispersität und das Verkapselungverhältnis besser steuern zu können [33].

Eine aus multilamellaren Vesikeln bestehende Defektstruktur der lamellaren Phase kann durch Scherung erzeugt werden [33,35]. Neben der Ausrichtung der planaren Lamellen kann mit Hilfe einer Scherdeformation die Bildung dieser MLV-Morphologie herbeigeführt werden. Dieses Phänomen der Bildung scherinduzierter multilamellarer Vesikel wird auch im Rahmen dieser Arbeit untersucht.

### 2.2 Rheologie

Rheologie ist die Wissenschaft der Deformation und des Fließens der Stoffe. Die Entwicklung der chemischen Industrie zu Beginn dieses Jahrhunderts, gefolgt vom Aufkommen der großräumigen synthetischen Plastikproduktion, ergab eine Menge neuer Materialen mit einem bis dahin fremden Fließverhalten [12]. Macosko erklärt den Ursprung der Rheologie folgendermaßen: "Im Jahre 1920 veranlasste die Studie solcher Materialien einen Chemieprofessor, Eugene Bingham von der Lehigh Universität in Pennsylvania, ein neues Wort zu prägen: Rheologie, welches vom griechischen Verb "fließen" kommt und soviel bedeutet wie die Lehre von der Fließfähigkeit und der Deformation. Rheologie umfasst alles, was sich mit dem Fließverhalten beschäftigt: Aeronautik, Hydraulik, dynamisches Verhalten von Flüssigkeiten und mechanisches Verhalten von Feststoffen" [57].

Eine erste einfache Relation zwischen Kraft und Deformation, d. h. eine konstitutive Gleichung, ist das Hookesche Gesetz. Das Hookesche Gesetz ist eine lineare Beziehung, die nur im linear viskoelastischen Bereich gilt. Es ist die einfachste Gleichung für die Beschreibung der Elastizität von Festkörpern. Die Schubspannung  $\tau$  (oder Scherspannung) ist die Kraft pro Flächeneinheit und hat die Maßeinheit Pa. Die Deformation  $\gamma$  ist die relative Längenänderung der Probe, welche dimensionslos ist. *G* ist die Proportionalitätskonstante im Hookeschen Gesetz und wird auch als elastischer Modul (Schubmodul) bezeichnet. Durch das Hookesche Gesetz wird die angelegte Schubspannung über den Schubmodul *G* mit der Deformation korreliert:

$$\tau = G \ \gamma. \tag{2.2}$$

Für die Beschreibung von einfachen Flüssigkeiten wird als konstitutive Gleichung das Newtonsche Gesetz verwendet, das die Schubspannung über die Viskosität  $\eta$  mit der Schergeschwindigkeit (Scherrate) in Verbindung bringt:

$$\tau = \eta \dot{\gamma} . \tag{2.3}$$

In der Praxis wird die Viskosität gemessen, indem man eine stationäre oder oszillierende Schubspannung oder eine Deformation erzeugt. Die Viskosität kann man als den Proportionalitätskoeffizienten zwischen Schubspannung ( $\tau$ ) und Schergeschwindigkeit ( $\dot{\gamma}$ ) beschreiben [57,58].

Eine einfache Scherdeformation ist in der Abbildung 2.8 veranschaulicht [57,58]. Eine Flüssigkeit befindet sich zwischen zwei Platten. Es kommt zu einer Deformation der Flüssigkeit, sobald eine externe Kraft *F* auf eine der Platten einwirkt. Das Verhältnis zwischen der Auslenkung *s* und dem Plattenabstand *h* ist die Scherdeformation  $\gamma = s/h$ . Die Schergeschwindigkeit ist definiert als  $\dot{\gamma} = d\gamma/dt = dv_x/dy$  und hat die Maßeinheit s<sup>-1</sup>. Hierbei ist  $v_x$  die Geschwindigkeitskomponente in x-Richtung [57].

Prinzipiell gibt es zwei Kategorien von Flüssigkeiten. Die eine umfasst die Newtonschen Flüssigkeiten, bei denen die Viskosität unabhängig von der Scherrate ist, während nicht-Newtonsche Flüssigkeiten dadurch gekennzeichnet sind, dass die Viskosität eine Funktion der Scherrate ist.



Abbildung 2.8: Einfache Scherdeformation bei einem Scherexperiment zwischen parallelen Platten. x-Achse: Fließrichtung, y-Achse: Geschwindigkeitsgradient, *F*: Scherkraft, *A*: Scherfläche. Die obere Platte wird mit einer konstanten Geschwindigkeit verschoben und verursacht eine stetig zunehmende Deformation (übernommen aus [46]).

Unter elastischem Verhalten versteht man die Veränderung der Form eines Festkörpers unter Krafteinwirkung und die damit zusammenhängende Rückverformung in die ursprüngliche Form, nachdem die einwirkende Kraft wegfällt. Dieser Fall wird durch das Hookesche Gesetz beschrieben. Im Gegensatz dazu versteht man unter viskosem Verhalten die Verformung einer Flüssigkeit unter Krafteinwirkung. In diesem Fall wird nach dem Wegfallen der Kraft nicht die Ursprungsform angenommen, sondern der Zustand, welchen sich das Material während der einwirkenden Kraft angeeignet hat, beibehalten. Materialien werden als viskoelastisch bezeichnet, wenn sie neben viskosem Fließen auch elastisches Verhalten aufweisen. Das unterschiedliche rheologische Verhalten von Materialien ist in Abbildung 2.9 gegenüber gestellt [12].

Bei viskoelastischen Materialien spielt die Zeitspanne der einwirkenden Kraft eine wichtige Rolle: Bei kurzer Zeit überwiegen nämlich die elastischen Eigenschaften, während es bei längerer Zeit die viskosen Eigenschaften sind. Polymerschmelzen beispielsweise verhalten sich bei kurzen Zeiten eher elastisch, bei längeren Zeiten vorwiegend viskos. Dadurch werden  $\eta$  und *G* zeitabhängig und statt von Materialparametern  $\eta$  und *G* spricht man dann von Materialfunktionen  $\eta(t)$  und G(t).



Abbildung 2.9: Charakterisierung von Materialen in der Rheologie.

#### Nicht-Newtonsches Fließverhalten

Die Viskosität vieler Substanzen ist im Gegensatz zum idealviskosen Fließverhalten nicht scherratenunabhängig. Die Substanzen sind stattdessen scherverdünnend oder scherverdickend. Abbildung 2.10 gibt einen Überblick über typische Viskositäts- und Fließkurven fließfähiger Systeme. Beim idealviskosen Fließverhalten (s. Abbildung 2.10 a, Kurve 1) ist die Viskosität unabhängig von der Scherrate. Bei den meisten nicht-homogenen Flüssigkeiten nimmt die Viskosität mit zunehmender Scherrate ab (s. Abbildung 2.10 a, Kurve 2). Beispiele für diese Scherverdünnung sind Lösungen unvernetzter Polymere, Shampoos, Joghurt und Farbe. Dagegen zeigt sich scherverdickendes Fließverhalten bei hoch gefüllten Dispersionen bei hohen Scherraten. Als Beispiele für dieses Verhalten können Cremes genannt werden (Zunahme der Viskosität mit der Scherrate, s. Abbildung 2.10 a, Kurve 3) [12].

Betrachtet man den Zusammenhang zwischen der Schubspannung und der Scherrate (Abbildung 2.10 b), so lassen sich die Nicht-Newtonschen Materialien in folgende Gruppen unterteilen: scherverdünnend und scherverdickend. In der älteren Literatur findet man häufig dafür die Begriffe pseudoplastisch bzw. dilatant. Ein System, bei dem die Viskosität mit steigendem Schergradienten zunimmt, wird als scherverdickend (s. Abbildung 2.10 b, Kurve 3) bezeichnet. Wenn sich ein Fluid bei kleinen Scherkräften wie ein Festkörper verhält und bei steigender Scherung in den flüssigen Zustand übergeht, so spricht man von einem plastischen Verhalten. Dabei kann zwischen dem Binghamschen Verhalten, bei dem die Viskosität mit steigender Scherung konstant bleibt, und viskoplastischem Verhalten, bei dem

sich die Viskosität mit steigender Spannung nicht konstant verhält, unterschieden werden. Eine plastische Flüssigkeit zeigt erst dann ein viskoses Verhalten, wenn die sogenannte Fließgrenze erreicht ist, d. h. die Flüssigkeit beginnt erst bei der Einwirkung einer minimalen Schubspannung  $\tau_0$  (Fließgrenze) zu fließen. Im Bereich  $0 < \tau < \tau_0$  verhalten sich die Produkte wie Festkörper, d. h. die Struktur wird nicht zerstört, sonder nur elastisch deformiert. Im Bereich  $\tau > \tau_0$  zeigen diese Produkte fluides Verhalten, d. h. mit zunehmender Strukturänderung tritt Fließen ein (Abbildung 2.10b, Kurve 4). Bei Bingham-Flüssigkeiten ist die Scherdeformation durch die Gleichung 2.4 gegeben [12].

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} + \tau_0 \tag{2.4}$$



Abbildung 2.10: Viskositäts- (a) und Schubspannungsfunktionen (Fließkurven, b) der nicht-Newtonschen Flüssigkeiten. 1. Idealviskos (Newtonsches Verhalten), 2. Scherverdünnung (strukturviskoses Verhalten), 3. Scherverdickung (dilatantes Verhalten). 4. Fließkurve einer Bingham-Flüssigkeit (übernommen aus [12,58]).

#### Dynamische Moduli (G' und G'')

Um die viskoelastischen Eigenschaften von niedrig viskosen Flüssigkeiten oder Gelen und starren Festkörpern beschreiben zu können, werden häufig Oszillationsexperimente durchgeführt. Der Vorteil hierbei sind die relativ kleinen Deformationen, bei denen noch keine Zerstörung der Struktur auftritt, wie sie im einfachen Scherexperiment vorkommen kann. Diese Art von Messung mit vorgegebener oszillierender Deformation oder Spannung wird als dynamisch-mechanischer Test bezeichnet. Als Messergebnis erhält man den dynamischen oder komplexen Modul. Er setz sich aus dem Elastizitäts- (G') und dem Verlustmodul (G'') zusammen. G' ist ein Maß für die in der Probe gespeicherte Energie, die nach Beendigung der Belastung wieder für die Rückverformung der Probe zur Verfügung steht. G'' hingegen beschreibt ein irreversibles (viskoses) Deformationsverhalten der Probe. Im Rahmen dieser Arbeit wurde für die durchgeführten rheologischen Experimente ein Frequenztest genutzt. Dieser ermöglicht die Messung von G' und G''' bei oszillierender

Schubspannung mit konstanter maximaler Amplitude und untersucht das frequenzabhängige rheologische Verhalten.

Im Folgenden sei eine oszillierende Deformation vorgegeben, es gilt also  $\gamma = \gamma_0 \sin \omega t$ , wobei  $\omega$  der Betrag der Kreisfrequenz (in rad s<sup>-1</sup>), t die Zeit und  $\gamma_0$  die Deformationsamplitude sind. Bei viskoelastischen Materialien erfolgt eine Überlagerung der elastischen und viskosen Anteile. Folglich entsteht eine Phasenverschiebung der Schubspannung,  $\tau =$  $\tau_0 \sin (\omega t + \delta)$ , in der  $\delta$  den Phasenverschiebungswinkel und  $\tau_0$  die Schubspannungsamplitude darstellt. Die Zerlegung der gemessenen Schubspannung in einen elastischen und einen viskosen Teil ergibt:  $\tau = \tau' + \tau'' = \tau_0' \sin \omega t + \tau_0'' \cos \omega t$  mit  $\tau'_0 = \tau_0 \cos \delta$  und  $\tau_0'' = \tau_0 \sin \delta$ . Diese Gleichung besteht aus zwei um 90° phasenverschobenen Anteilen. Der erste Term hat dieselbe Phase wie die angelegte Deformation und beschreibt die elastischen Eigenschaften. Der zweite Term ist um 90° relativ zur Deformation phasenverschoben und beschreibt somit die viskosen Eigenschaften. Deshalb wird ein Speichermodul G' (elastische Eigenschaften) und ein Verlustmodul G'' (viskose Eigenschaften) definiert [57]:

$$G' = \tau_0' / \gamma_0 ,$$
 (2.5)

$$G'' = \tau_0'' / \gamma_0 \,. \tag{2.6}$$

Mit der Definition von *G'* und *G''* kann man die Formel für die Schubspannung schreiben als [12]:

$$\tau = G' \gamma_0 \sin \omega t + G'' \gamma_0 \cos \omega t. \tag{2.7}$$

Der Tangens von  $\delta$  ist gegeben durch [12]:

$$\tan \delta = G''/G' \tag{2.8}$$

Die beiden Schubmodule reflektieren die Energieübertragung während der Deformation. Die Einheiten für beide Schubmodule ist Pa, wobei  $G^*$  der komplexe Schubmodul ist, der sich aus G'und G'' zusammen setzt. G'ist der Realteil und G'' der Imaginärteil [58].

$$G^* = G' + iG''$$
 (2.9)

Der Betrag des komplexen Schubmoduls wird beschrieben durch [58]:

$$|G^*| = (G'^2 + G''^2)^{1/2} = \frac{\tau_0}{\gamma_0}$$
(2.10)

Für die Scherrate gilt:

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \gamma_0 \omega \cos \omega t = \dot{\gamma}_0 \cos \omega t \tag{2.11}$$

Die dynamische Viskosität  $\eta^*$ 

$$\eta^* = \eta' + i\eta'' \tag{2.12}$$

lässt sich mit dem Realteil (viskoser Anteil)

18

$$\eta' = \tau_0'' / \dot{\gamma}_0 = G'' / \omega \tag{2.13}$$

und dem Imaginärteil (elastischer Anteil)

$$\eta'' = \tau_0' / \dot{\gamma}_0 = G' / \omega \tag{2.14}$$

definieren. Der Betrag der komplexen Viskosität ist gegeben durch [58]:

$$|\eta^*| = ({\eta'}^2 + {\eta''}^2)^{1/2} = [(G''/\omega)^2 + (G'/\omega)^2]^{1/2} = \frac{1}{\omega}|G^*|$$
(2.15)

Die komplexe Viskosität  $\eta^*$  stellt den Fließwiderstand einer Substanz dar. Abbildung 2.11 zeigt die typischen Ergebnisse eines oszillatorischen Experiments für eine Polymerschmelze. Dabei werden die komplexen Moduli *G'*, *G*" und die komplexe Viskosität  $\eta^*$  erhalten [58].



Abbildung 2.11: Typische Resultate für oszillierende Scherdeformationsexperimente an einer Polymerschmelze (lineares Polymer) dargestellt als Frequenzabhängigkeit von, a)  $|\eta^*|$ ,  $\eta'$ , G'' und b)  $|G^*|$ , G', G'' (übernommen aus [57]).

#### 2.3 Deuterium-NMR-Spektroskopie

Mit der Deuterium-NMR-Spektroskopie kann man die Orientierung mizellarer Aggregate und Phasenübergänge einer lyotrop-flüssigkristallinen Phase messen. Im Folgenden wird kurz auf die allgemeinen Grundlagen der NMR-Spektroskopie eingegangen und anschließend die Deuterium-NMR-Spektroskopie im Speziellen behandelt. In der voliegenden Arbeit wurde die <sup>2</sup>H-NMR-Spektroskopie dazu benutzt, um scherinduzierte Orientierungen eines lyotropflüssigkristallinen Systems, durch Integration einer Scherzelle in den NMR-Probenkopf, zu untersuchen.

#### 2.3.1 Grundlagen der NMR-Spektroskopie

Einige Atomkerne besitzen einen Drehimpuls oder Kernspin; zusammen mit ihrer Ladung ergibt sich daraus ein magnetisches Moment ( $\mu$ ). Kernspin und magnetisches Moment sind vom betrachteten Atomkern abhängig und können nur bestimmte Werte annehmen, sie sind gequantelt. <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>19</sup>F und <sup>31</sup>P haben die Spinqantenzahl  $I = \frac{1}{2}$ , das heißt, sie können nur

parallel (+½) oder antiparallel (-½) zum Magnetfeld stehen. Daneben gibt es Isotope mit Spin I = 1. Ihr wichtigster Vertreter ist <sup>2</sup>H, Deuterium. Dieser Kern kann drei Zustände (-1, 0, +1) annehmen [59].

Die magnetische Kernrezonanzspektroskopie liefert sehr wichtige Informationen für die Untersuchung der elektronischen Umgebung einzelner Atome und deren Wechselwirkungen mit Nachbaratomen [59]. Sie ist somit eine leistungsfähige Methode zur Aufklärung von Dynamik, Struktur und Orientierung der Materie. Es ist nützlich, besonders für das Verständnis der komplizierteren Experimente, daran zu denken, wie die NMR-Spektren mit den Energieniveaus zusammenhängen. Jede mögliche Orientierung der Spinmomente relativ zum Magnetfeld weist eine bestimmte Energie auf und stellt einen eigenen Quantenzustand dar. Durch Einstrahlen von Energie der richtigen Frequenz (Resonanzbedingung) werden Übergänge zwischen den verschiedenen Energieniveaus, welche den verschiedenen Spinzuständen entsprechen, beobachtet. Dabei wird mit kurzen Pulsen elektromagnetischer Strahlung gearbeitet, nachfolgend wird eine Fourier-Transformation (FT) des erhaltenen Messsignals durchgeführt [46]. Die Fourier-Transformations-Methode ist deutlich empfindlicher als die alte "Continuous wave"-Methode und ermöglicht zudem auch bestimmte Verfahren zur Vereinfachung von Spektren sowie die Analyse von Spinrelaxationszeiten, die Informationen über die dynamischen Eigenschaften eines Systems enthalten [60].

#### 2.3.2 Das Resonanzphänomen

Der Betrag des Kernspins  $\vec{J}$  ist abhängig von der kernspezifischen Spinquantenzahl *I* und dem Planckschen Wirkungsquantum h ( $\hbar = h/(2\pi)$ ):

$$\left|\vec{j}\right| = \sqrt{I(I+1)}\,\hbar\,.\tag{2.17}$$

Das Phänomen der kernmagnetischen Resonanz resultiert aus den magnetischen Eigenschaften des Kerns. Alle Kerne mit einem Kernspin ungleich null haben ein magnetisches Moment  $\vec{\mu}$ , das dem klassischen magnetischen Dipol ähnlich ist. Das magnetische Moment  $\vec{\mu}$  ist über das gyromagnetische Verhältnis  $\gamma$  mit dem Kernspin verknüpft.

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{J} \tag{2.18}$$

Mit der Gleichung 2.17 erhält man für den Betrag des magnetischen Moments:

$$|\vec{\mu}| = |\gamma| \sqrt{I(I+1)} \hbar .$$
 (2.19)

Wenn sich die Kerne in einem feldfreien Raum befinden, zeigen die Orientierungen der magnetischen Momente in alle Richtungen.

Ein Kern mit dem magnetischen Moment  $\vec{\mu}$  weist in einem statischen Magnetfeld  $B_0$  2*I*+1 Einstellungsmöglichkeiten auf, was als Richtungsquantelung bezeichnet wird. Da eine parallele Orientierung von  $\vec{\mu}$  zum Magnetfeld (im Fall  $\gamma > 0$ ) den energetisch günstigsten Zustand darstellt, wirkt ein Drehmoment auf  $\vec{\mu}$ . Dies bewirkt eine Präzessionsbewegung von  $\vec{\mu}$  um die z-Achse, also die Richtung des Magnetfeldes  $B_0$ , mit der Larmorfrequenz  $v_L$ (Abbildung. 2.12):

$$v_L = \gamma B_0 / 2\pi . \tag{2.20}$$

Die Larmorfrequenz entspricht der Resonanzfrequenz, die benötigt wird, um das Spinsystem im Magnetfeld anzuregen. Sie ist abhängig von der Art des Atoms und Isotops.



Abbildung 2.12: Präzessionsbewegung des Kernspins im Magnetfeld (übernommen aus [61]).

Im thermischen Gleichgewicht sind die Energieniveaus, die auch als Zeeman-Niveaus bezeichnet werden, gemäß der Boltzmannverteilung besetzt. Für die magnetische Quantenzahl m gilt :

$$m = +I, I-1, \dots, -I$$
 (2.21)

und für die z-Komponente des magnetischen Moments:

$$\mu_z = \gamma m \hbar . \tag{2.22}$$

Daraus ergibt sich für die Energie der Kerne im Magnetfeld folgende Gleichung:

$$E = -\vec{\mu} B_0 = -\gamma m \hbar B_0.$$
 (2.23)

Für den Abstand benachbarter Energieniveaus eines Kerns ergibt sich somit:

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 . \tag{2.24}$$

### 2.3.3<sup>2</sup>H-NMR-Spektroskopie

Durch die <sup>2</sup>H-NMR-Spektroskopie können Informationen über anisotrope Phasen erhalten werden, welche sich auf die Aufspaltung spektraler Linien durch Quadrupolwechselwirkungen stützen. Der Deuterium-Kern weist mit einem Kernspin von I = 1 drei Quantenzustände (m = +1, 0, -1) auf. Wie in Abbildung 2.13 gezeigt, sind die Zeeman-Niveaus äquidistant. Ohne Quadrupolwechselwirkung erhält man Übergänge mit der gleichen Frequenz und daher nur ein einziges Resonanzsignal (Resonanzbedingung  $\Delta E = hv_L$ ).



Abbildung 2.13: Energieniveaus des Deuterium-Kerns mit Spin I = 1 unter Vernachlässigung des Quadrupolmomentes (übernommen aus [46]).

Es ist jedoch zu beachten, dass der Deuterium-Kern ein Quadrupolmoment hat, da der Kern eine nicht kugelsymmetrische Ladungsverteilung besitzt. Die Quadrupolwechselwirkung mit einem elektrischen Feldgradienten am Ort des Kerns kann als Störung der Zeeman-Wechselwirkung betrachtet werden. Diese Störung bewirkt eine Verschiebung der Energieniveaus. Damit werden Übergänge bei zwei unterschiedlichen Frequenzen erhalten, wie in Abbildung 2.14 gezeigt wird.

Dadurch kommt es zu zwei Resonanzsignalen mit der Aufspaltung  $\Delta v$ :

$$\Delta v = \frac{3}{4} \delta_Q \left( 3 \cos^2\left(\theta\right) - 1 - \eta \sin^2\left(\theta\right) \cos\left(2\phi\right) \right)$$
(2.25)

Hierbei ist  $\delta_Q = \frac{e^2 q Q}{h}$  die Quadrupolkopplungskonstante.  $\theta$  und  $\phi$  sind Polarwinkel, die die Orientierung der Magnetfeldrichtung im Hauptachsensystem des elektrischen Feldgradienten beschreiben. Der Asymmetrieparameter  $\eta$  stellt ein Maß für die Abweichung des elektrischen Feldgradienten von der Axialsymmetrie dar. In guter Näherung sind die Frequenzen der NMR-Signale bzw. die Quadrupolaufspaltung von D<sub>2</sub>O nur vom Winkel  $\theta$  zwischen der O-D-

Bindung, welche ungefähr entlang der Hauptachse des elektrischen Feldgradienten liegt und dem Magnetfeld  $B_0$  abhängig. Der Grund hierfür sind die kleinen  $\eta$ -Werte für D<sub>2</sub>O. Jede Orientierung der O-D-Bindung zum Magnetfeld  $B_0$  zeigt eine andere Frequenz [62].



Abbildung 2.14: Kernspin-Niveaus des Deuterium-Kerns und Quadrupolaufspaltung unter Berücksichtigung des Quadrupolmoments (übernommen aus [46]).

In den untersuchten Flüssigkristallphasen ist der gemittelte Feldgradiententensor uniaxial, d. h.  $\eta$  ist gleich null. Die Mittelung des elektrischen Feldgradienten erfolgt durch die schnellen Molekülbewegungen des D<sub>2</sub>O. Für die bewegungsgemittelte Quadrupolaufspaltung bei uniaxialer Bewegung gilt also [63,64]:

$$\Delta v = \frac{3}{4} \overline{\delta_Q} \ (3 \cos^2(\theta) - 1), \tag{2.26}$$

wobei  $\overline{\delta_Q}$  hier die über die Bewegung gemittelte Quadrupolkopplungskonstante beschreibt. Das Gesamtspektrum, das man als gewichtete Superposition der Einzelspektren der über den ganzen Raum isotrop verteilten Einzeldomänen erhält, wird als Pake-Spektrum bezeichnet. Die maximale und minimale Wahrscheinlichkeit für einen bestimmten Winkel, die die Proportionalität zur Fläche eines ausgeschnittenen Kreisrings hat, findet man bei 90° bzw. 0°. Die Gewichtung jedes Quadrupoldubletts mit der Wahrscheinlichkeit der zugehörigen Winkel und die Superposition aller möglichen Dubletts führen zum Pake-Spektrum (vergleiche Abbildung 2.15 [46]).



Abbildung 2.15: Pake-Spektrum. Die inneren Peaks entsprechen der Quadrupolaufspaltung einer senkrechten ( $\Delta V_1$ ) und die äußeren Schultern der Quadrupolaufspaltung einer parallelen ( $\Delta V_2 = 2 \Delta V_1$ ) Orientierung des Direktors zum Magnetfeld  $B_0$  (übernommen aus [46]).

#### **Quadrupolecho-Experiment**

Bei der FT-NMR-Spektroskopie werden die Atomkerne der sich im Magnetfeld befindenden Probe mit Hilfe eines sehr kurzen elektromagnetischen Impulses angeregt. Daraufhin relaxieren die Atomkerne in kurzer Zeit. Die Präzession der Magnetisierung führt zu einer frei abklingenden Induktion (FID, engl. free induction decay). Dieses Signal ist eine Funktion der Zeit. Mit Hilfe der Fouriertransformation erfolgt eine Umwandlung zwischen Zeit- und Frequenzdomäne, woraus ein frequenzabhängiges Spektrum (Abbildung 2.16) erhalten wird [61-65].



Abbildung 2.16: Die einfache Pulssequenz erzeugt ein zeitabhängiges Signal, das durch Fouriertransformation in ein frequenzabhängiges Spektrum überführt wird (übernommen aus [61]).

Bei Quadrupolkernen verwendet man zur Aufnahme des Spektrums ein Zweipulsexperiment, das sogenannte Quadrupolecho-Experiment (Abbildung 2.17), da die im Fall breiter Spektren schnell zerfallende Magnetisierung bei einem Einpulsexperiment nur mit erheblichem Signalverlust erfasst werden kann. Beim Quadrupolecho wird durch gezielte Refokussierung ein Echosignal erzeugt, dessen Fourier-Transformierte dem eigentlichen Signal nach dem ersten Puls entspricht. Auch zur Bestimmung der Spin-Spin-Relaxationszeit  $T_2$  wird dieses Pulsprogramm herangezogen, wobei hier das Pulsintervall  $\tau$  im Quadrupol-Echo-Experiment variiert werden muss. Desweiteren können hiermit Informationen über dynamische Prozesse erhalten werden, da sich die Linienform in Abhängigkeit vom Pulsabstand verändern kann. Die Quadrupolecho-Sequenz benutzt zwei 90°-Pulse ( $90^{\circ}_{x}-\tau_{l}-90^{\circ}_{y}-\tau_{2}$ ), die durch eine Wartezeit  $\tau_{l}$  getrennt sind. Zuerst strahlt man einen 90°-Puls in x-Richtung in die Probe ein, wodurch die Magnetisierung in die xy-Ebene gedreht wird. Da einige der Spins schneller präzedieren als andere, laufen die Spins wegen ihrer unterschiedlichen Larmor-Frequenzen außer Phase. Während des Zeitintervalls  $\tau_{l}$  zwischen den Impulsen zerfällt der FID. Nach dem zweiten 90<sub>y</sub>-Puls baut sich während der Zeit  $\tau_{2}$  das Echo auf, mit dessen Akquisition auf dem Echomaximum ( $\tau_{2} = \tau_{l}$ ) begonnen wird. Das Quadrupolecho-Experiment wird für zahlreiche Systeme wie Proteine, Lipide und Aminosäuren, sowie für Flüssigkristalle und Polymere angewendet [66].



Abbildung 2.17: Quadrupolecho-Impulssequenz (übernommen aus [67]).

## 2.3.4 <sup>2</sup>H-NMR an lyotropen Flüssigkristallen

Das <sup>2</sup>H-NMR-Spektrum von D<sub>2</sub>O in einer lyotrop-flüssigkristallinen, anisotropen Phase weist eine Quadrupolaufspaltung auf. Ein kleiner Grad an Orientierungsordnung wird durch die Wechselwirkung mit dem hydrophilen Kopfgruppen der Amphiphile erzwungen, obwohl eine schnelle Bewegung der Wassermoleküle vorhanden ist. Die Quadrupolaufspaltung verschwindet bei einer isotropen Bewegung wie z. B. im Fall der flüssigkristallinen kubischen Phase. Die kubische Phase weist daher keine Aufspaltung auf, während die lamellare und die hexagonale Phasen eine Aufspaltung zeigen.

In Abbildung 2.18 sind die <sup>2</sup>H-NMR-Spektren makroskopisch orientierter Flüssigkristallphasen dargestellt. Die hexagonale Phase zeigt im Magnetfeld eine parallele Direktororientierung zum  $B_0$ -Feld, während der Direktor in einer lamellaren Phase sich senkrecht ausrichtet. Letzteres führt nicht zu einer makroskopisch einheitlichen Orientierung, sondern die Direktoren der Domänen sind in einer Ebene senkrecht zum Magnetfeld verteilt.
In einem 90°-Rotations-Experiment wird die Probe um eine Achse senkrecht zum  $B_0$ -Feld gedreht. Danach kann man für die hexagonale Phase ein Dublett mit der Hälfte der maximalen Aufspaltung sehen. Die planare Direktor-Verteilung der lamellaren Phase mit Winkeln zwischen 0° und 90° dagegen führt zu einem komplizierteren Spektrum, welches manchmal auch als "zweidimensionales Pake-Spektrum" bezeichnet wird [46].



Abbildung 2.18: Direktororientierungen in der hexagonalen und lamellaren Phase von aliphatischen Tensiden im Magnetfeld für Probenorientierungen von 0° und 90°. Links: die Orientierung der Zylinder und der planaren Lamellen. In der Mitte symbolisiert das Pfeilschaubild die einheitliche Orientierung der hexagonalen Phase und die planare Direktororientierungsverteilung der lamellaren Phase. Rechts: die zu erwartenden <sup>2</sup>H-NMR-Spektrenformen der entsprechenden lyotrop flüssigkristallinen Phasen (übernommen aus [46]).

#### **Rheo-NMR**

Mit Rheo-NMR-Spektroskopie bezeichnet man die Untersuchung rheologischer Phänomene unter Verwendung der kernmagnetischen Resonanz. Beispielsweise lässt sich die scherinduzierte Orientierung flüssigkristalliner Mesophasen mittels der Rheo-NMR-Spektroskopie untersuchen. Für eine Analyse der lyotropen Flüssigkristalle im Scherfeld ist eine Integration der Scherzelle in einen NMR-Probenkopf erforderlich. Das Fließverhalten kann mit Hilfe der Rheo-<sup>2</sup>H-NMR-Spektroskopie so wahlweise unter Verwendung einer Kegel-Platte- bzw. Couette-Geometrie untersucht werden. Für die untersuchten Proben wird der Probenkopf auf die Deuteriumresonanz von 46,075 MHz abgestimmt. Die in Abbildung 2.19 a gezeigte Kegel-Platte-Scherzelle besitzt eine geschlossene Geometrie. Der Durchmesser des Kegels beträgt, bei einem Öffnungswinkel von 5°, 17 mm. Die Zelle hat ein maximales Probenvolumen von ca. 0.29 ml. Abbildung 2.19 a lässt sich entnehmen, dass das externe Magnetfeld parallel zur Richtung des Schergradienten (y) verläuft. Dabei entspricht die Fließrichtung der tangentialen Richtung senkrecht zum Schergradienten. In der <sup>2</sup>H-NMR-Spektroskopie wird der Orientierungswinkel des Direktors zum externen Magnetfeld gemessen. Die andere benutzte Scherzelle ist die Couettezelle. Diese Geometrie besteht aus zwei koaxialen Zylindern, von denen der äußere einen Durchmesser  $2r_0 = 15$  mm und der innere  $2r_i = 14$  mm besitzt. Damit ist der Abstand zwischen beiden Zylindern 500 µm. Es entsteht ein Probenvolumen von V = 0.50 ml. In Abbildung 2.19 b wird deutlich, dass der Verlauf des Geschwindigkeitsgradienten und die Geschwindigkeitsrichtung bei der Couettezelle senkrecht zum externen Magnetfeld sind. Die neutrale Richtung ist parallel zum Magnetfeld [10,11,46].



Abbildung 2.19: Kegel-Platte- und Couette-Geometrie: a), c) verwendete Scherzellen; b), d) schematische Darstellungen mit eingezeichnetem Scherfeld. Die x-Achse steht für die Fließrichtung, die y-Achse für den Geschwindigkeitsgradienten und die z-Achse bezeichnet die neutrale Richtung (übernommen aus [10,11,46]).

### 2.4 Polarisationsmikroskopie

Die Polarisationsmikroskopie mit gekreuzten Polarisatoren ist ein klassisches Verfahren zur Untersuchung doppelbrechender Strukturen, z.B. von Kristallen, Polymeren oder Gläsern. Sie kann auch dazu verwendet werden, die Anordnung, Orientierung und Ausrichtung von Strukturen zu analysieren. Sie wird u. a. für Untersuchungen der Textur von Flüssigkristallen oder der Entwicklung des Kristallwachstums und zur Visualisierung von kristallinen Bereichen in Polymeren eingesetzt. Dabei kommt der Doppelbrechung eine wichtige Rolle zu [1], da die effektive Doppelbrechung ortsabhängig ist und mit der inneren Struktur der Probe zusammenhängt. Eine Textur ist also ein wichtiges Hilfsmittel zur Strukturaufklärung einer flüssigkristallinen Phase. Im Fall des unpolarisierten natürlichen Lichts breiten sich die elektromagnetischen Wellen ohne Vorzugsrichtung ihrer Schwingungsebene aus. Linear polariertes Licht dagegen verfügt über eine definierte Schwingungsebene. Diese ist durch die Ausbreitungs- und die Schwingungsrichtung definiert. Ein Polarisationsmikroskop unterscheidet sich durch eine spezielle Filteranordnung aus Polarisator und Analysator, zwischen denen sich die Probe befindet, von einem normalen Mikroskop. Durch einen sogenannten Polarisator kann Licht einer bestimmten Schwingungsebene selektiv gefiltert und transmittiert werden. Ist der Analysator senkrecht zum Polarisator ausgerichtet, wird das linear polarisierte Licht komplett gesperrt (Polarisationsdunkelfeld). Aus der Abbildung 2.20 geht hervor, dass doppelbrechende Stoffe mit Hilfe gekreuzter Polarisatoren beobachtet werden können.



Abbildung 2.20: Beobachtung doppelbrechender Stoffe mit Hilfe gekreuzter Polarisatoren (übernommen aus [1]).

Befindet sich ein doppelbrechender Kristall zwischen Polarisator und Analysator, so werden die Lichtwellen entlang ihrer Ausbreitungsrichtung, entsprechend der Durchlassrichtungen des Kristalls, in zwei Strahlen mit Polarisation in zwei senkrecht zueinander stehenden Ebenen zerlegt. Es entstehen zwei verschiedene Brechungsindices, zum einen vom ordentlichen Strahl,  $n_0$ , zum anderen vom außerordentlichen Strahl,  $n_e$ . Dies wird als optische Anisotropie bezeichnet und der optische Effekt als Doppelbrechung. Das direkte Maß für die Doppelbrechung von flüssigen Kristallen stellt die Differenz zwischen den beiden Brechungsindices dar. Doppelbrechende Strukturen sind aus regelmäßig angeordneten Einheiten (Molekülen, Atomen) aufgebaut. Durch die Interferenz der beiden Teilstrahlen kommt es zur Bildung von unterschiedlichen Farbringen beziehungsweise zu einem Aufleuchten der Strukturen im Polarisationsdunkelfeld [1].

Trägt man die Lichtgeschwindigkeit von ordentlichem und außerordentlichem Strahl in Abhängigkeit von der Richtung auf, so entsteht im Fall isotroper Substanzen eine Kugel. Beim ordentlichen Strahl ergibt sich für anisotrope Materialien ebenfalls eine Kugel, während beim außerordentlichen Strahl ein Ellipsoid entsteht. Aus Abbildung 2.21 lässt sich entnehmen, dass die optische Achse bei einer hexagonalen Phase mit der Vorzugsrichtung der Zylinderachse, die zugleich die Richtung größter Polarisierbarkeit ist, zusammenfällt.



Abbildung 2.21: Zweischalige Darstellung der Strahlengeschwindigkeiten in isotropem bzw. anisotropem Material (übernommen aus [46]).

Der elektrische Feldvektor, der parallel zur optischen Achse schwingt (außerordentliche Strahl mit Brechunsindex  $n_e$ ), wird stärker gebrochen als das Licht, dessen elektrischer Feldvektor senkrecht zur optischen Achse schwingt (ordentlicher Strahl mit dem Brechungindex  $n_0$ ). Daraus folgt, dass eine positive Doppelbrechung vorliegt, da  $\Delta n = n_e - n_0$ > 0 ist. Bei einer lamellaren Phase erfolgt eine negative Doppelbrechung ( $\Delta n = n_e - n_0 < 0$ ) durch die senkrechte Anordnung der optischen Achse relativ zur Schichtebene. In der Abbildung ist das Ellipsoid der Wellenfront des außerordentlichen Strahls zu erkennen, welches die Kugel umschreibt [1,46,68].

#### **Rheo-Polarisationsmikroskopie**

In der vorliegenden Arbeit wurden die lyotropen flüssigkristallinen Phasen (lamellare Phase) mittels der Rheo-Polarisationsmikroskopie untersucht. Bei Betrachtung einer dünnen Probenschicht zwischen zwei Glasplatten unter dem Polarisationsmikroskop sieht man ein Bild. Kombiniert man das Polarisationsmikroskop mit einem Schersystem, kann man die Veränderung der Textur, die durch eine äußere Kraft hervorgerufen wird, beobachten.

Der Aufbau der verwendeten Scherzelle im Mikroskop (Platte-Platte-Geometrie) ist in Abbildung 2.22 gezeigt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die folgenden zwei Betriebsarten genutzt: konstante Geschwindigkeit und Betrieb bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten, die jeweils über einen gewissen Zeitraum konstant gehalten werden (Schrittbetrieb). Die Scherrate  $\dot{\gamma}$  an der Position, an der das Durchlicht für die mikroskopische Beobachtung durchtritt, ist gegeben durch:

$$\dot{\gamma} = \frac{r \cdot \omega}{d} \,. \tag{2.27}$$

Hierbei ist r = 7.5 mm der Beobachtungsradius,  $\omega$  die Winkelgeschwindigkeit [rad/s] und d = 0.5 mm der Abstand zwischen den Platten. Rheo-mikroskopische Experimente geben Aufschluss darüber, welchen Einfluss eine hohe Scherbelastung auf die Struktur einer flüssigkristallinen Phase hat. Temperatureffekte, wie z. B. Phasenübergänge, können in der beheizbaren Scherzelle des Mikroskopes direkt verfolgt werden. Ein Nachteil der verwendeten Scherzelle ist, dass nur ein kleiner Bereich der Proben direkt betrachtet werden kann.



Abbildung 2.22: Polarisationsmikroskop mit Scherapparatur.

## 2.5 Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)

Die Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) ist für Proben geeignet, die Strukturen in einer Größenordnung zwischen 1 nm und 1  $\mu$ m aufweisen. SAXS stellt somit eine geeignete Untersuchungsmethode für Nanostrukturen dar, beispielsweise für die Strukturbestimmung der hexagonalen und lamellaren Systeme. Die Dimensionen dieser Strukturen sind hierbei deutlich größer als die verwendete Wellenlänge. Daher tritt bereits bei kleinen Streuwinkeln Interferenz auf. Die Röntgenstrahlung wird von den Elektronen in der Probe gestreut, woraus man eine strukturabhängige Verteilung der Streuintensität im untersuchten Streuwinkelbereich erhält. Daraus lassen sich wichtige Strukturparameter, wie Orientierungsverteilungen, kristalline Phasenzusammensetzungen und morphologische Struktureinheiten, bestimmen [68-71].

Periodische Strukturen in Objekten liefern Reflexe, deren Position durch das Kristallgitter bestimmt wird. Ist die Braggsche Reflexionsbedingung erfüllt, so tritt ein Intensitätsmaximum der Streustrahlung auf. Die Streumaxima können als Reflexionen des Primärstrahls an den Netzebenen des Kristalls interpretiert werden. Daraus resultierend entsteht das Braggsche Gesetz:

$$n \lambda = 2d \sin \theta$$
  $n = 1, 2, 3, ...$  (2.28)

Die Ordnung des Reflexes *n* ist eine ganze Zahl,  $\lambda$  ist die Wellenlänge der Primärstrahlung, *d* der Netzebenenabstand und  $\theta$  der halbe Streuwinkel. Aus der Abbildung 2.23 lässt sich die Definition des Streuwinkels und des Streuvektors erkennen.



Abbildung 2.23: Definition des Streuvektors  $\vec{q}$  mit Wellenvektoren  $\vec{k}_i$  (Primärstrahl) und  $\vec{k}_s$  (gestreuter Strahl) im Röntgenkleinwinkelstreuexperiment (übernommen aus [70]).

Der Streuvektor  $\vec{q}$  ist die Differenz der Wellenvektoren  $\vec{k}$   $(k = \frac{2\pi}{\lambda})$  von gestreutem Strahl und Primärstrahl:

$$\vec{q} = \vec{k}_s - \vec{k}_i \tag{2.29}$$

31

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta \,. \tag{2.30}$$

In Röntgendiagrammen ist häufig die Intensität gegen den Streuvektor aufgetragen. Die Beziehung für die Beugung an Ebenen im Abstand d lässt sich mit Hilfe des reziproken Gitters darstellen, wodurch viele Berechnungen deutlicher werden. Die kleinste Wiederholungseinheit des Kristalls wird Elementarzelle genannt. Die Seitenlängen der Elementarzelle werden mit a, b und c bezeichnet und die drei interaxialen Winkel zwischen ihnen mit  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  gekennzeichnet, wie in Abbildung 2.24 a gezeigt. Die Bragg-Bedingung lässt sich dann in der Form  $\vec{q} = h\vec{a}' + k\vec{b}' + l\vec{c}'$  schreiben, wobei  $\vec{q}$  ein beliebiger Vektor des reziproken Gitters, das durch die Vektoren  $\vec{a}', \vec{b}'$  und  $\vec{c}'$  aufgespannt wird, ist. Die ganzen Zahlen hkl entsprechen im Braggschen Gesetz den Millerschen Indizes der streuenden Netzebene. Im realen Raum bezeichnen die reziproken Millerschen Indizes und Vielfache davon die Schnittpunkte der *hkl*-Ebenen mit den Gittervektoren  $\vec{a}, \vec{b}$  und  $\vec{c}$ . Die Ebene verläuft um so stärker parallel zur a-Achse, je kleiner der Wert h in (hkl) ist. Anolog gilt dies auch für k und die b-Achse sowie für l und c-Achse. Dabei wird jeweils die entsprechende Achse, deren Millerscher Index null ist, im Unendlichen von der Ebene geschnitten. Also sind die (0kl)-Ebenen parallel zur a-Achse, die (h0l)-Ebenen parallel zur b-Achse und die (hk0)-Ebenen parallel zur c-Achse. Abbildung 2.24 b zeigt die Braggsche Beschreibung der Beugung [60]. Das entstehende Beugungsmuster entsteht durch die Reflexionen an den (hkl)-Ebenen.



Abbildung 2.24 : a) die Bezeichnungen der Gittervektoren und Winkel in einer Elementarzelle [60], b) die übliche Herleitung des Braggschen Gesetzes behandelt jede Gitterebene als Spiegelebene, an der die einfallende Strahlung reflektiert wird (übernommen aus [72]).

Die Struktur eines Kristalls oder die Phasengeometrie lässt sich durch die Indizierung der auftretenden Reflexe bestimmen. Im Fall der lamellaren L<sub> $\alpha$ </sub>-Phase sind die Netzebenenabstände  $d_h$  durch den Abstand a zweier Lamellen gegeben. Es gilt daher für die L<sub> $\alpha$ </sub>-Phase k = l = 0. Außerdem gilt:

$$d_h = \frac{a}{\sqrt{h^2}}.$$
(2.31)

Der Netzebenenabstand *d* für die hexagonale Phase oder kubische Phase ist komplizierter und wird durch folgende Beziehungen beschrieben [72]:

$$d_{hk} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3a^2}(h^2 + k^2 + hk)}}$$
 (hexagonale Phase) (2.32)

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}} \qquad \text{(kubische Phase)} \tag{2.33}$$

In diesem Fall bezeichnet *a* den Abstand zwischen den Mittelpunkten der Mizellen (Gitterabstand). Aufgrund der Symmetrie ist a = b (hexagonal) bzw. a = b = c (kubisch.).

# **3** Lyotrop-hexagonale Phasen unter Scherung

# 3.1 Stand der Forschung

Das Verhalten der hexagonalen Phase unter Scherung wurde bereits in zahlreichen Arbeiten mittels Polarisationsmikroskopie, Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS), Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS), Lichtstreuung (SALS) [14,16] und Rheo-NMR-Spektroskopie untersucht [10,11]. Polarisationsmikroskopische Untersuchungen der hexagonalen Phasen in lyotropen Mischungen (C12E6/Wasser) wurden von Oswald et al. durchgeführt [18]. Sie fanden eine thermomechanische Instabilität infolge der Erwärmung der hexagonalen Phase, die zu Streifentexturen aufgrund von Ondulation oder Zickzack-Konformationen der Zylinder führt. SAXS-Messungen an hexagonalen Phasen zeigten, dass der hexagonale Gitterabstand mit steigender Temperatur abnimmt [19,20]. SAXS-Messungen wurden auch für Diblockopolymere beispielsweise von Pople et al. durchgeführt [27]. SALS-Messungen an lyotrop-hexagonalen Blockcopolymeren (Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockcopolymer, Pluronics), wurden beispielsweise von Schmidt et al. durchgeführt [14].

Die Rheo-NMR-Untersuchungen von Müller et al. [10] und Lukaschek et al. [11] zeigten, dass sich die hexagonale Achse in Fließrichtung orientiert. Die Umorientierung bei kleinen Scherraten hängt von der Scherdeformation ab [11]. Diese Rheo-NMR-Untersuchungen wurden insbesondere für nichtionische Tensidsysteme ( $C_{12}E_6$  oder  $C_{12}E_5$ ) durchgeführt.

Die rheologischen Eigenschaften der flüssigkristallinen Tensid/Wasseroder Tensid/Cotensid/Wasser-Systeme wurden in der Literatur bereits mehrfach beschrieben, wobei dort meist Oszillations- und Scherrheologie zum Einsatz kamen, wie z. B. SAXS- und Rheologie-Experimente von Terry et al. [23] oder rheologische Untersuchungen von Siddig et al. [24]. Von Dimitrova et al. [25] wurden das Phasendiagram von nichtionischen Tensiden anhand der Konzentrations- und Temperatureffekte im viskoelastischen Experiment untersucht. Hierbei hat sie sich mit den möglichen Strukturänderungen im System beschäftigt. Der Effekt der verschiedenen Deformationswerte (eng. Strain Magnitude) auf die hexagonale Phase wurde mittels des rheologischen Experiments von Sushko et al. [73] untersucht. Dabei hat er die Ergebnisse durch dynamische Experimente mit einem hexagonalen System erhalten. Somit hat er herausgefunden, dass die hexagonale Phase bei höheren Deformationswerten eine Monodomäne bildet.

Die scherinduzierte morphologische Struktur der hexagonalen Phase in Polymer-Tensid-Systemen wurde von Morrison et al. [26] und Pople et al. [27] untersucht. Sie haben die scherinduzierte Anisotropie der hexagonalen Phase durch SANS und SAXS charakterisiert, wobei die Orientierungsordnung der hexagonalen Zylinder im Detail betrachtet wurde. Morrison fand, dass die Zylinderorientierung der lyotrop-hexagonalen Blockcopolymere bei kleinen Scherraten in Fließrichtung erfolgte und bei höherer Scherrate eine unterschiedliche Zylinderorientierung entstand. Pople hat die Ordnungsparameter der Orientierung mittels SAXS bestimmt und die Relaxation der scherinduzierten Orientierung des Gels (Diblockcopolymer) untersucht.

Im Jahr 1997 wurde von Ramos und Fabre erstmals eine gequollene hexagonale Phase beschrieben. Diese hat im Vergleich zu den bis dahin bekannten quaternären Systemen einen deutlich höheren Ölanteil [13]. Sie zeigten, dass der Zylinderradius in einem pseudoquaternären ionischen Tensidsystem (SDS/H<sub>2</sub>O/Pentanol/Cyclohexane) bis auf ca. 15-17 nm erhöht werden kann, wodurch hinreichend Platz entsteht, um Nanopartikel in die Zylinderröhren einzulagern. Inzwischen sind weitere Arbeiten zu gequollenen hexagonalen Phasen bekannt [7,21]. Durch Addition eines unpolaren Lösungsmittels (Öl: z.B. Cyclohexan, Toluol) zu einem wässrigen Tensidsystem (Tensid/D<sub>2</sub>O) entsteht ein gequollenes System, bei dem das Öl das Quellmittel darstellt. Die gequollene hexagonale Phase ist von besonderem Interesse für die Entwicklung nanostrukturierter Materialien mit der Anwendung in den Gebieten der Nanotechnologie, Computertechnologie (nanoelectronic, nanomachine) und in der modernen Medizin [5,7]. Die gequollene hexagonale Phase kann mit Nanopartikeln dotiert und als Katalysator in der organischen Synthese eingesetzt werden [5,6,21,48].

Eiser et al. haben die gequollene hexagonale Phase mit Ag-Nanopartikeln dotiert und ihre Eigenschaften untersucht [5]. Die dotierten Zylinder und das undotierte hexagonale System wurden mit Hilfe von SAXS- und Polarisationsmikroskopie-Messungen analysiert. Der Gitterabstand der dotierten hexagonalen Zylinder und ihr Radius sind 6.0 nm bzw. 2.5 nm. Das dotierte und das undotierte System zeigen gleichartige hexagonale Domänen. Desweiteren wurde auch für beide Systeme die Zylinderondulation beobachtet. Diese Ergebnisse zeigen, dass sich die Nanopartikel im inneren, organischen Teil der Zylinder befinden und die hexagonale Struktur nicht stören.

## **3.2 Zielsetzung und Motivation**

Bisher wurde nur das Verhalten einfacher hexagonaler Systeme mit Hilfe der Rheo-NMR-Spektroskopie unter Scherung untersucht. Die gequollenen hexagonalen Phasen unter Scherung wurden bisher nur mittels der Röntgenstreuung untersucht [9,21,22]. Im Rahmen dieser Arbeit soll nun erstmals die scherinduzierte Orientierung von gequollenen hexagonalen Phasen mit Hilfe der Rheo-NMR-Spektroskopie untersucht werden. Mittels NMR-Spektroskopie soll überprüft werden, ob die gequollenen Systeme unter Scherung eine hochgeordnete hexagonale Monodomäne in Fließrichtung bilden.

Außerdem soll in dieser Arbeit eine gequollene hexagonale Phase mit Ag-Nanopartikeln dotiert und auf ihre Eigenschaften untersucht werden. Ein wichtiges Ziel dieser Arbeit ist die Klärung der Frage, ob die Dotierung mit Nanopartikeln einen Einfluss auf die Scherorientierung der hexagonalen Phase hat. Als Untersuchungsmethoden werden die Röntgenkleinwinkelstreuung, die Polarisationsmikrokopie, die Rheologie und die Rheo-<sup>2</sup>H-NMR-Spektroskopie eingesetzt.

# **3.3 Materialien und Methoden**

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Systeme untersucht. Zum Einen das  $C_{12}E_{6}/D_{2}O$ [74] und zum Anderen das binäre System quaternäre System SDS/D<sub>2</sub>O/Pentanol/Öl [76]. Beide Systeme weisen eine hexagonale Phase auf. Beim binären System erstreckt sich die hexagonale Phase über einen großen Bereich des Phasendiagrams (s. Abbildung 3.1) und tritt für Gemische mit 38 – 69 % C<sub>12</sub>E<sub>6</sub> in Wasser (H<sub>2</sub>O) auf. Beim quaternären System weist die hexagonale Phase im Phasendiagram nur einen kleinen Bereich auf (s. Abbildung 3.11). Die H<sub>1</sub>-Phase dieses Systems kann durch Erhöhung des Ölanteils gequollen werden.

Für das quaternäre System werden Gemische mit zwei verschiedenen Ölen (Cyclohexan bzw. Toluol) verwendet. Zunächst werden SDS/D<sub>2</sub>O/Pentanol-Mischungen mit Cyclohexan untersucht. Zur Ermittlung des Radius der Zylinder wurden SAXS-Experimente durchgeführt. In einem weiteren Experiment wurden Mischungen mit Toluol hergestellt. Der Vorteil von Toluol besteht darin, dass sich die Silbernanocluster in Toluol besser suspendieren lassen [6]. (Hier wurden keine SAXS-Messungen durchgeführt).

In der vorliegenden Arbeit wird die gequollene hexagonale Phase mit Ag-Partikeln dotiert. Die Dotierungsmethode der Ag-Partikel kann dem Anhang A.2 entnommen werden. Wie von Eiser et al. beschrieben, wurden Silber-Nanopartikel, die mit einem organischen Liganden (TOAB) stabilisiert sind, verwendet. TOAB (Tetraoctylammoniumbromid) bildet eine stabile hydrophobe Schale um die Ag-Cluster, so dass für lange Zeit keine Aggregation stattfindet. Die Ag-Nanopartikelgröße wurde in dieser Arbeit mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Rasterelektronenmikroskop-Messungen (REM oder englisch SEM) ermittelt, wobei eine Größe von ca. 5 nm bei TEM gemessen wurde. Dieses Ergebnis liegt im gleichen Größenbereich wie von Eiser et al. berichtet. Durch Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS) bestimmten Eiser et al. den Durchmesser des Metallkerns zu 1.5 bis 3.0 nm und die Dicke der hydrophoben Schale zu 1-2 nm.

Die verwendeten Chemikalien und experimentelle Details der Untersuchungsmethoden sind im Anhang beschrieben. Zusätzlich befinden sich im Anhang A.4 weitere Informationen über die Herstellung und Charakterisierung der Silber-Nanopartikel. Die für die Untersuchungen an den verschiedenen H<sub>1</sub>-Phasen verwendeten Methoden sind Polarisationsmikroskopie, Röntgenkleinwinkelstreuung, Rheologie und Rheo-<sup>2</sup>H-NMR Spektroskopie.

## 3.4 Charakterisierung der hexagonalen Systeme

#### 3.4.1 Das binäre System C<sub>12</sub>E<sub>6</sub>/D<sub>2</sub>O

Für die Untersuchungen der H<sub>1</sub>-Phase in einem Temperaturbereich von 20 – 40 °C wurden fünf verschiedene Proben verwendet, deren Konzentrationen im hexagonalen Bereich des Phasendiagramms (s. Abbildung. 3.1) liegen. Die Probenzusammensetzungen aller untersuchten Proben sind Tabelle 3.1 zu entnehmen. Das Phasendiagramm der Abbildung 3.1 zeigt die typische Abfolge der lyotropen Mesophasen in einem binären Tensid-Wasser System. An den verdünnten mizellaren Bereich (L<sub>1</sub>) schließen sich bei höherer Tensidkonzentration eine hexagonale Mesophase (H<sub>1</sub>), eine kubische Phase (V<sub>1</sub>) und eine lamellare Phase (L<sub> $\alpha$ </sub>) an. Das Phasendiagramm in Abbildung 3.1 zeigt die Phasenübergänge für C<sub>12</sub>E<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>O [74]. Die kreisförmigen Symbole geben die in dieser Arbeit bestimmten Übergänge für C<sub>12</sub>E<sub>6</sub>/D<sub>2</sub>O bei gleichem Molverhältnis D<sub>2</sub>O:C<sub>12</sub>E<sub>6</sub> wie H<sub>2</sub>O:C<sub>12</sub>E<sub>6</sub> an. Mit schwerem Wasser (D<sub>2</sub>O) verschiebt sich der Phasenübergang gegenüber normalem Wasser (H<sub>2</sub>O) zu höheren Temperaturwerten. Der Tensidgehalt in H<sub>2</sub>O wurde dabei für das D<sub>2</sub>O-System entsprechend umgerechnet (s. Anhang B in Tabelle B.1). Das Vorliegen der hexagonalen Phase in den D<sub>2</sub>O-Systemen wurde zunächst mit Hilfe der temperaturabhängigen NMR-Spektroskopie und durch winkelabhängige NMR-Spektroskopie, bestätigt. Desweiteren wurden an den Proben polarisationsmikroskopische Messungen durchgeführt. Die für hexagonale Phasen typischen Bragg-Peaks wurden mittels Röntgen-kleinwinkelstreuung verifiziert.



Abbildung 3.1: Phasendiagramm des binären Systems  $C_{12}E_6/D_2O$ . W = Wasser,  $L_1$  = mizellare Lösung,  $H_1$  = hexagonale Phase,  $V_1$  = kubische Phase,  $L_{\alpha}$  = lamellare Phase (übernommen aus [Ref.74]). Die Kreissymbole bezeichnen die mit <sup>2</sup>H-NMR ermittelten Umwandlungstemperaturen des Systems  $C_{12}E_6/D_2O$ .

Tabelle 3.1: Probenzusammensetzung des C12E6/D2O-Systems; Gesamtgewicht jeder Probe: 2 g.

Proben	Molverhältnis D <sub>2</sub> O/C <sub>12</sub> E <sub>6</sub> , n <sub>w</sub>	Tensidgehalt (Gew%)
B1	35.0	39.13
B2	33.5	40.24
<b>B3</b>	30.0	42.80
<b>B4</b>	22.5	50.00
B5	18.3	55.20

# <sup>2</sup>H-NMR-Spektroskopie am System C<sub>12</sub>E<sub>6</sub>/D<sub>2</sub>O: Temperaturabhängigkeit

Temperaturabhängige <sup>2</sup>H-NMR-Spektren der Proben B1 und B2 im Bereich der Phasenübergänge sind in Abbildung 3.2 zu sehen. Eine Darstellung der <sup>2</sup>H-NMR-Spektren für alle gemessenen Temperaturen ist im Anhang B1 in Abbildung B.1 – B.3 gezeigt. Die Linienformen in Abbildung 3.2 deuten darauf hin, dass in den Proben B1 und B2 eine hexagonale Phase mit bevorzugt paralleler Orientierung des Direktors zum Magnetfeld (maximale Aufspaltung) vorliegt. Der Phasenübergang von der isotropen Phase zur hexagonalen Phase (ermittelt beim Abkühlen von 40 °C bis auf 20 °C, wobei die Temperatur in 1 °C-Schritten verändert und bei jeder Temperatur für die Equilibrierung eine Stunde gewartet wurde) ist in den Spektren gut zu erkennen. Er liegt für B1 (39 wt% Tensid) bei 35 °C und für B2 (40 wt% Tensid) bei 37 °C. Die Probe B1 zeigt bei 34 °C einen erhöhten Anteil nicht orientierter Domänen (erhöhte Intensität des Pake-Spektrums in Innern). Ein möglicher Grund hierfür kann eine Temperaturschwankung während dieser Messreihe sein, die zu wiederholtem Einfrieren und Aufschmelzen führte.



Abbildung 3.2: Temperaturabhängige Spektren der Proben B1 und B2 ( $n_w = 35.0, 33.5$ ) beim Kühlen. Für die Proben B3, B4 und B5 ( $n_w = 30.0, 22.5$  und 18.3), deren Spektren in Abbildung 3.3 gezeigt sind, liegen in der hexagonalen Phase neben Domänen mit der bevorzugten Parallelorientierung (größere Aufspaltung) auch nicht orientierte Bereiche (Pake-Spektrum mit der kleineren Aufspaltung) in den Proben vor.



Abbildung 3.3: Temperaturabhängige Spektren der Proben B3 – B5 ( $n_w = 30.0, 22.5, 18.3$ ) beim Kühlen.

Besonders gering ist die Orientierung durch das Magnetfeld bei Probe B5. Die schlechte Orientierbarkeit dieser Probe kann damit erklärt werden, dass sie wenig Wasser enthält und somit höher viskos ist [46,63].

In Abbildung 3.4 sind die Aufspaltungen in Abhängigkeit von der Konzentration des Tensids bei 25 °C und 30 °C dargestellt. Es zeigt sich, dass die Aufspaltungen  $\Delta v_1$  (innere) und  $\Delta v_2$ (äußere) mit zunehmender Tensidkonzentration ansteigen, wobei die Werte der Aufspaltungen bei 30 °C etwas geringer sind als bei 25 °C. Die Messungen ergaben eine Zunahme der Quadrupolaufspaltung mit Abnahme des Wassergehaltes in der Probe, da der Anteil an anisotropen, gebundenen Wassermolekülen zunimmt. Der Austausch zwischen den an die hydrophilen Kopfgruppen des Tensids gebundenen (anisotropen) und den freien (isotropen) Wassermolekülen ist schnell. Die gebundenen Wassermoleküle verursachen eine von Null verschiedene Aufspaltung, während man für die freien Wassermoleküle keine Aufspaltung erhält. Wegen des schnellen Austauschs beobachtet man jedoch nur eine gemittelte Quadrupolaufspaltung. Da der Anteil von gebundenen Wassermolekülen bei konzentrierteren Proben höher ist, erhält man bei diesen Proben eine größere Aufspaltung als bei verdünnten Proben.



Abbildung 3.4: Aufspaltungen  $\Delta v_1$  und  $\Delta v_2$  in Abhängigkeit von der Konzentration des Tensids für die Proben B1 – B5.

# <sup>2</sup>H-NMR-Spektroskopie am System C<sub>12</sub>E<sub>6</sub>/D<sub>2</sub>O: 90°-Probenrotation

Der unterschiedliche Orientierungsgrad der Proben B1 – B5 wird durch winkelabhängige NMR-Messungen bestätigt. Alle Proben wurden im Goniometerprobenkopf manuell um 90° um eine Achse senkrecht zum Magnetfeld gedreht. Die Abbildung 3.5 zeigt, dass das Dublett mit der maximalen Aufspaltung für die Proben B1, B2 und B3 nach der 90°-Drehung verschwindet, da die Zylinder jetzt bevorzugt senkrecht zum Magnetfeld orientiert sind. Für

die Proben B4 und B5 ( $n_w = 22.5$  und 18.3) sind auch nach der 90°-Drehung parallele Orientierungen (kleine Schultern) erkennbar. Bei 20 °C sind die äußeren Aufspaltungen  $\Delta v_2$ immer doppelt so groß wie die inneren Aufspaltungen  $\Delta v_1$ . Dies ist für den hier vorliegenden Fall eines axialsymmetrischen Feldgradienten (infolge uniaxialer Bewegung) zu erwarten.



Abbildung 3.5: Spektren der Proben B1, B2, B3, B4 und B5 bei  $\theta = 0^{\circ}$  (oben) und  $\theta = 90^{\circ}$  (unten).

Zusammenfassend kann man sagen, dass die hexagonale Phase mit Hilfe der <sup>2</sup>H-NMR-Spektroskopie bestätigt wird. Die Proben zeigen bei langsamer Abkühlung im Magnetfeld eine Orientierung (eine Vorzugsorientierung des Direktors). Am Phasenübergang von der isotropen zur hexagonalen Phase orientieren sich die hexagonalen Zylinder mit der Abnahme der Tensidkonzentration besser im Magnetfeld. Mit zunehmendem Tensidanteil beobachtet man zusätzlich ein Pake-Spektrum, das von nicht orientierten, zufällig angeordneten Domänen stammt.

#### Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) am System C<sub>12</sub>E<sub>6</sub>/D<sub>2</sub>O

Die Röntgenkleinwinkelstreuung wurde eingesetzt, um den Abstand zwischen den Zentren

der Zylinder zu bestimmen. Die Abbildung 3.6 zeigt die Intensität gegen den Betrag des Streuvektors ( $\vec{q}$ ) für die Proben B1 – B4. Die Spektren der vier Proben zeigen einen Restpeak für die Primärstrahlung ( $q = 0.013 \text{ Å}^{-1}$ ) sowie drei Bragg-Peaks mit dem für eine hexagonale Phase charakteristischen Abstandsverhältnis von 1: $\sqrt{3}$ : 2. Für die Probe B1 werden drei Peaks bei  $q_0 = 0.110 \text{ Å}^{-1}$ ,  $q_1 = 0.192 \text{ Å}^{-1}$ ,  $q_2 = 0.225 \text{ Å}^{-1}$  beobachtet, was einem Verhältnis von 1:1,75:2,05 entspricht. Somit kann die hexagonale Struktur der Phase bestätigt werden.



Abbildung 3.6: SAXS-Beugungsprofile für verschiedene Proben des binären Systems  $C_{12}E_6/D_2O$ ; n<sub>w</sub> bezeichnet des Molverhältnis von  $D_2O$  zu  $C_{12}E_6$ .

Zum besseren Verständnis der Berechnung der Gitterkonstante der hexagonalen Phase dient Abbildung 3.7. Grundlagen stehen in Kapitel 2.5. Die Intensität wurde in Abhängigkeit von der Kanalnummer des Detektors erhalten. Die Kanalnummer wurde mit Hilfe der Gleichung A.2 im Anhang A.3.4 in den Streuvektor ( $\vec{q}$ ) umgerechnet. Der allgemeine Zusammenhang zwischen der Gitterkonstanten *a* und dem Netzebenenabstand *d*<sub>hk</sub> für die hexagonale Phase ist durch die Gleichung 2.32 gegeben. Speziell für *h* = 1 und *k* = 0 gilt, wie aus Abbildung 3.7 zu ersehen ist,

$$d_{hk} = a \, \sin 60^{\,\circ} = \frac{\sqrt{3}}{2}a \tag{3.1}$$

Den experimentellen Wert von  $d_{10}$  erhält man aus dem  $\vec{q}$ -Wert des ersten Peaks ( $q_0$ ) mit Hilfe der Gleichungen (2.28) und 2.30) [Ref.13].



Abbildung 3.7: Schematische Aufsicht der hexagonalen Struktur, *a*: Gitterkonstante,  $d_{hk}$ : Netzebenenabstand.

Mit Gleichung (3.1) errechnet man für die Probe B1 a = 65.90 Å. Die Netzebenenabstände  $d_{10}$  und die Gitterkonstanten a der Proben B1 bis B4 sind in Tabelle 3.2 gezeigt.

Tabelle 3.2: Der Netzebenenabstand  $d_{10}$  und der Abstand zwischen den Zentren der Zylinder a.

C <sub>12</sub> E <sub>6</sub> /D <sub>2</sub> O bei 25 °C					
n <sub>w</sub>	35.0	33.5	30.0	22.5	
<i>d<sub>hk</sub></i> [Å]	57.07	57.29	54.14	51.06	
a [Å]	65.90	66.15	62.51	58.96	

*d*<sub>*hk*</sub>: Abstand der Netzebenen

a: Abstand zwischen den Zentren der Zylinder (Gitterkonstante)

### Polarisationsmikroskopie am System C<sub>12</sub>E<sub>6</sub>/D<sub>2</sub>O

Im Folgenden sind für die Proben charakteristische polarisationsmikroskopische Bilder gezeigt. In der Abbildung 3.8, in welcher alle Proben vor der Scherung abgebildet sind, ist eine Fächertextur gut zu erkennen. Die Proben wurde hierbei unter Verwendung eines Kapillarglases nach langsamer Abkühlung von 40 °C auf 20 °C bei 20 °C vermessen. Die Abbildungen 3.9 und 3.10 dagegen zeigen die Proben, die in der Kegel-Platte-Geometrie des NMR-Probenkopfes geschert und anschließend auf Objektträger gebracht und mit einem Deckglas abgedeckt wurden. Die Streifentextur der gescherten H<sub>1</sub>-Phase bei unterschiedlichen Orientierungen ist in Abbildung 3.9 und 3.10 zu erkennen [6,10,13,18].

Abbildung 3.10 zeigt die gleichen Proben wie Abbildung 3.9, aber zu einem späteren Zeitpunkt. Aus diesen Abbildungen ist ersichtlich, dass sich die Proben mit der Zeit verändern. Im Vergleich zu Abbildung 3.9 sind größere Bereiche mit gut ausgeprägter Streifentextur zu erkennen. Die Streifen entstehen durch Direktorondulation. Desweiteren fällt

auf, dass die Struktur der Proben bzw. die Orientierung der Zylinder senkrecht zu den Streifen nicht über das gesamte Probenvolumen einheitlich ist. In Abbildung 3.10 sind jeweils zwei Bilder von unterschiedlichen Orten der Probe mit verschiedener Direktororientierung gezeigt.



Abbildung 3.8: Polarisationsmikroskopie-Bilder der Proben B1 – B4 vor der Scherung (Kapillarglas); a)  $n_w = 35$ , b)  $n_w = 33.5$ , c)  $n_w = 30$ , d)  $n_w = 22.5$ .



Abbildung 3.9: Polarisationsmikroskopie-Bilder der Proben B1 – B4 sofort nach der Scherung im Magnetfeld und anschließendem Transfer auf Objektträger; a)  $n_w = 35$ , b)  $n_w = 33.5$ , c)  $n_w = 30$ , d)  $n_w = 22.5$ .



Abbildung 3.10: Polarisationsmikroskopie-Bilder der Proben B1 – B4 einige Tage nach der Scherung mit dem Rheo-NMR-Gerät und dem Transfer auf Objektträger. Es sind jeweils zwei Bilder von verschiedenen Stellen in den Proben gezeigt; a)  $n_w = 35$  (5 Tage), b)  $n_w = 33.5$  (2 Tage), c)  $n_w = 30$  (6 Tage), d)  $n_w = 22.5$  (6 Tage).

# 3.4.2 Das quaternäre System SDS/D<sub>2</sub>O/Pentanol/Öl

Im Folgenden wird am Beispiel des gequollenen Systems SDS/D<sub>2</sub>O/Pentanol/Öl nachgewiesen, ob die hexagonale Struktur nach Quellung überhaupt erhalten bleibt.

Abbildung 3.11 zeigt das Phasendiagramm dieses quaternären Systems bei 25 °C. Für die Untersuchung der H<sub>1</sub>-Phase wurden vier verschiedene Probenzusammensetzungen (s. Tabelle 3.3) verwendet, bei denen im Gegensatz zur Literatur D<sub>2</sub>O benutzt wurde. Die Zusammensetzung wurde so gewählt, dass dem H<sub>2</sub>O-System entsprechende molare Verhältnisse vorliegen. Hierbei wurde zunächst für die im Phasendiagramm eingezeichneten Punkte eine entsprechende Stammlösung aus Tensid (SDS) und D<sub>2</sub>O angefertigt, die dann mit Öl (vgl. Abbildung 3.11: x = Cyclohexan,  $\Delta$  = Toluol) gequollen und anschließend mit einem Cotensid (Pentanol) versetzt wurde.



Abbildung 3.11: Phasendiagramm des quaternären Systems (SDS/D<sub>2</sub>O/Pentanol/Cyclohexan oder Toluol, x = Cyclohexan,  $\Delta$  = Toluol, übernommen und verändert aus [75] ), H<sub>1</sub> = hexagonale und L<sub> $\alpha$ </sub> = lamellare Phase.

Tabelle 3.3: Probenzusammensetzung von SDS/D<sub>2</sub>O/Pentanol/Cyclohexan oder Toluol in Gewichtsprozent. Das Massenverhältnis von D<sub>2</sub>O/SDS beträgt 2.78. Gesamtgewicht jeder Probe: 2.75 g.

Proben	SDS+ D <sub>2</sub> O [wt%]	Pentanol [wt%]	Cyclohexan [wt%]	Toluol [wt%]
Q1	96	4	0	-
Q2	95	4	1	-
Q3	91	4	5	-
Q4	91.52	3.74	-	4.74

Die Probe Q1 weist dabei keinen Ölanteil auf, während die Proben Q2 (1 wt%) und Q3 (5 wt%) mit Cyclohexan und die Probe Q4 (4,74 wt%) mit Toluol gequollen wurden. Für Q4 wurde Toluol benutzt, da sich die Silberpartikel, mit der die gequollene Phase dotiert werden soll, sehr gut in Toluol suspendieren lassen. Mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung und der Polarisationsmikroskopie soll die gequollene hexagonale Phase mit dem binären System  $C_{12}E_6/D_2O$  verglichen werden.

#### Untersuchungen der gequollenen H<sub>1</sub>-Phase mit Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)

Der Einfluss des Ölgehaltes auf das System wurde mittels Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) untersucht. In Abbildung 3.12 ist für die Proben Q1 – Q3 die Intensität gegen den Streuvektor aufgetragen (Probe Q4 wurde nicht gemessen). Die Spektren der Proben zeigen neben dem Signal für den Primärstrahl (0.013 Å<sup>-1</sup>) jeweils zwei Bragg-Peaks. Der erste Peak liegt dabei für Q1 bei 0.121 Å<sup>-1</sup>, für Q2 bei 0.119 Å<sup>-1</sup> und für Q3 bei 0.107 Å<sup>-1</sup>. Der zweite Peak liegt bei 0.210 Å<sup>-1</sup> (Q1), 0.206 Å<sup>-1</sup> (Q2) bzw. 0.187 Å<sup>-1</sup> (Q3), während der dritte Peak für Q1 – Q3 nur noch als Schulter erkennbar ist. Analog zum binären System C<sub>12</sub>E<sub>6</sub>/D<sub>2</sub>O weisen auch die quaternären Systeme im SAXS-Beugungsprofil die drei charakteristischen Bragg-Peaks einer hexagonalen Phase auf.



Abbildung 3.12: SAXS-Beugungsprofile der gequollenen  $H_1$ -Phase im quaternären System mit einem Cyclohexangehalt von 0 (Q1, a) 1 (Q2, b) und 5 wt% (Q3, c).

Der Netzebenenabstand  $d_{hk}$  kann experimentell aus dem  $\vec{q}$ -Wert des ersten Peak ermittelt und daraus mit Hilfe von Gleichung 2.32 (s. Kapitel 2.5) die Gitterkonstante *a* berechnet werden. Damit ergibt sich für die Probe Q2  $d_{10} \approx 52.77$  Å und a = 60.93 Å.

Unter Verwendung des Volumenbruchs von Wasser

$$\varphi_p = \frac{V_{water}}{V_{water} + V_{SDS} + V_{Pentanol} + V_{\ddot{O}l}}$$

lässt sich der Mizellradius R berechnen [13]:

$$R = a \left[\frac{\sqrt{3}}{2\pi}(1-\varphi_p)\right]^{1/2}$$

In dieser Arbeit wird der Radius des Zylinders *R*, welcher abhängig vom Volumenbruch  $\varphi_p$  des polaren Mediums und von *a* ist, berechnet. Als polares Medium wird dabei nur das Wasser, aber nicht die Kopfgruppe des Tensids betrachtet. Für die Probe Q2 (Cyclohexan = 1 wt %) ergibt sich ein Volumenbruch von  $\varphi_p = 0.667$ . Den Volumenbruch kann man mit Hilfe der Dichteformel ( $\rho = \frac{m}{V}$ ) berechnen, wenn man die Werte für die Massen und die Dichten kennt. Die Volumina wurden näherungsweise aus den Einwaagen und den Dichten der reinen Stoffe berechnet (s. Tabelle 3.4).

Tabelle 3.4: Werte der Masse *m* und der Dichte  $\rho$  zur Berechnung des Volumenbruchs.

	Probe	SDS	Pentanol	D <sub>2</sub> O	Cyclohexan
	Q1	1.0176	0.1600	2.8224	-
<i>m</i> (g)	Q2	1.0070	0.1601	2.5935	0.0394
	Q3	0.9645	0.1600	2.6750	0.2005
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )		1.1	0.81	1.11	0.78

Der Netzebenenabstand  $d_{hk}$  und die Gitterkonstante *a* sowie der Radius der Zylinder *R* in den Proben sind in Tabelle 3.5 gezeigt. In der Abbildung 3.13 ist der Radius *R* der gequollenen Zylinder erkennbar.

Tabelle 3.5: SAXS-Ergebnisse: Der Netzebenenabstand  $d_{hk}$ , der Abstand zwischen den Zentren der Zylinder *a* (Gitterkonstante) und der Radius (*R*) der gequollenen Zylinder.

SDS/I	D <sub>2</sub> O/Pentanol/C	yclohexan, bei 25	5 °C
	Q1	Q2	Q3
<i>d<sub>hk</sub></i> [Å]	51.90	52.77	58.69
a [Å]	59.51	60.93	67.77
<i>R</i> [Å]	17.3	18.5	21.2

Schlussfolgernd kann man sagen, dass die gequollene H<sub>1</sub>-Phase mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung bestätigt wurde, wobei die Radien der Zylinder mit steigendem Ölgehalt zunehmen. Das ist ein guter Beweis für das Vorliegen einer gequollenen H<sub>1</sub>-Phase. Im Kapitel 3.2.3 wird gezeigt, dass diese mit Nanopartikeln dotiert werden kann.



Abbildung 3.13: a) Schematische Darstellung des gequollenen Zylinders [6], b) Darstellung des Radius der Mizellen R (Ref. [9]).

#### Polarisationsmikroskopie

In der Abbildung 3.14 sind Polarisationsmikroskopie-Aufnahmen für die Proben Q1 – Q4 vor der Scherung bei Verwendung von Objektträger und Deckglas dargestellt. Die Streifentextur für die gequollene H<sub>1</sub>-Phase ist deutlich zu erkennen. Der Grund dafür ist, dass bereits das Auflegen des Deckgläschens einen kleinen Schereffekt zur Folge hat, so dass sich die Zylinder ein wenig orientieren und somit eine streifenförmige Textur erzeugen. Diese Streifentextur wird wegen einer Direktorondulation beobachtet.



Abbildung 3.14: Texturen der gequollenen H<sub>1</sub>-Phase für das SDS/D<sub>2</sub>O/Pentanol/Cyclohexan- bzw. das SDS/D<sub>2</sub>O/Pentanol/Toluol-System; alle Bilder wurden vor der Scherung in 25facher Vergrößerung aufgenommen, a) 0 wt% Cyclohexan b) 1 wt% Cyclohexan c) 5 wt% Cyclohexan d) 4.74 wt% Toluol.

Abbildung 3.15 zeigt Polarisationsmikroskopie-Aufnahmen der Proben Q1 – Q4 nach der Rheo-NMR-Scherung. Die Probenpräparation ist im Anhang A.2 beschrieben. Die Proben sind nach der Scherung mit dem Spatel auf den Objekträger gebracht und anschließend mit einem Deckglas abgedeckt worden. Um eine Verdunstung von Wasser oder Öl zu verhindern, wurde der Rand des Deckglases mit Klebstoff befestigt. Die Probe Q1 wurde bei Scherraten von 50 – 100 s<sup>-1</sup> untersucht (Abbildung 3.15 a), während für die anderen drei Proben kleinere Scherraten von 5 – 10 s<sup>-1</sup> verwendet wurden (Abbildung 3.15 b – d). Man kann in der Probe Q1 deutlich eine Streifentextur erkennen. Bei Probe Q2 ist eine leicht verschwommene Streifentextur zu erkennen. Die dritte Probe Q3 hingegen weist neben der Streifentextur auch Luftbläschen auf, während die Probe Q4, in der anstatt des Cyclohexans Toluol hinzugefügt wurde, auch eine Streifentextur zeigt (Abbildung 3.15 b - d).



Abbildung 3.15: Polarisationsmikroskopie-Bilder von a) Q1 (0 wt% Cyclohexan), b) Q2 (1 wt% Cyclohexan), c) Q3 (5 wt% Cyclohexan) und d) Q4 (4.74 wt% Toluol) nach der Scherung mit dem Rheo-NMR-Gerät; alle Bilder wurden in 25facher Vergrößerung aufgenommen.

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass sowohl durch die Röntgenkleinwinkelstreuung als auch durch die Polarisationsmikroskopie die hexagonale Struktur der beiden gequollenen quaternären Phasen bestätigt wird.

### 3.4.3 Die partikelgefüllte hexagonale Phase

Für die Untersuchung der partikelgefüllten H<sub>1</sub>-Phase wurden zwei verschiedene Probenzusammensetzungen (s. Tabelle 3.6) verwendet. Im Fall der dotierten Proben wurde Toluol durch eine Suspension von Ag-Partikeln in Toluol ersetzt. Die Herstellung und Charakterisierung der hierfür verwendeten Ag-Nanopartikel ist im Anhang A.4 beschrieben. Ausgehend von dem mit Toluol gequollenen quaternären System (vgl. Phasendiagram in Abbildung 3.11) wurde die hexagonale Phase mit unterschiedlichen Mengen an Silberpartikeln gefüllt, um zu untersuchen, ob ein hoher Volumenanteil an Partikeln einen Effekt auf die Struktur der hexagonalen Phase hat.

Tabelle 3.6: Probenzusammensetzungen des quaternären Systems  $SDS/D_2O/Pentanol/Toluol$ . Das Massenverhältnis von  $D_2O/SDS$  beträgt 2.78.

Proben	SDS+ D <sub>2</sub> O [wt%]	Pentanol [wt%]	Toluol [wt%]	Ag [mol/l]	
P1	91.52	3.74	4.74	0.020	
P2	91.52	3.74	4.74	0.075	

### Polarisationsmikroskopie

In Abbildung 3.16 und 3.17 sind die Polarisationsmikroskopie-Aufnahmen der beiden gequollenen hexagonalen Phasen, die mit unterschiedlichen Mengen an Ag-Partikeln dotiert wurden (P1: 0.020 M Ag, P2: 0.075 M Ag), dargestellt. Probe P1 zeigt vor der Scherung (Abbildung 3.16 a und c, unterschiedliche Probenbereiche) eine für die hexagonale Phase

typische Fächertextur. Nach der Scherung tritt eine ungewöhnlich farbige Fächer- bzw. Streifentextur (Abbildung 3.16 d und e, unterschiedliche Probenbereiche) auf.



Abbildung 3.16: Polarisationsmikroskopie-Bilder von P1 (0.02 M Ag-Partikel) vor der Scherung (Objektträger) nach a) 3, b) 6 und c) 7 Tagen sowie Aufnahme von P1 direkt nach der Scherung (d) (Objektträger) und nach 5 Tagen (e).



Abbildung 3.17: Polarisationsmikroskopie-Bilder von P2 (0.075 M Ag-Partikel) vor der Scherung (Objektträger) nach a) 3, b) 5, c) 6 bzw. d) und e) 7 Tagen sowie Aufnahmen von P2 2 (f) bzw. 5 Tage (g und h)nach der Scherung (Objektträger).

Die Probe P2 zeigt ebenfalls die typische Fächer- und Streifentextur. Im Unterschied zu P1 tritt die farbige Struktur hier jedoch nur vor der Scherung auf (Abbildung 3.17 d), während nach der Scherung eine gewöhnliche Fächer- und Streifentextur zu beobachten ist (Abbildung 3.17 f – h). Dieser Farbeffekt ist wahrscheinlich von der Schichtdicke abhängig. Falls eine farbige Fächertextur zu sehen ist, kann diese auf die Plasmonenresonanz der Silber-Nanopartikel zurückgeführt werden.

### 3.5 Rheologische Messungen

In der vorliegenden Arbeit wird das Ergebnis anhand der Scherviskosität und dem oszillatorischen Scherexperiment erläutert. Hierfür soll zunächst das Fließverhalten der hexagonalen Phase mittels rheologischer Experimente auf eine Scherraten-, Temperatur und Konzentrationsabhängigkeit untersucht werden. Zudem ist zu prüfen, ob die Fließkurven der hexagonalen Phasen reversibles scherverdünnendes Verhalten zeigen.

Desweiteren soll mittels des Oszillations-Deformationstestes die Frequenzabhängigkeit des Speicher-(G') und Verlustmoduls (G'') untersucht werden. Betrachtet man das viskoelastische Verhalten mittels dynamischer Experimente, so lässt sich anhand der Schermodule eine Aussage darüber machen, ob die Proben ein festkörper- (solid-like) oder flüssigkeitsähnliches (liquid-like) Verhalten zeigen. Im folgen werden zunächst die rheologischen Experimente am binären System  $C_{12}E_6/D_2O$  und anschließend diejenigen am quaternären System SDS/D<sub>2</sub>O/Pentanol/Cyclohexan dargestellt.

#### Das binäre System C<sub>12</sub>E<sub>6</sub>/D<sub>2</sub>O

Die Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate und Temperatur ist beispielhaft für die Probe B1 in Abbildung 3.18 dargestellt. Zunächst wurde die Viskosität bei 35 °C bei unterschiedlichen Scherraten gemessen, wobei bei jeder Scherrate eine Stunde lang geschert wurde. Daraufhin wurde die Messung für dieselbe Probe mit abnehmenden Temperaturwerten, z. B. hier 25 °C und 15 °C (ohne Probenwechsel), wiederholt. Es zeigt sich, dass die Viskosität mit zunehmender Scherrate und Temperatur abfällt. Die Proben B2 – B4 verhalten sich analog; Details finden sich im Anhang B.3 in Abbildungen B.4 a – B.6 a.

Die Abbildung 3.19 zeigt die Viskosität in Abhängigkeit von der Scherrate für die Proben mit unterschiedlicher Tensidkonzentration B1 – B4. Ein höherer Tensidanteil führt zu einer Zunahme der Viskosität, wie auch von Montalvo et al. [76] beobachtet. Die Viskositätszunahme kann dadurch erklärt werden, dass sich in wässriger Lösung bei steigender Tensidkonzentration dichter gepackte Aggregate ausbilden [77]. Die Fließkurven (Viskosität in Abhängigkeit von der Scherrate) zeigen für alle untersuchten Proben (B1 – B4) ein scherverdünnendes Verhalten (für B2 – B4 s. Abbildung B.4 b – B.6 b im Anhang B.3).



Abbildung 3.18: Scherviskosität in Abhängigkeit von der Scherrate und der Temperatur für die Probe B1 ( $n_w = 35$ ).



Abbildung 3.19: Scherviskositäten in Abhängigkeit von der Scherrate für Proben mit unterschiedlicher Tensidkonzentration.

Um zu untersuchen, ob die Effekte, die zur Abnahme der Viskosität führen, reversibel sind, wurde die Probe einem Zyklus von Scherraten ausgesetzt. Sie wurde bei jeder Scherrate aus dem Zyklus  $0.008 \rightarrow 5 \rightarrow 0.008 \text{ s}^{-1}$  für jeweils 1 h geschert. Das Ergebnis dieses Experimentes ist in Abbildung 3.20 gezeigt. Man stellt einen Abfall der Scherviskosität mit steigender Scherrate und einen darauf folgenden Wiederanstieg der Werte mit abnehmender Scherrate fest. Die nicht ganz vollständige Reversibilität ist wahrscheinlich auf einen gewissen Verlust an Wasser während des lange dauernden Experiments zurückzuführen. Aufgrund der bei den Scherviskositäts-Messungen gefundenen Reversibilität stellt die Scherrate einen Kontrollparameter für die Einstellung der Viskosität des hexagonalen Systems dar. Die Viskosität hängt nur von der Scherrate ab und nicht von der rheologischen Vorgeschichte der Probe.



Abbildung 3.20: Reversibilität der Scherviskosität für die Probe B1 ( $n_w = 35.0, 25$  °C) für den Scherratenzyklus  $0.008 \rightarrow 5 \rightarrow 0.008 \text{ s}^{-1}$ .

In dem Experiment ist die Einwirkung der Scherrate auf die Viskosität deutlich erkennbar. Mit steigender Scherrate verringert sich die Viskosität, was auf die zunehmende Orientierung der Zylindermizellen in Fließrichtung hindeutet. Das Interessante hierbei ist, dass die Viskosität mit abnehmender Scherrate wieder steigt. Daraus ergibt sich die Frage, ob die einmal erreichte Orientierung in Fließrichtung bei abnehmender Scherrate erhalten bleibt.

Um die durch Scherung erzeugten Strukturen zu charakterisieren, wurden viskoelastische Messungen zur Bestimmung von G' und G'' an der Probe unternommen, die zuvor einer Scherung bei konstanter Scherrate ausgesetzt wurde. Die Durchführung der Experimente erfolgte nach verschiedenen Vorscherraten von 0, 0.1, 1 und 10 s<sup>-1</sup>. Es wurden also insgesamt vier frequenzabhängige Oszillationsexperimente durchgeführt, zwischen denen die Proben je eine Stunde lang geschert wurden. Für die Messung des dynamischen Moduls wurde eine maximale Schubspannung von 2 Pa verwendet. Damit befindet sich die Probe im linear viskoelastischen Bereich, wie zuvor durch einen "Stress sweep test" (s. Anhang A.3.1) ermittelt wurde.

Die gefundene Abhängigkeit der dynamischen Module der H<sub>1</sub>-Phase von der Vorscherrate und der Frequenz ist am Beispiel von Probe B1 in Abbildung 3.21 gezeigt. Die zugehörigen Daten der anderen Proben (B2 – B4) sind den Abbildungen B.7 im Anhang B.4 zu entnehmen. Abbildung 3.21 zeigt, dass im linearen viskoelastischen Bereich nur eine sehr schwache Frequenzabhängigkeit des Speicher- (G') und Verlustmoduls (G'') gefunden wurde. Der Speichermodul (G') ist im betrachteten Frequenzbereich immer größer als der Verlustmodul (G''). Damit weist dieses binäre System gelähnliche Eigenschaften (G' > G'') auf.



Abbildung 3.21: Speicher- und Verlustmodule der Probe B1 ( $n_w = 35.0, 25$  °C) für Scherraten von  $0 - 10 \text{ s}^{-1}$ .

Der Vergleich der dynamischen Moduli vor und nach der Scherung zeigt, dass die Proben ein überwiegend elastisches Verhalten (G' > G'') zeigen und dass nach der Scherung die Werte der dynamischen Moduli (G' und G'') abnehmen. Die Scherung ändert also die Struktur der flüssigkristallinen Mischung in einer Art und Weise, dass das Gel schwächer (weicher) wird.

Der Verlauf der dynamischen Moduli (bei maximaler Spannung  $\tau = 2$  Pa, Frequenz: 20 Hz) der Probe B1 in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abbildung 3.22 gezeigt. Es ist der temperaturabhängige Verlauf von G' und G" beim Erhitzen (Abbildung 3.22 a) und beim Abkühlen (Abbildung 3.22 b) dargestellt. Beim Erhitzen haben G' und G" zunächst hohe Werte, da sich die Probe in der hexagonalen Phase befindet. Der Übergang in die isotrope Phase ist an der starken Abnahme von G' und G" ab 35 °C erkennbar. Ebenso ist der Phasenübergang bei der Abkühlung deutlich, auch bei 35 °C. Dieses Experiment eignet sich also für die Bestimmung des Phasenübergangs (H<sub>1</sub>-Iso oder Iso-H<sub>1</sub>). Die zugehörigen Daten der anderen Proben (B2 – B4) sind in den Abbildungen B.8 im Anhang B.5 zu sehen.



Abbildung 3.22: Werte der dynamischen Moduli in Abhängigkeit von der Temperatur für die Probe  $n_w$  = 35.0. a) Erhitzen von 20 °C bis 40 °C; b) Abkühlung von 40 °C bis 20 °C.

#### Das quaternäre System SDS/D<sub>2</sub>O/Pentanol/Cyclohexan

Im vorhergehenden Abschnitt wurde das binäre System  $C_{12}E_6/D_2O$  bezüglich des Einflusses der Scherung auf das viskoelastische Verhalten untersucht. Analog dazu beschäftigt sich dieser Abschnitt mit dem gequollenen quaternären System SDS/D<sub>2</sub>O/Pentanol/Cyclohexan. Dabei wird diskutiert, welchen Einfluss die Scherung auf dieses System ausübt und inwiefern die Ergebnisse des binären Systems auf das quaternäre System übertragen werden können. Da in einem gequollenen System das Öl ein wichtiger Bestandteil ist, soll zusätzlich ermittelt werden, ob die Quellung mit Öl (Cyclohexan) einen Einfluss auf das rheologische Verhalten des quaternären Systems hat.

Die Abbildung 3.23 zeigt die Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate und der Ölkonzentration für die Proben Q1 – Q3. Es wurde jeweils die Scherviskosität bei Scherraten von 0.008, 0.1, 0.5, 1 und 5 s<sup>-1</sup> bestimmt (Messzeit pro Scherrate = 1 h). Bei den beiden kleinsten Scherraten wurde der stationäre Fall wahrscheinlich noch nicht erreicht. Insgesamt ist der Einfluss des Öls gering. Alle Proben zeigen annähernd die gleiche Viskosität, lediglich bei der höchsten Scherrate hat die Probe mit 5 wt% Cyclohexan eine geringere Viskosität als die beiden anderen Proben.



Abbildung 3.23: Scherviskositäten in Abhängigkeit von der Ölkonzentration (Cyclohexan).

Aus Abbildung 3.24 ist ersichtlich, dass die Viskosität mit steigender Scherrate abnimmt, die Probe also eine Scherverdünnung zeigt, was darauf hindeutet, dass die Zylinder sich in Fließrichtung anordnen. Zudem wurde auch bei diesem System eine Reversibilität der Scherviskosität gefunden, jedoch wurde im Gegensatz zum binären System für das quaternäre System bei einer Messzeit von je 1 h pro Scherrate die stationäre Scherviskosität noch nicht erreicht. Prinzipiell verhält sich dieses System jedoch analog zur hexagonalen Phase von  $C_{12}E_6/D_2O$ . Das Fließverhalten der anderen Proben (Q1 und Q3) ist im Anhang B.6 in Abbildung B.9 aufgeführt.



Abbildung 3.24: Reversibilität der Scherviskosität für die gequollene H<sub>1</sub>-Phase (Probe Q2, 1 wt% Cyclohexan) in Abhängigkeit von der Scherrate  $(0.008 - 1 \text{ s}^{-1})$  bei 25 °C.

Wie für das binäre System, wurde auch hier der Stress-Amplitude-Sweep-Test durchgeführt,

um den linear-viskoelastischen Bereich, in dem die Scherspannung konstant ist, zu ermitteln (s. Anhang A.3, Abbildung A.5). Das im folgenden beschriebene Oszillationsexperiment wurde bei einer maximalen Spannung von 8 Pa durchgeführt. Die dynamischen Moduli der gequollenen H<sub>1</sub>-Phase in Abhängigkeit von der Scherrate sind am Beispiel von Probe Q2 (1 wt% Cyclohexan) in Abbildung 3.25 dargestellt. Die Probe zeigt ein elastisches Verhalten (solid-like). Die entsprechenden Abbildungen für die Proben Q1 und Q3 sind im Anhang B.7 in Abbildung B.10 aufgeführt. Im Bereich kleiner Frequenzen (1-10<sup>2</sup> Hz) verhält sich die gequollene hexagonale Phase (Q2) wie ein elastischer Festkörper, weil der Speichermodul (*G'*) größer als der Verlustmodul (*G''*) ist. Der Grund für die Nutzung dieses Frequenzbereiches ist, dass die Messungen bei Frequenzen unter 1 Hz starke Schwankungen der dynamischen Moduli aufwiesen.



Abbildung 3.25: Frequenzabhängigkeit der Moduli bei  $\tau = 8$  Pa im quaternären System.

Der Vergleich der Rheologieergebnisse des binären und quaternären Systems zeigt, dass beide das gleiche viskoelastische Verhalten zeigen, wobei der Speichermodul größer als der Verlustmodul (G' > G'') ist, so dass auch der Charakter der gequollenen H<sub>1</sub>-Phase dem eines elastischen Festkörpers entspricht und die H<sub>1</sub>-Phase eine Gelstruktur aufweist. Die Moduli der gequollenen H<sub>1</sub>-Phase zeigen ein nahezu frequenzunabhängiges Verhalten.

### **3.6 Untersuchung mittels Rheo-NMR-Spektroskopie**

Mittels Rheo-NMR-Spektroskopie wird die Orientierung der hexagonalen Phasen unter Scherung für die beiden unterschiedlichen Systeme, das binäre und das quaternäre, untersucht. Auch die partikelgefüllte hexagonale Phase wurde untersucht. Eine andere Frage ist, ob die in den rheologischen Messungen gefundene Reversibilität auch in Rheo-NMR-Experimenten gefunden werden kann. Zusätzlich wurden Scherumkehr-Experiment durchgeführt, um zu klären, ob bei Änderung der Fließrichtung eine Rückorientierung des Direktors oder einfach eine Zerstörung der Ordnung erfolgt.

#### Das binäre System C<sub>12</sub>E<sub>6</sub>/D<sub>2</sub>O

Die gemessenen Spektren der H<sub>1</sub>-Phase in Abhängigkeit von der Scherrate sind am Beispiel von Probe B1 ( $n_w = 35.0$ ) in Abbildung 3.26 gezeigt.



Abbildung 3.26: Rheo-NMR-Spektren der Probe B1 ( $n_w = 35.0$ ) in Abhängigkeit von der Scherrate. Neben der Scherrate ist die Dauer der Scherung angegeben.

Die Spektren der Proben B2 – B4 sind im Anhang B.8 (Abbildung B.11 – 13) dargestellt. Zunächst wurde die Probe in die Kegel-Platte-Scherzelle des NMR-Probenkopfes eingefüllt. Im Magnetfeld wurde die Probe bis auf 40 °C erwärmt und danach langsam bis auf 20 °C abgekühlt. Daraufhin wurde sie mit einem Scherratenzyklus (0.008 s<sup>-1</sup>  $\rightarrow$  5 s<sup>-1</sup>  $\rightarrow$  0.008 s<sup>-1</sup>) geschert. Für jede Scherrate ist das letzte Spektrum abgebildet, d. h. für  $\dot{\gamma} = 0.008 \text{ s}^{-1}$ , 0.1 s<sup>-1</sup> und 0.5 s<sup>-1</sup> ist jeweils das Spektrum nach drei Stunden gezeigt, für die anderen Scherraten jeweils das Spektrum nach einer Stunde. Die Spektren in Abbildung 3.26 zeigen, dass vor der Scherung zunächst eine parallele Orientierung der Zylinder zum Magnetfeld vorliegt. Mit zunehmender Scherrate ist dann eine Umorientierung der Zylinder in eine senkrechte Position zum Magnetfeld zu beobachten. Die Messung über den Scherratenzyklus zeigt, dass die Orientierung der Zylinder nicht reversibel ist, da beim Absenken der Scherrate auf 0.008 s<sup>-1</sup> das Pake-ähnliche Spektrum, das auf den Hinweg bei 0.008 s<sup>-1</sup> erhalten wurde, nicht mehr erreicht wird. Zudem ist ab einer Scherrate von  $0.5 \text{ s}^{-1}$  nur noch eine minimale Änderung der Linienform zu erkennen.

### Scherumkehr

Bei der Scherumkehr gibt es eine wichtige Fragestellung, nämlich ob eine Rückorientierung des Direktors oder einfach eine Zerstörung der Ordnung erfolgt. Schmidt et al. [14] haben ein rheooptisches und rheologisches Experiment mit oszillierender Scherspannung (d. h. mit Scherumkehr) durchgeführt. Sie fanden eine von Null ansteigende bis zur Sättigung zunehmende Doppelbrechung, der eine Oszillation überlagert ist, wobei die Doppelbrechung mit der doppelten Frequenz im Vergleich zur Scherspannung oszilliert. Dies zeigt, dass mit zunehmender oszillatorischer Scherung die Orientierungsordnung zunimmt, wobei in jedem Zyklus die Ordnung bei Scherumkehr wieder etwas reduziert wird. Man hat beobachtet, dass bei Umkehrung der Scherrichtung die bereits erreichte Doppelbrechung zunächst abnimmt und erst dann weiter ansteigt. Der Grund für die Abnahme der Doppelbrechung kann ein Brechen oder eine Zerstörung der Zylindermizellen sein.

In einem anderen Experiment von Müller et al. [10], das mittels Rheo-NMR-Spektroskopie durchgeführt wurde, nimmt die gefundene Direktorondulation mit der Dauer der Deformation ab. Dieses wird mit der Bildung einer hochgeordneten Monodomäne der hexagonalen Phase durch Scherung in Verbindung gebracht. Es ist denkbar, das eine Scherumkehr die zuvor erreichte hohe Ordnung wieder verringert, z. B. in dem wieder Ondulationen entstehen.

Das im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Scherumkehrexperiment erfolgte bei einer konstanten Scherrate in drei Stunden im Magnetfeld mittels Rheo-NMR-Spektroskopie mit Kegel-Platte-Geometrie. Zunächst wurde die Probe in positiver Drehrichtung (D+) für eine bestimmte Zeit geschert. Anschließend wurde sie in Gegenrichtung (D–) geschert. Im Folgenden werden die Ergebnisse dieses Experimentes beschrieben.

Abbildung 3.27 zeigt die Spektren für die Probe B4 ( $n_w = 22.5$ ) bei einer Scherrate von 0.001 s<sup>-1</sup> in Abhängigkeit von der Zeit. Die Spektren zeigen eine Pake-ähnliche Linienform. Zwischen den Spektrenserien kann man keinen großen Unterschied sehen, sondern nur eine

leicht unterschiedliche Aufspaltung beobachten. Der Abbildung 3.28 kann man entnehmen, dass für die Probe B4 sowohl die innere als auch die äußere Aufspaltung ( $\Delta v_1$ ,  $\Delta v_2$ ) mit steigender Zeit bis zur Umkehrung der Drehung (D–) insgesamt etwas zunehmen. Bei Scherumkehr wird die Orientierung zunächst schlechter, was sich in der abnehmenden Aufspaltung widerspiegelt, nimmt dann aber erneut zu.



Abbildung 3.27: Zeitabhängige Entwicklung der NMR-Signale für die Probe B4 bei einer Scherrate von 0.001 s<sup>-1</sup> (linke Abbildung, D+ und rechte Abbildung, D–).



Abbildung 3.28 : Aufspaltungen  $\Delta v_1$  und  $\Delta v_2$  in Abhängigkeit von der Zeit für die Probe B4 (n<sub>w</sub> = 22.5).

Der Orientierungswinkel  $\theta$  wurde mit der Formel ( $\Delta v = \frac{3}{4}\delta (3\cos^2\theta - 1)$ ) berechnet. Für die maximale Aufspaltung (vor Scherumkehr) wurde der Winkel auf 90° gesetzt und so die Quadrupolkopplungskonstante  $\delta$  ermittelt. Die so erhaltenen Werte der Orientierungswinkel der hexagonalen Phase unter Scherung sind in Abhängigkeit von der Deformation in Abbildung 3.29 gezeigt.



Abbildung 3.29: Aus der Quadrupolaufspaltung der Rheo-NMR-Spektren bestimmte Direktororientierung als Funktion der Scherdeformation für die H<sub>1</sub>-Phase von  $C_{12}E_6/D_2O$  bei einer Scherrate von 0.001 s<sup>-1</sup>.

Aus der Abbildung 3.29 ist ersichtlich, dass die Direktororientierung der gescherten Probe B4 bei einer positiven Drehrichtung (D+) kontinuierlich zunimmt. Beim ersten negativen Wert der Drehrichtung (D–) nimmt der Orientierungswinkel ab und danach wieder zu.

### Das quaternäre System SDS/D<sub>2</sub>O/Pentanol/Cyclohexan

Die Spektren für die mit Cyclohexan gequollene H<sub>1</sub>-Phase in Abhängigkeit von der Scherrate sind Abbildung 3.30 zu entnehmen. Die Rheo-NMR-Spektren zeigen zunächst bei der Scherrate 0 s<sup>-1</sup> nach der Abkühlung der Probe von 50 auf 25 °C, dass die Proben anfangs unterschiedliche Orientierungsverteilungen aufweisen. Den Spektren in Abbildung 3.30 ist zu entnehmen, dass nach anfänglicher einheitlicher Orientierung bei  $0.1 \text{ s}^{-1}$  mit steigender Scherrate in einigen Fällen die Intensität in der Mitte des Spektrums anwächst. Diese Änderung kann durch eine Abnahme der Ordnung unter Scherung erklärt werden. Es könnte aber auch durch einen Wasser- oder Ölverlust hervorgerufen worden sein. Insgesamt zeigen die Rheo-NMR-Spektren, dass auch für die gequollenen hexagonalen Phasen eine senkrechte
Orientierung zum Magnetfeld gefunden wird, in Übereinstimmung mit einer Direktororientierung in Fließrichtung.



Abbildung 3.30: Rheo-NMR-Spektren der Probe Q1 – Q3 in Abhängigkeit von der Scherrate.

In Abbildung 3.31 ist die Orientierung der gequollenen H<sub>1</sub>-Phase in Abhängigkeit von der Scherrate für zwei unterschiedliche Öle (Cyclohexan, Toluol) dargestellt. Der Vergleich der Rheo-NMR-Spektren von Probe Q3 (Cyclohexan) und Q4 (Toluol) zeigt, dass sie ohne Scherung zwar unterschiedliche Orientierungen aufweisen, weil für die Probe Q4 kein Abkühlungsexperiment durchgeführt wurde (Probe Q3: parallel aufgrund der Abkühlung von 50 auf 25 °C, Probe Q4: senkrecht, keine Abkühlung), diese sich aber unter Scherung angleichen (beide senkrechte Orientierung). Die Abbildung 3.31 zeigt, dass die erhaltene Aufspaltung unter Scherung für die Probe Q3 abnimmt. Im Gegensatz dazu ist die Aufspaltung von Q4 auch nach der Scherung unverändert. Dass bereits vor der Scherung eine senkrechte Orientierung vorliegt, ist darauf zurückzuführen, dass beim Einfüllen der Probe in die Kegel-Platte-Geometrie ein kleiner Schereffekt auftritt. Aus diesem Grund kann hier bei einer Erhöhung der Scherrate nur eine Zunahme der Intensität in der Mitte des Spektrums beobachten werden.



Abbildung 3.31: Spektren der Proben Q3 (5 wt% Cyclohexan) und Q4 (4.74 wt% Toluol) in Abhängigkeit von der Scherrate.

## Partikelgefüllte hexagonale Phase

Der Vergleich der Rheo-NMR-Messungen der gequollenen H<sub>1</sub>-Phase ohne und mit Nanopartikel-Dotierung ist in Abbildung 3.32 dargestellt. Das bei 20 °C durchgeführte Experiment zeigt, dass die Orientierung der Zylinder vor und nach der Scherung senkrecht zum Magnetfeld ist, außerdem wurde unter Scherung eine Erhöhung der Intensität in der Mitte des Spektrums gefunden. Die Orientierung der partikelgefüllten H<sub>1</sub>-Phase unter Scherung ist nicht abhängig von der Konzentration der Nanopartikel. Bei 25 °C und 30 °C (Abbildung B.14 – 15, Anhang B.9) wurden ebenfalls Rheo-NMR-Messungen durchgeführt, es wurde jedoch kein Einfluss der Temperatur gefunden.

Die Spektren in Abbildung 3.32 zeigen, dass vor der Scherung bereits eine senkrechte Orientierung zum Magnetfeld vorliegt, die Zylinder der gequollenen H<sub>1</sub>-Phasen ohne und mit Nanopartikel-Dotierung also in Fließrichtung ausgerichtet sind. Die Proben verhalten sich analog zu Probe Q4.



Abbildung 3.32: Effekt der Ag-Partikel auf die gequollene hexagonale Phase unter Scherung. Spektren der Proben Q4, P1 und P2 in Abhängigkeit von der Scherrate (links neben der Abbildung in s<sup>-1</sup> dargestellt), links: Spektrum der Probe ohne Partikel, Mitte: die Probe P1 mit 0.02 M Ag-Dotierung und rechts: die Probe P2 mit 0.075 M Ag-Dotierung.

Die Abbildung 3.33 zeigt die Abhängigkeit der Intensität des NMR-Signals von der Zeit und Scherrate für die Proben Q4, P1 und P3. Die Intensitäten der Proben P1 und P2 nehmen bei Scherung (Scherrate  $0.1 \text{ s}^{-1}$ ) zunächst geringfügig zu (P1: 14500  $\rightarrow$  15200, P2: 8300  $\rightarrow$  8800) und sinken dann ab einer Scherrate von  $0.1 \text{ s}^{-1}$  wieder ab. Eine weitere Erhöhung der Scherrate führt für P1 und P2 jedoch nicht zu einer weiteren Abnahme der Intensität. Für Q4 schwankt die Intensität hingegen zunächst um einen konstanten Wert von ca. 14800 und nimmt dann bei einer Scherrate von  $1 \text{ s}^{-1}$  deutlich ab (ca. 12800). Für größere Scherraten ist aber auch hier kein weiterer Abfall der Intensität mehr zu verzeichnen.

Als Resultat des Intensitätsverlaufs lässt sich feststellen, dass während der Messzeit kein signifikanter Wasserverlust beobachtet wurde, mit dem sich die teilweise beobachteten Änderungen der Aufspaltung erklären ließen.



Abbildung 3.33: Intensitätsverlauf für die Probe P1 (ohne Partikel), Probe P2 (0.02 M Ag) und Probe P3 (0.075 M Ag) in Abhängigkeit von der Zeit und der Scherrate (Zahlen über der Zeit-Achse in  $s^{-1}$ ).

## 3.7 Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Kapitel wurde die Struktur der hexagonalen Phasen des binären Systems  $C_{12}E_6/D_2O$  (B1 – B5) und der gequollenen hexagonalen Phasen des quaternären Systems SDS/D<sub>2</sub>O/ Pentanol/Cyclohexan (Q1 – Q3) oder Toluol (Q4) mittels Röntgenkleinwinkelstreuung, Polarisationsmikroskopie, Rheologie und Rheo-<sup>2</sup>H-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Des Weiteren wurde die partikelgefüllte hexagonale Phase des Systems SDS/D<sub>2</sub>O/Pentanol/Toluol (P1 und P2) mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie und der Rheo-NMR-Spektroskopie untersucht. Durch die Scherviskositätsmessungen wurde für alle Systeme ein scherverdünnendes Fließverhalten gefunden, das aus der Literatur für andere hexagonale Systeme bekannt ist [23,24].

Mit Hilfe der temperaturabhängigen <sup>2</sup>H-NMR-Messungen am System  $C_{12}E_6/D_2O$  wurde der Phasenübergang von der isotropen zur hexagonalen Phase für die unterschiedlichen Tensidkonzentrationen festgestellt. Die winkelabhängigen <sup>2</sup>H-NMR-Messungen zeigten, dass die Zylinder bei den Spektren vor der Rotation je nach Tensidkonzentration mehr oder weniger gut parallel zum Magnetfeld und nach der Rotation um 90° senkrecht zum Magnetfeld orientiert sind. Bei höherer Tensidkonzentration jedoch wurde nahezu ein Pake-Spektrum (Probe B5) beobachtet, da sich die Probe kaum durch das Magnetfeld orientieren lässt.

Mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung wurden drei Bragg-Peaks in der H<sub>1</sub>-Phase gemessen, mit denen die Gitterkonstante a und der Netzebenenabstand  $d_{hk}$  berechnet werden konnten. Die d-Werte nahmen dabei mit steigendem Tensid- und Ölgehalt zu. Zusätzlich

wurden für die gequollene H<sub>1</sub>-Phase die Radien (R) der Zylindermizellen berechnet. Dabei ergaben die SAXS-Messungen, dass der Radius des Zylinders durch die Zugabe von 5 wt% Cyclohexan bis auf 2.12 nm zunimmt. Mit den Polarisationsmikroskopie-Bildern wurden vor und nach den Rheo-NMR-Messungen eine charakteristische Fächer- und Streifentextur für die H<sub>1</sub>-Phase ermittelt. Unter Scherung entsteht die bereits von Oswald untersuchte Streifentextur [18], welche mit der Direktorondulation der hexagonalen Zylinder zusammenhängt, die Streifen erscheinen senkrecht zur Fließrichtung. Außerdem wurde für die dotierte gequollene H<sub>1</sub>-Phase eine farbige Streifentextur beobachtet.

Die rheologischen Eigenschaften der hexagonalen Phase, die anhand von Scherviskositätsmessungen und Oszillationsexperimenten untersucht wurden, wurden mit den Ergebnissen der Rheo-NMR-Experimente verglichen. Bei der Untersuchung des scherratenund temperaturabhängigen Fließverhaltens wurde eine Scherverdünnung für beide Systeme beobachtet. Der Abfall der Viskosität kann teilweise mit der Bildung einer geordneten hexagonalen Domäne erklärt werden [23]. Die Scherverdünnung kann einer scherinduzierten Strukturänderung zugeordnet werden, wie von Richtering et al. [15], Montalvo et al. [76], Terry et al. [23] und Ramos et al. [78] beobachtet. Die mit steigender Scherrate abnehmende Viskosität ist durch die Orientierung der Zylindermizellen in Fließrichtung und die Strukturänderung bedingt. Zugleich ist auch eine Abnahme der Scherviskosität mit steigender Temperatur zu beobachten. Das heißt, sowohl die Temperatur- als auch die Scherabhängigkeit führen zu einer strukturellen Veränderung und zur Verringerung des Fließwiderstandes. In unseren Untersuchungen wurde für das quaternäre System der Einfluss der Ölkonzentration (Cyclohexan) auf die Viskosität nachgewiesen. Hierbei hatte vor der Scherung ein höherer Ölanteil eine geringfügig höhere Viskosität zur Folge. Das scherverdünnende Verhalten blieb auch bei Ölzusatz erhalten. Desweiteren konnte sowohl für das binäre als auch für das quaternäre System eine Reversibilität der Scherviskosität gefunden werden, die bisher für hexagonale Phasen in der Literatur noch nicht beschrieben wurde. Aufgrund der reversiblen Scherviskosität stellt die Scherrate einen Kontrollparameter dar, der die Viskosität des hexagonalen Systems unabhängig von dessen rheologischer Vorgeschichte bedingt.

Für beide Systeme wurden die viskoelastischen Moduli G' und G'' durch Oszillationsexperimente erhalten. Der daraus resultierende Speichermodul (G') ist größer als der Verlustmodul (G''). Das bedeutet, dass die hexagonale Phase ein elastisches (solid-like) Verhalten zeigt. Dies wurde für beide Systeme beobachtet und wird auch durch die rheologischen Messungen von Montalvo et al. [76] und Siddig et al. [24] bestätigt. Sie haben die dynamischen Modulwerte in Abhängigkeit von Temperatur und Tensidkonzentration untersucht. Bei dem in dieser Arbeit durchgeführten Vergleich der dynamischen Moduli (G', G'') vor und nach der Scherung kann man erkennen, dass sich das viskoelastische Verhalten durch die Scherung ändert. Während die Werte der dynamischen Moduli nach der Scherung tendenziell kleiner sind, bleiben die Proben trotzdem elastisch. Außerdem zeigen die Moduli vor und nach der Scherung kaum eine Abhängigkeit von der Frequenz.

Die NMR-Spektren unter Scherung zeigen, dass sich in beiden Systemen die hexagonalen Zylinder durch die Scherung in Fließrichtung orientieren. Die Orientierung der H<sub>1</sub>-Phase des  $C_{12}E_5$ /Wasser Systems wurde bereits mittels Rheo-<sup>2</sup>H-NMR-Spektroskopie von Müller et al. [10] ermittelt. Sie fanden ebenfalls, dass die Orientierung der H<sub>1</sub>-Phase in Fließrichtung erfolgt.

In einem Scherumkehrexperiment am System  $C_{12}E_6/D_2O$  wurde mit Hilfe der NMR-Spektroskopie festgestellt, dass die Quadrupolaufspaltung nach Scherumkehr etwas kleiner wurde. Daraus lässt sich schließen, dass die Scherumkehr eine partielle Zerstörung der bereits erzielten Ordnung der Zylinder bewirkt, die sich danach aber relativ schnell wieder ausbildet. Das NMR-Resultat ist in guter Übereinstimmung mit den Messungen der Doppelbrechung bei oszillierender Scherspannung [14]. Auch dieses Experiment zeigt, dass die Ordnung in jedem Zyklus bei Scherumkehr jeweils ab-, dann aber wieder zunimmt.

Ziel dieser Arbeit war es, eine gequollene H<sub>1</sub>-Phase mit hochgeordneter Orientierung und dotierte Mischungen hexagonaler Phasen mit Nanopartikeln zu erhalten. Es sollte überprüft werden, ob die hexagonale Struktur oder die Scherorientierung durch die Silberpartikel beeinflusst werden. Es wurde die gequollene H<sub>1</sub>-Phase mit Ag-Nanopartikeln dotiert. Die Rheo-NMR-Messungen der gequollenen H<sub>1</sub>-Phase wurden ohne und mit Nanopartikel-Dotierung verglichen. Damit wurde herausgefunden, dass die jeweilige Zylinderorientierung verläuft senkrecht zum Magnetfeld. Es wurde festgestellt, dass die Orientierung der dotierten gequollenen H<sub>1</sub>-Phase unter Scherung nicht abhängig von der Konzentration der Nanopartikel ist. Außerdem zeigen die entstandenen Spektren der orientierten Domänen durch die unterschiedlichen Scherraten keine Änderung, d. h. die Orientierung der scherinduzierten H<sub>1</sub>-Phase ändert sich nicht mehr im Magnetfeld (senkrechte Position).

# 4 Lyotrop-lamellare Phasen unter Scherung

## 4.1 Stand der Forschung

Strukturuntersuchungen der lamellaren Phase unter Scherung wurden mittels Röntgenkleinwinkel-, Licht- und Neutronstreuung, Rheologie, Polarisationsmikroskopie und <sup>2</sup>H-NMR-Spektroskopie in zahlreichen Arbeiten durchgeführt [31-37]. Hier soll das ternäre System Lecithin/DDAB/D<sub>2</sub>O untersucht werden, das zwei unterschiedliche lamellare Phasen aufweist. Die konzentrierte Phase (Lam<sub>2</sub>) besteht aus planaren Lamellen, während die verdünnte Phase (Lam<sub>1</sub>) Vesikel beinhaltet. Struktur und rheologische Eigenschaften des ternären Systems Lecithin/DDAB/D2O wurden bereits von Montalvo et al. [29,30] und Youssry et al. [3] untersucht. Montalvo et al. wendeten SAXS, TEM, Polarisationsmikroskopie, <sup>2</sup>H NMR und Rheologie an. Youssry et al. [3] hingegen benutzten rheologische Methoden.

Des Weiteren wurden Untersuchungen an lamellaren Systemen von Safinya et al. [31] mittels Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) durchgeführt, während Diat und Roux [32,33] die Lichtstreuung nutzten. In deren Untersuchungen handelt es sich um Vesikel, die eine zwiebelähnliche Struktur aufweisen. Sie haben herausgefunden, dass eine Umwandlung von lamellaren Phasen zu Vesikeln durch Scherung induziert wurde. Weitere Untersuchungen lamellarer Systeme wurden von Müller et al. [34] mittels Polarisationsmikroskopie, SALS und <sup>2</sup>H-NMR-Spektroskopie durchgeführt. Zudem haben Müller et al. festgestellt, dass die Scherrate ein Kontrollparameter für Vesikel ist und die lamellaren Strukturen unter Scherung ein scherverdünntes Fließverhalten zeigen.

Detailliert führten Medronho et al. [36,37] die Rheologie-, Polarisationsmikroskopie- und <sup>2</sup>H-Rheo-NMR-Untersuchungen am lamellaren System aus. Mit diesen Untersuchungen wurde bestätigt, dass eine Kontrolle der Größe der multilamellaren Vesikel (MLV) mit der Scherrate erfolgen kann [36] und der Übergang von planaren Lamellen zu MLV reversibel ist [37].

# 4.2 Zielsetzung und Motivation

Multilamellare Vesikel entstehen unter Scherströmung aus planaren Lamellen. Die scherinduzierte Vesikelbildung spielt besonders für die viskoelastischen Eigenschaften der lamellaren Phase eine große Rolle. Diese Vesikel werden auch als Modell für biologische Membranen herangezogen. In der pharmazeutischen Industrie weisen die Vesikel zudem ein großes Anwendungspotential auf, da sie für die Verkapselung von biologisch aktiven Substanzen denkbar sind. Ein Beispiel für ein verwendbares, biologisches Amphiphil ist Lecithin, welches als Tensid in vielen Bereichen bekannt ist [3,4] und auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss einer Scherung auf die Struktur der beiden lamellaren Phasen des ternären Systems Lecithin/DDAB/D<sub>2</sub>O untersucht. Diese Tensidmischung besteht zum einen aus dem zwitterionischen Tensid (Lecithin) und zum anderen aus dem wasserlöslichen kationischen Tensid Didodecyldimethylammoniumbromid (DDAB). Mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung sollen die unterschiedliche Strukturen im Lam<sub>1</sub>-Gebiet (Vesikel) und im Lam<sub>2</sub>-Gebiet (planare lamellare Phase) verifiziert werden. Dabei soll auch der Netzebenenabstand der lamellaren Doppelschichten bestimmt werden. Mit scherabhängigen <sup>2</sup>H-NMR-Untersuchungen soll geprüft werden, ob die Vesikel spontan oder erst durch Scherung der planaren lamellaren Phase entstehen. Die andere Untersuchungsmethode für dieses System ist die Polarisationsmikroskopie, welche das Vorhandensein von Vesikeln und planaren lamellaren Strukturen beweisen soll.

## 4.3 Materialien und Methoden

Das Phasendiagramm des ternären Systems Lecithin/DDAB/D<sub>2</sub>O ist der Abbildung 4.1 [29] zu entnehmen. Man kann darin zwei verschiedene lamellare Bereiche sehen, die unterschiedliche Eigenschaften haben. Für die Untersuchungen wurden fünf verschiedene Proben verwendet, deren Konzentrationen im lamellaren Bereich des Phasendiagramms liegen. Die Probenzusammensetzungen aller untersuchten Proben sind Tabelle 4.1 zu entnehmen. Die Proben sind folgendermaßen bezeichnet: "V" steht für die Vesikel bildende Lam<sub>1</sub>-Phase, "VL" für den Zweiphasenbereich und "L" für die Lam<sub>2</sub>-Phase. Die Proben wurden im Trockenschrank bei 35 °C einen Monat stehen gelassen und ausschließend bei Raumtemperatur untersucht.

Die Proben wurden mittels Röntgenkleinwinkelstreuung, Polarisationsmikroskopie, Rheologie und Rheo-<sup>2</sup>H-NMR Spektroskopie untersucht. Muhammed Youssry von der Universität Kalabrien, Italien, führte die Scherviskositäts-Messungen mit einem spannungskontrollierten Rheometer durch. In den rheologischen Messungen (Rheologie und Rheo-<sup>2</sup>H-NMR) wurde eine Kegel-Platte-Geometrie verwendet. Details zu den verwendeten Chemikalien und Untersuchungsmethoden finden sich im Anhang.



Abbildung 4.1: Phasendiagramm des ternären Systems (Lecithin/DDAB/D<sub>2</sub>O) bei 25 °C in Gewichtsprozent [29]. Die Punkte kennzeichnen die hier untersuchten Proben.

Tabelle 4.1: Probenzusammensetzung von Lecithin/DDAB/D<sub>2</sub>O in Gewichtsprozent; Gesamtgewicht jeder Probe: 2 g.

Phase	Probe	DDAB, wt%	Lecithin, wt%	D <sub>2</sub> O, wt%
Lam <sub>1</sub>	V1	9.10	3.40	87.50
	V2	18.21	6.79	75.00
$Lam_1 + Lam_2$	VL	27.13	10.37	62.50
	L1	41.18	15.37	43.45
Lam <sub>2</sub>	L2	49.09	18.32	32.59

# 4.4 Röntgenkleinwinkelstreuung am System Lecithin/DDAB/D<sub>2</sub>O

Wie in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben wurde, sind Röntgenbeugungsmethoden sensitiv auf die lamellaren Schichten und die Kristallstruktur. Hier soll die Schichtperiode in den Lam<sub>1</sub>- und Lam<sub>2</sub>-Gebieten bestimmt und verglichen werden.

Abbildung 4.2 zeigt die Intensität gegen den Streuvektor für die Lecithin/DDAB/D<sub>2</sub>O-Mischungen. Die Probe V1 der verdünnten lamellaren Phase zeigt keine Bragg-Peaks, jedoch einen sehr breiten Peak. Dies wurde auch von Montalvo et al. [30] für Proben mit einer geringen Konzentration an Tensid beobachtet. Wegen der fehlenden Bragg-Peaks kann ein Netzebenenabstand *d* nicht bestimmt werden. In der Probe V2 des Lam<sub>1</sub>-Gebiets überlagern sich zwei Bragg-Peaks und ein breiter Peak. Dies lässt sich dadurch erklären, dass V2 zwei Phasen aufweist. Für die Probe V2 kann man den Netzebenenabstand *d* mit Hilfe der Bragg-Peaks bestimmen. Die Proben VL, L1 und L2 zeigen auch Bragg-Peaks, insbesondere die Proben L1 und L2. Das Spektrum der Proben L1 und L2 zeigt zwei Bragg-Peaks, wobei jeweils der linke Peak an der linken Seite eine deutliche Schulter aufweist, während der rechte Peak für L2 schwer zu erkennen ist. Eine Erklärung für die Schulter ist, dass die Proben L1 und L2 nicht gut gemischt wurden und zwei lamellare Phasen mit unterschiedlichen Konzentrationen in der Probe vorliegen. In der Literatur [30] wird für eine Probe aus dem Lam<sub>2</sub>-Gebiet ein Spektrum mit drei Bragg-Peaks gezeigt. Bei den erhaltenen Ergebnissen wurden nur zwei Peaks erhalten. Der Peak dritter Ordnung ist nicht sichtbar. Möglicherweise könnte man diesen bei einer längeren Messzeit erhalten. Unsere Messungen haben etwa eine Stunde gedauert und wurden bei 16 – 17 °C durchgeführt.



Abbildung 4.2: SAXS-Beugungsprofile der  $L_{\alpha}$ -Phase im ternären System Lecithin/DDAB/Wasser. Die Bragg-Peaks im Abstand 1 : 2 sind charakteristisch für die lamellare Phase.

Der Netzebenenabstand  $d = \frac{2\pi}{q}$  kann für die fünf verschiedenen Mischungen aus dem  $\vec{q}$ -Wert des Peaks erster Ordnung berechnet werden; z. B. für die Probe V2:

$$d_{V2} = \frac{2\pi}{0.0656 \,\text{\AA}^{-1}} = 95.7 \,\text{\AA}$$

Der Netzebenenabstand *d* der L<sub> $\alpha$ </sub>-Phase ist in Tabelle 4.2 gezeigt.

Tabelle 4.2: Netzebenenabstand d der Proben des Systems Lecithin/DDAB/D<sub>2</sub>O.

Probe	V1	V2	VL	L1	L2
D <sub>2</sub> O wt%	87.50	75	62.50	43.45	32.58
<b>d</b> [ Å]	-	95.7	85.8	47.9	40.04

Als Schlussfolgerung kann man sagen, dass die verschiedenen lamellaren Phasen mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung prinzipiell bestätigt und der Netzebenenabstand der Proben ermittelt werden kann. Die Probe V1 aus dem Lam<sub>1</sub>-Gebiet zeigt einen breiten Peak, der der Vesikel-Struktur zugeordnet werden kann. Die Probe V2 (Lam<sub>1</sub>-Gebiet) weist den breiten Peak und zusätzliche Bragg-Peaks auf, so dass man darauf schließen kann, dass es sich um zwei Phasen handelt. Die Probe VL aus dem Zweiphasengebiet zeigt auch beide Arten von Peaks, d. h. hier liegen auch zwei Phasen vor (Vesikel + planare lamellare Struktur). Wie bereits erwähnt, zeigen die Proben L1 und L2 aus dem Lam<sub>2</sub>-Gebiet zwei Peaks, wobei der erste Peak eine Schulter besitzt. Daraus lässt sich folgern, dass die Proben, bei denen es sich um planare lamellare Strukturen handelt, nicht gut gemischt sind. Wie erwartet, nimmt der Netzebenenabstand mit Zunahme der Tensidkonzentration ab.

## 4.5 Polarisationsmikroskopie

### Verdünnte lamellare Phase des ternären Systems

Die verdünnte Phase (Lam<sub>1</sub>) wurde mittels Polarisationsmikroskopie auf Vesikel untersucht. Des Weiteren wird die Auswirkung der Scherung auf die Struktur der Vesikel mit Hilfe der Rheo-Polarisationsmikroskopie und Rheo-<sup>2</sup>H-NMR-Spektroskopie untersucht.

Mit Hilfe der Rheo-Polarisationsmikroskopie wurden die beiden Proben V1 und V2 aus dem Lam<sub>1</sub>-Gebiet vor und nach der Scherung mit der Linkam-Scherzelle untersucht. Die Geometrie des Schersystems besteht aus einer Platte-Platte-Anordnung. Die Textur der lamellaren Phasen wird durch den Effekt der äußeren Kraft verändert. Die Polarisationsmikroskopiebilder sind den Abbildungen 4.3 und 4.4 zu entnehmen.



Abbildung 4.3: Polarisationsmikroskopie-Bilder der Probe V1, a) vor der Scherung, b)  $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$  nach 15 min, c)  $\dot{\gamma} = 30 \text{ s}^{-1}$  nach 15 min, d)  $\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1}$  nach 5 min. (Die Probe befindet sich bei allen Bildern zwischen den Fenstern des Schersystems.)



Abbildung 4.4: Polarisationsmikroskopie-Bilder der Probe V2, a) vor der Scherung, b)  $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$  nach 15 min, c)  $\dot{\gamma} = 30 \text{ s}^{-1}$  nach 15 min, d)  $\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1}$  nach 5 min. (Die Probe befindet sich bei allen Bildern zwischen den Fenstern des Schersystems.)

Das Bild der V1-Probe aus Abbildung 4.3 enthält einzelne große Malteser-Kreuze, die durch einige sehr große Vesikel hervorgerufen werden. Die übrige Textur entspricht dicht gepackten kleinen Vesikeln. Beim Vergleich von Abbildung 4.3 a und b fällt auf, dass sich die Vesikelgröße durch die Scherung verringert. Bei höheren Scherraten in der Abbildung 4.3 c und d sind die Vesikel mit der verwendeten Auflösung kaum zu detektieren. Die Bilder 4.4 a und b der Probe V2 zeigen vor und nach der Scherung keine Malteser-Kreuze. Dabei sind die Bilder c und d der Abbildung 4.4 relativ unscharf. Zu der Probe V1 und V2 unter Scherung kann man keine charakteristische Textur für die planare lamellare Phase erkennen.

## Zweiphasengebiet

Die Probe VL mit einem DDAB-Gehalt von 27.12 Gew.% befindet sich im Zweiphasengebiet. In diesem Konzentrationsbereich von DDAB/Lecithin werden sowohl Vesikel als auch eine planare lamellare Phase erwartet. Mit einer Zunahme des kationischen Tensids wird nach Montalvo et al. [30] ein Übergang von Vesikeln zur  $L_{\alpha}$ -Phase beobachtet. In diesem Bereich liegt nach den Röntgen-Ergebnissen ein Zweiphasengebiet vor, das sich aber makroskopisch nicht in zwei Phasen aufteilt.

In der Abbildung 4.5 sind für die Probe VL Bilder vor der Scherung auf einem Objektträger und während der Scherung zwischen den Fenstern des Schersystems (s. Abbildung 4.6) aufgenommen.



Abbildung 4.5: Polarisationsmikroskopie-Bilder der Probe VL vor der Scherung; links: Objektträger, rechts: Probe zwischen den Fenstern des Schersystems.



Abbildung 4.6: Polarisationsmikroskopie-Bilder der Probe VL, a) vor der Scherung, b)  $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$  nach 15 min, c)  $\dot{\gamma} = 30 \text{ s}^{-1}$  nach 15 min, d)  $\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1}$  nach 5 min. (Die Probe befindet sich bei allen Bildern zwischen den Fenstern des Schersystems.)

Es zeigt sich deutlich, dass man die Textur der lamellaren Phase mit planaren Lamellen bei Verwendung eines Objektträgers sehr viel besser erkennen kann. Die Schichtdicke der Proben zwischen den Fenstern des Schersystems ist ausschlaggebend dafür, ob die Textur gut erkennbar ist. In der Abbildung 4.6 a und b sind streifenförmige Texturen zu erkennen, die auf eine planare lamellare Phase hindeuten. Weiterhin zeigt die Abbildung 4.6 c und 4.6 d bei einer Scherrate von 30 s<sup>-1</sup> und 50 s<sup>-1</sup> viele Luftblasen, da die Probe VL bei höheren Scherraten untersucht wurde. Bei der Polarisationsmikroskopie sollte man eigentlich die für Vesikel typischen Malteser-Kreuze erkennen. Dies ist hier, wahrscheinlich wegen der großen Luftblasen, nicht der Fall. Das Entstehen der Luftblasen lässt sich durch das offene Schersystem und eine Erhöhung der Scherrate erklären. Insgesamt konnte ein Übergang von der planaren lamellaren Phase zu Vesikeln mit dieser Methode nicht nachgewiesen werden.

### Konzentrierte lamellare Phase des ternären Systems

Die Proben L1 und L2 liegen im Lam<sub>2</sub>-Gebiet bei höherer Tensid-Konzentration. Das heißt, dass man für die Proben eine planare lamellare Phase  $L_{\alpha}$  erwartet. Dies sollte zunächst mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie bestätigt und die Auswirkung der Scherung auf die Struktur der Proben mittels Rheo-NMR-Messungen untersucht werden. Mit Hilfe der Rheo-Polarisationsmikroskopie wurden die beiden Proben L1 und L2 durch Scherung zwischen den Fenstern des Schersystems untersucht. Die Ergebnisse sind den Abbildungen 4.7 und 4.8 zu entnehmen.



Abbildung 4.7: Polarisationsmikroskopie-Bilder der Probe L1, a) vor der Scherung, b)  $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$  nach 30 min, c)  $\dot{\gamma} = 5 \text{ s}^{-1}$  nach 15 min, d)  $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$  nach 15 min, e)  $\dot{\gamma} = 30 \text{ s}^{-1}$  nach 15 min, f)  $\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1}$  nach 5 min. (Die Probe befindet sich bei allen Bildern zwischen den Fenstern des Schersystems.)



Abbildung 4.8: Polarisationsmikroskopie-Bilder der Probe L2, a) vor der Scherung, b)  $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$  nach 30 min, c)  $\dot{\gamma} = 5 \text{ s}^{-1}$  nach 15 min, d)  $\dot{\gamma} = 30 \text{ s}^{-1}$  nach 15 min, e)  $\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1}$  nach 5 min. (Die Probe befindet sich bei allen Bildern zwischen den Fenstern des Schersystems.)

Bei den Bildern für die Proben L1 und L2 vor der Scherung kann man eine streifenförmige Textur von Probe L1 und ein unscharfes Bild von Probe L2 erkennen. Bei kleinerer Scherrate wurden für die beiden Proben kleeblattförmige Strukturen beobachtet. Es könnte möglich sein, dass es sich bei den "Kleeblättern" um Vesikel handelt. Bei höheren Scherraten befinden sich in den Bildern von Probe L1 viele Luftblasen, während die Probe L2 kaum Luftblasen enthält.

## Vergleich der Proben V1, V2, L1 und L2 auf Objektträgern

Nach den Rheo-NMR-Messungen wurden die Proben (V1, V2, L1 und L2) auf Objektträger aufgebracht und mittels Polarisationsmikroskopie untersucht. Die Ergebnisse sind der Abbildung 4.9 zu entnehmen. Zwischen den Fenstern des Schersystems ist das Bild der Probe, die eine vergleichsweise große Schichtdicke hat, unscharf, während es auf dem Objektträger sehr scharf ist. Deshalb kann man, wenn man die Proben auf einem Objektträger untersucht, auch für die Proben L1 und L2 eine den Malteser-Kreuzen ähnliche Textur erkennen.



Abbildung 4.9: Polarisationsmikroskopie-Bilder der Probe V1, V2, L1 und L2 nach der Scherung mit dem Rheo-NMR-Gerät (Objekträger); die Bilder wurden mit den Objektiven L10 (links) und L25 (rechts) von unterschiedlichen Orten der Probe aufgenommen.

Nach den NMR-Messungen weisen die Bilder der Probe V1 und V2 zahlreiche Malteser-Kreuze auf, während man für unterschiedliche Bereiche der Proben L1 und L2 eine streifenförmige und Kleeblätter-ähnliche Textur findet. Aber kann man an der Probe L2 manchmal größere Malteser-Kreuze sehen. Die Abnahme oder Zunahme der Größe der Kleeblätter ist durch die Rheo-Polarisationsmikroskopie nicht zu beobachten. Bei den Kleeblättern könnte es sich möglicherweise um Vesikel handeln. Schlussfolgernd kann man sagen, dass die Bilder der Proben, die mittels Polarisationsmikroskopie auf dem Objektträger untersucht wurden, charakteristische Malteser-Kreuze für die Vesikeltextur zeigten.

## 4.6 Rheologie und Rheo-NMR-Untersuchungen der lamellaren Phasen

Die Proben (Probenpräparation s. Anhang A.2) wurden in die Kegel-Platte-Geometrie des NMR-Probenkopfes eingefüllt und im Magnetfeld bei 25 °C mit bestimmten Scherraten (1, 3,

5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 s<sup>-1</sup>) geschert. Die Scherung bei 1 und 3 s<sup>-1</sup> wurde eine Stunde und die anderen eine halbe Stunde lang ausgeführt. Es sind nur die Spektren unter den folgenden Scherraten 0, 1, 5, 10, 30 und 50 s<sup>-1</sup> dargestellt. Rheologie-Messungen wurden von Muhammed Youssry von der Universität Calabria, Italien zur Verfügung gestellt.

### Verdünnte lamellare Phase Lam<sub>1</sub>

Die Abbildung 4.10 zeigt die Spektrenserien für V1 und V2. Für jede Scherrate wurde das letzte Spektrum geplottet. Beide Spektrenserien zeigen das für Vesikel charakteristische Singulett.



Abbildung 4.10: Spektren der Proben V1 (Links) und V2 (rechts) in Abhängigkeit von der Scherrate, die in der Mitte zwischen den Spektren dargestellt ist.

Die verdünnten Proben (V1 und V2) zeigen keine Quadrupolaufspaltung. Allerdings ist es möglich, dass die Aufspaltung so klein ist, dass ein für die verdünnte lamellare Phase charakteristische Dublett nicht mehr auflösbar ist, und das Vorhandensein von Vesikeln vorgetäuscht wird. Die Linienbreite von schwerem Wasser liegt bei ca. 60 Hz (Linienbreite auf halber Höhe) und die der Proben V1 und V2 hingegen bei 180 und 210 Hz. Ein Spektrum, das breiter ist als 120 Hz (das Doppelte der Linienbreite von Wasser), müsste ein Dublett erkennen lassen. Die Abwesenheit der Aufspaltung kann daher als Hinweis auf eine Vesikelstruktur angesehen werden. Bei dem Spektrum der Probe V2 vor der Scherung sind kleine Schultern auf beiden Seiten des Signals erkennbar. Die Schultern sind wahrscheinlich

durch eine Überlagerung mit dem Spektrum von sehr großen Vesikeln entstanden. Die Polydispersität der beiden Proben vor der Scherung erklärt die aufgenommenen Spektren.

Die Abbildung 4.11 a zeigt Fließkurven von den Proben V1 und V2, wobei die Scherviskosität ( $\eta$ ) der komplexen Flüssigkeiten gegen die Scherrate aufgetragen ist. Die Abbildung 4.11 b dagegen zeigt Linienbreiten (halbe Höhe des Singulett-Peaks) in Abhängigkeit von der Scherrate. Die Scherviskositätsmessung wurde bis zur Scherrate 100 s<sup>-1</sup> durchgeführt. Das Fließverhalten von Vesikeln lässt sich in diesem ternären System als scherverdünnend beschreiben, weil die Probe eine abnehmende Viskosität mit steigender Scherrate zeigt. Die Scherviskosität bei der Probe V1 nimmt kontinuierlich ab, während sie für die Probe V2 bis zu einer Scherrate 10 s<sup>-1</sup> kontinuierlich abfällt, dann ein lokales Maximum aufzeigt und wieder abfällt.



Abbildung 4.11: Scherviskosität (a) und Linienbreite (b) in Abhängigkeit von der Scherrate für die Proben V1 und V2.

In der Abbildung 4.11 b ist die Linienbreite für die beiden Proben vor der Scherung deutlich größer als 120 Hz. Die Abwesenheit einer Dublettaufspaltung zeigt, dass es sich bei beiden Proben um Vesikel handelt. Man kann auch feststellen, dass die Linienbreite der Probe V1 insgesamt durch die Scherung ansteigt, während die Linienbreite der Probe V2 abnimmt, d. h. die Abnahme der Linienbreite von V2 zeigt durch die Scherung kleiner gewordene Vesikel. Der starke Anstieg der Linienbreite von Probe V1 deutet darauf hin, dass die Vesikel durch die Scherung stark anwachsen. Der Anstieg der Linienbreite wird aber teilweise auch aufgrund von Intensitätsverlusten durch Wasserverdunstung hervorgerufen.

Die Abbildung 4.12 zeigt die Abhängigkeit der Intensität von der Zeit für die Proben V1 und V2. Für die erste Messung der Probe V1 ist der Intensitätsverlust (88%) sehr stark im Vergleich zur zweiten Messung. Ein Grund für den hohen Wasserverlust ist vermutlich, dass

die Scherzelle nicht richtig dicht war und somit viel Wasser verdunstet ist. Dies wirkt sich natürlich stark auf die Linienform der Spektren aus. Die zweite Messung zeigt dagegen, dass der Wasserverlust der beiden Proben sehr gering ist.



Abbildung 4.12: Intensitätsverlauf (Realteil) für die Proben V1 (Dreieck) und V2 (Kreis) in Abhängigkeit von der Zeit, links: erste Messung, rechts: zweite Messung. Die Zahlen, die oberhalb der Zeitachse stehen (rot), sind die Scherraten in  $s^{-1}$ .

Die Wiederholung des Rheo-NMR-Experiments hat für die Probe V1 andere Ergebnisse gezeigt. Die zugehörigen Daten der Proben (V1 und V2) für eine zweite Messung sind in Abbildung B.16 im Anhang B.10 zu sehen. Hierbei wurden die Proben bei 25 °C mit den Scherraten 0.1, 0.5, 1, 3, 5, 10, 20, 30, 50 und  $100 \text{ s}^{-1}$  geschert. Die Scherung für 0.1, 0.5, 1 und 3 s<sup>-1</sup> wurde eine halbe Stunde und für die anderen Scherraten 15 min angewendet. Im Wiederholungsexperiment zeigt die Probe V1 in der Linienform keinen Anstieg. Das bedeutet, dass die Vesikel bei Scherung ihre Größe beibehalten. Nach diesen zwei Messungen ist erkennbar, dass keine eindeutigen Ergebnisse mittels NMR-Messungen gewonnen wurden. Demnach lässt sich schlussfolgern, dass die NMR-Spektroskopie für stark verdünnte Proben keine gute Methode zur Analyse der Vesikelstruktur darstellt.

Ein anderer möglicher Grund für die Zunahme bzw. Abnahme der Linienbreite (Probe V1) ist der Einfluss der Temperatur oder die Art der Probenfüllung. Für die erste Messung wurde die Probe, die einen Monat lang bei 35 °C gelagert war, mit Hilfe einer Spritze in die Kegel-Platte-Geometrie gefüllt und das Experiment bei 25 °C durchgeführt. Für die zweite Messung wurde die Probe bei Raumtemperatur mit einem Spatel eingefüllt und das Experiment ebenfalls bei 25 °C wiederholt. Derartige Unterschiede in der Vorgeschichte der Proben können möglicherweise zu Unterschieden in der Linienbreite führen. Der Nachweis einer scherinduzierten Vesikelbildung wird dadurch erschwert, dass offenbar schon vor der Scherung Vesikel vorliegen. Im Lam<sub>1</sub>-Gebiet wurden von Montalvo et al. [29] und Youssry et al. [3] spontan entstandene Vesikel gefunden.

### Zweiphasengebiet

Die Spektrenserie für die Probe VL in Abhängigkeit von der Scherrate ist der Abbildung 4.13 zu entnehmen. Anhand der Spektren ist nicht erkennbar, ob die Probe zweiphasig ist. Falls zwei lamellare Phasen vorliegen, sind ihre Aufspaltungen so ähnlich, dass sie nicht aufgelöst werden. VL



Abbildung 4.13: Spektren der Probe VL in Abhängigkeit von der Scherrate, die links neben der Abbildung dargestellt ist, in  $s^{-1}$ .

Die Abbildung 4.13 zeigt, dass vor der Scherung zunächst ein für die planare lamellare Phase  $(L_{\alpha})$  typisches Pake-Spektrum vorliegt. Die Diffusion des Wassers in planaren Lamellen führt zu keiner zusätzlichen Orientierungsänderung der Wassermoleküle; damit entsteht ein Pake-Spektrum, wenn die Lamellen keine Vorzugsrichtung aufweisen. Bei der Scherrate 1 s<sup>-1</sup> sind Schultern mit erhöhter Intensität sichtbar, d. h. die Orientierung der Lamellennormale parallel zum Magnetfeld ist bei dieser kleinen Scherrate bevorzugt. Diese Spektrenserie zeigt eindeutig, dass erst durch die Scherung Vesikel entstanden sind. Insgesamt ist ab der Scherrate 5 s<sup>-1</sup> ein Übergang zu Vesikeln erkennbar. Der durch Scherung entstandene Singulett-Peak verschmälert sich mit steigender Scherrate (d.h. die Vesikelgröße nimmt ab). Genauer gesagt zeigt die Probe VL durch die Scherung mittels Rheo-NMR-Spektroskopie einen Übergang von der planaren lamellaren Phase (Pake-Spektrum) zur Vesikelstruktur (breiter Singulett-Peak).

In der Abbildung 4.14 sind die Scherviskosität ( $\eta$ ) und die Linienbreite (für  $\dot{\gamma} \ge 10 \text{ s}^{-1}$ ) gegen die Scherrate aufgetragen. Die Scherviskosität der Probe VL nimmt bis zur Scherrate 10 s<sup>-1</sup> kontinuierlich ab (bei dieser Scherrate ist keine Aufspaltung mehr erkennbar). In dem Intervall 10 s<sup>-1</sup> bis 50 s<sup>-1</sup> ist die Viskosität konstant. Danach nimmt sie weiter ab. Die Linienbreite des Singulett-Peaks nimmt mit zunehmender Scherrate ab. Das bedeutet, dass die Vesikelgröße abnimmt.



Abbildung 4.14: Scherviskosität (rote Kreise) und Liniebreite auf halber Höhe (schwarze Quadrate) in Abhängigkeit von der Scherrate für die Proben VL.

In der Literatur wurde berichtet, dass mit wenig Tensid polydisperse Vesikel-Dispersionen entstehen. Bei höherer Tensid-Konzentration entstehen kleinere, multilamellare Vesikel, mit bis zu vier Schichten [79]. In unserem Fall zeigt die Probe VL vor der Scherung zuerst die planare  $L_{\alpha}$ -Phase. Die Vesikel, die durch die Scherung entstehen, sind zunächst gar nicht so klein, sonst wäre die Linienbreite geringer.

### Konzentrierte lamellare Phase Lam<sub>2</sub>

Abbildung 4.15 zeigt die Spektrenserien für die beiden Proben L1 und L2. In der Abbildung ist für jede Scherrate wieder jeweils das zuletzt gemessene Spektrum dargestellt. Die Proben aus dem Lam<sub>2</sub>-Gebiet zeigen eine planare lamellare Phase vor der Scherung, was anhand der Pake-ähnlichen Spektren erkannbar ist. Die ideale Pake-Linienform wird nur beobachtet, falls keine Vorzugsorientierung relativ zum Magnetfeld in der Probe herrscht. Die erhöhte Intensität der Schultern in Abbildung 4.15 deutet auf eine Vorzugsorientierung des Direktors parallel zum Magnetfeld hin. Diese Vorzugsorientierung der Proben kann durch Scherkräfte beim Befüllen der Scherzelle verursacht werden. Im Verlauf der Scherung zeigen die Proben L1 und L2 nur eine geringe Änderung der Linienform. Die Intensität in der Mitte des Spektrums nimmt mit zunehmender Scherrate zu. Der breite Singulett-Peak, der für Vesikel typisch ist, bildet sich nicht aus. Eine Interpretation für diesen Befund ist, dass mit zunehmender Scherrate Vesikel- oder andere Defektstrukturen entstehen. Falls es sich um Vesikel handelt, sind diese noch nicht hinreichend klein, sodass durch die Diffusion des

Wassers keine Mittelung der Quadrupolwechselwirkung erreicht wird. Diese Mittelung tritt erst ein, wenn die Korrelationszeit  $\tau_c$  der Rotationsdiffusion (Bewegung des Wassers auf einer Kugelschale) kleiner als die reziproke Quadrupolaufspaltung des Pake-Spektrums wird. Da die Aufspaltung bei den konzentrierten Proben größer ist, wird für sie diese Bedingung erst bei kleineren Vesikeln erreicht.



Abbildung 4.15: Spektren der Probe L1 (links) und L2 (rechts) in Abhängigkeit von der Scherrate, die in der Mitte zwischen den Spektren dargestellt ist.

Auch für die konzentrierte lamellare Phase wurde die Scherviskosität gemessen. Abbildung 4.16 zeigt, wie sich Viskosität (s. Abbildung 4.16 a) und Aufspaltung (s. Abbildung 4.16 b) als Funktion der Scherrate ändern. Die Scherviskosität der Proben L1 und L2 nimmt kontinuierlich ab und beide Proben sind scherverdünnend.



Abbildung 4.16: Scherviskosität und äußere Aufspaltung  $\Delta v_2$  in Abhängigkeit von der Scherrate für die Proben L1 und L2.

Die Abbildung 4.16 b zeigt, dass die Aufspaltungen der Probe L2 größer sind als die Aufspaltungen der Probe L1. Dies ist in Übereinstimmung damit, dass die Probe L2 konzentrierter als die Probe L1 ist und somit der Anteil an anisotrop gebundenen Wassermolekülen in L2 größer ist. Für die Proben L1 und L2 ändern sich die äußeren Aufspaltungen ( $\Delta v_2$ ) in Abhängigkeit von der Scherrate. Bei kleineren Scherraten (bis 10 s<sup>-1</sup>) nimmt die Aufspaltung etwas ab, während sie für höhere Scherraten zunimmt. Diese Zunahme ist vermutlich auf den Wasserverlust der Proben zurückzuführen. Eine zweite Messung im Lam<sub>2</sub>-Gebiet, die in Abbildung B.17 im Anhang B.10 dargestellt ist, zeigt eine nahezu konstante Aufspaltung bis zu Scherraten von 100 s<sup>-1</sup>.

In Abbildung 4.17 ist die Abhängigkeit der Proben L1 und L2 von der Zeit und den Scherraten zu sehen. Der Grafik ist zu entnehmen, dass die Probe L1 (23%) einen stärkeren Wasserverlust zeigt als L2 (17%). Aufgrund des Wasserverlustes nimmt die Intensität ab. Somit ist der Anstieg der Aufspaltungen vermutlich durch die Änderung der Probenzusammensetzung im Verlauf der Messung zu erklären.



Abbildung 4.17: Intensitätsverlauf für die Proben L1 und L2 in Abhängigkeit von der Zeit; die Zahlen, die über der Zeitachse stehen, sind die Scherraten in  $s^{-1}$ .

## 4.7 Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Kapitel wurde die Struktur der lamellaren Phasen des ternären Systems Lecithin/DDAB/D<sub>2</sub>O mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung, Polarisationsmikroskopie, Rheo-<sup>2</sup>H-NMR-Spektroskopie und Rheologie beschrieben. In Mischungen von Lecithin und DDAB werden verschiedene lamellare Phasen beobachtet, eine Lam<sub>1</sub>-Phase und andere Lam<sub>2</sub>-Phase.

Die Röntgenkleinwinkelstreuung an der verdünnten lamellaren Phase (Lam<sub>1</sub>-Gebiet) zeigt eine Vesikelstruktur der Proben V1 und eine Koexistenz von zwei Strukturen (Vesikel und planare Lamellen) im Fall der Probe V2. Der Netzebenenabstand wurde für Probe V2 mit 95.7 Å bestimmt, während V1 keine Bragg-Peaks zeigt und somit kein Netzebenenabstand bestimmt werden kann. Bereits Montalvo und Khan [30] haben mittels Röntgenkleinwinkelstreuung im Lam<sub>1</sub>-Gebiet Vesikel und im Lam<sub>2</sub>-Gebiet eine planare lamellare Phase ermittelt. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Rheo-Polarisationsmikroskopie hat auch gezeigt, dass im Lam<sub>1</sub>-Gebiet eine Vesikelstruktur auftritt. Bei kleinerer Scherrate ist sie gut erkennbar, bei höherer Scherrate dagegen nicht. Generell sind für Proben auf Objektträgern Vesikel besser zu sehen als mit der Linkam-Scherzelle, da die Schichtdicke kleiner ist. Die NMR-Spektroskopie zeigt, dass die beiden Proben aus dem Lam<sub>1</sub>-Gebiet schon vor der Scherung Vesikel (erkennbar an einem sehr breiten Singulett Peak) ausbilden. Dies ist in Übereinstimmung mit der Beobachtung von Montalvo et al. [29-30] und Youssry et al. [3], dass sich die Vesikel der Lam<sub>1</sub>-Phase spontan bilden. Dabei ist jedoch zu bedenken, dass beim Mischen der Proben bereits Scherkräfte auftreten, so dass die Vesikelbildung wahrscheinlich doch nicht spontan ist. Die aufgrund der hohen Verdünnung der Proben V1 und V2 sehr kleine Quadrupolwechselwirkung macht es schwierig, allein aus den NMR-Spektren auf die Existenz von Vesikeln oder deren Größenänderung beim Scheren zu schließen. Ein zusätzliches Problem ist der bei längeren Messungen auftretende Wasserverlust der Proben. Diese Schwierigkeiten führen dazu, dass in wiederholten Messungen der Linienbreiten teilweise widersprüchliche Ergebnisse erhalten werden. Schlussfolgernd kann gesagt werden, dass für die Proben V1 und V2 die NMR-Spektroskopie keine gute Methode ist, um die Struktur nachzuweisen. Außerdem wurde für die beiden Probe aus dem Lam<sub>1</sub>-Gebiet festgestellt, dass sie ein scherverdünnenden Fließverhalten zeigen, d. h. die Viskosität nimmt mit steigender Scherrate ab.

Die Röntgenkleinwinkelstreuung hat bestätigt, dass sowohl Probe V2 als auch Probe VL zweiphasig sind. Diese Erkenntnis ist in sofern interessant, da V2 gemäß Phasendiagramm im Lam<sub>1</sub>-Gebiet liegen sollte. Die Polarisationsmikroskopie mit der Linkamzelle an der VL-Probe hat nicht die typischen Malteser-Kreuze für Vesikel gezeigt, da zu viele Luftblasen in der Probe waren und die Vesikel möglicherweise zu klein waren. In der NMR-Spektroskopie dagegen wurde im Fall der VL-Probe eindeutig ein scherinduzierter Übergang von der planaren lamellaren Phase (Pake-Spektrum) zur Vesikelstruktur (breiter Singulett Peak) nachgewiesen. Die Zunahme der Scherrate hat die Vesikel verkleinert. Außerdem zeigte die Scherviskositätsmessung auch bei kleiner und hoher Scherrate ein scherverdünnendes Fließverhalten, wie auch im Lam<sub>1</sub>-Gebiet.

Für das Lam<sub>2</sub>-Gebiet wurde durch die Röntgenkleinwinkelstreuung gezeigt, dass die Proben L1 und L2 mit der höheren Tensidkonzentration möglicherweise zwei lamellare Phasen mit leicht unterschiedlicher Schichtperiode enthalten. Eine Erklärung für die erwähnte Schulter im ersten Bragg-Peak ist, dass die Mischung der Proben nicht gut war. Bei der Rheo-Polarisationsmikroskopie kann man für die Lam<sub>2</sub>-Phase eine streifenförmige Textur vor der Scherung erkennen, während sich bei kleinerer Scherrate kleeblattförmige Strukturen bilden. Bei den Kleeblättern handelt es sich höchstwahrscheinlich um Vesikel. Die Proben aus dem Lam<sub>2</sub>-Gebiet wiesen vor der Scherung, wie die NMR-Spektren zeigen und wie auch Montalvo et al. [29,30] und Youssry et al. [3] beobachteten, eine planare lamellare Phase auf. Die Scherung hat einen geringen Einfluss auf die Linienform. Es zeigt sich eine Veränderung, die aber nicht bis zum breiten Singulett, das für Vesikel typisch ist, führt. Nach der Rheo-NMR-Messung wurden Bilder mit dem Polarisationsmikroskop aufgenommen, die eine Defektstruktur von Malteser-Kreuzen zeigten. Demnach liegen wahrscheinlich doch Vesikel vor, die aber noch zu groß sind, um ausgehend vor einer großen Quadrupolaufspaltung, ein Verschwinden des Dubletts bewirken zu können. Auch die Lam<sub>2</sub>-Proben zeigen eine Scherverdünnung, wie im Lam<sub>1</sub>- und Zweiphasen-Gebiet.

# 5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Struktur flüssigkristalliner Phasen mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung, Polarisationsmikroskopie, Rheologie und Rheo-<sup>2</sup>H-NMR-Spektroskopie untersucht. Im Vordergrund standen dabei Strukturänderungen unter dem Einfluss von Scherkräften. Die verwendeten Syteme sind die hexagonale Phase des binären Systems  $C_{12}E_6/D_2O$  und die gequollene hexagonale Phase des quaternären Systems SDS/D<sub>2</sub>O/Pentanol/Öl (mit Cyclohexan bzw. mit Toluol). Desweiteren wurde die partikelgefüllte hexagonale Phase des Systems SDS/D<sub>2</sub>O/Pentanol/Toluol analysiert. Eine weitere hier studierte lyotrop-flüssigkristalline Phase ist die lamellare  $L_{\alpha}$ -Phase. Diese wurde am Beispiel des ternären Systems Lecithin/DDAB/D<sub>2</sub>O, in dem sich zwei verschiedene lamellare Bereiche ausbilden [3,30], untersucht.

Mit Hilfe der temperaturabhängigen <sup>2</sup>H-NMR-Spektroskopie und mit Rheologie-Messungen wurde für  $C_{12}E_6/D_2O$  der Phasenübergang von der isotropen zur hexagonalen Phase bei unterschiedlichen Tensidkonzentrationen erforscht. Bei temperaturabhängigen <sup>2</sup>H-NMR-Messungen wurde festgestellt, dass eine hexagonale Phase mit bevorzugt paralleler Orientierung des Direktors zum Magnetfeld (maximale Quadrupolaufspaltung der Spektren) vorliegt. Dies wurde auch mittels winkelabhängiger NMR-Messungen bestätigt. Die Rheologie-Messungen eignen sich ebenfalls für den Nachweis des Phasenübergangs (H<sub>1</sub>-isotrop oder isotrop-H<sub>1</sub>).

Mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung wurden drei Bragg-Peaks in der H<sub>1</sub>-Phase ermittelt, aus denen die Gitterkonstante *a* und der Netzebenenabstand  $d_{10}$  berechnet wurden. Die Gitterkonstante nimmt, wie erwartet, mit steigendem Tensid- und Ölgehalt zu. Zusätzlich wurden für die gequollene H<sub>1</sub>-Phase die Radien der Zylinder (*R*) berechnet, wobei sie mit steigendem Ölgehalt zunehmen. Dies ist ein guter Beweis für das Quellen der Zylinder, die hinreichend groß werden, um sie mit Nanopartikeln dotieren zu können.

Polarisationsmikroskopische Bilder zeigten eine charakteristische Fächer- und Streifentextur für die H<sub>1</sub>-Phase. Bereits Oswald berichtete anhand mikroskopischer Messungen von der Direktorondulation der hexagonalen Zylinder, die zu der Streifentextur führen [18]. Bei Ausrichtung der Zylinder durch ein Scherfeld erscheinen die Streifen senkrecht zur Fließrichtung. Mittels der Polarisationsmikroskopie konnte für die dotierte gequollene H<sub>1</sub>-Phase eine farbige Streifentextur beobachtet werden. Die Farbe dieser Proben ist durch die Plasmonenresonanz der Silberpartikel bedingt.

Zur Bestimmung rheologischer Eigenschaften wurden die Scherviskositäten der H<sub>1</sub>-Phase gemessen und Oszillationsexperimente durchgeführt. Die binären und quaternären Systeme weisen ein scherverdünnendes Fließverhalten auf. Die Scherverdünnung wurde auch für andere hexagonale System, beispielsweise von Montalvo et al. [76], Terry et al. [23], Ramos et al. [22] und Siddig et al. [24] berichtet. Diese Scherverdünnung, d. h. die Abnahme der Viskosität mit zunehmender Scherrate, deutet auf die zunehmende Orientierung der Zylindermizellen in Fließrichtung hin. Des Weiteren konnte sowohl für das binäre als auch für das quaternäre System eine Reversibilität der Scherviskosität festgestellt werden. In einem Scherratenzyklus mit zunächst steigender und anschließend wieder abnehmender Scherrate zeigt sich, dass die Viskositätswerte weitgehend reversibel sind. Die nicht vollständige Reversibilität ergibt sich wahrscheinlich wegen eines Wasserverlustes. Die Scherrate stellt einen Kontrollparameter dar, da die Viskosität nur von der Scherrate und nicht von der rheologischen Vorgeschichte der Probe abhängt. Die Viskoelastizität der hexagonalen Phasen des binären und des quaternären Systems wurde in dynamischen (oszillatorischen) Experimenten untersucht. Die dynamischen Moduli G' und G'' der Proben wurden vor und nach einer konstanten Scherung bestimmt. Im analysierten Frequenzbereich wurde ein überwiegend elastisches Verhalten (G' > G'') festgestellt, wobei die viskoelastischen Moduli nicht von der Frequenz abhängig sind. Nach der Scherung weisen die Werte von G' und G''eine tendenzielle Abnahme auf. Dies kann durch eine Abnahme der Gelstärke infolge einer Verringerung der Zahl von Defekten erklärt werden. Die Scherung ändert also die Struktur der flüssigkristallinen Mischung, so dass das Gel weicher wird.

Die Proben des binären und des quaternären Systems zeigten in scherratenabhängigen Messungen mittels der Rheo-NMR-Spektroskopie eine gute Orientierung der hexagonalen Phasen in Fließrichtung. Die NMR-Spektren sind jedoch nicht empfindlich genug, um die geringen Orientierungs- oder Strukturänderungen, die Ursache für die reversible Scherverdünnung sind, nachzuweisen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die gequollene  $H_1$ -Phase mit Ag-Nanopartikeln dotiert. Der Vergleich der Rheo-NMR-Untersuchungen der gequollenen  $H_1$ -Phase ohne und mit Nanopartikel-Dotierung zeigt in beiden Fällen eine Orientierung der Zylinder senkrecht zum Magnetfeld, d. h. die Dotierung hat keinen Einfluss auf die Orientierung der  $H_1$ -Phase in Fließrichtung. Zudem ist die Orientierung der dotierten  $H_1$ -Phase unter Scherung nicht abhängig von der Konzentration der Nanopartikel.

Das hier als Beispiel für lamellare Phasen untersuchte System Lecithin/DDAB/D<sub>2</sub>O weist zwei unterschiedliche lamellare Phasen, eine verdünnte und eine konzentrierte, auf. Die verdünnte lamellare Phase (Lam1-Gebiet) zeigte mittels Röntgenkleinwinkelstreuung eine Vesikelstruktur der Proben V1, während in der Probe V2 zwei Strukturen (Vesikel und planare Lamellen) nebeneinander vorliegen. Im Gegensatz dazu haben Montalvo und Khan [30] in diesem Gebiet nur eine Vesikelstruktur bestätigt. Die Rheo-Polarisationsmikroskopie hat auch gezeigt, dass die Vesikelstruktur unter kleinerer Scherrate gut erkennbar ist. Die NMR-Spektren der Proben aus dem Lam<sub>1</sub>-Gebiet zeigen, dass bereits vor der Scherung Vesikel (breiter Singulett-Peak) vorliegen. Bei den rheologischen Untersuchungen wurde für die Proben V1 und V2 bei kleinerer und höherer Scherrate ein scherverdünnendes Fließverhalten identifiziert. In der Untersuchung mittels Röntgenkleinwinkelstreuung wurde auch die Probe VL im Zweiphasengebiet vorliegt. bestätigt, dass Bei den Polarisationsmikroskopie-Bildern mit der Linkamzelle zeigen für diese Probe Vesikel nicht die typischen Malteser-Kreuze, da zu viele Luftblasen und möglicherweise kleine Vesikel in der Probe waren. In der Rheo-NMR-Spektroskopie wurde ein Übergang der Probe VL von der planaren lamellaren Phase (Pake-Spektrum) zur Vesikelstruktur (breiter Singulett Peak) beobachtet. Zudem verringert sich die Vesikelgröße mit steigender Scherrate. Außerdem Scherviskositätsmessung bei kleinerer und höherer Scherrate eine zeigte die Scherverdünnung, wie im Lam1-Gebiet. Für die Proben L1 und L2 aus dem Lam2-Gebiet wurde durch Röntgenkleinwinkelstreuung gezeigt, dass zwei lamellare Phasen nebeneinander vorliegen, da der erste Peak eine Schulter besitzt. Ein möglicher Grund dafür ist, dass die Proben nicht gut gemischt wurden. Bei der Rheo-Polarisationsmikroskopie wurden für die Lam2-Phase bei kleinerer Scherrate kleeblattförmige Texturen erzeugt. Bei diesen Kleeblättern handelt es sich höchstwahrscheinlich um Vesikel. Bei den Rheo-NMR-Messungen wurde in den Proben L1 und L2 im Verlauf der Scherung nur eine geringe Änderung der Linienform gefunden. Die Vesikel für die konzentrierten Phasen können durch die NMR-Spektren nicht eindeutig identifiziert werden. Wegen der hohen Tensidkonzentration ist die Quadrupolaufspaltung so groß, dass sie auch für die Vesikelstruktur erhalten bleibt und der für die Vesikel verdünnter Phasen übliche, breite isotrope Peak nicht beobachtet wird. Auch die Lam<sub>2</sub>-Proben zeigen eine Scherverdünnung.

Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse zeigen, dass die hexagonale Phase unter Beibehaltung ihrer Eigenschaften mit Nanopartikeln dotiert werden kann. Lyotropflüssigkrsitalline Phasen können daher für die Entwicklung neuer nanostrukturierter Materialien dienen.

# Anhang

Im folgenden Abschnitt A werden alle verwendeten Chemikalien, die Probenpräparation, die angewendeten Methoden sowie die Synthese und Charakterisierung der Ag-Nanopartikel beschrieben. Anschließend werden in Abschnitt B zusätzliche experimentelle Ergebnisse zu den in Kapitel 3 und 4 exemplarisch vorgestellten Untersuchungen gezeigt.

# A Experimenteller Teil

# A.1 Chemikalien

**Hexaethylenglycolmonododecylether**, der auch als Dodecylhexaglycol bezeichnet wird, wurde von der Firma Nikkol Chem. (Japan) erworben. Abbildung A.1 zeigt die Strukturformel von  $C_{12}E_6$ .



Abbildung A.1: Strukturformel von  $C_{12}E_6$ ,  $CH_3(CH_2)_{11}(OC_2H_4)_6OH$ .

Es handelt sich bei dieser Substanz um ein nichtionisches Tensid, welches bei Raumtemperatur als weißer Feststoff vorliegt. Es ist unverträglich mit starken Oxidationsmitteln. Molekulargewicht 450,65 g/mol, Schmelztemperatur 26 °C. Hexaethylen-glykolmonododecylether wird als Waschmittel, Spülmittel und in Schampoos verwendet [80, 81].

**Deuteriumoxid** (D<sub>2</sub>O, schweres Wasser) wurde von der Firma Deutero GmbH erworben (Reinheit: 99.9 %). Schweres Wasser hat ein Molekulargewicht von 20,03 g/mol.

**Natriumdodecylsulfat** ist auch unter dem Namen Sodiumlaurylsulfat (SLS) oder Sodiumdodecylsulfat (SDS) bekannt. Die Summenformel lautet  $C_{12}H_{25}NaO_4S$ . Es ist ein anionisches Tensid und wurde von der Firma Merck (Reinheit > 99 %) erworben. Abbildung A.2 zeigt die Strukturformel von SDS.



Abbildung A.2: Strukturformel von Natriumdodecylsulfat (SDS).

SDS hat ein Molekulargewicht von 288,38 g/mol und schmilzt nach Angaben des Herstellers (Firma Merck) bei 204 – 207 °C. Es ist leichtentzündlich, gesundheitsschädlich beim Verschlucken, reizt die Augen und Haut. Man muss bei der Verwendung des Tensids Schutzkleidung tragen. Bei der Berührung der Augen muss man diese sofort mit Wasser ausspülen und zum Arzt gehen.

**1-Pentanol** weist die Summenformel  $C_5H_{12}O$  auf und wurde bei Sigma-Aldrich (Reinheit: 99 %) erworben. Es ist ein farbloses Lösungsmittel, das in dieser Arbeit als Cotensid verwendet wurde. 1-Pentanol hat ein Molekulargewicht von 88,15 g/mol und einen Schmelzpunkt von 78 °C; der Siedepunkt liegt nach Angaben des Herstellers (Firma Sigma-Aldrich) bei 138 °C. Es ist leichtentzündlich, gesundheitsschädlich beim Verschlucken, reizt die Augen und die Haut. Man muss beim Arbeiten mit diesem Tensid Schutzkleidung tragen. Bei der Berührung der Augen muss man diese sofort mit Wasser ausspülen, die Person an die frische Luft und zum Arzt bringen.

**Cyclohexan**, Summenformel C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, wurde bei der Firma Merck (Reinheit: 99,5 %) erworben. Das Molekulargewicht beträgt 84,16 g/mol, der Schmelzpunkt liegt bei 6,6 °C und der Siedepunkt bei 81 °C. Cyclohexan ist eine farblose Flüssigkeit und wird als Lösungsmittel verwendet. Zudem ist Cyclohexan wasserunlöslich. Cyclohexan ist gesundheitsschädlich besonders beim Verschlucken, da dadurch die Lunge schwer geschädigt werden kann.

**Toluol**, Summenformel C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>, wurde von der Firma Roth (Reinheit: 99,5 %) erworben. Es ist eine farblose, flüchtige Flüssigkeit und ein aromatisches Lösungsmittel. Das Molekulargewicht beträgt 92,14 g/mol, der Schmelzpunkt liegt bei -95 °C und der Siedepunkt bei 111 °C. Toluol ist wasserunlöslich, leichtentzündlich und gesundheitsschädlich, besonders beim Verschlucken.

Lecithin, 1,2-diacyl-sn-3-phosphatidylcholin, wurde von der Firma Cargill Texturizing Solutions Deutschland GmbH & Co.KG erworben (Handelsname: Epikuron 200; von Muhammed Youssry aus Italien zur Verfügung gestellt). Lecithin ist die Bezeichnung für eine Gruppe chemischer Verbindungen, die so genannten Phosphatidylcholine. Dabei handelt es sich um Phospholipide, die sich aus Glycerin, Cholin, Phosphorsäure und Fettsäuren zusammensetzen. Aus der Abbildung A.3 geht hervor, dass Lecithin eine quartäre Ammoniumgruppe (Cholin) (eine positive Ladung) und die Phosphatgruppe (eine negative Ladung) trägt, weshalb Lecithine auch als Zwitterionen bezeichnet werden.

Abbildung A.3: Strukturformel von Phosphatidylcholinen; R1 und R2: Fettsäureste.

Die mittlere Molmasse des verwendeten Lecithins beträgt 772 g/mol. Lecithine sind amphiphil und erlauben das Vermischen von Wasser und Fetten. Aufgrund dieser Eigenschaft wird Lecithin als Emulgator verwendet. Lecithin ist nicht toxisch, kein gefährliches Produkt und wird daher z. B. bei der Nahrungsmittelherstellung und in der Pharmaindustrie eingesetzt [82].

**Didodecyldimethylammoniumbromid** (DDAB), mit der Summenformel  $C_{26}H_{56}BrN$ , wurde von der Firma Sigma-Aldrich erworben (Reinheit: 98 %). Die Strukturformel ist der Abbildung A.4 zu entnehmen.



Abbildung A.4: Strukturformel von DDAB.

Das Molekulargewicht beträgt 406,53 g/mol und der Schmelzpunkt liegt nach Angaben des Herstellers (Firma Sigma-Aldrich) bei 149 – 151 °C. DDAB ist ein kationisches Tensid. Das Tensid reizt die Augen und die Haut, deshalb ist die Verwendung einer Atemschutzmaske mit Filter erforderlich, damit die Atmungsorgane nicht geschädigt werden.

## A.2 Probenpräparation

#### $C_{12}E_6/D_2O$

Für die Untersuchung der H<sub>1</sub>-Phase wurden fünf verschiedene Probenzusammensetzungen (vgl. Phasendiagramm Abbildung 3.1 sowie Tabelle 3.1 in Kapitel 3) verwendet. Das Tensid und D<sub>2</sub>O wurden nacheinander in eine Metallkapsel eingewogen und für fünf Minuten in einer Schwingmühle gemischt. Die gemischten Proben wurden in Rollrandgläschen eingewogen, die mit Parafilm umwickelt wurden, um Wasserverdunstung zu vermeiden. Im Trockenschrank wurden die Proben für zwei Tage bei 40 °C in einem rotierenden Staudinger-Rad aufbewahrt. Die Proben waren nach dieser Behandlung makroskopisch homogen. Sie

wurden lichtgeschützt bei Raumtemperatur gelagert. Die Proben waren durchsichtig und wiesen eine sehr hohe Viskosität auf.

### SDS/D<sub>2</sub>O/Pentanol/Cyclohexan

Im Folgenden wird die Herstellung der gequollenen hexagonalen Phasen beschrieben, die nach den Angaben von Eiser et al. [5] präpariert wurden. Für die hexagonale Phase wird zuerst eine Stammlösung aus D<sub>2</sub>O und SDS (Natriumdodecylsulfat) angesetzt. Dabei muss das Verhältnis der Massen von D<sub>2</sub>O und SDS 2.78 betragen, da sich das hexagonale Sytem nur in einem kleinen Konzentrationsbereich bildet (vgl. Phasendiagramm Abbildung 3.11 in Kapitel 3). Die eingewogene Menge (in Rollrandgläschen) an SDS wird in D<sub>2</sub>O bei 70 °C (Ölbad) unter Rühren gelöst und die Mischung 20 Minuten bei dieser Temperatur belassen. Dabei wird eine klare farblose Lösung erhalten, welche anschließend auf 50 °C abgekühlt wird. Dann wird tropfenweise Cyclohexan unter Rühren zugegeben. Im Fall der Probe Q3 wurde 0,1304 g Cyclohexan (0,15 mL) eingesetzt. Diese Lösung wird 15 Minuten bei 50 °C gerührt, wobei sich eine farblose Lösung bildet. Anschließend wird bei 50 °C tropfenweise 1-Pentanol zugegeben. Dabei wird eine hochviskose farblose Flüssigkristallphase erhalten. Die Flüssigkristallphase wird zwei Tage bei 50 °C belassen. Danach wird die Probe bei 3000 bis 5000 rpm zentrifugiert, um in der Probe zurückgebliebene Luftblasen zu entfernen. Die Probenzusammensetzungen des quaternären Systems sind Tabelle 3.2 in Kapitel 3 zu entnehmen.

#### SDS/D<sub>2</sub>O/Pentanol/Toluol (ohne und mit Nanopartikel-Zugabe)

Die Herstellungsmethode dieses Systems entspricht der des SDS/D<sub>2</sub>O/Pentanol/Cyclohexan-Systems (s. o.). In diesem System wurde Toluol statt Cyclohexan benutzt, da sich die zugefügten Silberpartikel in Toluol sehr gut suspendieren lassen. Zur Herstellung einer hexagonalen Phase ohne Partikel wird reines Toluol verwendet, während für die Darstellung des dotierten Systems eine Suspension der Partikel in Toluol verwendet wird. Bei diesen Proben kann man makroskopische Unterschiede feststellen. Sind in der Probe keine Ag-Partikel enthalten, ergibt sich eine hochviskose farblose Flüssigkristallphase. Werden hingegen Ag-Partikel hinzugefügt, entsteht eine hochviskose gelbe Flüssigkristallphase. In Tabelle A.1 sind die Probenzusammensetzungen der gequollenen und dotierten hexagonalen Phase aufgeführt (s. Tabelle 3.3 und 3.6 in Kapitel 3, Tensidgehalt der Proben).

Für die beiden verwendeten Ag-Suspensionen wurden 0.3 mg Ag-Partikel (0.02 M Ag) bzw. 1.214 mg Ag-Partikel (0.075 M Ag) in 0.15 mL Toluol gelöst. Die Stoffmenge zur Berechnung der Molarität ist bewogen auf die Molmasse von Ag; die Masse der TOAB-Hülle wurde dabei vernachlässigt.

Tabelle A.1: Probenzusammensetzungen des quaternären Systems SDS/D<sub>2</sub>O/Pentanol/Toluol. Das Mischungsverhältnis von D<sub>2</sub>O/SDS beträgt 2.78.

Probe Nr.	Partikel	$D_2O$	SDS	Pentanol	Toluol+Ag Partikel	Farbe
1= O4	ohne Partikel	1,8517 g	0,6655 g	0,1338 g	0,1037 g	farblos
2= P1	mit Partikeln (0,02 M Ag Partikel)	1,8522 g	0,6654 g	0,1321 g	0,1050 g	gelblich
3= P2	mit Partikeln (0,075 M Ag Partikel)	1,8514 g	0,6651 g	0,1307 g	0,1031 g	farblos

### Das lamellare System Lecithin/DDAB/D<sub>2</sub>O

Das Phasendiagramm dieses ternären Systems ist der Abbildung 4.1 in Kapitel 4 zu entnehmen. Für die Probenpräparation wurden, wie aus Abbildung 4.1 erkennbar, fünf verschiedene Punkte entlang der Geraden ausgewählt. Zwei Proben befinden sich im Lam<sub>1</sub>-Gebiet (V1,V2), eine Probe im Zweiphasen-(VL) und zwei Proben im Lam<sub>2</sub>-Gebiet (L1, L2). Die Substanzen wurden nacheinander, in der Rheinfolge DDAB, Lecithin und D<sub>2</sub>O, in ein Rollrandgläschen eingewogen. Die Zusammensetzung der Proben ist der Tabelle 4.1 in Kapitel 4 zu entnehmen. Nach dem Einwiegen der Substanzen wurden die Rollrandgläschen verschlossen und mit Parafilm umwickelt. Die Proben wurden im Trockenschrank bei 35 °C längere Zeit (einen Monat) lichtgeschützt aufbewahrt. Die Proben waren bei Raumtemperatur makroskopisch homogen. Die Viskosität aller untersuchten Proben nimmt vom Lam<sub>1</sub>- zum Lam<sub>2</sub>-Gebiet zu, da der Wassergehalt von V1 bis L2 abnimmt.

## A.3 Methoden

### A.3.1 Rheologie

Die rheologischen Messungen wurden in der Universität Lund an einem *Physica UDS 200S Rheometer* unter Spannungs-Kontrolle mit Kegel-Platte-Geometrie durchgeführt. Der Kegelwinkel betrug 1° (Bezeichnung der Geometrie MK20/M). Der Wasserverlust wurde mit einer Lösungsmittelfalle unterbunden. Die Temperierung während der Messung erfolgte durch ein Luftstromsystem und einen wassergefüllten Thermostaten ( $\pm 0.1$  °C).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl die Proben des binären Systems ( $C_{12}E_6/D_2O$ ) als auch die des ternären Systems (SDS/D<sub>2</sub>O/Pentanol/Cyclohexan) mittels rheologischer Experimente untersucht. Dabei wurde zum Einen die Fließkurve (Scherviskosität in Abhängigkeit von der Scherrate) untersucht. Zum Anderen wurden die dynamischen Moduli mit Hilfe von oszillatorischen Messungen bestimmt. Für die Oszillationsexperimente wurde zunächst der linear-viskoelastische Bereich ermittelt, um eine geeignete Schubspannung für die Oszillationsexperimente zu erhalten. Dafür wurden die dynamischen Moduli bei konstanter Frequenz (1 Hz) für verschiedene vorgegebene Maximalspannungen  $\tau_{max}$  (binäres System: 1 – 10 Pa, quaternäres System: 1 – 100 Pa) gemessen. Die geignete Schubspannung  $\tau$ , die für die Oszillationsexperimente verwendet wird, kann bestimmt werden, indem man die dynamischen Moduli gegen die vorgegeben Schubspannungen (stress sweep test) aufträgt (Abbildung A.5). Die Schubspannung für das nachfolgende Oszillationsexperiment wurde anhand dieses "Stress sweep"-Testes, für das binäre System auf  $\tau = 2$  Pa und das quaternäre System auf  $\tau = 8$  Pa festgelegt.



Abbildung A.5: Schubspannung im "Stress sweep test" bei konstanter Frequenz (1 Hz) zur Ermittelung des linear-viskoelastischen Gebiets für das binäre System ( $n_w = 30.0$ ) und das quaternäre System (0 wt% Cyclohexan) bei 25 °C.

Für die Aufnahme der Fließkurven wurde die Scherviskosität ( $\eta$ ) der komplexen Flüssigkeiten in Abhängigkeit von der Scherrate und Temperatur gemessen. Für jede Temperatur wurde bei Scherraten von 0.008, 0.1, 0,5 und 1 s<sup>-1</sup> eine Stunde lang gemessen. Die Messungen erfolgten bei 35, 25, und 15 °C sowie ein zweites Mal bei 25 und 35 °C (s. Kapitel 3, Abbildung 3.18 und im Anhang B.3, Abbildung B.4 – 6).

Beim Oszillationsexperiment wurden anschließend an eine Scherung der Proben mit Scherraten von  $0.1 - 10 \text{ s}^{-1}$  in einem bestimmten Frequenzbereich (binäres System: 10 - 90Hz, quaternäres System: 1 - 60 Hz) die dynamischen Moduli ermittelt. Die Messzeit für die Oszillation und die Dauer der konstanten Scherung betrug dabei jeweils 20 min bzw. 1 h.

# A.3.2<sup>2</sup>H-NMR-und Rheo-NMR-Messungen

Die <sup>2</sup>H-NMR-Spektren wurden mit einem *Tecmag Apollo NMR-Spektrometer* aufgenommen. Die Resonanzfrequenz des Deuteriums bei der verwendeten Feldstärke beträgt 46,073 MHz. Die Temperierung während der Messungen erfolgte durch einen Luftstrom, der mit Hilfe eines *HAAKE PHOENIX II P1*-Thermostaten (Kühlmittel: Ethylenglykol-Wasser-Gemisch) gekühlt wurde.

Temperaturabhängige Messungen wurden in einem Goniometerprobenkopf bzw. in einem Rheo-NMR-Probenkopf (entwickelt von Burgemeister et al. [46]) unter Scherung durchgeführt.

Für die Messungen im Goniometerprobenkopf wurde die Probe in ein 1.5 mm dickes (Durchmesser) und 4 cm langes Glassröhrchen eingefüllt und mit Zweikomponentenkleber abgedichtet. Bei den Messungen im Rheo-NMR-Probenkopf wurde ein Schersystem mit einer Kegel-Platte-Geometrie verwendet, wobei die Achse der Scherzelle parallel zum äußeren Magnetfeld  $B_0$  verlief. Eine schematische Darstellung einer Kegel-Platte-Geometrie und des von Burgemeister et al. verwendeten Probenkopfes ist in Abbildung A.10 gezeigt. Eine genauere Beschreibung der Kegel-Platte-Geometrie wurde in Kapitel 2.3.1 gegeben. Ein externer Motor, der sich unterhalb des NMR-Magneten befindet, bewirkt die Scherung der Probe durch Rotation der Platte mit konstanter Frequenz [46].



Abbildung A.6: links: Schema des Rheo-NMR-Probenkopfes. Die Richtung des Schergradienten ist das externe Magnetfeld. Die Platte der Scherzelle wird von einem externen Motor angetrieben (übernommen aus Burgermeister [46]). Rechts: Skizze der Kegel-Platte-Scherzelle.

Die x-Achse steht für die Fließrichtung, die y-Achse für die Richtung des Geschwindigkeitsgradienten und die z-Achse für die neutrale Richtung, wie in Kapitel 2.3.4 erwähnt. Die Spektren bei den Rheo-NMR-Messungen wurden beim binären System mit einem Quadrupol-Echo-Experiment, beim ternären und quarternären System mit einem 1-Puls-Experiment (90°) aufgenommen. Falls bei der NMR-Messung eine geringe Quadrupolaufspaltung erhalten wird, ist eine Quadrupol-Echo-Pulsfolge nicht erforderlich. Es wurden 32 (Quadrupol-Echo) bzw. 16 Scans (1-Puls) verwendet. Die 90°-Impulslänge betrug bei Goniometerprobenkopfmessungen 5 µs und im Falle des Rheo-NMR-Kopfes 35 µs. Die FID-Signale der Messungen wurden als TNT-Datei erhalten und mussten zunächst in eine TXT-Datei konvertiert werden, um die dazugehörigen Spektren mittels Matlab zu plotten. Dies geschieht mit Hilfe des Programms "Convert\_TNT\_to\_TXT" (erstellt von N. Sinyavsky). Das verwendete Matlab-Script findet sich im Anhang B.11. Alternativ können die Spektren auch mit dem Programm NTNMR mittels Fouriertransformation aus dem FID erhalten und als \*.txt exportiert werden, um sie mit Origin weiterverarbeiten zu können.

### A.3.3 Polarisationsmikroskopie

In der vorliegenden Arbeit wurde das Polarisationsmikroskop *Leitz Ortholux II Pol-MK* eingesetzt. Dieses Mikroskop wurde in Verbindung mit dem temperierbaren *Cambridge Shearing System* (CSS 450) der Firma Linkam verwendet. Dieses Schersystem enthält eine Platte-Platte-Geometrie. Das Polarisationsmikroskop mit der Scherapparatur und dem dazugehörigen Computerprogramm *Linksystem* sind folgendermaßen zu bedienen. Für die Nutzung des Schersystems werden zuerst der Motor und das Computerprogramm gestartet. Zunächst muss der Abstand zwischen den beiden Fenstern (hier: 500 µm) eingestellt werden. Dann entfernt man den oberen Teil der Scherzelle und gibt ein paar Tropfen der zu untersuchenden Substanz auf das untere Fenster. Danach wird der obere Teil der Scherzelle wieder aufgesetzt und befestigt. Anschließend stellt man die gewünschte Temperatur ein und wartet. Nach der Erreichung der Temperaturkonstanz kann mit den Messungen begonnen werden. Zunächst wird mittels einer *JVC TK-C1381 COLOR VIDEO CAMERA* ein Bild vor der Scherung und weitere Bilder unter Scherung mit den Objektiven L10 und L25 der Firma *Leitz (Wetzlar, Germany*) aufgenommen. Die Scherrate ist gegeben durch:

$$\dot{\gamma} = \frac{r\,\omega}{d}\,,\tag{A.1}$$

wobei  $\omega$  die Winkelgeschwindigkeit (rad/s), *d* der variable Abstand zwischen den Fenstern (in der Regel 0,5 mm) und *r* der Beobachtungsradius (7,5 mm) ist. Die Scherraten wurde mit Hilfe von Gleichung A.1 berechnet.

Das Linkam-Schersystem wurde nur für das Lecithin/DDAB/D<sub>2</sub>O-System benutzt. Die Texturen von binärem und gequollenem H<sub>1</sub>-System wurden nicht unter Scherung untersucht. Alternativ wurden die H<sub>1</sub>-Proben nach der Scherung im Rheo-NMR-Probenkopf mit einem Spatel auf einen Objekträger aufgetragen. Anschließend wurde ein Deckglass auf die Probe gelegt und auf dem Objektträger mit Klebstoff fixiert, um das Verdampfen der Probe zu verhindern. Mit dieser Methode kann man mit sehr viel geringeren Schichtdicken arbeiten und die Texturen sehr viel besser erkennen.

### A.3.4 Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS)

Typische Messzeiten der laboreigenen Kleinwinkelstreuung für starke Streuer liegen bei wenigen Minuten. Für die hier untersuchten hexagonalen und lamellaren Phasen liegt die Zeit bei 10 Minuten. Man kann das Signal-Rausch-Verhältnis durch noch längere Messzeiten verbessern. In der Universität Lund wurden die Messungen mit einer Kratky-Kamera (OED 50 M aus M Braun, Graz Österreich), die 1024 Kanäle mit einer Breite von 53,6 µm enthält, durchgeführt. CuK<sub> $\alpha$ </sub>-Strahlung mit einer Wellenlänge von 1,54 µm wurde von einem Seifert ID-300 X-Ray Generator, betrieben bei 50 kV und 40 mA, erzeugt. Bei dem in der Universität Paderborn durchgeführten SAXS-Experiment unterscheidet sich der verwendete Generator (Seifert ID-300 X-Ray) dahingehend, dass er bei 30 kV und 10 mA betrieben wurde. Außerdem wurde eine andere Kratky-Kamera (Anton Paar, Österreich) verwendet. Die Kamera befand sich unter Vakuum, damit die Hintergrund-Streuung minimiert wird, wobei zur Abtrennung der K<sub> $\alpha$ </sub>-Strahlung ein 10 µm dicker Nickelfilter und zum Schutz des Detektors vor dem Primärstrahl ein 1,55 mm Wolframfilter benutzt wurde. Die Proben wurden mittels einer Spritze in eine 1 mm Quarzkapillare gefüllt und bei 25 °C zehn Minuten lang gemessen. Die Intensität wurde in Abhängigkeit von der Kanalnummer erhalten. Man kann die Kanalnummer in den Streuvektor ( $\vec{q}$ ) mit Hilfe von Gleichung A.2 umrechnen.

$$q = \frac{2\pi c_w \Delta c}{\lambda l} \tag{A.2}$$

Aus der Kanalnummer  $c_{pb}$  des Primärstrahls und der laufenden Kanalnummer  $c_p$  wird die Differenz  $\Delta c = c_p - c_{pb}$  ermittelt. In Tabelle A.2 sind die Zahlenwerte der Kanalbreite  $c_w$ , des Abstands *l* zwischen Detektor und Probe und der Wellenlänge  $\lambda$  aufgeführt. Die Temperatur
wurde mittels eines Peltier-Elements kontrolliert ( $\pm 0,1$  °C). Die C<sub>12</sub>E<sub>6</sub>/D<sub>2</sub>O- und SDS/Pentanol/Cyclohexan/D<sub>2</sub>O-Systeme wurden in der Universität Lund gemessen, wobei die Parameter der SAXS-Anlage aus der Doktorarbeit von J. Balogh entnommen wurden [83].

Die SAXS-Messungen für Lecithin/DDAB/D<sub>2</sub>O wurden in der Universität Paderborn durchgeführt. Die Parameter der SAXS-Anlage wurden der Doktorarbeit von S. Shafaei entnommen [84]. Hierbei erfolgte die Kalibrierung der SAXS-Messungen mit Cholesterolmyristat (s. Abbildung A.7 und A.8)

Tabelle A.2: Die konstanten Parameter der SAXS-Messungen zur Umrechnung der Kanalnummer in den Streuvektor,  $\vec{q}$  [83, 84].

SAXS-Messung	λ/nm	<i>c</i> <sub>w</sub> ∕μm	<i>l</i> /mm	
Uni. Lund	0,1542	53,16	277	
Uni. Paderborn	0,1542	53,3	230	

## Röntgen-Kleinwinkelstreuung: Kalibrierung



Abbildung A.7: Röntgenkleinwinkelstreuung, Kalibrierung der Kratky-Kamera mit Cholesterolmyristat.



Abbildung A.8: Kalibrierkurve (Ordnung des Peaks in Abhängigkeit von der Kanalnummer).

## A.4 Herstellung und Charakterisierung von Ag-Clustern

Unter Nanoclustern oder Nanokristallen versteht man ultrakleine Kristalle mit Abmessungen zwischen ca. 1 nm und 10 nm. Ein Silbernanopartikel beispielweise mit einem Durchmesser von 9 nm enthält etwa 24.000 Silberatome. Mit einem optischen Mikroskop sind diese Partikel nicht mehr wahrnehmbar, sichtbar werden sie erst im Elektronenmikroskop [85, 86]. Bei den hier verwendeten Metall-Nanoclustern handelt es sich um Silber-Partikel, welche im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert wurden. Die Synthese dieser Silber-Partikel erfolgt nach dem in Abbildung A.9 gezeigten Schema [5]. Die Silber-Nanopartikel sind mit einem organischen Liganden Tetraoctylammoniumbromid (TOAB) umhüllt. TOAB bildet eine stabile hydrophobe Schale um die Metallcluster, so dass für lange Zeit keine Aggregation stattfindet. Eiser et al. haben den Durchmesser des Metallkerns mit Hilfe der Röntgen-Weitwinkelstreuung (WAXS) zu 1.5 bis 3.0 nm und die Dicke der hydrophoben Schale zu 1 bis 2 nm bestimmt.

AgNO<sub>3</sub> + 
$$\begin{array}{c} H_{3}C(H_{2}C)_{6}H_{2}C \\ H_{3}C(H_{2}C)_{6}H_{2}C \end{array} \xrightarrow{N^{+}} \begin{array}{c} CH_{2}(CH_{2})_{6}CH_{3}Br_{-} \\ CH_{2}(CH_{2})_{6}CH_{3} \end{array} \xrightarrow{NaBH_{4}} \begin{array}{c} NaBH_{4} \\ Ag-Cluster \end{array}$$

Abbildung A.9: Schema der Herstellung der Ag-Cluster (übernommen aus [5]).

## Verwendete Chemikalien:

TOAB (Tetraoctylammoniumbromid) und NaBH<sub>4</sub> (Reinheit: 98 %; Reduktionsmittel) wurden von der Firma Aldrich erworben und AgNO<sub>3</sub> (Reinheit: 99,8 %) von der Firma Merck.

## Berechnung des Ansatzes:

- 0,0339 g (0,2 mmol) AgNO<sub>3</sub>
- 0,1093 g (0,2 mmol) TOAB

n mL einer 26 mM NaBH<sub>4</sub>-Lösung in H<sub>2</sub>O (0,0493 g NaBH<sub>4</sub> in 50 mL)

### **Partikelsynthese:**

Zuerst wird eine Natriumborhydrid-Lösung (26 mM) mit destilliertem Wasser hergestellt. Anschließend werden 0,2 mmol Silbernitrat (AgNO<sub>3</sub>) und 0,2 mmol Tetraoctylammoniumbromid (TOAB) in einem Kolben vorgelegt. Es werden 50 mL Toluol zugegeben und der Kolben mit einem Septum verschlossen. Diese Mischung wird unter einem Argonzustrom 30 Minuten gerührt. Eine Lichtzufuhr ist während der Synthese zu vermeiden, da es sich um lichtempfindliche Partikel handelt. Innerhalb einer Stunde werden 7.7 mL NaBH<sub>4</sub>-Lösung (entsprechend 0,2 mmol NaBH<sub>4</sub>) tropfenweise bei Raumtemperatur zugegeben. Die dabei erhaltene Emulsion wird für weitere zwei Stunden gerührt (s. Abbildung A.10). Anschließend wird die Toluolphase, in der die Ag-Partikel enthalten sind, vorsichtig von der wässrigen Phase getrennt. Dazu werden zuerst eine Messpipette und dann bei kleiner werdendem Volumen der Toluolphase eine Spritze verwendet. Aus der entnommenen Toluolphase wird das Toluol am Rotationsverdampfer entfernt, wobei silbrig-schwarze Ag-Partikel erhalten werden. Zur Vermeidung der Oxidationsprozesse an den hergestellten Ag-Partikeln werden diese bis zu den Elektronenmikroskopie-Messungen unter 200 mbar Vakuum bei 40 °C getrocknet. Außerdem wird für die UV-Spektroskopie mit einem Teil der erhaltenen Toluolphase eine Küvette gefüllt, um die Lösung anschließend untersuchen zu können. In Tabelle A.3 sind die Ansätze von jeder Probe aufgeführt.

Tabelle A.3: Ansätze der durchgeführten Silber-Nanoclustersynthesen.

Probe	Nr. Toluol	AgNO <sub>3</sub>	ТОАВ	NaBH <sub>4</sub>		
1	50 mL	0,0344 g	0,1093 g	0,0514 g		
		(0,2 mmol)	(0,2 mmol)	(0,2 mmol; 7,7 mL 26 mM)		
2	50 mL	0,0357 g	0,1104 g	0,0500 g		
		(0,2 mmol)	(0,2 mmol)	(0,24 mmol; 9,2 mL 26 mM)		
3	50 mL	0,0378 g	0,1097 g	0,0495 g		
		(0,2 mmol)	(0,2 mmol)	(0,2 mmol; 7,7 mL 26 mM)		
4	80 mL	0,0342 g	0,1096 g	0,0499 g		
		(0,2 mmol)	(0,2 mmol)	(0,2 mmol; 7,7 mL 26 mM)		
5	100 mL	0,0342 g	0,1099 g	0,0493 g		
		(0,2 mmol)	(0,2 mmol)	(0,2 mmol; 7,7 mL 26 mM)		



$$M^+ + BH_4^- + (Oct)_4 N^+ Br^- \xrightarrow{H_2O/PhMe, 20^{\circ}C}$$

TOAB-beschichtete Nanopartikel

Abbildung A.10: Schematische Darstellung der Ag-Nanopartikel-Synthese.

#### **Charakterisierung der Ag-Partikel**

Für die Untersuchungen der Ag-Partikel wurden fünf verschiedene Proben verwendet (s. Tabelle A.3). Bei den ersten zwei Proben unterscheidet sich die Konzentration des Reduktionsmittels (NaBH<sub>4</sub>) und bei den anderen besteht ein Unterschied in Bezug auf die Lösungsmittelmenge (Toluol). Für die Charakterisierung der Nanopartikel gibt es verschiedene Methoden, z. B. die UV-Spektroskopie, Rasterelektronenmikroskopie (REM), Transmissionselektronmikroskopie (TEM), Lichtstreuung und Rasterkraftmikroskopie (AFM). Die zuletzt genannte Methode gibt Informationen über die Partikelstruktur, wobei die anderen Methoden qualitative Werte der Partikelgröße liefern können. In der vorliegenden Arbeit wurde die Größe und Struktur der Silberpartikel mittels UV-Spektroskopie, REM, TEM, Lichtsreuung und AFM untersucht.

## **UV-Spektroskopie**

UV-Spektroskopie ist ein wertvolles Werkzeug, das die strukturelle Charakterisierung von Silber-Nanopartikeln ermöglicht. Es ist bekannt, dass die optischen Absorptionsspektren von Metall-Nanopartikeln durch Oberflächen-Plasmonen-Resonanz dominiert werden. Dabei tritt eine Verschiebung zu längeren Wellenlängen mit zunehmender Partikelgröße auf [87]. Auch ist allgemein anerkannt, dass die Absorption von Silber-Nanopartikeln vor allem von der Größe und Form der Partikel abhängig ist [88, 89]. In der Literatur wurde erwähnt, dass die Intensität der Absorptionsbande mit steigender Partikelgröße zunimmt und die Bandbreite abnimmt. Damit gibt die Anzahl und Position der Peaks im Absorptionsspektrum Hinweise auf die Partikelgröße [90].

In der vorliegenden Arbeit wurde zuerst ein UV-Spektrum des reinen Lösungsmittels Toluol als Referenzspektrum gemessen und abgespeichert. Das verwendete Lösungsmittel hat eine gewisse Eigenabsorption; die für Toluol gemessene Absorptionsbande erstreckt sich bis ca. 300 nm. Nachfolgend wurde die Absorptionsbande der synthetisierten Ag-Partikel in Toluol gemessen. Alle folgenden Spektren werden von der verwendeten Messsoftware automatisch um das abgespeicherte Referenzspektrum korrigiert. In der Literatur wird berichtet, dass sich die Plasmonen-Absorptionsbanden für Ag-Partikel zwischen 290 – 420 nm [91] befinden können. In dieser Arbeit wurden mittels UV-Spektroskopie die Proben 1 und 2 (s. Tabelle A.3) gemessen, indem diese einen Tag nach der Synthese in eine Küvette gefüllt wurden. Außerdem wurden die Proben 3, 4 und 5 in Abhängigkeit von der Zeit untersucht. Die UV-Vis-Spektren für alle Nanopartikel-Präparate kann man den Abbildungen A.11, A.12, A.13 und A.14 entnehmen. Alle Proben zeigten eine UV-Absorptionsbande bei 420 – 430 nm. In der Abbildung A.11 sieht man die Ag-Absorptionsbanden der Probe 1 (0.2 mmol NaBH<sub>4</sub>) und Probe 2 (0.24 mmol NaBH<sub>4</sub>), wobei die maximale Intensität der Absorptionsbande für die Probe 2 im Vergleich zur maximalen Intensität der Probe 1 von 2,8 auf einen Wert von 2,3 abnimmt und die Bandenbreite von 83 nm auf 101 nm zunimmt. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass sich die Partikelgröße verkleinert hat. Laut Literatur erfährt das Maximum der Absorptionsbande mit kleiner werdender Partikelgröße eine Rotverschiebung. Bei den untersuchten Proben 1 und 2 findet man eine Verschiebung des Intensitätsmaximums von 420 nm für die Probe 1 bis 424 nm für die Probe 2.



Abbildung A.11: UV-Spektren von Ag-Clustern für die Probe 1 (schwarz) und 2 (rot). Absorptionsbanden in Abhängigkeit von der NaBH<sub>4</sub>-Konzentration (einen Tag nach der Synthese).

Zusätzlich wurde auch der Einfluss der unterschiedlichen Toluolmenge von 80 und 100 mL auf die Ag-Nanopartikel untersucht. In den Abbildungen A.12, A.13 und A.14 ist deutlich zu sehen, dass sich in den ersten drei Stunden verstärkt Ag-Partikel in der Lösung bilden. Das Rauschen verstärkt sich, weil die Lichtdurchdringung der Probe gering ist. Außerdem zeigt dieser Versuch eine Sedimentation der Ag-Nanopartikel. Es ist zu beobachten, dass die Sedimentation für die Probe 5, die im Vergleich zu den Proben 3 und 4 (s. Abbildung A.12, A.13 gering Lösungsmittel enthält), bereits nach 16 h beinahe vollständig abgeschlossen ist (s. Abbildung A.14). Bei 50 mL Toluol ist die Sedimentation bis zu 36 h zu beobachten. Danach wurde die Messung beendet.



Abbildung A.12: UV-Absorptionsspektren der Ag-Nanocluster (Probe 3): a) Absorptionsbanden in Abhängigkeit von der Zeit bei 50 mL Toluol; b) vergrößerte Darstellung der Sedimentation der Ag-Partikel nach 15 h.



Abbildung A.13: UV-Absorptionsspektren der Ag-Nanocluster (Probe 4): Absorptionsbanden in Abhängigkeit von der Zeit bei 80 mL Toluol.



Abbildung A.14: UV-Absorptionsspektren der Ag-Nanocluster (Probe 5): a) Absorptionsbanden in Abhängigkeit von der Zeit bei 100 mL Toluol; b) vergrößerte Darstellung der Sedimentation der Ag-Partikel nach 16 h.

#### Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM) kann Information über die Struktur und Größe der Ag-Nanopartikel gewonnen werden. In der vorliegenden Arbeit wurden die erhaltenen Ag-Partikel (Probe 1 und 2) direkt nach der Synthese tropfenweise mit der Pasteurpipette auf den Karbonfilm gegeben. Der Durchmesser der Silberpartikel für diese Proben wurde zu < 100 nm bestimmt (s. Abbildung A.15). Wahrscheinlich handelt es sich nicht um einzelne Partikel, sondern größere Konglomerate. Ein Grund hierfür könnte die nicht ausreichend lang gewählte Trockenzeit der Ag-Partikel und deren "Zusammenkleben" sein. Für diese Untersuchungen betrug die Trockenzeit zwei Tage. Die Abbildung A.16 zeigt die REM-Aufnahmen von Ag-Nanoclustern in Abhängigkeit von der Lösungsmittelmenge. Hierbei wird deutlich, dass die Größe der Ag-Partikel für die Probe 3, 4 und 5 im

Größenbereich von ca. 100 nm liegt. Da die REM-Messungen mit dem Elektronenstrahl im Hochvakuum stattfinden, müssen die Proben absolut frei von Lösungsmittel sein.



Abbildung A.15: REM-Aufnahmen der Ag-Nanocluster für die Proben 1 (links) und 2 (rechts) auf amorphem Kohlenstoff-Film in Abhängigkeit von der Konzentration von NaBH<sub>4</sub>.



Abbildung A.16: REM-Aufnahmen der Ag-Nanocluster auf amorphem Kohlenstoff-Film in Abhängigkeit von der Toluolkonzentration; a) Probe 3 (50 mL Toluol); b) Probe 4 (80 mL Toluol) und c) Probe 5 (100 mL Toluol).

## Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Eine weitere Methode zur Untersuchung von Nanopartikeln ist die Transmissionelektronenmikroskopie (TEM). Insbesondere ist es mit dieser Methode möglich, die Größenverteilung der Partikel zu ermitteln, wenn eine ausreichende Anzahl von Partikeln vermessen werden kann. TEM-Aufnahmen werden mit getrockneten Proben durchgeführt [92]. Bei kleineren Clustern müssen Stoffe mit einer leitenden Schicht (z. B. Kohlenstoff) bedampft werden. In der vorliegenden Arbeit wurde die getrocknete Probe 1 mit einem Spatel auf einen amorphen Kohlenstoff-Film gegeben. Aus den TEM-Beobachtungen konnte die Größe der Ag-Nanopartikel zu ca. 5 nm bestimmt werden (s. Abbildung A.17).



Abbildung A.17 TEM-Aufnahmen der Ag-Nanopartikeln für die Probe 1 auf Kohlenstoff-Film.

## Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Struktur der Ag-Partikel wurde mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) untersucht. AFM ist eine wichtige Methode zur Charakterisierung von Oberflächen. Die Probe 1 wurde nach der Synthese auf einem Objekträger unter 200 °C Vakuum bei 40 °C zuerst über Nacht, danach eine Woche lang im Dunkelraum stehen gelassen. Eine AFM-Aufnahme dieser Probe ist in Abbildung A.18 gezeigt. Die Struktur der Ag-Partikel ist in diesem Bild nicht klar erkennbar, da die Partikel offenbar aggregiert sind. Die AFM-Untersuchung der Ag-Nanopartikel wurde bereits von Sarkar et al. [93] durchgeführt. Sie fanden heraus, dass die Ag-Partikel bei Raumtemperatur eine sphärische Struktur bilden.



Abbildung A.18: AFM-Aufnahme von Ag-Nanopartikeln für die Probe 1.

## Schlussfolgerung

Aus den Untersuchungen mit UV-Spektroskopie, REM, TEM und AFM können Informationen über die Partikelgröße und Struktur gewonnen werden. In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass sich die Größe der Ag-Partikel mit zunehmender Konzentration von NaBH<sub>4</sub> vermutlich etwas verkleinert (s. Abbildung A.11). Außerdem wurde die Sedimentation der Ag-Partikel unabhängig von der Lösungsmittelmenge festgestellt, die bei verschiedenen Toluolmengen nach einer gewissen Zeit abgeschlossen war, so dass die Intensität der Absorptionsbande der Ag-Partikel mit steigender Lösungsmittelmenge keine Änderung mehr zeigte.

Die Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Analyse der Ag-Partikel wurden aus den Messungen mit unterschiedlicher Vergrößerung gewonnen. Aus der Auswertung dieser REM-Aufnahmen wurden die Partikelgrößen um 100 nm festgestellt, während die TEM-Charakterisierung der Probe 1 die Partikel in der Größenordnung von ca. 5 nm zeigten. Die Analyse der elektronenstrahlmikroskopischen Aufnahmen lässt darauf schließen, dass die Ag-Partikel nicht ausreichend lange getrocknet wurden und die Probenschichten nicht dünn genug waren. Zusätzlich zu den REM- und TEM-Messungen wurden die Ag-Partikel der Probe 3 auf ihre Größe mittels der dynamischen Lichtstreuung von der Arbeitsgruppe Prof. Huber untersucht. Dabei wurde ein Größenbereich der Partikel von 200 – 300 nm bestimmt.

Die Untersuchung der Ag-Struktur mittels AFM zeigte, dass die Präparate hauptsächlich aus Aggregaten bestehen. Die einzelnen Nanopartikel sind nicht erkennbar.

Schlussfolgernd wurden für die beobachtete Partikelgröße, mittels verschiedener Messmethoden, unterschiedliche Werte ermittelt. Die Größe der Ag-Nanopartikel wurde zu ca. 5 nm anhand TEM bestimmt. Aufgrund der Aggregation der Ag-Partikel kann ihre Größe mit REM und Lichtstreuung nicht richtig analysiert werden. Für die Dotierung wurde die Charge von Partikeln verwendet, für die mit TEM ein Durchmesser von 5 nm gefunden wurde.

# **B** Messergebnisse:

## B.1 C<sub>12</sub>E<sub>6</sub>/D<sub>2</sub>O: Phasenübergangtemperaturen aus NMR-Messungen

Tabelle B.1: Zusammensetzung und Phasenumwandlungstemperaturen der untersuchten Proben des Systems  $C_{12}E_6/D_2O$ . Zum Vergleich sind für ein gegebenes Molverhältnis die Massenanteile an Tensid sowohl für das System mit normalem Wasser wie für das System mit schwerem Wasser angegeben.

	B1	B2	<b>B3</b>	<b>B4</b>	B5
Molverhältnis $D_2O/C_{12}E_6(n_w)$	35	33.5	30	22.5	18.3
Tensidgehalt (Gew%) für H <sub>2</sub> O	39.10	40.20	42.79	50.01	55.17
Tensidgehalt (Gew%) für D <sub>2</sub> O	39.13	40.24	42.80	50.00	55.20
T Bereich von H <sub>1</sub> -Iso Übergang $(H_2O)^a$	33 °C	34 °C	35 °C	33 °C	30 °C
T Bereich von H <sub>1</sub> -Iso Übergang $(D_2O)^b$	35-36 °C	37 °C	38 °C	37 °C	34-36 °C

<sup>a</sup> Übernommen von Abbildung 3.1 in Ref. [74]

<sup>b 2</sup>H-NMR-Messung

# B.2 C<sub>12</sub>E<sub>6</sub>/D<sub>2</sub>O: Temperaturabhängigkeit der <sup>2</sup>H-NMR-Spektren



Abbildung B.1: Spektren der Proben B1 und B2 ( $n_w = 35.0, 33.5$ ) in Abhängigkeit von der Temperatur (gemessen mit dem Goniometerprobenkopf).



Abbildung B.2: Spektren der Proben B3 und B4 ( $n_w = 30.0, 22.5$ ) in Abhängigkeit von der Temperatur.



Abbildung B.3: Spektren der Probe B5 ( $n_w$  = 18.3) in Abhängigkeit von der Temperatur.

# B.3 Fließkurven der Proben B2, B3 und B4



Abbildung B.4: a) Scherviskosität in Abhängigkeit von der Scherrate und Temperatur für die Probe B2 ( $n_w = 33.5$ ), b) Zeitabhängigkeit der Viskosität bei verschiedenen Scherraten:  $0.008 \text{ s}^{-1}$ ,  $0.1 \text{ s}^{-1}$ ,  $0.5 \text{ s}^{-1}$ ,  $1 \text{ s}^{-1}$ ,  $5 \text{ s}^{-1}$ .



Abbildung B.5: a) Scherviskosität in Abhängigkeit von der Scherrate und Temperatur für die Probe B3 ( $n_w = 30.0$ ), b) Zeitabhängigkeit der Viskosität bei verschiedenen Scherraten:  $0.008 \text{ s}^{-1}$ ,  $0.1 \text{ s}^{-1}$ ,  $0.5 \text{ s}^{-1}$ ,  $1 \text{ s}^{-1}$ ,  $5 \text{ s}^{-1}$ .

a)

b)



Abbildung B.6: a) Scherviskosität in Abhängigkeit von der Scherrate und Temperatur für die Probe B4 ( $n_w = 22.5$ ), b) Zeitabhängigkeit der Viskosität bei verschiedenen Scherraten:  $0.008 \text{ s}^{-1}$ ,  $0.1 \text{ s}^{-1}$ ,  $0.5 \text{ s}^{-1}$ ,  $1 \text{ s}^{-1}$ ,  $5 \text{ s}^{-1}$ .



B.4 Viskoelastische Eigenschaften der Proben B2, B3 und B4

Abbildung B.7: Die Frequenzabhängigkeit von Speicher (G')- und Verlustmodul (G") der Proben mit  $n_w = 33.5$  (B2), 30 (B3) und 22.5 (B4) für die Vorscherraten 0.1 s<sup>-1</sup>, 1 s<sup>-1</sup> und 10 s<sup>-1</sup>.

#### a b 10 10<sup>€</sup> Erhitzer n<sub>w</sub>= 33.5 n\_= 33.5 Abkühlung G' G" -G' 33 °C G" <sup>010</sup>, **6**"/Pa 010<sub>5</sub> 10 G'& G"/Pa 10<sup>2</sup> 10<sup>0</sup> 10<sup>0</sup> <sup>30</sup> T/°C<sup>35</sup> 25 40 *T/°*℃<sup>35</sup> 20 45 25 40 20 30 45 b а 10<sup>6</sup> 10<sup>6</sup> Abkühlung Erhitzen n<sub>w</sub>= 30 n<sub>w</sub>= 30 G' G' G" 10 <sup>10⁴</sup> 10<sup>4</sup> 10<sup>2</sup> 10 G'& G"/Pa 36 36 10<sup>2</sup> 10<sup>°</sup> 10<sup>0</sup> 40 <sup>25</sup> T/°C<sup>30</sup> 20 35 <sup>25</sup> T/°C <sup>30</sup> 20 35 40 b 10<sup>6</sup> 10<sup>6</sup> 22.5 n\_= 22.5 n Erhitzen Abkühlung **10**⁵ G' G" 10<sup>5</sup> G' G" **10**<sup>4</sup> 10 G'&G"/Pa **ed/.10<sup>3</sup>** 10<sup>2</sup> 10<sup>2</sup> 10<sup>3</sup> 10<sup>2</sup> 10<sup>1</sup> 10<sup>1</sup> 10<sup>0</sup> 10<sup>0</sup> 25 40 25 40 20 30 35 45 35 20 30 45 T/℃ T/℃

# B.5 Temperaturabhängigkeit der viskoelastischen Eigenschaften der Proben B2, B3 und B4

Abbildung B.8: Werte der dynamischen Moduli in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstanter maximaler Schubspannung ( $\tau$ = 2 Pa) und Frequenz (20 Hz) für die Probe mit n<sub>w</sub> = 33.5 (B2), 30 (B3) und 22.5 (B4); a) Erhitzen von 20 °C bis 40 °C; b) Abkühlung von 40 °C bis 20 °C.

# B.6 Scherviskosität der Proben Q1 und Q3



Abbildung B.9: Zeitabhängigkeit der Scherviskosität der gequollenen H<sub>1</sub>-Phase in Abhängigkeit von der Scherrate ( $0.008 \text{ s}^{-1} - 1 \text{ s}^{-1}$ ) bei 25 °C; a) Probe Q1: 0 Gew.% Cyclohexan; b) Probe Q3: 5 Gew.% Cyclohexan.

# B.7 Viskoelastische Eigenschaften der Proben Q1 und Q3



Abbildung B.10: Frequenzabhängigkeit der Moduli (bei maximaler Schubspannung  $\tau = 8$  Pa) des quarternären Systems; a) Probe Q1: 0 Gew. % Cyclohexan; b) Probe Q3: 5 Gew. % Cyclohexan.

# **B.8** Rheo-<sup>2</sup>H-NMR-Spektren für einen Scherratenzyklus



Abbildung B.11: Spektren der Probe B2 ( $n_w = 33.5$ ) in Abhängigkeit von der Scherrate, die links neben der Abbildung dargestellt ist. Die Reihenfolge der Messungen ist spaltenweise, jeweils von unten nach oben.



Abbildung B.12: Spektren der Probe B3 ( $n_w = 30.0$ ) in Abhängigkeit von der Scherrate, die links neben der Abbildung dargestellt ist. Die Reihenfolge der Messungen ist spaltenweise, jeweils von unten nach oben.



Abbildung B.13: Spektren der Probe B4 ( $n_w = 22.5$ ) in Abhängigkeit von der Scherrate, die links neben der Abbildung dargestellt ist. Die Reihenfolge der Messungen ist spaltenweise, jeweils von unten nach oben.

# B.9 Einfluss der Temperatur auf die gequollene und partikelgefüllte H<sub>1</sub>-Phase



Abbildung B.14: Spektren der Proben Q4, P1 und P2 (ohne Partikel, 0.02 M Ag-Partikel, 0.075 M Ag-Partikel) in Abhängigkeit von der Scherrate, die links neben der Abbildung dargestellt ist, bei 25 °C. Die Reihenfolge der Messungen ist spaltenweise, jeweils von unten nach oben.



Abbildung B.15: Spektren der Proben Q4, P1 und P2 (ohne Partikel, 0.02 M Ag-Partikel, 0.075 M Ag-Partikel) in Abhängigkeit von der Scherrate, die links neben der Abbildung dargestellt ist, bei 30 °C. Die Reihenfolge der Messungen ist spaltenweise, jeweils von unten nach oben.

# B.10 Linienbreite (Probe V1 und V2) und Aufspaltung (Probe L1 und L2) für das Lecithin/DDAB/D<sub>2</sub>O System (2. Messung)



Abbildung B.16: Linienbreite (halbe Höhe des Singulett-Peaks) in Abhängigkeit von der Scherrate für die Proben V1 und V2 (2. Messung).



Abbildung B.17: Aufspaltungen  $\Delta v_2$  in Abhängigkeit von der Scherrate für die Proben L1 und L2 (2. Messung).

## **B.11 Das verwendete Matlab-Skript**

```
% reading of txt-files (FIDs), correction of a zero line, exponential apodization,
% addition of zero before FT, Fourier transformation, auto phase correction
% plotting, saving of txt-files (spectra)
clear all;
[s dir]=system('dir /B /A:-D');
files=strread(dir,'%s\n');
clear dir;
N=size(files,1); % number of measurements
tempfiles(1)=files(1);
for i=2:N
[fname expnumber extension]=strread(char(files(i)),'%s%d%s','delimiter','_.');
i=1;
[tfname texpnumber textension]=strread(char(tempfiles(j)),'%s%d%s','delimiter','_.');
while expnumber>texpnumber && j<i
j=j+1;
if j==i
tempfiles(i)=files(i);
else
[tfname texpnumbertextension]=strread(char(tempfiles(j)),'%s%d%s','delimiter','_.');
end
end
if j~=i
tfile=tempfiles(j);
tempfiles(j)=files(i);
for k=j+1:size(tempfiles,2)
ttfile=tempfiles(k);
tempfiles(k)=tfile;
tfile=ttfile;
```

```
end
tempfiles(size(tempfiles,2)+1)=tfile;
end
end
clear files;
files=tempfiles;
clear tempfiles tfile ttfile i j k s expnumber extension fname texpnumber textension tfname;
% exponential apodization constant
for i=1:N
[fname expnumber extension]=strread(char(files(i)),'%s%d%s','delimiter','_.');
filename = char(files(i));
fid=fopen(filename);
[T f g]=strread(fgetl(fid),'%s%d%s','delimiter',':');
temperature(i)={num2str(f)};
templabel(i)=g;
fgetl(fid);
[T f]=strread(fgetl(fid),'%s%d','delimiter',':');
fclose(fid);
clear T g;
dt=100*10^(-6); % twell time
M=f(2); % number of points
clear f;
M0=0; % number of zero
err=0.0001;
L=M+M0; P(1:2,1:L)=0;
f = 1/(1000 * dt) * ((1:L)-L/2)/L; % scale for frequency (kHz)
k=0;
FID0 = dlmread(filename,'\t',4,0); % reading of a file
% correction of a zero line
```

FID=FID0(:,1)-sum(FID0(3\*M/4:M,1)/(M-3\*M/4+1))+sqrt(-1)\*(FID0(:,2)-sum(FID0(3\*M/4:M,2)) /(M-3\*M/4+1));

FID1(1:M)=FID(1:M).\*(exp(-k\*(1:M)))'; % exponential apodization

FID2(i,1:M)=FID1(1:M);

S = fft(FID1,L);S=fftshift(S); % Fourier transformation

V0=0;

for j = 1:1:360 % Automatic phase ñorrection

phi=j\*pi/180;

```
R=real(S)*cos(phi)-imag(S)*sin(phi);
```

Rp=sum(R+abs(R)); Rm=-sum(R-abs(R)); V=Rp/Rm;

if V>V0

V0=V; phi0=phi;

else

end;

end;

```
r_spectrum(i,:)=real(S)*cos(phi0)-imag(S)*sin(phi0); % real spectrum
```

i\_spectrum(i,:)=imag(S)\*cos(phi0)+real(S)\*sin(phi0); % imaging spectrum

```
m_spectrum(i,:)=sqrt(S.* conj(S)); % magnitude spectrum
```

```
P(1,1:L)=f(1:L); P(2,1:L)=real(S)*cos(phi0)-imag(S)*sin(phi0); P1=(P)';
```

```
filename = ['spectrum_temp_',num2str(i), '.txt'];
```

```
if system('cd spektrum')~=0
```

system('mkdir spektrum');

end

```
eval('cd spektrum');
```

save(filename,'P1','-ASCII'); % saving spectra

eval('cd ..');

end;

% plot(1:M,real(FID2(1,1:M))); % check of apodization

```
% MM=max(r_spectrum(1,:)); plot(f,r_spectrum(1,:)/MM); % check of 1-th spectrum
```

```
% title('1-th spectrum')
```

```
% xlabel('frequency (kHz)')
```

```
% ylabel('intensity'); grid on;
```

%figure

[X,Y] = meshgrid(((1:N+1)-1)\*10,f);

```
%waterfall(X',Y',(r_spectrum/MM));
```

```
%title('spectra')
```

```
%ylabel('frequency (kHz)')
```

```
%xlabel('time, min'); grid off;
```

```
%f0= 1/(1000*dt)*((250:400)-L/2)/L; % scale for frequency (kHz)
```

```
%P0(:,1:150+1)=r_spectrum(:,250:400);
```

```
%[X,Y] = meshgrid(((1:N+1)-1)*10,f0);
```

```
% intf=zeros(M,1);
```

% for i=1:size(r\_spectrum,1)

```
% fitf=fit(f',(((r_spectrum(i,:)/max(r_spectrum(i,:)))))','spline');
```

```
% % fitf=fit(f',((r_spectrum(i,:)))','spline');
```

```
% intf=intf+integrate(fitf,f,f(1));
```

```
% figure
```

```
% plot(f,intf)
```

% end

```
% intf=intf/3;
```

```
% intf=intf/max(intf);
```

```
% intf=intf/max(intf);
```

```
% xmin=min(find(intf>err));
```

```
% xmax=max(find(intf<1-err));
```

umin=-1; %left endpoint of the intervall

```
umax=1; %right endpoint of the intervall
```

```
xmin=find(abs(f-umin)==min(abs(f-umin)));
```

```
xmax=find(abs(f-umax)==min(abs(f-umax)));
```

```
f0= 1/(1000*dt)*((xmin:xmax)-L/2)/L; % scale for frequency (kHz)
```

```
P0(:,1:xmax-xmin+1)=r_spectrum(:,xmin:xmax);
```

## figure

margin=0.5; %upper and lower margin

m=margin;

temperaturelabel(1)=m;

for i=1:size(P0,1)-1

```
plot(f(xmin:xmax),r_spectrum(i,xmin:xmax)/max(r_spectrum(i,xmin:xmax))+m,'k');
```

```
m=m+1+abs(min(r_spectrum(i+1,xmin:xmax)/max(r_spectrum(i+1,xmin:xmax))));
```

temperaturelabel(i+1)=m;

hold on;

end

```
plot(f(xmin:xmax),r_spectrum(i+1,xmin:xmax)/max(r_spectrum(i+1,xmin:xmax))+m,'k');
```

```
m=m+abs(max(r_spectrum(i+1,xmin:xmax)/max(r_spectrum(i+1,xmin:xmax))));
```

```
%waterfall (X',Y',(P0/MM));
```

title('spectra')

%ylabel(")

```
xlabel('frequency (kHz)'); grid off;
```

```
axis ([f(xmin) f(xmax) 0 m+margin])
```

```
set(gca,'XTick',[f(xmin) f(xmax)])
```

set(gca,'XTickLabel',{num2str(umin),num2str(umax)})

set(gca,'YTick',temperaturelabel)

```
set(gca,'YTickLabel',{[char(temperature) char(templabel)]})
```

# Literaturverzeichnis:

[1] Stegemeyer, H. (Herausgeber); "Lyotrope Flüssigkristalle, Grundlagen, Entwicklung, Anwendung", Steinkopff-Verlag, Darmstadt, **1999**.

[2] Mollet, H. und Grubenmann, A.; "Formulierungstechnik, Emulsionen, Suspensionen, Feste Formen", Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2000**.

[3] Youssry, M., Coppala, L., Nicotera, I. und Moran, C.; "Swollen and Collapsed Lyotropic, Lamellar Rheology", J. Colloid and Interface Sci. 321, 459-467, **2008**.

[4] Gauffre F. und Roux D.; "Studying a New Type of Surfactant Aggregation "Spherulites" as Chemical Microreactors. A First Example: Copper Ion Entrapping and Particle Synthesis", Langmuir 15, 3738-3747, **1999**.

[5] Eiser, E., Bouchuma, F., Thatgar, M.B. und Rothenburg, G.; "*Trapping Metal Nanoclusters in Soap and Water Soft Crystals*", ChemPhysChem 4, 526-528, **2003.** 

[6] Bouchuma, F., Thathagar, M.B., Rothenberg, G., Turkenburg, D. und Eiser, E.; "Self-Assembly of a Hexagonal Phase of Wormlike Micelles Containing Metal Nanoclusters", Langmuir 20, 477-483, **2004**.

[7] Ramos, L.; "Highly swollen Liquid Crystals as New Reactor for the Synthesis of Nanomaterials", Chem. Mater. 17, 1505-1514, 2005.

[8] Paschen, H., Coenen, C., Fleischer, T. und Grünwald, R.; "*Nanotechnologie, Forschung, Entwicklung, Anwendung*", Springer Verlag, Berlin, **2004.** 

[9] Santos, E., Tokumoto, M.S., Surendran, G., Remita, H., Bourgaux, C., Dieudonne, P., Prouzet, E. und Ramos, L.; "*Existence and Stability of New Nanoreactors: Highly Swollen Hexagonal Liquid Crystal*", Langmuir 21, 4362-4369, **2005**.

[10] Müller, S., Fischer, P. und Schmidt, C.; "Solid-like Director Reorientation in Sheared Hexagonal Lyotropic Liquid Crystals as Studied by Nuclear Magnetic Resonance", J. Phys. II France 7, 421-432, **1997**.

[11] Lukaschek, M., Grabowski, D.A. und Schmidt, C.; "Shear-Induced Alignment of a Hexagonal Lyotropic Liquid Crystal as Studied by Rheo-NMR", Langmuir 11, 3590-3594, **1995**.

[12] Hamley, I.M.; "Introduction to Soft Matter", Wiley-VCH Verlag, New York, 2000.

[13] Ramos, L. und Fabre, P.; "Swelling of a Lyotropic Hexagonal Phase by Monitoring the Radius of the Cylinders", Langmuir 13, 682-686, **1997.** 

[14] Schmidt, G., Richtering, W., Lindner, P. und Paschalis, A.; "Shear Orientation of a Hexagonal Lyotropic Triblock Copolymer Phase as Probed by Flow Birefringence and Small-Angle Light and Neutron Scattering", Macromolecules 31, 2293-2298, **1998**.

[15] Richtering, W., Schmidt, G. und Lindner, P.; "Small-Angle Neutron Scattering From a Hexagonal Phase Under Shear", Colloid Polym. Sci. 274, 85-88, **1996**.

[16] Richtering, W., Läuger, J. und Linnemann, R.; "Shear Orientation of a Micellar Hexagonal Liquid Crystalline Phase: A Rheo-Small Angle Light Scattering Study", Langmuir 10, 4374-4379, **1994.** 

[17] Schmidt, G., Müller, S., Lindner, P. und Schmidt, C.; "Shear Orientation of Lyotropic Hexagonal Phases", J. Phys. Chem. B 102, 507-513, **1998**.

[18] Oswald, P., Geminar, J.C., Lejcek, L. und Sallen, L.; "Nonlinear Analysis of Stripe Textures in Hexagonal Lyotropic Mesophases", J. Phys. II France 6, 281-303, **1996**.

[19] Imperor-Clerc, M. und Davidson, P.; "An X-ray Scattering Study of Flow-Aligned Samples of a Lyotropic Liquid-Crystalline Hexagonal Phase", Eur. Phys. J. B 9, 93-104, **1999**.

[20] Imperor-Clerc, M., Hamley, I.W. und Davidson, P.; "Fast and Easy Flow-Alignment Technique of Lyotropic Liquid-Crystalline Hexagonal Phases of Block Copolymers and Surfactants", Macromolecules 34, 3503-3506, **2001**.

[21] Ramos, L., Fabre, P. und Ober, R.; "*Existence, Stability and Structure of a Hexagonal Phase Doped with Nanoparticles*", Eur. Phys. J. B 1, 319-326, **1998**.

[22] Ramos, L. und Molino, F.; "Shear Melting of a Hexagonal Columnar Crystal by Proliferation of Dislocations", Phys. Rev. Lett. 92, (018301) 1-4, 2004.

[23] Terry, A.E., Odell, J.A., Nicol, R.J., Tiddy, G.J.T. und Wilson, J.E.; "Flow Studies of a Surfactant Hexagonal Mesophase", J. Phys. Chem. B 103, 11218-11226, **1999.** 

[24] Siddig, M.A., Radiman, S., Jan, L.S. und Muniandy, S.V.; "*Rheological Behaviours of the Hexagonal and Lamellar Phases of Glucopone Surfactant (APG)*", Colloid Surf. A 276, 15-21, **2006**.

[25] Dimitrova, G.T., Tadros, Th.F. und Luckham, P.F.; "Investigation of the Phase Changes of Nonionic Surfactants Using Microscopy, Differential Scanning Calorimetry and Rheology. 1. Synperonic A7, a C13/C15 Alcohol with 7 mol of Ethylene Oxide", Langmuir 11, 1101-1111, **1995**.

[26] Marrison, F.A., Mays, J.W., Muthukumar, M., Nakatani, A.I. und Han, C.C.; "*Shear-Induced Morphological Structures in Triblock Copolymers*", Macromolecules 26, 5271-5273, **1993**.

[27] Pople, J.A, Hamley, I.W., Terrill, N.J., Fairchloug, J.P.A, Ryan, A.J., Yu, G.E. und Booth, C.; "Shear-Induced Orientational Order in the Hexagonal Phase of Oxyethylene/Oxybutylene Diblock Copolymer Gels", Polymer 39, 4891-96, **1998**.

[28] Schmidt, G., Müller, S., Schmidt, C. und Richtering, W.; "*Rheo-Optical Investigatios of Lyotropic Mesophases of Polymeric Surfactants*", Rheol Acta. 38, 486-494, **1999**.

[29] Montalvo, G., Valiente M. und Khan, A.; "Shear-Induced Topolog Changes in Liquid Crystals of the Soybean Lecithin/DDAB/Water System", Langmuir 23, 10518-10524, 2007.

[30] Montalvo, G. und Khan, A.; "Self-assembly of Mixed Ionic and Zwitterionic Amphiphiles: Associative and Dissociative Interaction between Lamellar Phases", Langmuir 18, 8330-8339, 2002.
[31] Safinya, C., Roux, D., Smith, G., Sinha, S., Dimon, P., Clark, A. und Bellocq, A.; "*Steric Interaction in a Model Multimembrane System: A Synchrotron X-Ray Study*", Phys. Rev. Lett. 57, 2718-2721, **1986**.

[32] Diat, O., Roux, D. und Nallet, F.; "*Effect of Shear on a Lyotropic Lamellar Phase*", J. Phys. II France 3, 1427-1452, **1993**.

[33] Diat, O. und Roux, D.; "Preparation of Monodisperse Multilayer Vesicles of Controlled Size and High Encapsulation Ratio", J. Phys. II France 3, 9-14, **1993**.

[34] Müller, S., Börschig, C., Gronski, W. und Schmidt, C.; "Shear-Induced States of Orientation of the Lamellar Phase of  $C_{12}E_4$ /Water", Langmuir 15, 7558-7564, **1999**.

[35] Lukaschek, M., Müller, S., Hasenhindl, A., Grabowski, D.A. und Schmidt, C.; "*Lamellar Lyomesophases under Shear as Studied by Deuterium Nuclear Magnetic Resonance*", Colloid Polym. Sci. 274, 1-7, **1996**.

[36] Medronho, B., Fujii, S., Richtering, W., Miguel, M.G. und Olsson, U.; "*Reversible Size of Shear-Induced Multi-Lamellar Vesicles*", Colloid Polym. Sci. 284, 317-321, **2005**.

[37] Medronho, B., Shafaei, S., Szopko, R., Miguel, M.G., Olsson, U. und Schmidt. C.; "Shear-Induced Transitions between a Planar Lamellar Phase and Multilamellar Vesicles: Continuous versus Discontinuous Transformation", Langmuir 24, 6480-6486, **2008**.

[38] Pershan, P.S.; "Structure of Liquid Crystals", World-Scientific, Singapore, 1988.

[39] Collings, P.J. und Patel, J.S. (Herausgeber); "Handbook of Liquid Crystal Research", Oxford University Press, New York, **1997**.

[40] Kaeder, U.; "Statische und zeitaufgelöste Fluoreszenzsuntersuchungen an mizellaren, wässrigen Tensid/Gegenion Systemen", Doktorarbeit, Universität Paderborn, **1994**.

[41] Israelachvili, J.N.; "Nonionic Micelles in Physics of Amphiphiles; Micelles, Vesicles and Microemulsions", Elsevier, Amsterdam, **1983.** 

[42] Berger, K.; "Charakterisierung von Strukturumwandlungen der hexagonalen in die lamellare Phase lyotroper Flüssigkristalle", Doktorarbeit, Universität Paderborn, **1995**.

[43] Tanford, C.; "The Hydrophobic Effect", John-Wiley Verlag, New York, 1991.

[44] Lawson, K.D., und Flautt, T.J.; "Magnetically Oriented Lyotropic Liquid Crystalline Phase", J. Am. Chem. Soc. 89, 5489-5491, **1967**.

[45] Bergman, S.; "Gase, Nanosysteme, Flüssigkeiten", 2. Auflage, de Gruyter, Berlin, 2006.

[46] Burgemeister, D.; "*Rheo-NMR-Untersuchungen an lyotropen Systemen*", Doktorarbeit, Universität Freiburg, **2003**.

[47] Tiddy, G.J.T.; "Surfactant-Water Liquid-Crystal Phases", Phys. Rep. 57, 1-46, 1980.

[48] Ramos, L.; "Magnetic Field Induced Instabilities of a Doped Lyotropic Hexagonal Phase", Eur. Phys. J. B 8, 67-72, **1999.** 

[49] Brezesinski, G. und Mögel, H.-J.; "*Grenzflächen und Kolloide*", Spektrum Akademischer Verlag, Grünstadt, **1993.** 

[50] Burducea, G.; "Lyotropic Liquid Crystals I. Specific Structures", Romanian Reports in Physics 56, 66-68, 2004.

[51] Hickl, M. J.; "Anisotrope Hydrogele", Doktorarbeit, Freiburg, 2003.

[52] Lipowsky, R.; "Self-Organization of Membranes", Europhys. Lett. 3, 76–77, 1999.

[53] Lichtenberg, D. und Markello, T.; "Structural Characteristics of Phospholipid Multilamellar Vesicles", J. Pharm. Sci. 73, 122–125, **1984**.

[54] Oliviero, C., Coppola, L., Gianferri, R., Nicotera I., und Olsson, U.; "Dynamic Phase Diagram and Onion Formation in the System  $C_{10}E_3/D_2O$ ", Coll. Surf. A 228, 85-90, **2003**.

[55] Jones, M.N. und Chapman, D.; "Micelles, Monolayers, and Biomembranes", Wiley-VCH Verlag, New York, 1995.

[56] Lehninger, A.L., Nelson, L.N. und Cox, M.M.; "*Prinzipien der Biochemie*", 2. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, Berlin, **1994.** 

[57] Macosko, C.W.; "*Rheology – Principles, Measurements and Applications*", Wiley-VCH Verlag, New York, **1994**.

[58] Goodwin, J.W. und Hughes, R.W.; "*Rheology for Chemists, an Introduction*", Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2000**.

[59] Hanna, M.W.; "Quantum Mechanics in Chemistry", Universität Colorida, 1976.

[60] Atkins. P.W.; "Physikalische Chemie", Wiley-VCH Verlag, 3. Auflage, Weinheim, **2006**.

[61] Keeler, J.; "Understanding NMR Spectroscopy", Wiley Verlag, Cambridge, 2002.

[62] Friebolin, H.; "*Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*", 3. Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **1999**.

[63] Komorowski, R.A. (Herausgeber); "High Resolution NMR Spectroscopy of Synthetic Polymers in Bulk", VCH Publishers, Weinheim, **1986**.

[64] Herzog, W.D., und Messerschmidt, M.; "NMR-Spektroskopie für Anwender", Wiley VCH Verlag, New York, 1995.

[65] Bolef, D.I., und Sundfors, R.K.; "Nuclear Acoustic Resonance", Academic Press, Boston, 1993.

[66] Lewitt, M.H.; "Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance", John Wiley & Sons., Chichester, 2001.

[67] Powles, J.G. und Strange, J.H.; "Zero Time Resolution Nuclear Magnetic Resonance Transients in Solids", Proc. of Phys. Soc. 82, 6, **1963**.

[68] Gedde, U.W.; "Polymer Physics", Chapman & Hall, London, 1995.

[69] Als-Nielsen, J. und McMarrow, D.; "*Elements of Modern X-Ray Physics*", John Wiley & Sons., New York, **2001**.

[70] Glatter, O. und Kratky, O.; "Small Angle X-Ray Scattering", Academic Press, London, **1982**.

[71] Meschede, D.; "Gerthsen Physic", Springer-Lehrbuch, 22. Auflage, Heidelberg, 2006.

[72] Vandoolaeghe, P.; "Interfacial Properties of Lipid Liquid Crystalline Nanoparticles", Doktorarbeit, Lund University, **2008**.

[73] Sushko, M.L., Seddon, J.M. und Templer, R.H.; "*History-Dependent Rheology of a Surfactant Hexagonal Phase*", Phys. Rev. E 65, (031501) 1-10, **2002**.

[74] Mitchell, D.J., Tiddy, G.J.T., Waring, L., Bostock, T. und McDonald, M.P.; "*Phase Behaviour of Polyoxyethylene Surfactants with Water. Mesophase Structures and Partial Miscibility*", J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 79, 975-1000, **1983.** 

[75] Quilliet, C., Ponsinet, V. und Cabuil, V.; "*Magnetically Doped Hexagonal Lyotropic Phases*", J. Phys. Chem. 98, 3566-3569, **1994**.

[76] Montalvo, G., Valiente, M. und Rodenas, E.; "Rheological Properties of the L Phase and the Hexagonal, Lamellar, and Cubic Liquid Crystals of the CTAB/Benzylalcohol/Water System", Langmuir 12, 5202-5208, **1996.** 

[77] Magny, B., Iliopous, I., Zana, R. und Audebert, R.; "Mixed Micelles Formed by Cationic Surfactants and Anionic Hydrophobically Modified Polyelectrolytes", Langmuir 10, 3180-3187, **1994**.

[78] Ramos, L.; "Scaling with Temperature and Concentration of the Nonlinear Rheology of a Soft Hexagonal Phase", Phys. Rev. E 64, (061502)1-7, **2001**.

[79] Mollet, H. und Grubenmann, A.; "Formulierungstechnik, Emulsionen, Suspensionen, Feste Formen", Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2000.

[80] Beyer, H. und Walter, W.; "Lehrbuch der Organischen Chemie", 21. Auflage, S.Hirzel Verlag, Stuttgart, **1998**.

[81] Streitwieser, A., Heathcock, C.H. und Kosower, E.M.; "Organische Chemie", VCH Verlag, Weinheim, 1994.

[82] Angelico, R., Burgemeister, D., Ceglie, A., Olsson, U., Palazzo, G. und Schmidt, C.; "Deuterium NMR Study of Slow Relaxation Dynamics in a Polymer-like Micelles System after Flow Induced Orientation", J. Phys. Chem. B. 107, 10325-10328, **2003**.

[83] Balogh, J.; "Structure and Function of the Cytoskeleton in Cardiac and Skeletal Muscle", Doktorarbeit, Universität Lund, **2004**.

[84] Shafaei, S.; "Composites of Lyotropic Lamellar Systems and Micro-Particles", Doktorarbeit, Universität Paderborn, **2007**.

[85] Schmidt, B.; "Ionenstrahlsynthese von Nanoclustern", Doktorarbeit, Technische Universität Dresden, **1995**.

[86] Kühling, W.; "*Nanosilber-Produkte – der Glanz täuscht*", Umweltjournal, Bund für Umwelt und Naturschutz Deutschland, Berlin, 02-12-**2009.** 

[87] Brause, R., Moeltigen, H. und Kleinermanns, K.; "*Characterization of Laser-Ablated and Chemically Reduced Silver Colloids in Aqueous Solution by UV/VIS Spectroscopy and STM/SEM-Microscopy*", Appl. Phys. B: Lasers and Optics 75, 711-716, **2002**.

[88] Kerker, M.; "*The Optics of Colloidal Silver: Something Old and Something New*", J. of Coll. Interface Sci. 105, 297-314, **1985.** 

[89] Sosa, I.O., Noguez, C. und Barrera, R.G.; "Optical Properties of Metal Nanoparticles with Arbitrary Shapes", J. Phys. Chem. B 107, 6269-6275, **2003**.

[90] Petit, C., Lixon, P. und Pileni, M.P.; "In situ Synthesis of Silver Nanoclusters in AOT Reverse Micelles", J. Phys. Chem. 97, 12974-12983, **1993**.

[91] Lee, M.H, Oh, S.G., Suh, K.D., Kim, D.G., und Sohn, D.; "Preparation of Silver Nanoparticles in a Hexagonal Phase Formed by Nonionic Triton X-100 Surfactant", Colloid Surf. A 210, 49-60, **2002**.

[92] Wautelet, M.; "Nanotechnologie", 2. Auflage, Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München, **2008**.

[93] Sarkar, A., Kapoor, S. und Mukherjee, T.; "*Preparation, Characterization and Surface Modification of Silver Nanoparticles in Formamide*", J. Phys. Chem. B 109, 7698-7704, **2005**.