

Selbstorganisierte Kompositpartikel

Untersuchungen zur Herstellung neuartiger
Partikelmorphologien

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

Eingereicht an der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Paderborn

von

Kristina Briesenick

geb. Kohlgrüber

Geboren am 01.02.1985 in Bergisch Gladbach

Erstgutachter: Prof. Dr. Wolfgang Bremser

Zweitgutachter: Prof. Dr. Hans-Joachim Warnecke

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich auf dem Weg der Promotion begleitet haben. Bei Herrn Prof. Dr. Bremser für seine Unterstützung und die schöne Zeit die ich im Arbeitskreis verbringen durfte. In der Zeit der Promotion habe ich viele nette Menschen kennengelernt, die mich durch Diskussionen und interessante Ideen inspiriert haben. Ich danke dem ganzen Arbeitskreis für die fachliche Unterstützung und die gemeinsame Zeit, die wir außerhalb der Universität verbracht haben.

Bei Dr. Horst Hintze-Brüning von der BASF möchte ich mich für die fachliche Unterstützung und das Interesse an dieser Arbeit bedanken.

Giesela Jünnemann-Held danke ich dafür, dass sie mir das Arbeiten im Labor erleichtert hat und mir immer mit Rat und Tat zur Seite stand.

Ich möchte Anne Büngeler und meiner Schwester Julia für das Korrektur lesen dieser Arbeit danken.

Ein großer Dank geht an meine Eltern, die mir das Studium ermöglicht haben und mich immer unterstützt haben.

Meinem Mann Daniel danke ich für die fachliche Unterstützung und die vielen Diskussionen. Vor allem auch für die persönliche Unterstützung und die schöne gemeinsame Zeit in Paderborn.

Abstract

Das Ziel dieser Arbeit war die Selbstorganisation von neuartigen Kompositpartikeln mit Hilfe elektrostatisch kontrollierter Layer-by-Layer Abscheidung. Zur Herstellung der Kompositpartikel wurden die Flächen von lamellaren Partikeln mit sphärischen Nanopartikeln belegt und folgende Prinzipien untersucht:

- Stabilisierung von delaminierten lamellaren Partikeln in einem wässrigen Polymersystem und im späteren Polymerkomposit
- Variation der Verträglichkeit zu verschiedenen Polymeren durch Abscheidung organischer und anorganischer Nanopartikel
- Organisation von lamellaren und sphärischen Partikeln zu Kolloidstapeln

Für die Organisation der Partikel wurden lamellare und sphärische Partikel ausgewählt, die eine entgegengesetzte elektrostatische Ladung tragen. Die wichtigsten Voraussetzungen der lamellaren Partikel waren ein hohes Oberflächenpotential bei gleichzeitig hohem Aspektverhältnis. Diese Eigenschaften erfüllten positiv geladene Layered Double Hydroxid mit Benzolsulfonsäure-Gegenionen. Durch diese organischen Gegenionen konnte bei der späteren Anwendung in einer polymeren Matrix eine bessere Kompatibilität erzielt werden. Die LDH's wurden in ihrem ursprünglichen Aspektverhältnis und in einer exfolierten bis delaminierten Form zur Herstellung der Kompositpartikel eingesetzt. Als sphärische Partikel wurden wegen der positiven lamellaren Partikel negativ geladene monodisperse Nanopartikel ausgewählt. Als anorganische Variante wurden 10 – 20 nm große Siliziumdioxidpartikel ausgewählt. Als organische Variante wurde auf der Basis von Viala *et al.* eine elektrosterisch stabilisierte Acrylatdispersion mit 1,1-Diphenylethylen synthetisiert. Durch eine basischere Reaktionsführung und den Einsatz von Styrol als Monomer konnte eine Dispersion mit einer geringen und einheitlichen Partikelgröße und einem hohen Zetapotential von -45 mV synthetisiert werden. Um die Organisation der entgegengesetzten geladenen Partikel zu Kompositpartikeln in einer wässrigen Lösung steuern zu können, wurde die elektrostatische Abscheidung durch die Layer-by-Layer Technik auf vorab geladene Oberflächen charakterisiert. Die ausgewählten Partikel wurden unter Variation des pH-Wertes auf einer geladenen Oberfläche abgeschieden. Als geladene Oberflächen dienten Schichten aus den Polyelektrolyten Polyethylenimin, Natrium-Polystyrolsulfonat und Polyallylamin-Hydrochlorid. Um die Adsorption der Partikel beurteilen und optimal steuern zu können, wurde zunächst das Zetapotential und der hydrodynamische Radius der Partikel über einen weiten pH-Bereich bestimmt. Hierbei wurden Bereiche gesucht, in denen ein hohes entgegengesetztes Zetapotential vorlag. Auf der Basis

Abstract

der Erkenntnisse zum Abscheideverhalten der lamellaren und sphärischen Partikel erfolgte im nächsten Schritt deren Organisation zu neuartigen Kompositpartikeln. Um zwei Größenbereiche der Kompositpartikel herzustellen, wurde bei der Abscheidung der Siliziumpartikel das einige hundert Nanometer große LDH $Mg_2Al(OH)_6[BSA]$, 2 H₂O verwendet und bei der Abscheidung der DPE-Dispersion das einige Mikrometer große LDH $Zn_2Al(OH)_6[BSA]$, 2 H₂O. Die Selbstorganisation der Partikel erfolgte durch Vorlage der lamellaren Phase und langsamer Zugabe der sphärischen Phase in wässriger Lösung. Hier wurden die pH-Werte der einzelnen Lösungen aus den vorherigen Ergebnissen so gewählt, dass die Siliziumdioxidpartikel grade nicht agglomerieren und sich das LDH durch Zugabe von Säure nicht anfängt aufzulösen. REM-Aufnahmen zeigten eine vollständige Belegung der LDH Oberfläche durch Siliziumdioxidpartikel. Nach der Belegung der unmodifizierten und der delaminierten LDH's mit Siliziumdioxidpartikeln, wurden die Kompositpartikel in eine Polyurethan-Polymermatrix eingearbeitet. Durch REM-Aufnahmen des Querschnitts konnte gezeigt werden, dass sich die Kompositpartikel gut in der Matrix verteilten und dass sich die elektrostatisch abgeschiedenen Partikel nicht voneinander lösten. Die Stabilisierung delaminerter LDH's in einem wässrigen Medium konnte durch die Belegung mit Siliziumdioxidpartikeln realisiert werden. Bei der Belegung der LDH's mit der DPE-Dispersion zeigte sich, wie schon bei der Abscheidung auf einer geladenen Oberfläche bei einem definierten pH-Wert, eine gleichmäßige Abscheidung der Partikel, diesmal jedoch mit einem regelmäßigen konstanten Abstand zwischen den einzelnen Dispersionsteilchen. Die Kolloide erinnerten an einen Kaktus, bei der die Dispersionsteilchen die Stacheln darstellen. In dem letzten Teil dieser Arbeit wurden gestapelte Kolloide hergestellt. Hierzu wurden zwei verschiedene Routen gewählt. Für beide Routen wurde die elektrostatische Abscheidung zur Organisation der Kolloide verwendet. Die erste Möglichkeit bestand in der elektrostatischen Abscheidung der vororganisierten Partikel und erneuter Zugabe von LDH. In der zweiten Variante wurden Stapel durch eine langsame Zugabe von sehr wenigen sphärischen Partikeln zu LDH direkt gebildet. Neben den entstandenen Kolloiden lagen belegte und unbelegte LDH's nebeneinander vor. Um die Kolloidmorphologie genauer untersuchen zu können, wurden die Partikel in eine Polymer-Matrix eingearbeitet. Die anschließende REM Analyse der FIB-Querschnitte bestätigte die erfolgreiche Stapelung der Kolloide.

1	Einleitung.....	1
1.1	Konzept der Arbeit	2
1.2	Vorteile des hergestellten Partikelsystems	3
2	Grundlagen.....	5
2.1	Layer-by-Layer	5
2.1.1	Polyelektrolyte	7
2.2	Darstellung von DPE-Dispersionen	10
2.3	Layered Double Hydroxides	13
2.4	Siliziumdioxid-Nanopartikel	15
2.5	Partikelstabilisierung	16
2.6	Partikelaggregation, Filmbildung, Diffusion limited, kinetische Wachstumsmodelle	21
3	Verwendete Methoden.....	21
3.1	Rasterkraftmikroskop	25
3.2	Rasterelektronenmikroskop mit Focused Ion Beam	26
3.3	Dynamische Lichtstreuung	28
3.4	Zetapotential	28
3.5	Dynamische Differenzialkalorimetrie	29
3.6	Röntgenbeugung	30
3.7	Quarzkristall-Mikrowaage	31
3.8	UV-VIS Spektrometer	32
4	Vorbereitende Versuche	33
4.1	Einleitung	33
4.2	Herstellung geladener Oberflächen	33
4.3	Synthese von Acrylatdispersionen mit 1,1-Diphenylethylen	37
4.3.1	Erste DPE-Dispersion.....	37
4.3.2	DPE-Dispersion mit VPS	38
4.3.3	DPE-Dispersion mit Methacrylamid.....	40
4.3.4	DPE-Dispersion mit Styrol.....	42
4.4	Charakterisierung und Exfolierung von Layered Double Hydroxides	48
4.5	Zusammenfassung	56
5	Layer-by-Layer Abscheidung	57

Inhalt

5.1 Einleitung	57
5.2 Abscheidung einer DPE-Dispersion	57
5.3 Abscheidung von Siliziumdioxid Partikeln	69
5.4 Abscheidung anderer sphärischer Partikel	72
5.5 Abscheidung von Layered Double Hydroxides	74
5.6 Abscheidung von Schichtsilikat	75
5.7 Abscheidung von Multilagen	76
5.8 Dipcoating im Vergleich zu anderen Applikationsmechanismen	84
5.8.1 Elektrotauchlackierung.....	84
5.8.2 Spraycoating	86
5.9 Zusammenfassung	87
6 Bildung neuartiger Partikelmorphologien mittels elektrostatischer Abscheidung	Fehler! Textmarke nicht definiert.
6.1 Einleitung	89
6.2 Organisierte Kolloide	90
6.2.1 Siliziumdioxid-Partikel organisiert abgeschieden auf LDH.....	91
6.2.2 DPE-Dispersion organisiert abgeschieden auf LDH	96
6.3 Gestapelte Kolloide	100
6.3.1 Elektrostatische Abscheidung von vororganisierten Partikeln	100
6.3.2 Bildung von Kolloiden durch Fällung.....	102
6.4 Zusammenfassung	104
7 Zusammenfassung, Fazit und Ausblick	107
7.1 Zusammenfassung	107
7.2 Fazit und Ausblick	112
8 Literaturliste.....	113
9 Anhang	120

Kapitel 1: Einleitung

Die Eigenschaften eines Materials setzen sich aus den strukturellen Bestandteilen und deren Dynamik zusammen. So können komplexe Materialien Eigenschaften besitzen, die aus den einzelnen Strukturen nicht abzuleiten sind. In der Natur existieren funktionelle Einheiten in der Größenordnung von Atomen bis hin zu ganzen Organismen. Hierarchische Strukturen werden durch ein Minimum an Bestandteilen und ein Maximum an Komplexität realisiert. In der heutigen Zeit werden immer neue Materialeigenschaften für neue Anforderungen benötigt, dies erfordert die ständige Entwicklung neuer Multimaterial-Nanokomposite.^[1]

Ziel der Arbeit ist die Selbstorganisation von neuartigen Kompositpartikeln mit Hilfe elektrostatisch kontrollierter Layer-by-Layer Abscheidung. Das Potential der Verwendung von Kompositpartikel in einer Beschichtung oder einem Polymer liegt in der Verbesserung der mechanischen Belastbarkeit. Werden sphärische Partikel in eine Matrix eingearbeitet, so sind ihre physikalischen Eigenschaften richtungsunabhängig. Anders ist das bei der Einarbeitung lamellarer Partikel. Richten sich die Partikel in der Matrix aus, verstärkt sich das Material deutlich in die Richtung der Orientierung. Die Orientierung der lamellaren Partikel wird durch das Verdunsten des Lösemittels zum Beispiel bei Lacksystemen begünstigt. Die lamellaren Partikel richten sich dabei parallel zum Untergrund aus. Lamellare Partikel werden in Lacksystemen zum Beispiel als Effektpigmente zur Farbgebung oder als Barriere zum Schutz vor Korrosion eingesetzt. Durch ihre laterale Ausdehnung schützen sie auch vor elektrischen und mechanischen Einschlägen, die Belastungen werden dabei zu allen Seiten des Lackfilms geführt, dies ist bei sphärischen Partikeln nicht der Fall, hier wirkt die Belastung punktuell.^[2,3] Als lamellare Partikel eignen sich unter anderem Layered Double Hydroxides (LDH), diese werden zudem als Flammeschutzmittel in Polymeren und als Korrosionsschutz in Primern

Kapitel 1: Einleitung

eingesetzt. Für den Einsatz zum Korrosionsschutz werden bei den LDH's zusätzlich Korrosionsinhibitoren in die Intergallerien eingelagert.^[4,5] Diese Eigenschaften machen die Erforschung und die Modifizierung von Layered Double Hydroxides besonders interessant. Durch die Modifizierung von Partikeln können andere Partikelmorphologien mit unterschiedlichen Eigenschaften hergestellt werden. Bekannte Partikelmorphologien sind Janus Partikel, Raspberry-like Partikel oder Dumbbel-like Partikel. Raspberry-like Partikel werden zur Herstellung superhydrophober Oberflächen, zur Selbstheilung in Beschichtungen oder auch zur Herstellung schaltbarer Oberflächen eingesetzt.^[6] Besonders die Eigenschaften von anorganischen und organischen Hybridmaterialien zeigen verbesserte mechanische Eigenschaften im Vergleich zu den Eigenschaften der Reinmaterialien.^[7] Die Herstellung von Hybridmaterialien oder anderer neuer Partikelmorphologien kann über mehrere Routen erfolgen. Die einfachste Möglichkeit Hybridmaterialien herzustellen ist ein vermischen zweier Komponenten. Bei der Herstellung von faserverstärkten Kunststoffen bilden sich dabei Van-der-Waals und Wasserstoffbrücken aus. Weitere Möglichkeiten zur Herstellung ist das Ausbilden kovalenter Bindungen oder die elektrostatische Abscheidung.

Die in dieser Arbeit hergestellten neuen Partikelmorphologien wurden durch elektrostatische Abscheidung hergestellt. Zur Charakterisierung der verwendeten Reinpertikel wurden diese auf einer geladenen Oberfläche mit der Layer-by-Layer (LbL) Technik abgeschieden. Durch die Herstellung einer geladenen Oberfläche aus Polyelektrolyten kann das Adsorptionsverhalten der ausgewählten Partikel bei unterschiedlichen Bedingungen untersucht werden.

1.1 Konzept der Arbeit

Die Arbeit ist in drei Abschnitte aufgeteilt. Der erste Abschnitt beschäftigt sich mit der Charakterisierung der lamellaren und sphärischen Partikel. Die lamellaren Layered Double Hydroxides wurden delaminiert bis hin zu exfoliert, so dass Partikel mit nur wenigen Lagen erhalten wurden. Als sphärische Nanopartikel wurde eine organische Acrylatdispersion und Siliziumdioxidnanopartikel gewählt. Da kommerziell erhältliche Dispersionen niedermolekulare Stabilisatoren beinhalten, die bei einer elektrostatischen Abscheidung stören, wurde eine Acrylatdispersion in Anwesenheit von 1,1-Diphenylethylen synthetisiert. Diese zeichnet sich durch ihre sehr gute negative Stabilisierung und ihre Monodispersität aus. Die DPE-Dispersion und die Siliziumdioxidpartikel wurden hinsichtlich ihrer elektrostatischen Umgebung charakterisiert. Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Layer-by-Layer

Technik. Dieser elektrostatische Prozess lässt sich über den pH-Wert steuern. Das Adsorptionsverhalten der Partikel wurde untersucht. In dem dritten Teil werden die Erkenntnisse genutzt, um durch Selbstorganisation organisierte Kolloide herzustellen.

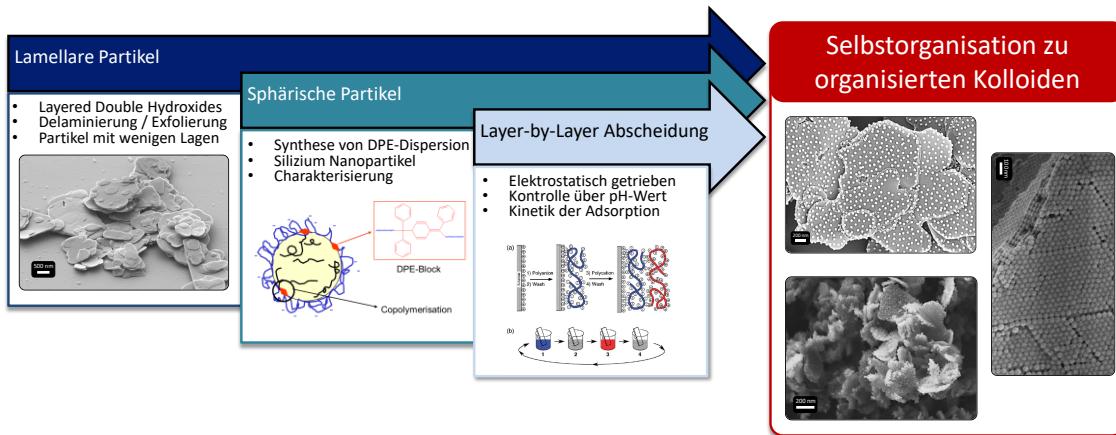


Abbildung 1: Konzept der Arbeit.^[1,8]

Durch die Herstellung von Kolloiden aus delaminierten bis hin zu exfolierten LDH's und sphärischen Partikeln können diese in ein wässriges System überführt werden, ohne dass die delaminierten Partikel zum „restacking“ neigen.

1.2 Vorteile der hergestellten Kompositpartikel

Die in dieser Arbeit hergestellten neuartige Kompositpartikel eignen sich besonders gut für die Einarbeitung in polymeren Beschichtungen. Durch die Kenntnis der Mechanismen während der Abscheidung der verschiedenen stabilisierten Partikeln, lassen sich eine Vielzahl anderer elektrostatisch und elektrosterisch stabilisierter Partikel verwenden. So können neue Partikelmorphologien hergestellt werden, die auf die speziellen Eigenschaften in einer Beschichtung abgestimmt sind. Zudem können diese Partikel auch mit der Layer-by-Layer Technik in dünne Beschichtungen eingebaut werden. Auch hier können durch den Einsatz unterschiedlicher Partikel und Hybridmaterialien zum Beispiel die mechanischen, optischen, elektro-optische, elektrische, magnetische und elektromagnetischen Eigenschaften der Beschichtung variiert werden. Es können Partikel gezielt für Systeme modifiziert werden, die ohne Modifizierung eine geringe Verträglichkeit miteinander besitzen.^[9]

Kapitel 2: Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der Arbeit vorgestellt und die Hintergründe der verwendeten Verfahren und Materialien beschrieben. Dazu gehört die Herstellung dünner Schichten mit der Layer-by-Layer Methode, die im weiteren Verlauf der Arbeit von großer Bedeutung ist. Die verschiedenen Stabilisierungsmechanismen für Partikel in einer Dispersion werden vorgestellt und ihre Bedeutung für die Layer-by-Layer Methode beschrieben.

2.1 Layer-by-Layer

Die Layer-by-Layer (LbL) Technik wurde 1991 erstmals von Gero Decher *et al.* zur Herstellung von nanostrukturierten Filmen angewandt. Die Triebkraft der Layer-by-Layer Selbstorganisation ist die elektrostatische Anziehung zwischen zwei entgegengesetzt geladenen Teilchen. Bei dem Aufbau von Multischichten wird die elektrostatische Anziehung zwischen der Oberfläche und den zu adsorbierenden Molekülen ausgenutzt. Zu Beginn wurden Multischichten durch Adsorption von Amphiphilen aus wässriger Lösung hergestellt.^[10]

Der Vorgänger der LbL Technik zur Herstellung nanostrukturierter Multischichten war die Langmuir-Blodgett (LB) Technik. Bei der LB-Technik liegen amphiphile Moleküle auf der Wasseroberfläche vor. Die Moleküle werden beim Eintauchen bzw. beim Herausziehen eines Substrats aus der Lösung auf der Oberfläche als Monolage abgeschieden. Hier entstehen wie bei der LbL-Technik dünne Schichten, mit hoher

Kapitel 2: Grundlagen

struktureller Ordnung. Die LB-Technik ist in der Auswahl der einsetzbaren Moleküle auf Amphiphile eingeschränkt.^[1,11]

Durch die Verwendung von Polyelektrylyten konnte die Layer-by-Layer Technik erweitert werden. Die Multischichten werden durch abwechselnde Adsorption von anionischen und kationischen Polyelektrylyten aufgebaut.^[12,13] Die Triebkraft der Abscheidung ist hier ebenfalls die elektrostatische Anziehungskraft der gegensätzlich geladenen Materialien. Hierarchische Strukturen können mit dieser Methode hergestellt werden. Durch die Abscheidung in einem wässrigen Medium ist die Methode umweltfreundlich und preiswert. Es werden funktionelle, ultradünne Filme erhalten. Die Herstellung von multikomponenten Nanomaterialien mit dieser Technik ist durch die Vielzahl an verwendbaren Substanzen besonders interessant. Diese können kleine, organische Moleküle, anorganische Komponenten, Kolloide, Makromoleküle und Biomoleküle wie Proteine oder DNA sein. Es steht ein großer Baukasten an Materialien zur Herstellung individueller Multischichten zur Verfügung. Heute ist die Methode in der Material- und Biowissenschaft gut etabliert. Für die Layer-by-Layer Technik können eine Vielzahl an Oberflächen mit unterschiedlicher Geometrie verwendet werden. Ein wesentlicher Vorteil der Layer-by-Layer Technik zeigt sich nach der Abscheidung einiger Lagen, die Eigenschaften der Oberflächen sind unabhängig vom Substrat. So können verschiedene Substrate mit gleicher Oberflächenfunktionalität hergestellt werden.^[1,14]

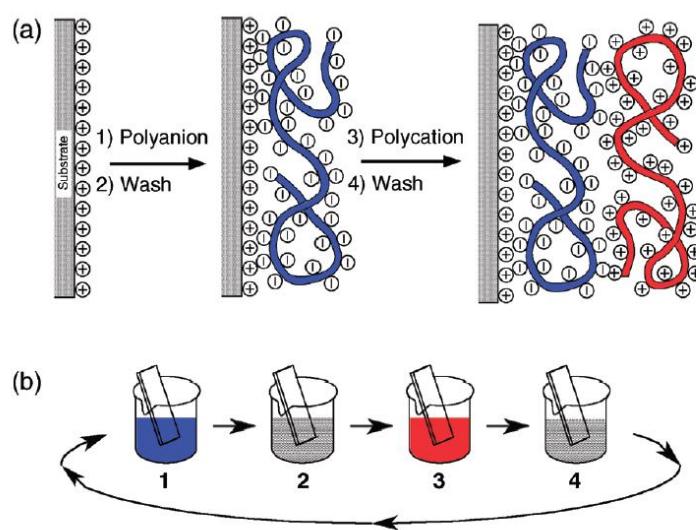


Abbildung 2: Schema der Layer-by-Layer Abscheidung.^[1]

In Abbildung 2 ist das Schema der Layer-by-Layer Abscheidung dargestellt. Das positiv geladene Substrat wird zunächst in die Lösung mit negativ geladenen Polyelektrylyten

getaucht. Im zweiten Schritt erfolgt das Spülen mit Wasser und die Abscheidung von positiv geladenen Polyelektrolyten. Durch Wiederholung dieses Abscheidezyklus kann die resultierende Schichtdicke gezielt gesteuert werden. Neben der elektrostatischen Anziehung treten bei der Abscheidung auch andere Wechselwirkungen auf. Hierbei kann es sich z. B. um Donor Akzeptor Wechselwirkungen, Bildung von Wasserstoffbrücken oder kovalenten Bindungen handeln. Bei dem Aufbau einer Multischicht besitzt jede einzelne Schicht individuelle Strukturen und Eigenschaften. Die Schichtdicke der einzelnen Schichten ist abhängig von der Beschaffenheit des Untergrundes und den Abscheidebedingungen. Bei dem Untergrund können die Art und die Dichte der geladenen Gruppen sowie deren Mobilität variieren. Auch die Rauheit spielt eine Rolle. Die gebildete Struktur einer jeden Schicht, und so auch die Eigenschaften des gesamten Films, sind von mehreren Parametern abhängig. Als wichtigste sind der pH-Wert, die Temperatur und die Konzentration der zu adsorbierenden Spezies zu nennen. Der Parameterbereich ist ebenso wie der Einsatz an Materialien sehr breit. Nach Decher *et al.*^[1] gelten grundsätzlich folgende Aussagen:

- Längere Adsorptionszeiten führen zu reproduzierbareren Ergebnissen
- Das Volumen der Spülösung ist entscheidend, um Kontaminationen der Abscheidelösungen zu vermeiden
- Die Oberflächenbelegung mit funktionellen Gruppen ist ein Hauptparameter für die Reproduzierbarkeit

Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, müssen die Abscheideparameter konstant gehalten werden. Wird eine Multischicht aus einer aufeinanderfolgenden Abscheidung eines Polyanions und eines Polykations hergestellt, ist der Einfluss des gewählten Substrates nach ein paar Lagen unerheblich. Neben dem Dipcoating kann die Layer-by-Layer Technik auch mit Spray- und Spincoating durchgeführt werden. Die Vorteile liegen hier in der geringen Menge an Flüssigkeit, die zur Abscheidung benötigt wird und in der Zeitsparnis, die durch kürzere Diffusionswege zustande kommt. Bei beiden Methoden kommt es zu einer hochstrukturierten Abscheidung. In ihrer Morphologie ist die LbL-Technik nicht nur auf Dünnschichten beschränkt. Es können z. B. mehrschichtige, dreidimensionale Objekte wie Kugelchen, Kapseln und Röhrchen hergestellt werden.^[1]

2.1.1 Polyelektrolyte

Zur Herstellung von Polyelektrolyt Multischichten (PEM) steht eine Vielzahl an Polyelektrolyten zur Verfügung. Die Art der verwendeten Polyelektrolyten beeinflusst die Dicke, die Rauheit und die Art des Schichtwachstums. Die Unterschiede kommen

Kapitel 2: Grundlagen

durch die Wechselwirkungen der Polyelektrolyte untereinander, die Steifigkeit der Polymerketten und der Hydrophobie bzw. Hydrophilie zustande.

Bei der ersten bekannten Polyanion/Polykation-Kombination zur Herstellung von Polyelektrolytmultischichten wurde das schwache Polykation, Polyallylamin-Hydrochlorid (PAH), mit dem starken Polyanion, Natrium-Polystyrolsulfonat (PSS) kombiniert. Diese Polyelektrolytkombination bleibt wegen ihrer Vielseitigkeit und der guten Zugänglichkeit bis heute das am meisten untersuchte System, aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit PAH und PSS als PEM gewählt. Bei der alternierenden Abscheidung des Polyelektrolytpaares dringen die Ketten zwischen benachbarten Schichten 1/3 bis 1/2 in die Nachbarschicht ein. Das Wachstum des Systems ist linear und führt zu moderaten Filmdicken. Trotz der Interdiffusion führt das System PAH/PSS zu hochgeordneten Multischichten mit moderater interner und externer Rauheit. Der Aufbau der Multischicht wird maßgeblich durch den pH-Wert und die Salzkonzentration während der Abscheidung gesteuert. Werden zwei starke Polyelektrolyte verwendet, führt dies meist zu einer höheren Schichtdicke und größerer interner und externer Rauheit. So z.B. bei dem System PSS und PDADMAC (Polydiallyldimethylammoniumchlorid). Während PSS einen eher hydrophoben Backbone besitzt, ist PDADMAC hoch hydrophil und besitzt einen steiferen Backbone als PAH. Die Persistenzlänge von PDADMAC liegt bei 5 Å, während sie für PSS und PAH bei 1 Å liegt.^[1]

Starke Polyelektrolyte sind über den gesamten pH-Bereich dissoziiert, schwache Polyelektrolyte sind hingegen sehr empfindlich gegenüber pH-Wert-Änderungen. Durch die Änderung des pH-Wertes wird die Ladungsdichte am Polyelektrolyt verändert. Schwache Polyanionen sind im basischen Milieu geladen und im sauren Milieu ungeladen. Bei schwachen Polykationen ist es genau anders herum. Aus diesem Grund werden meist keine Systeme mit zwei schwachen Polyelektrolyten verwendet.^[1]

Der Grad der Ionisierung ist bei PSS über den gesamten pH-Bereich hoch. Bei den schwachen Polykationen PEI und PAH sinkt der Ionisierungsgrad mit steigendem pH-Wert. Die beiden Polykationen unterscheiden sich in ihrer Struktur. Das lineare PEI besitzt ausschließlich sekundäre Amine, wohingegen das PAH nur primäre Amine besitzt. Der Ionisierungsgrad der PEI sinkt bei der Erhöhung des pH-Wertes schneller. So liegt der Ionisierungsgrad von PEI bei pH 7 zwischen 30 und 45 %, der von PAH liegt bei etwa 85%.^[15]

Die Kettenmobilität der einzelnen Polyelektrolyte ist wichtig für die Strukturausbildung der Polyelektrolytmultischichten. Die Dichte der Komplexbildung zwischen dem Polyanion und dem Polykation spielt eine wichtige Rolle in der Ausbildung von

Multischichten. Zudem sind die Ladungsdichte der Polyelektrolyte und die Abscheidebedingungen wie pH, Ionenstärke und Temperatur von Bedeutung. Während der Herstellung der Polyelektrolytlösungen wird im Normalfall Salz zugegeben, um die Schichtdicken der Multilayer besser kontrollieren zu können. Durch den Austausch des Salzes oder Ändern der Salzkonzentration kann die Konformation der Polyelektrolyte in Lösung geändert werden. So wird auch die abgeschiedene Schicht in ihrer Konformation verändert. Durch Erhöhung der Salzkonzentration kommt es zum extrinsischen Ladungsausgleich und die Dichte der Komplexbildung wird reduziert. Die Knäuelbildung wird erhöht und es werden rauere und dickere Strukturen gebildet. Der pH-Wert hat einen bedeutenden Einfluss, wenn ein schwacher Polyelektrolyt verwendet wird. Nur in einem bestimmten pH-Bereich liegt das Polyion teilweise oder vollständig dissoziiert vor. Wird die Temperatur einer Polyelektrolytlösung verändert, ändern sich auch die Wechselwirkungen in der Lösung. Bei den meisten Polyelektrolyten sinkt die Eignung von Wasser als Lösemittel durch Erhöhung der Temperatur. Die Polyelektrolytketten knäulen sich. Die charakteristische Debye-Länge des elektrischen Potentials ist in Lösungen mit hoher Salzkonzentration kürzer. Bei der Komplexierung bilden Polyelektrolytsegmente Ionenpaare und geben ihre Gegenionen und auch Wasser ab. Die Abgabe von Gegenionen und Wasser ist die treibende Kraft der Ionenpaarung, es kommt zur intrinsischen Ladungskompensation. Durch die Zugabe von Salz ändert sich die freie Energie der Wechselwirkungen um die Polymerladungen, es kommt zur extrinsischen Ladungskompensation. Dieser Mechanismus ist unter kompetitiver Ionenpaarung bekannt. Wird bei der Abscheidung kein Salz zugesetzt, sind die Wechselwirkungen zwischen den Polyelektrolytladungen sehr hoch und es kommt zur Abscheidung von mehreren Schichten. In Abbildung 3 ist die intrinsische und extrinsische Ladungskompensation von Polyelektrolytschichten abgebildet.

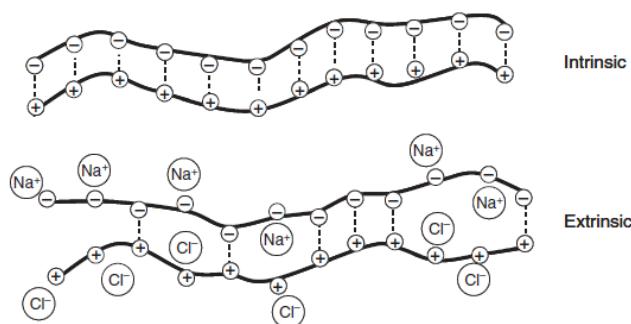


Abbildung 3: Vergleich der intrinsischen und extrinsischen Ladungskompensation in Polyelektrolytmultischichten.^[1]

Die Mehrzahl der Layer-by-Layer Multischichten wird mit hochmolekularen Materialien bei Raumtemperatur in wässriger NaCl-Lösung hergestellt. Verändert werden der Polymertyp, die Salzkonzentration und der pH-Wert.^[1]

2.2 Darstellung von DPE-Dispersionen

Mit dem Monomer 1,1-Diphenylethylen (DPE) ist es Bremser *et al.* gelungen, eine radikalische Polymerisation in einer Heterophase durchzuführen, die annähernd kontrollierbar ist. Das DPE stabilisiert dabei die Radikale und es können Polymere mit hoher struktureller Kontrolle hergestellt werden. Neben der radikalischen Polymerisation kann DPE anionisch und kationisch mit geeigneten Monomeren polymerisiert werden. DPE ist nur fremd polymerisierbar und bildet bei einer radikalischen Polymerisation keine Homopolymere aus. Durch die beiden Phenylgruppen ist das Radikal resonanzstabilisiert und stark sterisch gehindert, dies führt zur Stabilisierung des Radikals. In Abbildung 4 ist die Struktur eines DPE-Monomers abgebildet. Die Stabilisierung des Radikals macht DPE zu einem sehr interessanten Monomer. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation wird verringert und das Molekulargewicht des Polymers kann gesteuert werden.^[16]

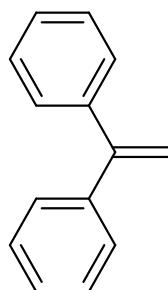


Abbildung 4: Strukturformel von 1,1-Diphenylethylen.

Durch den Einsatz von 1,1-Diphenylethylen bei der radikalischen Polymerisation können Blockcopolymere mit definierter Zusammensetzung hergestellt werden. Die Vorteile liegen hier bei der Herstellung vom Polymeren mit hohem Molekulargewicht. Als Monomere können Acrylate, Methacrylate, Vinylmonomere wie Styrol und viele mehr eingesetzt werden. Bei der Synthese kann mit der Lösungspolymerisation oder der Heterphasenpolymerisation gearbeitet werden. Bei der Synthese mit der Heterphasenpolymerisation wird eine wässrige Polymerdispersion hergestellt. Dies weist einige Vorteile im Vergleich zur Lösungspolymerisation auf. Das Verfahren ist umweltfreundlicher, besitzt eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit, die Reaktionswärme

wird über die wässrige Phase gut abgeführt und die synthetisierte Dispersion besitzt eine niedrige Viskosität. Die Polymerdispersion wird nicht mit niedermolekularen Stabilisatoren stabilisiert, die Stabilisatoren werden kovalent an das Polymer gebunden. Niedermolekulare Stabilisatoren, wie Tenside, gelangen durch Diffusion schneller als die Dispersionspartikel an die geladene Oberfläche und sich anlagern. Dies würde die in dieser Arbeit vorgesehene elektrostatische Abscheidung behindern. Neben der Kontrolle des Molekulargewichts besitzt die Dispersion eine geringe Polydispersität und zeigt verbesserte Materialeigenschaften.^[17]

Die Herstellung der sogenannten DPE-Dispersion über einen zweistufigen Mechanismus wurde von Viala und Bremser *et al.* gezeigt. Die zweistufige Synthese kann nacheinander und räumlich getrennt oder in einer Ein-Topf-Synthese durchgeführt werden. Bei der ersten Stufe der Polymerisation werden hydrophile Monomere, wie Acrylate, Methacrylate und Acrylsäure verwendet. Hierbei handelt es sich um eine Lösungspolymerisation, es werden nur so viele Monomere zugegeben bis sich ein wasserlösliches Polymer mit amphiphilen Charakter gebildet hat. Bei der zweiten Stufe werden hydrophobe Monomere zugefügt und es folgt eine Emulsionspolymerisation. Hierbei fungiert das Polymer der ersten Stufe als Stabilisator und steuert die Bildung von Block-Copolymeren. Das DPE nimmt während der Polymerisation eine vergleichbare Rolle wie ein Kettenüberträger ein. Die Reaktionsgeschwindigkeit und der mittlere Polymerisationsgrad nehmen ab. Bei einem endständigen DPE-Radikal kann kein neues Kettenwachstum gestartet werden. Das DPE ist aus diesem Grund in dem Copolymer entweder als Endgruppe oder innerhalb der Kette als Dimer aufzufinden. Zwei endständige DPE-Radikale kombinieren miteinander und bilden eine Semichinoidstruktur (auch α,p -Dimer genannt). Die in dem Copolymer eingebaute Semichinoidstruktur des DPE's ist in Abbildung 5 zu sehen. Sie ist die aktive Spezies die für die zweite Stufe zur Verfügung steht.^[16–18]

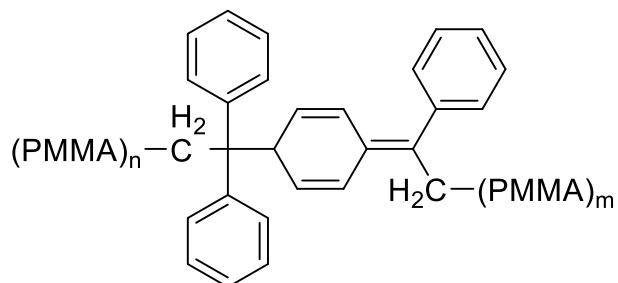


Abbildung 5: Semichinoidstruktur des MMA-DPE-Copolymers.^[18]

Bei der zweiten Synthesestufe wird das Dimer durch den Angriff eines Radikals in eine aktive und eine inaktive Spezies gespalten. Die aktive Spezies reagiert mit den neu

Kapitel 2: Grundlagen

zugegebenen hydrophoben Monomeren, wie z. B. Styrol, weiter zu Blockcopolymeren. Die Spaltung des Dimers durch ein Radikal und die Bildung des Blockcopolymers ist in Abbildung 6 dargestellt.^[8]

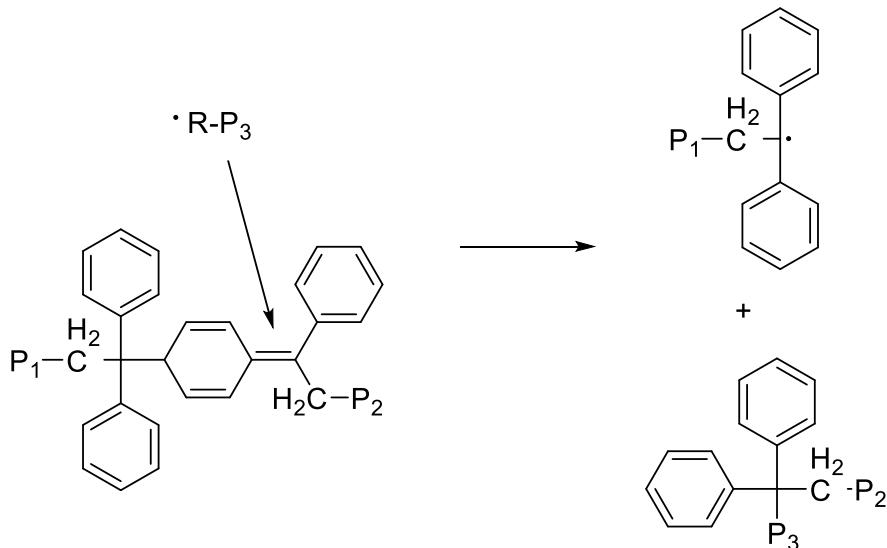


Abbildung 6: Spaltung der Semichinoidstruktur durch Angriff eines Radikals und Ausbildung des Blockcopolymers.^[8]

Durch die Bildung von Blockcopolymeren, werden die bei einer Lösungspolymerisation entstandenen Polymere immer hydrophober. Die Blockcopolymere bilden Mizellen im wässrigen Milieu aus, die über den hydrophilen Anteil des Polymers stabilisiert werden. Es entsteht die sogenannte DPE-Dispersion. Ein Dispersionsteilchen ist schematisch in Abbildung 7 dargestellt.^[8]

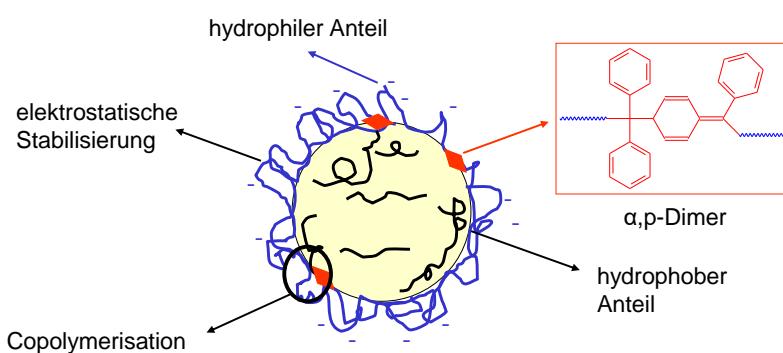


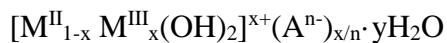
Abbildung 7: Schematische Darstellung eines DPE-Dispersionsteilchens.^[8]

Das DPE-Dispersionsteilchen besitzt einen hydrophoben Kern, die hydrophile Hülle des Teilchens ist elektrostatisch stabilisiert. Es lassen sich in dem Teilchen noch restliche α,p -Dimere finden. Durch die Verwendung von Ammoniumperoxodisulfat als Initiator kommt es neben der Sulfatgruppe als Endgruppe zu Hydroxyl- und Carboxyendgruppen,

die zur Stabilisierung zur Verfügung stehen. Je mehr DPE zu Beginn der Synthese zugesetzt wird, desto kleiner ist das Molekulargewicht der entstehenden Copolymeren.

2.3 Layered Double Hydroxides

Layered Double Hydroxides (LDH's) gehören zu den Tonmineralien und besitzen eine dem Brucit ähnliche Struktur. Bei der Brucit-Struktur $Mg(OH)_2$ ist das Magnesium annähernd oktaedrisch von Hydroxidionen umgeben. Diese oktaedrischen Einheiten bilden durch Kantenverknüpfungen eine unendliche Schicht. Die einzelnen Schichten stapeln sich zu einer dreidimensionalen Struktur. Das besondere an den LDH's ist die positive Ladung der einzelnen Schichten. Werden bei der Brucit-Struktur einige der zweiwertigen Metallionen durch dreiwertige ausgetauscht, entsteht eine positive Ladung der Schichten. Diese positive Ladung wird durch Anionen in den Intergallerien ausgeglichen. Die allgemeine Formel für LDH's lautet:



Bei LDH's, die synthetisch hergestellt werden, kann die Struktur stark variiert werden. A^{n-} ist das Zwischenschicht-Anion, der stöchiometrische Koeffizient (x) kann über einen weiten Bereich variiert werden. Es können viele verschiedene isostrukturelle Materialien hergestellt werden. M^{II} ist ein zweiwertiges Metallion, wofür häufig Kationen wie Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} oder Ni^{2+} verwendet werden. Als dreiwertiges Kation M^{III} werden üblicherweise Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} oder Fe^{3+} verwendet. Die Ionenradien der verwendeten Kationen müssen aufeinander abgestimmt werden. Diese dürfen nicht zu groß und nicht zu klein sein, da sonst keine stabile Schichtstruktur ausgebildet werden kann.^[4] In der Natur kommt das LDH als Hydrotalkit mit der Formel $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot H_2O$ vor. In Abbildung 8 ist die Struktur des Hydrotalkit dargestellt.

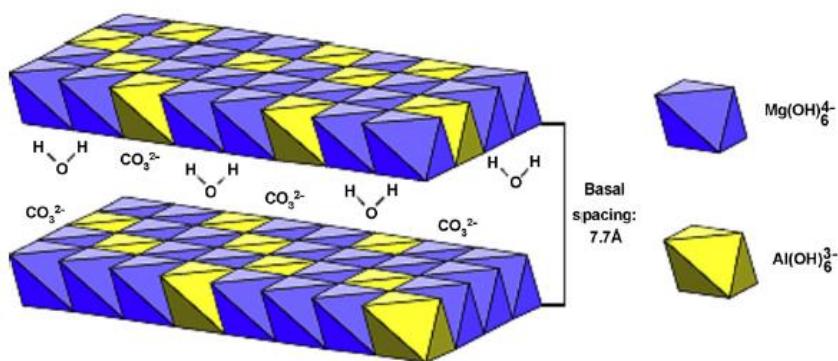


Abbildung 8: Struktur des Hydrotalkit.^[19]

Kapitel 2: Grundlagen

Zum Ladungsausgleich können sich organische und anorganische Anionen in den Intergallerien befinden. Die gewünschten Anionen können während der Synthese oder durch Ionenaustausch in die Intergallerien eingebracht werden. In den Intergallerien befindet sich zusätzlich Kristallwasser und seltener auch andere ungeladene Moleküle. Zwischen den sich in den Schichten befindenden Hydroxylgruppen, den Anionen und den Wassermolekülen, bildet sich ein komplexes Netzwerk aus Wasserstoffbrückenbindungen aus. Ein Merkmal der LDH's ist ihre hohe Anionen-Austauschkapazität, dies macht sie als anorganisches Material einzigartig. Sie finden Anwendung als Katalysatoren, in Nanokompositen und in Drug Delivery Systemen.^[4]

Zur Herstellung der LDH's gibt es verschiedene Synthesetechniken. Am häufigsten wird die Copräzipitations-Methode verwendet. Weniger häufig wird das Ionenaustauschverfahren und das Wiederaufbauverfahren verwendet. Bei der Copräzipitations-Methode handelt es sich um eine Eintopf-Synthese in der eine Vielzahl von Kationen und Intergalerie-Anionen eingesetzt werden können. Die Synthese erfolgt in einer übersättigten Lösung und bei hohem pH-Werten, bei denen die entsprechenden Hydroxide löslich sind. Bei der Synthese kann durch die Zusammensetzung die Kristallinität und die laterale Ausdehnung der einzelnen Plättchen gesteuert werden.^[4]

LDH's finden zunehmend Einsatz in Nanokompositen. Durch den Zusatz geringer Mengen in Polymere lassen sich mechanische Eigenschaften, Gasdurchlässigkeit, elektrische Leitfähigkeit, UV-Stabilität, Entflammbarkeit und vieles mehr verbessern. Neben dem Einsatz in Nanokompositen werden die positiven Eigenschaften als Ionenaustauscher z.B. bei der kontrollierten Freisetzung von Medikamenten oder Biomolekülen verwendet. Der Vorteil gegenüber Schichtsilikaten liegt in ihrer strukturellen Homogenität, die während der Synthese beeinflusst werden kann. Der hohe Gehalt an gebundenem Wasser, die Tatsache das LDH's nicht toxisch sind und die hohe Reaktivität gegenüber organisch anionischen Spezies machen sie sehr interessant für Spezialanwendungen. Sie werden z.B. als Flammenschutzmittel in Polymeren zugesetzt.^[20]

Durch die Morphologie der LDH's eignen diese sich für die elektrostatische Abscheidung mit der Layer-by-Layer Methode. Die delaminierten, positiv geladenen LDH's dienen als Baustein bei der Adsorption. Sasaki *et al.* stellten Multischichten aus LDH und PSS her und entwickelten anorganische Sandwich-Strukturen aus positiv geladenen LDH und negativ geladenen Oxid-Nanoschichten.^[21]

2.4 Siliziumdioxid-Nanopartikel

Bei Nanopartikel oder Nanostrukturen handelt es sich um Teilchen bei denen mindestens eine Dimension unter 100 nm und eine zweite Dimension unter 1 µm liegt. Bei dem Vergleich von Partikeln im Nanometerbereich und im Mikrometerbereich fällt als erstes auf, dass sich die Oberfläche in Bezug auf das Volumen im Nanometerbereich enorm vergrößert hat. Aber auch andere Materialeigenschaften (z.B. thermische, mechanische und optische Eigenschaften) ändern sich im Nanometerbereich. Durch die veränderten Eigenschaften erschließen sich neue Anwendungsbereiche. Nanopartikel und Nanokomposite sind in der Materialwissenschaft bereits gut etabliert und gewinnen immer weiter an Bedeutung. In der Nanoelektronik werden kleinste Partikelstrukturen gedruckt, um Schaltkreise herzustellen.^[22] Auch in der Medizin werden Nanopartikel zum Aufbau künstlicher Knochen verwendet.^[23] Nanopartikel werden Lebensmitteln und kosmetischen Produkten zugesetzt. Auch in der Beschichtungstechnologie kommt eine Vielzahl von Nanokompositen zum Einsatz. Ein Beispiel hierfür ist der Einsatz von Nanosilber zur Herstellung von Beschichtungen mit biozider Wirkung. Ein anderes Beispiel ist Titandioxid, es wird in der Größenordnung von 300 bis 500 nm als Weißpigment verwendet. Nanoskaliges Titandioxid hingegen ist transparent und wird zum Schutz vor UV-Strahlung eingesetzt.^[24,25]

Siliziumdioxid (SiO_2) ist ein harter Festkörper mit sehr hohem Schmelzpunkt und sehr guter chemischer Beständigkeit. SiO_2 kommt in der Natur in seiner kristallinen und amorphen Form sehr häufig vor. Die bekannteste kristalline Form stellt Quarz dar und die bekannteste amorphe Form ist Kieselglas. Es gibt eine Vielzahl von Modifikationen des Siliziumdioxids, dessen Strukturelement immer ein $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder ist. Die Tetraeder bilden durch Eckenverknüpfung ein dreidimensionales Netzwerk aus.^[26]

Großtechnisch wird Kieselsäure durch einen Fällungsprozess aus Wasserglas hergestellt. Kieselsäure wird als Füllstoff z.B. bei der Autoreifenindustrie und der Lebensmittelindustrie eingesetzt. Stabilisiert wird die Kieselsäure in Wasser, da sie zur Polymerisation neigt. Polymerisiert die Kieselsäure, entsteht ein SiO_2 -Netzwerk mit Si-OH Gruppen auf der Außenseite.^[27]

Eine weitere Methode SiO_2 -Partikel herzustellen ist die Sol-Gel-Synthese. Sphärische monodisperse Nano- oder Mikro- SiO_2 -Partikel wurden erstmals von Ernst Stöber 1968 mit dem nach ihm benannten Stöber-Prozess synthetisiert. Hierbei werden Alkylsilikate wie z.B. TEOS in alkoholischer Lösung mit wässrigem Ammoniak hydrolysiert und es werden Silanole gebildet. Diese kondensieren zu Siloxanen weiter. Die Partikel werden durch Ammoniak komplexiert, das Partikelwachstum wird gebremst. Die Größe der Partikel kann durch die Konzentrationen der Edukte gesteuert werden. Zudem spielen der

pH-Wert und die Temperatur eine Rolle bei dem Partikelwachstum. Bei geringen Mengen an Wasser und Ammoniak entstehen kleine Partikel. Die Hydrolyse des Alkylsilikates läuft viel schneller ab als die Kondensation, es bilden sich viele Keime die zu Beginn kaum wachsen. In Abbildung 9 ist ein Siliziumdioxidpartikel schematisch dargestellt. Die mit dem Stöber-Prozess hergestellten Partikel können zwischen einem Durchmesser von 0,2 und 1,2 μm variiert werden.^[28,29]

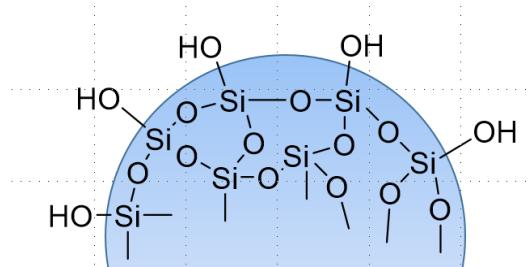


Abbildung 9: Schema eines Siliziumpartikels.

Durch die Hydroxidfunktionen auf der Oberfläche von Siliziumdioxidpartikeln lassen diese sich gut funktionalisieren und finden so ein noch größeres Einsatzgebiet.

2.5 Partikelstabilisierung

Die Betrachtung der Partikelstabilisierung ist maßgeblich bei der Herstellung stabiler Dispersionen. Es wird zwischen der sterischen und der elektrostatischen Stabilisierung unterschieden. Beide Stabilisierungsmechanismen können auch zusammen wirken. Die Stabilität einer Dispersion hängt von den Wechselwirkungen ab, die zwischen zwei Partikeln während eines Zusammenstoßes wirken.

Die sterische Stabilisierung ist in unpolaren Medien von besonderem Interesse, da hier die Ausbildung der elektrischen Doppelschicht versagt. Bei der sterischen oder auch entropischen Stabilisierung werden die Partikel mit Polymerketten umhüllt. Diese sind punktuell am Partikel fixiert und sonst frei beweglich. Nähern sich zwei sterisch stabilisierte Teilchen aneinander an, wird die Beweglichkeit der Polymerketten und somit auch die Entropie herabgesetzt. Es findet keine weitere Annäherung der Partikel statt.^[30]

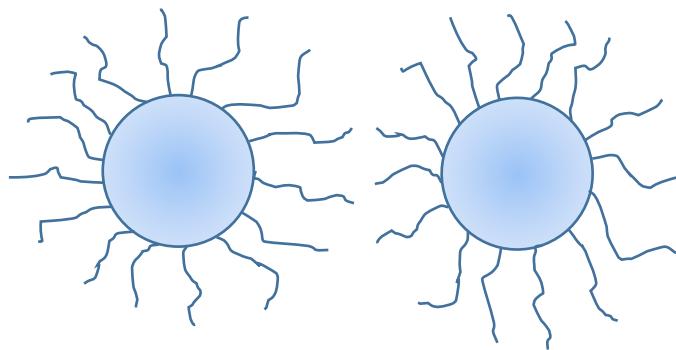


Abbildung 10: Sterische Partikelstabilisierung.

In Abbildung 10 ist die sterische Stabilisierung dargestellt. Befinden sich die sterisch stabilisierten Partikel in einem für die Polymerketten ungeeigneten Lösemittel, legen diese sich dicht um den Partikel und die Stabilisierung versagt. In einem guten Lösemittel ist der Gyrationsradius der Polymerketten maximal.^[30]

Die elektrostatische Stabilisierung wurde von Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek entwickelt und ist heute als die DLVO-Theorie bekannt.^[31] In Abbildung 11 ist die elektrostatische Stabilisierung dargestellt.

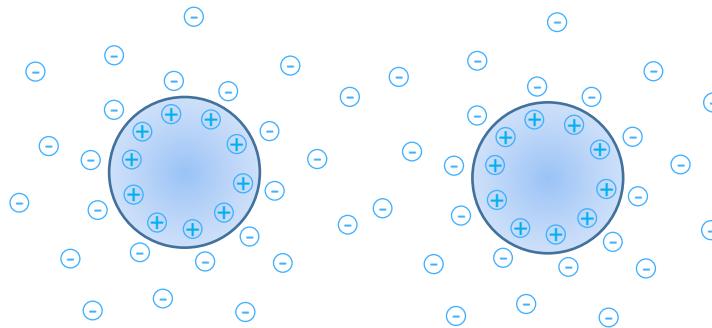


Abbildung 11: Elektrostatische Stabilisierung.

Die Theorie beschreibt, dass sich zwei Partikel abstoßen, wenn die Abstoßungsenergie von den an der Oberfläche befindlichen Ionen stärker ist als die Van-der-Waals Anziehungskräfte. Die attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen konkurrieren miteinander. Die adsorbierten Ionen aus einem Elektrolyten bilden an der Partikelloberfläche die elektrostatische Doppelschicht aus. Die Ladung des Partikels wird durch die Gegenionen kompensiert. Die Gesamtenergie des Systems V_{ges} resultiert aus den repulsiven Wechselwirkungen der elektrostatischen Doppelschicht V_R und den attraktiven Van-der-Waals Kräften V_A , die Gesamtenergie kann mit Gleichung (1) beschrieben werden.

$$V_{ges} = V_A + V_R \quad (1)$$

In Abbildung 12 ist der Energieverlauf in Abhängigkeit des Abstandes zum Partikel dargestellt. In dem Energieverlauf des gesamten Systems bilden sich drei Extremwerte aus. Nähern sich zwei Partikel aneinander an, gelangen diese in das erste Minimum V_{min1} , es kommt zur Bildung von Flocken, die durch Rühren wieder voneinander getrennt werden können. Bei gut stabilisierten Partikeln kann dieses Minimum komplett verschwinden. Die Höhe des Energiemaximums entscheidet über die Stabilität der Dispersion. Dieses Maximum kann durch den pH-Wert und die Konzentration des Elektrolyten beeinflusst werden. Am isoelektrischen Punkt einer Dispersion verschwindet diese Energiebarriere, die Partikelladung ist ausgeglichen. Wird die Abstoßung überwunden, kommt es zur Agglomeration der Partikel.

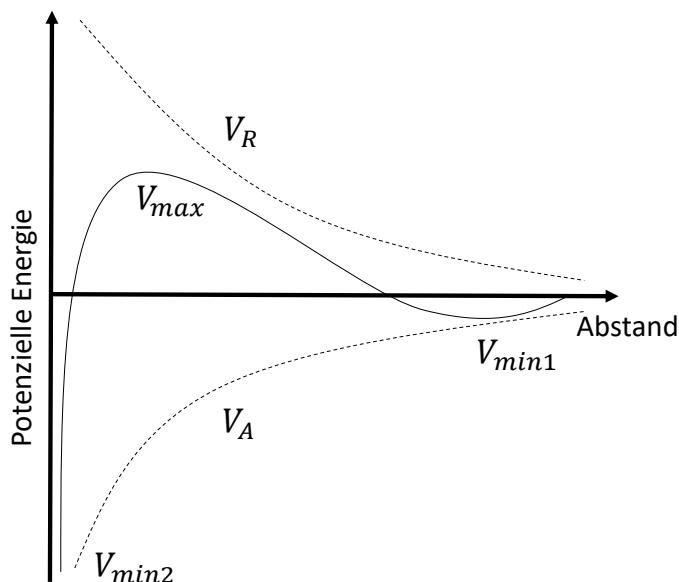


Abbildung 12: Potentielle Energie zwischen zwei kolloidalen Teilchen nach der DLVO-Theorie.

Die Konzentration des Elektrolyten und des zugegebenen Salzes spielen eine große Rolle bei der Stabilisierung der Partikel. In Abbildung 13 ist der Energieverlauf zwischen zwei Partikeln bei verschiedenen Salzkonzentrationen dargestellt. Mit Erhöhung der Salzkonzentration sinken die repulsiven Wechselwirkungen immer weiter und die Partikel kommen sich immer näher. Gelangen die Partikel nah genug aneinander, wirken die Van-der-Waals Kräfte und die Partikel agglomieren.^[32]

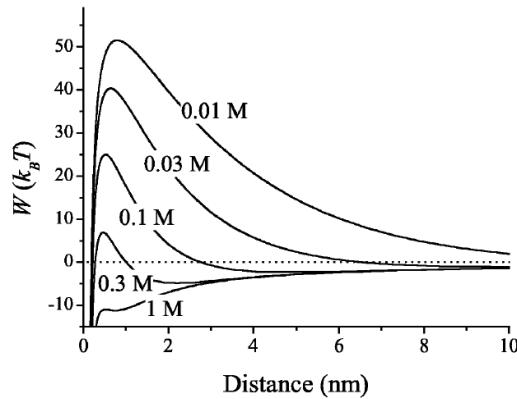


Abbildung 13: Energieverlauf zwischen zwei kolloidalen Teilchen bei verschiedenen Salzkonzentrationen.^[32]

Die Debye Länge gibt an, bei welchem Abstand das Potential eines Partikels auf das $\frac{1}{e}$ -fache abgefallen ist (e : Eulersche Zahl). Die Debye Länge wird oft auch als die Dicke der Doppelschicht angesehen.

Die elektrische Doppelschicht wurde von Helmholtz wie folgt beschrieben. Die Gegenionen befinden sich auf der Oberfläche und neutralisieren ihre Ladung wie in einem Plattenkondensator. Dies ist die einfachste Beschreibung der elektrischen Doppelschicht. Eine andere Beschreibung bezieht die thermische Bewegung der Ionen mit ein. Dieses Modell wurde von Gouy und Chapman entwickelt. Die Gegenionen bilden eine diffuse Schicht auf der Oberfläche. Beide Modelle beschreiben eine elektrische Doppelschicht an planaren Oberflächen. Debye und Hückel beschrieben erstmals das Potential und die Ionenverteilung an Partikeloberflächen. Bei dem Modell von Helmholtz fällt das Potential linear von der Oberfläche ab. Mit diesem lassen sich Systeme in konzentrierten Lösungen gut beschreiben. Bei dem Modell von Gouy fällt das Potential in Form einer e-Funktion von der Oberfläche ab. Hiermit lassen sich Systeme in stark verdünnten Lösungen beschreiben. Stern kombinierte diese beiden Modelle. An der Oberfläche kommt es erst zu einem linearen Potentialabfall, der dann als e-Funktion weiter abfällt. Mit diesem Modell lassen sich reale Systeme am besten beschreiben. Ein Schema der elektrostatischen Doppelschicht ist in Abbildung 14 abgebildet. Die Schicht mit den Ionen, die direkt an der Oberfläche adsorbiert sind, wird Sternschicht genannt. Die mobilen Ionen in der äußeren Schicht wird diffuse Schicht genannt. Das Zetapotential, (ζ -Potential) ist das Potential zwischen der Sternschicht und der diffusen Schicht. ^[30,32]

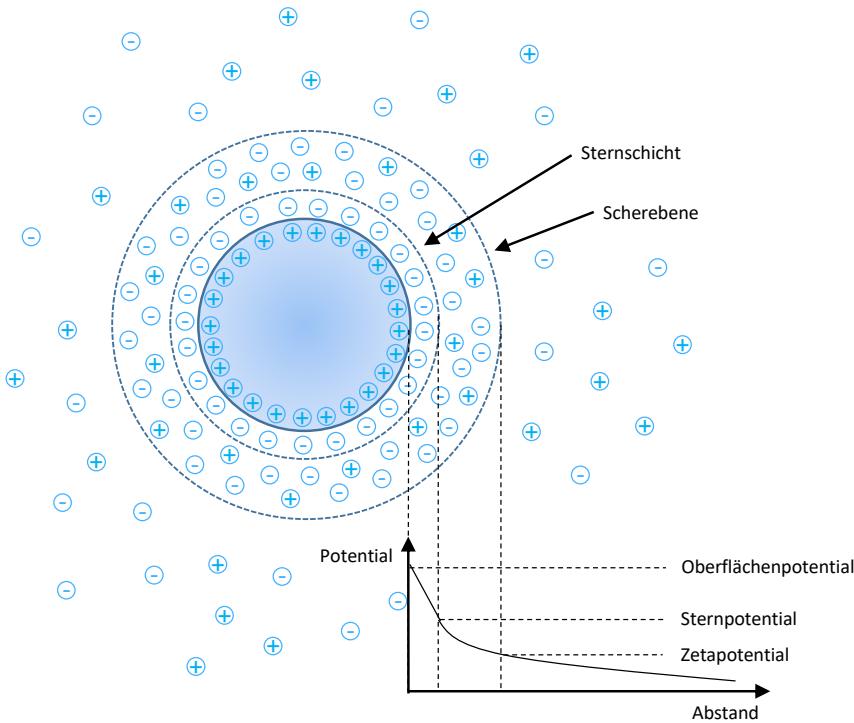


Abbildung 14: Elektrostatische Doppelschicht.

Bei der elektrosterischen Stabilisierung handelt es sich um eine Mischung aus sterischer und elektrostatischer Stabilisierung. Auf der Partikeloberfläche befinden sich Polyelektrolyte oder Polyampholyte, die beide Stabilisierungsmechanismen kombinieren. In Abbildung 15 sind elektrosterisch stabilisierte Partikel dargestellt.

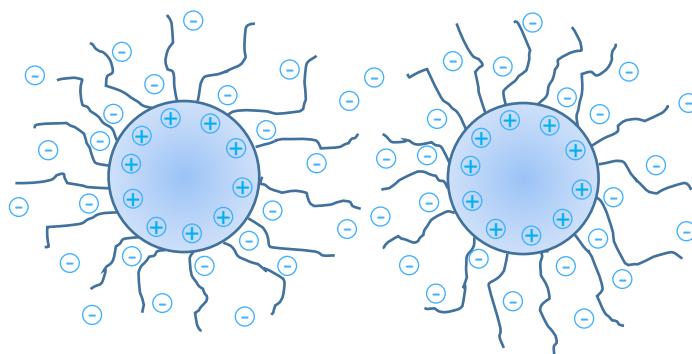


Abbildung 15: Elektrosterische Stabilisierung.

Durch die Kombination von sterischer und elektrostatischer Stabilisierung ist es möglich Partikel in einer größeren Auswahl an Medien zu stabilisieren.^[30]

2.6 Partikelaggregation, Filmbildung, Diffusion limited, kinetische Wachstumsmodelle

Cluster-Wachstumsmodelle werden zur Beschreibung vieler Ausbreitungs-Phänomene herangezogen. Sie beschreiben das Wachstum von Tumoren, Epidemien, die Ausbreitung von Waldbränden und Netzwerken. Ebenso nutzt man diese Modelle bei diffusionsgesteuerten Prozessen und der Entstehung von linearen und verzweigen Polymeren.^[33] Das Basis-Gittermodell wurde 1956 von Eden vorgestellt. Hier wird das Cluster zufällig an seinem Umfang an einer Stelle besetzt, die bereits mindestens einen Nachbarn besitzt.^[34] Bei der reaction limited aggregation (RLA) bewegen sich die Partikel durch Brownsche Molekularbewegung fort, zwischen den Partikeln zeigt das Wechselwirkungspotential eine Barriere. Es können mehrere Versuche notwendig sein, bis es zur Besetzung einer Stelle im Cluster kommt. Bei der diffusion limited aggregation (DLA) bewegen sich die Partikel ebenfalls durch Brownsche Molekularbewegung fort, die Partikel lagern sich mit hoher Wahrscheinlichkeit an hervorstehenden Spitzen an. Bei der ballistic aggregation folgen die Partikel vorbestimmte Bahnen, diese Situation herrscht bei Vakuum oder im Gas armen Zustand.^[35] Je nach Bedingungen der Clusterbildung kommt es zur Anlagerung von Monomeren zu einem Cluster oder der Anlagerung von mehreren Clustern. In Abbildung 16 ist eine Simulation der verschiedenen Cluster dargestellt. Der Unterschied der Clusterbildung ist deutlich zu sehen, bei der langsamen DLA bilden sich lose und verzweigte Cluster mit einer Fraktalen Dimension D von 1,8 im Fall der Cluster-Cluster-Aggregation. Bei der schnelleren RCA bilden sich kompakte Cluster mit einer Fraktalen Dimension von 2,3 im Fall der Cluster-Cluster-Aggregation.^[36]

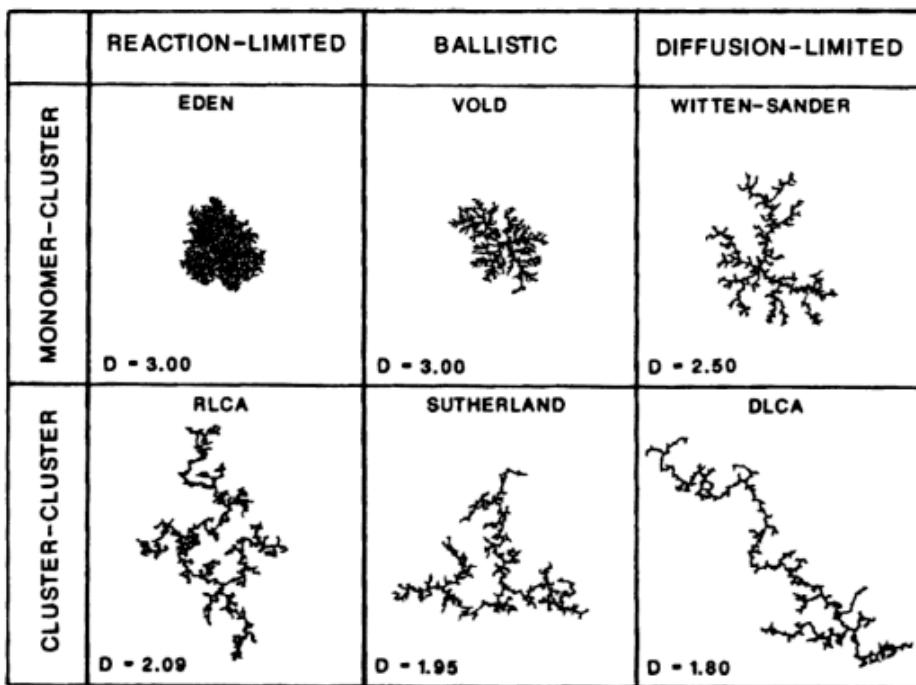


Abbildung 16: Simulierte Strukturen von verschiedenen kinetischen Wachstumsmodellen.
In jeder Simulation wurden 1000 Partikel verwendet.^[36]

Diffusion limited aggregation beschreibt den idealisierten Prozess, bei der sich Materialen irreversibel zusammenfügen. Dieses Phänomen tritt zum Beispiel bei der Staubbildung, bei der Bildung von Ruß und auch bei der Entstehung von Dendriten auf. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist in jedem Fall die Diffusion der Materie auf das Aggregat. Die Ausbildung von Clustern spielt auch bei Kolloiden und deren Koagulation eine große Rolle. Die Aggregate bilden eine multiverzweigte Form aus. Diese komplizierten Formen werden durch den diffusionsbegrenzten Prozess hervorgerufen und durch Instabilitäten ausgeweitet. Die verzweigte Struktur beginnt mit einem Keimpartikel und pflanzt sich nach außen fort. Die freiliegenden Enden der Cluster wachsen schneller, da ankommende Partikel eingefangen werden, bevor sie das innere des Clusters erreichen.^[37]

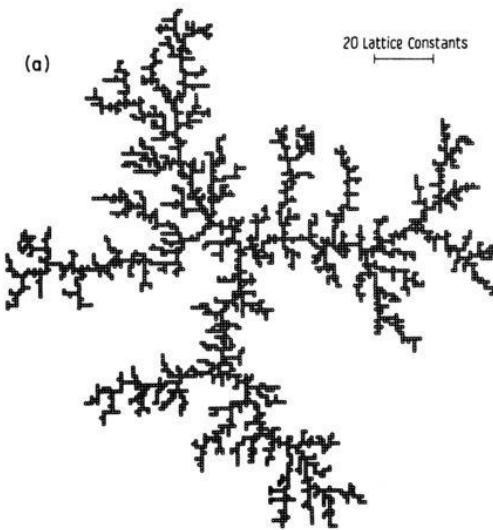


Abbildung 17: Aggregat von 3000 Teilchen auf einem quadratischen Gitter.^[37]

Das einfachste Wachstumsmodell wird durch das Eden-Wachstum beschrieben. Hier wird bei jedem Zeitschritt ein Partikel an einem zufällig gewählten Ort des Aggregats hinzugefügt. Es liegt keine Diffusionsabhängigkeit vor. Die fraktale Dimension D entspricht der räumlichen Dimension d .

Bei der DLA wachsen die Strukturen durch Anlagerung und es entstehen verästelte Strukturen mit $D < d$. Wird die DLA mit einem elektrischen Feld kombiniert, kann das dielektrische Versagensmodell (dielectric breakdown model) beschrieben werden. Das verästelte Muster wird durch die Lichtenberg Figur beschrieben.^[38]

Das erste Modell, welches die Gelation und die Perkolation beschreibt, ist das Flory-Stockmayer Modell. Hier wird die Gelation mit der Umwandlung vom flüssigen in den Festen Zustand durch eine chemische Reaktion beschrieben. Bei Monomeren mit der Funktionalität > 2 entsteht eine unendliche Polymerstruktur, die nur durch den Reaktionsraum begrenzt wird. Das Flory-Stockmayer Modell erlaubt keine ringförmigen Cluster und berücksichtigt nicht das ausgeschlossene Volumen. Bei der Sol-Gel Bildung entsteht mit Polymeren durch Knotenperkolation das sogenannte Bethe-Gitter.^[39]

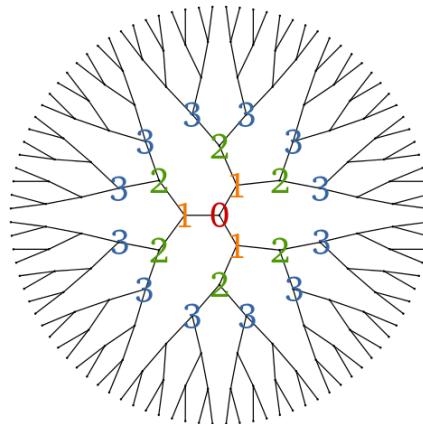


Abbildung 18: Bethe-Gitter mit der Koordinationszahl $z=3$.^[40]

An dem Gel-Punkt oder auch der Perkolationsschwelle p_c hat sich ein unendliches Netzwerk gebildet. Bei sehr kleinem p kommt es zur Bildung kleiner Polymere, wächst p an kommt es zur Sol-Phase und schließlich zur Gel-Phase. Geht p gegen 1 sind alle Monomere abreaktiv und es ist ein festes Partikel entstanden. Die Perkolationsschwelle ist abhängig von der Funktionalität der Monomere.^[39]

$$p_c = \frac{1}{z - 1} \quad (2)$$

Mit dem Sol-Gel-Verfahren werden unter anderem Siliziumdioxidpartikel hergestellt. Die entstandenen Partikel besitzen eine uneinheitliche Größenverteilung.

Die Stabilität und Koagulation von Solen spielt eine wichtige Rolle in der Kolloidalchemie. Ausschlaggebend für die Bildung von Koagulaten ist die London-Kraft. Diese anziehende Van-der-Waals Kraft entsteht zwischen unpolaren Molekülen und Atomen durch spontane Polarisierung eines Teilchens und den dadurch induzierten Dipol. Ob zwei Teilchen Koagulieren kann durch die Hamaker-Konstante abgeschätzt werden.^[36]

Kapitel 3: Verwendete Methoden

In diesem Kapitel werden die verwendeten Methoden vorgestellt, die für die Charakterisierung der hergestellten Nanokomposite und deren Zwischenprodukte genutzt wurden. Hierbei wird kurz auf die jeweilige Besonderheit der Methode für die Anwendung in dieser Arbeit eingegangen.

3.1 Rasterkraftmikroskop

Die rasterkraftmikroskopischen (AFM) Messungen wurden mit einem BRUKER Dimension Icon PT durchgeführt. Dabei wurde der Peak Force Tapping Mode verwendet.

Das Rasterkraftmikroskop wurde 1985 von Binning, Quate und Gerber entwickelt. Mit dem AFM können Oberflächen abgetastet und die atomaren Kräfte auf der Oberfläche bestimmt werden. Die Oberfläche wird zeilenweise mit einem Tip abgefahren bzw. abgerastert. Der Tip befindet sich an dem Cantilever, welcher von einem piezoelektrischen Element über die Oberfläche gefahren wird. Durch die Beschaffenheit der Oberfläche wird der Cantilever gebogen. Diese Bewegung wird mit optischen Sensoren gemessen. Die Bewegung wird durch abstoßende und anziehende Kräfte zwischen dem Tip und der Oberfläche hervorgerufen und können mit dem Lennard-Jones-Potential beschrieben werden. Die aufgenommenen Bewegungen jeder einzelnen Zeile können als dreidimensionales Bild dargestellt werden. [41]

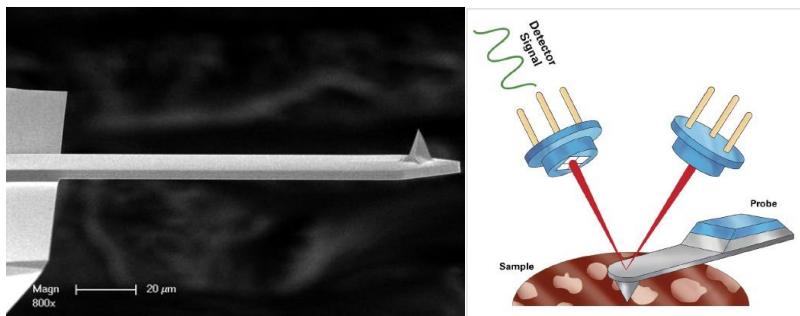


Abbildung 19: REM-Aufnahme eines Cantilevers (links) und Canilever im Versuchsaufbau (rechts). [42]

Bei der Rasterkraftmikroskopie wird zwischen drei verschiedenen Messmethoden unterschieden, dem non-contact, dem contact und dem tapping mode. Bei dem non-contact mode wird der Tip nah an der Oberfläche vorbei geführt, ohne diese zu berühren. Der Cantilever wird in Schwingung versetzt und durch die Kraftwechselwirkungen verändert sich die Amplitude. Diese Methode eignet sich besonders für weiche Oberflächen. Im Hochvakuum können Bilder mit atomarer Auflösung erreicht werden. Bei dem contact mode wird der Tip über die Oberfläche gezogen. Diese Methode eignet sich besonders für glatte und harte Oberflächen. Beim tapping mode wird der Cantilever ebenfalls in Schwingung versetzt, aber der Tip berührt die Oberfläche einmal pro Schwingungszyklus. Neben der Abbildung der Oberflächentopografie werden beim Annähern, Berühren und Entfernen des Tips von der Oberfläche Kraft-Abstands-Kurven aufgenommen. Mit diesen Kurven kann auf die Eigenschaften der Oberfläche, wie Elastizität und Adhäsionskraft, geschlossen werden.^[43]

In dieser Arbeit wurde das AFM neben dem REM genutzt, um die mit Layer-by-Layer Technik hergestellten Oberflächen abzubilden. Mit dem AFM kann eine Aussage über die maximale Rauheit der Oberfläche getroffen werden.

3.2 Rasterelektronenmikroskop mit Focused Ion Beam

Die rasterelektronenmikroskopischen (REM) Untersuchungen wurden mit einem ZEISS Neon 40 FE-SEM CrossBeam® durchgeführt. Zur Probenvorbereitung diente ein Sputtercoater SCD 500 von BAL-TEC. Die eingestellte Spannung betrug 2 kV und der Abstand zwischen Elektronenquelle und Probe betrug 2 - 5 mm. Zur Bildgebung wurden ein SE2-Detektor und ein Inlens-Detektor verwendet.

Das Rasterelektronenmikroskop wurde 1937 von M. v. Ardenne entwickelt. Bei dem REM wird eine leitende Oberfläche im Hochvakuum mit einem Elektronenstrahl

abgerastert. Die Elektronen wechselwirken mit der Oberfläche und werden teilweise zurück gestreut oder setzen Sekundärelektronen frei. Diese Elektronen werden detektiert und zur Abbildung der Oberfläche genutzt. Der Inlens-Detektor befindet sich senkrecht zur Oberfläche und detektiert ausschließlich Sekundärelektronen. Diese Bilder enthalten nur wenige Informationen aus dem Untergrund und zeigen den Materialkontrast gut auf. Der SE2-Detektor befindet sich seitlich zum Elektronenstrahl und detektiert Sekundär- und RückstreuElektronen. Diese Bilder hingegen zeigen topografische Unterschiede der Probe auf. Generell steigt die Auflösung mit steigender Beschleunigungsspannung. Bei dem Zeiss Neon 40 beträgt die Auflösung bei 20 kV 1,1 nm.

Bei dem Cross Beam handelt es sich um eine Kombination aus Elektronenmikroskop und fokussiertem Ionenstrahl (FIB). Die Funktion des FIB's ist analog der des REM's. Bei dem FIB wird die Oberfläche mit einem Ionenstrahl aus Gallium-Ionen beschossen. Durch das Abrastern kann die Oberfläche abgebildet werden. Bei der Verwendung hoher Ströme wird durch die schweren Gallium-Ionen Material von der Oberfläche abgetragen. Dieses Abtragen der Oberfläche wird ausgenutzt, um Querschnitte von Proben herzustellen. In Abbildung 20 ist die Präparation eines solchen Querschnittes und die Anordnung der Elektronen- bzw. Ionenquelle dargestellt.

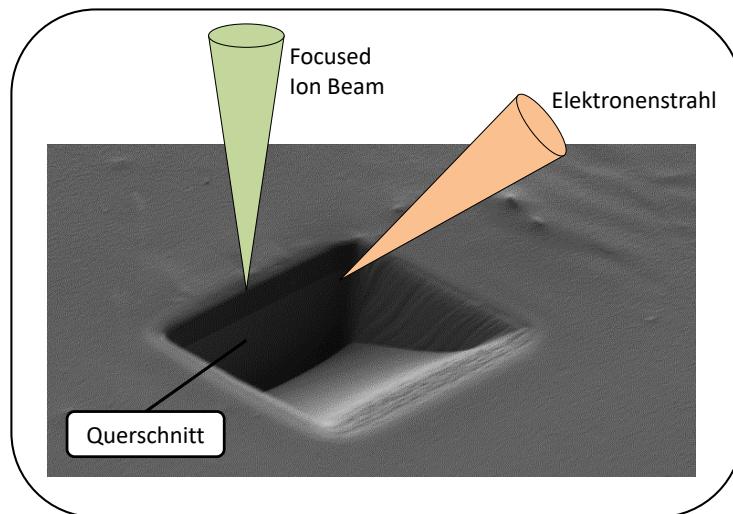


Abbildung 20: Präparation der Querschnittsaufnahmen mit der Crossbeam-Technik.

Bei der Herstellung eines Querschnittes wurde erst mit hohen Strömen ein Rechteck in die Oberfläche gegraben und anschließend wurde der zu untersuchende Querschnitt mit kleinen Strömen glatt poliert. Nachdem ein glatter Querschnitt erstellt wurde, wurden die Materialkontraste innerhalb der Schicht mit dem Elektronenstrahl sichtbar gemacht. Bei dem Vorhandensein von Partikeln in einer Schicht kann so auf das Verhalten im Film und die Verteilung geschlossen werden.

3.3 Dynamische Lichtstreuung

Die dynamische Lichtstreuung (DLS) wurde mit einem Zetasizer Nano-ZS von MALVERN INSTRUMENTS gemessen. Die Wellenlänge des He-Ne-Lasers betrug 633 nm. Die Auswertung erfolgte mit der Cumulants Analyse und einem Rückstreuendetektor.

Mit der dynamischen Lichtstreuung lässt sich die Größe von Partikeln in Lösung im Nano- und Mikrometerbereich bestimmen. Dabei wird die Brownsche Molekularbewegung ausgenutzt. Größere Partikel bewegen sich in Lösung langsamer als kleine Partikel. Der Diffusionskoeffizient D beschreibt die Geschwindigkeit der Partikel in Lösung und kann durch die Stokes-Einstein-Gleichung beschrieben werden.^[44]

$$D = \frac{k_B \cdot T}{6\pi \cdot \eta \cdot R} \quad (3)$$

Eine konstante Temperatur ist wichtig für die Messung, da der Diffusionskoeffizient das Verhältnis der thermischen Energie $k_B T$ zu dem Radius R und der Geometrie der sphärischen Partikel und der Viskosität η der Lösung beschreibt. Bei der DLS wird durch die Stokes-Einstein-Gleichung nicht der Radius sondern der hydrodynamische Radius bestimmt. Dieser ist nicht nur von der Größe des Partikels, sondern auch von der Struktur auf der Oberfläche und von der Art und Konzentration der Ionen in Lösung abhängig. Die Größe von nicht sphärischen Partikeln zu bestimmen ist ohne kugeläquivalentem Radius nicht möglich, da andere Geometrien einen Einfluss auf die Diffusionsgeschwindigkeit ausüben.^[45]

3.4 Zetapotential

Das Zetapotential wurde mit dem Malvern Zetasizer Nano-ZS von MALVERN INSTRUMENTS bestimmt.

Das Zetapotential ist eine physikalische Eigenschaft, die jedes Partikel in einer Suspension besitzt. Die Stabilisierung von Partikeln und wie das Zetapotential auf der Partikeloberfläche zustande kommt, wurden in Kapitel 2.5 erläutert. Generell spricht man von stabilen Suspensionen, wenn das Zetapotential größer als +30 mV oder kleiner als -30 mV ist. Bei der Messung des Zetapotentials wird die Wechselwirkung von der Partikeloberfläche und einem angelegten elektrischen Feld ausgenutzt. Diese Effekte sind als elektrokinetische Effekte definiert und können in vier Felder eingeteilt werden. Die Felder unterscheiden sich in Art und Weise, wie die Bewegung der Partikel hervorgerufen

wird. Die Elektrophorese beschreibt die Bewegung eines geladenen Teilchens relativ zur umgebenden Flüssigkeit bei einem angelegten elektrischen Feld. Die Elektroosmose beschreibt die Bewegung einer Flüssigkeit relativ zu einer stationären geladenen Oberfläche bei einem angelegten elektrischen Feld. Das Strömungspotential beschreibt das elektrische Feld, welches erzeugt wird, wenn eine Flüssigkeit an einer geladenen Oberfläche vorbeiströmt. Das Sedimentationspotential beschreibt das elektrische Feld, welches erzeugt wird, wenn geladene Partikel sedimentieren. Durch das angelegte elektrische Feld wandern die Partikel während der Messung zu der Elektrode mit der entgegengesetzten Ladung. Bei einer konstanten Geschwindigkeit der Partikel hat sich zwischen den Kräften ein Gleichgewicht eingestellt. Diese Geschwindigkeit ist abhängig von der Stärke des elektrischen Feldes, der Dielektrizitätskonstante der umgebenden Flüssigkeit und des Zetapotentials. Die Geschwindigkeit des Teilchens bzw. ihre elektrophoretische Mobilität U_E kann mit der Henry-Gleichung beschrieben werden.

$$U_E = \frac{2\epsilon \cdot \zeta \cdot f(\kappa R)}{3\eta} \quad (4)$$

Mit dem Zetapotential ζ , der dielektrischen Konstante ϵ , der Viskosität η und der Henry-Funktion $f(\kappa R)$. κ ist die Debye Länge, ihre reziproke Länge wird oft zur Beschreibung der Dicke der Doppelschicht herangezogen. R ist der Radius des Partikels. Wird in einem wässrigen Medium bei moderaten Elektrolytkonzentrationen gemessen, ist $f(\kappa R)$ nach der Smoluchowski Näherung 1,5. Bei kleinen Partikeln und einem unpolaren Medium wird die Hückel Näherung verwendet, hier ist $f(\kappa R)$ gleich 1,0.^[46] Mit dem Zetapotential wurde die Partikelstabilität in unterschiedlichen Milieus charakterisiert. Hier wurde auch das Zetapotential von nicht sphärischen Partikeln bestimmt. Diese Werte dienen zur Beurteilung der Stabilität untereinander und können nicht mit anderen Partikelsystemen verglichen werden.

3.5 Dynamische Differenzialkalorimetrie

Die Messungen der dynamischen Differenzialkalorimetrie (DSC) wurden mit einem NETZSCH DSC Polyma durchgeführt. Die Heizrate betrug 10 °C/min unter Stickstoffstrom (40 mL/min).

Mit der dynamischen Differenzialkalorimetrie wird die aufgenommene bzw. abgegebene Wärmemenge einer Substanz während einer Aufheizung, Abkühlung oder eines isothermen Prozesses bestimmt. Dabei können physikalische und chemische

Umwandlungen von Stoffen sichtbar gemacht werden. Schmelzen oder Verdampfen einer Substanz führt zur Erhöhung der Enthalpie. Kristallisation oder Zersetzung eines Stoffes führt zur Erniedrigung der Enthalpie. Die Enthalpieänderung ΔH wird definiert durch die spezifische Wärmekapazität c_p integriert über einen bestimmten Temperaturbereich.

$$\Delta H = \int c_p \cdot dT \quad (5)$$

Bei der Glasübergangstemperatur ändert sich die spezifische Wärmekapazität stufenweise. Die Bestimmung der Glasübergangstemperatur bei Dispersionen zeigt auf, bei welchen Bedingungen diese verarbeitet werden können.^[47]

3.6 Röntgenbeugung

Die Röntgenbeugung (XRD) wurde an einem BRUKER D5005 mit einer Cu-K α Strahlungsquelle (0,154 nm) durchgeführt. Durch die Halterung der Probe wird ein Peak bei 14 °2θ erzeugt.

Die Röntgenstrahlung wurde von W. C. Röntgen 1895 entdeckt. 1912 behauptete M. v. Laue, dass sich Röntgenstrahlen an Kristallen beugen. Dies konnte kurze Zeit später bestätigt werden.^[48,49] Die Röntgenbeugung dient zur Strukturanalyse. Röntgenstrahlen beugen sich dabei an geordneten Strukturen, wie Kristallen, dessen Gitterebenen in der Größenordnung der Wellenlänge der Strahlung liegen. Dabei werden der Winkel und die Intensität des abgelenkten Röntgenstrahles gemessen. Durch diese Messung kann auf die Lage der Atome in einem Kristall geschlossen werden. Die Reflexion der Röntgenstrahlung an den Gitterebenen eines Kristalles wird mit der Bragg-Gleichung beschrieben.

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (6)$$

Der Abstand d der parallelen Gitterebenen wird durch die Wellenlänge λ der Röntgenstrahlung, der Beugungsordnung n und dem Braggwinkel θ bestimmt.^[50] Bei Schichtstrukturen, wie Schichtsilikaten und Layered Double Hydroxides, kann durch die Bestimmung des Abstands der Gitterebenen neben der Bestimmung der Kristallstruktur auch auf die Art des Interkalator bzw. auf den Grad der Exfolierung geschlossen werden.

3.7 Quarzkristall-Mikrowaage

Die Quarzkristall-Mikrowägungen (QCM) wurden an einem RAPiD4 der Firma TTP LABTECH Ltd. durchgeführt. Es wurde ein 5 MHz AT-cut Quarzkristall verwendet. Die Messungen wurden in einer Flüssigkeitszelle durchgeführt.



Abbildung 21: Vor- und Rückseite des Quarzkristalls zur Mikrowägung.^[51]

Bei der Quarzkristall-Mikrowaage besteht der Sensor aus einem Schwingungsquarz. Der plattenförmige Quarzkristall ist dabei zwischen zwei Goldelektroden befestigt. In Abbildung 21 ist ein Quarzkristall mit den Goldelektroden auf Vorder- und Rückseite abgebildet. An die beiden Elektroden wird eine Wechselspannung angelegt und der Kristall beginnt durch seine piezoelektrischen Eigenschaften zu schwingen. Durch die Belegung der Oberfläche ändert sich die Resonanzfrequenz. Neben der Gewichtsänderung können auch Eigenschaften wie die Weichheit der Probe untersucht werden. Während der Messung wird wiederholt die Wechselspannung ausgestellt und die Schwingung nimmt exponentiell ab. Aus diesem Abfall wird die Resonanzfrequenz und der Dissipationsfaktor bestimmt.^[52] Der Quarzkristall befindet sich während der Messung in einer Durchflusszelle, die mit verschiedenen Flüssigkeiten durchspült wird. Dies ermöglicht eine Layer-by-Layer Abscheidung mit simultaner Mikrowägung. Hierbei kann neben der Menge und der Schichtdicke des abgeschiedenen Polyelektrolyten auch die Zeit, die zur Abscheidung benötigt wird, bestimmt werden.

Sauerbray entdeckte 1959, dass sich die Eigenfrequenz einer zu Dickenscherungsschwingung angeregten Schwingquarzplatte durch das Aufbringen einer Fremdschicht ändert. Die Genauigkeit dieser Methode ist sehr hoch und so kann die Masse aufgetragener Monolagen ermittelt werden. Durch eine zusätzliche Masse auf dem Kristall verringert sich die Kristallschwingungsfrequenz. Die Abnahme der Frequenz ist proportional zur Massenänderung und kann mit der Sauerbray-Gleichung beschrieben werden.^[53]

$$m_{QCM} = -C \frac{\Delta f_i}{i} \quad (7)$$

Mit der Sauerbray-Konstante C des Quarzkristalles, Δf_i ist die gemessene Frequenzänderung, m_{QCM} die adsorbierte Masse und i der Grundfrequenz.

3.8 UV-VIS Spektrometer

Die UV-VIS Spektroskopie wurde an einem Evolution 600 der Firma THERMO SCIENTIFIC durchgeführt. Hierzu wurde eine Wolfram und eine Deuterium Lampe verwendet.

Bei der UV-VIS Spektroskopie werden elektromagnetische Wellen im ultravioletten und im sichtbaren Bereich von Molekülen absorbiert. Die Anregung der Valenzelektronen benötigt bei verschiedenen Atomen und Molekülen unterschiedlich viel Energie. So können mit dieser Methode Substanzen identifiziert werden.^[54]

Neben der Identifizierung kann auch die Konzentration einer Substanz über die Menge der absorbierten Strahlung bei einer bestimmten Wellenlänge bestimmt werden. Am häufigsten werden UV-VIS Messungen an Lösungen verschiedener Konzentration in Küvetten durchgeführt. Bei der Herstellung dünner Filme mit Hilfe der Layer-by-Layer Technologie entstehen scheinbar transparente Filme, die elektromagnetische Wellen absorbieren. Hierbei soll nicht die konkrete Schichtdicke bestimmt werden, sondern der Schichtwachstum. Die Messungen werden bei einer Wellenlänge von 450 nm durchgeführt. Durch Validierung wäre es möglich eine schnelle Methode der Schichtdickenbestimmung zu erhalten. Diese müsste allerdings für jedes Multilayer-System bestimmt werden und wurde aus diesem Grund nicht für diese Arbeit angefertigt.

Kapitel 4: Vorbereitende Versuche

4.1 Einleitung

Im diesem Kapitel werden die verwendeten Materialien und Synthesen, die in der Arbeit verwendet wurden, vorgestellt. Hierzu gehören die Vorbehandlung und die Herstellung positiv oder negativ geladener Oberflächen für die elektrostatische Abscheidung entgegengesetzt geladener Partikel. Die Synthese einer negativ geladenen DPE-Dispersion, die sich durch ihre kleine und monodisperse Partikelgröße auszeichnet. Ebenso die Bearbeitung und Delaminierung bis hin zu Exfolierung von Layered Double Hydroxids zur Verwendung elektrostatischer Abscheidungen.

4.2 Herstellung geladener Oberflächen

Für die Abscheidung verschieden geladener Partikel wurde die Layer-by-Layer Technik verwendet. Diese wurde von Decher *et al.* 1991 erforscht und seither weiterentwickelt.^[1] Als Substrat wurde Glas verwendet, welches einer RCA-Reinigung unterzogen wurde. Bei der Reinigung, die nach der Firma RADIO CORPORATION OF AMERICA benannt wurde, wurde das Substrat mindestens 20 Minuten in eine verdünnte, auf 70°C erwärmte Mischung aus Ammoniak und Wasserstoffperoxid getaucht. Dies diente sowohl zur Reinigung des Substrats als auch zur Aktivierung der Oberfläche. Die Oberfläche wurde

Kapitel 4: Vorbereitende Versuche

so von organischen Rückständen befreit und die Siliziumdioxidoberfläche wurde freigelegt.^{[55][56]}

Für die Herstellung geladener Oberflächen wurden Polyelektrolyte verwendet. Die Polyelektrolyte wurden mit der Layer-by-Layer Technik auf das vorbehandelte Substrat abgeschieden. Das Substrat wurde dabei in die verdünnten, unterschiedlich geladenen Polyelektrolytlösungen getaucht. Bei einigen Polyelektrolyten wurde Natriumchlorid zugegeben, um das Abscheideverhalten zu optimieren. Wie das Abscheideverhalten von der Konzentration des zugegebenen Salzes abhängt, wurde in Kapitel 2.1.1 erläutert. In Tabelle 3 sind die Polyelektrolytkonzentrationen und der Zusatz von Natriumchlorid dargestellt.

Tabelle 1: Polyelektrolytkonzentrationen bei der Layer-by-Layer Abscheidung.

	Konzentration Polyelektrolyt [mol/L]	Konzentration NaCl [mol/L]
PEI	$4 \cdot 10^{-4}$	0
PSS	$8,57 \cdot 10^{-6}$	0,5
PAH	$1,67 \cdot 10^{-5}$	0,5
PDADMAC	$\approx 7,3 \cdot 10^{-6}$	0,5

Als Haftvermittler zum Glassubstrat wurde als Polyelektrolyt Polyethylenimin abgeschieden. Hierbei handelt es sich um einen schwachen Polyelektrolyten, der im Wässrigen als Polykation vorliegt (PEI, Lupasol® Waterfree, BASF, Mw 25.000 g/mol). Die nächste Schicht bestand aus einem starken Polyanion, dem Natrium-Polystyrolsulfonat (PSS, ALFA AESAR, Mw 70.000 g/mol). Anschließend wurde das starke Polykation Polyallylamin-Hydrochlorid (PAH, ALFA AESAR, Mw 15.000 g/mol) abgeschieden. Nach der Abscheidung des PAH wurde eine positiv geladene Oberfläche erhalten, die für die Partikelabscheidung genutzt werden konnte. In Abbildung 22 und in Abbildung 23 sind die Strukturformeln der verwendeten Polyelektrolyte abgebildet.

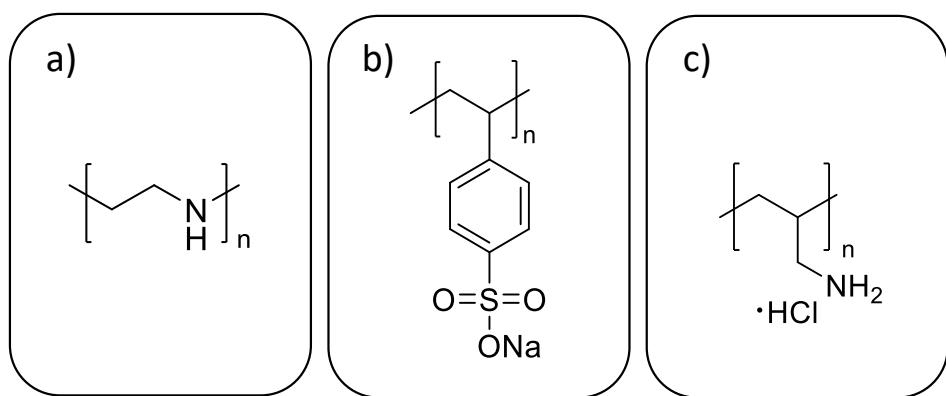


Abbildung 22: Strukturformeln der Polyelektrolyte (a) Polyethylenimin, (b) Natrium-Polystyrolsulfonat und (c) Polyallylamin-Hydrochlorid.

Zur Abscheidung des negativ geladenen Schichtsilikates Montmorillonit (MMT) wurde Polydiallyldimethylammoniumchlorid (PDADMAC, SIGMA-ALDRICH, Mw 20.000 – 350.000 g/mol) als ideale Polyelektrolytschicht verwendet. Diese wurde anstelle des PAH auf dem PSS abgeschieden. Das positiv geladene PDADMAC zeigt bei Kotov *et al.* eine starke Adsorption an der MMT-Oberfläche.^[57]

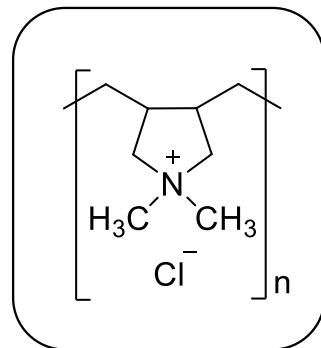


Abbildung 23: Strukturformel des Polydiallyldimethylammoniumchlorids.

Die Abscheidezeiten betrugen pro Polyelektrolyt 20 Minuten, nach jeder Abscheidung wurde das Substrat 5 Minuten in Milli-Q Wasser getaucht. Bei dem Spülvorgang wurden die nicht auf der Oberfläche adsorbierten Polyelektrolyte entfernt.

In Abbildung 24 sind AFM-Aufnahmen von einer PEI und einer PSS Oberfläche in 3D abgebildet. Der Bildausschnitt beträgt 5 x 5 µm. Auf der Oberfläche von PEI ist eine maximale Rauheit von 4,3 nm zu sehen. Bei der Aufnahme der PSS Oberfläche befinden sich schon zwei Polyelektrolytschichten (PEI / PSS) auf der Oberfläche und die maximale Rauheit betrug erneut 4,3 nm.

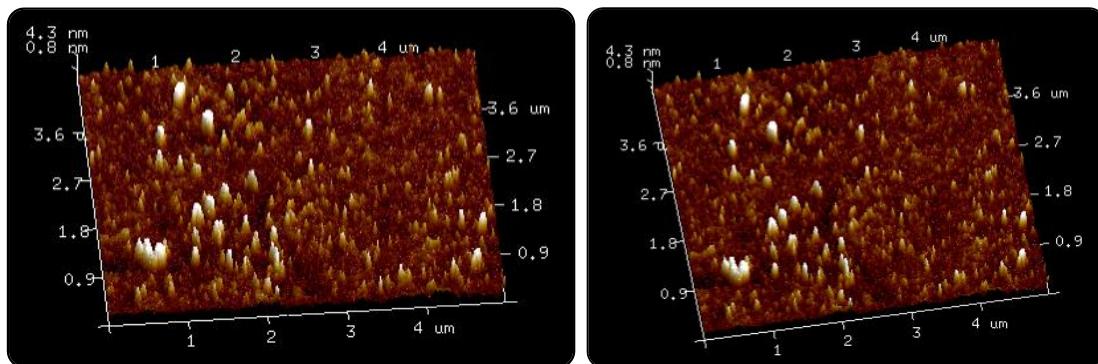


Abbildung 24: 3D-AFM-Aufnahmen von geladener Oberflächen, links PAI und rechts PSS.

In Abbildung 25 ist eine REM-Aufnahme und eine AFM-Aufnahme einer modifizierten Oberfläche aus PEI, PSS und PAH abgebildet. Wie in den AFM Aufnahmen ist auch bei der dritten Polyelektrolytschicht die Rauheit der Oberfläche zu sehen. Durch die Abscheidung der Polyelektrolyte wurde eine Struktur auf der Oberfläche ausgebildet und die Oberfläche wurde vergrößert. Die maximale Rauheit der Polyelektrolytschicht betrug in der AFM Messung 14,9 nm, die Rauheit hat deutlich zugenommen. Der Bildausschnitt beträgt hier $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}$. Die herausragenden Spitzen und somit die maximale Rauheit im rechten Bild stammen vom Substrat.

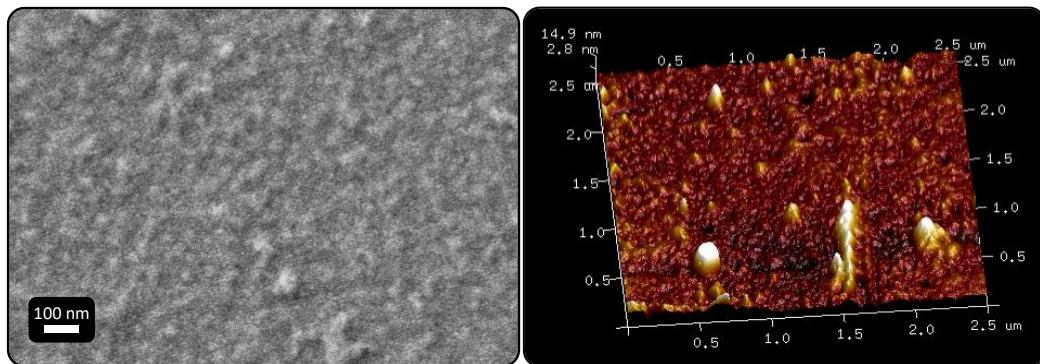


Abbildung 25: REM-Aufnahme (links) und AFM-Aufnahme (rechts) einer elektrostatisch abgeschiedenen Polyelektrolytschicht aus PEI, PSS und PAH.

Die AFM und REM Aufnahmen zeigen eine vollständige Belegung der Oberfläche mit den Polyelektrolyten. Die hier gezeigten Oberflächen wurden als geladene Oberflächen für weitere Abscheideversuche verwendet.

4.3 Synthese von Acrylatdispersionen mit 1,1-Diphenylethylen

Viala *et al.* erforschte die Strukturkontrolle von radikalischen Polymerisationen mit 1,1-Diphenylethylen (DPE). Bei dieser Synthese können sowohl die Partikelgröße als auch die Polydispersität sehr gut gesteuert werden. Aus diesem Grund wurde diese sogenannte DPE-Dispersion für die elektrostatische Abscheidung in der Arbeit verwendet. Ein Zusatz von Stabilisatoren ist bei dieser Dispersion nicht notwendig, was für die spätere elektrostatische Abscheidung von Bedeutung ist. Die eingesetzten Acrylate können individuell gewählt werden.^[8,16,18]

Es soll eine DPE-Dispersion hergestellt werden, die durch Layer-by-Layer Abscheidung eine möglichst dichte Monolage auf der Oberfläche bildet. Zu diesem Zweck wurde die erste DPE-Dispersion aus wenigen Acrylaten hergestellt. Bei der Herstellung der Dispersion wird die eingesetzte Säure mit dem gleichen Äquivalent Ammoniak neutralisiert.

4.3.1 Standard DPE-Dispersion

Zur Synthese wurde in einem 2 Liter Glasreaktor Wasser (770 g) vorgelegt und auf 40 °C erwärmt. Der Rührer wurde auf 120 U/min eingestellt. Acrylsäure (13,9 g, 192,89 mmol; ≥ 99% MERCK KGaA), Methylmethacrylat (25 g, 249,70 mmol; ≥ 99% MERCK KGaA) und 1,1-Diphenylethylen (2,05 g, 11,57 mmol; 97%, SIGMA-ALDRICH) wurden zusammen zugegeben. Nach 5 minütigem Rühren wurde Ammoniaklösung (13,2 g, 193,78 mmol; 25%, MERCK KGaA) hinzugefügt und erneut 5 Minuten gerührt. Ammoniumperoxodisulfat (3,1 g, 13,59 mmol; ≥ 99% MERCK KGaA) wurde in Wasser (67 g) gelöst und zugegeben. Die Mischung wurde innerhalb einer Stunde langsam auf 90 °C erhitzt. Anschließend wurden Hydroxyethylmethacrylat (25 g, 192,10 mmol; 97%, SIGMA-ALDRICH) und Butylmethacrylat (500 g, 3516,17 mmol; ≥ 99% MERCK MILLIPORE) zusammen mit einem Tropftrichter über 2,5 Stunden zugetropft. Die Dispersion wurde 1,5 Stunden nachreagieren gelassen. Nach dem Abkühlen wurde die Dispersion mit einem 100 µm Schlauchfilter filtriert.

Die hergestellte Dispersion besaß einen Festkörperanteil von 42,2%.

Nach der elektrostatischen Abscheidung der Dispersion, die in Abbildung 26 dargestellt wird, ist zu erkennen, dass sich sehr kleine und sehr große Dispersionspartikel gebildet und auf der Oberfläche abgeschieden haben. Die Dispersion besitzt eine bimodale Verteilung.

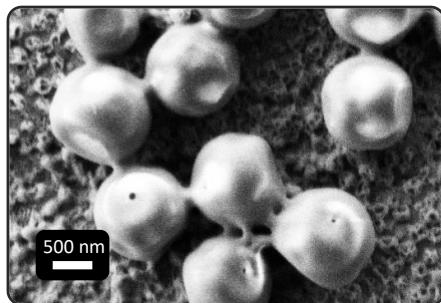


Abbildung 26: REM-Aufnahme der hergestellten Standard DPE-Dispersion.

Da sich die großen Dispersionsteilchen nicht für eine deckende LbL-Abscheidung eignen, wurden keine weiteren Charakterisierungen und Versuche mit dieser DPE-Dispersion durchgeführt.

4.3.2 DPE-Dispersion mit VPS

Bei dieser DPE-Dispersion wurde die Acrylsäure durch Vinylphosphonsäure (VPS) ausgetauscht. Phosphonsäuren adsorbieren sehr gut auf Metalloxidoberflächen und eine DPE-Dispersion mit VPS wurde bereits anstelle einer Phosphatierung eingesetzt.^[58]

Zur Synthese wurde in einem 2 Liter Glasreaktor Wasser (770 g) vorgelegt und auf 40 °C erwärmt. Der Rührer wurde auf 120 U/min eingestellt. Vinylphosphonsäure (6,95 g, 64,33 mmol; 90% MERCK MILLIPORE), Methylmethacrylat (25 g, 249,70 mmol; ≥ 99% MERCK KGaA) und 1,1-Diphenylethylen (2,05 g, 11,57 mmol; 97%, SIGMA-ALDRICH) wurden zusammen zugegeben. Nach 5 minütigem Rühren wurde Ammoniaklösung (4,38 g, 64,30 mmol; 25%, MERCK KGaA) hinzugefügt und erneut 5 Minuten gerührt. Ammoniumperoxodisulfat (3,1 g, 13,59 mmol; ≥ 99% MERCK KGaA) wurde in Wasser (67 g) gelöst und zugegeben. Die Mischung wurde innerhalb einer Stunde langsam auf 90 °C erhitzt. Anschließend wurden Hydroxyethylmethacrylat (50 g, 384,20 mmol; 97%, SIGMA-ALDRICH) und Butylmethacrylat (475 g, 3340,36 mmol; ≥ 99% MERCK MILLIPORE) zusammen mit einem Tropftrichter über 2,5 Stunden zugetropft. Die Dispersion wurde 1,5 Stunden nachreagieren gelassen. Nach dem Abkühlen wurde die Dispersion mit einem 100 µm Schlauchfilter filtriert.

Die hergestellte Dispersion besaß einen Festkörperanteil von 37%.

Die elektrostatische Abscheidung der DPE-Dispersion mit VPS erfolgte auf vorbehandeltem verzinktem Stahl. In Abbildung 27 ist die erste elektrostatische Abscheidung der Dispersion dargestellt. Auch bei dieser Dispersion sind zwei unterschiedliche Partikelgrößen entstanden. Die kleinen Partikel bedecken flächig die

Oberfläche und die großen Partikel haben sich an den Unebenheiten der Verzinkung angesammelt. Die Verzinkung beeinflusst durch Ihre Inhomogenität das Abscheideverhalten der Dispersion. Durch pH-Wert Änderungen kann es zur lokalen Auflösungen der Verzinkung kommen und die freigesetzten Ionen beeinflussen die elektrostatische Abscheidung. Dieses Phänomen wurde von Sergej Töws detailliert erläutert.^[58]

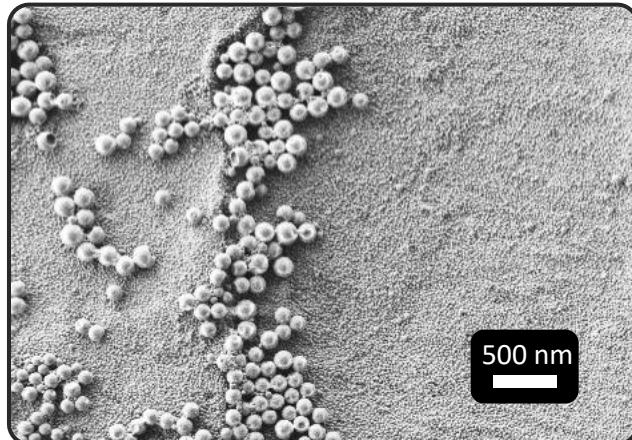


Abbildung 27: REM-Aufnahme der elektrostatisch abgeschiedenen DPE-Dispersion mit VPS auf verzinktem Stahl.

Bei der elektrostatischen Abscheidung auf vorbehandeltem Glassubstrat ist diese dichte Ordnung der größeren Dispersionsteilchen nicht zu beobachten.

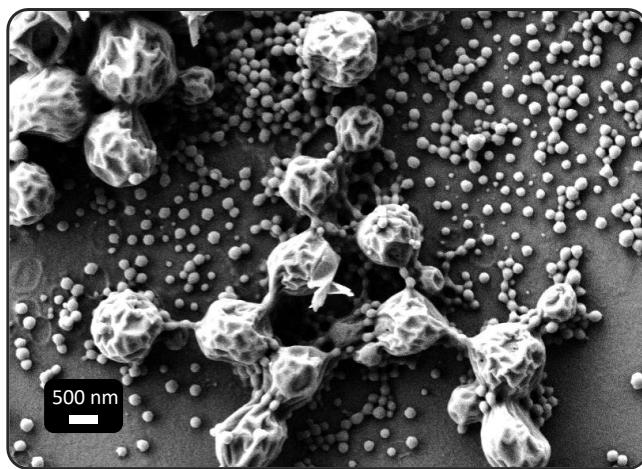


Abbildung 28: REM-Aufnahme der elektrostatisch abgeschiedenen DPE-Dispersion mit VPS auf vorbehandeltem Glassubstrat.

Die DPE-Dispersion mit VPS besitzt nach der Herstellung einen pH-Wert von 4 und löst durch die Säure die Verzinkung an. Durch Änderung des pH-Wertes ins basische, konnte keine deutliche Änderung der elektrostatischen Abscheidung beobachtet werden. Durch

Änderung des pH-Werts auf 3,5 konnte eine deutlich veränderte Abscheidung beobachtet werden. Die Abscheidung erfolgte auf einem vorbehandelten Glassubstrat.

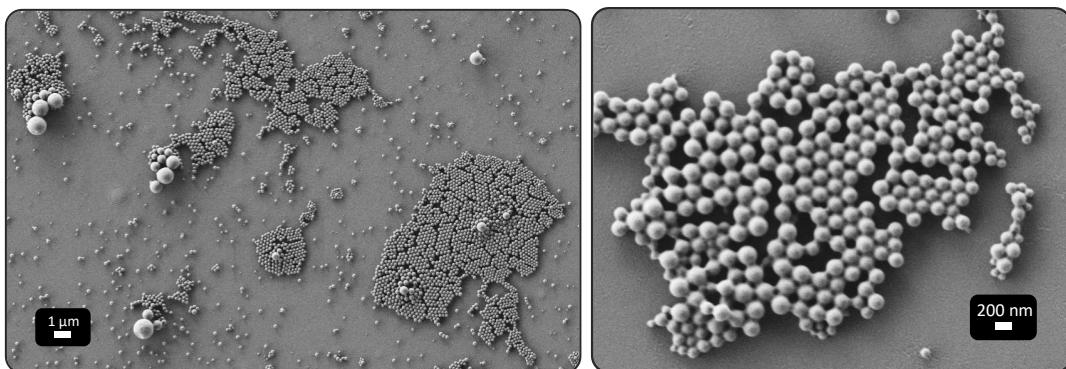


Abbildung 29: REM-Aufnahme der elektrostatisch abgeschiedenen DPE-Dispersion mit VPS bei pH 3,5 auf vorbehandeltem Glassubstrat.

In den beiden Aufnahmen in Abbildung 29 ist zu sehen, dass sich die gleichgroßen Partikel der Dispersion als hexagonale Monolage auf der Oberfläche abscheiden. Durch die großen oder etwas kleineren Dispersionsteilchen wird diese Ordnung gestört. An diesen Abbildungen ist zu erkennen, warum eine monodisperse Dispersion für eine homogene elektrostatische Abscheidung von Vorteil ist.

4.3.3 DPE-Dispersion mit Methacrylamid

Bei dieser DPE-Dispersion wurde die Acrylsäure durch Methacrylamid ausgetauscht. Durch den Austausch der Säure durch eine Base wurde in dieser Synthese kein Ammoniak zugegeben.

Zur Synthese wurde in einem 2 Liter Glasreaktor Wasser (768 g) vorgelegt und auf 40 °C erwärmt. Der Rührer wurde auf 120 U/min eingestellt. Methacrylamid (14,00 g, 164,51 mmol; 98%, SIGMA-ALDRICH), Methylmethacrylat (25 g, 249,70 mmol; ≥ 99% MERCK KGaA) und 1,1-Diphenylethylen (2,05 g, 11,57 mmol; 97%, SIGMA-ALDRICH) wurden zusammen zugegeben und 5 Minuten nachgerührt. Ammoniumperoxodisulfat (3,1 g, 13,59 mmol; ≥ 99% MERCK KGaA) wurde in Wasser (67 g) gelöst und zugegeben. Die Mischung wurde innerhalb einer Stunde langsam auf 90 °C erhitzt. Anschließend wurden Hydroxyethylmethacrylat (25 g, 192,10 mmol; 97%, SIGMA-ALDRICH) und Butylmethacrylat (500 g, 3516,17 mmol; ≥ 99% MERCK MILLIPORE) zusammen mit einem Tropftrichter über 2,5 Stunden zugetropft. Die Dispersion wurde 1,5 Stunden nachreagieren gelassen. Nach dem Abkühlen wurde die Dispersion mit einem 100 µm Schlauchfilter filtriert.

Die hergestellte Dispersion besaß einen Festkörperanteil von 38,7%. Der hydrodynamische Radius der Dispersion beträgt 58 nm und die Partikel besitzen ein Zetapotential von -41,3 mV. Die Dispersion besaß nach der Herstellung einen pH-Wert von 4,6.

Die elektrostatische Abscheidung der Dispersion mit Methacrylamid erfolgte auf einem vorgebehandelten Glassubstrat. In Abbildung 30 ist die Abscheidung ohne Änderung des pH-Wertes zu sehen. Die Dispersion ist überwiegend monodispers mit einigen größer polymerisierten Dispersionspartikeln dazwischen.

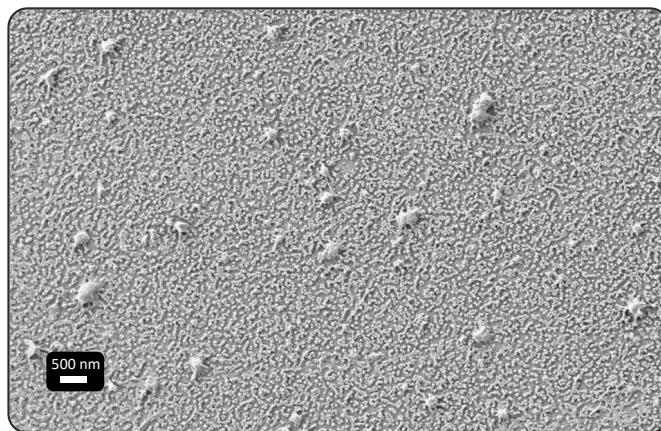


Abbildung 30: REM-Aufnahme der elektrostatisch abgeschiedenen DPE-Dispersion mit Methacrylamid auf vorbehandeltem Glassubstrat.

Durch die Änderung des pH-Wertes konnte keine hexagonale Anordnung der Partikel beobachtet werden. Während der Syntheseführung wurde in diesem Fall auf die Acrylsäure verzichtet und die Synthese und die entstandene Dispersion waren basischer. Die Vermutung, dass eine basischere Syntheseführung zu einer einheitlicheren Dispersion führt, wurde bei der nächsten Synthese berücksichtigt. Zudem wurde bei der nächsten Synthese bei der zweiten Stufe Styrol als Monomer zugesetzt. Dies führt laut Viala nach der ersten Stufe eher zur Kettenübertragung und Abbruchreaktion als zur Kettenübertragung auf die Semichinoidstruktur. Dies bedeutet, dass der Copolymerisationsanteil mit steigender Styrolkonzentration abnimmt.^[17]

4.3.4 DPE-Dispersion mit Styrol

Zur Synthese wurde in einem 2 Liter Glasreaktor Wasser (770 g) vorgelegt und auf 40 °C erwärmt. Der Rührer wurde auf 120 U/min eingestellt. Acrylsäure (13,9 g, 192,89 mmol; ≥ 99% MERCK KGaA), Methylmethacrylat (25 g, 249,70 mmol; ≥ 99% MERCK KGaA) und 1,1-Diphenylethylen (2,06 g, 11,63 mmol; 97%, SIGMA-ALDRICH) wurden zusammen zugegeben. Nach 5 minütigem Rühren wurde Ammoniaklösung (14,0 g, 205,52 mmol; 25%, MERCK KGaA) hinzugefügt und erneut 5 Minuten gerührt. Ammoniumperoxodisulfat (3,1 g, 13,59 mmol; ≥ 99% MERCK KGaA) wurde in Wasser (67 g) gelöst und zugegeben. Die Mischung wurde innerhalb einer Stunde langsam auf 90 °C erhitzt. Anschließend wurden Hydroxyethylmethacrylat (26 g, 199,78 mmol; 97%, SIGMA-ALDRICH), Butylmethacrylat (175 g, 1230,66 mmol; ≥ 99% MERCK MILLIPORE) und Styrol (75 g, 720,11 mmol; ≥ 99% MERCK MILLIPORE) zusammen mit einem Tropftrichter über 2,5 Stunden zugetropft. Die Dispersion wurde 1,5 Stunden nachreagieren gelassen. Nach dem Abkühlen wurde die Dispersion mit einem 100 µm Schlauchfilter filtriert.

Die hergestellte Dispersion besaß einen Festkörperanteil von 30%. Mit dem Zetasizer wurde ein hydrodynamischer Durchmesser von 47 nm und ein Zetapotential von -45 mV ermittelt. In Abbildung 31 sind die Diagramme dazu aufgetragen. Es ist zu sehen, dass beide Peaks eine enge Verteilung aufweisen. Dies deutet auf eine homogene Partikelgrößenverteilung hin. Bei der Synthese mit Ammoniak im leichten Überschuss zur Acrylsäure und der Verwendung von Styrol in der zweiten Stufe konnte eine monodisperse Dispersion erhalten werden, die für die elektrostatische Abscheidung ideal ist.

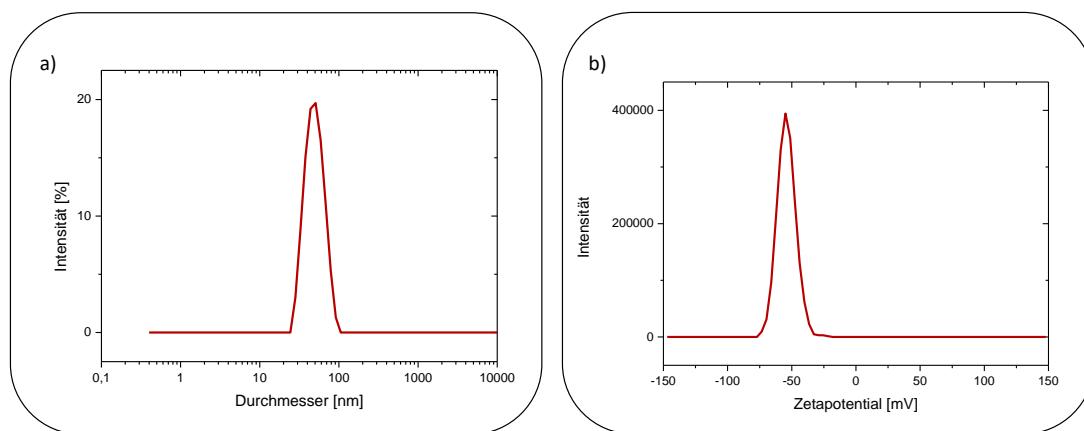


Abbildung 31: Bestimmung des (a) hydrodynamischen Durchmessers und (b) des Zetapotentials der DPE-Dispersion.

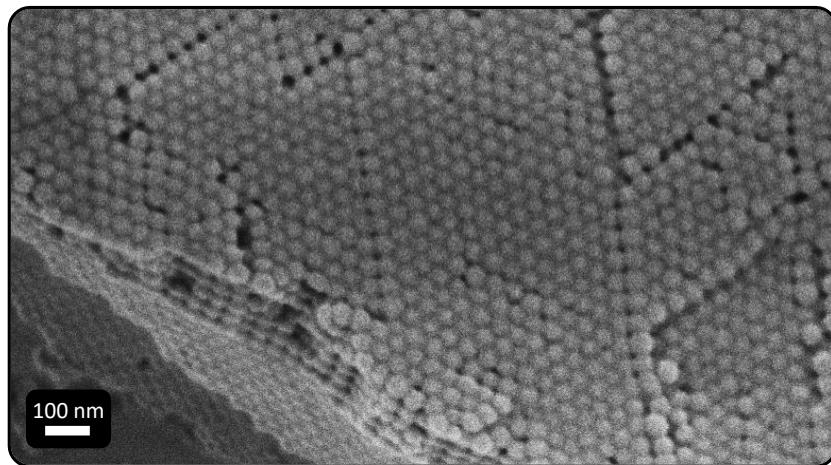


Abbildung 32: REM-Aufnahme der aufgetropften und getrockneten DPE-Dispersion.

In Abbildung 32 ist eine REM-Aufnahme der DPE-Dispersion zu sehen. Auch hier ist eine monodisperse Partikelgrößenverteilung zu erkennen. Durch Verdunsten des Lösemittels beim Trocknen der aufgetropften Dispersion organisieren sich die Partikel und es kommt zur Ausbildung einer hexagonalen Strukturen.

Zur Charakterisierung der hergestellten Dispersion wurde die Glasübergangstemperatur mit der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) bestimmt. In Abbildung 33 sind die Ergebnisse von einem eingearbeiteten DPE-Dispersionsfilm (unten) und einer gefriergetrockneten DPE-Dispersion (oben) zu sehen. Die Aufheizrate der Messungen betrug $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, jede Probe wurde zweimal aufgeheizt.

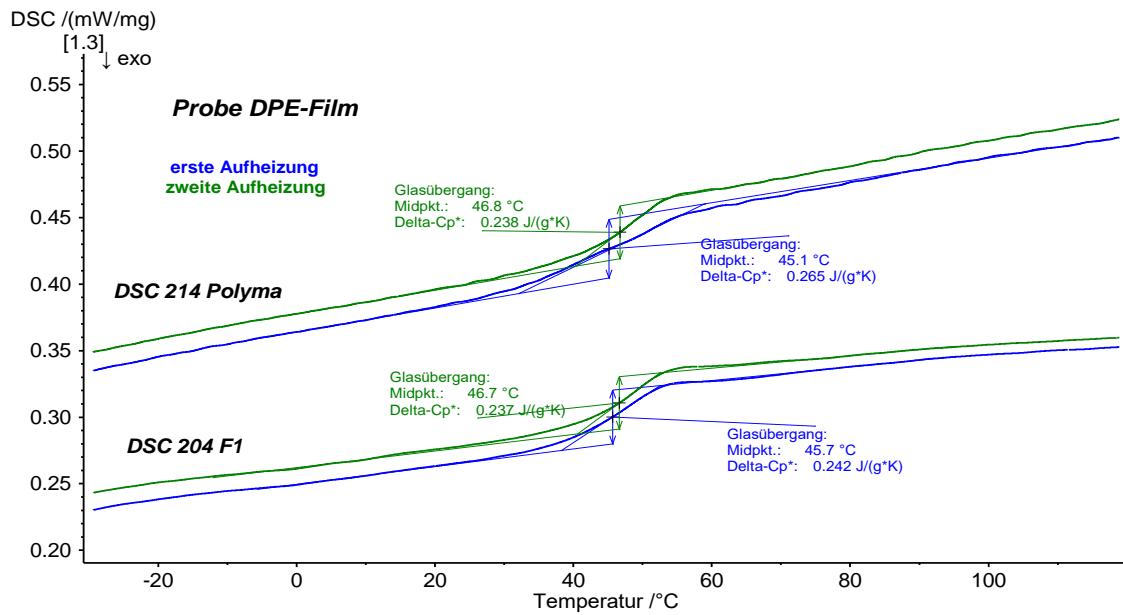


Abbildung 33: DSC Messung von der DPE-Dispersion als Film eingebrannt (unten) und gefriergetrocknet (oben).

Die Glasübergangstemperatur der ersten Aufheizung liegt jeweils unter der Glastemperatur der zweiten Aufheizung. Das liegt an einem besseren Wärmekontakt zwischen Probe und Tiegel während der zweiten Aufheizung. Aus diesem Grund wurde die zweite Messung zur Bestimmung der Glastemperatur herangezogen. Die Glastemperaturen betrugen bei dem eingearbeiteten DPE-Film 46,7 °C und bei der gefriergetrockneten DPE-Dispersion 46,8 °C.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g,1}} + \frac{w_2}{T_{g,2}} + \dots \quad (8)$$

In Gleichung (8) ist die Fox-Gleichung dargestellt, mit der sich die theoretische Glasübergangstemperatur von Polymeren abschätzen lässt. Mit w_i den Gewichtsanteilen der einzelnen Fraktionen und T_g , den Glasübergangstemperaturen der Reinpolymere. Zur Berechnung wurden nur die Hauptbestandteile der DPE-Dispersion herangezogen. Das DPE wurde bei der Berechnung vernachlässigt, der Gewichtsanteil des DPE betrug etwa 0,007. In Tabelle 3 sind die Glasübergangstemperaturen und die Gewichtsanteile der Reinpolymere aufgeführt.

Tabelle 2: Glasübergangstemperaturen und Gewichtsanteile der Reinpolymeren.

Polymer	Gewichtsanteil w	Glasübergangstemperatur T _g [K]
Polyacrylsäure	0,044	378
Polymethylmethacrylat	0,079	378
Polyhydroxyethylmethacrylat	0,083	328
Polybutylmethacrylat	0,556	293
Polystyrol	0,238	373

Die ermittelten Werte von 46,7 °C und 46,8 °C und der mit Hilfe der Fox-Gleichung und der Rezeptur berechnete Wert stimmen überein. Der berechnete Wert liegt bei 48,16 °C, was eine Abweichung von 1,5 °C entspricht.

Um sicherzustellen, dass alle restlichen Monomere von der Synthese aus der Dispersionslösung entfernt wurden, wurde die Dispersion für weitere Abscheideversuche einer Dialyse unterzogen. Der Festkörpergehalt der dialysierten DPE-Dispersion betrug anschließend 6 %.

Zur elektrostatischen Abscheidung wurde eine DPE-Dispersion hergestellt, die einen Partikeldurchmesser von 47 nm und ein Zetapotential von -45 mV besitzt. Die Glasübergangstemperatur lag bei 46,7 °C.

In Kapitel 2.2 wurde die Darstellung von DPE-Dispersionen bereits beschrieben. Im Folgenden wird das Reaktionsschema der hier hergestellten DPE-Dispersion mit Styrol dargestellt. In der ersten Synthesestufe werden die hydrophilen Monomere, Acrylsäure und Methylmethacrylat, mit dem 1,1-Diphenylethylen unter Zugabe des Initiators Ammoniumperoxodisulfat und Ammoniak zur Deprotonierung in Wasser polymerisiert. Es entsteht ein wasserlösliches Polymer mit amphiphilen Charakter. Zwei endständige DPE-Radikale bilden eine Semichinoidstruktur. Diese aktive Spezies steht für die zweite Stufe zur Verfügung.

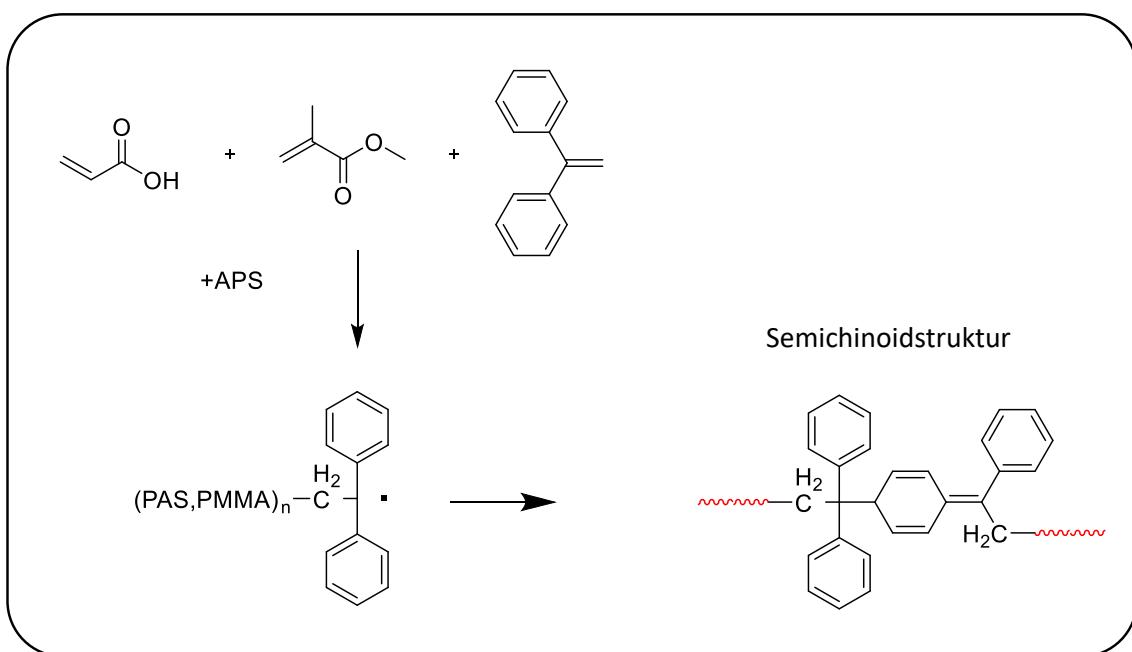


Abbildung 34: Reaktionsschema der ersten Stufe zur Herstellung einer DPE-Dispersion.

In der zweiten Stufe werden die hydrophoberen Monomere, Styrol, Hydroxyethylmethacrylat und Butylacrylat, zugegeben. Diese bilden mit dem restlichen Initiator eine hydrophobe Polymerkette und reagieren mit der Semichinoidstruktur. Es entsteht ein Blockcopolymer und ein endständiges DPE-Radikal, welches für weitere Reaktionen zur Verfügung steht. Zwei endständige DPE-Radikale können wieder eine Semichinoidstruktur bilden. Die Blockcopolymere werden hydrophober und bilden Mizellen aus. Es wird eine negativ stabilisierte Dispersion gebildet.

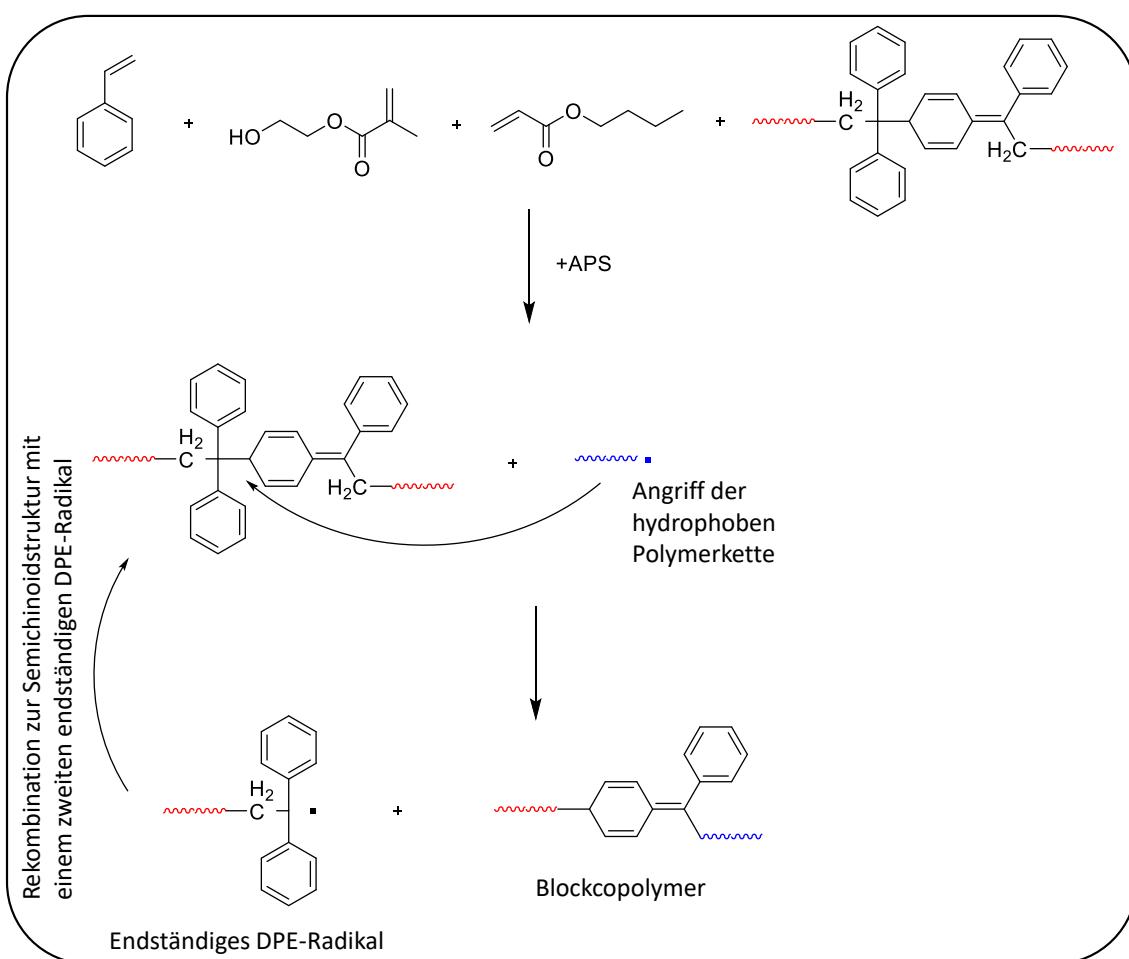


Abbildung 35: Reaktionsschema der zweiten Stufe zur Herstellung einer DPE-Dispersion.

Zur Überprüfung ob der Überschuss an Ammoniak oder die Verwendung von Styrol zu der Bildung einer monodispersen Dispersion geführt hat, wurde die Synthese aus Kapitel 4.3.1 mit einem Überschuss an Ammoniak wiederholt. Das Ergebnis war eine ebenfalls monodisperse Dispersion. Dies weist darauf hin, dass der Einfluss des pH-Wertes und der Deprotonierung der Säure und des Initiators einen großen Einfluss auf die Partikelbildung haben. Die Dispersion ist im Anhang abgebildet.

Im weiteren Verlauf der Arbeit tritt die Problematik auf, dass die DPE-Dispersion in einer polymeren Matrix unter dem REM nicht sichtbar ist. So kann die Belegung der lamellaren Partikel mit DPE in einem Querschnitt nicht in Matrix dargestellt werden. Um die DPE-Dispersion von der polymeren Matrix unterscheiden zu können, wurde die Reaktion wie oben angegeben durchgeführt und nach der zweiten Synthesestufe Triethoxyvinylsilan (12,5 g; 97% SIGMA-ALDRICH) (TEVS) zugegeben. Die REM-Aufnahme der aufgetropften Dispersion zeigt, dass weder die monodisperse Verteilung noch die Größe der Partikel durch die Zugabe des Silans beeinflusst wurden.

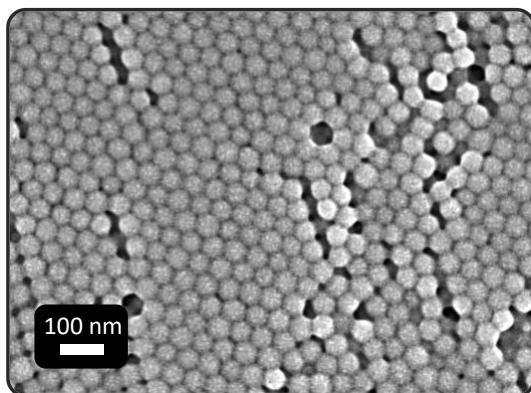


Abbildung 36: Getrocknete DPE-TEVS-Dispersion.

4.4 Charakterisierung und Exfolierung von Layered Double Hydroxides

Die in dieser Arbeit verwendeten Layered Double Hydroxides wurden vom *Institut de Chimie de Clermont-Ferrand* von Leroux *et al.* synthetisiert.^[59] Die LDH's waren pastenförmig mit einem Festkörper um 20%. Aus den fünf hergestellten LDH-Typen wurden zwei für die elektrostatische Abscheidung gewählt. Dabei handelte es sich um das $Zn_2Al(OH)_6[BSA], 2 H_2O$ und das $Mg_2Al(OH)_6[BSA], 2 H_2O$. Diese beiden Varianten wurden wegen ihrer organischen Gegenionen und ihrer Größe gewählt. Durch die organischen Gegenionen soll bei der späteren Anwendung in einer polymeren Matrix eine bessere Kompatibilität gewährleistet werden. Zudem agglomerieren diese Varianten nicht mit sich selber. Das LDH $Zn_2Al(OH)_6[4-HBSA], 2 H_2O$ bildet beim Trocknen eine Kartenhausstruktur aus, wie im Anhang zu sehen ist. Bei diesem LDH weisen die Kanten durch die zusätzliche Hydroxygruppe eine negative Ladung auf und diese orientieren sich auf den Flächen benachbarter LDH's. Um die elektrostatische Abscheidung beurteilen zu können, ist es erforderlich, solche zusätzlichen Komplikationen zu vermeiden.

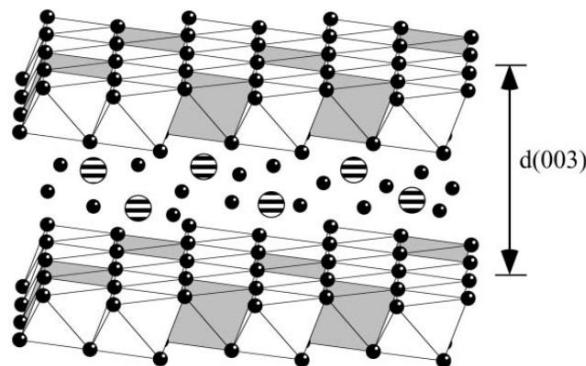


Abbildung 37: Struktur der LDH, in der Brucit-Struktur sind die zweiwertigen Metallkationen weiß und die dreiwertigen Metallkationen als graue Oktaeder eingezeichnet. In der Zwischenschicht befinden sich die Gegenionen und Wasser.^[60]

In Abbildung 37 ist die Struktur der LDH's dargestellt. Die einzelnen Schichten bestehen aus Oktaedern mit Hydroxidionen an ihren Kanten. Die Mitte der Oktaeder ist mit den Metallkationen besetzt. Die Anionen zwischen den Schichten gleichen die Ladung der Schicht aus. Der Basale-Abstand der (003) Ebene ist in der Abbildung eingezeichnet. Bei der Herstellung von LDH's kommt es durch den Einsatz verschiedener Ionen und durch die Reaktionsführung zu unterschiedlich großen Plättchen mit unterschiedlichem Aspekt Verhältnissen.

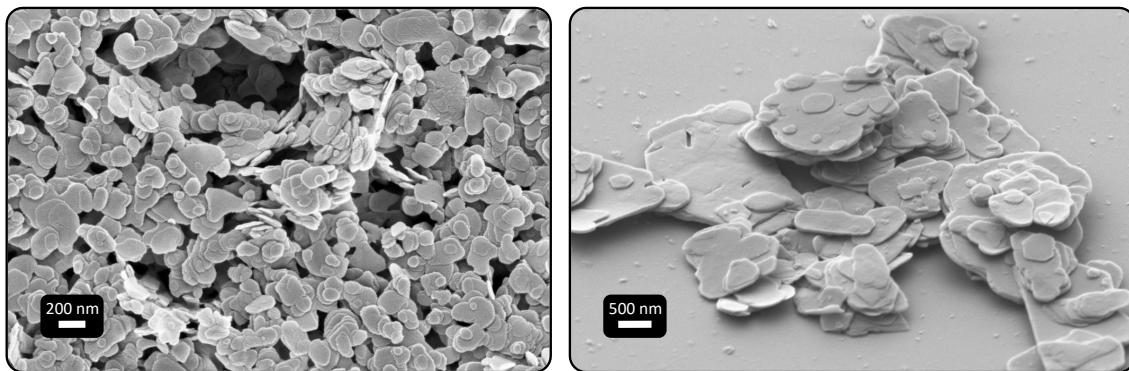


Abbildung 38: REM-Aufnahme von $Mg_2Al(OH)_6[BSA], 2 H_2O$ (links) und $Zn_2Al(OH)_6[BSA], 2 H_2O$ (rechts).

In Abbildung 38 sind die beiden in dieser Arbeit verwendeten LDH's abgebildet. Bei dem $Mg_2Al(OH)_6[BSA], 2 H_2O$ sind die einzelnen Platten 100 bis 500 nm groß. Die Platten des $Zn_2Al(OH)_6[BSA], 2 H_2O$ hingegen sind mehrere Mikrometer groß und die Größe untereinander variiert stärker.

Die Verwendung organischer Gegenionen ist für die Herstellung von Nanokompositen entscheidend. Hier wird das Salz der Benzolsulfonsäure verwendet, um die

Kapitel 4: Vorbereitende Versuche

Zwischenräume der einzelnen Schichten zu modifizieren. Als organische Gegenionen werden bevorzugt monofunktionelle Moleküle verwendet. Das LDH ist verträglicher mit einer polymeren Matrix, so dass eine gute Verteilung erreicht werden kann.^[59]

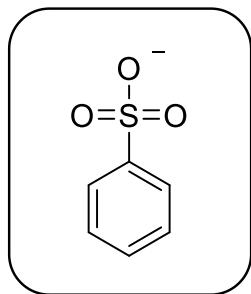


Abbildung 39: Strukturformel des Benzolsulfonsäureanions.

Die Layered Double Hydroxides wurden vor der Verwendung mit einer Ultrafiltrationsapparatur aufgereinigt. Die in Abbildung 40 zu sehende Anlage wurde in der Feinmechanik-Werkstatt der Universität Paderborn angefertigt. Auf die Lochplatte wurde eine Membran (WHATMAN, Nylon Membrane Filters) mit einem Porendurchmesser von 0,2 µm gelegt. Die Druckkammer wurde mit der Probe befüllt und unter Rühren wurde mit Stickstoff Druck aufgebaut. Die Probe wurde mehrfach mit Milli-Q Wasser gespült.

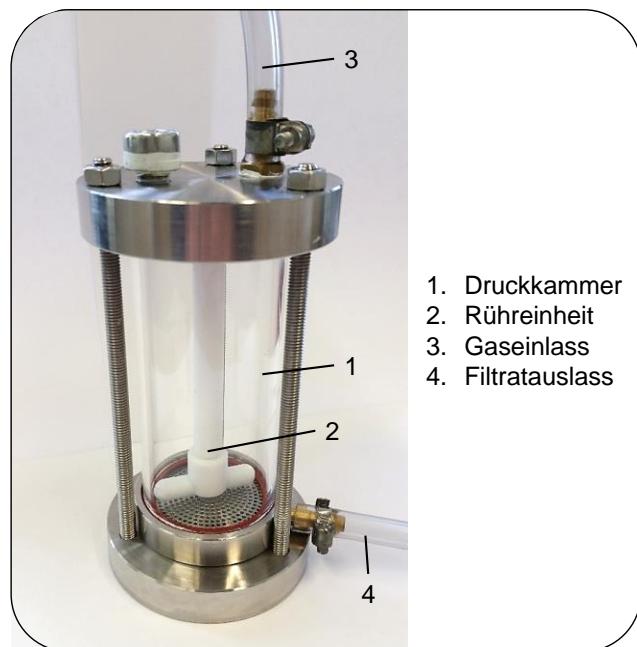


Abbildung 40: Aufbau der Ultrafiltrationsapparatur.

Zur Charakterisierung wurde von beiden LDH's in Lieferform eine XRD Messung durchgeführt. Durch die spezifischen Peaks konnten Informationen über die Struktur der LDH's erhalten werden. Die starken basalen Reflexionen ($(00l)$) bei kleinen Winkeln ermöglichen die direkte Bestimmung der Basisabstände senkrecht zu der $(00l)$ -Ebene (c_0). Dies entspricht der Dicke der brucitartigen Schicht und einer Zwischenschicht. Durch die Lage der (110) Reflexionen können die Werte des Gitterparameters a_0 ermittelt werden ($a_0 = 2d_{(110)}$). Der Wert a_0 entspricht dem Abstand zwischen zwei Metallkationen, durch diesen Wert kann auf die Radien der Kationen zurückgeschlossen werden.

In Abbildung 41 sind die XRD Spektren der beiden LDH'S $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6[\text{BSA}], 2 \text{ H}_2\text{O}$ und $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6[\text{BSA}], 2 \text{ H}_2\text{O}$ dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich die Spektren sehr ähneln. Bei der XRD Messung wurde der Abstand zwischen den einzelnen Ebenen detektiert. Da bei beiden LDH's der gleiche Interkalator verwendet wurde und lediglich in der Brucid-Struktur das Zink gegen das kleinere Magnesium ausgetauscht wurde, war ein ähnliches Spektrum zu erwarten.

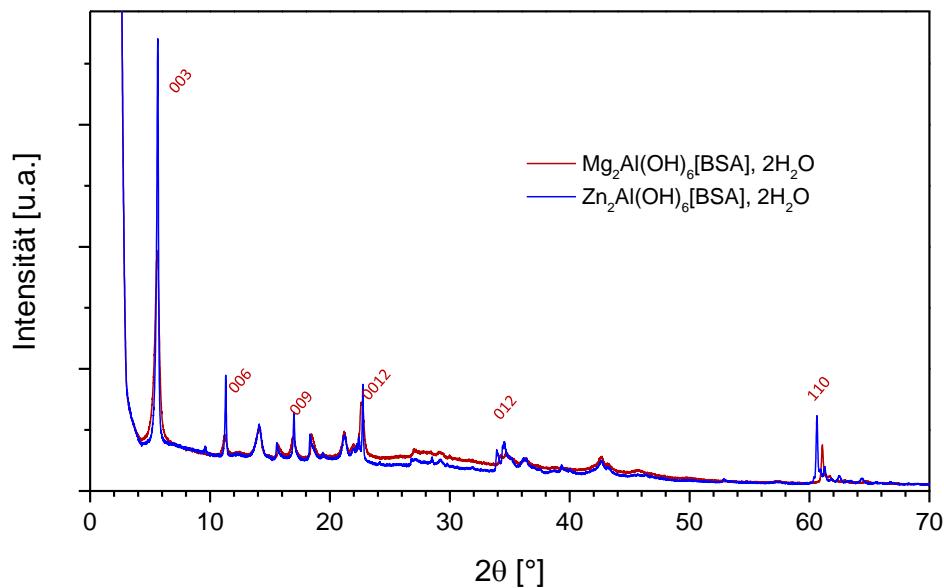


Abbildung 41: XRD Messungen der LDH's $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6[\text{BSA}], 2 \text{ H}_2\text{O}$ (blau) und $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6[\text{BSA}], 2 \text{ H}_2\text{O}$ (rot).

In Tabelle 3 sind die Bragg-Reflexionen aus der XRD-Messung für beide LDH's aufgeführt. Bei den (003) , (006) und (009) Reflexionen handelt es sich um die basal-Ebenen. Die (003) Reflexion gibt dabei die Dicke einer Brucidschicht mit einer Interkalatorschicht an. Die (012) Reflexion ist eine asymmetrische, nicht basale Reflexion und ist aus diesem Grund breiter. Diese liegen im Bereich zwischen 33° und 35° 2θ und werden in der Tabelle nicht aufgeführt.

Tabelle 3: Strukturrelevante Daten aus der XRD Messung.

		003	006	009	012	110
Zn ₂ Al(OH) ₆ [BSA], 2 H ₂ O	2θ [°]	5,64	11,31	21,22		60,62
	d [Å]	15,67	7,82	4,18		1,53
Mg ₂ Al(OH) ₆ [BSA], 2 H ₂ O	2θ [°]	5,60	11,25	21,20		61,07
	d [Å]	15,77	7,86	4,19		1,52

Die elektrostatische Abscheidung erfolgte an den Partikeln in der synthetisierten Form und in delaminierten Form. Die Exfolierung bzw. Delaminierung von LDH Schichten wurde mit einem hochpolaren Lösemittel durchgeführt. Dieses ist in der Lage die hydrophoben Teile der interkalierten Anionen zu lösen. Das Lösemittel musste zusätzlich mit Wasser verträglich sein und durfte die verwendete DPE-Dispersion nicht quellen oder zerstören. Ein geeignetes Lösemittelgemisch wurde in dem Review von Wang *et al.* vorgestellt. Dabei handelt es sich um ein Gemisch von N,N-Dimethylformamid (99,8%, SIGMA-ALDRICH) und Ethanol (99,8%, VWR CHEMICALS).^[61]

Zur Delaminierung bis Exfolierung wurden 0,2 g des LDH's in 100 mL DMF/EtOH (1:1) suspergiert und in einer PET-Flasche 1 Woche geschüttelt. Anschließend wurde das exfolierte LDH sofort weiter verarbeitet.

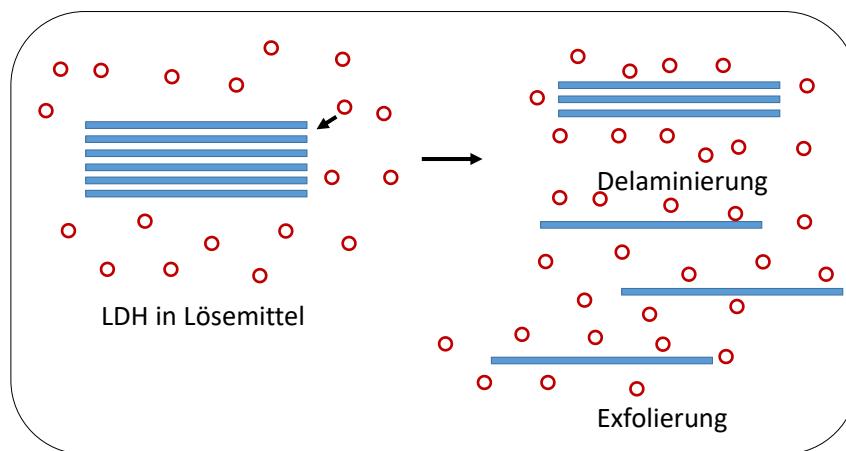


Abbildung 42: Schema der Delaminierung und Exfolierung durch Interkallation der Lösungsmittelmoleküle in die Intergallerien.

In Abbildung 42 ist die Delaminierung und die Exfolierung schematisch dargestellt. Die Lösungsmittelmoleküle diffundieren in die Intergallerien und wechselwirken mit den LDH

Schichten. Die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Schichten wird geschwächt und die Schichten liegen Exfoliert im Lösemittel vor.

Die Delaminierung bzw. Exfolierung wurde mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) verfolgt. Zur besseren Veranschaulichung wurden zusätzlich REM-Aufnahmen von Querschnitten der dispergierten LDH's in einer Polymermatrix aufgenommen. Zunächst von dem nicht exfolierten LDH.

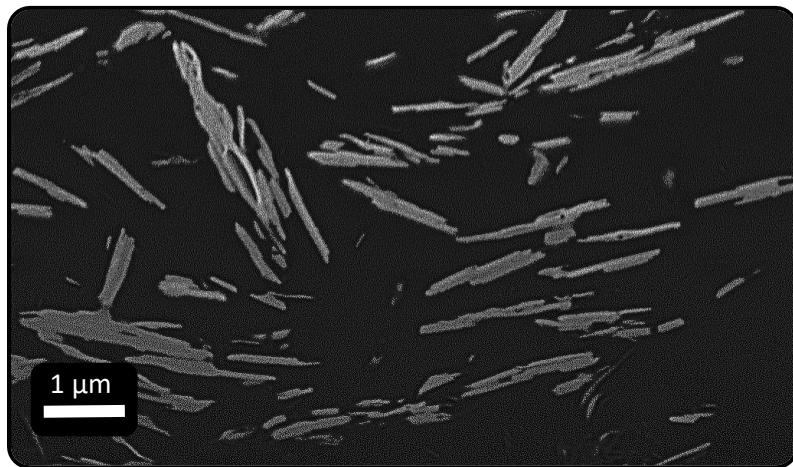


Abbildung 43: REM-Aufnahme des Querschnittes von $Zn_2Al(OH)_6[BSA]$, $2 H_2O$ in eine Polymermatrix dispergiert.

In Abbildung 43 ist eine REM-Aufnahme von in Matrix dispergierten LDH's zu sehen. Bei dem im Komposit verwendeten LDH handelt es sich um das $Zn_2Al(OH)_6[BSA]$, $2 H_2O$ mit einem Gewichtsanteil von 30% im Festkörper. Die LDH Schichten bestanden aus mehreren Lagen. Die Größe und auch die Dicke der einzelnen Schichten variierten stark.

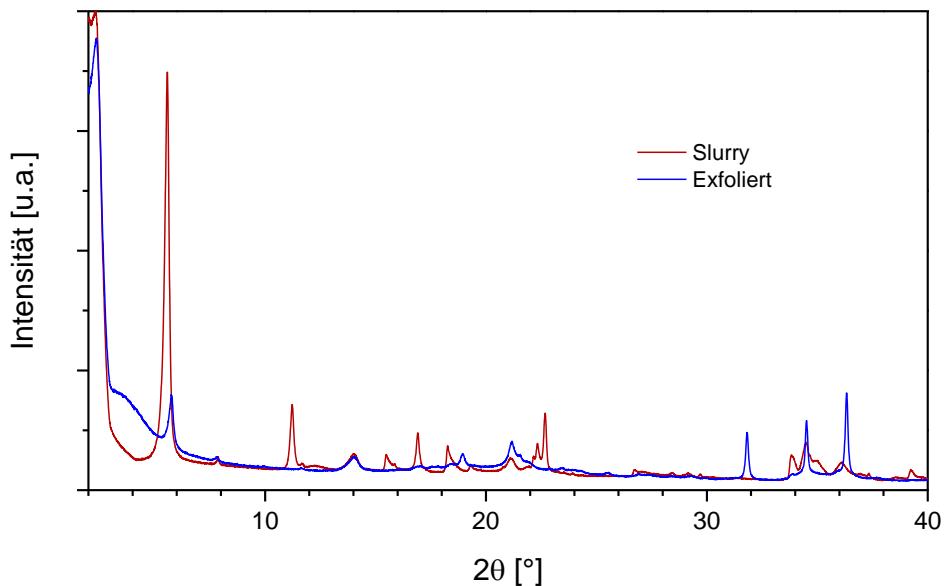


Abbildung 44: XRD Messung von $Zn_2Al(OH)_6[BSA], 2 H_2O$ als Slurry (rot) und exfoliert (blau).

Die starke Abnahme der (003) Reflexion und das Wegfallen der (006) Reflexion zeigten im XRD-Spektrum eine fortschreitende Delamination bis hin zu einzelnen Exfolierten LDH's. Eine vollständige Exfolierung konnte mit dieser Methode nicht nachgewiesen werden.

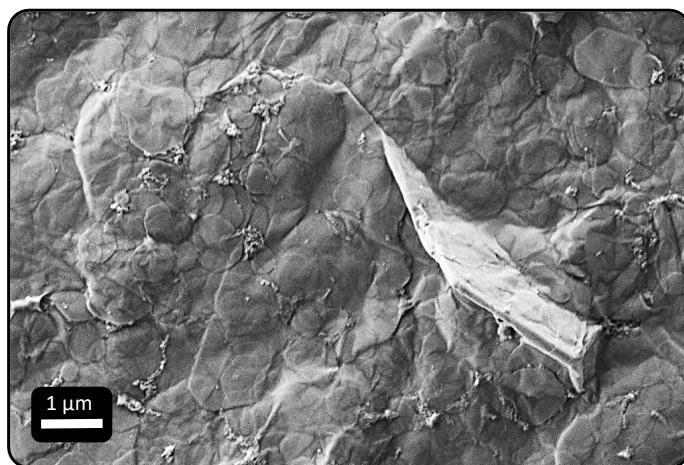


Abbildung 45: Delaminiertes $Mg_2Al(OH)_6[BSA], 2 H_2O$.

In Abbildung 45 ist ein LDH nach der Delaminierung getrocknet dargestellt. Die dünnen Schichten legten sich beim trocknen unorganisiert aufeinander. Die Strukturen der einzelnen Schichten waren gut zu erkennen. Die LDH-Schichten sind durch die Delaminierung bzw. Exfolierung dünner und flexibler geworden. Das Aspektverhältnis der LDH's hat sich verringert. Wird zu den delaminierten LDH's Wasser zugegeben,

organisieren diese sich wieder zu mehreren Schichten dicken Platten. Das liegt an der hohen Ladungsdichte der einzelnen Schichten und der Ausbildung eines Netzwerks aus Wasserstoffbrücken in den Intergalerien. Die Weiterverarbeitung der Proben fand aus diesem Grund in dem Lösemittelgemisch statt.^[61]

Eine Möglichkeit die exfolierten LDH's zu stabilisieren zeigten Yang *et al.* Nach der Exfolierung mit Formamid wurden die Plättchen mit Carboxymethylcellulose stabilisiert und konnten so wieder in eine wässrige Phase überführt werden.^[62] Nach diesem Vorbild sollen die delaminierten bis exfolierten LDH's in dieser Arbeit mit negativ geladenen, sphärischen Partikeln stabilisiert werden.

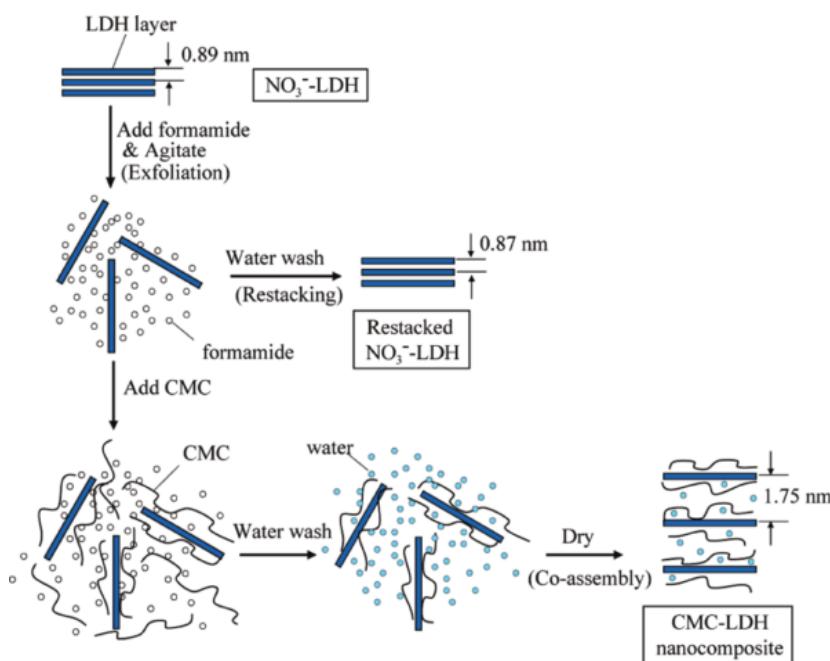


Abbildung 46: Schema der Stabilisierung der exfolierten LDH's von Yang *et al.*^[62]

In Zusammenarbeit mit dem *Institut de Chimie de Clermont-Ferrand* wurde bei der Synthese von LDH die oben hergestellte DPE-Dispersion mit Styrol als Gegenion zugegeben. Hier wurde der Versuch unternommen eine neue Schichtstruktur mit, im Gegensatz zu den bisher verwendeten Anionen, großen sphärischen organischen Partikeln herzustellen. Wegen der kritischen Größe der Anionen war es nicht möglich bei der Synthese lamellare Strukturen herzustellen. Das Ergebnis einer solchen Synthese befindet sich in Form einer REM-Aufnahme im Anhang.

4.5 Zusammenfassung

Die Herstellung von geladenen Oberflächen wurde durch eine Vorbehandlung und anschließender Layer-by-Layer Abscheidung mit Polyelektrolyten realisiert. Es wurden gleichmäßig geladene Oberflächen erhalten, die für die elektrostatische Abscheidung von Partikeln im Weiteren zur Verfügung stehen. Die Analyse mittels REM und AFM zeigte eine gleichmäßige und flächige Abscheidung der Polyelektrolyte auf der Oberfläche. Als organische Partikel wurde eine Dispersion synthetisiert, die keine zusätzlichen Stabilisatoren benötigt, da diese die elektrostatische Abscheidung stören würden. Hierzu wurden mehrere Acrylat-Dispersionen in Anwesenheit von 1,1-Diphenylethylen (DPE-Dispersion) hergestellt, bis eine monodisperse negativ geladene Dispersion erhalten wurde. Die im weiteren Verlauf verwendete Dispersion ist die DPE-Dispersion mit Styrol, durch die negative Stabilisierung und eignet diese sich besonders für die Layer-by-Layer Abscheidung. Die von dem *Institut de Chimie de Clermont-Ferrand* zur Verfügung gestellten Layered Double Hydroxides wurden charakterisiert und delaminiert bis hin zu exfoliert. Die Delaminierung erfolgte in einem Gemisch aus N,N-Dimethylformamid und Ethanol. Die verwendeten Layered Double Hydroxides und deren Exfolierung bzw. Delaminierung wurden mit der Röntgenbeugung charakterisiert. Hier zeigte sich eine deutliche Abnahme in der Stapelung der LDH's. Eine vollständige Exfolierung wurde nicht erreicht. Die LDH's sind positiv geladen und werden im Weiteren für die elektrostatische Abscheidung verwendet.

Kapitel 5: Layer-by-Layer Abscheidung

5.1 Einleitung

In diesem Kapitel werden ultradünne Schichten durch elektrostatische Abscheidung der verschiedenen geladenen Partikel auf den zuvor geladenen Oberflächen hergestellt. Zur Abscheidung wurde die Layer-by-Layer Technik verwendet. Dabei wurden als negativ geladene, sphärische Nanopartikel Siliziumdioxidpartikel und die DPE-Dispersion mit Styrol verwendet. Als lamellare Partikel wurden LDH und Schichtsilikat verwendet. Die elektrostatische Abscheidung der verschiedenen Partikel wurde durch ihre Partikelmorphologie beeinflusst. In diesem Kapitel sollen die zugrundeliegenden Phänomene erklärt werden, wie sich die Partikel auf der Oberfläche organisieren. Die Charakterisierung der Partikel stand dabei im Vordergrund. Die elektrostatische Abscheidung mit DPE-Dispersion ist besonders interessant, da es sich hierbei um eine selbst herstellte und noch wenig charakterisierte Dispersion handelt.

5.2 Abscheidung einer DPE-Dispersion

Bei der in Kapitel 4.3 hergestellten DPE-Dispersion mit Styrol handelt es sich um eine negativ geladene Polymerdispersion ohne Zusatz von Stabilisatoren. Stabilisatoren würden die elektrostatische Abscheidung behindern, da diese kleineren, schneller diffundierenden Moleküle sich an der Oberfläche abscheiden und die Ladung

Kapitel 5: Layer-by-Layer Abscheidung

neutralisieren würden. In Abbildung 47 ist die mit der Layer-by-Layer Technik hergestellte Schicht aus PEI, PSS, PAH und der DPE-Dispersion schematisch dargestellt.

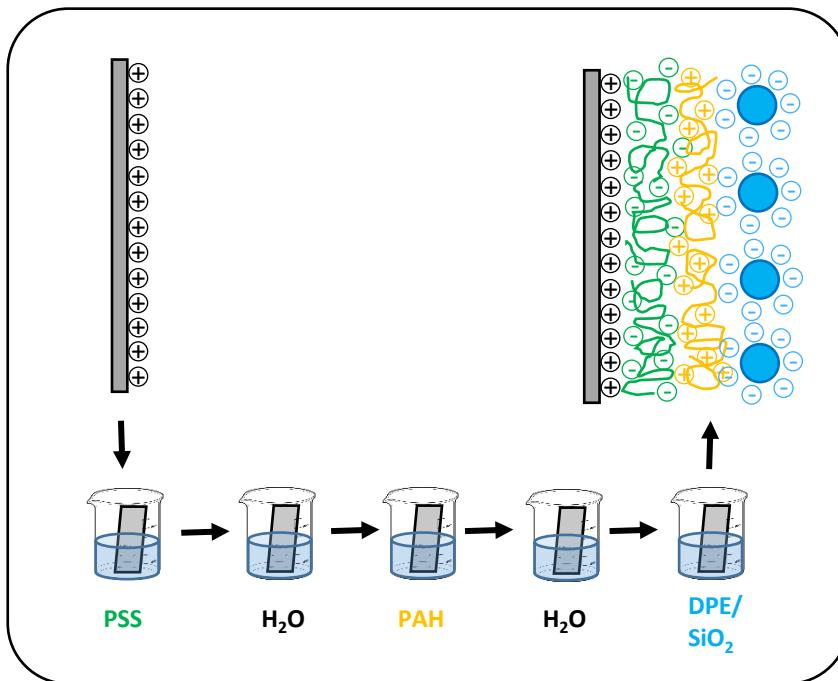


Abbildung 47: Schema der Layer-by-Layer Technik zur Herstellung einer Polyelektrolytmultischicht mit abschließender Lage aus sphärischen Partikeln.

Die DPE-Dispersion wurde auf den Polyelektrolytoberflächen mit verschiedenen Eintauchzeiten abgeschieden. In Abbildung 48 ist die Abscheidung nach 10 min und nach 80 min bei pH 5 dargestellt. Bereits nach 10 min haben sich die Partikel auf der Oberfläche organisiert und es tritt bei längerer Abscheidezeit keine optische Veränderung mehr auf. Um die genaue Abscheidezeit bis zum Einstellen eines Gleichgewichts bestimmen zu können, wurde eine Quarzkristallmikrowägung durchgeführt.

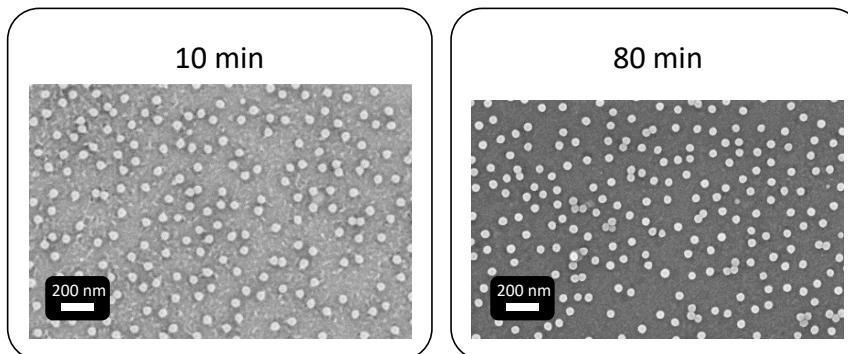


Abbildung 48: Elektrostatische Abscheidung einer DPE-Dispersion bei verschiedenen Abscheidezeiten.

Um die Organisation der Polyelektrolyte und der Partikel während der Abscheidung genauer beobachten zu können, wurde eine Quarzkristallmikrowägung (QCM) durchgeführt. Hier lässt sich die Kinetik der elektrostatischen Abscheidung betrachten. Die Methode eignet sich besonders gut um die Dauer der einzelnen Abscheidungen genau bestimmen zu können. So können die Abscheidezeiten für jede Materialkombination optimiert werden. Zudem kann die Menge an abgeschiedenem Polyelektrolyt bestimmt werden. Zur Abscheidung wurden die Polyelektrolyte wie in Kapitel 4.2 und die DPE-Dispersion bei pH 3,5 verwendet. Der Quarzkristall befand sich in einer Durchflusszelle und wurde während der Messung mit Flüssigkeit umspült. Die diversen abzuscheidenden Lösungen wurden jeweils bis zum Erreichen einer konstanten Frequenz durch die Durchflusszelle geführt. Nach jeder Lösung wurde mit Milli-Q Wasser gespült bis erneut eine konstante Frequenz erreicht wurde.

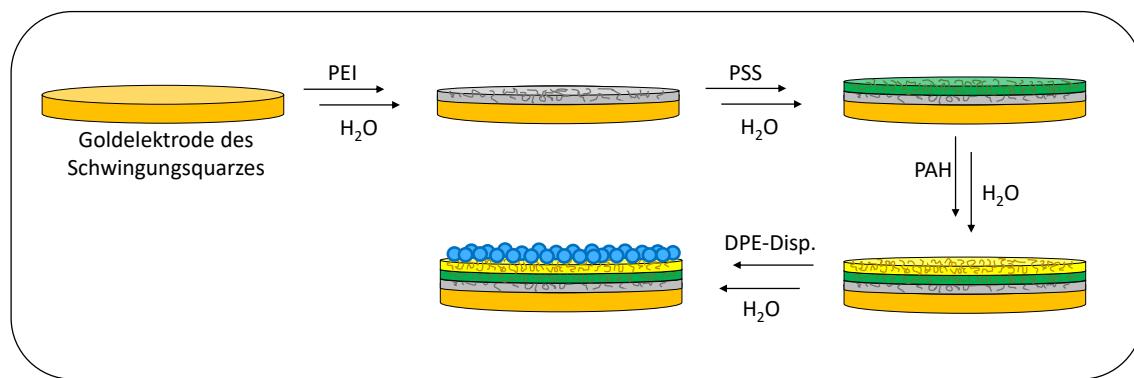


Abbildung 49: Schema der elektrostatischen Abscheidung auf der Goldelektrode des Schwingquarzes.

Der größte Teil der elektrostatischen Abscheidung erfolgte spontan. Durch die Ableitung der Depositionskurve konnten die Frequenzänderung und die Dauer jeder Abscheideperiode bestimmt werden. Da die Messung in einer Durchflusszelle durchgeführt wurde, könnten die beim Dip-Coating auftretenden Diffusionseffekte nicht erfasst werden. Durch die Frequenzänderung konnte auf die abgeschiedene Masse jeder Schicht und so auch auf die Schichtdicke geschlossen werden. Da sich bei dem Vorversuch zeigte, dass sich bei noch längeren Abscheidezeiten keine Veränderungen der Adsorption ergeben, wurden die Messungen bis zur Einstellung einer konstanten Frequenz durchgeführt.

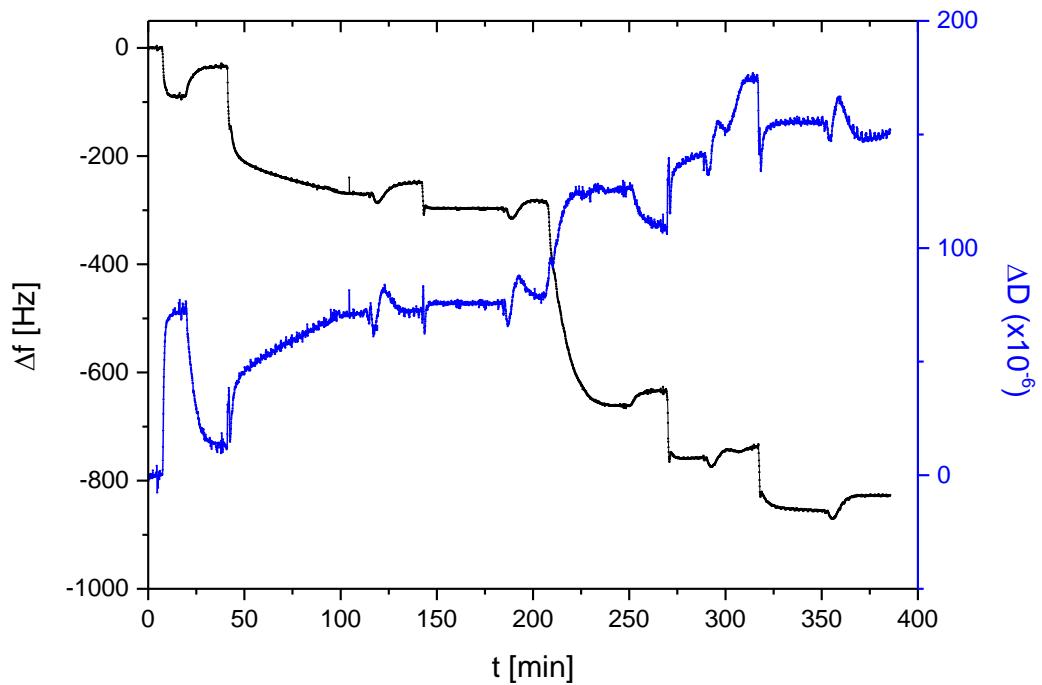


Abbildung 50: QCM-Auftragung der Frequenz und der Energiedissipation gegen die Abscheidezeit.

In Abbildung 50 ist die Frequenz und die Energiedissipation während der Abscheidung mehrerer Schichten gegen die Zeit aufgetragen. In Abbildung 51 wurden die Zeiten eingetragen, bei denen die Adsorptionslösungen in der Durchflusszelle gewechselt wurden. Durch Ableitung der Frequenzkurve konnte die Frequenzänderung für jeden Abscheide- und Spülvorgang ermittelt werden.

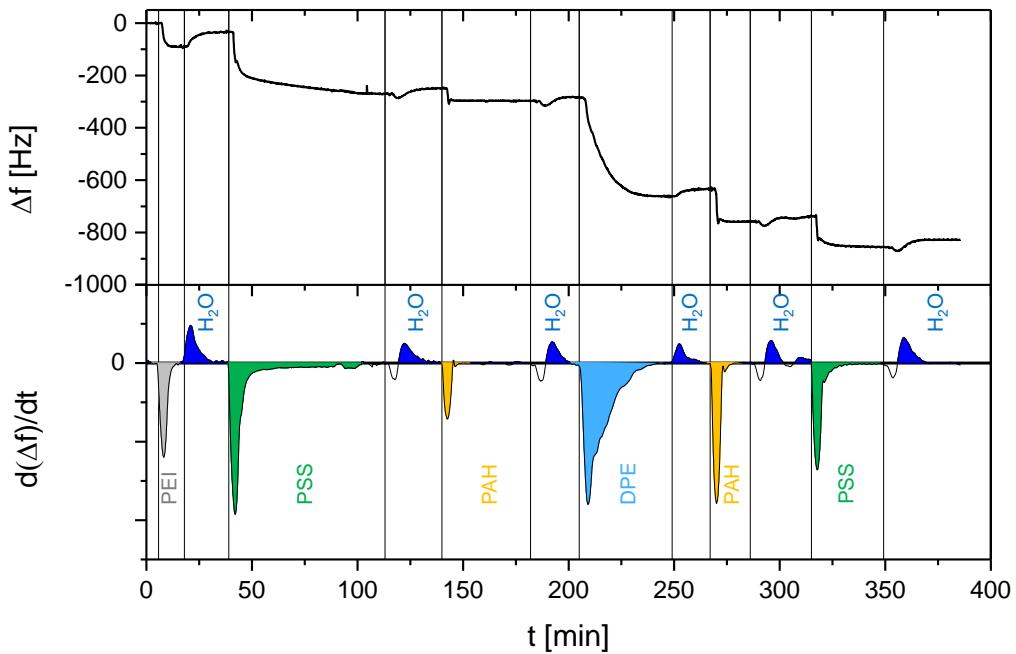


Abbildung 51: Depositionskurve und Differential der Frequenzmessung.

Die Änderung der Resonanzfrequenz aller Abscheidungen zeigte, dass sich der Hauptanteil direkt zu Beginn abgeschieden hat. Als erstes wurde PEI auf dem Quarzkristall abgeschieden. Bei der Abscheidung wurde schon nach sehr kurzer Zeit eine konstante Frequenz erreicht. Bei dem Spülvorgang mit Milli-Q Wasser wurde ein Großteil des PEI wieder entfernt. Das als nächstes abgeschiedene PSS benötigte eine längere Zeit bis sich eine konstante Frequenz eingependelt hatte. Dies kann durch die Umorganisation der Polyelektrolytketten auf der Oberfläche hervorgerufen worden sein. Bei der Reinigung mit Milli-Q Wasser wurde nur ein kleiner Teil der abgeschiedenen Polyelektrolyte entfernt. Bei der Abscheidung von PAH zeigte sich zunächst eine Überkompensation der Ladung, die dann sofort in eine konstante Frequenz übergegangen ist. Bei dem Spülvorgang kam es nur zu einer kleinen Frequenzänderung. Bei der Abscheidung der DPE-Dispersion kam es durch die Abscheidung der großen Partikel zu einer hohen Frequenzänderung. Die Abscheidedauer war deutlich höher als bei den Polyelektrolyten. Durch den Spülvorgang änderte sich die Frequenz nur geringfügig. Nach der DPE-Dispersion wurden erneut zwei Polyelektrolytschichten abgeschieden. Dies wird für die Abscheidung in Kapitel 5.7 relevant. Bei dem Spülen der Polyelektrolyte, die sich in NaCl-Lösung befunden haben, ist eine kurzzeitige Überkompensation des Wassers an dem Polyelektrolytfilm zu erkennen.

Die zweite Messung befindet sich im Anhang. Bei den ermittelten Werten für die abgeschiedenen Mengen und die Schichtdicke handelt es sich um Mittelwerte.

Kapitel 5: Layer-by-Layer Abscheidung

Die adsorbierten Massen und die zugehörigen Schichtdicken wurden mit der Sauerbray-Gleichung bestimmt, die in Kapitel 3.7 beschrieben wurde.

Die Sauerbray-Konstante C des Quarzkristalles beträgt $17,7 \frac{ng}{cm^2 / Hz}$, Δf_i ist die gemessene Frequenzänderung und i beträgt für die Grundfrequenz 5 MHz 1.^[63]

Nach der Berechnung der abgeschiedenen Massen konnten die Schichtdicken abgeschätzt werden. Der Durchmesser der Goldelektrode auf dem Quarzkristall betrug 13 mm. Die Trockenfilmdichte der DPE-Dispersion wurde mit einem Pyknometer bestimmt. Die Dichten der Polyelektrolyte stammen aus der Literatur.^[64–66]

Tabelle 4: Dichte der Polyelektrolyte und der DPE-Dispersion.

	Dichte [g/cm ³]
PEI	1,030
PSS	0,801
PAH	1,150
DPE	1,0091

Tabelle 5: Adsorptionsparameter aus der Quarzkristallmikrowägung.

Adsorbierte Masse	Schichtdicke		
	[ng/cm ²]	[nm]	[min]
PEI	502	0,5	3
PSS	3852	4,8	9
PAH	764	0,7	2
DPE	5571	5,5	25
PAH	1922	1,7	2
PSS	1649	2,1	8

In Tabelle 5 sind die adsorbierten Massen, die Schichtdicken und die Adsorptionszeiten dargestellt.

Bei der ersten Abscheidung von PSS wurde relativ viel Polyelektrolyt abgeschieden und die Adsorptionszeit war länger als bei der Abscheidung anderer Polyelektrolyte. Die hohe Adsorptionsrate wurde durch die unterliegenden ersten PEI Schicht bedingt. Bei PEI handelt es sich um einen schwächeren Polyelektrolyten, was bei der Abscheidung des PSS zu einer starken Wechselwirkung der Polyelektrolyte führte. Die zwei Polyelektrolytschichten interpenetrieren sich bei der Abscheidung und haben so keine scharfe Grenzfläche ausgebildet.^[67]

Die Berechnung der Schichtdicke der DPE-Dispersion ergab eine Dicke von 5,6 nm. Die Dispersionspartikel besitzen einen Durchmesser von 47 nm und müssten bei einer dichten Abscheidung eine ähnliche Schichtdicke ergeben. Die elektrostatische Abscheidung in der Durchflusszelle verhält sich besonders bei Dispersionsteilen anders als beim Dipcoating. Die großen Partikel besitzen mehr Angriffsfläche beim Durchlaufen der Lösungen durch die Zelle. Die Adsorption wird behindert und bereits adsorbierter Partikel können wieder abgelöst werden. Die DPE-Dispersion brauchte 25 Minuten bis sich ein Gleichgewicht auf der Oberfläche ausgebildet hatte. Die zweite abgeschiedene PAH-Schicht war etwa dreimal so dick wie die Erste. Dies wurde durch die Unebenheit der DPE-Schicht hervorgerufen. Die zweite PSS-Schicht war nur halb so dick wie die Erste, da diese auf einem stärkeren Polyelektrolyten abgeschieden wurde.

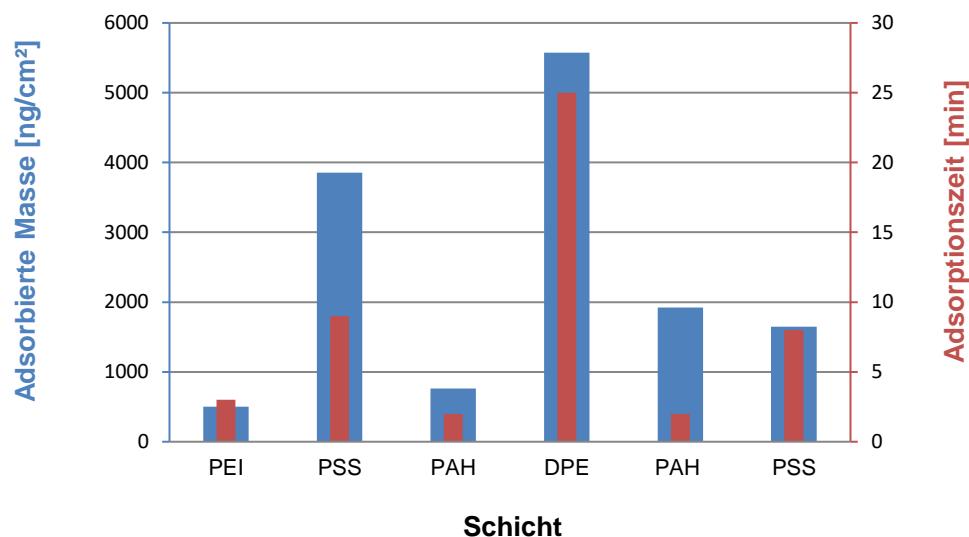


Abbildung 52: Adsorbierte Massen und Adsorptionszeiten der einzelnen Schichten mit QCM ermittelt.

In Abbildung 52 ist ein Balkendiagramm der adsorbierten Massen und der Adsorptionszeiten dargestellt. Wurde eine größere Masse auf der Oberfläche abgeschieden, so wurde dafür auch mehr Zeit benötigt. Bei dieser Auftragung ist deutlich die hohe Abscheiderate des PSS durch Überkompensation auf der ersten Polyelektrolytschicht zu erkennen. Die größte Abscheidung fand bei der DPE-Dispersion statt.

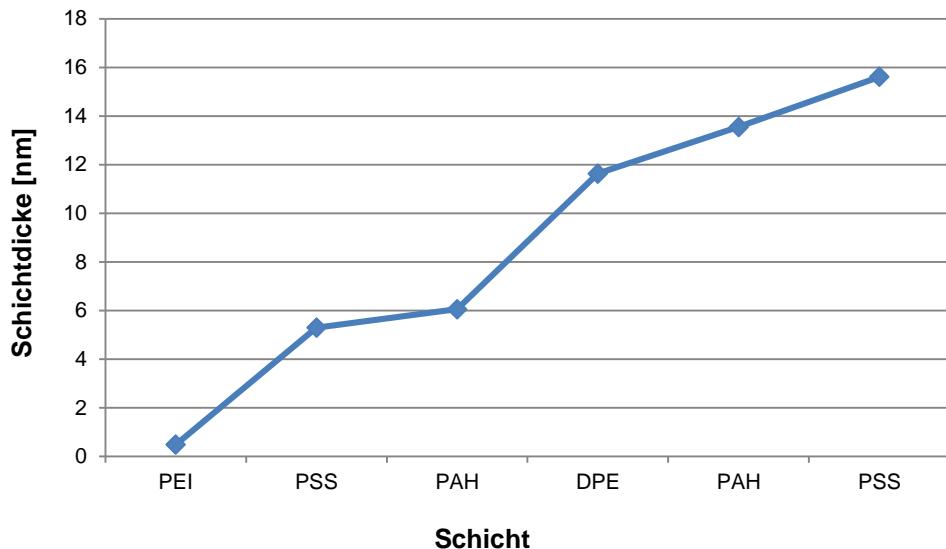


Abbildung 53: Schichtdickenwachstum während der elektrostatischen Abscheidung mit QCM ermittelt.

In Abbildung 53 ist das Schichtdickenwachstum der einzelnen Schichten aufgetragen. Nach der Abscheidung von fünf Schichten wurde eine berechnete Schichtdicke von 16 nm erreicht. Bei der ersten Schicht spielten der Untergrund und die Haftsicht PEI eine große Rolle, da durch sie wesentlich höhere Schichtdicken erreicht wurden. Erst bei der Herstellung von Multischichten hatte dieser Effekt keinen Einfluss mehr auf das Schichtdickenwachstum. Da es bei der Quarzkristallmikrowägung nicht möglich war, die Frequenzänderung bei der Adsorption vieler Schichten zu messen, wurde das Schichtdickenwachstum weiter bei vorbeschichteten Quarzkristallen untersucht. Die Ergebnisse zu den Versuchen befinden sich im Kapitel 5.7 Abscheidung von Multilagen. An dieser Stelle wurde auch das Schichtdickenwachstum über mehrere Schichten mit Hilfe der UV/VIS Spektroskopie analysiert.

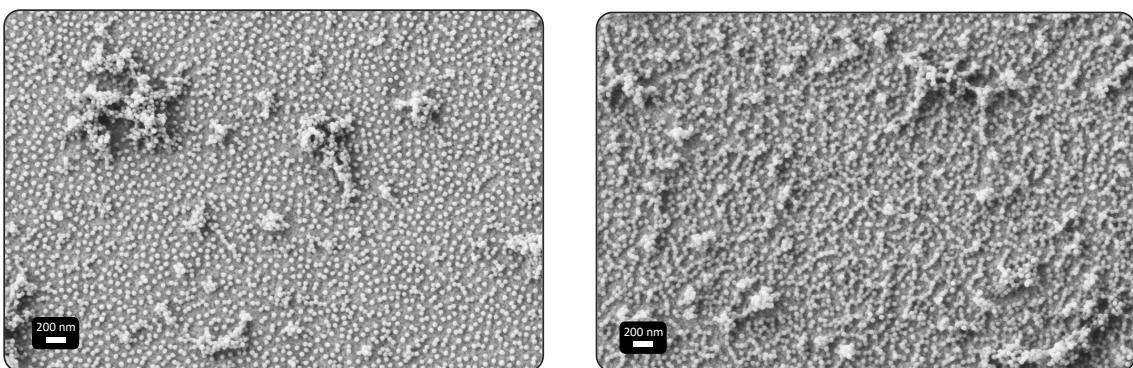


Abbildung 54: Elektrostatisch beschichtete Quarzkristalle mit Polyelektrolyten und DPE-Dispersion (links: Messung 1; rechts: Messung 2).

In Abbildung 54 wurden die Quarzkristalle nach der Abscheidung mit dem REM untersucht. Beide Abscheidungen zeigen dreidimensionale Dispersionsansammlungen, die beim Dip-Coating nicht aufgetreten sind. Anders als beim Dip-Coating fand die Abscheidung in einer Durchflusszelle statt. Hier werden die verschiedenen abzuscheidenden Lösungen im Wechsel mit Milli-Q Wasser durch das gleiche Rohrleitungssystem geführt. Hier kann es zu Kontaminationen und so zur Agglomeration einiger Partikel gekommen sein. Zudem wird die Diffusion und so auch die Selbstorganisation der Partikel durch die strömende Flüssigkeit beeinflusst. Beide Abscheidungen wurden bei pH 5 durchgeführt. Hier war die Belegung der Oberfläche mit gleichbleibenden Abstand der Partikel zu erwarten. Bei der ersten Messung ist dies an bei dem größten Teil der Oberfläche zu beobachten. Bei der zweiten Messung perkolieren die Dispersionspartikel auf der Oberfläche. Diese verschiedenen Abscheidemorphologien können durch pH-Wert Schwankungen oder Temperaturschwankungen entstanden sein. Dies weist darauf hin, dass bei der elektrostatischen Abscheidung von Dispersionspartikeln während der QCM-Messung nicht die gleichen Bedingungen geschafft werden konnten, wie beim Dipcoating. Die Messungen der Polyelektrolytschichten hingegen sind sehr aussagekräftig und auch die Abscheidezeit der DPE-Dispersion konnte ermittelt werden.

Die DPE-Dispersion ist sehr monodispers und besitzt bei einem pH-Wert von 5 einen Durchmesser von 47 nm und ein Zetapotential von -45 mV. Um die DPE-Dispersion weiter charakterisieren zu können, wurde das Zetapotential und die dynamische Lichtstreuung als Funktion des pH-Wertes gemessen. Es wurden bei verschiedenen pH-Werten Abscheideversuche auf geladenen Oberflächen durchgeführt.

In folgendem Diagramm sind das Zetapotential und die dynamische Lichtstreuung von einer DPE-Dispersion als Funktion des pH-Wertes dargestellt. Bei der Abscheidung ist die Ladung beider Oberflächen von Bedeutung und muss aufeinander abgestimmt

werden. Die Titration der DPE-Dispersion erfolgte sowohl ins Saure und ins Basische. Abscheideversuche auf PAH zeigten, dass sich im Basischen keine geschlossene Monolage ausbildet.

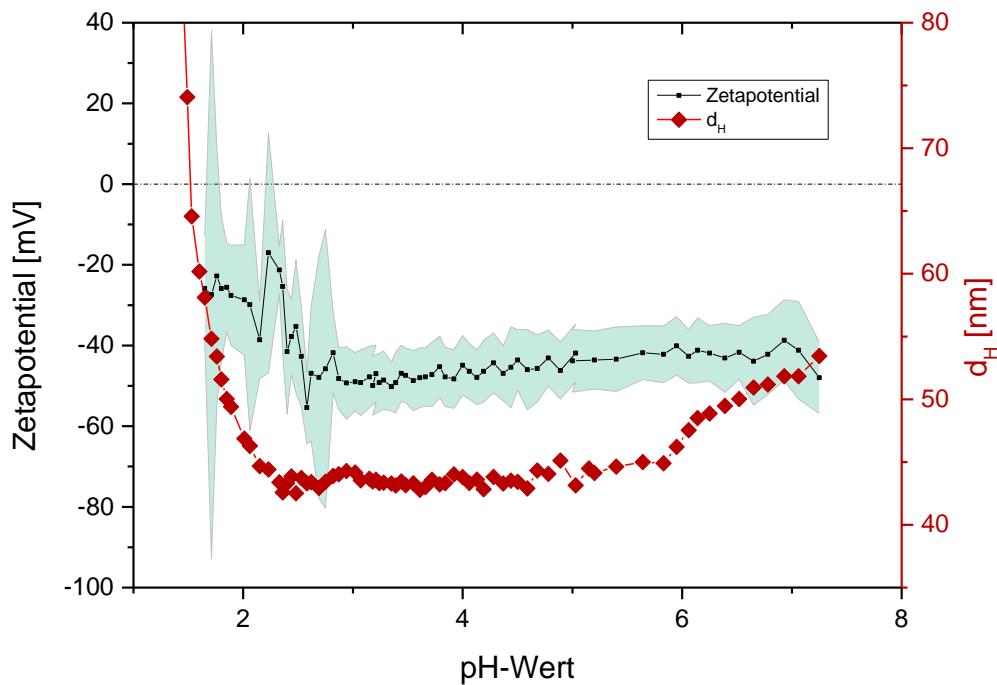


Abbildung 55: Zetapotential und dynamische Lichtstreuung einer DPE-Dispersion als Funktion des pH-Wertes.

Bei der Titration von pH 7 ins Saure blieb das Zetapotential bis zu einem pH-Wert von 3 nahezu konstant. Zwischen pH 3 und pH 1 nahm die elektrostatische Stabilisierung der Dispersion ab. Der isoelektrische Punkt wurde bei der Titration nicht durchlaufen und liegt wahrscheinlich bei einem pH unter 1.

Für die DPE-Dispersion wurde nach der Messung durch QCM eine Abscheidezeit von 30 min gewählt. In Abbildung 56 sind die bei verschiedenen pH-Werten abgeschiedenen Partikel auf einer Polyelektrolytoberfläche zu sehen. Bei pH 7 befanden sich nur vereinzeln Partikel auf der Oberfläche. Abscheidungen bei höheren pH-Werten sahen ähnlich aus. Bei pH 5 war die Abscheidung regelmäßig, zwischen den einzelnen Partikeln ist ein Abstand zu erkennen. Bei pH 4 nähern sich die Partikel weiter an und es wurde mehr Dispersion abgeschieden. Bei pH 3,5 hat sich eine Monolage auf der Oberfläche abgeschieden. Diese Monolage wies, wie in Abbildung 56 zu sehen, nur wenige Fehlstellen auf. Bei niedrigeren pH-Werten unter 1,5 wurde die Dispersion zunehmend instabil und die Abscheidung wurde unkontrollierbar. Es wurden mehrere Lagen an Dispersion abgeschieden.

Die dynamische Lichtstreuung zeigte bei neutralem pH eine Partikelgröße von 53 nm, bei der Zugabe von Säure sank der Durchmesser auf 44 nm ab und blieb bis pH 2,5 konstant. Wurde der pH-Wert weiter verringert, so kollabierten die Partikel.

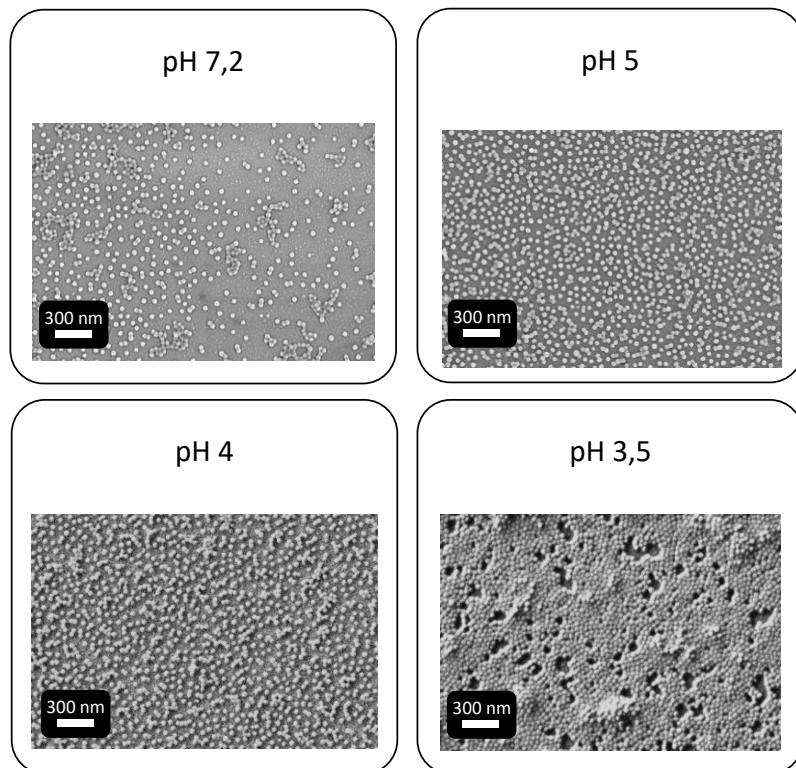


Abbildung 56: Elektrostatische Abscheidung einer DPE-Dispersion mit Styrol bei verschiedenen pH-Werten.

In Abbildung 57 ist die Abscheidung bei pH 5 und pH 3,5 schematisch dargestellt. Die negativ geladene DPE-Dispersion ist bei neutralem pH-Wert elektrosterisch stabilisiert und mit einer Hydrathülle umgeben. Die einzelnen Segmente stoßen sich gegenseitig ab und führen zu repulsiven Wechselwirkungen untereinander. Während der Abscheidung auf der Polyelektrolytoberfläche können sich die einzelnen Dispersionsteilchen nur auf einen bestimmten Abstand annähern.

Durch die Zugabe von Säure oder Salzen werden die Wassermoleküle durch Protonen ersetzt und die Ladung neutralisiert. Zwischen den einzelnen Segmenten nehmen die repulsiven Wechselwirkungen ab und die Segmente legen sich um die Partikel. Das effektive Volumen der Partikel nimmt ab und die Coulomb Kräfte nehmen zu. Durch den Austausch der Wassermoleküle durch stärkere Ionen nimmt auch die Dicke der Sternlayer ab. Während der elektrostatischen Abscheidung können sich die einzelnen Dispersionspartikel so dichter aneinander abscheiden.^[68]

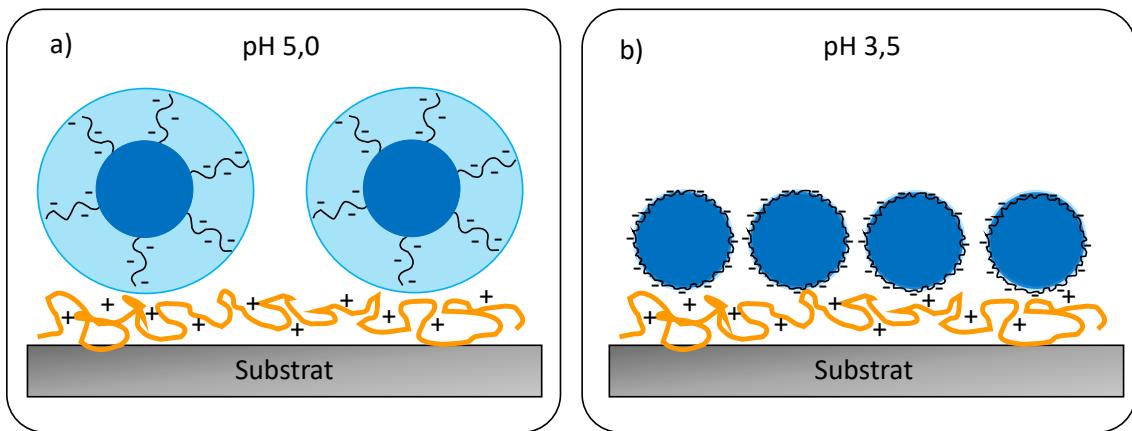


Abbildung 57: Schema der elektrostatischen DPE-Dispersionsabscheidung bei (a) pH 5,0 und (b) pH 3,5.

Die bei pH 5,0 und pH 3,5 abgeschiedenen DPE-Dispersionen wurden mit Hilfe des AFM's vermessen. In Abbildung 58 sind die Aufnahmen dargestellt, der Bildausschnitt beträgt jeweils $1 \times 1 \mu\text{m}$. Im linken Bild ist die bei pH 5,0 abgeschiedene DPE-Dispersion zu sehen. Zwischen den einzelnen Dispersionsteilchen zeigte sich, wie schon oben bei der REM-Aufnahme, dass sich keine geschlossene Schicht abgeschieden hat. In dem rechten Bild wurde die DPE-Dispersion bei pH 3,5 abgeschieden. Hier hat sich eine geschlossene Monolage ausgebildet.

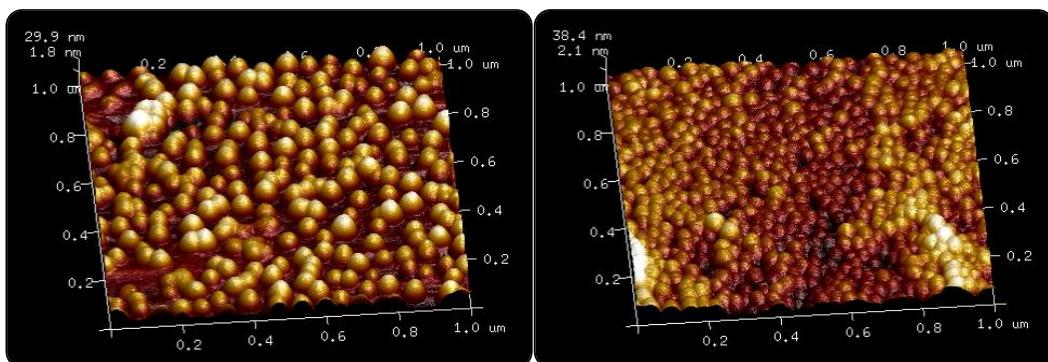


Abbildung 58: 3D-AFM-Aufnahmen von einer elektrostatisch abgeschiedenen DPE-Dispersion, links bei pH 5,0 und rechts bei pH 3,5.

Ein großer Vorteil ist der breite pH-Bereich, der zur Herstellung neuartiger Partikel verwendet werden kann. So kann über die Variation des pH-Wertes die Dichte der abgeschiedenen Partikel gezielt gesteuert werden. Damit ist ein wichtiger Steuerungsmechanismus für die Schichtdicke und den Verlauf der weiteren Schichten gefunden worden.

5.3 Abscheidung von Siliziumdioxid Partikeln

Zu der Abscheidung von Siliziumdioxidpartikeln auf einer ideal geladenen Oberfläche wurden Snowtex® ST-O (ST-O) von Nissan Chemical verwendet. Diese wurden wegen ihrer Größe von 10 – 20 nm und ihrer Lieferform gewählt. Die kleine Partikelgröße ist für die Herstellung organisierter Kolloide von Vorteil, wie auch das Vorliegen in wässriger Lösung. Der pH-Wert der Lieferform liegt zwischen 2 und 4. Um eine optimale Abscheidung zu erreichen, wurden die Siliziumdioxidpartikel zunächst charakterisiert. Das Produktdatenblatt beschreibt Snowtex® als negativ geladene, amorphe Siliziumdioxidpartikel in Wasser. Die Oberfläche ist mit Hydroxidionen belegt, die durch eine elektrostatische Doppelschicht von Alkali-Ionen umgeben ist. Hohe Konzentrationen und kleine Partikelgrößen verstärken den Einfluss des pH-Wertes auf die Stabilität und Gelbildung.

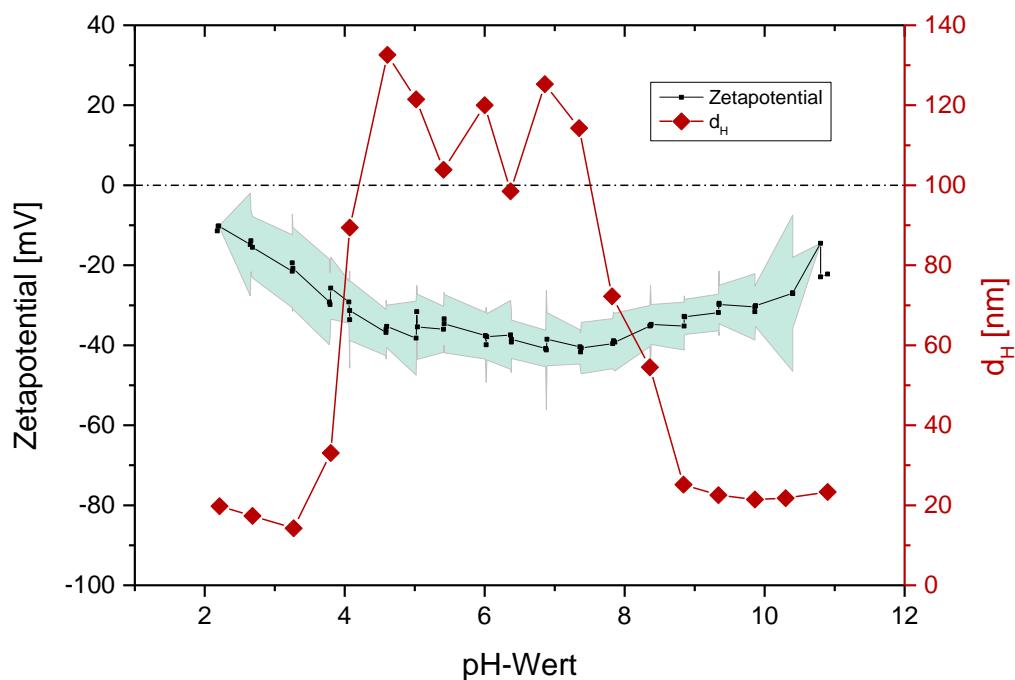


Abbildung 59: Zetapotential und dynamische Lichtstreuung von Siliziumdioxidpartikel als Funktion des pH-Wertes.

In Abbildung 59 ist das Zetapotential und die dynamische Lichtstreuung von Snowtex O in Abhängigkeit vom pH-Wert aufgetragen. Die Titration der verdünnten ST-O-Lösung startete jeweils bei pH 4,5. Die Titration wurde ins Saure mit HCl und ins Basische mit KOH durchgeführt. Die Partikel sind von pH 2 bis pH 4 und pH 9 bis pH 11 stabil. Im pH-Bereich von 4 bis 9 liegen die SiO₂-Partikel als Agglomerate vor. Durch die Silanolgruppen auf der Oberfläche der Partikel wird hier die Wasserstoffbrückenbindung

bevorzugt ausgebildet. Die nichtelektrostatischen Wechselwirkungen in diesem pH Bereich überwiegen denen, der elektrostatischen Abstoßung.^[69–71] In Abbildung 60 ist die Ausbildung der Wasserstoffbrücken schematisch dargestellt. Die Silanolgruppen sind nicht durch Ionen abgeschirmt.

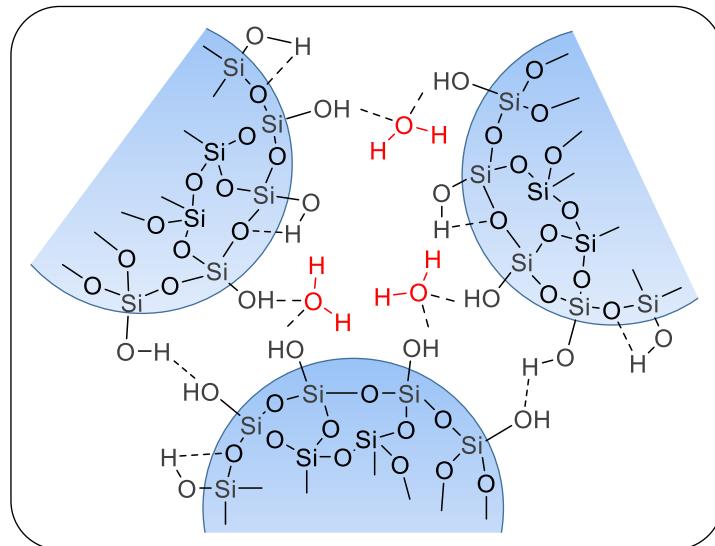


Abbildung 60: Agglomerierte SiO_2 -Partikel bei Ausbildung von Wasserstoffbrücken über die Silanolgruppen.

Im sauren und basischen Milieu werden die Wasserstoffbrückenbindungen gelöst und die Partikeloberfläche wird durch Ionen stabilisiert. Hier überwiegen die elektrostatischen Wechselwirkungen. Durch die ermittelten Werte des Zetapotentials ist zu erkennen, dass die Partikelladungen im Sauren und Basischen abnehmen. Die elektrostatische Doppelschicht wird durch die Gegenionen komprimiert. Das Zetapotential zeigt zwischen pH 4 und pH 10 einen als stabil einzuordnenden Wert unter -30 mV. Zudem muss erwähnt werden, dass bei der Messung des Partikeldurchmessers der Intensitätsplot aufgetragen wurde. Bei der Auswertung der dynamischen Lichtstreuung wurde der z-gemittelte Wert gewählt. Hierfür wurde der Mittelwert des Intensitätsplots verwendet. Hierbei handelt sich nicht um einen absoluten Wert, sondern dieser dient nur zur Veranschaulichung. Betrachtet man die Spektren der Einzelmessungen, so ist eine polymodale Verteilung zu sehen. Daraus ist zu erkennen, dass sich zwischen pH 4 und pH 9 viele, verschieden große Agglomerate gebildet haben. Bei dem Intensitätsplot werden wenige Agglomerate stärker gewichtet als viele kleine Partikel, welches zu einer falschen Gewichtung der Verteilung führt. Trotzdem wird der Intensitätsplot am häufigsten verwendet, da hier zur Berechnung keine Materialeigenschaften einzubezogen werden.

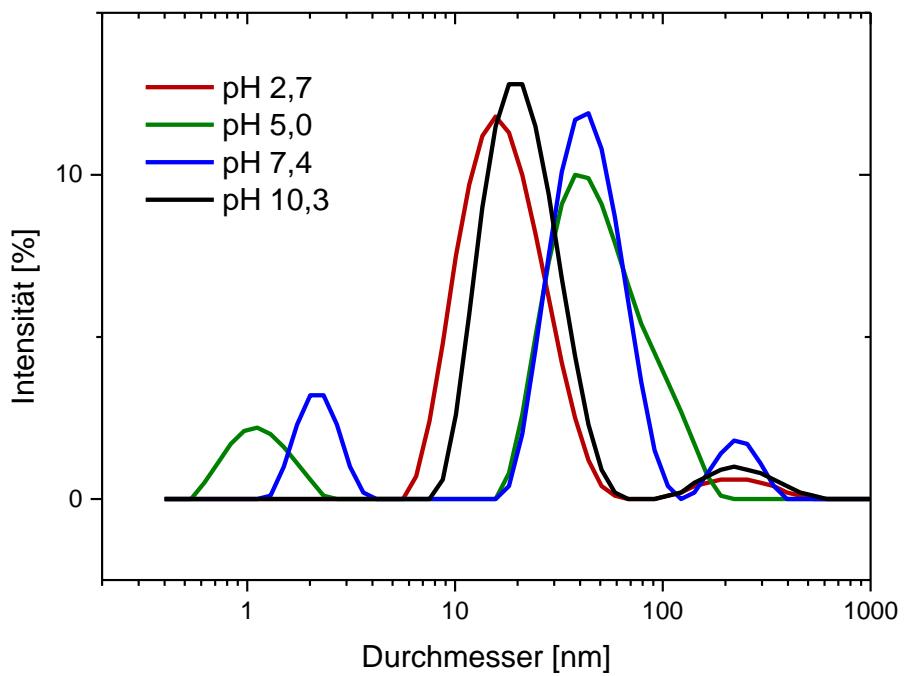


Abbildung 61: Hydrodynamischer Durchmesser der Siliziumdioxidpartikel bei verschiedenen pH-Werten.

In Abbildung 61 ist der hydrodynamische Radius von Siliziumdioxidpartikeln bei vier verschiedenen pH-Werten dargestellt. Bei pH 2,7 sind zwei Intensitätspeaks zu sehen, der z-gemittelte Wert lag bei 17,35 nm. Bei dem ersten Peak lagen die Partikel getrennt voneinander vor. Der zweite Peak zeigt Agglomerate von 200 bis 300 nm. Bei pH 5,0 ist das z-Mittel auf 121,5 nm gestiegen. Es erscheint ein Peak bei wenigen Nanometern, dieser muss durch den Verbund niedermolekularer Bestandteile zustande gekommen sein. Der Hauptpeak ist deutlich zu einem größeren Durchmesser verschoben, mehrere Partikel haben Agglomerate gebildet. Auch bei pH 7,4 erscheint ein Peak bei einigen Nanometern. Zusätzlich zu dem verschobenen Hauptpeak haben sich hier wieder Agglomerate von 200 bis 300 nm gebildet. Bei pH 10,3 verschwand der erste Peak bei um die 2 nm. Durch die Zugabe von KOH ist die Elektrolytkonzentration der Lösung gestiegen und die elektrische Doppelschicht wurde komprimiert. Die Partikel lagen wieder einzeln vor. Das z-Mittel lag bei 21,77 nm.

Die Abscheidung der Siliziumdioxidpartikel auf einer geladenen Oberfläche wurde bei verschiedenen pH-Werten durchgeführt. Die PAH-Oberflächen wurden in verdünnte SiO₂-Lösungen von pH 3, pH 5 und pH 7 getaucht.

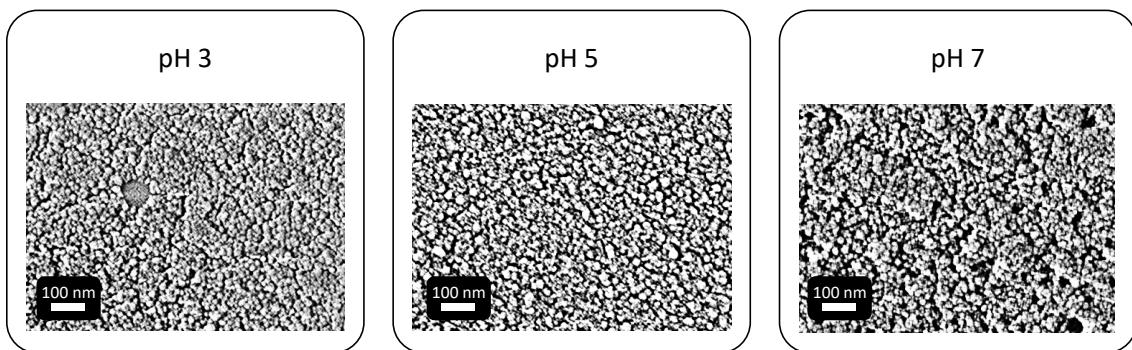


Abbildung 62: Elektrostatische Abscheidung von Siliziumdioxidpartikeln bei verschiedenen pH-Werten.

In Abbildung 62 sind die elektrostatischen Abscheidungen von Snowtex O auf einer positiv geladenen Oberfläche zu sehen. Bei pH 3 haben die Partikel eine geschlossene Monolage auf der Oberfläche gebildet. Die bei pH 5 abgeschiedenen Partikel haben kleinere Agglomerate auf der Oberfläche gebildet. Bei pH 7 kam es zu einer Abscheidung von mehreren Lagen von Partikeln und Agglomeraten auf der Oberfläche. Die Ausbildung der Wasserstoffbrücken war hier am höchsten und es wurde kein strukturierter Film gebildet. Es ist entscheidend in welcher Form die Partikel vor der Abscheidung in Lösung vorliegen. Die Menge der abgeschiedenen SiO₂-Partikel kann durch den pH-Wert gezielt gesteuert werden.

Durch die Charakterisierung der Siliziumdioxidpartikel ist eine optimale Abscheidung bei dem Vorliegen einer stabilen Dispersion bei pH 3 ermittelt worden. Die Partikel bilden unter diesen pH-Bedingungen keine Agglomerate und besitzen ein für eine Stabilisierung ausreichend hohes Zetapotential. Auch bei diesen Partikeln kann die Schichtdicke während der Adsorption über den pH-Wert gesteuert werden.

5.4 Abscheidung anderer sphärischer Partikel

Neben der synthetisierten DPE-Dispersionen wurden Abscheidungen mit kommerziell erhältlichen Dispersionen durchgeführt. Es wurden die Dispersionen Silikopur® 8080 von Tego und die Dispersion Acronal® 290D von BASF gewählt. Bei Silikopur® handelt es sich um eine wässrige silanmodifizierte Polyurethandispersion mit einem pH-Wert zwischen 7 und 8 und einer Partikelgröße um 50 nm. Bei Acronal® 290D handelt es sich um eine Styrolacrylatdispersion mit einem pH-Wert zwischen 7,5 und 9 und einer Partikelgröße um 100 nm.^[72]

Die Abscheidung von Silikopur® erfolgte ohne Änderung des pH-Wertes. Die Dispersion ist bei der Zugabe von Säure nicht stabil.

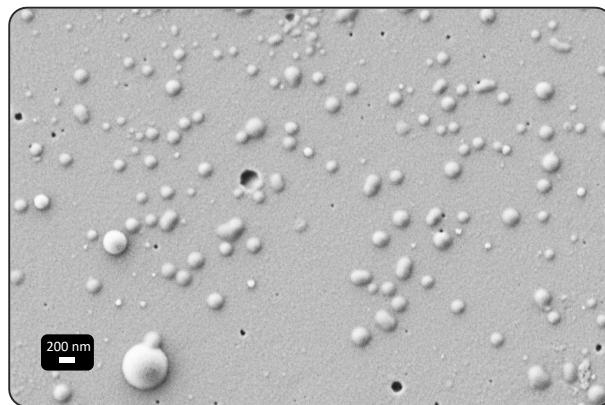


Abbildung 63: Elektrostatische Abscheidung von Silikopur® auf einer ideal geladenen Oberfläche.

Bei der Abscheidung haben sich nur wenige Partikel auf der Oberfläche abgeschieden. Die Anordnung der Partikel erscheint zufällig. Die Partikelgröße variiert sehr stark. Aus diesen Gründen und wegen der geringen Stabilität im sauren wurde diese Dispersion nicht für weitere Abscheidungsversuche verwendet.

Die Abscheidung von Acronal® 290D erfolgte ebenfalls ohne Änderung des pH-Wertes. Die Abscheidung erfolgte auf mit Polyelektrolyt beschichteten Stahl-Substrat.

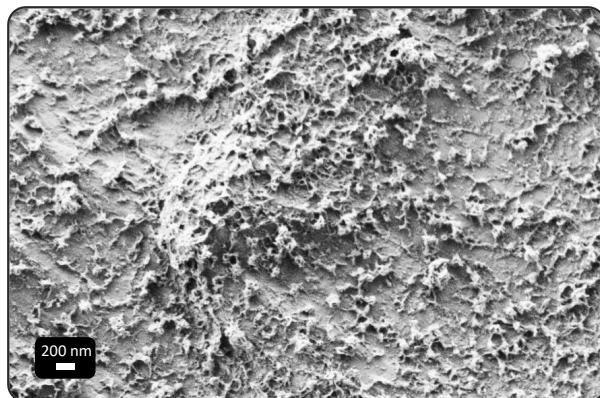


Abbildung 64: Elektrostatische Abscheidung von Acronal® 290D auf mit Polyelektrolyt beschichtetem Stahl-Substrat.

In Abbildung 64 ist zu sehen, dass sich neben der Dispersion noch viele niedermolekulare Bestandteile auf der Oberfläche abgeschieden haben. Aus diesem Grund wurde diese Dispersion nicht für weitere Versuche verwendet.

Hier wird der Unterschied zu der selbst synthetisierten Dispersion deutlich.

5.5 Abscheidung von Layered Double Hydroxides

Layered Double Hydroxides sind geschichtete, positiv geladene Mineralien, die durch Anionen in den Zwischenschichten ausgeglichen werden. Die einzelnen Plättchen bestehen aus bis zu 100 Schichten. Die Plättchen sind bei dieser Dicke steif und nicht flexibel. Es wurden die zwei LDH's verwendet, die in Kapitel 4.4 beschrieben wurden. Um die LDH's für die elektrostatische Abscheidung zu charakterisieren, wurde das Zetapotential in Abhängigkeit des pH-Wertes aufgenommen. Das Zetapotential ist in dem Falle nur zum Stabilitätsvergleich der LDH's untereinander zu verwenden. Der absolute Wert wurde nicht auf die Partikelmorphologie umgerechnet. Das Zetapotential der aufgereinigten LDH's lag bei 50 mV.

In Abbildung 65 ist das Zetapotential von dem ultrafiltrierten LDH $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6$ [BSA], 2 H₂O gegen den pH-Wert aufgetragen. Der pH-Wert der verdünnten LDH's lag zwischen 5 und 6. Die Titration erfolgte ins Saure und ins Basiche. Bei der Titration ins saure Milieu zersetzen sich die LDH's. Der isoelektrische Punkt wurde bei einem pH-Wert von 9,9 durchlaufen.

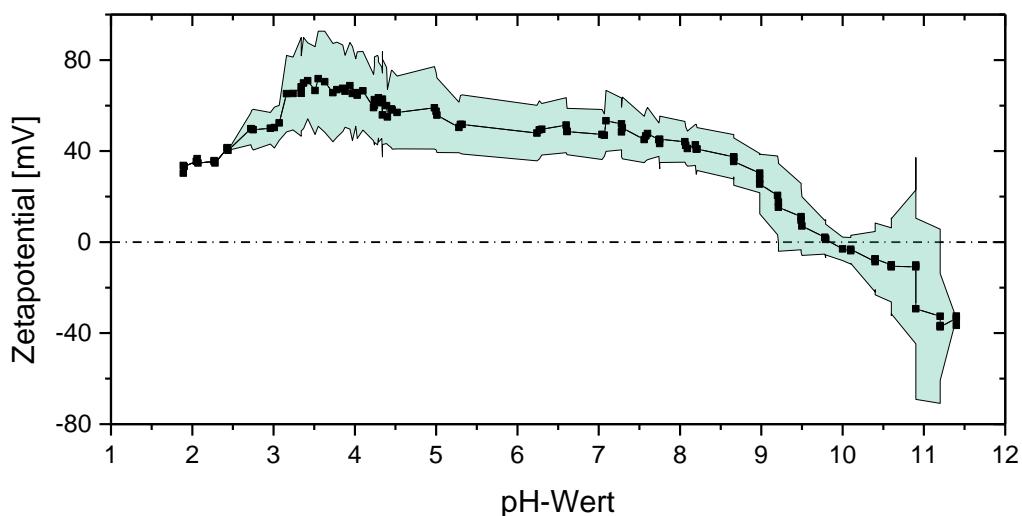


Abbildung 65: Zetapotential von ultrafiltriertem LDH als Funktion des pH-Wertes.

Die Titration ins Basiche zeigte bis zu einem pH-Wert von 8 ein konstantes, positives Zetapotential. Der Arbeitsbereich der Layered Double Hydroxides lag zur elektrostatischen Abscheidung zwischen pH 5 und pH 8. Die Abscheidung der positiven LDH's erfolgte auf einer Polyelektrolytoberfläche aus PSS bei pH 7.

In Abbildung 66 ist eine Aufnahme der abgeschiedenen LDH's zu sehen. Die LDH Partikel haben sich recht ungeordnet auf der Oberfläche abgeschieden. Die einzelnen

LDH's unterscheiden sich in Größe und Dicke. Teilweise liegen die Partikel übereinander vor. Gerade kleinere, dünne LDH-Segmente lassen sich gut elektrostatisch abscheiden. Größere Partikel hingegen eignen sich weniger für eine flächige Abscheidung und können darüber hinaus auch leichter wieder von der Oberfläche gespült werden.

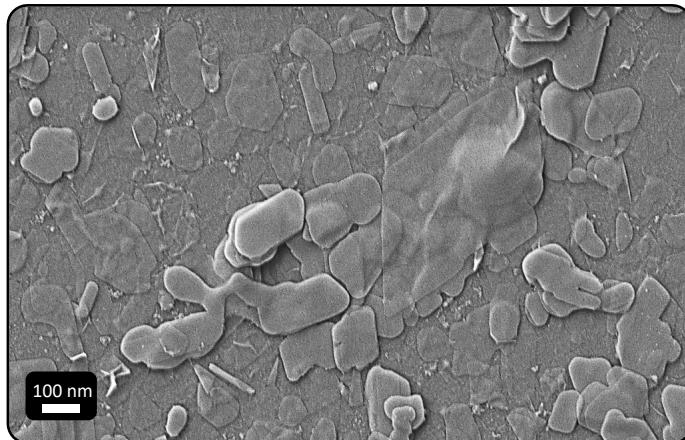


Abbildung 66: Elektrostatische Abscheidung von LDH's auf einer negativ geladenen Oberfläche.

Die in diesem Abschnitt gewünschte idealisierte Abscheidung ließ sich mit den steifen LDH-Plättchen nicht flächig verwirklichen, die erhaltenen Oberflächen waren stark unregelmäßig. Für den Einsatz von LDH's in Multilayer mit der Layer-by-Layer Methode müssen kleine LDH's mit einheitlich dünner Dicke verwendet werden.

5.6 Abscheidung von Schichtsilikat

Schichtsilikate sind, wie die Layered Double Hydroxides, ebenfalls geschichtete Mineralien. Schichtsilikate kommen in der Natur vor und sind negativ geladen. Sie besitzen Kationen in den Zwischenschichten. Im Gegensatz zu den LDH's sind die Schichtsilikate flexibel und können sich dem Untergrund besser anpassen. Zur elektrostatischen Abscheidung wurde das Natrium-Montmorillonit (Na-MMT, BYK-CHEMIE) verwendet. Das Na-MMT wurde in Milli-Q Wasser in einem Ultraschallbad über mehrere Stunden exfoliert. Der Vorteil gegenüber Layered Double Hydroxides liegt neben des großen Aspekt-Verhältnisses in der umweltfreundlichen Exfolierung in Wasser.^[73]

Die Abscheidung der Schichtsilikate erfolgte auf einem positiv geladenen Polyelektryten. Kotov *et al.* beschreibt, dass Polydiallyldimethylammoniumchlorid (PDADMAC) das anionisch geladene Montmorillonit stark an die Oberfläche bindet.^[57]

Deshalb wurde PDADMAC anstelle des PAH als ideal geladene Polyelektrolytoberfläche verwendet.

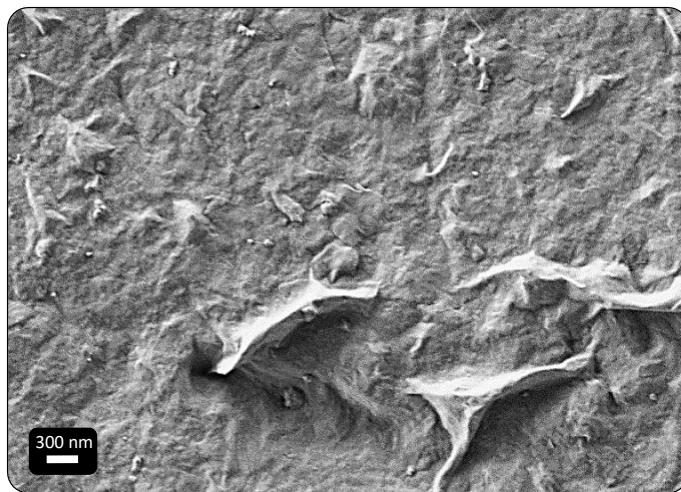


Abbildung 67: *Elektrostatische Abscheidung von einem Schichtsilikat auf einer positiv geladenen Oberfläche.*

In Abbildung 67 ist eine Abscheidung des exfolierten Montmorillonit auf PDADMAC zu sehen. Die Oberfläche war vollständig belegt. Das verwendete MMT besitzt ein sehr großes Aspekt-Verhältnis und ist sehr flexibel. Bei der Annäherung an die entgegengesetzt geladene Oberfläche kam es zur spontanen Abscheidung. Da keine weitere Umorientierung der Partikel stattfinden konnte, führte dies teilweise zur Faltenbildung der MMT's an der Oberfläche. Diese Falten bildeten recht große Fehlstellen aus und können bei der Bildung von Multischichten nicht beseitigt werden. Wegen der so gebildeten großen Fehlstellen, wurde MMT, trotz des sehr guten Abscheideverhaltens, nicht für weitere Abscheideversuche in dieser Arbeit verwendet.

5.7 Abscheidung von Multilagen

Durch die Abscheidung verschieden geladener Polyelektrolyte und Partikel können Multilagen mit verschiedenen Eigenschaften hergestellt werden. Das Ziel hier ist, dass die verschiedenen Lagen wie in einem Baukasten verwendet werden können, was die gezielte Herstellung von Multilagen mit genau definierten Eigenschaften stark vereinfacht. Der Fokus in diesem Abschnitt wurde auf den Aufbau von Multischichten aus Polyelektrolyten und DPE-Dispersion gelegt.

Das Schichtdickenwachstum von Polyelektrolyten ist bekanntlich von der Ionenstärke des Polyelektrolyten, des verwendeten Lösemittels und des zugegebenen Salzes

abhängig. So kann die Ladungsverteilung über die Schichten durch den Einsatz unterschiedlich starker Polyelektrolyte beeinflusst werden. Bei dem hier verwendeten Multilayer-Aufbau wurde als erste Schicht, der Haftsicht, ein schwacher Polyelektrolyt verwendet. Das Adsorptionsverhalten wird stark von der Oberfläche und von dem abzuscheidenden Polyelektrolyten beeinflusst. Wie schon in Kapitel 5.2 beschrieben, wurde hier eine dicke PSS-Schicht auf der PEI-Haftsicht abgeschieden. Durch die Herstellung von Multischichten konnte ebenfalls der Einflüsse des Untergrundes auf die weitere Abscheidung untersucht werden.

Bei dem Aufbau von Multischichten wurde die anionisch stabilisierte DPE-Dispersion im Wechsel mit Polyelektrolytschichten abgeschieden.

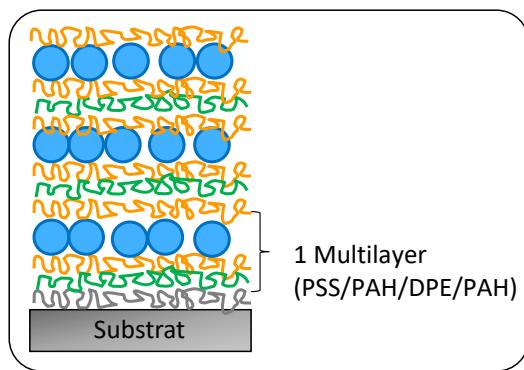


Abbildung 68: Schematische Darstellung der Multilayer-Abscheidung mit Polyelektrolyten und DPE-Dispersion.

In Abbildung 68 ist der Schichtaufbau schematisch dargestellt. Als erste Schicht wurde Polyethylenimin abgeschieden, dieser Polyelektrolyt dient als Haftsicht zwischen Glassubstrat und weiteren Polyelektrolyten. Als zweite Schicht wurde die negativ geladene Polystyrolsulfonsäure und als dritte Schicht das positiv geladene Polyallylamin-Hydrochlorid abgeschieden. Anschließend wurde die DPE-Dispersion abgeschieden. Nach der Abscheidung jeder Schicht folgte ein Spülvorgang. Es erfolgte dann für jede neue Schicht in dem Multilayer die Abscheidung von PAH, PSS, PAH und DPE. Die DPE-Dispersion beeinflusste durch ihre relativ großen Dispersionsteilchen die Oberfläche und die Oberflächenladung am meisten. Um die Ladung der Oberfläche möglichst gleichmäßig hoch zu halten, wurden nach jeder DPE-Schicht drei Polyelektrolytschichten abgeschieden.

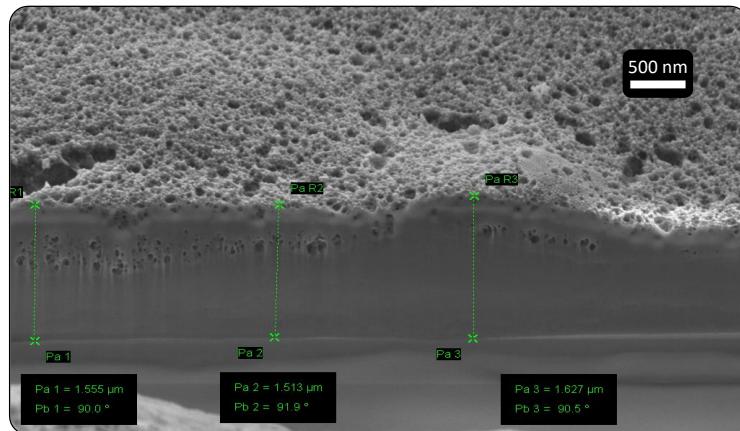


Abbildung 69: REM-Aufnahme eines Querschnittes aus zehn Multilayer.

In Abbildung 69 ist ein Querschnitt eines Multilayers aus zehn Schichten der Polyelektrolyte und des DPE's dargestellt. Die Schichtdicke betrug im Durchschnitt $1,5 \mu\text{m}$. Die einzelnen Schichten waren im Querschnitt nicht zu erkennen. Dies kann durch den hohen Energieeintrag des FIB-Schnittes verursacht worden sein. Auf der Oberfläche hatte sich ein poröser Film gebildet. Das Schichtdickenwachstum ist nicht gleichmäßig auf der gesamten Oberfläche. Die Schwankungen wurden vor allem durch Fehlstellen hervorgerufen, die mit jeder neu abgeschiedenen Schicht weiter gewachsen sind.

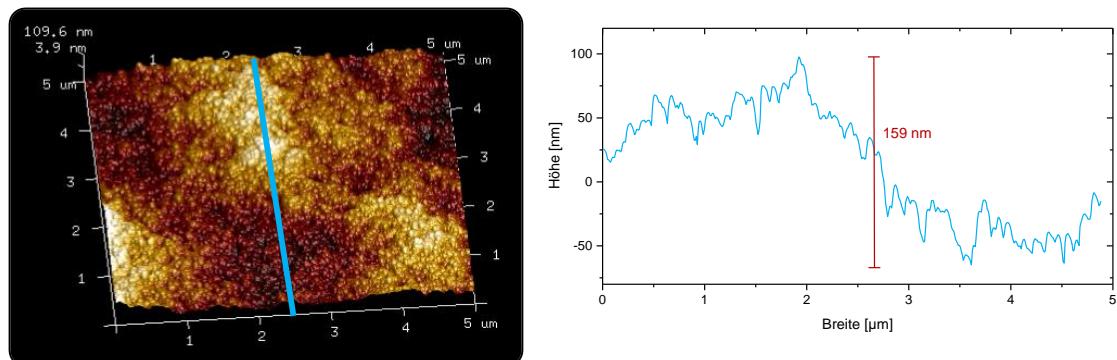


Abbildung 70: 3D-AFM-Aufnahme eines Multilayers aus zehn Schichten Polyelektrolyt und DPE-Dispersion (links) und Querschnitt des Höhenprofils (rechts).

In Abbildung 70 links ist eine 3D-AFM-Aufnahme von zehn Schichten, des aus Polyelektrolyt und DPE-Dispersion bestehenden Multilayers dargestellt. Bei dem Bildausschnitt von $5 \times 5 \mu\text{m}$ konnte die Topografie des Multilayers besser charakterisiert werden als in nur einem Querschnitt. Auf der Oberfläche haben sich nach mehreren Schichten Hügel und Täler ausgebildet, welche auf der Oberfläche verschieden stark ausgeprägt waren. In Abbildung 70 rechts ist ein Querschnitt des Höhenprofils dargestellt. Der maximale Höhenunterschied betrug in dieser Aufnahme 159 nm , was

wieder auf ein unregelmäßiges Schichtdickenwachstum bzw. Wachstumsstörungen durch Fehlstellen zurückzuführen war.

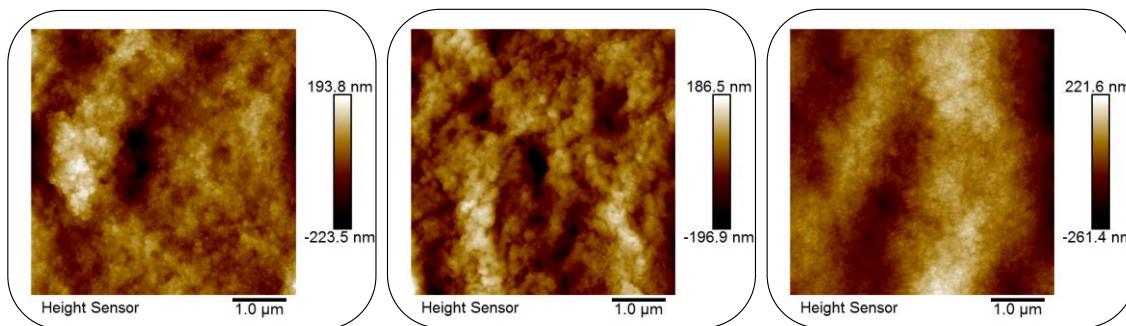


Abbildung 71: AFM-Höhenprofil von 10 Multilayer (links), 15 Multilayer (Mitte) und 25 Multilayer (rechts).

In Abbildung 71 sind die Höhenprofile von elektrostatischen Abscheidungen von 10, 15 und 25 Multilagern dargestellt. Auch in diesen Messungen war eine deutliche Topografie der Oberfläche zu erkennen. Bei den Messungen der Höhenprofile wurde in allen drei Fällen ein maximaler Höhenunterschied von 350 nm von der höchsten zur tiefsten Stelle gemessen.

Bei der Herstellung von Multilagen wurde erneut eine Quarzkristallmikrowägung durchgeführt. Hierzu erfolgte die Messung der Abscheidung auf vorbeschichtetem Quarzkristall. Der Kristall wurde mit PAI und fünf Schichten aus PSS und PAH vorbeschichtet. Mit dieser Messung sollte überprüft werden, ob sich die Adsorptionskinetik beim Aufbau von Multilagern ändert. Zusätzlich konnte die entstandene Überkompensation, die durch die erste PEI Schicht entstanden ist, beurteilt werden.

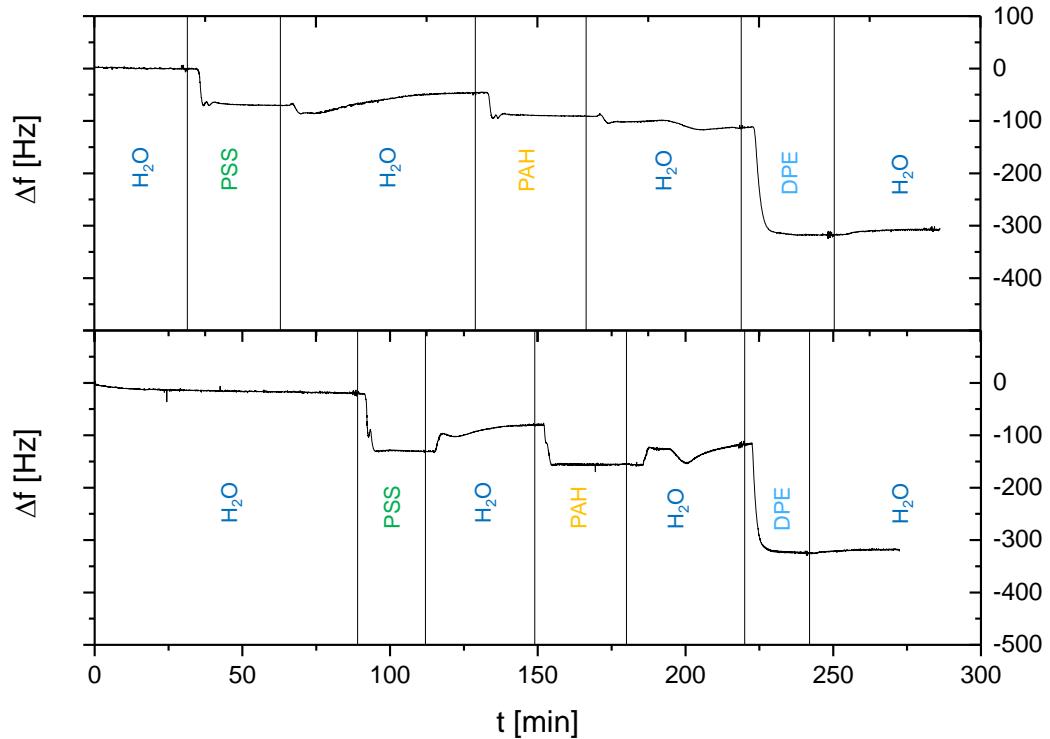


Abbildung 72: Depositionskurven auf vorbeschichtetem Quarzkristall.

In Abbildung 72 sind die aufgenommenen Frequenzänderungen während der Abscheidung aufgetragen. Aus den ermittelten, adsorbierten Massen und Schichtdicken wurde ein Mittelwert gebildet.

Tabelle 6: Adsorptionsparameter aus der Quarzkristallmikrowägung.

	Adsorbierte Masse [ng/cm ²]	Schichtdicke [nm]
PSS	931	1,2
PAH	930	0,8
DPE	3797	3,8

Die Werte wurden mit den Schichtdicken aus Kapitel 5.2 verglichen. Das PSS zeigte bei der ersten Abscheidung auf PAI eine deutliche Überkompensation der Ladung, was sich deutlich durch eine höhere Schichtdicke erkennen lässt. Bei der Abscheidung des PSS auf

einer vorbeschichteten Probe mit mehreren Lagen zeigte sich eine konstante Schichtdicke von 1,2 nm. Dies zeigte zum einen, wie auch in der Literatur beschrieben, dass sich die ersten Polyelektrolytschichten von denen in einer Multischicht durch überkompensierte Abscheidung unterscheiden. Zum anderen konnte gezeigt werden, dass sich die Adsorption auf starken Polyelektrolyten von der Adsorption auf schwachen Polyelektrolyten unterscheidet.^[1,67]

Tabelle 7: Adsorptionsparameter aus der Quarzkristallmikrowägung.

	Adsorbierte Masse auf PEI	Schichtdicke auf PEI	Adsorbierte Masse auf ML	Schichtdicke auf ML
	[ng/cm ²]	[nm]	[ng/cm ²]	[nm]
PSS	3852	4,8	931	1,2
PAH	764	0,7	930	0,8
DPE	5571	5,5	3797	3,8
PAH	1922	1,7		
PSS	1649	2,1		

Bei der Abscheidung des PAH war keine Veränderung der Elektrolytkompensation zu beobachten. Die abgeschiedene Masse zeigte nur Unterschiede hinsichtlich der Abscheidung auf PSS oder einer DPE-Dispersion. Die Abscheidung der DPE-Dispersion auf einem vorbeschichteten Substrat zeigte eine geringere abgeschiedene Masse. Die Oberflächenladung des vorbeschichteten Substrats hatte sich eingependelt. Die ersten Polyelektrolytschichten besaßen eine stärkere Überkompensation und konnten so mehr DPE-Dispersion adsorbieren.

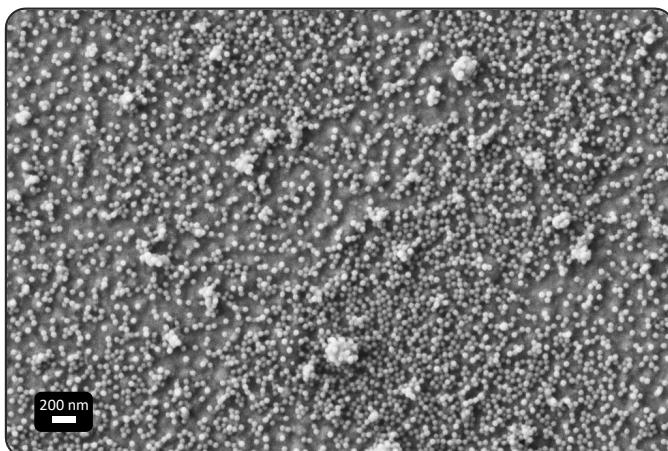


Abbildung 73: Elektrostatisch beschichteter Quarzkristall mit mehreren Polyelektrolyten und DPE-Dispersion.

In Abbildung 73 wurde der mit mehreren Polyelektrolytschichten und DPE-Dispersion beschichtete Quarzkristall mit dem REM betrachtet. Hier hat sich wie bei den vorherigen QCM-Messungen keine dichte Dispersionsschicht abgeschieden.

Mit der Quarzkristallmikrowägung konnte der Multischichtaufbau nur während weniger Schichten beobachtet werden. Mit der UV-VIS Spektroskopie hingegen konnte der Schichtdickenaufbau über mehrere Multilagen verfolgt werden. Eine Multischicht bestand dabei immer aus PSS, PAH, DPE-Dispersion und nochmals PAH. Bei der Auftragung in Abbildung 74 ist ein recht linearer Verlauf zu erkennen. Dies deutet darauf hin, dass kein Schichtdickenwachstum durch Überkompensation stattgefunden hat. Trotz der vorhandenen Fehlstellen bilden sich die Multilayer gleichmäßig aus.

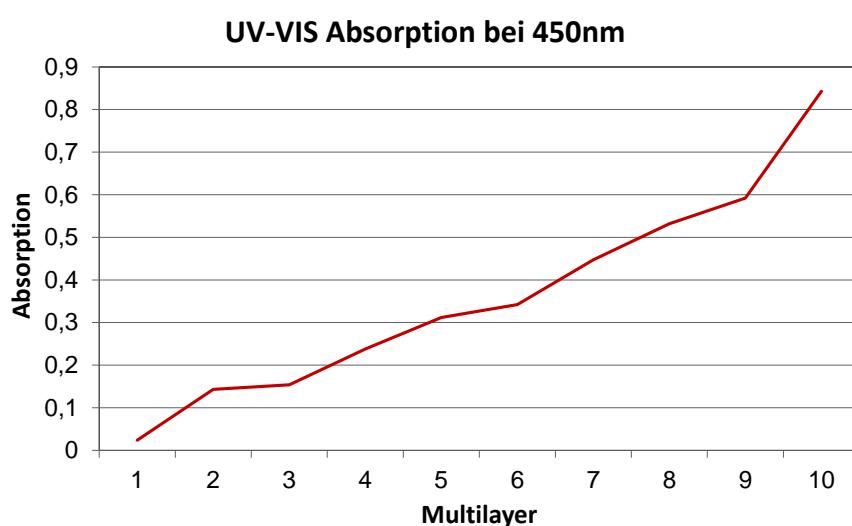


Abbildung 74: UV-VIS Absorption der abgeschiedenen Multilagen.

Neben dem Multilayer-Aufbau mit DPE-Dispersion wurde auch der Aufbau von Multilayern mit anderen Partikeln betrachtet. So wurde Abscheidung von lamellaren und sphärischen Partikeln auf einer planaren Oberfläche durchgeführt.

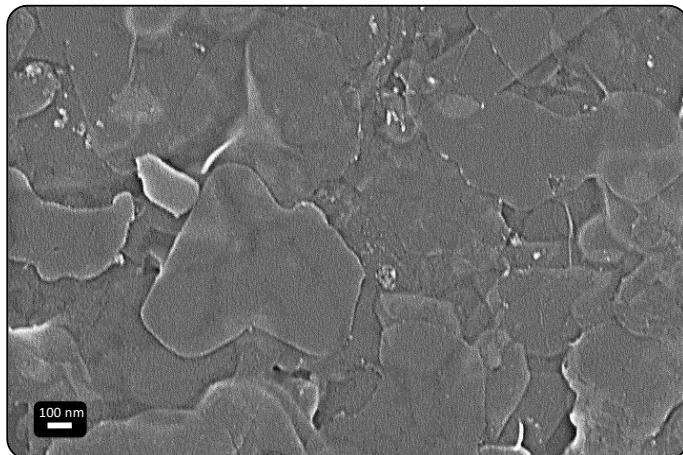


Abbildung 75: Multilayer aus Polyelektrolyten und zwei Schichten LDH.

In Abbildung 75 ist ein Multilayer aus zwei LDH-Schichten zu sehen. Nach der Abscheidung des LDH's wurde, wie in Kapitel 5.5, wiederum ein Polyelektrolyt und anschließend LDH abgeschieden. Bei dem Multilayer ist zu sehen, dass sich größere LDH-Plättchen abgeschieden haben. Nur an wenigen Stellen war das Substrat noch zu sehen. Die elektrostatische Abscheidung von LDH ist gelungen. Die lamellaren Partikel sind steif und beim Aufbau von Multilayern entstehen Hohlräume in der Schicht.

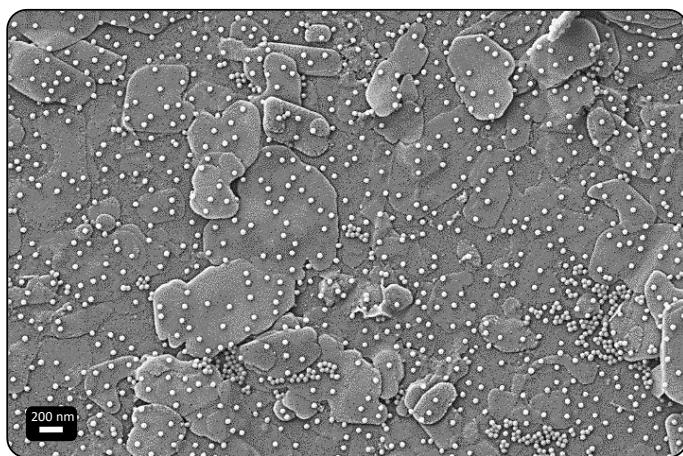


Abbildung 76: Multilayer aus Polyelektrolyten, LDH und DPE-Dispersion.

Wird die mit LDH belegte Oberfläche in eine DPE-Dispersion mit einem pH-Wert von 5 getaucht, ist erkennbar, dass sich die Partikel auf der gesamten Oberfläche abscheiden. Die DPE-Dispersion wechselwirkte hier nicht nur mit den positiv geladenen LDH-Partikeln, sondern hat sich auch auf dem noch negativ geladenen Substrat abgeschieden.

Dies zeigte, dass auch hier die intermolekularen Wechselwirkungen eine bedeutende Rolle spielen.

Bei der Herstellung von Multilagen ist es möglich sehr dünne, funktionelle Beschichtungen herzustellen. Durch den Einbau größerer Partikel in diese Multilagen kommt es zur Fortpflanzung von Fehlstellen und der entstandene Film zeigt Schwankungen der Schichtdicke. Große Partikel eignen sich beim Aufbau von Multilagen zum Aufbau hoher Schichtdicken, sind aber zur Ausbildung eines homogenen Films zu immobil und es sind zu wenig kooperative Prozesse möglich.

5.8 Dipcoating im Vergleich zu anderen Applikationsmechanismen

Die Abscheidung zur Herstellung von Monolagen erfolgte zunächst ausschließlich mit Dipcoating. Zur Herstellung von Schichten mit der LbL-Technik wurden zusätzlich das Spraycoating und die elektrische Tauchlackierung getestet. Bei beiden Methoden wird zur Abscheidung weniger Zeit benötigt. Die Geschwindigkeit der Abscheidung beim Dipcoating ist durch die Diffusion der Partikel in Lösung limitiert.

5.8.1 Elektrotauchlackierung

Bei der Elektrotauchlackierung (ETL) sollte die elektrostatische Abscheidung der DPE-Dispersion forciert werden. Dabei wird die DPE-Dispersion direkt auf die Anode abgeschieden. Eine Vorbeschichtung mit Polyelektrolyten ist nicht notwendig.

Die DPE-Dispersion wurde für die Abscheidung 1:50 mit MilliQ Wasser verdünnt. Als Elektroden wurden 5 cm² große Bleche aus verzinktem Stahl verwendet. Der Abstand der beiden Elektroden betrug 4 cm. Die Abscheidedauer und die Stromstärke wurden variiert.

Bei Untersuchung der Abscheidungen im REM war zu erkennen, dass schon eine geringe Abscheidedauer mit einer geringen Stromstärke ausreicht, um eine deckende Schicht der DPE-Dispersion abzuscheiden. Aus diesem Grund werden die anderen Ergebnisse der Versuchsreihe nicht weiter aufgeführt.

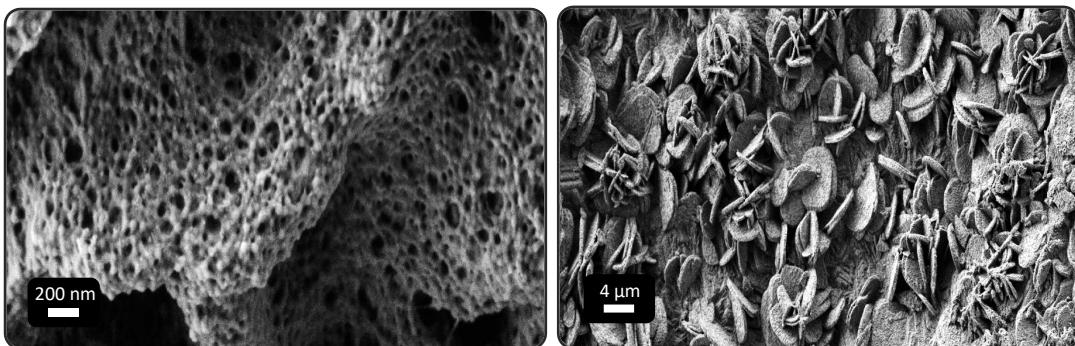


Abbildung 77: Elektrotauchlackierung der DPE-Dispersion auf verzinktem Stahl

Die in Abbildung 77 dargestellte Abscheidung wurde bei 0,2 A; 50 V 5 Sekunden durchgeführt. Die Abscheidung ist, soweit durch den unebenen Untergrund zu beurteilen, gleichmäßig und besteht aus einigen Lagen DPE-Dispersion. Da die Oberfläche des Substrates eine zu hohe Rauheit aufweist, um die Abscheidung beurteilen zu können, wurden weitere elektrostatische Abscheidungen auf anderen Untergründen durchgeführt.

Um einen möglichst ebenen und leitfähigen Untergrund zu erhalten wurden für die ETL mit 8 nm Gold besputterte Objektträger gewählt, an denen die Kontaktstelle zur Spannungsquelle mit Silberkleber verstärkt wurde. Der Abstand der Elektroden betrug hier 2 cm.

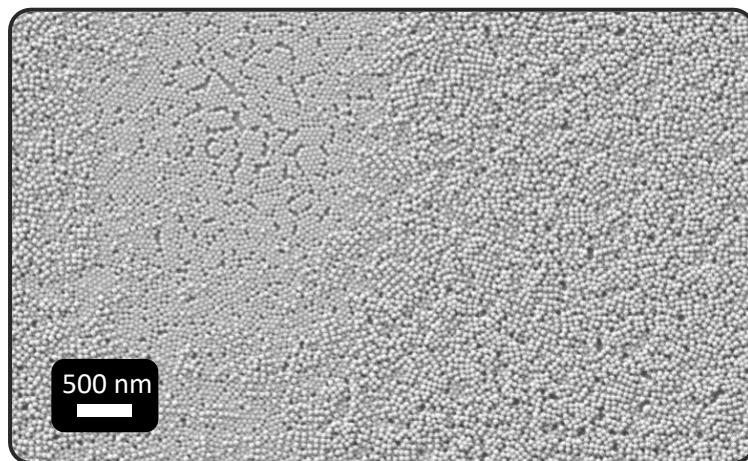


Abbildung 78: Elektrotauchlackierung der DPE-Dispersion auf einem besputterten Objektträger.

Die in Abbildung 78 dargestellte Abscheidung wurde bei 0,05 A; 100 V 30 Sekunden durchgeführt. Bei dieser Versuchsreihe wurde mit den Parametern am ehesten das gewünschte Ergebnis von einer geschlossenen Monolage erreicht. In der Abbildung ist zu erkennen, dass es Bereiche unterschiedlich starker Abscheidung gibt. Im Anhang befindet sich eine Aufnahme der Dispersion, die bei 0,05 A; 100 V 10 Sekunden

abgeschieden wurde. Hier ist deutlich ein Verlauf der Abscheidung von der Stelle, wo die Spannungsquelle befestigt wurde ans untere Ende der Elektrode zu erkennen. Es scheiden sich an einigen Bereichen der Elektrode schon mehrere Lagen der Dispersion ab, wenn an anderen Bereichen noch keine Abscheidung stattgefunden hat.

Die Ergebnisse zeigen, dass die synthetisierte DPE-Dispersion zwar für die ETL generell geeignet ist, es sich aber nicht forciert Monolagen herstellen lassen. Aus diesem Grund wurden keine weiteren Versuche in diese Richtung vorgenommen.

5.8.2 Spraycoating

Neben dem Dipcoating kann die Layer-by-Layer-Technik auch mit Spraycoating durchgeführt werden. Hierbei liegt der Vorteil in der erheblichen Zeitsparnis gegenüber dem Dipcoating. Izquierdo et al. haben beide Verfahren miteinander verglichen.^[74]

Für die LbL-Technik mittels Spraycoating wurden auf einem vorbehandelten Glassubstrat die Polyelektrolyte PEI, PSS und PAH aufgesprührt. Der Sprühabstand betrug 10 cm und die Sprühdauer 3 s. Nach dem besprühen der jeweiligen Polyelektrolytlösung wurde 27 s gewartet, bis der Spülvorgang durch besprühen mit Milli-Q Wasser durchgeführt wurde. Bei dem Spülvorgang wurde die Oberfläche 20 s mit Milli-Q Wasser besprüht und erneut 10 s gewartet, bis die nächste Polyelektrolytlösung aufgesprührt wurde. Nach dem trocknen der Polyelektrolytschichten wurde die Oberfläche im REM betrachtet.

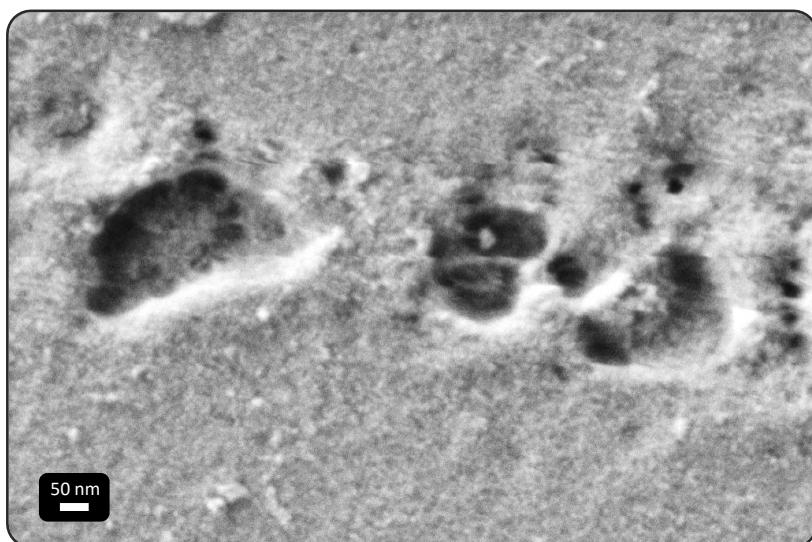


Abbildung 79: REM-Aufnahme einer mit Spraycoating applizierten Polyelektrolytschicht aus PEI, PSS und PAH..

In Abbildung 79 ist eine Fehlstelle der elektrostatischen Abscheidung durch Spraycoating zu erkennen. Bei der Betrachtung der Oberfläche im Vergleich zu den mit Dipcoating applizierten Polyelektrolytschichten fielen die häufiger auftretenden Fehlstellen auf. Bei dem Sprühvorgang wird das Glassubstrat senkrecht befestigt und die Sprühlösungen tropfen ab. Die Diffusion der Polyelektrolyte in dem Flüssigkeitsfilm ist hier limitiert im Vergleich zum Dipcoating. Aus diesem Grund wurde das Spraycoating für diese Arbeit nicht weiter verwendet.

5.9 Zusammenfassung

Die Herstellung ultradünner Schichten durch elektrostatische Abscheidung wurde hier mit verschiedenen Partikeln realisiert. Die DPE-Dispersion ist elektrostatisch und elektrosterisch stabilisiert. Durch den pH-Wert kann die Verträglichkeit der elektrostatischen Stabilisierung mit der Umgebung und damit auch die Größe der Hydrathülle gesteuert werden. Bei pH 3,5 scheiden sich die Dispersionsteilchen als eine geschlossene Monolage auf der positiv geladenen Oberfläche ab. Bei pH 5 scheiden sich die Teilchen in einem Abstand zueinander ab. Hier ist die elektrosterische Stabilisierung voll ausgebildet. Durch die Zugabe von Säure werden die Wassermoleküle an den Partikeln verdrängt und durch Protonen ausgetauscht. Die Partikel scheiden sich dichter auf der Oberfläche ab. Diel. Kinetik und somit die Dauer der elektrostatischen Abscheidung der DPE-Dispersion wurde mit der Quarzkristallmikrowägung analysiert. Bei den Siliziumdioxid-Partikeln läuft die Orientierung während der Abscheidung anders ab. Die Partikel liegen im sauren und im basischen Milieu einzeln vor. Im Neutralen ist die elektrostatische Abstoßung schwächer als die, der attraktiven Van-der-Waals-Wechselwirkungen. Die Partikel bilden Agglomerate. Bei der Abscheidung auf einer geladenen Oberfläche scheiden sich im neutralen Bereich Agglomerate ab. Im Sauren entsteht eine Monolage aus Siliziumdioxid-Partikeln.

Die verwendeten lamellaren Partikel Layered Double Hydroxides und Montmorillonit unterscheiden sich in ihrer Ladung. Das LDH besitzt eine positive und das MMT eine negative Ladung. Zudem unterscheiden sich die Partikel in ihrem Aspektverhältnis und ihrer Flexibilität. Bei der Abscheidung von LDH haben sich nur wenige Partikel auf die geladene Oberfläche abgeschieden. Durch die Steifigkeit sind die Berührungs punkte zwischen Partikel und Oberfläche zu gering, so dass die elektrostatischen Kräfte für eine Abscheidung nicht ausreichen. Die MMT's scheiden sich hingegen durch ihre Flexibilität gut auf der Oberfläche ab. Bei den abgeschiedenen MMT's ist eine hohe Faltenbildung

Kapitel 5: Layer-by-Layer Abscheidung

zu erkennen. Dies ist durch das hohe Aspektverhältnis und die Flexibilität der Partikel bedingt.

Kapitel 6: Darstellung von (selbst)organisierten Kolloiden

6.1 Einleitung

In diesem Kapitel werden neue Partikelmorphologien vorgestellt, die unter Verwendung der elektrostatischen Abscheidung hergestellt wurden. Die in den vorherigen Kapiteln charakterisierten Partikel wurden in verschiedenen Kombinationen miteinander in Verbindung gebracht. Da die Layered Double Hydroxides (LDH) positiv stabilisiert sind, eignen diese sich besonders zur Abscheidung von negativ geladenen, sphärischen Partikeln. Bei den in diesem Kapitel verwendeten Partikeln handelt es sich um die vorher untersuchten Siliziumdioxid-Nanopartikel und die selbst synthetisierte DPE-Dispersion mit Styrol. Durch die Kombination entstehen neuartige Kompositpartikel, bei der die lamellaren Partikel vollständig oder teilweise von sphärischen Partikeln umhüllt sind. Dabei erinnern die teilweise von sphärischen Partikeln umhüllten Plättchen an eine Kaktusstruktur. Dies verleiht den Partikeln neue Eigenschaften und Einsatzgebiete. So können delaminierte LDH's in eine wässrige Phase überführt werden, ohne dass es zum Restacking der Partikel kommt. Die Einarbeitung in eine polymere Matrix wird erleichtert und die Verteilung in der Matrix kann gezielt gesteuert werden.

Die Herstellung von gestapelten Kolloiden wurde ebenfalls mit der elektrostatischen Abscheidung realisiert. Es wurden verschiedene Routen zur Stapelung der Partikel eingegangen und die Ergebnisse miteinander verglichen. Matrixsysteme aus gestapelten Kolloiden können individuell für verschiedene Anwendungen hergestellt werden.

6.2 Organisierte Kolloide

Werden verdünnte Lösungen entgegengesetzt geladener Partikel miteinander vermischt, können unterschiedliche Partikelmorphologien entstehen. Dabei ist sehr wichtig, wie diese verschiedenen Partikel miteinander in Kontakt gebracht werden. Werden konzentrierte Lösungen miteinander in Kontakt gebracht, kann eine diffusionskontrollierte Selbstorganisation der elektrostatischen Abscheidung nicht stattfinden und es entstehen inhomogene Partikel. Auch bei verdünnten Lösungen können, zum Beispiel durch die Zugabe eines Partikels im Überschuss, Agglomerate entstehen, was bis zum Ausfällen der Partikel führen kann. In anderen Fällen wird das anders geladene Partikel belegt und der Überschuss liegt dispergiert vor. Ob die Lösungen schnell oder langsam zusammengegeben werden, hat bei der elektrostatischen Abscheidung einen weniger großen Einfluss, da sich die Partikel nach der Zugabe reorganisieren bis sich der thermodynamisch günstigste Zustand ausgebildet hat.

Durch dieses Verhalten während der elektrostatischen Abscheidung lassen sich verschieden aufgebaute, neue Partikel kreieren.

Die LDH's können in ihrer synthetisierten Form oder delaminiert bzw. exfoliert für die Herstellung organisierter Kolloide eingesetzt werden. Exfolierte LDH's haben den Vorteil eines höheren Aspektverhältnisses. Nicht exfolierte LDH's sind weniger flexibel und besitzen eine uneinheitlichere Größenverteilung. Ein großer Vorteil bei der Verwendung der Lieferform liegt in der einfachen Handhabung und der Zeitersparnis, die durch die wegfallende Exfolierung erreicht wird. Beide Varianten werden als Nanokomposite eingesetzt, z. B. als Flammeschutzmittel in Polymeren.^[75] Der Einsatz als Bionanokomposite wird zunehmend interessanter.^[76]

Durch die elektrostatische Abscheidung negativ geladener Partikel auf der LDH-Oberfläche können neue Partikelmorphologien mit neuen Eigenschaften gewonnen werden. Dabei können die Eigenschaften durch die verwendeten Partikel gezielt gesteuert werden. Im Folgenden wurden ein organisches und ein anorganisches, sphärisches Partikelsystem zur Abscheidung gewählt.

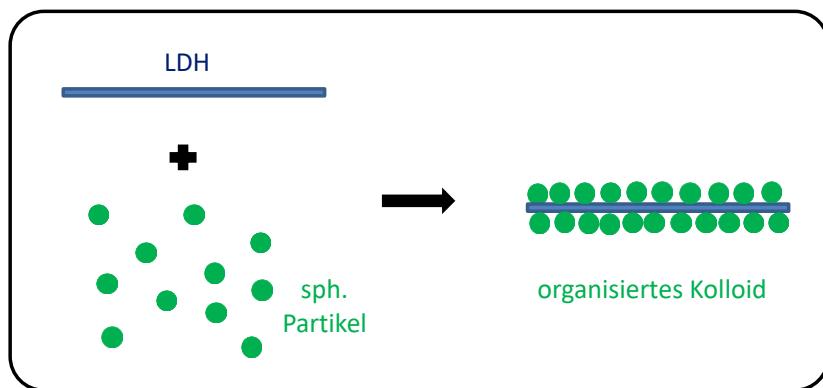


Abbildung 80: Schematische Darstellung der Belegung von LDH's mit sphärischen Partikeln.

In Abbildung 80 ist die Belegung schematisch dargestellt. Hierbei wird die komplette LDH-Oberfläche mit einer Monolage von sphärischen Partikeln belegt. Dies ist eine der Partikelmorphologien, die im Folgenden hergestellt werden sollen. Die Kombination von anorganischen und organischen Partikel ist wegen ihrer hervorragenden Kombination von deren Eigenschaften von großem Interesse.^[77,78] Es existieren schon viele solcher Kombinationen, z. B. bei den Raspberry-like-Particles.^[79] Die Verwendung von lamellaren Partikeln als Basis für die Abscheidung bietet den Vorteil von erhöhter mechanischer Festigkeit bei dem Einbau in einer Matrix.

6.2.1 Siliziumdioxid-Partikel organisiert abgeschieden auf LDH

In diesem Abschnitt wurden Siliziumdioxidpartikel organisiert auf LDH's abgeschieden. Dabei sollen die lamellaren Partikel vollständig mit sphärischen Partikeln belegt werden. Als Siliziumdioxidpartikel wurde Snowtex® ST-O verwendet. Diese zeichnen sich durch ihre Größe von 10-15 nm und ihrer negativen elektrostatischen Stabilisierung aus.

Für eine optimale Abscheidung wurde das größere LDH $Zn_2Al(OH)_6[BSA], 2 H_2O$ und das kleinere $Mg_2Al(OH)_6[BSA], 2 H_2O$ ausgewählt. Zur Herstellung der Kolloide wurde das LDH stark mit Milli-Q Wasser verdünnt. Unter Rühren wurde das ebenfalls stark verdünnte Snowtex® ST-O zugetropft. Der pH-Wert der Lösungen betrug bei dem verdünnten ST-O 3,5. Der pH-Wert der LDH's wurde nicht verändert, dieser lag zwischen 5 und 6. Beim Zutropfen der Lösung haben sich die negativ geladenen Partikel direkt auf dem LDH abgeschieden. Damit sich die Partikel gleichmäßig verteilen, wie bei der idealisierten Abscheidung, wird das Gemisch noch 30 Minuten gerührt. Die Charakterisierung der belegten Partikel erfolgte mit dem REM. In Abbildung 81 sind die nach der Abscheidung getrockneten organisierten Partikel dargestellt. Die komplette LDH-Oberfläche war mit einer Monolage von SiO_2 -Partikeln belegt.

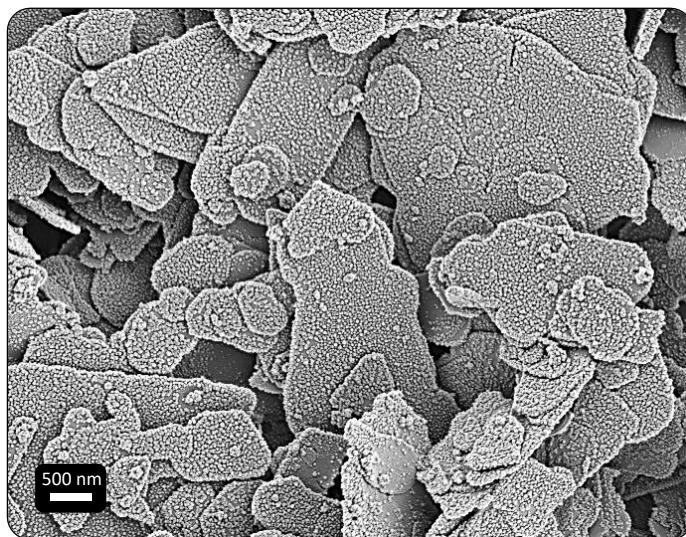


Abbildung 81: $Zn_2Al(OH)_6[BSA], 2 H_2O$ durch elektrostatische Abscheidung belegt mit Siliziumdioxid-Partikeln.

Zur Charakterisierung der elektrostatischen Abscheidung wurde eine Titration von LDH's mit Snowtex® ST-O durchgeführt. Während der Titration wurden das Zetapotential und die Größe der entstandenen Kolloide gemessen. Zusätzlich wurden Proben für die Betrachtung unter dem Rasterelektronenmikroskop genommen. Hierbei wurde zudem das Verhältnis der Partikel für eine optimale Belegung abgeschätzt.

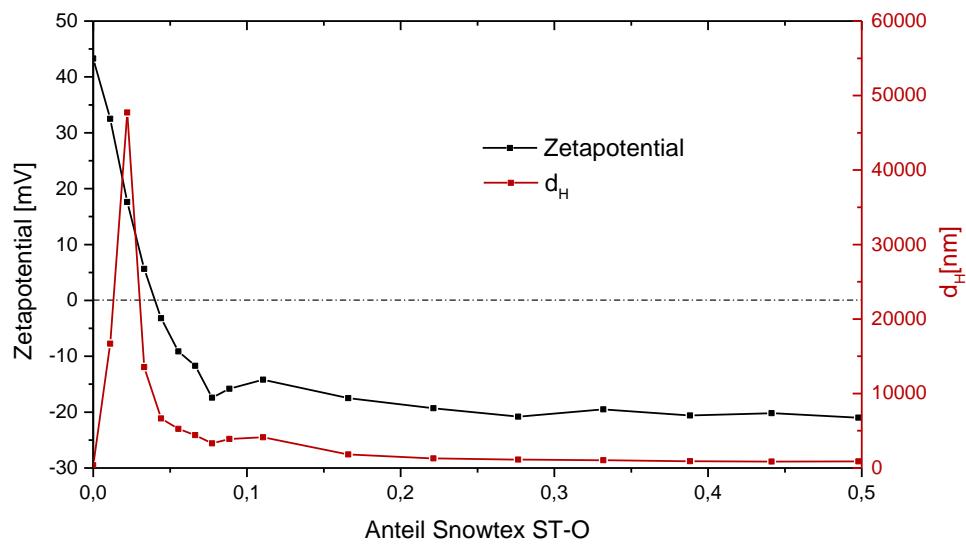


Abbildung 82: Titration von $Mg_2Al(OH)_6[BSA], 2 H_2O$ mit Snowtex® ST-O.

Für die Titration wurde das LDH $Mg_2Al(OH)_6[BSA], 2 H_2O$ stark verdünnt. Die Menge an abgeschiedenen SiO_2 -Partikeln ist von dem verwendeten LDH und dessen Exfolierungsgrad abhängig. In diesem Fall wurden die LDH's nicht exfoliert. In

Abbildung 82 ist der Gewichtsanteil Snowtex® ST-O im Verhältnis zu LDH aufgetragen. Bei der Zugabe von 0,02 Teilen ST-O zu einem Teil LDH kam es zur Bildung von Assoziaten. Bei weiterer Zugabe von ST-O wurde bei einem Anteil von 0,04 der isoelektrische Punkt durchlaufen. Bei einem Anteil von 0,08 ST-O waren die LDH-Oberflächen vollständig belegt. Zu Beginn der Titration befanden sich viele LDH's und nur wenige SiO₂-Partikel in der Lösung. Es haben sich mehrere LDH-Oberflächen auf einem SiO₂-Partikel abgeschieden und es bildeten sich Agglomerate. Durch die weitere Zugabe von ST-O reorganisierten sich die Partikel und die LDH-Oberflächen wurden immer weiter belegt. Nach dem Durchlaufen des isoelektrischen Punktes wurde die ursprüngliche Ladung der LDH's vollständig von den entgegengesetzt geladenen ST-O abgeschirmt. Die entstandenen organisierten Kolloide trugen eine negative Ladung von -15 bis -20 mV. Bei weiterer Titration lagen die überschüssigen ST-O frei in Lösung vor.

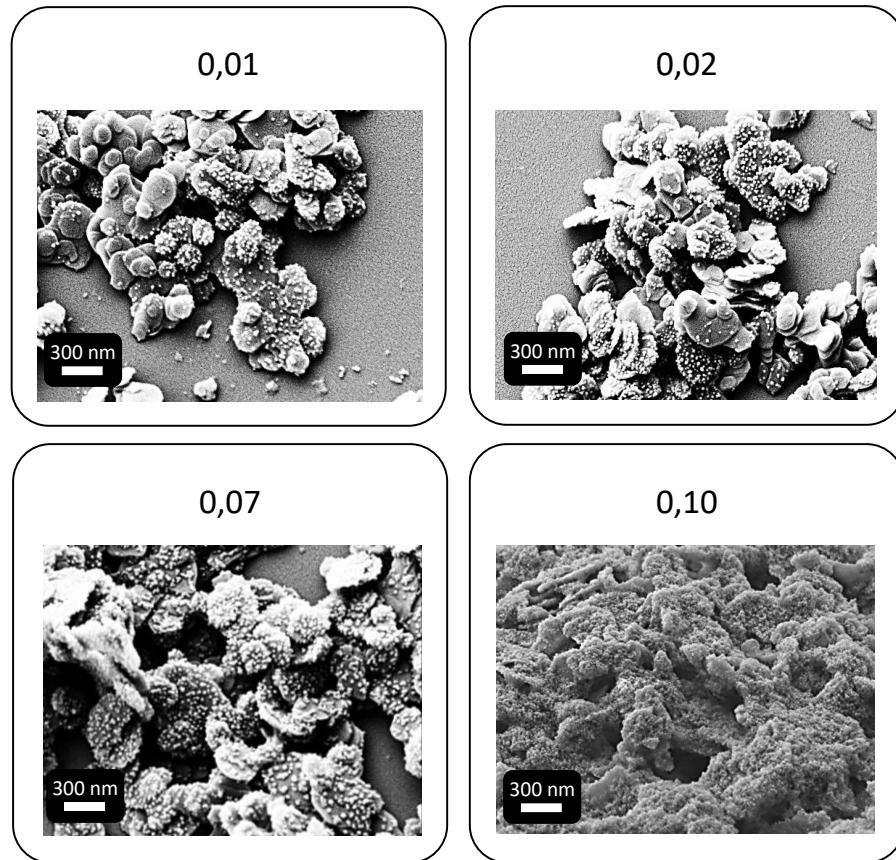


Abbildung 83: LDH's belegt mit verschiedenen Gewichtsanteilen SiO₂-Partikel.

In Abbildung 83 sind Aufnahmen verschiedener Stadien der Abscheidung zu sehen. Mit fortlaufender Titration haben sich immer mehr SiO₂-Partikel auf den LDH-Oberflächen abgeschieden. Auch hier ist zu erkennen, dass eine vollständige Belegung zwischen 0,07 und 0,10 Gewichtsanteilen ST-O erreicht wurde. Die Bildung der Agglomerate ließ sich

nach dem Trocknen der Proben nicht mehr beurteilen, da auch die nicht agglomerierten Kolloide nach der Trocknung gestapelt vorlagen.

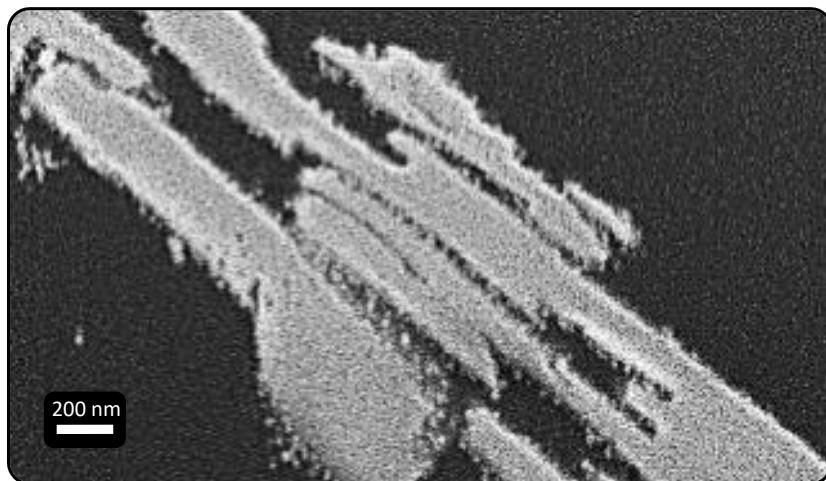


Abbildung 84: REM-Aufnahme des Querschnitts von $Zn_2Al(OH)_6[BSA]$, $2 H_2O$ mit ST-O belegt und in Matrix dispergiert.

In Abbildung 84 wurden die organisierten Kolloide in eine Polymermatrix eingearbeitet und ein Querschnitt aufgenommen. Die Siliziumdioxidpartikel sind vollständig um die LDH's abgeschieden. Dies zeigt deutlich, dass die Partikel beim Einarbeiten in ein Polymer an der LDH-Oberfläche adsorbiert bleiben. Die Herstellung und Einarbeitung der neu hergestellten Partikel war erfolgreich.

Bei der Belegung der delaminierten bis hin zu exfolierten LDH's musste die Abscheidung in einem DMF/EtOH-Gemisch stattfinden, in dem die Partikel zuvor aufgetrennt wurden. Zur Belegung der delaminierten LDH's wurden viel mehr ST-O Partikel benötigt, da sich die Oberfläche der LDH's extrem vergrößert hat. Die elektrostatische Abscheidung wurde in einer Ultrafiltrationsanlage durchgeführt. Das exfolierte LDH wurde vorgelegt und unter Rühren wurde die ST-O Partikel im Überschuss zugetropft. Nach der Abscheidung wurde die Probe mehrmals mit Milli-Q Wasser gespült. Dabei wurden die überschüssigen ST-O-Partikel entfernt und die Kolloide in ein wässriges Milieu überführt.

In Abbildung 85 auf der folgenden Seite wurde das exfolierte LDH $Mg_2Al(OH)_6[BSA]$, $2 H_2O$ mit ST-O belegt und anschließend getrocknet. Die REM-Aufnahme zeigt eine vollständige Belegung der LDH's durch die Siliziumdioxid-Partikel.

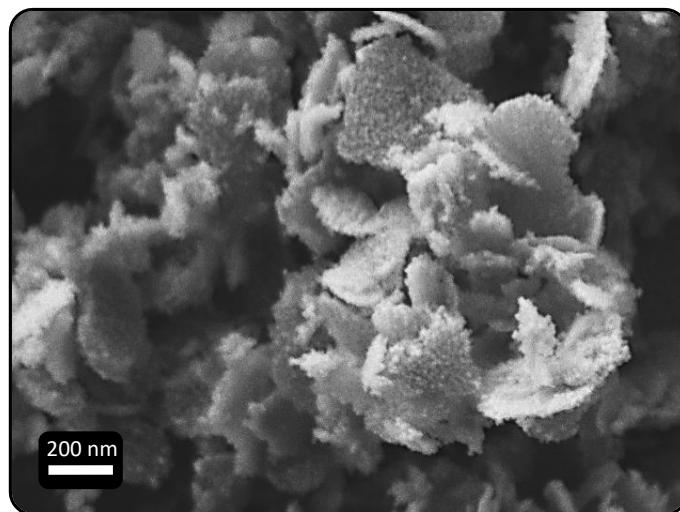


Abbildung 85: Exfolierte LDH's durch elektrostatische Abscheidung belegt mit Siliziumdioxid-Partikeln.

Die exfolierten und belegten Kolloide wurden ebenfalls in eine Polymermatrix eingearbeitet. Hier kann die Belegung der Schichten und die Dicke der LDH-Schichten in einem Querschnitt beurteilt werden.

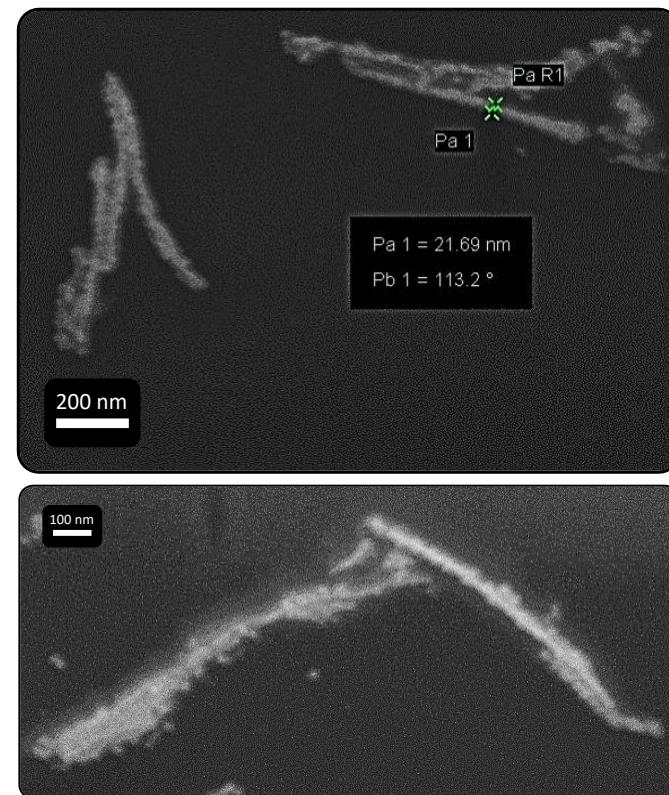


Abbildung 86: REM-Aufnahmen des Querschnitts von mit SiO_2 -Partikeln belegten exfolierten LDH's in Matrix dispergiert.

In Abbildung 86 sind die Querschnitte einiger LDH-Plättchen in einer Polymer-Matrix zu sehen. Die Schichten wurden nicht vollständig exfoliert, was die XRD-Messung in Kapitel 4.4 bestätigte. Durch die fortschreitende Delaminierung hat sich die Dicke der Plättchen und somit die Verteilung und das Verhältnis in der Matrix ausreichend geändert. Die einzelnen Plättchen wiesen eine Dicke von etwas über 20 nm auf. Dies zeigte, dass es sich hier um einen Stapel von etwa 13 Schichten handelte. Die adsorbierten Siliziumdioxidpartikel waren in der Aufnahme nur schlecht zu erkennen.

6.2.2 DPE-Dispersion organisiert abgeschieden auf LDH

In diesem Abschnitt wurde eine DPE-Dispersion organisiert auf LDH's abgeschieden. Die lamellaren LDH-Partikel sollen hier mit einem gleichbleibenden Abstand mit der sphärischen DPE-Dispersion belegt werden.

Zur Abscheidung wurde das LDH $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6[\text{BSA}], 2 \text{ H}_2\text{O}$ gewählt. Hierbei handelt es sich um das größere der beiden LDH's, da beim kleineren LDH der Vorteil der lamellaren Struktur durch die größeren sphärischen Partikel verschwinden würde, die Partikel würden eine ovale Form ergeben. Die Verwendeten LDH's und die DPE-Dispersion wurden stark mit Milli-Q Wasser verdünnt. Das LDH wurde vorgelegt und unter Rühren wurde die Dispersion zugetropft. Zur Organisation der Partikel wurde die Mischung 30 Minuten nachgerührt. Der pH-Wert der Lösung wurde nicht verändert und lag in diesem Fall bei pH 5,6. In Abbildung 87 ist das belegte LDH getrocknet dargestellt. Hierbei trat das gleiche Phänomen der Bildung einer Kaktusstruktur auf. Wie schon zuvor bei der Abscheidung auf einer geladenen Oberfläche bei pH 5. Durch die elektrosterische Stabilisierung sind die Dispersionsteilchen von einer Hydrathülle umgeben und scheiden sich mit einem Abstand untereinander auf der Oberfläche ab.

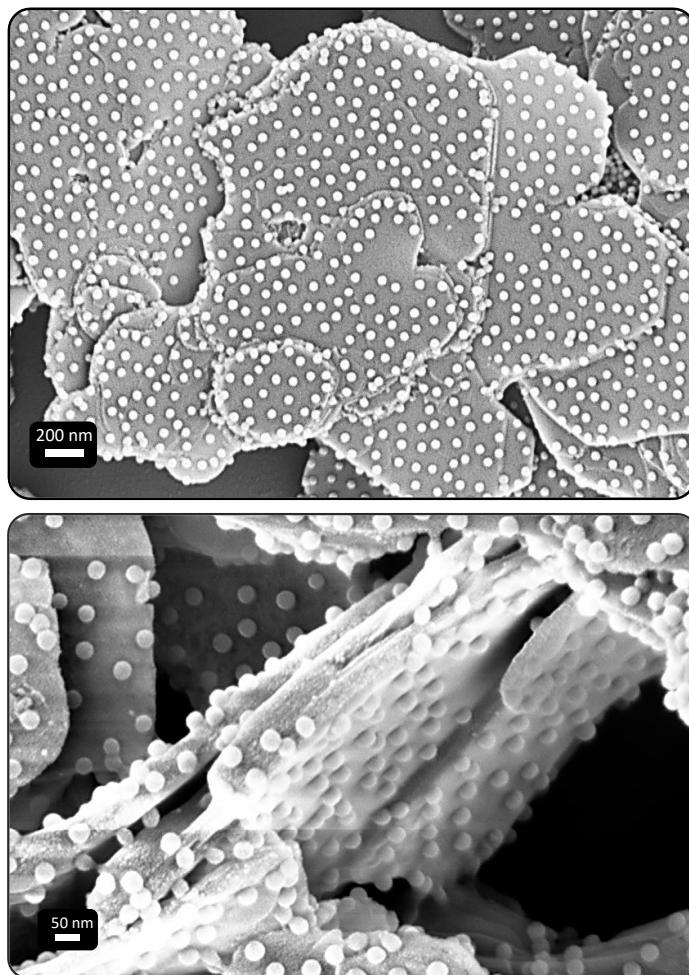


Abbildung 87: $Zn_2Al(OH)_6[BSA], 2 H_2O$ durch elektrostatische Abscheidung belegt mit DPE-Dispersion.

Diese neuartige Partikelmorphologie ähnelt optisch einem Kaktus. Die Entstehung der Kolloide verläuft hier ebenso wie bei der Abscheidung der SiO_2 -Partikeln auf LDH. Am Anfang der Zugabe von DPE-Dispersion haben sich Assoziate gebildet. Diese lösten sich nach weiterer Zugabe wieder auf. Es kam zu einer Umladung der Partikel, wobei die entstandenen Kolloide ein Zetapotential von -15 bis -20 mV aufwiesen.

Zur Charakterisierung der elektrostatischen Abscheidung wurde auch in diesem Fall eine Titration durchgeführt.

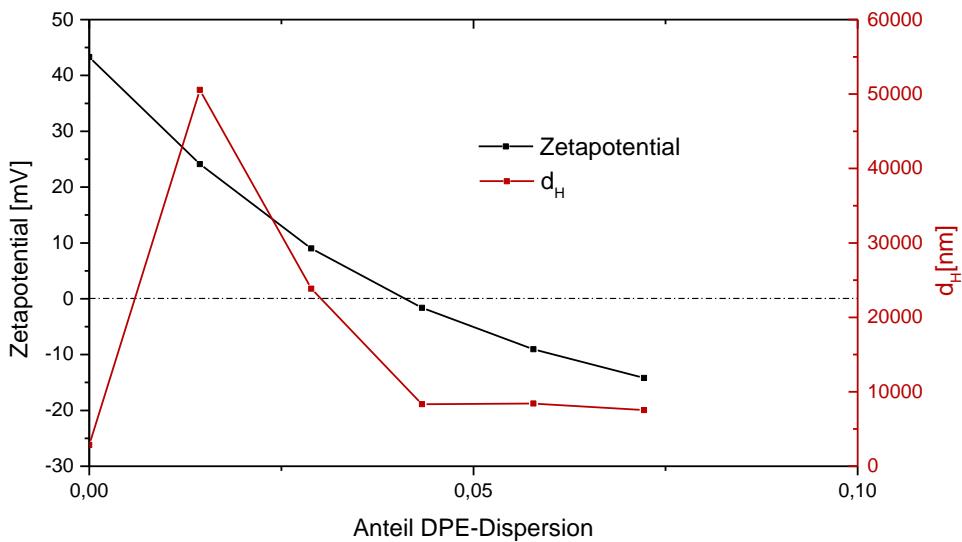


Abbildung 88: Titration von $Mg_2Al(OH)_6[BSA], 2 H_2O$ mit DPE-Dispersion.

In Abbildung 88 ist das Zetapotential und der Partikeldurchmesser gegen den Gewichtsanteil der DPE-Dispersion im Verhältnis zu dem LDH aufgetragen. Zu Beginn der Zugabe der DPE-Dispersion zu den LDH's bildeten sich Agglomerate aus. Ab einem DPE-Dispersionsanteil von 0,03 lösten sich die Agglomerate wieder, was auf das Durchlaufen des isoelektrischen Punktes der Kolloide zurückzuführen ist.

Ein anderes Abscheideverhalten der beiden Komponenten zeigt sich, wenn die DPE-Dispersion vorgelegt und das LDH unter Rühren zugetropft wird. In Abbildung 89 ist zu sehen, dass sich die DPE-Dispersion nicht mit einem Abstand zueinander auf der LDH Oberfläche abscheidet. Die DPE-Dispersion scheidet sich wie eine Perlenkette auf der Oberfläche der LDH's ab. Zudem scheiden sich die sphärischen Partikel bevorzugt an den positiv geladenen Kanten der LDH's ab. Durch diesen Versuch zeigt sich, dass durch die Konzentration der Partikel in Lösungen unterschiedliche lokale pH-Wertänderungen auftreten und diese den Abscheideprozess beeinflussen können.

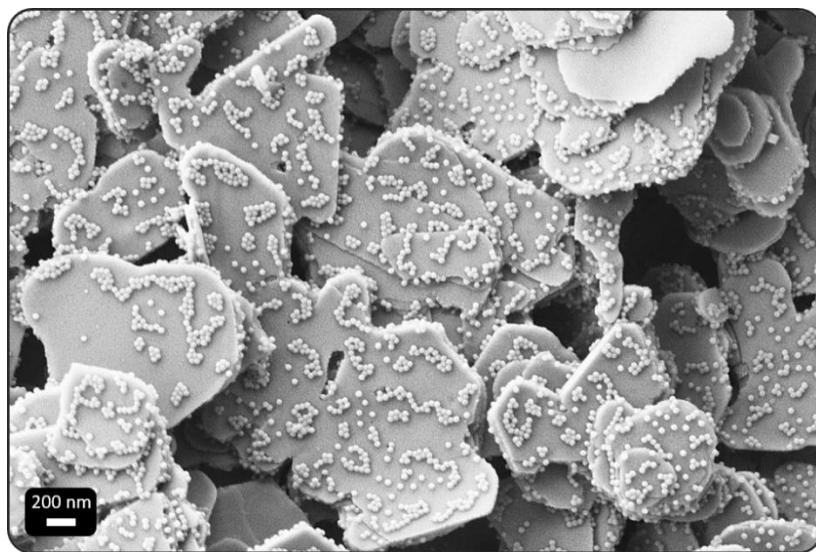


Abbildung 89: Elektrostatische Abscheidung von $Zn_2Al(OH)_6[BSA]$, $2 H_2O$ und DPE-Dispersion bei vorlegen der DPE-Dispersion.

Eine Belegung der exfolierten bzw. delaminierten LDH's mit der DPE-Dispersion in DMF/EtOH war nicht möglich, da die Polymerdispersion in organischen Lösemittel nach einiger Zeit aufquillt, was zur Instabilität führt. Es wurde kein geeignetes Lösemittel gefunden, welches einerseits die LDH's exfoliert aber andererseits die Dispersion nicht destabilisiert.

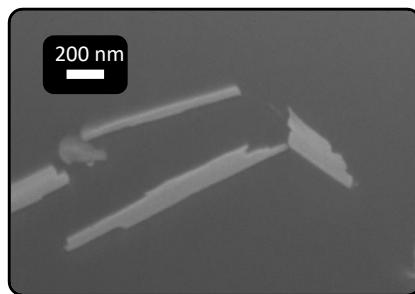


Abbildung 90: REM-Aufnahmen des Querschnitts von mit DPE-Dispersion belegten LDH's in Matrix dispergiert.

In Abbildung 90 ist ein Querschnitt von mit DPE-Dispersion modifizierten LDH's dispergiert in Matrix zu sehen. Da es sich sowohl bei der Matrix als auch bei der DPE-Dispersion um organische Polymere handelt, sind die beiden im REM nicht voneinander zu unterscheiden. Die Belegung der Partikel in Matrix kann also mittels REM-Aufnahme nicht beurteilt werden. Aus diesem Grund wurden die LDH's mit der silanmodifizierten Dispersion belegt und in die polymere Matrix eingearbeitet. Nach der Abscheidung der DPE-TEVS-Dispersion ist kein Unterschied in der Belegung zu der unmodifizierten DPE-Dispersion zu erkennen. Dies zeigt, dass die Abscheidung durch die Modifizierung

nicht beeinflusst wurde. Nach der Einarbeitung in eine polymere Matrix wurde der Querschnitt der Probe untersucht. Die modifizierten Partikel sind auch hier nicht von der Matrix zu unterscheiden. Dies zeigt, dass die Zugabe des Silans bei der Synthese nicht ausreicht, um einen Materialkontrast bei der REM-Untersuchung hervorzurufen.

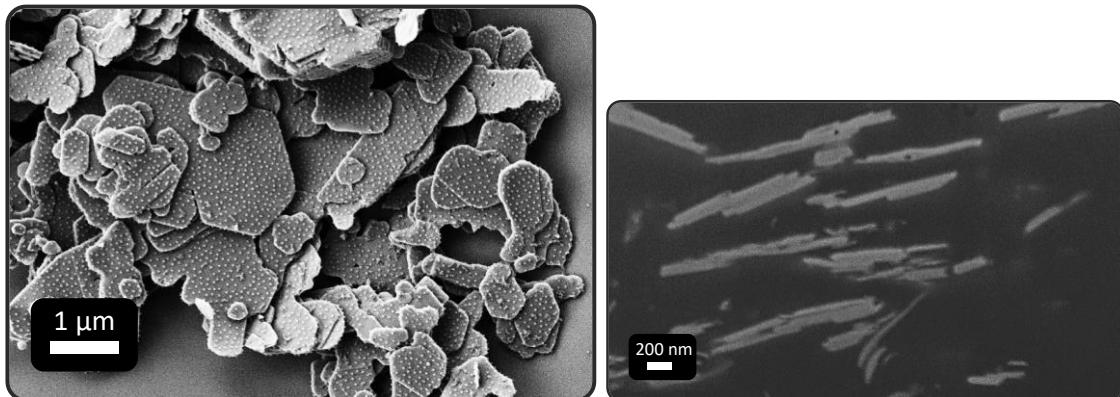


Abbildung 91: *Zn₂Al(OH)₆[BSA], 2 H₂O durch elektrostatische Abscheidung belegt mit DPE-TEVS-Dispersion (links). REM-Aufnahmen des Querschnitts von mit DPE-TEVS-Dispersion belegten LDH's in Matrix dispergiert (rechts).*

6.3 Gestapelte Kolloide

Eine weitere Möglichkeit neue Partikelmorphologien zu bilden, ist die Organisation zu gestapelten Kolloiden. Hierzu können verschiedene Routen eingegangen werden. Es wurde besondere Aufmerksamkeit auf die elektrostatische Abscheidung mehrerer Partikel im Verbund gelegt.

6.3.1 Elektrostatische Abscheidung von vororganisierten Partikeln

Eine mögliche Herstellungsroute ergibt sich aus der elektrostatischen Abscheidung von vororganisierten Partikeln. Ein so hergestelltes gestapeltes Kolloid ist schematisch in Abbildung 92 dargestellt. Diese entstehen durch die weitere Zugabe von LDH's zur wässrigen Lösung der hergestellten, organisierten Kolloide.

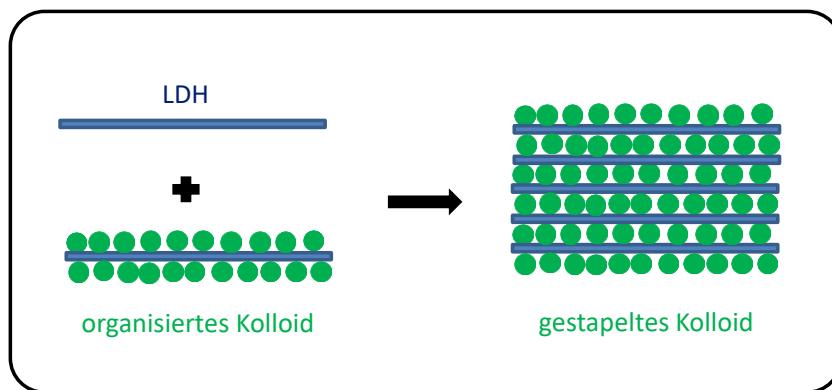


Abbildung 92: Schematische Darstellung der Organisation zu gestapelten Kolloiden.

Werden zu den in Abbildung 87 hergestellten Kolloiden weitere LDH's zugegeben, bilden sich gestapelte Kolloide. Bei der Herstellung der gestapelten Kolloide wurde für die zusätzliche Zugabe an LDH, einmal das kleinere und einmal das größere LDH verwendet. Die Zugabe des kleineren LDH's hat den Vorteil, dass sich nach der Organisation unterscheiden lässt, wie sich das Kolloid gebildet hat. Diese Stapelung funktioniert nur bedingt, wie in den folgenden REM-Aufnahmen zu sehen ist. Hierfür ist zum einen die negative Ladung der organisierten Kolloide, die geringer ist als die, der sphärischen Partikel, verantwortlich. Die Ladung in der DPE-Dispersion vororganisierten Partikel lag in Kapitel 6.2 zwischen -15 und -20 mV. Zum anderen sind diese vom Aufbau sperriger, wodurch sie nur beschwert durch die Lösung diffundieren können. Die Kontaktflächen zwischen den lamellaren Partikeln treffen sich während der Abscheidung nicht ideal, woraus eine nicht vollständige Adsorption resultiert.

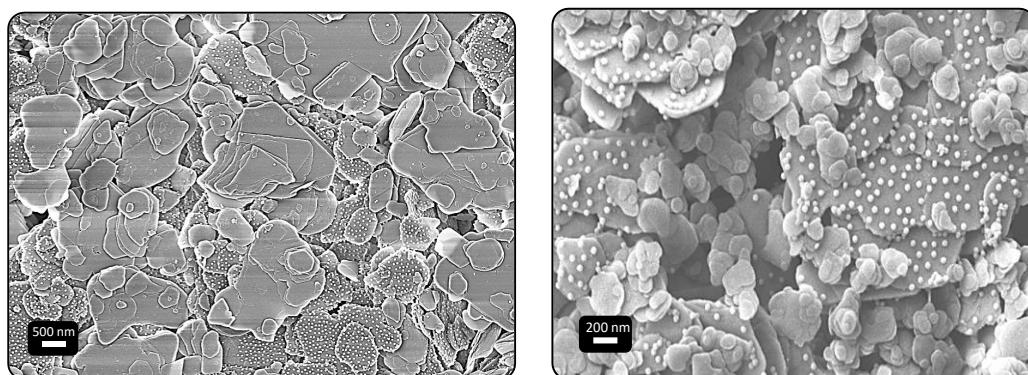


Abbildung 93: $Zn_2Al(OH)_6[BSA], 2 H_2O$ belegt mit DPE-Dispersion und erneuter Zugabe von $Zn_2Al(OH)_6[BSA], 2 H_2O$ (links) oder $Mg_2Al(OH)_6[BSA], 2 H_2O$ (rechts).

In Abbildung 93 sind Beispiele von Abscheidungen des LDH's auf einem organisierten Kolloid zu sehen. Es ist zu erkennen, dass die belegten und die unbelegten LDH's nebeneinander vorlagen. In der Abbildung wurde das Verhalten der elektrostatischen

Abscheidung deutlich. Sphärische Partikel, die sich auf einem Untergrund oder wie hier, auf den lamellaren Partikeln abgeschieden hatten, reorganisierten sich nicht, wenn ein neuer, anders geladener Untergrund angeboten wurde. Auch die kleineren, mobileren LDH's schieden sich nur bedingt auf der Oberfläche der organisierten Kolloide ab. In diesem Fall handelte es sich um mit DPE-Dispersion vororganisierte Kolloide. Die Abscheidung auf, mit Siliziumdioxid organisierten Kolloiden, befindet sich im Anhang.

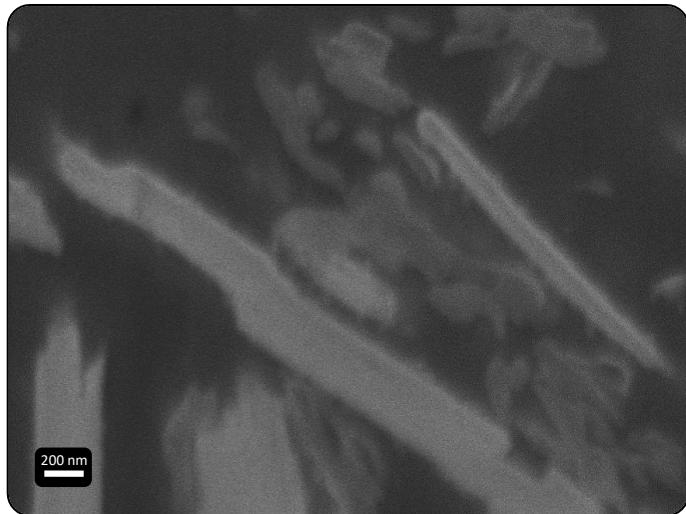


Abbildung 94: REM-Aufnahme des Querschnitts von organisierten Kolloiden aus LDH und sphärischen Partikeln in Matrix.

In Abbildung 94 sind die organisierten Kolloide in eine Polymermatrix eingearbeitet. Die verschiedenen LDH's $Zn_2Al(OH)_6[BSA], 2 H_2O$ und $Mg_2Al(OH)_6[BSA], 2 H_2O$ sind in der Aufnahme gut voneinander zu unterscheiden. Es sind nur Ansätze von gebildeten Kolloiden zu erkennen. Die kleineren LDH's haben sich nicht geordnet abgeschieden und bilden große Lücken zwischen zwei größeren LDH's. Mit der elektrostatischen Abscheidung konnten in diesem Fall nur gestapelten Kolloide hergestellt werden, dessen Steuerung in Form und Größe weiterer Forschung bedarf.

6.3.2 Bildung von Kolloiden durch Fällung

Bei der Zugabe von sphärischen Partikeln zu den LDH's kommt es zur Fällung der Partikel in Lösung. Erst durch weitere Zugabe von sphärischen Partikeln entstehen die in Kapitel 6.2 hergestellten Kolloide. Wird aber schon zum Zeitpunkt der Fällung abgebrochen, entstehen die gestapelten Kolloide. Die Bildung der Kolloide in einer verdünnten Lösung ist sogar mit dem bloßen Auge erkennbar.

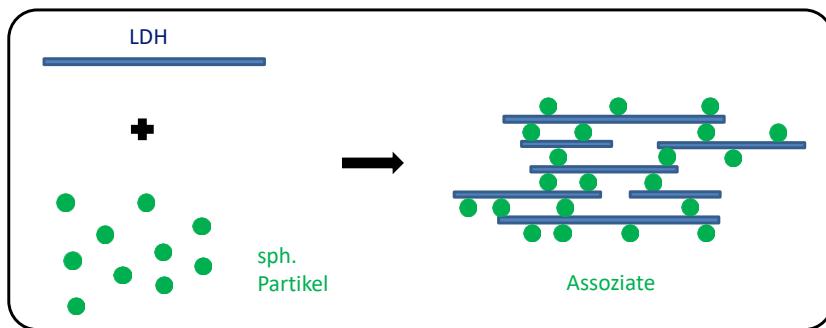


Abbildung 95: Schematische Darstellung der Bildung von Assoziatstrukturen.

In Abbildung 95 ist schematisch die Bildung von Assoziaten durch Fällung dargestellt. Die Assoziate bestehen hier aus LDH und Siliziumdioxidpartikeln. Im Gegensatz zu der elektrostatischen Abscheidung vororganisierter Partikel, kommt es hier spontan zur Bildung von Kolloiden. Die Steuerung der Kolloibildung durch äußere Faktoren gestaltet sich schwierig.

In Abbildung 96 sind diese Strukturen in Lösung und getrocknet dargestellt. Auf der rechten Seite ist mit bloßen Auge die Größe der gebildeten Strukturen zu erkennen. Bei den getrockneten Strukturen war, wie schon in Kapitel 6.3.1, keine gezielte Ausbildung von Stapeln zu erkennen. Es handelt sich um unorganisierte Assoziatstrukturen. Die sphärischen Partikel haben sich bevorzugt aneinander an bestimmten LDH's abgeschieden. Neben diesen gut belegten LDH's lagen auch LDH's vor, an denen sich keine Partikel abgeschieden haben.



Abbildung 96: Bildung von Assoziaten durch Belegung der $Mg_2Al(OH)_6[BSA] \cdot 2 H_2O$ mit wenigen Siliziumdioxidpartikeln getrocknet (links) und in Lösung (rechts).

In Abbildung 97 wurden die Assoziate in eine Polymermatrix eingearbeitet. Die gebildeten Kolloide lagen in unterschiedlich großen Zusammenschlüssen vor. Auch nicht assoziierte Kolloide lagen in der Matrix vor. So konnte gezeigt werden, dass sich die Größe der Assoziate mit dieser Methode nur durch das Verhältnis der beiden Komponenten steuern ließ.

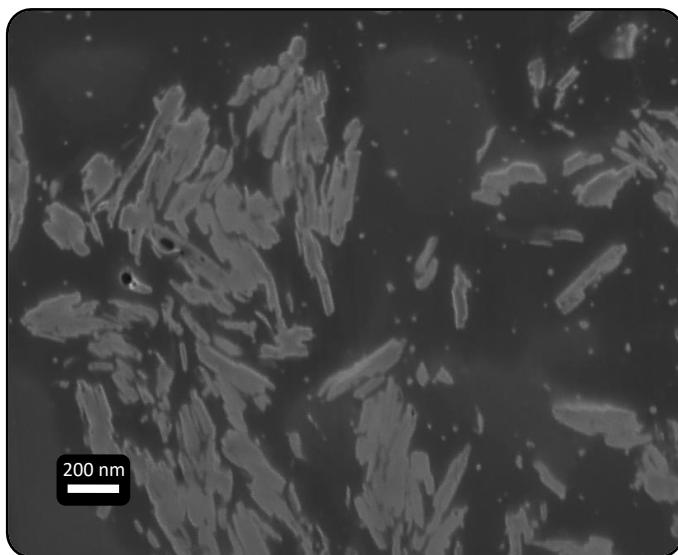


Abbildung 97: REM-Aufnahme des Querschnitts von Assoziationsstrukturen aus LDH und sphärischen Partikeln in Matrix.

Aus den Versuchen ist ersichtlich, dass sich durch Ausfällung gestapelte Kolloide herstellen lassen. Die Form und Größe dieser Kolloide lässt sich durch einfache elektrostatische Abscheidung noch nicht ausreichend steuern und variiieren stark. Die hergestellten Kolloide zeigen eine gute Stabilität beim Einarbeiten in die Matrix. Bei der Applikation durch ein Spaltrakel der Proben zeigen sich deutliche Unterschiede in der Viskosität zwischen den organisierten und den gestapelten Kolloiden. Das rheologische Verhalten von Polymeren kann durch die Einarbeitung der hergestellten Polymere gut gesteuert werden. Genauere rheologische Untersuchungen stehen noch aus. Die Steuerung der Eigenschaften, die durch das Einarbeiten der unterschiedlichen Kolloide in eine Matrix erzielt werden, müssen noch weiter untersucht werden.

6.4 Zusammenfassung

Die Herstellung neuer Partikelmorphologien wurde realisiert. Unter Ausnutzung der elektrostatischen Anziehung aus lamellaren Layered Double Hydroxids und sphärischen organischen und anorganischen Partikeln wurden organisierte Kolloide hergestellt. Als

organisches sphärisches Partikel wurde eine synthetisierte DPE-Dispersion mit Styrol verwendet und als anorganisches Partikel wurde ein Siliziumnanopartikel verwendet. Im Falle des Siliziumnanopartikels wurde eine flächige Belegung der LDH Oberfläche erhalten. Die Belegung erfolgte auf den aufgereinigten und den delaminierten LDH's. Die DPE-Dispersion wurde durch Steuerung des pH-Wertes mit gleichbleibenden Abstand auf die LDH Oberfläche abgeschieden, hier wurden Kolloide mit einer „Kaktusstruktur“ hergestellt. Die neu entstandenen organisierten Partikel wurden in eine polymere Matrix eingearbeitet und durch einen Querschnitt konnte mit dem REM die flächige Belegung der LDH's gezeigt werden. Die auf der Oberfläche abgeschiedenen Siliziumnanopartikel bleiben nach der Einarbeitung in die polymere Matrix auf der LDH Oberfläche adsorbiert. Bei den mit DPE-Dispersion organisierten Kolloiden konnte durch einen Querschnitt mit dem REM die Abscheidung nicht beurteilt werden. Aufgrund des zu geringen Materialkontrastes von polymerer Matrix und Kolloid waren nur die LDH's, jedoch nicht die DPE-Partikel sichtbar.

Bei der Herstellung der gestapelten Kolloide wurden zwei Routen gewählt. Bei der ersten wurden die organisierten Partikel verwendet und erneut LDH zugegeben. Bei der zweiten Route wurden die LDH mit einem Unterschuss an sphärischen Partikeln verwendet. Bei beiden Routen kam es zur Agglomeration der Partikel. Die so gestapelten Partikel wurden in eine polymere Matrix eingearbeitet und unter dem REM analysiert. In beiden Fällen ist eine ungeordnete Stapelung der Partikel zu beobachten. Durch den Überschuss an LDH reorganisieren sich die Partikel nach der Entstehung der Agglomerate nicht und es entsteht eine zufällige Stapelung.

Kapitel 7: Zusammenfassung, Fazit und Ausblick

7.1 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Selbstorganisation von neuartigen Kompositpartikeln mit Hilfe elektrostatisch kontrollierter Layer-by-Layer Abscheidung. Zur Herstellung der Kompositpartikel wurden die Flächen von lamellaren Partikeln mit sphärischen Nanopartikeln belegt und folgende Prinzipien untersucht:

- Stabilisierung von delaminierten lamellaren Partikeln in einem wässrigen Polymersystem und im späteren Polymerkomposit
- Variation der Verträglichkeit zu verschiedenen Polymeren durch Abscheidung organischer und anorganischer Nanopartikel
- Organisation von lamellaren und sphärischen Partikeln zu Kolloidstapeln

Für die Organisation der Partikel wurden lamellare und sphärische Partikel ausgewählt, die eine entgegengesetzt elektrostatische Ladung tragen. Die wichtigsten Voraussetzungen der lamellaren Partikel waren ein hohes Oberflächenpotential bei gleichzeitig hohem Aspektverhältnis. Diese Eigenschaften erfüllten das positiv geladene Layered Double Hydroxid und das negativ geladene Schichtsilikat. Bei der Charakterisierung der negativ stabilisierten Schichtsilikate zeigte sich, dass diese selbst in Stapeln durch eine zu hohe Flexibilität zur Faltung neigten und aus diesem Grund für die Herstellung von Kompositpartikeln nicht verwendet werden konnten. Die positiv stabilisierten Layered Double Hydroxides sind dagegen starr und eignen sich somit für die Abscheidung mit negativ geladenen sphärischen Partikeln. Es wurden zwei Typen von Layered Double Hydroxides verwendet, die sich in ihrer lateralen Größe unterscheiden. Diese wurden in einer Kooperation mit dem Institut de Chimie de Clermont-Ferrand in Frankreich speziell für diese Anwendung hergestellt. Aufgrund ihrer

organischen Gegenionen und ihrer Größe wurde $Zn_2Al(OH)_6[BSA]$, 2 H₂O und $Mg_2Al(OH)_6[BSA]$, 2 H₂O ausgewählt. Durch die organischen Benzolsulfonsäure-Gegenionen sollte bei der späteren Anwendung in einer polymeren Matrix eine bessere Kompatibilität gewährleistet werden. Die LDH's wurden in ihrem ursprünglichen Aspektverhältnis und in einer exfolierten bis delaminierten Form zur Herstellung der Kompositpartikel eingesetzt. Die Exfolierung bzw. Delaminierung fand in einem Gemisch aus N,N-Dimethylformamid und Ethanol statt.

Als sphärische Partikel wurden wegen der positiven lamellaren Partikel negativ geladene Nanopartikel ausgewählt. Eine weitere wichtige Voraussetzung war die Monodispersität der sphärischen Partikel. Um einen hohen Belegungsgrad zu erzielen, wurden möglichst kleine sphärische Partikel gesucht. Als anorganische Variante wurden 10 – 20 nm große Siliziumdioxidpartikel ausgewählt, diese lagen bei pH 2 bis 4 als stabile Dispersion vor. Als organische sphärische Partikel wurden mehrere kommerziell erhältliche Acrylat- und Polyurethandispersionen untersucht, die allerdings auf Grund der verwendeten Stabilisatoren keine kontrollierbar einheitliche Abscheidung zeigten. Es wird vermutet, dass überschüssige niedermolekulare Stabilisatoren schneller an eine geladene Oberfläche diffundieren als die Dispersionspartikel und diese belegen, so dass eine Abscheidung der Dispersion verhindert wird. Um eine Dispersion ohne zusätzliche Stabilisatoren zu erhalten, wurde auf der Basis von Viala *et al.* eine elektrosterisch stabilisierte Acrylatdispersion mit 1,1-Diphenylethylen synthetisiert. Diese wies jedoch eine bimodale Partikelverteilung auf, weshalb sie für die Organisationsprozesse in dieser Arbeit nicht verwendet werden konnte. Durch eine basischere Reaktionsführung und den Einsatz von Styrol als Monomer konnte eine Dispersion mit einer geringen und einheitlichen Partikelgröße synthetisiert werden. Die so hergestellte DPE-Dispersion mit einem Durchmesser von 47 nm zeichnete sich durch ihre Monodispersität und ihr hohes Zetapotential von -45 mV aus und erfüllte somit alle Voraussetzungen für die in dieser Arbeit untersuchten Abscheide und Organisationsprozesse.

Um die Organisation der entgegengesetzt geladenen Partikel zu Kompositpartikeln in einer wässrigen Lösung steuern zu können, wurde die elektrostatische Abscheidung durch die Layer-by-Layer Technik auf vorab geladene Oberflächen charakterisiert. Die ausgewählten Partikel wurden unter Variation des pH-Wertes auf einer geladenen Oberfläche abgeschieden. Als geladene Oberflächen dienten Schichten aus den Polyelektrolyten Polyethylenimin, Natrium-Polystyrolsulfonat und Polyallylamin-Hydrochlorid. Bei dieser Polyelektrolyt-Kombination handelt es sich um die bis heute meistverbreitetste für die Abscheidung mit der Layer-by-Layer Technik. Um die Adsorption der Partikel beurteilen und optimal steuern zu können, wurde zunächst das Zetapotential und der hydrodynamische Radius der Partikel über einen weiten pH-

Bereich bestimmt. Hierbei wurden Bereiche gesucht, in denen ein hohes der Oberfläche entgegengesetztes Zetapotential vorlag. Es zeigte sich, dass die Siliziumdioxidpartikel zwischen pH 4 und pH 9 als Agglomerate vorliegen und von pH 2 bis pH 4 und pH 9 bis pH 11 eine stabile Dispersion bilden. Die Messung zeigte optimale Abscheidebedingungen bei pH 3. REM-Aufnahmen des abgeschiedenen Films bestätigten gleichmäßige Monolagen bei diesen Bedingungen. Die DPE-Dispersion wird im pH-Bereich zwischen 3 und 7 durch eine stark negative Ladung stabilisiert. Die DPE-Dispersion besaß bei einem pH-Wert von 5 einen hydrodynamischen Radius von 47 nm und ein Zetapotential von -45 mV. Bei der Titration in den sauren Bereich zeigte die Adsorption auf einer geladenen Oberfläche ab pH 5 die Bildung einer Monolage mit einem Abstand zwischen den Dispersionsteilchen. Die Monolage verdichtete sich bei fortlaufender Titration weiter und bildete bei pH 3,5 eine geschlossene Monolage aus. Unter einem Wert von pH 3 wurde die Dispersion zunehmend destabilisiert. Während bei dem Siliziumdioxidpartikel nur ein enger pH-Bereich zur Abscheidung einer Monolage zur Verfügung steht, konnte bei der DPE-Dispersion die Dichte der abgeschiedenen Partikel über einen großen pH-Bereich gesteuert werden. Von den LDH's wurde ebenfalls das Zetapotential in Abhängigkeit zum pH-Wert bestimmt. Da es sich hier um lamellare Partikel handelt, diente diese Bestimmung lediglich zur Abschätzung der Stabilität. Die LDH's zeigten sich in einem pH-Bereich von 3,5 bis 8 elektrostatisch stabilisiert. Da die LDH's sich im sauren Milieu auflösen, wurde zur Abscheidung ein pH-Bereich von 5 bis 8 gewählt. Die Adsorption auf einer geladenen Oberfläche ergab durch die Steifheit der Plättchen eine ungleichmäßige Belegung.

Im nächsten Schritt sollten mit Hilfe der Layer-by-Layer Technik Variationen von Multilagen von lamellaren und sphärischen Partikel hergestellt und auf Kompatibilität untereinander geprüft werden. Durch die Steifheit der LDH's konnte jedoch keine ausreichende Aussage über das Adsorptionsverhalten getroffen werden. Es entstand die Idee wegen der guten Steuerung der Adsorption des DPE's, eine dünne Beschichtung herzustellen. Es wurden Schichten mit zehn Multilagen aus Polyelektrolyten und der DPE-Dispersion hergestellt und charakterisiert. Bei den Multilagen war zu erkennen, dass sich die Fehlstellen einzelner Lagen deutlich auf das Schichtdickenwachstum auswirken. So entstanden dünne Beschichtungen mit schwankenden Schichtdicken im Bereich der Fehlstellen. Die Abscheidung mittels Dipcoating wurde zur Herstellung dünner Schichten mit dem Spraycoating und der Elektrostatischen Tauchlackierung verglichen, da der limitierende Faktor des Dipcoatings die Eintauchzeit des Substrates darstellt. Bei dem Spraycoating und der ETL konnte keine dichte Monolage abgeschieden werden. Wegen diesen limitierenden Faktoren wurde nicht weiter in diese Richtung geforscht.

Auf der Basis der Erkenntnisse zum Abscheideverhalten der lamellaren und sphärischen Partikel erfolgte in nächsten Schritt deren Organisation zu neuartigen Kompositpartikeln. Um zwei Größenbereiche der Kompositpartikel herzustellen, wurde bei der Abscheidung der Siliziumpartikel das einige hundert Nanometer große LDH $Mg_2Al(OH)_6[BSA], 2 H_2O$ verwendet und bei der Abscheidung der DPE-Dispersion das einige Mikrometer große LDH $Zn_2Al(OH)_6[BSA], 2 H_2O$. Die Selbstorganisation der Partikel erfolgte durch Vorlage der lamellaren Phase und langsamer Zugabe der sphärischen Phase in wässriger Lösung. Hier wurden die pH-Werte der einzelnen Lösungen aus den vorherigen Ergebnissen so gewählt, dass die Siliziumdioxidpartikel grade nicht agglomerieren und sich das LDH durch Zugabe von Säure nicht anfängt aufzulösen. Der pH-Wert der wässrigen Siliziumdioxidphase betrug 3,5 und der wässrigen LDH-Phase lag zwischen 5 und 6. REM-Aufnahmen zeigten eine vollständige Belegung der LDH Oberfläche durch Siliziumdioxidpartikel. Nach der Belegung der unmodifizierten und der delaminierten LDH's mit Siliziumdioxidpartikeln, wurden die Kompositpartikel in eine Polyurethan-Polymermatrix eingearbeitet. Durch REM-Aufnahmen des Querschnitts konnte gezeigt werden, dass sich die Kompositpartikel gut in der Matrix verteilten und dass sich die elektrostatisch abgeschiedenen Partikel nicht voneinander lösten. Die Stabilisierung exfolierter LDH's in einem wässrigen Medium konnte durch die Belegung mit Siliziumdioxidpartikeln realisiert werden. Bei der Belegung der LDH's mit der DPE-Dispersion zeigte sich, wie schon bei der Abscheidung auf einer geladenen Oberfläche bei einem definierten pH-Wert, eine gleichmäßige Abscheidung der Partikel, diesmal jedoch mit einem regelmäßigen konstanten Abstand zwischen den einzelnen Dispersionsteilchen. Die Kolloide erinnerten an einen Kaktus, bei der die Dispersionsteilchen die Stacheln darstellen. Eine Stabilisierung von exfolierten LDH's mit DPE-Dispersion konnte nicht realisiert werden, da es zur Quellung der Dispersion durch das Lösemittel kam.

Des Weiteren wurden gestapelte Kolloide hergestellt. Hierzu wurden zwei verschiedene Routen gewählt. Für beide Routen wurde die elektrostatische Abscheidung zur Organisation der Kolloide verwendet. Die erste Möglichkeit bestand in der elektrostatischen Abscheidung der vororganisierten Partikel und erneuter Zugabe von LDH. In der zweiten Variante wurden Stapel durch eine langsame Zugabe von sehr wenigen sphärischen Partikeln zu LDH direkt gebildet. Die Kolloide aus beiden Routen wurden zunächst auf einen Siliziumwafer aufgetropft, getrocknet und anschließend via REM charakterisiert. Bei der ersten Route zeigte sich, dass es nicht zur Umorganisation der sphärischen Partikel durch Zugabe neuer LDH's kam. Neben den entstandenen Kolloiden lagen belegte und unbelegte LDH's nebeneinander vor. Um die Kolloidmorphologie genauer untersuchen zu können, wurden die Partikel in eine

Polymer-Matrix eingearbeitet. Die anschließende REM Analyse der FIB-Querschnitte bestätigte die erfolgreiche Stapelung der Kolloide.

7.2 Fazit und Ausblick

Ein Schwerpunkt lag in der Untersuchung der Kinetik der elektrostatischen Abscheidung der verschieden stabilisierten Partikel. Hierdurch konnte die Adsorption kontrolliert werden und die lamellaren Partikel konnten gezielt mit sphärischen Partikeln belegt werden. Auch die kontrollierte Herstellung von Multischichten konnte durch die gewonnenen Kenntnisse realisiert werden. Daraus eröffnet sich die Möglichkeit eine Vielzahl von neuen Partikeln und Kolloiden, mit gezielten spezifischen Eigenschaften, aus elektrostatisch stabilisierten Partikeln herzustellen.

Die Einarbeitung der in dieser Arbeit hergestellten neuartigen Partikelmorphologien und Kolloide in Beschichtungen oder anderen polymeren Materialien ist besonders interessant. Hier kann zum Beispiel die Auswirkung der kaktusartigen Partikel in verschiedene Lacksysteme untersucht werden. Besonders die Erforschung der rheologischen und mechanischen Eigenschaften der daraus resultierenden neuen Materialien. Durch die breite Auswahl an elektrostatisch stabilisierten Partikeln können viele neuartige Strukturen für die Anwendung mit spezialisierten Eigenschaften hergestellt werden. Die in dieser Arbeit hergestellten Dünnschichten mit der Layer-by-Layer Methode stellen somit einen potentiell großen Baukasten zur Herstellung von Multischichten dar. Diese Multischichten müssen im Weiteren auf ihre Eigenschaften und Schutzwirkungen untersucht werden. Dafür bedarf es weiterer Untersuchungen, auch um die spezifischen Einsatzgebiete für die hier hergestellten Partikel zu erschließen.

Literaturliste

1. Decher, G. & Schlenoff, J. B. *Multilayer Thin Films: Sequential Assembly of Nanocomposite Materials.* **2**, (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003).
2. Erdmann, M. *Entwicklung innovativer Compatibilizer-Systeme für Polypropylen Nanocomposites auf der Basis organophiler Schichtsilikate.* (Logos Verlag Berlin GmbH, 2009).
3. Pfaff, G. *Spezielle Effektpigmente: Grundlagen und Anwendungen.* (Vincentz Network GmbH & Co KG, 2007).
4. Duan, X. & Evans, D. G. *Layered Double Hydroxides.* **119**, (Springer, 2006).
5. Bogdanowicz, R. *Handbook of Nanoceramic and Nanocomposite Coatings and Materials.* (Elsevier, 2015).
6. Puretskiy, N. Design of self-repairable superhydrophobic and switchable surfaces using colloidal particles. (Technische Universität Dresden, 2013).
7. Kickelbick, G. *Hybrid Materials: Synthesis, Characterization and Applications.* (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007).
8. Viala, S., Tauer, K., Antonietti, M., Lacik, I. & Bremser, W. Structural control in radical polymerization with 1,1-diphenylethylene. Part 3. Aqueous heterophase polymerization. *Polymer (Guildf).* **46**, 7843–7854 (2005).
9. Kotov, N. A., Dékány, I. & Fendler, J. H. Layer-by-Layer Self-Assembly of Polyelectrolyte-Semiconductor Nanoparticle Composite Films. *J. Phys. Chem.* **99**, 13065–13069 (1995).
10. Decher, G. & Hong, J.-D. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process. 1. Consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles on charged surfaces. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **46**, 321–327 (1991).

Referenzliste

11. Ulman, A. *An Introduction to Ultrathin Organic Films, From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*. (Academic Press, Inc., 1991).
12. Decher, G. & Hong, J. D. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: II. Consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles and polyelectrolytes on charged surfaces. *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie* **95**, 1430–1434 (1991).
13. Decher, G., Hong, J. D. & Schmitt, J. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces. *Thin Solid Films* **210/211**, 831–835 (1992).
14. Kotov, N. a. Layer-by-layer self-assembly: the contribution of hydrophobic interactions. *NanoStructured Mater.* **12**, 789–796 (1999).
15. Clark, S. L. & Hammond, P. T. The Role of Secondary Interactions in Selective Electrostatic Multilayer Deposition. *Langmuir* **16**, 10206–10214 (2000).
16. Viala, S., Tauer, K., Antonietti, M. & Kru, R. Structural control in radical polymerization with 1,1-diphenylethylene. 1. Copolymerization of 1,1-diphenylethylene with methyl methacrylate. *Polymer (Guildf)*. **43**, 7231–7241 (2002).
17. Viala, S. Kontrollierte radikalische Heterphasenpolymerisation mit Anwesenheit des Diphenylethylens. (Potsdam, 2002).
18. Viala, S., Antonietti, M., Tauer, K. & Bremser, W. Structural control in radical polymerization with 1,1 diphenylethylene: 2. Behavior of MMA-DPE copolymer in radical polymerization. *Polymer (Guildf)*. **44**, 1339–1351 (2003).
19. Hintze-Bruening, H., Troutier-Thuilliez, A.-L. & Leroux, F. Layered particle-based polymer composites for coatings: Part II - Stone chip resistant automotive coatings. *Prog. Org. Coatings* **64**, 193–204 (2009).
20. Costa, F., Saphiannikova, M., Wagenknecht, U. & Heinrich, G. *Wax Crystal Control · Nanocomposites · Stimuli-Responsive Polymers*. (Springer, 2008).
21. Li, L. *et al.* Layer-by-layer assembly and spontaneous flocculation of oppositely

- charged oxide and hydroxide nanosheets into inorganic sandwich layered materials. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 8000–8007 (2007).
22. Sun, D. *et al.* Flexible high-performance carbon nanotube integrated circuits. *Nat. Nanotechnol.* **6**, 156–61 (2011).
 23. Mendes, R. M. *et al.* Effects of single wall carbon nanotubes and its functionalization with sodium hyaluronate on bone repair. *Life Sci.* **87**, 215–22 (2010).
 24. Michael Köhler & Fritzsche, W. *Nanotechnology: An Introduction to Nanostructuring Techniques*. (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007).
 25. Jopp, K. *Nanotechnologie — Aufbruch ins Reich der Zwerge*. (GWV Fachverlag GmbH, 2006).
 26. Holleman, A. & Wiberg, E. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. (Walter de Gruyter & Co., 1995).
 27. Ozmetin, C., Schlomach, J. & Kind, M. Polymerisierungskinetik von Kieselsäure. *Chemie Ing. Tech.* **76**, 1832–1836 (2004).
 28. Sepeur, S. *Nanotechnologie: Grundlagen und Anwendungen*. (Vincentz Network GmbH & Co KG, 2008).
 29. Günther, T. Zum Fällungsprozess und Wachstum kugelförmiger SiO₂-Partikel. (Magdeburg, 2008).
 30. Goldschmidt, A. & Streitberger, H.-J. *Lackiertechnik*. (Vincentz Verlag, 2002).
 31. Derjaguin, B. & Landau, L. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Prog. Surf. Sci.* **43**, 30–59 (1993).
 32. Butt, H.-J., Graf, K. & Kappl, M. *Physics and Chemistry of Interfaces*. (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003).
 33. Bunde, A., Miyazima, S. & Stanley, H. E. From the eden model to the kinetic growth walk: A generalized growth model with a finite lifetime of growth sites. *J. Stat. Phys.* **47**, 1–16 (1987).
 34. Eden, R. J. The Brueckner Theory of Nuclear Structure. *Proc. R. Soc. A Math.*

- Phys. Eng. Sci.* **235**, 408–418 (1956).
35. Huang, S.-Y., Zou, X.-W., Tan, Z.-J. & Jin, Z.-Z. Particle-cluster aggregation by randomness and directive correlation of particle motion. *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.* **292**, 141–145 (2001).
 36. Brinker, C. J. & Scherer, G. W. *Sol Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. (Academic Press, Inc., 1990).
 37. Witten, T. A. & Sander, L. M. Diffusion-limited aggregation. *Phys. Rev. B* **27**, 5686–5697 (1983).
 38. Stanley, H. E., Family, F. & Gould, H. Kinetics of Aggregation and Gelation. *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* **73**, 19–37 (1985).
 39. Pierre, A. C. *Introduction to Sol-Gel Processing*. (Springer, 1988).
 40. https://de.wikipedia.org/wiki/Bethe-Gitter#/media/File:Reseau_de_Bethe.svg. Bethe Gitter. (2015).
 41. Binnig, G. & Quate, C. F. Atomic Force Microscope. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930–933 (1986).
 42. <https://www.bruker.com/products/surface-analysis/atomic-force-microscopy.html>. (2015).
 43. Heindl, E. *Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy AFM)*. (2003).
 44. Einstein, A. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderten Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Ann. Phys.* **322**, 549–560 (1905).
 45. Malvern Instruments. Dynamic Light Scattering: An Introduction in 30 Minutes. *Tech. Note MRK656-01* 1–8 (2014).
 46. Malvern Instruments. Zeta potential: An Introduction in 30 minutes. *Zetasizer Nano Series Tech. Note. MRK654-01* 1–6 (2011).
 47. Ehrenstein, G. W., Riedel, G. & Trawiel, P. *Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen*. (Hanser Verlag, 2003).
 48. Röntgen, W. C. Ueber eine neue Art von Strahlen. *Ann. Phys.* **300**, 1–11 (1898).

49. Friedrich, W., Knipping, P. & Laue, M. Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen. *Ann. Phys.* **346**, 971–988 (1913).
50. Bragg, W. H. & Bragg, W. L. The Reflection of X-rays by Crystals. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **88**, 428–438 (1913).
51. <http://products.inficon.com/de-de/nav-products/Product/Detail/P-ResearchCrystals?path=Products%2FQuartzMonitorCrystals>. (2015).
52. Rodahl, M., Rodahl, M., Kasemo, B. & Kasemo, B. A simple setup to simultaneously measure the resonant frequency and the absolute dissipation factor of a quartz crystal microbalance. *Rev. Sci. Instrum.* **67**, 3238–3241 (1996).
53. Sauerbrey, G. Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. *Zeitschrift für Phys.* **155**, 206–222 (1959).
54. Hesse, M., Meier, H. & Zeeh, B. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. (Georg Thieme Verlag, 2005).
55. Kern, W. & Soc, J. E. The Evolution of Silicon Wafer Cleaning Technology. *J. Electrochem. Soc.* **137**, 1887–1892 (1990).
56. Onyiriuka, E. C. *et al.* Effect of RCA Cleaning on the Surface Chemistry of Glass and Polysilicon Films as Studied by ToF-SIMS and XPS. *Surf. Interface Anal.* **26**, 270–277 (1998).
57. Kotov, N. a. *et al.* Mechanism of and defect formation in the self-assembly of polymeric polycation-montmorillonite ultrathin films. *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 6821–6832 (1997).
58. Töws, S. Corrosion Protection by Selective Addressing of Polymer Dispersions to Electrochemical Active Sites. (Universität Paderborn, 2010).
59. Troutier-Thuilliez, A.-L., Taviot-Guého, C., Cellier, J., Hintze-Bruening, H. & Leroux, F. Layered particle-based polymer composites for coatings: Part I. Evaluation of layered double hydroxides. *Prog. Org. Coatings* **64**, 182–192 (2009).
60. Pérez-Ramírez, J., Ribera, A., Kapteijn, F., Coronado, E. & Gómez-García, C. J. Magnetic properties of Co-Al, Ni-Al, and Mg-Al hydrotalcites and the oxides

- formed upon their thermal decomposition. *J. Mater. Chem.* **12**, 2370–2375 (2002).
61. Wang, Q. & O'Hare, D. Recent advances in the synthesis and application of layered double hydroxide (LDH) nanosheets. *Chem. Rev.* **112**, 4124–4155 (2012).
62. Kang, H. *et al.* Coassembly of Inorganic Macromolecule of Exfoliated LDH Nanosheets with Cellulose. *J. Phys. Chem. C* **113**, 9157–9163 (2009).
63. Ramos, J. J. I., Llarena, I. & Moya, S. E. Unusual collapse of highly hydrated polyelectrolyte multilayers with the ionic strength. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **49**, 2346–2352 (2011).
64. Sigma-Aldrich.
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/408727?lang=de®ion=DE>. (2015).
65. Sigma-Aldrich.
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/243051?lang=de®ion=DE>. (2015).
66. Fanun, M. *Colloids in Biotechnology*. (CRC Press, 2010).
67. Castelnovo, M. & Joanny, J.-F. Formation of Polyelectrolyte Multilayers. *Langmuir* **16**, 7524–7532 (2000).
68. Ghannoum, S., Xin, Y., Jaber, J. & Halaoui, L. I. Self-assembly of polyacrylate-capped platinum nanoparticles on a polyelectrolyte surface: Kinetics of adsorption and effect of ionic strength and deposition protocol. *Langmuir* **19**, 4804–4811 (2003).
69. Schmidt, S., Hellweg, T. & Von Klitzing, R. Packing density control in P(NIPAM-Co-AAc) microgel monolayers: Effect of surface charge, pH, and preparation technique. *Langmuir* **24**, 12595–12602 (2008).
70. Kerner, D. & Leiner, V. Bestimmung der Ionenverteilung in wässrigen Dispersionen von unbehandelten und oberflächenmodifizierten SiO₂-Teilchen aus Zetapotentialmessungen. *Colloid Polym. Sci.* **253**, 960–968 (1975).
71. Iler, R. K. *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*. (Wiley, 1979).

72. BASF. *Product Overview Polymer Dispersions for Architectural Coatings*. (2011).
73. Kim, D. W., Blumstein, A. & Tripathy, S. K. Nanocomposite films derived from exfoliated functional aluminosilicate through electrostatic layer-by-layer assembly. *Chem. Mater.* **13**, 1916–1922 (2001).
74. Izquierdo, A., Ono, S. S., Voegel, J. C., Schaaf, P. & Decher, G. Dipping versus spraying: Exploring the deposition conditions for speeding up layer-by-layer assembly. *Langmuir* **21**, 7558–7567 (2005).
75. Evans, D. G. & Duan, X. Preparation of layered double hydroxides and their applications as additives in polymers, as precursors to magnetic materials and in biology and medicine. *Chem. Commun. (Camb)*. 485–496 (2006).
76. Ruiz-Hitzky, E., Darder, M. & Aranda, P. Functional biopolymer nanocomposites based on layered solids. *J. Mater. Chem.* **15**, 3650–3662 (2005).
77. Buehler, M. J., Rabu, P. & Taubert, A. Advanced Hybrid Materials: Design and Applications. *Eur. J. Inorg. Chem.* 5092–5093 (2012).
78. Drisko, G. L. & Sanchez, C. Hybridization in Materials Science - Evolution, Current State, and Future Aspirations. *Eur. J. Inorg. Chem.* 5097–5105 (2012).
79. Perro, A., Reculusa, S., Bourgeat-Lami, E., Duguet, E. & Ravaine, S. Synthesis of hybrid colloidal particles: From snowman-like to raspberry-like morphologies. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **284-285**, 78–83 (2006).

Anhang

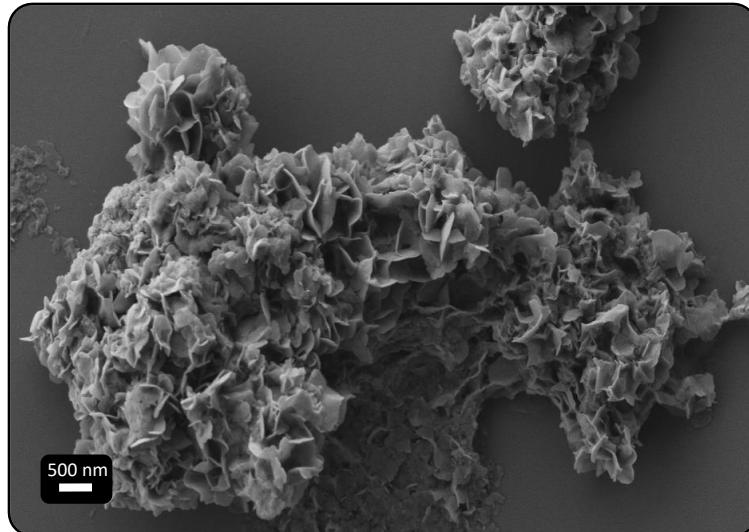


Abbildung 98: $Zn_2Al(OH)_6[4\text{-HBSA}], 2 H_2O$.

Das in Abbildung 98 dargestellte LDH besitzt als Interkallator 4-Hydroxybenzolsulfonsäure und bildet beim Trocknen eine Assoziationsstruktur aus. Aus diesem Grund wurde es nicht für die elektrostatische Abscheidung verwendet.

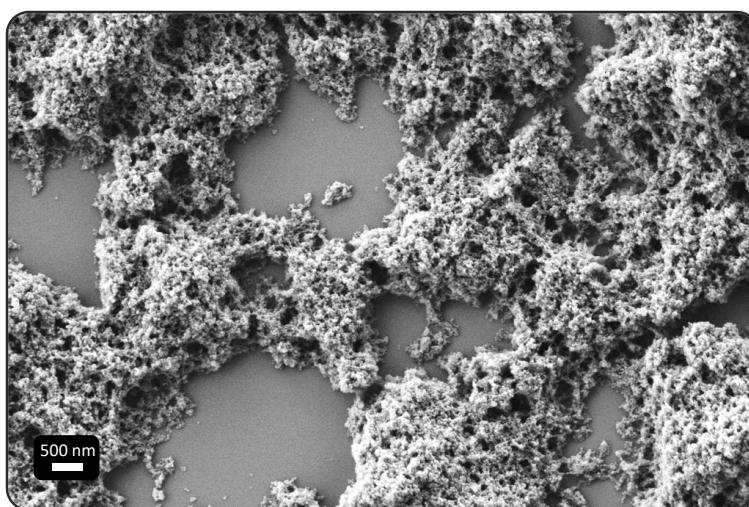


Abbildung 99: Ergebnis einer LDH-Synthese von $Zn_2Al(OH)_6[DPE\text{-Disp.}]$.

In Abbildung 99 ist das Ergebnis einer LDH-Synthese mit einer DPE-Dispersion als Gegenion zu sehen. In der Aufnahme ist eine Koagulierte Dispersion zu erkennen. Es konnten keine LDH's mit DPE-Dispersion in den Intergallerien hergestellt werden.

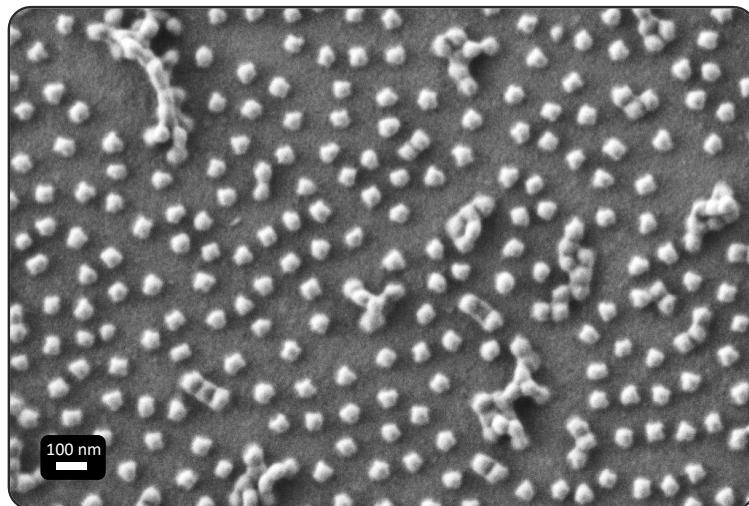


Abbildung 100: *Abscheidung der DPE-Dispersion aus Kapitel 4.3.1 mit einem Überschuss an Ammoniak auf ein vorbehandeltes Glassubstrat bei pH 7,3.*

In Abbildung 100 ist die elektrostatische Abscheidung der DPE-Dispersion aus Kapitel 4.3.1 bei einem pH-Wert von 7,3 dargestellt. Es hat sich eine monodisperse Dispersion gebildet, die ein ähnliches Abscheideverhalten wie die DPE-Dispersion mit Styrol zeigt.

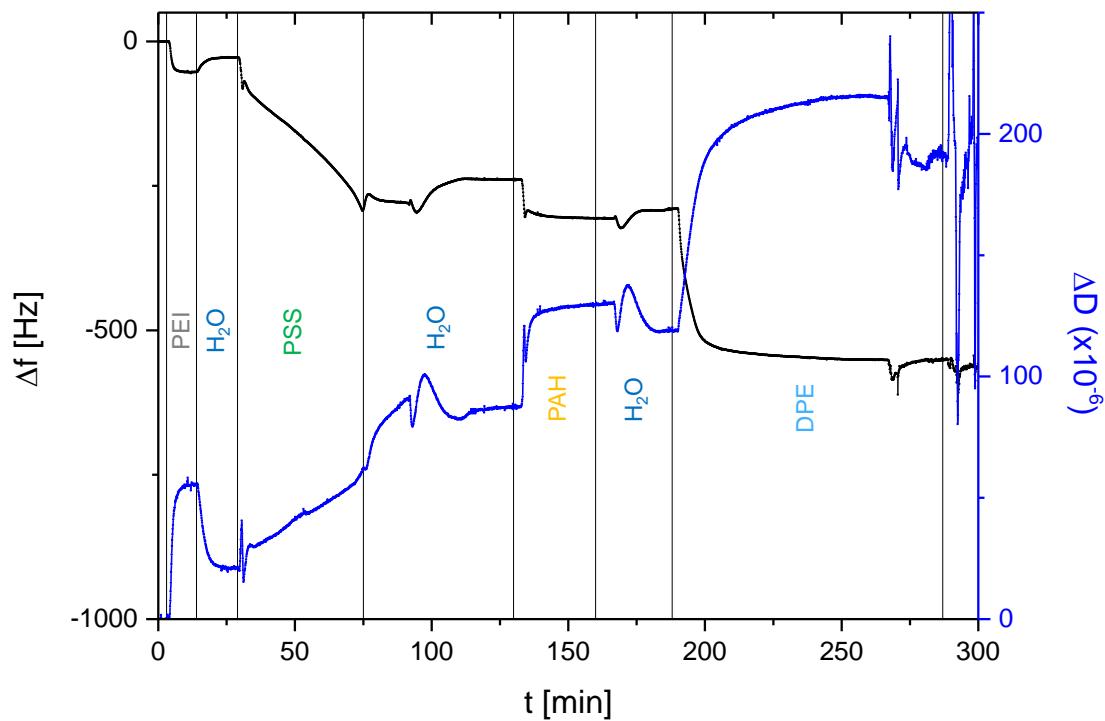


Abbildung 101: QCM-Auftragung der Frequenz und der Energiedissipation gegen die Abscheidezeit, zweite Messung

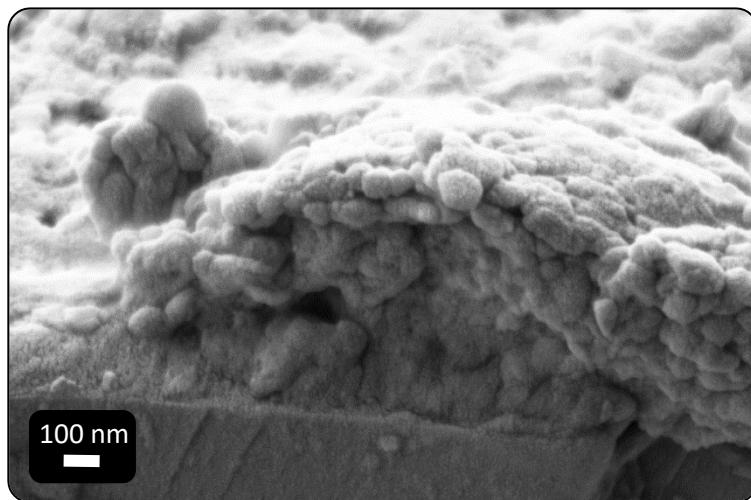


Abbildung 102: Multischichtsystem aus Polyelektrolyten und DPE-Dispersion.

In Abbildung 102 ist ein Bereich mit extrem erhöhter Schichtdicke beim Multischichtaufbau von Polyelektrolyten und Dispersion mittels Layer-by-Layer dargestellt. An dieser Stelle bildet sich eine Schichtdicke von mehreren 100 nm aus.

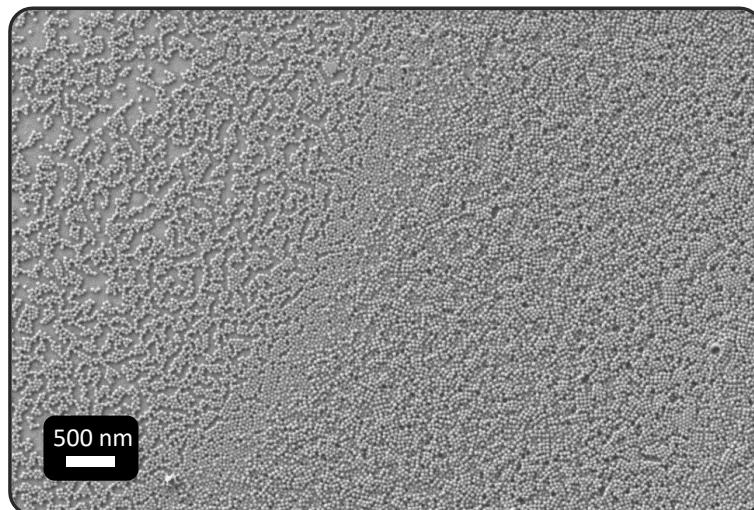


Abbildung 103: Elektrotauchlackierung der DPE-Dispersion auf einem besputterten Objekträger.

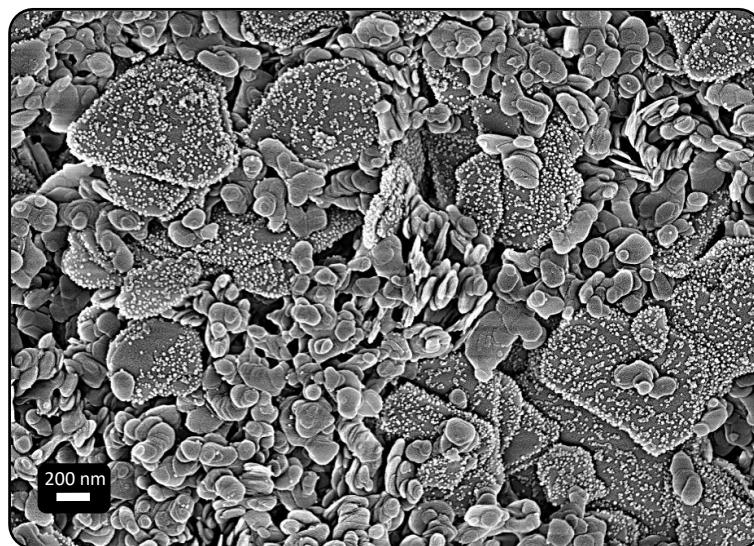


Abbildung 104: $Zn_2Al(OH)_6[BSA]$, $2 H_2O$ belegt mit ST-O und erneute Zugabe von $Mg_2Al(OH)_6[BSA]$, $2 H_2O$.

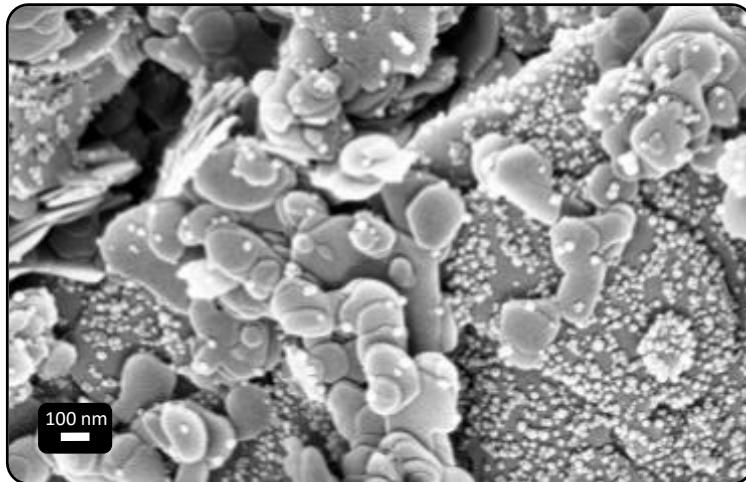


Abbildung 105: Versuch organisierte Kolloide aus $Zn_2Al(OH)_6[BSA], 2 H_2O$ mit Snowtex® ST-O belegt mit $Mg_2Al(OH)_6[BSA], 2 H_2O$ herzustellen.

In den Abbildung 104 und Abbildung 105 ist der Versuch dargestellt, ein gestapeltes Kolloid aus LDH und ST-O herzustellen. Die ST-O wurden auf den größeren Zn-LDH's abgeschieden. Die anschließend zugegebenen Mg-LDH liegen unorganisiert zwischen den großen LDH's, was darauf hin deutet, dass hier keine ausreichende elektrostatische Abscheidung stattgefunden hat.

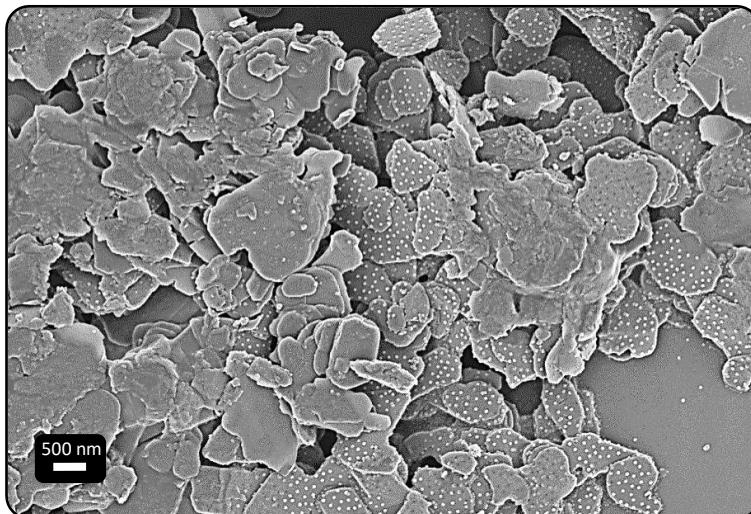


Abbildung 106: $Zn_2Al(OH)_6[BSA], 2 H_2O$ belegt mit DPE-Dispersion nach 2 h bei 120 °C.

In Abbildung 106 ist ein organisiertes Kolloid aus LDH und DPE-Dispersion nach 2 Stunden bei 120 °C zu sehen. Die DPE-Dispersion ist teilweise zerschmolzen. Bei der Einarbeitung in ein Matrixsystem muss auf den Erhalt der Partikelstruktur geachtet werden.

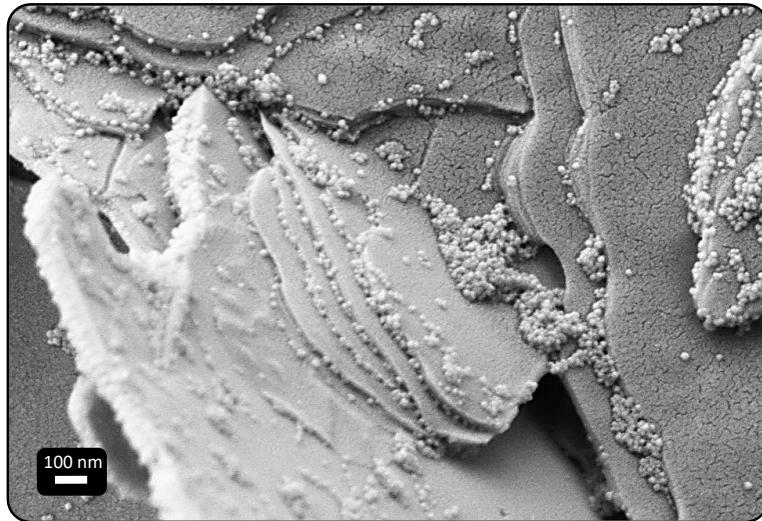


Abbildung 107: $Zn_2Al(OH)_6[BSA]$, 2 H₂O belegt mit Snowtex® ST-O bei einem nicht optimalen pH-Wert.

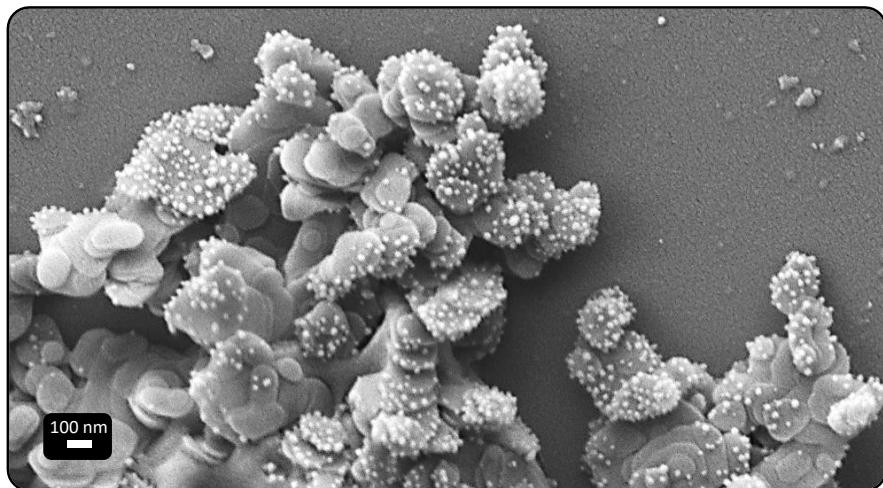


Abbildung 108: $Mg_2Al(OH)_6[BSA]$, 2 H₂O belegt mit Snowtex® ST-O bei einem nicht optimalen pH-Wert.

Wird die Abscheidung bei einem nicht optimalen pH Wert durchgeführt wie in Abbildung 107 mit $Zn_2Al(OH)_6[BSA]$, 2 H₂O und ST-O, kommt es nur zur partiellen Abscheidung. Die ST-O scheiden sich bevorzugt an den Kanten ab, hier ist die positive Ladung am stärksten. In Abbildung 108 ist die bevorzugte Kantenabscheidung auch bei kleineren $Mg_2Al(OH)_6[BSA]$, 2 H₂O zu beobachten.

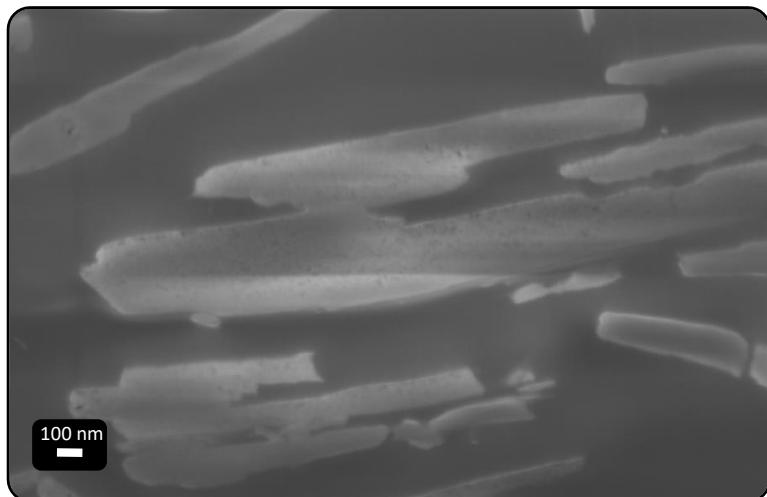


Abbildung 109: $Zn_2Al(OH)_6[BSA]$, 2 H₂O und DPE-Dispersion organisiert zu gestapelten Kolloiden und in Matrix eingearbeitet.

Abbildung 109 zeigt den Querschnitt der mit $Zn_2Al(OH)_6[BSA]$, 2 H₂O und DPE-Dispersion hergestellten gestapelten Kolloide in Matrix. Es ist kein Materialkontrast zwischen der DPE-Dispersion und der polymeren Matrix zu erkennen. Die Anordnung der LDH's gibt einen Hinweis auf die Stapelung mittels elektrostatischer Abscheidung.

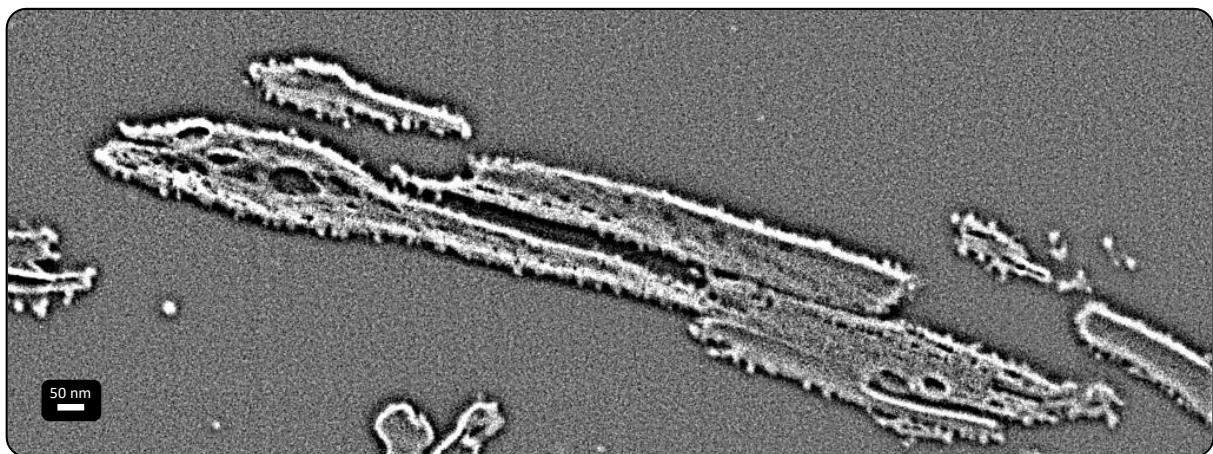


Abbildung 110: $Zn_2Al(OH)_6[BSA]$, 2 H₂O belegt mit Snowtex® ST-O eingearbeitet in Matrix. Durch Filter wurde die Partikelstruktur herausgearbeitet.

In Abbildung 110 ist ein Querschnitt von $Zn_2Al(OH)_6[BSA]$, 2 H₂O belegt mit Snowtex® ST-O eingearbeitet in Matrix zu sehen. Um die Belegung der ST-O um das LDH besser erkennen zu können, wurde ein Filter verwendet. Die LDH sind vollständig von ST-O umgeben. Die elektrostatische Abscheidung ist sehr gleichmäßig.

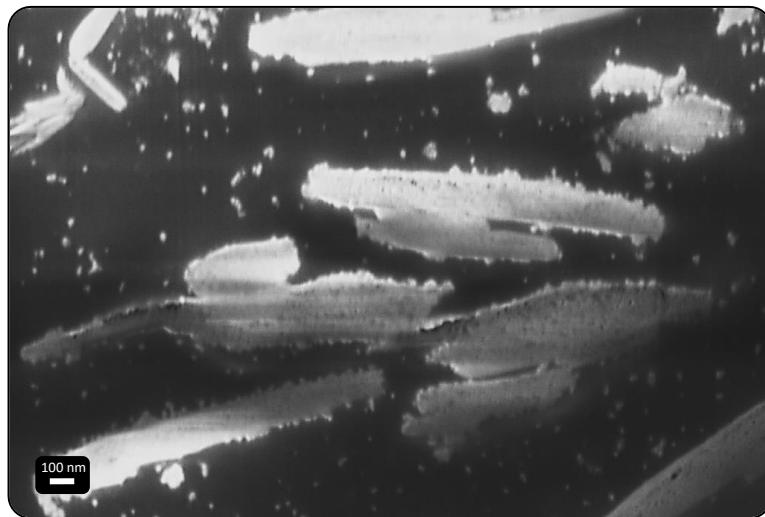


Abbildung 111: $Zn_2Al(OH)_6[BSA], 2 H_2O$ belegt mit Snowtex® ST-O eingearbeitet in Matrix, überschüssiges ST-O liegt in der Matrix vor.

In Abbildung 111 wurde bei der elektrostatischen Abscheidung einen Überschuss an ST-O eingesetzt. Das nicht abgeschiedene LDH liegt frei in der Matrix vor.

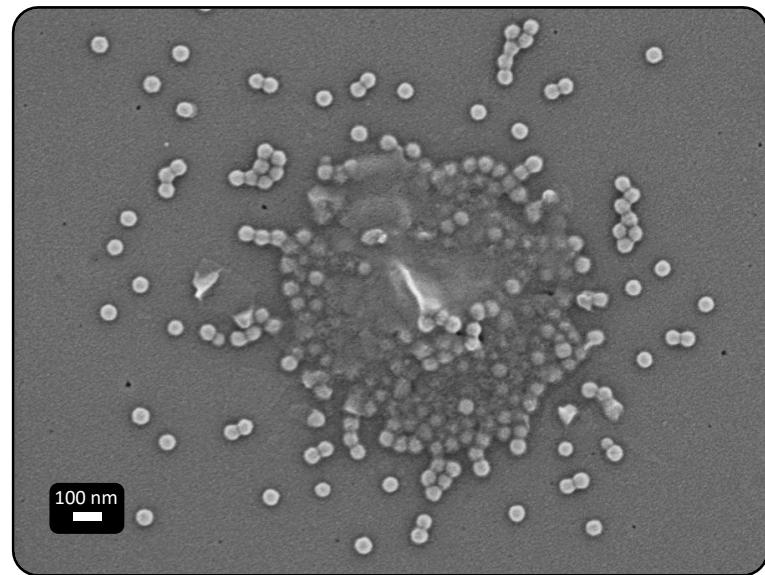


Abbildung 112: Schichtsilikat elektrostatisch auf DPE-Dispersion abgeschieden.

In Abbildung 112 wurde ein Schichtsilikat auf einer DPE-Dispersion abgeschieden. Die DPE-Dispersion wurde nicht deckend auf dem Untergrund abgeschieden, um die Abscheidung einzelner Schichtsilikat sichtbar machen zu können. Das Schichtsilikat scheidet sich auf der DPE-Dispersion ab, durch die Flexibilität des Schichtsilikats bilden sich Falten. In Abbildung 113 wurde die DPE-Dispersion auf dem Schichtsilikat abgeschieden. Hier liegt das Schichtsilikat ungeordnet auf dem Untergrund und es haben sich nur wenige Partikel

Anhang

abgeschieden. Die Ladung auf der Schichtsilikatoberfläche reicht nicht für weitere elektrostatische Abscheidungen aus.

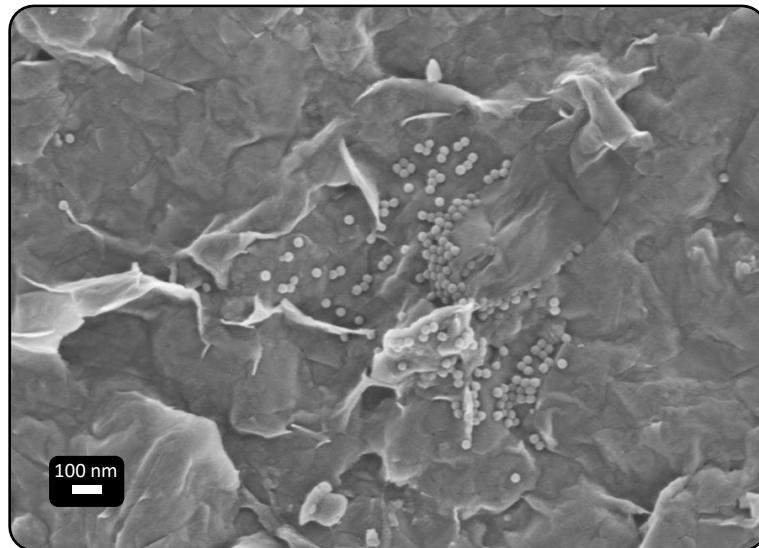


Abbildung 113: DPE-Dispersion elektrostatisch auf Schichtsilikat abgeschieden.