

# Kolloide und Grenzflächen

Die Kolloid- und Grenzflächenforschung hat mit der Breite ihres Arbeitsgebietes, der Verfügbarkeit von Meßmethoden speziell für den mesoskopischen Größenbereich und den Möglichkeiten der modernen Computersimulation eine Blüte ihrer Entwicklung erreicht. Neben den klassischen Themen gewinnen Biokolloide und Biogrenzflächen, sowie nanostrukturierte Materialien zunehmend an Bedeutung. Dieser Bericht kann nur stichwortartig auf einige Entwicklungstrends eingehen.

## Kolloidale Kräfte und Suspensionen

Große Fortschritte gab es in den letzten Jahren bei der Messung der Kräfte zwischen suspendierten kolloidalen Teilchen. Neben der Rasterkraftmikroskopie (Scanning Force Microscopy, SFM, auch Atomic Force Microscopy, AFM) und der Oberflächenkräfte-Meßapparatur (Surface Forces-Apparatur, SFA) hat hierzu auch die Lichtstreuung an kolloidalen Teilchen im Feld einer evaneszenten Lichtwelle an Grenzflächen (Total Internal Reflection Microscopy, TIRM) beigetragen, mit der man das Wechselwirkungspotential eines kolloidalen Teilchens mit einer ebenen Wand mit hoher Auflösung messen kann.<sup>1)</sup> So konnte die langreichweitige Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen zwei Polystyrol-Oberflächen in einer Elektrolytlösung und der Einfluß der sterischen Abstoßung von adsorbierten amphiphilen Blockcopolymeren kürzlich direkt studiert werden.<sup>2)</sup> TIRM-Untersuchungen zur Natur der „depletion forces“ (Kräfte infolge einer Abreicherung von Polymeren in der Grenzschicht) haben gezeigt, daß die Potentialkurve der Teilchen-Wand-Wechselwirkung neben dem entropisch bedingten Minimum bei geringen Abständen auch ein lokales Maximum (abstoßende Wechselwirkung) bei großen Abständen aufweisen kann, welches durch die Berücksichtigung von enthalpischen Beiträgen zur depletion force erklärt wird.<sup>3)</sup>

Untersuchungen der interpartikulären Wechselwirkung tragen zu einem besseren Verständnis des Phasenverhaltens kolloidaler Suspensionen bei. Wie molekulare Systeme können auch kolloidale Suspensionen durch ein effektives Paarpotential zwischen den Teilchen beschrieben werden. Damit läßt sich das Phasenverhalten kolloidaler Suspensionen durch theoretische Ansätze (z. B. die Dichtefunktionaltheorie) und durch Computersimulationen vorhersagen.<sup>4)</sup>

Eine Besonderheit kolloidaler Suspensionen bildet ihre Polydispersität, die der Ausbildung von weitreichend geordneten Phasen<sup>5)</sup> entgegenwirkt. Am Beispiel eines polydispersen Polystyrol-Mikrogels fanden Antonietti et al.<sup>6)</sup> jedoch, daß die Polydispersität zur Ausbildung von diskreten zweidimensionalen Teilchenaggregaten führen kann, in welchen die Teilchengröße von innen nach außen abnimmt. Hierdurch können interessante Strukturmuster mit hyperbolischen Gitterlinien entstehen (Abbildung 1). Die Ursachen dieser Strukturbildung sind noch nicht bekannt.

Im Gegensatz zu kugel- und stäbchenförmigen Kolloiden ist das Ordnungsverhalten von scheibchenförmigen Kolloiden bisher noch wenig untersucht, da erst kürzlich ein geeignetes Modellsystem gefunden wurde (polymerstabilisierte Suspensionen von Gibbsit-Teilchen). In diesem System wurden von Kooij et al.<sup>7)</sup> bei höheren Teilchenkonzentrationen flüssigkristalline Phasen (nematisch und kolumnar) gefunden. Bemerkenswerterweise tritt die kolumnare Phase auch bei stark polydispersen Suspensionen auf. Es ist demnach zu vermuten, daß flüssigkristalline Zustände in synthetischen kolloidalen Suspensionen leichter realisierbar sind als bisher angenommen wurde.

## Tenside und Blockcopolymere

Tenside und amphiphile Blockcopolymere spielen eine Schlüsselrolle in zahllosen chemischen Prozessen und Konsumgütern. Zuckertenside und andere Polyhydroxytenside,<sup>8a)</sup> in welchen der hydrophile Molekülteil mehrere Hydroxygruppen enthält, können vollständig aus erneuerbaren Ressourcen gewonnen werden, sind biologisch gut abbaubar und haben günstige dermatologische Eigenschaften. Für spezielle Anwendungsfelder gewinnen auch neue Fluortenside und Silikontenside zunehmend an Bedeutung.<sup>8b)</sup> Die Bestimmung der physikalisch-chemischen Eigenschaften der wäßrigen Tensidsysteme und Mikroemulsionen (Phasendiagramme, Struktur der mizellaren Aggregate und lyotropen Phasen, rheologisches Verhalten), die Synergismen und die Polymorphie von Tensidmischungen in Lösung (Mischmizellen und Vesikelbildung)<sup>8c)</sup> und nicht zuletzt die Effekte der Adsorption und grenzflächeninduzierten Aggregation von Tensiden an festen Substraten<sup>8d)</sup> bilden weiterhin ein aktives Forschungsfeld. Neben experimentellen Untersuchungsmethoden werden hierbei zunehmend auch Computersimulationen auf atomarer und mesoskopischer Ebene eingesetzt.<sup>9)</sup>

Kürzlich wurde gefunden, daß amphiphile Blockcopolymere die Solubilisierungskapazität von nichtionischen Tensiden in Mikroemulsionen stark verstärken können, so daß der Tensidbedarf für die Herstellung einer einphasigen bikontinuierlichen Mikroemulsion mit gleichen Anteilen von Wasser und Öl drastisch herabgesetzt wird. Durch Neutronenstreuexperimente (SANS) konnte die Anordnung der Polymere an den Tensidmembranen zwischen den Wasser- und Öldomänen aufgeklärt und ein universeller Mechanismus für das beobachtete Verhalten vorgeschlagen werden.<sup>10)</sup> Ein damit verwandtes Phänomen ist die Bindung von wasserlöslichen Polyelektrolyten an eine an der Wasseroberfläche adsorbierte Tensidschicht, was zu einer deutlichen Reduzierung der Oberflächenspannung führen kann.<sup>11)</sup> Zur Aufklärung dieses synergistischen Effekts ist auch ein besseres Verständnis der Bindung von ionischen und nichtionischen Tensiden an

Polyelektrolyte in der wäßrigen Lösung erforderlich. Für diese Untersuchungen in der flüssigen Phase stehen leistungsfähige Methoden zur Verfügung.<sup>12)</sup>

Die Dynamik von Tensidaggregaten und lyotropen Phasen ist von größter Bedeutung für das Verständnis struktureller Übergänge in diesen Systemen. In den aus Doppelschichten aufgebauten Tensid-Strukturen ( $L_u$ -Phase mit gestapelten Doppelschichten, „Schwammphase“  $L_3$  und Vesikeln) kann sich die Relaxationszeit  $\tau$  schon bei geringen Änderungen des Volumenanteils  $\phi$  des Tensids um viele Größenordnungen ändern, was auf eine Reorganisation der gesamten Struktur hinweist.<sup>13)</sup> Ein ähnliches Verhalten ist bei scherinduzierten Übergängen von lamellaren Phasen zu erwarten, wie sie unter kontrollierten Bedingungen in einer Couette-Zelle mit Streuverfahren studiert werden können.<sup>14,15)</sup> Noch immer kontrovers diskutiert wird in diesem Zusammenhang die Frage der spontanen Bildung von Vesikeln, z. B. in Mischungen von kationischen und anionischen Tensiden. Hoffmann et al.<sup>16)</sup> konnten nun zeigen, daß bei direkter Vermischung der beiden Tensidkomponenten (unter Einwirkung von Scherkräften) Vesikeln entstehen, bei Herstellung der Mischung auf chemischem Wege (ohne Scherung) jedoch die gestapelte lamellare  $L_u$ -Phase erhalten wird. Diese Untersuchung zeigt, daß zumindest in einigen Fällen die Bildung von Vesikeln nur durch Scherkräfte induziert wird.

Auch beim Studium der Struktur von adsorbierten Tensidschichten an festen Substraten wurden in den vergangenen Jahren große Fortschritte erzielt, wozu die Möglichkeit der direkten Abbildung solcher Schichten mittels AFM einen wichtigen Beitrag geleistet hat.<sup>17)</sup> Aus diesen Untersuchungen läßt sich ableiten, daß Tenside an festen Oberflächen in vielen Fällen mizellähnliche Strukturen ausbilden. Allerdings sind die AFM-Bilder meist nur in Kombination mit Ergebnissen anderer Methoden aussagefähig. Eine empfindliche Methode zur Bestimmung von Adsorptionsisothermen ist die Flüssigkeitschromatographie.<sup>18)</sup> Strömungskalorimetrische Messungen ermöglichen eine energetische Charakterisierung der aufeinanderfolgenden Schritte der Adsorption und Oberflächenaggregation der Tenside.<sup>19)</sup> Informationen über die Packung der Tensidmoleküle in den Oberflächen-Aggregaten liefert die  $^2\text{H}$ -NMR-Spektroskopie.<sup>20)</sup>

## Fluidgrenzflächen

Die Röntgenreflektometrie (RR) und Röntgenstreuung bei kleinen Einfallswinkeln bilden heute die wichtigsten Methoden zum Studium der Struktur einfacher und komplexer Flüssigkeitsoberflächen. Einen besonderen Vorteil bietet die Möglichkeit, die Eindringtiefe der Strahlung in die flüssige Phase durch die Verringerung des Einfallswinkels drastisch zu reduzieren und damit die Strukturinformationen aus einer nur wenige Nanometer dicken Oberflächenschicht zu gewinnen. Fradin et al.<sup>21)</sup> haben diese Möglichkeit genutzt, um eine Lücke im Verständnis der Oberflächenstruktur von Wasser und einfachen organischen Flüssigkeiten zu schließen. Die Oberflächenstruktur wird einerseits durch die nur wenige Moleküldurchmesser dicke diffuse Grenzschicht, andererseits durch die thermisch angeregten Oberflächenwellen („Kapillarwellen“) bestimmt, deren Rückstellkraft die Oberflächenspannung ist. Messungen der von der Oberfläche diffus gestreuten Röntgenstrahlung haben nun den Nachweis von Kapillarwellen mit Wellenzahlen bis  $10^{10}\text{ m}^{-1}$  erbracht, also Wellenlängen bis an die durch die Nahordnung der nächsten Nachbarmoleküle gegebene Grenze. Ferner zeigte sich, daß die Flüssigkeitsoberfläche auf dieser kurzen Längenskala eine erheblich größere Rauigkeit aufweist, als nach der klassischen Kapillarwellentheorie zu erwarten wäre. Dieses Verhalten läßt auf eine geringere Rückstellkraft für diese kurzwelligen Kapillarwellen schließen und zeigt, daß die Oberflächenspannung von derart stark gekrümmten Fluidgrenzflächen wesentlich geringer als die einer ebenen Oberfläche ist.

Durch die Verfügbarkeit von leistungsstarken Röntgen-Synchrotronstrahlungsquellen kann die RR seit kurzem auch zum Studium der Struktur von Öl/Wasser-Grenzflächen<sup>22)</sup> und anderen „einfachen“ Flüssig/flüssig-Grenzflächen eingesetzt werden. Wesentlich komplexer können Grenzflächen zwischen kolloidalen Phasen aufgebaut sein, wie sie beispielsweise in mehrphasigen Mikroemulsionssystemen oder in phasenseparierten Polymersystemen auftreten. Die Grenzfläche zwischen den koexistenten kolloidreichen und polymerreichen Phasen einer phasenseparierten Kolloid-Polymer-Suspension wurde kürzlich von de Hoog et al.<sup>23)</sup> mit optischer Reflexionsellipsometrie untersucht. Für die Dicke der diffusen Grenzschicht zwischen den beiden kolloidalen Phasen wurde ein Wert von der Größenordnung des Teilchendurchmessers der eingesetzten Kolloidteilchen (ca. 10 nm) gefunden. Es zeigt sich also, daß ähnlich wie bei einfachen Fluidgrenzflächen die Dicke der diffusen Grenzschicht von der Größe der Teilchen bestimmt wird.

Die molekulare Struktur geordneter Monoschichten von Lipiden auf Wasseroberflächen (Langmuir-Filme) kann durch Röntgenbeugung unter streifendem Einfall (Synchrotron Grazing Incidence X-ray Diffraction, GIXD) ermittelt werden. Auf diese Weise läßt sich die Kettenpackung (Tiltrichtung und Tiltwinkel) der Alkylketten in den verschiedenen Phasen<sup>24)</sup> und damit beispielsweise der Einfluß der zwischenmolekularen Wechselwirkungen regio- und stereoisomerer Lipide auf ihre Packung in der Monoschicht aufklären.<sup>25)</sup> Die molekulare Packung der Lipide beeinflußt auch die Morphologie geordneter Domänen in Langmuir-Filmen, die durch die abbildende Ellipsometrie (Brewster-Winkel-Mikroskopie, BAM) oder Fluoreszenz-Mikroskopie sichtbar gemacht werden kann.

## Ultradünne Schichten und Mikrokapseln

Ultradünne organische Schichten auf festen Substraten haben große technische Bedeutung gewonnen im Hinblick auf die dadurch erreichbare Änderung der Oberflächeneigenschaften (z. B. Benetzungs- und Gleitverhalten oder die Biokompatibilität). Beispiele für solche ultradünne Schichten sind Polymerbürsten, Langmuir-Blodgett-Multischichten, selbstorganisierende Monolagen (SAMs), oder funktionelle Multischichten von Polyelektrolyten. So ist beispielsweise seit längerer Zeit bekannt, daß oberflächenfixierte hydrophobe Polymere wie Polyethylenglycol die unspezifische Adsorption von Proteinen und Zellen auf künstlichen Materialien verhindern. Grunze und Mitarbeiter fanden, daß im Falle von Oligo(ethylenglycol)(OEG)-terminierten Alkanthiolat-SAMs ein enger Zusammenhang zwischen der molekularen Konformation der OEG-Ketten und ihrer Protein-Resistenz besteht. Durch Computersimulationen<sup>26)</sup> konnte gezeigt werden, daß dies direkt mit der unterschiedlichen Wechselwirkung von Wasser mit der helicalen und der *all-trans*-Konformation der OEG-Ketten zusammenhängt (Abbildung 2).

Ultradünne organische Schichten auf festen Substraten können auch durch abwechselnde Adsorption von Polyelektrolyten mit positiv und negativ geladenen Ketten aus wäßrigen Lösungen hergestellt werden, wobei bei jedem Adsorptionsschritt eine Ladungsumkehr erfolgt. Die Stabilität dieser Filme beruht überwiegend auf elektrostatischen Wechselwirkungen.<sup>27)</sup> Dieses Verfahren hat sich als sehr vielseitig erwiesen, da anstelle eines der beiden Polyelektrolyte auch geladene anorganische Partikel und Farbstoffe, aber auch Biomoleküle wie DNA oder Proteine in den Film eingebaut werden können. Dies eröffnet interessante Einsatzmöglichkeiten für die Katalyse und Sensorik, aber auch für Funktionsmaterialien wie lichtemittierende Polymerschichten oder Schichten mit stark nichtlinearer optischer Suszeptibilität. Die Ladungsumkehr bei der Adsorption von Polykationen und -anionen bewirkt ein alternierend positives und negatives Zeta-Potential, was auf eine Konformationsänderung der Polymere bzw. eine Änderung der Orientierung der Dipole in der äußersten Polyelektrolytschicht zurückgeführt wird.<sup>28)</sup> Für das Studium der inneren Struktur solcher Multischichtsysteme im Kontakt mit wäßrigen Elektrolyten hat sich die Neutronen-Reflektometrie (NR) als besonders nützliche Methode erwiesen.<sup>29)</sup>

Das Schicht-für-Schicht Adsorptionsverfahren von Polyelektrolyten läßt sich auf kolloidale Template übertragen, wodurch eine neue Klasse von Nanokompositen mit Kern-Schale-Aufbau zugänglich wird.<sup>30)</sup> Wegen der großen Oberfläche solcher kolloidaler Teilchen verspricht beispielsweise der Einbau von Enzymen in die Schichten hier eine hohe enzymatische Effizienz. Kürzlich wurde auch gezeigt, daß solche kolloidalen Kern-Schale-Teilchen vorteilhaft als „Reporter“ beim Aufbau großer chemischer Bibliotheken auf festen Trägern eingesetzt werden können.<sup>31)</sup> Durch Auflösen des kolloidalen Kerns lassen sich aus den Kern-Schale-Teilchen hohle (bzw. flüssigkeitsgefüllte) Polyelektrolytkapseln mit ultradünnen Wänden herstellen, die sich mittels AFM oder – nach Einbau von Fluoreszenzfarbstoffen – mittels konfokaler Laser-Scanning-Mikroskopie abbilden lassen.<sup>32)</sup> Sofern es gelingt, die Permeabilität der Wände gezielt einzustellen und zu verändern („Schalten“), eröffnet sich für solche Polyelektrolytkapseln ein weites Anwendungsfeld, unter anderem als Systeme zur kontrollierten Freisetzung von Arzneimitteln.

Die im letzten Abschnitt beschriebenen Arbeiten zeigen beispielhaft die stürmische Entwicklung einer chemischen Nanotechnologie, die sich an der Nahtstelle von Materialwissenschaften und Biotechnologie in Wolfgang Ostwalds „Welt der vernachlässigten Dimensionen“ etabliert hat.

Gerhard H. Findenegg, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, TU Berlin, E-Mail findenegg@chem.tu-berlin.de

- 1) S. G. Bike, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2000, 5, 144.
- 2) M. A. Bevan, D. C. Prieve, *Langmuir* 1999, 15, 7925; 2000, 16, 9274; *J. Chem. Phys.* 2000, 113, 1228.
- 3) C. Bechinger, D. Rudhardt, P. Leiderer, *Phys. Rev. Lett.* 1999, 83, 3960; *J. Phys. Condens. Matter* 1999, 11, 10073.
- 4) H. Löwen, M. Watzlawek, C. N. Likos, M. Schmidt, A. Jusufi, A. R. Denton, *J. Phys. Condens. Matter* 2000, 12, 465.
- 5) Siehe z. B. W. K. Kegel, J. K. G. Dhont, *J. Chem. Phys.* 2000, 112, 3431.
- 6) M. Antonietti, J. Hartmann, M. Neese, U. Seifert, *Langmuir* 2000, 16, 7634.
- 7) F. M. van der Kooij, K. Kassapidou, H. N. W. Lekkerkerker, *Nature* 2000, 406, 868.
- 8) a) O. Söderman, I. Johansson, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 1999, 4, 391; b) G. G. Chernik, *ibid.* 381; c) A. Khan, E. F. Marques, *ibid.* 402; d) F. Tiberg, J. Brinck, L. Grant, *ibid.* 411.
- 9) D. Paschek, T. Engels, A. Geiger, W. von Rybinski, *Colloid Surf. A*, 1999, 156, 489; H. Kuhn, H. Rehage, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2000, 2, 1023; J. C. Shelley, M. Y. Shelley, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2000, 5, 101.
- 10) B. Jakobs, T. Sottmann, R. Strey, J. Allgaier, L. Willner, D. Richter, *Langmuir* 1999, 15, 6707; H. Endo, J. Allgaier, G. Gompper, B. Jakobs, M. Monkenbusch, D. Richter, T. Sottmann, R. Strey, *Phys. Rev. Lett.* 2000, 85, 102.
- 11) C. Stubenrauch, P. A. Albouy, R. von Klitzing, D. Langevin, *Langmuir* 2000, 16, 3206.
- 12) Siehe z. B. Y. Li, S. M. Ghoreishi, J. Warr, D. M. Bloor, J. F. Holzwarth, E. Wyn-Jones, *Langmuir* 2000, 16, 3093.
- 13) B. Schwarz, G. Mönch, G. Ilgenfritz, R. Strey, *Langmuir* 2000, 16, 8643.
- 14) J. Berghausen, J. Zipfel, O. Diat, T. Narayanan, W. Richtering, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2000, 2, 3623.
- 15) J. I. Escalante, M. Grzdzinski, H. Hoffmann, K. Mortensen, *Langmuir* 2000, 16, 8653.
- 16) K. Horbaschek, H. Hoffmann, J. C. Hao, *J. Phys. Chem B* 2000, 104, 2781.
- 17) G. G. Warr, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2000, 5, 88.
- 18) T. Rheinländer, E. Klumpp, H. Schlimper, M. J. Schwuger, *Langmuir* 2000, 16, 8952.
- 19) Z. Kiraly, G. H. Findenegg, *Langmuir* 2000, 16, 8842.
- 20) M. Schönhoff, O. Söderman, Z. X. Li, R. K. Thomas, *Langmuir* 2000, 16, 3971.
- 21) C. Fradin, A. Breslau, D. Luzet, D. Smilgies, M. Alba, N. Boudet, K. Mecke, J. Daillant, *Nature* 2000, 403, 871.

- 22) D. M. Mitrinovic, A. M. Tikhonov, M. Li, Z.Q. Huang, M. L. Schlossman, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 582.  
23) E. A. H. de Hoog, H. N. W. Lekkerkerker, J. Schulz, G. H. Findenegg, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 10657.  
24) E. Teer, C. M. Knobler, S. Siegel, D. Vollhardt, G. Brezesinski, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 10053.  
25) M. Fix, R. Lauter, C. Löbke, G. Brezesinski, H.-J. Galla, *Langmuir* **2000**, *16*, 8937.  
26) A. J. Pertsin, M. Grunze, *Langmuir* **2000**, *16*, 8829.  
27) G. Decher, *Science* **1997**, *277*, 1232.  
28) J. L. Casson, D. W. McBranch, J. M. Robinson, H.-L. Wang, J. B. Roberts, P. A. Chiarelli, M. S. Johal, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 11996.  
29) R. Steitz, V. Leiner, R. Siebrecht, R. von Klitzing, *Colloids Surf. A* **2000**, *163*, 63.  
30) F. Caruso, *Chem.-Eur. J.* **2000**, *6*, 413; F. Caruso, W. Yang, D. Trau, R. Renneberg, *Langmuir* **2000**, *16*, 8932.  
31) L. Grondahl, B. J. Battersby, D. Bryant, M. Trau, *Langmuir* **2000**, *16*, 9709.  
32) S. Leporatti, A. Voigt, R. Mitlöchner, G. Sukhorukov, E. Donath, H. Möhwald, *Langmuir* **2000**, *16*, 4059; C. Gao, S. Leporatti, E. Donath, H. Möhwald, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 7144.

Abb. 1. **Struktur eines 2D-Clusters von Teilchen uneinheitlicher Größe, schematische Darstellung: a) Größenverteilung; b) zugrundeliegendes Ordnungsmuster mit hyperbolischen Gitterlinien.** (Mit freundlicher Genehmigung übernommen aus Lit.<sup>6)</sup>. Copyright (2000): American Chemical Society.)

Abb. 2. **Monte-CarloComputersimulation der Wasser/SAM-Grenzschicht von OEG-terminierten AlkanthiolMolekülen, Wasserstoffatome der OEG-Ketten nicht gezeigt.** (Mit freundlicher Genehmigung übernommen aus Lit.<sup>26)</sup>. Copyright (2000): American Chemical Society.)