NANOSTRUKTUREN DURCH LÖSUNGSBENETZUNG VON PORÖSEN TEMPLATEN

DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES DER NATURWISSENSCHAFTEN
(DOCTOR RERUM NATURALIUM)

DEM FACHBEREICH CHEMIE
DER PHILIPPS-UNIVERSITÄT MARBURG

VORGELEGT VON

STEFANIE SCHLITT
AUS BECKUM

MARBURG 2007

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg
Als Dissertation angenommen am _____

Erstgutachter: Prof. Dr. Joachim H. Wendorff
Zweitgutachter: Prof. Dr. Andreas Greiner

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Juli 2007

Inhaltsverzeichnis

1. Motivation ……..……. 1
2. Theorie ……...…….. 6
2.1. Nanoröhrchen ……..... 6
2.1.1 Kohlenstoff-Nanoröhrchen ……. 6
2.1.2 Nanoröhrchen durch Selbstorganisation ……..……..…. 7
2.1.3 Nanoröhrchen durch Verwendung von Templaten …….…… 8
2.2. Template ……...…… 9
2.2.1 Herstellung ……..…… 9
2.2.2 Benetzung ……..…… 12
2.3. Grundlagen der Benetzung ……..…...…… 14
2.3.1 Oberflächenenergie/-spannung ……..……...…… 14
2.3.2 Partielle und vollständige Benetzung ……..……..…… 15
2.3.3 Spreitdruck ……...…… 17
2.3.4 Disjoining Pressure ……..……..… 18
2.3.5 Precursor-Film ……..…… 19
2.3.6 Kettenkonformation in dünnen Filmen …..……...… 21
2.4 Elektrostatische Adhäsionstheorie ……..……..… 22
2.5 Plateau-Rayleigh Instabilität …… 23
2.6 Polymere in Lösung ……..……...…… 25
2.6.1 Lösungsmittelqualität ……..……..…… 25
2.6.2 Kettenentanglement ……..…… 26
2.6.3 Kettenkonformation am Substrat ..…… 28
2.7 Layer-by-Layer Technik ……..…… 29
3. Probenpräparation ……..…… 31
3.1 Schmelzbenetzung ……..……..…… 31
3.2 Lösungsbenetzung ……..……..…… 31
3.2.1 PS in Cyclohexan ……..……...…… 32

3.2.2 PS und Schwermetallorganyle in Dichlormethan ……..……..… 32
3.2.3 Layer-by-Layer Technik ……..……..… 32
3.2.3.1 Layer-by-Layer auf Polystyrolnanoröhrchen ...……..… 33
3.2.3.2 Layer-by-Layer auf Templaten ……..……..… 33
3.3 Nachbehandlung ……..…… 34
3.3.1 Tempern ……...……..… 34
3.3.2 Wasserstoffbehandlung ……..……...… 34
3.4 Oberflächenfilmentfernung ……..…… 35
3.4.1 Plasmaätzen ……..……..…… 35
3.5 Templatauflösung ……..……....… 36
3.6 Einfärbung mit Rutheniumtetroxid ……..…… 36
3.6.1 Polystyrolnanoröhrchen ...……..……..…… 36
3.6.2 Dünnschnitte ……..……... 36
3.7 Einbettung der Röhrchen ……..……...…… 37
3.8 Ultramikrotomie ……..……..…… 37
3.9 Präparation der Proben für TEM-Untersuchungen ……..… 38
3.10 Präparation der Proben für SEM-Untersuchungen …… 38
3.11 Präparation der Proben für konfokalmikroskopische Untersuchungen … 38
4. Methodenentwicklung zur Bestimmung der entstehenden Strukturen ……..…… 39
4.1 TEM-Aufnahmen …… 39
4.2 Dünnschnitte …… 42
4.3 Einfärbung ……...… 43
4.4 Einbettungsmaterialien …… 44
4.5 Plasmaätzen ……..… 46
4.6 Einfärbung durch Einbringen schwerer Elemente ……...… 47
4.6.1 Polybromstyrol ……..… 47
4.6.2 Schwermetalle in Polymerlösungen ……..... 48
4.6.2.1 Palladium(II)chlorid ……...… 48
4.6.2.2 Rhodium(II)acetatdimer ……..… 49
4.6.2.3 Dichlor(1,5-cyclooktadien)platin(II) ……..… 49
4.6.2.4 Palladium(II)acetat ……..……...… 50
4.7. Optimierung des Palladium(II)acetat-PS Systems ……..… 51
4.7.1 Einfluss des Metalls auf den Benetzungsprozess ……..… 51
4.7.2 Auswaschung des Palladium(II)acetats …… 51

4.7.3 Nachtempern lösungsbenetzter Palladium(II)acetat-PS-Proben ... 52
4.7.4 H_2-Behandlung lösungsbenetzter Pd(II)Ac-PS-Proben …… 55
5. Ergebnisse ……..…… 56
5.1 Unregelmäßigkeiten der verwendeten Template ……. 56
5.2 Stabile Außenwände aus Polymerschmelzen …….. 58
5.3 Die Kettenkonformation beeinflussende Parameter bei der Lösungbenetzung …….… 59
5.4 Instabile Außenwände durch Erniedrigung der Polymerkonzentration …….. 60
5.5 Instabile Außenwände und Defektstrukturen durch schlechte und θ-Lösungsmittel ……... 62
5.6 Zusammenfassung: Einfluss der Konzentration und der Qualität des Lösungsmittels auf die Strukturbildung in den Poren …..……...…… 65
5.7 Parameter der Untersuchungen zur Molekulargewichtsabhängigkeit …… 66
5.8 Die auftretenden Strukturen ……. 67
5.9 Übergänge zwischen den entstandenen Strukturen …….… 69
5.10 Abhängigkeit der entstehenden Strukturen vom Molekulargewicht ……. 70
5.11 Gefüllte Stäbchen ...…… 71
5.12 Kleine Löcher in gefüllten Stäbchen ……. 74
5.12.1 Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 1.890 g/mol ……. 74
5.12.2 Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 4.850 g/mol ……. 75
5.12.3 Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 7.000 g/mol ……. 76
5.12.4 Polystyrol mit einem Molekulargewicht ab 96.000 g/mol …….. 76
5.12.5 Auswertung ……. 77
5.13 Bruchstücke ……... 78
5.14 Lochstrukturen ……... 79
5.14.1 Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 17.300 g/mol …... 79
5.14.2 Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 35.600 g/mol …... 80
5.14.3 Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 75.000 g/mol …... 81
5.14.4 Polystyrol mit einem Molekulargewicht ab 96.000 g/mol …….. 81
5.14.4.1 Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 96.000 g/mol …… 82
5.14.4.2 Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 133.000 g/mol …….. 82

5.14.4.3. Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 184.000 g/mol …….. 82
5.14.4.4 Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 248.000 g/mol …….. 83
5.14.4.5 Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 319.000 g/mol …….. 84
5.14.4.6 Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 601.800 g/mol …….. 84
5.15 Undulationen …….. 85
5.15.1 Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 1.890 g/mol …..… 85
5.15.2 Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 17.300 g/mol …... 86
5.15.3 Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 35.600 g/mol …... 86
5.16 Auswertung – Bruchstücke, Lochstruktur und Undulationen ……... 87
5.17 Hohle Röhrchen ……. 94
5.17.1 Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 1.890 bis 7.000 g/mol …….....…...……. 94
5.17.2 Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 17.300 bis 75.000 g/mol …….. 96
5.17.3 Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 96.000 bis 601.000 g/mol …….……... 97
5.18 Diskussion der Ergebnisse – Wandstärke ……..... 101
5.19 Abhängigkeit der Wandstärke vom Radius .....…….……... 107
5.20 Auftreten der Nebenstrukturen ……..... 109
5.21 Layer-by-Layer Technik ……..... 113
5.21.1 Benetzung von Nanoröhrchen ……... 113
5.21.2 Templatbenetzung ……. 115
6. Zusammenfassung ……... 121
7. Experimenteller Teil …… 125
7.1 Verwendete Chemikalien ……... 125
7.1.1 Polymere …….… 125
7.1.2 Lösungsmittel ……..…… 125
7.1.3 Metallorganyle ……..... 125
7.1.4 Farbstoffe ……..... 125
7.1.5 Einbettungsmaterialien …… 126

7.1.6 Sonstige Chemikalien 126
7.1.7 Sonstige Materialien 126
7.2 Schmelzbenetzung 126
7.2.1 Polystyrole 126
7.2.2 Polybromstyrol 127
7.3 Lösungsbenetzung 127
7.3.1 Polystyrol in Cyclohexan 127
7.3.2 Polystyrol und Schwermetalle in Dichlormethan 127
7.3.2.1 Palladium(II)chlorid 128
7.3.2.2 Rhodium(II)acetatdimer 128
7.3.2.3 Dichlor(1,5-cyclooktadien)platin(II) 128
7.3.2.4 Palladium(II)acatat 128
7.3.3 Layer-by-Layer Technik 128
7.3.3.1 Labeln des Polyallylhydrids (PAH) 128
7.3.3.2 Ansetzen der Lösungen 129
7.4 Einfärbung mit Rutheniumtetroxid 130
7.5 Einbettung 130
7.5.1 Durcupan 130
7.5.2 Durcupan wasserlöslich 131
7.5.3 Agar 100 131
7.6 Verwendete Messverfahren und Geräte 131
7.6.1 Ultramikotomie 131
7.6.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) 131
7.6.3 Rasterelektronenmikroskopie (SEM) 132
7.6.4 Konfokalmikroskopie 132
7.6.5 Bentzungsofen 132
7.6.6 Kontaktwinkelmessgerät 132
7.6.7 Zentrifuge 132
7.6.8 UV-Lampe 132
8. Anhang 133
8.1 SANS-Messungen an Polystyrolnanoröhrchen 133
8.1.1 Probenpräparation 137
8.1.1.1 Blendherstellung – 1:1 Blend 137
8.1.1.2 Herstellung der Pulverproben 137

8.1.1.3 Herstellung der Proben mit orientierten Röhrchen 138
8.2 Nachdiffusion während der Lösungsbenetzung ……. 138
8.3 Benetzung von Nickel-Sinterkörpern …… 143
8.3.1 Benetzbarkeit von makroskopischen Objekten mit Nanoporen .. 143
8.3.2 Schmelzbenetzung von Nickel-Sinterkörpern …… 144
8.3.3 Lösungsbenetzung von Nickel-Sinterkörpern …… 145
8.3.4 Bedampfung von Nickel-Sinterkörpern ……..…… 147
8.3.5 Zusammenfassung und Auswertung ...…… 147
9. Literaturverzeichnis …….....…… 149
10. Abkürzungsverzeichnis ……. 154
11. Danksagung ……...… 155

1. Motivation

Die Nanotechnologie gilt als Schlüsseltechnologie des 21. Jahrhunderts. In den letzten Jahren wurden die Forschungen in diesem Bereich stark ausgeweitet und gefördert. Die Potentiale scheinen dabei sehr groß zu sein. Datenspeicher der Größe eines Zuckerwürfels sollten den Inhalt ganzer Bibliotheken speichern können, Werkstoffe die 10 mal leichter und gleichzeitig 10 mal härter als Stahl sind sollten hergestellt oder in Nanokugeln verpackte Wirkstoffe sollten zielgenau verabreicht werden können[1]. Noch weitgehender waren die Visionen K. Eric Drexlers 1986[2], die die Nanotechnologie populär machten, aber auch Ängste hervorriefen. Seine Vision von sich selbst reproduzierenden Nanorobotern, die unter anderem menschliche Gehirne wiederaufbauen und so den Traum von ewigen Leben wahr machen können, wurde auch zur Inspiration für Horrorszenarien. Viele Wissenschaftler stehen diesen Ideen allerdings skeptisch bis ablehnend gegenüber.

Anwendungsgebiete der Nanotechnologie sind Medizin, Pharmazie und Biotechnologie (z.B. Medikamentenfreisetzung), Informations- und Kommunikationstechnologien (z.B. Speichermedien), Werkstoff- und Umwelttechnik (z.B. Sensorik, Separation) und die chemische Synthese (z.B. Katalyse)[3-8]. Wie diese vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten zeigen, handelt es sich bei der Nanotechnologie um eine Querschnittsdisziplin, die Physik, Chemie, Biologie, Medizin und Materialwissenschaften umfasst. Dies bringt auch eine gewisse Umstrukturierung mit immer höherer Gewichtung der interdisziplinären Zusammenarbeit mit sich. Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde mit Dr. Martin Steinhart vom Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik in Halle, der Arbeitsgruppe von Professor Ralf Wehrspohn am Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik in Halle, der Arbeitsgruppe von Professor Frank Caruso im Department of Chemical and Biomolecular Engineering an der University of Melbourne und Dr. Laurence Noirez von Laboratoire Leon Brillouin in Saclay zusammengearbeitet.

Richard Feynman legte mit seinem Vortrag „There's Plenty of Room at the Bottom"[9] bereits 1959 den Grundstein für die Nanotechnologie. Er stellte die Idee der 24-bändigen Enzyklopädie Brittanica gespeichert auf der Fläche eines Stecknadelkopfs in den Raum und forderte dazu auf, die Auflösung von Elektronenmikroskopen um das 100fache zu verbessern, damit biologische Prozesse untersucht und chemische Verbindungen Molekül für Molekül abgebildet werden können. Von ihm stammt auch das von K. Eric Drexler aufgegriffene und weitergesponnene Konzept der Millionen kleiner Fabriken.

Der Begriff „Nanotechnologie" an sich wurde erst 1974 von Norio Tanguchi eingeführt. Er bezeichnete Herstellungsmethoden mit Abweichungen von unter einem Mikrometer als „Nanotechnologie". Die wichtigsten Instrumente zur Untersuchung von Strukturen in Nanometermaßstab sind das 1931 von Max Knoll und Ernst Ruska entwickelt Elektronenmikroskop und das erst 1981 von Gerd Binnig und Heinrich Rohrer entwickelte Rastertunnelmikroskop.

Generell gibt es zwei verschiedene Ansätze zur Herstellung von Nanoobjekten und -strukturen: den Top-Down und den Bottom-Up Ansatz. Der Top-Down Ansatz ist physikalisch-mikromechanisch geprägt. Hier ist es das Ziel die bereits in der Mikrotechnik etablierten Methoden zu verbessern, z.B. lithographisch erzeugte Strukturen bis in den Nanometerbereich zu verkleinern. Der Bottom-Up Ansatz geht von atomaren oder molekularen Bausteinen aus, die zu größeren Strukturen zusammengefügt werden sollen. Meistens erfolgt dies über den Prozess der Selbstorganisation. Die in dieser Arbeit verwendeten Template zur Herstellung von polymeren Nanoröhrchen wurden Top-Down mit Hilfe von Lithographie und elektrochemischem Ätzen hergestellt. Beim eigentlichen Benetzungsprozess geht man zwar von einem Bulkpolymer aus, und würde dieses einfach in die Poren gepresst werden, wäre es auch ein Top-Down Ansatz, doch da Polymerkette für Polymerkette in die Templatporen diffundiert und sich dort an den Porenwänden, beeinflusst durch die extreme Krümmung, neu orientiert, ist der Benetzungsprozess ein Bottom-Up Ansatz.

Trotz mittlerweile guter interdisziplinärer Kommunikation und weit reichenden potentiellen Anwendungsgebieten ist die kommerzielle Massenproduktion von Nanoobjekten überwiegend noch nicht realisiert. Zwar gibt es schon einige kommerzielle Produkte,

die Materialien im Nanomaßstab enthalten oder zumindest damit werben, doch dies deckt noch nicht die erwarteten Anwendungen ab. Dem Gummi zur Autoreifenherstellung wurden schon bevor die Nanotechnologie definiert wurde einige nanometergroße Russpartikel zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften beigemischt worden. Auch in der Sonnenschutzcreme befinden sich Nanopartikel, die das UV-Licht reflektieren, ohne einen weißen Film auf der Haut zu hinterlassen. In einigen Lacken befinden sich Nanoröhrchen zur Verbesserung der Kratzfestigkeit. Doch verglichen mit dem riesigen Potential, welches die Nanotechnologie zu bieten hat, ist dies nur ein sehr kleiner Anfang.

Um eine kommerzielle Massenproduktion von Nanosystemen realisieren zu können, ist vor allem noch sehr viel Grundlagenforschung notwendig. Die altbekannten und lange untersuchten makroskopischen Systeme gehorchen den Gesetzen der klassischen Physik. Der Anteil der Oberflächenatome ist im Vergleich zur Anzahl der Bulkatome vernachlässigbar gering. Dies ist bei Nanoobjekten nicht der Fall. So kann allein durch die Verkleinerung eines Materials dieses völlig neue Eigenschaften bekommen. Goldnanopartikel einer bestimmten Größe weisen beispielsweise eine intensive rote Färbung auf. Diese Eigenschaft wurde schon im Mittelalter zum Einfärben von Kirchenfenstern genutzt. Quantenmechanische Effekte spielen in dieser Größenordnung bereits eine erhebliche Rolle. Doch die Komplexität dieser für quantenmechanische Verhältnisse sehr vielatomigen Objekte ist zu hoch, um sämtliche Effekte vorausberechnen zu können. Dies macht ihre Eigenschaften beim bisherigen Stand der Forschung noch unvorhersehbar. Hier besteht also ein großer Aufklärungsbedarf, da die Materialien, die von Interesse sein könnten, meist noch nicht empirisch auf mögliche Veränderungen bei Verkleinerung untersucht wurden. Wir befinden uns in der Grundlagenforschung erst am Anfang eines viele Überraschungen versprechenden Gebietes.

Der Vorteil von Nanoobjekten liegt vor allem in dem großen Verhältnis von Oberfläche zu Volumen, das sie aufweisen und der Möglichkeit, bestimmte Eigenschaften über Größenveränderungen einstellen zu können. Zudem stechen Nanostäbchen und Röhrchen auf Grund ihrer anisotropen Eigenschaften besonders hervor. Die Röhrchengeometrie ermöglicht zusätzlich den Einsatz als Leitungen für Licht, Elektrizität und Materie und als Mikrokavitäten oder Mikrokapseln.

In dieser Arbeit wurden Polymernanostäbchen und -röhrchen, die durch Templatbenetzung hergestellt wurden, untersucht. Dieses Verfahren wurde von M. Steinhart 1997 entwickelt[10]. Hierbei werden Polymerschmelzen oder -lösungen in Kontakt mit porösen Aluminiumoxid- oder Siliziumtemplaten gebracht. Es kommt zur Benetzung der Poreninnenwände und nach Templatentfernung werden Nanoröhrchen oder -stäbchen erhalten. Durch diese Herstellungsmethode ist es nicht nur möglich, einzelne statistisch verteilte Stäbchen bzw. Röhrchen zu erhalten, sondern auch, sofern noch durch das Templat fixiert, perfekt parallel nebeneinander aufgereihte. Dies ermöglicht den Einsatz als gegebenenfalls funktionalisierte Membranen oder nanostrukturierte Hybridsysteme. Besonderer Vorteil dieser Methode sind, dass neben einer ganzen Bandbreite von löslichen und aufschmelzbaren Polymeren auch hochviskose, nicht schmelzbare Makromoleküle, wie Teflon, zu Röhrchen verarbeitet werden können. Das Verfahren eröffnet also den Zugang zu Nanoröhrchen aus einer breiten Materialpalette, welche ein hohes Achsenverhältnis aufweisen und einen über die ganze Länge einheitlichen Durchmesser.

Bei der Benetzung aus Polymerschmelzen entstehen bei der Verwendung sehr niedriger Molekulargewichte Nanostäbchen und aus hohen Molekulargewichten Nanoröhrchen. In beiden Fällen sind die Außenwände stabil und geben exakt die Form und Struktur der ursprünglichen Poreninnenwände wieder. Im Fall der Lösungsbenetzung kommen neben dem Molekulargewicht des Polymers noch der Einfluss der Lösungsmittelqualität und der Konzentration des Polymers hinzu. Diese Einflüsse und die daraus resultierenden Strukturen sind bisher wenig erforscht worden. Auch ein Modell für Benetzung auf hoch gekrümmten Oberflächen existiert nicht. Genaue Kenntnisse diesbezüglich sind jedoch notwendig für den technischen Großeinsatz von Polymernanostäbchen und -röhrchen. Durch genaue Kenntnis der Zusammenhänge ließen sich gezielt Strukturen herstellen.

In dieser Arbeit wurde die Lösungsbenetzung poröser Template näher betrachtet. Es wurde untersucht, welche Strukturen entstehen und wie sie von der Polymerkonzentration, der Qualität des Lösungsmittels und des Molekulargewichts abhängen. Bereits bekannte Modelle wurden zur Erklärung der Entstehung der einzelnen Strukturen herangezogen. Die Beobachtung der entstehenden Strukturen wurde durch die Transmis-

sionselektronenmikroskopie (TEM) ermöglicht. Den Untersuchungen ging eine Methodenentwicklung zur geeigneten Präparation der Proben für TEM-Aufnahmen voraus.

Durch Untersuchungen der Dicke der Röhrchenwände in Abhängigkeit vom Molekulargewichts, soll die Übertragbarkeit der für planare Oberflächen existierenden Modelle auf die vorliegenden hoch gekrümmten Oberflächen der Poreninnenwände überprüft werden. Es wurden außerdem Kleinwinkelneutronenbeugungsmessungen (Small Angle Neutron Scattering; SANS) schmelzbenetzter Proben gemacht, um den vorliegenden Gyrationsradius zu ermitteln.

Als Modellpolymer zur Untersuchung der Abhängigkeiten wurde Polystyrol gewählt. Hierbei handelt es sich um ein umfassend untersuchtes Polymer, das für sehr viele Molekulargewichte mit sehr engen Molekulargewichtsverteilungen erhältlich ist. Es zeichnet sich durch geringe Feuchtigkeitsaufnahme, gute Verarbeitbarkeit und sehr gute elektrische Eigenschaften aus.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es, Nanoröhrchen mit elektrostatisch geladenen Oberflächen herzustellen. Dazu wurden Polyelektrolyte verwendet. Sie sind aus Monomereinheiten mit positiv oder negativ geladenen Gruppen aufgebaut. Aus wässriger Lösung werden sie zum Beschichten verschiedener Oberflächen eingesetzt, um auf diesen eine elektrische Ladung einzuführen. Die Einführung einer elektrischen Ladung auf den Oberflächen von Nanoröhrchen würde ihre Agglomeration untereinander verhindern und eine Kontrolle ihrer räumlichen Ausrichtung ermöglichen.

2. Theorie

2.1. Nanoröhrchen

2.1.1 Kohlenstoff-Nanoröhrchen

Kohlenstoff-Nanoröhrchen wurden 1991 von Iijima entdeckt[11]. Sie wurden in einem Krätschmer-Reaktor[12] durch Lichtbogenentladung zwischen zwei Graphitelektroden erzeugt. Ihre Wände bestehen aus mehreren zylinderförmig aufgerollten Graphitebenen, die konzentrisch ineinander angeordnet sind. Es können Röhrchendurchmesser von 1 bis 5 nm und Längen von einigen 100 µm erreicht werden. Die Produktion größerer Mengen dieser mehrwandigen Kohlenstoff-Nanoröhrchen (Multi-Walled Nanotubes, MWNT) konnte von Ebbesen und Ajayan durch Optimierung der Prozessbedingungen erreicht werden[13]. Die Herstellung einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhrchen (Single Walled Nanotubes, SWNT) im Lichtbogen gelang 1993 Bethune et al. durch Verwendung von Cobalt als Katalysator[14]. Die Laserverdampfung von mit Cobalt und Nickel imprägnierten Graphittargets ist eine weitere Methode zur Herstellung von SWNTs[15, 16].

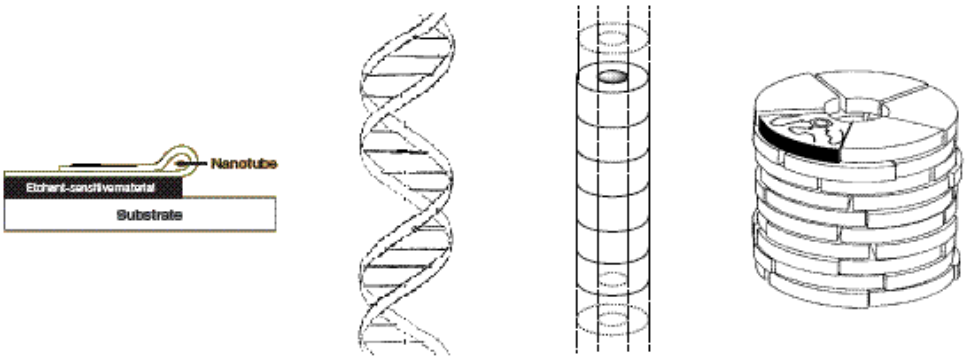
Ein anderer Weg zur Herstellung von MWNTs ist die katalytische Zersetzung organischer Verbindungen (Chemical Vapor Deposition, CVD). Dies gelang Endo et al 1993[17]. Die CVD ermöglicht es sogar Arrays nahezu paralleler Nanoröhrchen auf eine Unterlage aufwachsen zu lassen. Durch diese Methode lassen sich zwar große Mengen herstellen, aber die resultierenden MWNTs besitzen keine so hohe Kristallinität wie die mit Lichtbogen hergestellten, was ihre mechanischen Eigenschaften negativ beeinflusst.

Durch diese Methoden und deren Optimierungen können immer einheitlichere Kohlenstoffnanoröhrchen hergestellt werden. Doch trotz dieser diversen Fortschritte besteht immer noch das Problem der schwierigen Aufarbeitung. So lassen sich Verunreinigun-

gen und Nebenprodukte auf Grund ihrer Unlöslichkeit nur mittels komplizierter Verfahren abtrennen. Die Kontrolle von Durchmesser und Länge der resultierenden Röhrchen ist nur in sehr begrenztem Umfang möglich.

2.1.2 Nanoröhrchen durch Selbstorganisation

Abhängig vom Aufbau der Moleküle und von den äußeren Bedingungen ordnen sich bestimmte Moleküle zu höher geordneten Strukturen an.



(a) **(b)** **(c)** **(d)**

Abb. 2.1: Entstehung röhrchenförmiger Materialien durch Selbstorganisation: (a) Rückfaltung planarer Filme, (b) helicale Konformation durch Windung und Faltung, (c) Staplung von Makrocyclen, (d) Anordnung sektor- und keilförmiger Moleküle zu Scheiben und Stapelung zu Zylindern [nach 18, 19, 20].

Neben den im vorherigen Kapitel beschriebenen Kohlenstoff-Nanoröhrchen können auch aus verschiedenen anderen, meist komplexen Molekülen durch Selbstorganisationsprozesse Nanoröhrchen gebildet werden. So können sich dünne Filme zu Nanoröhrchen aufrollen, wenn die tragende Substratschicht selektiv wegätzt wird (Abb. 2.1 a)[18]. Lineare D,L-Lipide falten sich zu zylindrischen helicalen Konformationen (Abb. 2.1 b)[21, 22]. Zylindrische Peptide dagegen aggregieren auf Grund von Wasserstoffbrückenbildung zwischen den Peptidgerüsten zu Stapeln (Abb. 2.1 (c))[23]. Verschiedene Amphiphile wie z.B. Lipide in Wasser können sich zu Röhrchenstrukturen zusammenlagern (Abb. 2.1 (d))[24, 25, 26]. Die Triebkraft dieser Selbstorganisation ist die Minimierung der Wechselwirkung zwischen Wasser und den hydrophoben Kohlenstoffketten. Ähnliche Strukturen bilden auch Blockcopolymere aus die eine Mikrophasenseparation

durchlaufen. Die Grenzen der Nanoröhrchenherstellung durch Selbstorganisationsprozesse bestehen darin, dass nur bestimmte Moleküle dazu in der Lage sind und diese sich nur in engen Grenzen modifizieren oder funktionalisieren lassen. Ein systematischer Ansatz ist bisher nicht realisiert worden

2.1.3 Nanoröhrchen durch Verwendung von Templaten

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Nanoröhrchen ist die Verwendung von Templaten. Hier gibt es zwei verschiedene Verfahren: zum einen können dünne, durch das Elektrospinnverfahren hergestellte Polymerfasern über die Gasphasenabscheidung z.B. mit Poly(p-xylene) beschichtet und anschließend aus der Beschichtung herausgelöst werden. Dieses Verfahren ist als TUFT-Prozess[27] (TUbe by Fiber Templating) bekannt. Die elektrogesponnenen Fasern haben einen Durchmesser von 5 nm bis zu einigen Mikrometern und können bis zu mehrere Meter lang sein. Die durch Faserbeschichtung erzeugten Röhrchen weisen daher wie die Templatfasern sehr hohe Achsenverhältnisse auf. Doch lassen sich auf diesem Wege keine genau definierten Längen erhalten. Ein nachträgliches Schneiden der Fasern bzw. Röhrchen ist bis jetzt noch nicht zufriedenstellend möglich. Auch die Einheitlichkeit der Durchmesser der gesponnenen Templatfasern, sowohl entlang einer Faser als auch der Fasern untereinander, ist begrenzt.

Nanoröhrchen definierter und vor allem einheitlicher Länge erhält man dagegen durch die Verwendung von porösen Templaten. C.R. Martin[28, 29, 30] konnte durch Befüllen von Templatporen mit Monomeren und anschließender oxidativer Polymerisation Nanoröhrchen aus leitfähigen Polymeren herstellen. Die Oxidation kann sowohl chemisch als auch elektrochemisch durchgeführt werden. Hierbei konnte die Wandstärke der Röhrchen über die Länge der Polymerisationszeit gesteuert werden. Bei einigen Polymeren kann es sogar zur vollständigen Befüllung kommen. Auch Metallnanoröhrchen lassen sich durch chemische oder eletrochemische Reduktion entsprechender Metallionen in den Poren herstellen. Wichtig ist hierbei eine Funktionalisierung der Poreninnenwände, welche eine Anlagerung des Metalls an Selbige begünstigt. Ohne Funktionalisierung oder bei sehr langen Reaktionszeiten entstehen Metalldrähte.

Ein weiterer Weg zur Nanoröhrchenherstellung ist die von M. Steinhart[10] erstmals beschriebene Benetzung poröser Template mit Polymerschmelzen oder -lösungen. Dieses Verfahren erweitert die Materialpalette nicht nur um sämtliche löslichen und aufschmelzbaren Polymere, sondern auch extrem hochviskose Polymere wie Polytetrafluorethylen, Polyetheretherketon oder Polyethylen mit ultrahohen Molekulargewichten konnten erfolgreich zu Nanoröhrchen verarbeitet werden[31]. Durch Verwendung von Mehrkomponentensystemen sind auch Metallröhrchen und Kompositröhrchen zugänglich[32]. Hierzu wird das Polymer mit einer anorganischen Verbindung vermischt. Während der Benetzung fungiert das Makromolekül als Träger der anorganischen Verbindung. Durch anschließendes Tempern kann das Polymer pyrolytisch entfernt und die anorganische Verbindung zum Metall reduziert werden[32, 33]. Die entstandenen Metallröhrchen in den Poren können wieder mit einer Mischung aus Polymer und anorganischer Verbindung benetzt werden. Auf diese Weise lassen sich mehrwandige Röhrchen aus verschiedenen Metallen herstellen. Durch die Verwendung von Polymeren als Trägermaterial konnten auch Nanoröhrchen aus anorganischen ferroelektrischen Oxiden und ferroelektrischen Copolymeren hergestellt werden[34, 35].

Durch Verwendung von oligomeren Trägermaterialien werden nach deren katalytischer Entfernung, Röhrchen mit wellenförmigen statt glatten Innenwänden erhalten[36]. Benetzt man die Poren mit einem Blockcopolymer, welches eine Mikrophasenseparation durchläuft, entstehen gefüllte Stäbchen mit einer lamellaren Struktur in der die Lamellen zylinderförmig aufgebaut sind.

2.2. Template

2.2.1 Herstellung

Poröse Aluminiumoxidtemplate sind von Whatman® käuflich zu erwerben, doch ihre Poren weisen keine einheitlichen Durchmesser auf, weder entlang der Porenachse noch untereinander. Die Poren sind auch nicht gleichmäßig angeordnet, weichen im Querschnitt oft von der idealen zylinderförmigen Geometrie ab und sind untereinander ver-

netzt. Zur Grundlagenforschung eignen sie sich nicht. Hierzu werden Template mit Poren benötigt, die sowohl untereinander als auch über ihre ganze Länge einen einheitlichen Durchmesser mit zylindrischer Geometrie und über das ganze Templat die gleiche Porentiefe aufweisen und nicht verzweigt sind. Da die verwendeten Polymere die Poreninnenwände exakt abbilden, sollten diese möglichst glatt und einheitlich sein.

Poröses Aluminiumoxid wird durch einen elektrochemischen Ätzprozess aus Aluminium hergestellt. Das Phänomen der Selbstorganisation beim elektrochemischen Ätzen von Aluminium wurde 1995 von Masuda und Fukuda[37] entdeckt. Ihnen gelang es unter bestimmten Bedingungen geordnete Aluminiumoxidporenstrukturen mit perfekt geordneten Domänen im Mikrometerbereich zu erzeugen. Die durchgehend geraden Poren mit monodispersem Durchmesser waren in einem hexagonalen Gitter angeordnet. Die Größe der geordneten Domänen und die Monodispersität der Durchmesser wuchsen linear mit der Ätzzeit. Durch Vorstrukturierung der Aluminiumoberfläche mittels Elektronenstrahllithographie[38] oder Imprint-Lithographie[39] konnte eine langreichweitige hexagonale Anordnung der Poren erreicht werden. Die Vorstrukturierung durch Imprint-Lithographie konnte von Wehrspohn[40] durch eine geeignete Kombination von lithographisch erzeugtem Gitter und Ätzbedingungen erweitert werden. Zur Erzeugung einer neuen Pore sind mindestens 3 Ausgangspunkte, also schon bestehende Poren, notwendig, zwischen denen dann eine neue Pore gebildet wird. Somit ist eine Verkleinerung unterhalb der lithographisch zugänglichen Strukturen möglich. Über diese Herstellungsmethode sind hochgeordnete Template mit hexagonal angeordneten Porenöffnungen und über die ganze Länge einheitlichen Poren zugänglich (Abb. 2.2). Die Dispersität der Porendurchmesser liegen bei bis zu 2%[41, 40].

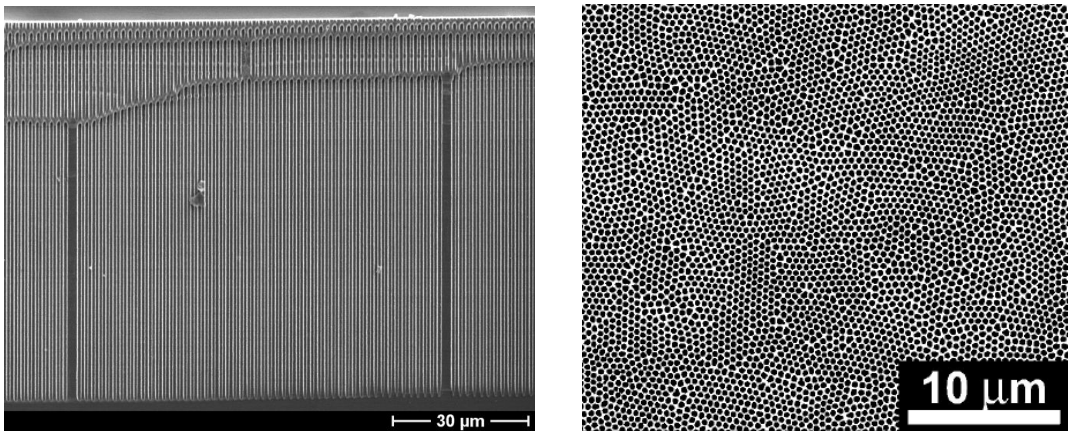


Abb. 2.2: SEM-Aufnahmen geordneter Poröser Template: Templatquerschnitt (links) und Templataufsicht (rechts) (Aufnahmen von Martin Steinhart)

Zusammen mit den durch photolithographische Vorstrukturierung und elektrochemischem Ätzen herstellbaren makroporösen Silizium[42] ist eine große Bandbreite der Porendurchmesser von 20 nm bis 4 µm zugänglich.

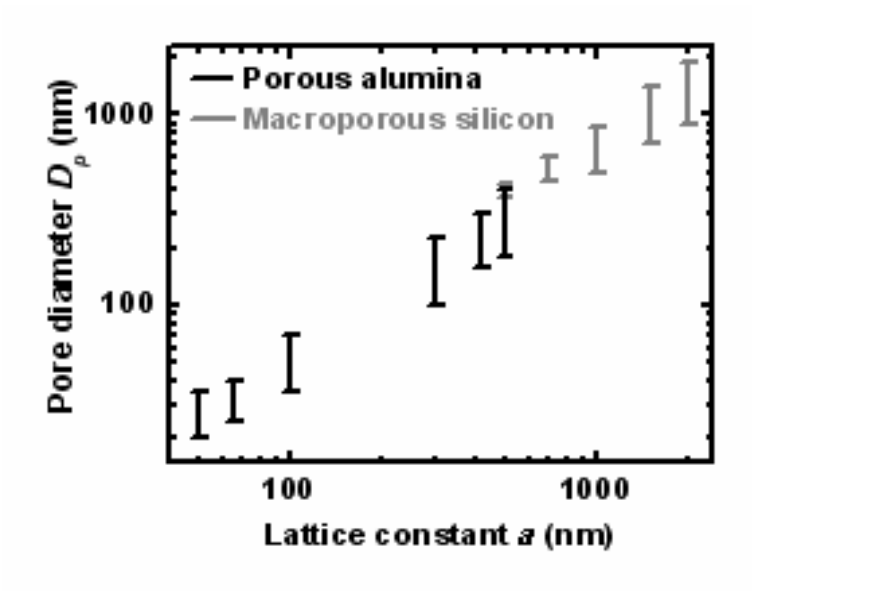


Abb. 2.3: Auftragung der realisierbaren Templatstrukturen (Abbildung von Ralf Wehrspohn)

Der elektrochemische Ätzprozess durchläuft 4 Stadien (Abb. 2.4)[43].

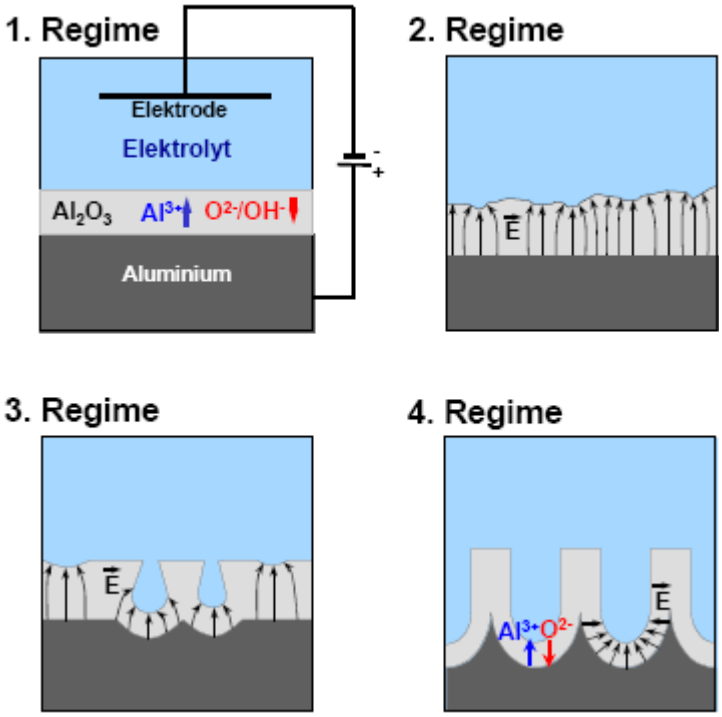


Abb. 2.4: Schematische Darstellung der Stadien des Porenwachstums[44]: (1) Wachstum des Barrierenoxides; (2) Entstehung von Inhomogenitäten; (3) Beginn des Porenwachstums; (4) stabiles Porenwachstum.[aus 43]

Zuerst bildet sich ein homogenes, planares Barriereoxid aus (Regime 1). Dann kommt es durch Unregelmäßigkeiten in der Al_2O_3-Oberfläche zu einer Fokussierung der Feldlinien, welche zu einer felderhöhten Oxidauflösung führt[45] (Regime 2). Die in der Barriereschicht entstandenen Vertiefungen dienen als Keime zum Porenwachstum, welches zufällig verteilt auf der Al_2O_3-Oberfläche beginnt. In den Poren wird durch die Fokussierung der Feldlinien die Ionendrift verstärkt. Die an der Oxid/Elektrolyt-Grenzfläche durch die Aufspaltung von Wassermolekülen entstandenen O^{2-}und OH^-Anionen wandern durch das Oxid zum Metall und reagieren dort mit einem Teil der an der Oxid/Metall-Grenzfläche erzeugten Al^{3+}-Kationen. Die restlichen Al^{3+}-Ionen wandern durch die Oxidschicht zum Elektrolyten. Innerhalb der Oxidschicht findet keine chemische Reaktion statt[46]. In Regime 4 hat sich ein stabiler mittlerer Porenabstand eingestellt. Auch zwischen Oxidbildung und feldunterstützter Al_2O_3-Auflösung an den Porenböden hat sich eine Art Gleichgewicht eingestellt. Limitiert durch die chemische Auflösungsgeschwindigkeit findet makroskopisch ein gleichmäßiges Wachstum der Porenfront statt.

2.2.2 Benetzung

Im Folgenden soll der Benetzungsprozess schematisch vorgestellt werden. (Abb. 2.5) Auf den Benetzungsprozess, die Begrifflichkeiten und die existierenden Modelle wird detailliert in Kapitel 4 eingegangen.

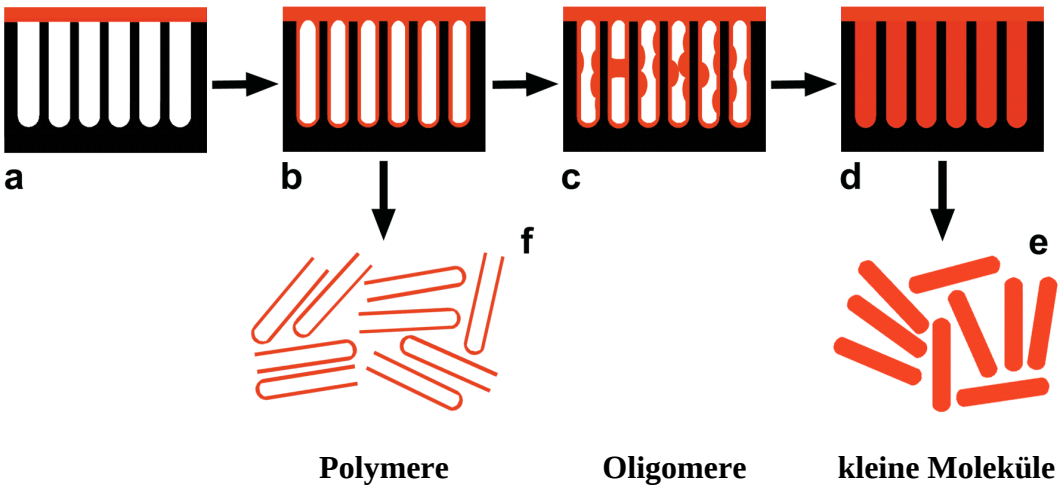


Abb. 2.5: Schematische Darstellung des Wettingprozesses von porösen Templaten

Bringt man eine polymerhaltige Flüssigkeit in Kontakt mit dem Aluminiumoxidtemplat, so bildet sich ein so genannter Vorläufer-Film aus, der die Porenwände benetzt. Die Modellvorstellung geht davon aus, dass hierbei flach ausgestreckte Ketten die Porenwand entlang wandern. Durch Materialtransport aus dem überständigen Polymerfilm in die Poren relaxieren die ausgestreckten Ketten zu Polymerknäueln, welche die Wände der Nanoröhrchen bilden (Abb. 2.5 a → b). Zur Ausbildung von Undulationen (Abb. 2.5 c) kommt es nur bei der Benetzung mit Lösungen oder Schmelzen von Oligomeren oder kleineren Molekülen. Bei letzteren kommt es anschließend zur Meniskusbildung, gefolgt von der kompletten Befüllung der Poren (Abb. 2.5 d + e). Der Grund für die unterschiedlichen Befüllungsstadien sind die Größenausmaße einer Polymerkette im Vergleich zu einem organischen Molekül. Der Materialtransport und damit das Wachsen der Wandstärke kann bei Polymeren durch das Vorliegen einer gestreckten Kette und deren Relaxtion zum Polymerknäuel erfolgen. Liegen Knäuel vor, müsste die nächste Schicht in einem so großen Abstand zum Substrat gebildet werden, dass die Wechselwirkungen, die den Benetzungsprozess verursachen, nicht mehr bzw. nur noch deutlich abgeschwächt vorliegen. Sie überwiegen dann nicht mehr die im überständigen Tropfen vorherrschenden Kohäsionskräfte.

Bei kleineren Molekülen wandern dagegen von vornherein gleich mehrere Schichten. Der Abstand zur Wand ändert sich von Schicht zu Schicht nur geringfügig. Der Übergang von dominierenden Adhäsions- zu dominierenden Kohäsionskräften verläuft fast fließend. Kleine Moleküle sind sehr beweglich, es kommt leicht zum Auftreten von Undulationen, diese führen zur Meniskusbildung und schließlich zur kompletten Befüllung. Massive Stäbchen werden erhalten.

Oligomere liegen mit ihrer Kettenlänge zwischen Polymeren und Monomeren. Sie bilden Undulationen aus, teilweise kommt es auch zur Meniskubildung, es findet aber keine komplette Füllung der Poren statt.

2.3. Grundlagen der Benetzung

Im Folgenden sollen die dem Benetzungsprozess zugrunde liegenden Parameter erläutert werden. Wichtig zum Abschätzen der Benetzbarkeit eines Substrats mit einer Flüssigkeit ist z.B. die Kenntnis der jeweiligen Oberflächenenergie.

2.3.1 Oberflächenenergie/-spannung

In makroskopischen Objekten befindet sich der Großteil der Atome im Innern, nur ca. 0,1 % bilden die Oberfläche. Zusammengehalten werden die Atome durch Kohäsionskräfte, welche gleichmäßig auf die inneren Atome wirken, nicht aber auf die Oberflächenatome (Abb. 2.6).

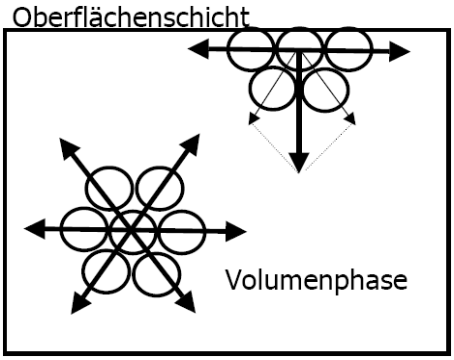


Abb. 2.6: Bindungskräfte im Inneren und an der Oberfläche eines Substrats[47]

Die fehlenden Bindungen der Oberflächenatome zur Außenseite hin verursachen einen höheren Energiegehalt dieser Atome im Vergleich zu denen im Volumen[48]. Durch Aufsummierung der Energiedifferenz wird die Oberflächenenergie erhalten. Diese verursacht zur Absenkung der Energie der Oberflächenatome eine Kompression in den oberflächennahen Bereichen. Wird diese berücksichtigt, spricht man von Oberflächenspannung. Hierbei handelt es sich um eine membranartige Spannung, die entlang der Oberfläche wirkt; also weder nach außen noch nach innen, da ein Gleichgewicht zwischen anziehenden und abstoßenden Kräften besteht. Die Oberflächenspannung gibt die Größe der reversiblen Arbeit an, die benötigt wird, um aus im Volumen befindlichen Atomen eine Oberfläche zu erzeugen.

Der Betrag der Oberflächenspannung wird durch die vorliegenden Kohäsionskräfte bestimmt. Liegen neben den Van-der-Waals-Kräften noch andere stärkere Kräfte vor, z.B. Wasserstoffbrückenbindungen oder ionische Bindungen, dann besitzt die Substanz auch eine erhöhte Oberflächenspannung. Eine solche Flüssigkeit benetzt einen Festkörper nur schlecht. Gut benetzen dagegen Flüssigkeiten mit niedriger Oberflächenspannung, da in diesen die Energiedifferenz zwischen äußeren und inneren Atomen nicht sehr groß ist. Zur Ausdehnung ihrer Oberfläche wird im Vergleich zu einer Flüssigkeit mit hoher Oberflächenenergie nur wenig Energie benötigt. Auf einem Festkörper mit hoher Oberflächenenergie wird die zur Oberflächenvergrößerung der Flüssigkeit benötigte Energie dadurch kompensiert, dass die freie Oberfläche des Festkörpers energetisch ungünstiger ist als eine entsprechend große Oberfläche der Flüssigkeit. Durch die Benetzung des Substrats mit der Flüssigkeit wird die Oberflächenenergie des Substrats abgesenkt. Dieser Energiegewinn ist die Triebkraft der Benetzung.

Das Grundprinzip einer erfolgreichen Benetzung ist also, dass Flüssigkeiten mit niedriger Oberflächenenergie – wozu Polymerschmelzen und -lösungen zählen – bereitwillig auf Oberflächen mit hoher Oberflächenenergie spreiten. Eine hohe Oberflächenenergie besitzen viele anorganische Materialien wie z.B. Metalloxide. Somit sind poröse Aluminiumoxidtemplate und makroporöses Silizium – Silizium bildet bereits an der Luft eine die Oberfläche bedeckende Oxidschicht aus – besonders als zu benetzende Substrate geeignet.

2.3.2 Partielle und vollständige Benetzung

Das Verhalten eines auf einem Substrat abgesetzten Tropfens ist abhängig von den vorliegenden Oberflächenspannungen. Es stellt sich an der Grenzfläche Substrat/Flüssigkeit/Luft ein für die Materialien charakteristischer Winkel, genannt Kontakt- oder Benetzungswinkel, ein.

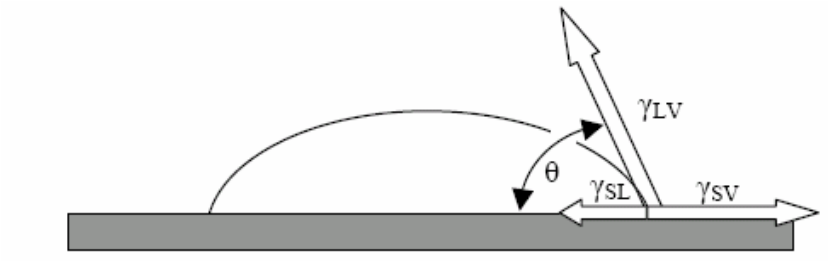


Abb. 2.7: Grenzflächenspannung und Kontaktwinkel eines Flüssigkeitstropfens auf einem Subtrat[49]

Der Kontaktwinkel lässt sich experimentell bestimmen und in Abhängigkeit von der Größe des gemessenen Winkels lassen sich verschiedene Benetzungszustände unterscheiden[50].

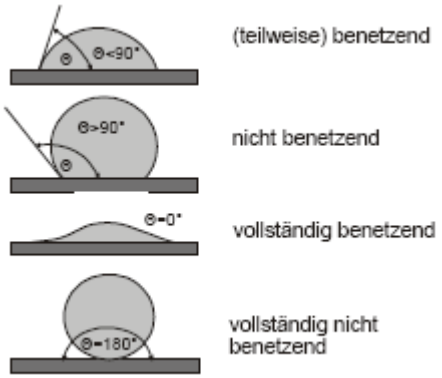


Abb. 2.8: Kontaktwinkel und Benetzungsstadium[50]

Beträgt der Kontakt Winkel 90° oder mehr liegen abstoßende Kräfte vor. Der Extremfall der vollständigen Nicht-Benetzung weist einen Winkel von 180° auf. Für die Bildung einer Kontaktfläche zwischen Substrat und Flüssigkeit wird unter nicht benetzenden Bedingungen zusätzliche Energie benötigt. In diesem Fall ist die Oberflächenspannung des Festkörpers kleiner oder gleich der der Flüssigkeit. Bei einem Kontaktwinkel zwischen 0° und 90° spricht man von einer partiellen Benetzung. Je kleiner θ, desto stärker verläuft der Tropfen und desto dünner ist der gebildete Film. Dies tritt ein, wenn die Oberflächenspannung der Flüssigkeit etwas kleiner als die des Substrates ist. In diesem Fall ergibt sich ein Kontaktwinkel von 0°. Das Substrat wird vollständig von der Flüssigkeit benetzt. Ist nun die zu benetzende Fläche in Vergleich zur Verfügung stehenden Flüssigkeit unendlich groß, ergeben sich zwei verschiedene Grenzfälle. Dominieren die Kohäsionskräfte, bildet sich ein geschlossener Film, der eine endliche Fläche benetzt [51, 52, 53]. Überwiegen dagegen die Diffusionskräfte, liegt die Flüssigkeit als Oberflächengas vor[53, 54].

Über die YOUNG-Gleichung lässt sich der Kontaktwinkel ins Verhältnis zu den vorliegenden Oberflächenspannungen setzen:

$$\gamma_{s,v} = \gamma_{s,l} + \gamma_{l,v} \cos\theta \tag{2.1}$$

mit $\gamma_{s,v}$: Oberflächenspannung des Substrats
$\gamma_{s,l}$: Grenzflächenspannung zwischen Substrat und Flüssigkeit
$\gamma_{l,v}$: Oberflächenspannung der Flüssigkeit

Die Vollständigkeit der Benetzung lässt sich quantitativ durch den Spreitungsparameter S beschreiben.

$$S = \gamma_{s,v} - (\gamma_{s,l} + \gamma_{l,v}) \tag{2.2}$$

Er kann als Differenz von Adhäsions- und Kohäsionskräften beschrieben werden[55, 56]. Als Adhäsionskräfte werden dabei die zwischen der Flüssigkeit und dem Substrat wirkenden Kräfte beschrieben. Die Adhäsionsarbeit beträgt $\gamma_{s,v} + \gamma_{s,l} - \gamma_{l,v}$ und die Kohäsionsarbeit $2\ \gamma_{s,l}$. Es findet eine vollständige Benetzung des Substrates statt, wenn die Adhäsionskräfte zwischen Flüssigkeit und Substratoberfläche die Kohäsionskräfte in der Flüssigkeit überwiegen. Dies ist der Fall, wenn S größer oder gleich Null ist. Ist S kleiner als Null findet nur eine partielle Benetzung statt.

2.3.3 Spreitdruck

Der Spreitdruck ist die Differenz zwischen der Oberflächenenergie eines Festkörpers im Vakuum und der eines Festkörpers in einer gesättigten Atmosphäre. Die Differenz wird durch Moleküle verursacht, die sich aus der Gasphase auf dem Festkörper abscheiden. Solange keine oder nur geringe Adsorption auf dem Festkörper stattfindet, kann der Spreitdruck vernachlässigt werden. Dies ist z.B. bei polymeren Substraten der Fall. Bei hochenergetischen Metalloberflächen kann jedoch eine zu beachtende Veränderung der Benetzbarkeit stattfinden. Hier können Fremdstoffe, vor allem organische Substanzen,

den Kontaktwinkel merklich beeinflussen. Im Falle von Polymerschmelzen als benetzende Flüssigkeit sollte dies vernachlässigbar sein, eventuell aber nicht beim Benetzen mit Polymerlösungen.

2.3.4 Disjoining Pressure

In Systemen in denen die Filmdicke im Größenordnungsbereich der langreichweitigen Wechselwirkungen zwischen den Molekülen liegt, müssen diese mit berücksichtigt werden. Hierzu wurde der Parameter Π eingeführt[57], der auch als disjoining pressure bezeichnet wird:

$$\Pi = -\frac{dP}{de} \tag{2.3}$$

mit P(e) als Korrekturterm und e als Filmdicke.

P(e) ist eine fallende Funktion, wenn die Ausbildung eines dicken Films begünstigt ist. In diesem Fall ist Π(e) positiv. Der disjoining pressure gibt dann den Druck an, der angewendet werden muss, um eine Änderung der Filmdicke zu verhindern[58].

Beträgt die Dicke mehr als 100 nm kann dem Film die Energie $\gamma_{s,l} + \gamma_{l,v}$ zugeschrieben werden. Im anderen Extremfall dagegen geht die Schichtdicke gegen 0 und die Energie entspricht der der freien Substratoberfläche $\gamma_{s,v}$. Um den Bereich zwischen den beiden Extremfällen beschreiben zu können wurde der Korrekturterm P(e) eingeführt:

$$\frac{E}{m^2} = \gamma_{s,l} + \gamma_{l,v} + P(e) \tag{2.4}$$

Geht die Schichtdicke gegen unendlich muss P(e) gleich 0 werden. Geht die Schichtdicke dagegen gegen 0 gilt:

$$P(e) = S = \gamma_{s,v} - \gamma_{s,l} - \gamma_{l,v} \tag{2.5}$$

Aufgrund der Beiträge der langreichweitigen intermolekularen Wechselwirkungen zu P(e) variiert dieser nicht nur im Bereich von Molekularabständen. In Polymerlösungen kann die Skala über die P(e) variiert der Größe eines Polymerknäuels entsprechen. Van-der-Waals Kräfte variieren mit $1/r^6$, P(e) dagegen deutlich langsamer mit $1/e^2$.

2.3.5 Precursor-Film

Die Benetzung mit sehr viskosen Flüssigkeiten wie z.B. Polymerschmelzen läuft so langsam ab, dass in einem experimentell beobachtbaren Zeitraum der Gleichgewichtszustand nicht erreicht wird. Die Langsamkeit dieses Prozesses ermöglicht ihn genauer zu studieren. Dabei wurde das Auftreten eines bereits theoretisch von de Gennes[51] und Joanny[52] vorhergesagten Precursor-Films von Ausserre[59] im Experiment beobachtet. Dieser Film bildet sich gleichmäßig rund um den spreitenden Tropfen aus. Er bedeckt eine Fläche, die die laterale Ausdehnung des Tropfens um ein vielfaches überschreiten kann und besitzt eine Dicke von wenigen Ångström bis hin zu 100 Nanometern. Im Verlauf des Benetzungsprozesses findet durch Van-der-Waals-Kräfte Materialtransport aus dem Tropfen in den Film statt.

Im Spezialfall von Polymeren, deren Molekulargewicht über dem Schwellenwert für das Auftreten von Verschlaufungen liegt, konnte die Dicke des Precursor-Films direkt am Tropfen und in weitem Abstand von diesem bestimmt werden (Abb. 2.9). In der Nähe des Tropfens fand man eine Dicke, die der Größenordnung des Gyrationsradius der Polymerketten entspricht[60]. In größerer Entfernung zum Tropfen entsprach die Dicke der Größenordnung einer flach ausgestreckten Kette[53, 54, 60]. Diese Abnahme der Filmdicke kann sowohl kontinuierlich[54] als auch stufenweise[61] erfolgen. Im letzten Fall entspricht die Höhe der Stufen der Größenordnung der Dicke einer Molekülschicht.

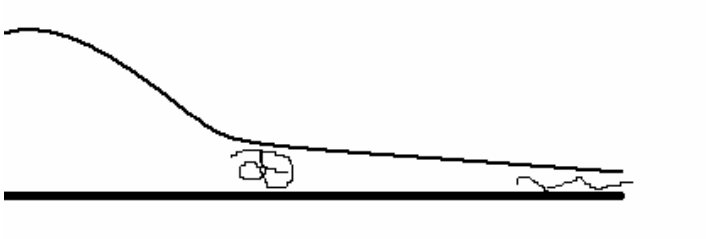


Abb. 2.9: Kettenkonformation im Precursor-Film eines spreitenden Tropfens

R. Superfine et al beobachteten mittels AFM einen spreitenden Tropfen[62] aus Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 250.000-1.000.000 g/mol. Auf einer oxidierten Siliziumoberfläche bildete sich um den Tropfen herum ein 7 Å dicker Precursor-Film aus. Dies entspricht der Dicke einer flach ausgestreckten Polymerkette.

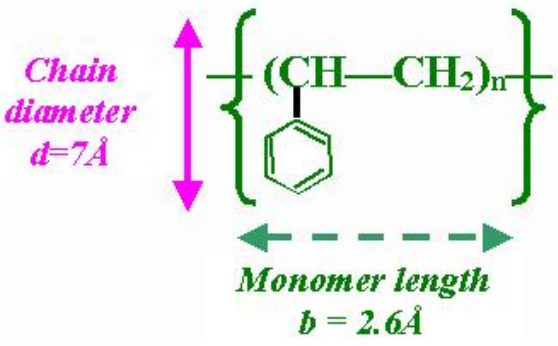


Abb. 2.10: Dimensionen einer Monomereinheit von Polystyrol[62]

Mit der Zeit fand Materialtransport aus dem Tropfen in den Film statt. Dessen Dicke erhöhte sich direkt am Tropfen um einige Monoschichten[62]. Gegen Ende des Spreitungsprozesses lag ein flacher Film, der eine begrenzte Fläche des Substrates bedeckte, vor. Seine Dicke entsprach der einer Monolage.

In den beschriebenen Modellen wird meist von einem begrenzten Flüssigkeitsvolumen auf einer quasi-unendlichen Oberfläche ausgegangen. Im Fall der in dieser Arbeit verwendeten Substrate handelt es sich dagegen um Template mit Sackporen. Einer begrenzten Oberfläche steht also ein unbegrenztes Flüssigkeitsvolumen gegenüber.

2.3.6 Kettenkonformation in dünnen Filmen

Die Größe R_g gibt die Ausdehnung eines Moleküls im Raum an. Lineare, flexible Moleküle wie Polystyrol besitzen im Bulkmaterial kugelförmige Umrisse. In ultradünnen Filmen ist die Ausdehnung des Materials in einer Dimension so stark verkleinert, dass die Dicke unterhalb des Gyrationsradius liegt. Sind die Gyrationsradien parallel und senkrecht zum Film unabhängig voneinander, so wird der Gyrationsradius senkrecht zum Film gestaucht, während er parallel dazu konstant bleibt[63]. Das Gesamtvolumen des Knäuels nimmt ab. Bleibt das Gesamtvolumen dagegen konstant und die Gyrationsradien sind nicht unabhängig von einander, dann wächst der Gyrationsradius parallel zum Film, wenn er senkrecht dazu verkleinert wird.

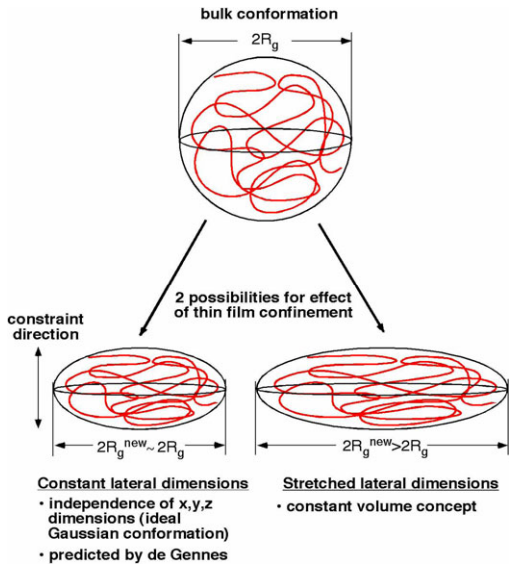


Abb. 2.11: Schematische Darstellung der möglichen Gyrationsradien in ultra-dünnen Filmen[64]

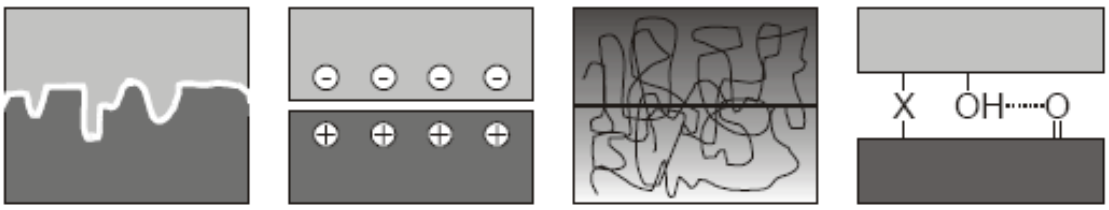
Zur Ermittlung des tatsächlichen Gyrationsradius parallel zum Film wurden Kleinwinkelneutronenbeugungsmessungen gemacht. Shuto et al.[63] konnten durch Untersuchungen an wassergecasteten Filmen mit einer Dicke unterhalb von 2 R_g eine Vergrößerung des Gyrationsradius parallel zum Film feststellen. Doch im Gegensatz zur Theorie trat zusätzlich auch eine Verkleinerung des Volumens auf. Die Auswertung von Röntgenbeugungsmessungen ergab im Vergleich zum Bulk eine geringere Verschlaufung der Ketten und eine weniger dichte Packung. Die Autoren vermuteten als Ursache einen durch das schnelle Verdunsten des Lösungsmittels hervorgerufenen Nichtgleichgewichtszustand.

Einen konstanten Gyrationsradius konnten dagegen Jones et al.[65] und Brulet et al.[66] bei der Untersuchung von spingecasteten Filmen feststellen. Bis zu einer Filmdicke von $R_g/2$ konnte parallel zum Film ein dem Bulkmaterial entsprechender Gyrationsradius bestimmt werden.

Abhängig vom Herstellungsprozess konnten entweder ein konstanter Gyrationsradius oder Vergrößerung festgestellt werden. Diese Untersuchungen fanden allerdings nur an ebenen Substraten statt. Die in dieser Arbeit benetzen Template weisen dagegen hochgekrümmte Oberflächen auf. Im Vergleich mit der Kettenkonformation des Polymers im Bulk kommt dabei neben dem durch das Ausbilden eines ultradünnen Films verursachten Confinement-Effekts auch noch der Einfluss einer extrem hohen Krümmung hinzu.

2.4 Elektrostatische Adhäsionstheorie

Das im vorherigen Abschnitt beschriebene Modell der Benetzung ist eine thermodynamische Adhäsionstheorie. Weitere Adhäsionstheorien sind das mechanische Adhäsionsmodell, die Polarisationstheorie, die Diffusionstheorie und die elektrostatische Theorie[48] (Abb. 2.12). Die letzen drei Theorien sind molekularphysikalische Interpretationen der Grenzflächenvorgänge.



(a) **(b)** **(c)** **(d)**

Abb. 2.12: schematische Darstellung der Adhäsionsmechanismen: (a) mechanisch; (b) elektrostatisch; (c) Diffusionstheorie; (d) Adsorptionstheorie[67]

Diese verschiedenen Modelle widersprechen sich nicht, sondern beschreiben die Adhäsion vielmehr über unterschiedliche Zusammenhänge und beziehen sich dabei nur auf Teilbereiche dieses sehr komplexen und noch nicht völlig geklärten Phänomens. Für die Erklärung des in dieser Arbeit behandelten Systems ist das Modell der Benetzung das wichtigste. Es ist außerdem das bisher am weitesten entwickelte Modell zur Adhäsion. Umfangreiche Untersuchungen wurden unter anderem von Zisman[68, 69], Fowkes[70], Wu[71, 72, 73] und Good[74] durchgeführt.

In dieser Arbeit werden poröse Aluminiumoxidtemplate mit Polystyrollösungen benetzt. Polystyrol überträgt bestimmten Aluminiumoxidstrukturen in einer Lewis-Säure-Base Reaktion Elektronen[75, 76]. Mit solchen durch elektrischen Ladungstransport in der Grenzschicht verursachten Adhäsionskräften beschäftigt sich die elektrostatische Theorie. Ansatzpunkt dieser Theorie ist eine vor dem Kontakt vorliegende thermodynamische Potentialdifferenz zwischen Substrat und Polymer. Nach dem Kontakt findet eine Ladungsträgerdiffusion statt, die die Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht in der Grenzfläche bewirkt. Diese ist umso größer, je unähnlicher sich die beiden Materialien sind, wie z.B. bei Polymer und Metalloberfläche. Die entstehenden unterschiedlichen Ladungen verursachen dann die Anziehungskräfte zwischen den Schichten. Findet die Trennung der beiden Schichten schneller statt als die Rekombination der Ladungen, bleibt auf den Oberflächen eine Ladung zurück[48].

2.5 Plateau-Rayleigh Instabilität

Die Oberflächenspannung verursacht im Inneren von Objekten mit hochgekrümmten Oberflächen einen Überdruck. So vereinen sich kleine Flüssigkeitstropfen oder Blasen bevorzugt zu großen Tropfen bzw. Blasen und flüssige Zylinder zerfallen zu Tropfen. So bilden sich z.B. bei einem Flüssigkeitsfilm auf einer Faser Undulationen aus[77, 57], welche als Rayleigh-Instabilitäten bezeichnet werden (Abb. 2.13). Die Amplituden dieser Undulationen wachsen bis eine Tropfenkette entsteht. Der Radius des Tropfens ist deutlich größer als der der Faser und der Überdruck im Tropfen ist sehr gering.

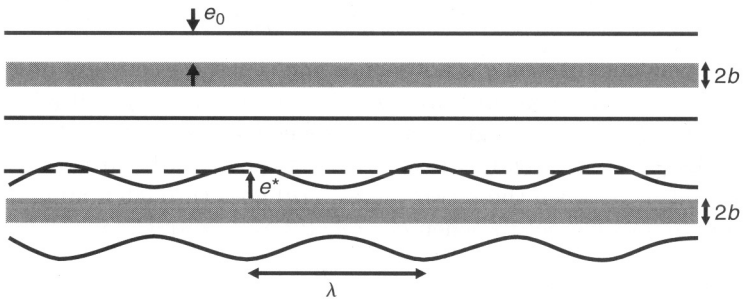


Abb. 2.13: spontane Destabilisierung eines flüssigen Films auf einer Faser[57]

Die Fläche der gewellten Oberfläche ist kleiner als die glatte Oberfläche, wenn die Wellenlänge größer als der Umfang des ursprünglichen Zylinders ist. In diesem Fall ist die Struktur durch die Minimierung der Oberfläche und die Verringerung des Überdrucks begünstigt.

Handelt es sich nicht um einen eine Faser umschließenden Flüssigkeitsfilm, sondern um einen die Innenwände einer Kapillare benetzenden, bildet sich das wellenförmige Profil in den Poreninnenraum hin aus (Abb. 2.14)[78]. Die Amplituden wachsen bis es zur Meniskusbildung kommt und eine regelmäßige Lochstruktur entsteht.

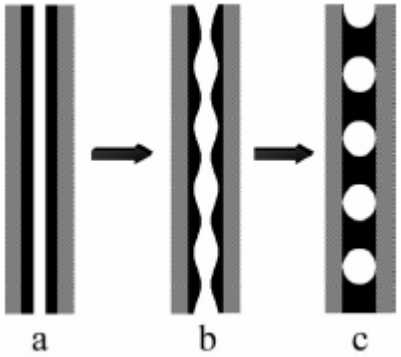


Abb. 2.14: Übergang von Röhrchenstruktur (a) über Undulationen (b) zu Lochstrukturen (c)[78]

Ist die Ausbildungsgeschwindigkeit der Rayleigh-Instabilitäten sehr langsam, kann stattdessen eine durch Nukleation verursachte Entnetzung stattfinden[79]. Hierbei wandert ein ring- oder säulenförmiger Rand die schon benetzte Pore entlang. Dieser Rand wächst und hinterlässt einen Film mit so geringer Dicke, dass er durch Van-der-Waals Kräfte stabilisiert werden kann (Abb. 2.15).

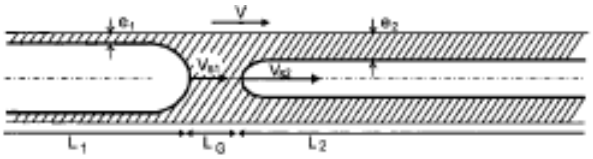


Abb. 2.15: Entnetzung in einer benetzbaren Kapillare: ein Flüssigkeitsfilm bleibt auf den Porenwänden zurück[79]

2.6 Polymere in Lösung

2.6.1 Lösungsmittelqualität

Eine Polymerkette in Lösung kann abhängig von den Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Segmenten verschiedene Konformationen annehmen. Liegen nur schwache Kräfte vor, so nimmt die Kette die Form eines „ungestörten", zufälligen Knäuels an. Der mittlere Radius des Knäuels R_g beträgt[80, 81]:

$$R_{g,ideal} = \frac{l \cdot \sqrt{n}}{\sqrt{6}} \tag{2.6}$$

Wobei l die Länge einer Monomereinheit und n die Anzahl der Monomereinheiten pro Kette ist.

$$n = \frac{M_w}{M_0} \tag{2.7}$$

M_w = Molekulargewicht der Polymerkette
M_0 = Molekulargewicht einer Monomereinheit

Die Gleichung (2.6) gilt nur solange wie das verwendete Lösungsmittel „ideal" ist, d.h. solange es weder attraktive noch repulsive Wechselwirkungen zwischen den Kettensegmenten gibt. Da dies in realen Lösungsmitteln meist nicht der Fall ist, wurde zur Berücksichtigung der Wechselwirkungen der intramolekulare Expansionsfaktor α eingeführt[81].

$$R_{g\ real} = \alpha\ R_{g\ ideal} \tag{2.8}$$

Unter idealen Bedingungen ist α gleich eins. Lösungsmittel in denen dies der Fall ist, werden θ-Lösungsmittel genannt. Die meisten Polymerlösungen können durch Temperaturerhöhung oder -erniedrigung in den θ-Zustand gebracht werden. Da die wechselwirkenden Kräfte dabei jedoch nicht verschwinden, sondern sich gegenseitig aufheben, spricht man bei solchen Systemen auch von pseudo-θ-Bedingungen.

Überwiegen in einer Lösung die abstoßenden Kräfte zwischen den Segmenten, spricht man von einem guten Lösungsmittel. Die Polymerknäuel weiten sich auf Grund der Interaktion mit dem Lösungsmittel auf und dehnen sich aus. α ist in diesem Fall größer als eins.

$$R_{g\ real} = l\ n^{3/5} \tag{2.9}$$

In guten Lösungsmitteln sind Polymere komplett löslich. In schlechten dagegen nur in sehr begrenztem Ausmaß. Die Anziehungskräfte zwischen den Segmenten der Polymerkette sind sehr stark und die Kette zieht sich zusammen. α ist hier kleiner als eins.

Durch Temperaturveränderung kann man von schlechten über θ zu guten Lösungsbedingungen gelangen. Die Übergänge sind hierbei fließend.

2.6.2 Kettenentanglement

In verdünnten Lösungen liegen die Polymerkette als einzelne Knäuel vor. Ab einer bestimmten Konzentration sind die Knäuel so dicht nebeneinander, dass es zu Verschlaufungen zwischen verschiedenen Ketten kommt. Diese Konzentration wird als Entanglementgrenze bezeichnet. Zu deren Berechnung wird der mittlere Kettenendzuendabstand R_e benötigt.

$$\left|R^e\right| = \sqrt{C} \cdot \sqrt{n} \cdot l \tag{2.10}$$

Dieser steht mit dem im vorherigen Abschnitt beschriebenen Gyrationsradius R_g wie folgt in Beziehung:

$$R_g = \frac{R_e}{\sqrt{6}} \tag{2.11}$$

Zusätzlich wurde hier allerdings noch das charakteristische Verhältnis C einbezogen. Dieses berücksichtigt den bei realen Ketten auftretenden festen Bindungswinkel θ und den Bindungsrotationswinkel ϕ.

Für sehr lange Polymerketten gilt somit[81]:

$$\left\langle R^2 \right\rangle_0 = n \cdot l^2 \cdot \frac{(1+\cos\theta)}{(1-\cos\theta)} \cdot \frac{\left(1+\overline{\cos\phi}\right)}{\left(1-\overline{\cos\phi}\right)} \tag{2.12}$$

Für sehr kurze Ketten gilt dagegen[81]:

$$\left\langle R^2 \right\rangle_0 = n \cdot l^2 \cdot \frac{(n+2)\cdot(1+\cos\theta)}{(n+1)\cdot(1-\cos\theta)} - \frac{\cos\theta}{(n+1)\cdot(1-\cos\theta)^2} + \frac{2\cos\theta^2}{(n+1)^2\cdot(1-\cos\theta)^3}$$

$$- \frac{2\cos\theta^3 \cdot \left(1-\cos\theta^n\right)}{n\cdot(n+1)^2\cdot(1-\cos\theta)^4} \cdot \frac{\left(1+\overline{\cos\phi}\right)}{\left(1-\overline{\cos\phi}\right)} \tag{2.13}$$

Die Berechnung der Entanglementgrenze erfolgt nach:

$$\rho_{Kette} = \frac{\frac{n \cdot M_0}{N_A}}{\frac{4\pi}{3}\left|r_e\right|^3} \tag{2.14}$$

2.6.3 Kettenkonformation am Substrat

Schon aus Lösungen mit sehr geringer Polymerkonzentration können die Polymerketten flächendeckend auf einem Substrat adsorbieren[82]. In diesem Fall hat eine einzelne Kette viele Kontaktpunkte mit der Wand. Die Ketten durchdringen sich nicht gegenseitig und so sind nur wenige Ketten an einer Flächeneinheit adsorbiert (Abb. 2.16).

Abb. 2.16: möglich Knäuelkonformationen in einer benetzenden Polymerschicht: (a) flachgedrückte statistische Knäuele; (b) bürstenartige Struktur[31]

Bei hohen Polymerkonzentrationen und einem hohen Anteil adsorbierter Polymerketten bildet sich dagegen eine bürstenartige Anordnung der Polymere auf dem Substrat aus. Die einzelne Kette hat nur sehr wenige Kontaktpunkte mit der Wand. Die Ketten sind senkrecht von der Wand weggestreckt und somit ist die Zahl der Polymerketten pro Flächeneinheit hoch.

Hinweise darauf, dass dieses Modell zumindest in Teilen auch auf extrem gekrümmte Oberflächen, wie die Poreninnenwände der Template, übertragbar sein könnte, ergeben einige Beobachtungen an PMMA-Röhrchen[83]. Bei der Benetzung mit teilkristallinem PMMA konnten mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie bei den aus Schmelze hergestellten Nanoröhrchen Reflexe teilkristalliner Bereiche detektiert werden. Dies war bei den mit Lösungsbenetzung hergestellten Röhrchen nicht der Fall. Sie waren durchgehend amorph. Geht man davon aus, dass in den Röhrchen die Kettenanordnungen ähnlich denen im Modell für planare Substrate sind, lässt sich dieses Phänomen gut erklären. Im Fall der aus der Schmelze – quasi die maximal mögliche Polymerkonzentration – entstandenen bürstenartigen Anordnung der Polymerketten, können sich die von der Porenwand abstehenden freien Kettenenden gut in teilkristalline Bereiche umorientieren. Im Falle der flach gedrückten Polymerknäuel aus verdünnter Lösung ist keine derartige Umorientierung möglich. Die Ketten verharren in ihrer amorphen Struktur.

2.7 Layer-by-Layer Technik

Eine besondere Kategorie der Polymere sind Polyelektrolyte. Hierbei handelt es sich um Homopolymere in denen jede Polymereinheit eine ionisierbare Gruppe (Elektrolyt) trägt. In Lösung dissoziieren Elektrolyten in freie Ionen und erzeugen dadurch ein elektrisch leitfähiges Medium[84]. Von starken Polyelektrolyten spricht man, wenn es sich bei den Elektrolytgruppen um starke Säuren oder Basen, deren Ladung pH-unabhängig existiert, handelt. In schwachen Polyelektrolyten ist die Ionisierung der schwachen Säure- oder Basegruppe stark vom pH-Wert abhängig.

Bei gelösten Polyelektrolyten liegen Polymerketten mit elektrischen Ladungen und Gegenionen, die die Ladungen kompensieren, vor. Sind die auf der Polymerkette befindlichen Ladungen positiv, spricht man von einem Polykation, sind sie negativ von einem Polyanion. In Abb. 2.17 sind Beispiele für Polykationen und Polyanionen zu sehen.

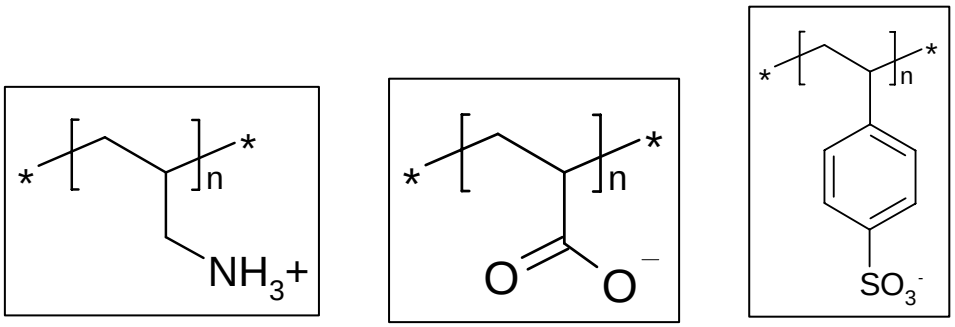


Abb. 2.17: Poly(allylamid hydrochlorid) PAH Poly(acrylsäure) PAA Poly(styrol sulfonat) PSS

Entgegengesetzte Ladungen ziehen sich auf Grund von Coulombkräften an. Mischt man Polykationen und Polyanionen in Lösung miteinander, so bilden diese einen Komplex und fallen aus. Die Haupttriebkraft ist die durch die Freisetzung der Gegenionen in die Lösung gewonnene Entropie. Bringt man nun eine geladene Oberfläche in Kontakt mit einer entgegengesetzt geladenen Polyelektrolytlösung, so lagern sich diese an der Oberfläche an. Bei kompletter Bedeckung des Templats kann sich wiederum ein zweiter Polyelektrolyt mit entgegengesetzter Ladung zum ersten auf der ersten Schicht ablagern. Dies kann viele Male wiederholt werden (Abb. 2.18).

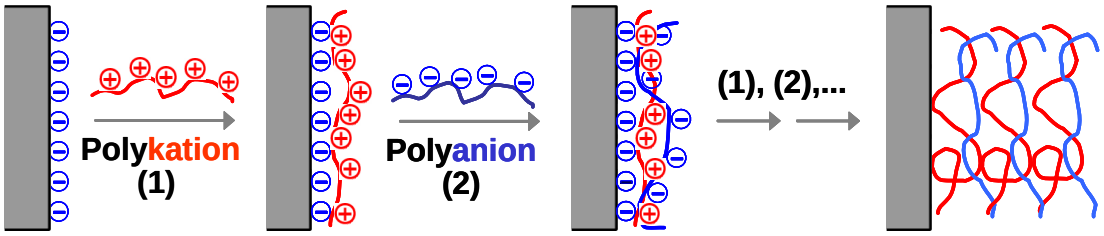


Abb. 2.18: schematische Darstellung der Layer-by-Layer Technik[85]

Das Aufbauen eines mehrschichtigen Films auf diese Weise wurde von Decher et al entwickelt[86] und wird als die Layer-by-Layer Technik bezeichnet. Mittlerweile konnten sogar Filme aus bis zu 200 Schichten aufgebaut werden[87]. Die Dicke einer Schicht ist vom pH-Wert der verwendeten Lösung [88] und deren Salzgehalt abhängig [89].

Viele verschiedene Substrate konnten bisher erfolgreich benetzt werden, wie z.B. Glas, Quarz, Siliziumwafer, Glimmer und Gold. Neben ebenen Flächen konnten auch Kugeln und Poreninnenwände beschichtet werden. Auch Nanoröhrchen konnten auf diese Weise hergestellt werden, jedoch nicht mit komplett stabilen[90] oder flexiblen Außenwänden[91].

3. Probenpräparation

3.1 Schmelzbenetzung

Die Schmelzbenetzung mit Polystyrol (PS) fand abhängig vom Molekulargewicht bei Temperaturen zwischen 150 °C für 75.000 g/mol und 235 °C für 819.000 g/mol statt. Diese lagen oberhalb der jeweiligen Schmelzpunkte. Es wurden Template mit einem Porendurchmesser von 400 nm und einer Porentiefe von 100 µm verwendet, welche vor dem Benetzungsprozess im Vakuum 2-3 Stunden lang bei der jeweiligen Benetzungstemperatur ausgeheizt wurden, um mögliche Verunreinigungen zu entfernen. Anschließend wurde Polystyrol bzw. Polybromstyrol im Argongegenstrom auf die Template aufgetragen und mit Hilfe eines Spatels verteilt und angedrückt, um einen guten Kontakt zwischen Polymer und Templat zu gewährleisten. Da PS mit einem Molekulargewicht (M_w) von 819.000 g/mol bei 235 °C noch sehr viskos ist und eine Temperaturerhöhung aufgrund beginnender Kettenzersetzung nicht möglich war, wurde anfänglich 10 h lang benetzt. Eine Verkürzung auf 1 h ergab die gleichen Resultate. Bei den kleineren Molekulargewichten wurde die Temperatur 30 min lang konstant gehalten. Anschließend wurde definiert abgekühlt. Die Abkühlraten lagen zwischen 0,7 und 1,7 K/min.

3.2 Lösungsbenetzung

Vor dem Benetzungsprozess wurden Template mit einem Porendurchmesser von 400 nm und einer Porentiefe von 100 µm mehrfach mit Dichlormethan gewaschen und bei 200 °C für 2 h im Vakuum ausgeheizt.

3.2.1 PS in Cyclohexan

Polystyrol (M_w = 75.000 g/mol) wurde in Cyclohexan gelöst und dazu über Nacht im Wasserbad gerührt. Je nach gewünschten Lösungsmittelbedingungen wurde die Temperatur auf 28 °C (schlechte Bedingungen), 35 °C (θ-Bedingungen) oder 40 bzw. 42 °C (gute Bedingungen) eingestellt. Anschließend wurde das Templat für 30 min oder 1 h in der temperierten Lösung unter Rühren benetzt. Die eigentliche Benetzung findet innerhalb weniger Sekunden bis Minuten statt. Durch die Wahl einer deutlich längeren Zeitspanne sollte gewährleistet sein, dass sich bei allen verwendeten Lösungen ein Gleichgewichtszustand auch innerhalb der Poren einstellt. Nach Entfernen des Templats aus der Lösung wurde dieses im Ofen bei der jeweiligen Benetzungstemperatur getrocknet.

3.2.2 PS und Schwermetallorganyle in Dichlormethan

Polystyrol und Schwermetallverbindung wurden im Verhältnis 3:1 (Palladium(II)chlorid, Dichlor(1,5-cyclooktadien)platin(II), Palladium(II)acetat) bzw. 4:1 (Rhodium(II)acetatdimer) eingewogen und in Dichlormethan (DCM) bzw. Tetrathydrofuran (THF) (Palladium(II)chlorid) gelöst, einer 5 gewichtsprozentigen Lösung entsprechend. Das Ganze wurde über Nacht mit einem Shaker vermischt. Die Lösungen/Suspensionen wurden
5-mal auf die Template aufgetropft. Zwischen jedem Auftropfschritt wurde das Lösungsmittel verdampft.

3.2.3 Layer-by-Layer Technik

Polyethylenimid (PEI, M_w = 432 g/mol), Polyacrylsäure (PAA, M_w = 2.000 g/mol), Polyallylhyrid (PAH, M_w = 70.000 /mol), mit Fluorescinisothiocyanat gelabeltes Polyallylhyrid (PAH-FITC, M_w = 70.000 /mol), mit Alexa Fluor 488 gelabeltes Polyallylhyrid (PAH-Alexa488, M_w = 70.000 /mol) und mit Rhodamin G6 gelabeltes Polystyrolsulfonat (PSS-RhG6) wurden im Verhältnis 1 mg/ml bzw. 0,2 mg/ml (PSS-RhG6) in

Milliporewasser oder 1 molarer wässriger Natriumchloridlösung gelöst. Mit verdünnter Salzsäure und verdünnter Natronlauge wurden vor der Benetzung die pH-Werte von PAA auf 3,5, von den verschiedenen PAHs auf 7,5 und von PSS-RhG6 auf 7 eingestellt.

3.2.3.1 Layer-by-Layer auf Polystyrolnanoröhrchen

PAH-FITC

Polystyrolnanoröhrchen wurden in 1 molarer Schwefelsäure 30 min lang suspendiert, um eine negative Ladung auf der Polystyroloberfläche zu erzeugen. Anschließend wurden die Röhrchen abzentrifugiert, die Schwefelsäure abgetrennt, destilliertes Wasser hinzugegeben und erneut abzentifugiert. Dies wurde bis zur Neutralität des Waschwassers wiederholt. Die Röhrchen wurden dann 5 min in der PAH-FITC-Lösung geschüttelt, durch Zentrifugieren abgetrennt und dreimal mit Milliporewasser gewaschen.

PSS-Rhodamin G6

Polystyrolröhrchen wurden 10 min lang in der PSS-RhG6-Lösung geschüttelt, abzentrifugiert und 2 mal gewaschen.

3.2.3.2 Layer-by-Layer auf Templaten

Jede 2. Schicht mit Fluorenszenzfarbstoff markiert

Das Templat wurde zuerst 1h in die PEI-Lösung getaucht und in einem Shaker geschüttelt. Danach wurde es zur Reinigung 3 mal 1 min in Milliporewasser geschüttelt. Zum Auftragen der nächsten Schicht wurde das Templat 1 h in der PAA Lösung geschüttelt und anschließend wie vorher beschrieben gereinigt. Als dritte Schicht wurde PAH-FITC nach dem gleichen Verfahren aufgetragen. PAA und PAH-FITC ergeben zusammen eine Doppelschicht. Die letzten beiden beschriebenen Benetzungsschritte wurden so oft wiederholt, bis die gewünschte Anzahl der Doppelschichten erreicht wurde. Nach dem letzten Benetzungsschritt wurde das Templat über Nacht bei Raumtemperatur getrocknet.

Die letzte Schicht mit Fluoreszenzfarbstoff markiert

Das Templat wurde 1 h in der PEI-Lösung geschüttelt, entnommen und dreimal 1 min in Milliporewasser gewaschen. Dies wurde mit der PAA- und der PAH-Lösung wiederholt bis zur letzten Doppelschicht, die statt mit PAH mit PAH-FITC bzw. PAH-Alexa488 benetzt wurde.

3.3 Nachbehandlung

3.3.1 Tempern

Mit PS-Metallorganyl-Mischungen lösungsbenetzte Template wurden bei 200 °C (M_w = 75.000 g/mol) bzw. 235 °C (M_w = 432.000 und 819.000 g/mol) 10 min im Vakuum getempert und anschließend mit 0,7 K/mol abgekühlt.

3.3.2 Wasserstoffbehandlung

Die benetzten und getrockneten mit PS-Palladium(II)acetat benetzten Template wurden für mehrere Tage in eine Wasserstoff-Atmosphäre gebracht, um eine vollständige Reduktion bis zu den Porenböden gewährleisten zu können. Hierbei wurde kontinuierlich Wasserstoffgas über die Template geleitet.

3.4 Oberflächenfilmentfernung

Sowohl bei der Schmelz- als auch bei der Lösungsbenetzung bleibt über den benetzten Templatporen ein Polymerfilm zurück. Im Fall der Lösungsbenetzung durch Eintauchen des Templats in die Lösung ist dieses anschließend von allen Seiten mit einem Polymerfilm umgeben. Der Film wurde mechanisch mit Hilfe eines Skalpells entfernt, da dieser sonst im Auflösungsprozess das Templat vor der Kalilauge schützen würde und um einzelne Röhrchen zu erhalten. Nach dem Abkratzen bleibt in den einzelnen Poren und zum Teil auch auf dem Templat ein einige Nanometer bis wenige Mikrometer dicker Film zurück. Dieser verschließt die Poren der Polymerröhrchen und verbindet die Röhrchen miteinander. Der verbindende Film zerbricht größtenteils während der Aufarbeitung der Röhrchen. Um die Poren zu öffnen, wurden die noch in den Templaten befindlichen Röhrchen gegebenenfalls mit Sauerstoffplasma behandelt.

3.4.1 Plasmaätzen

Der Prozess des Plasmaätzens kann sowohl zum Abtragen als auch zum Auftragen dünner Filmschichten angewendet werden. Hierbei ist das eingesetzte Gas entscheidend. Sauerstoff eignet sich zum Abtragen kohlenstoffhaltiger Schichten. Die Probenkammer mit dem benetzten Templat wird evakuiert und das entsprechende Gas so zugegeben, dass in der Probenkammer ein Druck von 0,25 mbar bei kontinuierlichem Gasfluss herrscht. Durch Anlegen einer Spannung von 100 V wird das Gas ionisiert und reagiert mit dem Kohlenstoff der Probenoberfläche. Die entstandenen Kohlenstoff-Sauerstoffverbindungen werden mit dem Gasdurchfluss abtransportiert und eine weitere Schicht kann abgetragen werden. Verschiedene Proben wurden 5 min bis 2 h lang geätzt um die optimale Ätzzeit zu ermitteln. Nach Ablauf der Ätzzeit wurde die Spannung abgestellt, die Probenkammer belüftet und der Innenraum geerdet. Dann konnte die Probe entnommen werden.

3.5 Templatauflösung

Nach der Entfernung des überständigen Polymerfilms wurde das Templat in 10%iger wässriger Kaliumhydroxidlösung aufgelöst. Im Fall der mit Polyelektrolyten benetzten Template wurde 1 molare wässrige Kaliumhydroxidlösung verwendet. Die Auflösung der Aluminiumoxidschicht dauert ungefähr 1 h. Die Röhrchen wurden abzentrifugiert, die überschüssige KOH wurde abgetrennt und das 2 ml Reaktionsgefäß mit entionisiertem Wasser wieder aufgefüllt. Diese Schritte wurden bis zur Neutralität des Waschwassers wiederholt.

3.6 Einfärbung mit Rutheniumtetroxid

3.6.1 Polystyrolnanoröhrchen

Die Polystyrolnanoröhrchen wurden mittels wässriger Suspension in eine Hälfte eines Gefäßes mit zwei Kammern gebracht. Nach Entfernung des Wassers wurden 3-4 Tropfen einer frisch angesetzten Lösung von Ruthenium(III)chlorid in Natriumhypochlorid in das andere Fach getropft und das Gefäß verschlossen. Das PS wird über die entstehenden RuO_4-Dämpfe angefärbt. Nach 2 bis 4 min wurde das Gefäß wieder geöffnet und die Rutheniumchloridlösung entfernt.

3.6.2 Dünnschnitte

In ein längliches Gefäß wurden 1-2 Tropfen der Rutheniumchloridlösung getropft. Das TEM-Grid mit dem anzufärbenden Dünnschnitt wird in die Nähe des Tropfens gelegt und nach ½ bis 1 min wieder entnommen.

3.7 Einbettung der Röhrchen

Zur Einbettung der Nanoröhrchen wurden diese in wässriger oder methanolischer Suspension in eine Flachbettform getropft. Nach Verdunstung der Flüssigkeit wurde frisch angesetztes Einbettungsmaterial in die Form auf die Röhrchen gegeben. Als Einbettungsharze wurden die vier Komponentenharze Durcupan® ACM, Durcupan® wasserlöslich und Agar 100 sowie Technovit 2200 verwendet. Anschließend wurden die Harze im Ofen bei entsprechender Temperatur 1-3 Tage ausgehärtet. Das Technovit 2200 wurde innerhalb von Sekunden durch UV-Bestrahlung ausgehärtet.

3.8 Ultramikrotomie

Die ausgehärteten Expoxidharzproben wurden in die Halterung eines Ultramikrotoms eingespannt und mit einem frisch gebrochenen Glasmesser pyramidenförmig getrimmt. Hierbei wurde eine Schnittfläche von 0,1 x 0,1 mm herausgearbeitet. Mit dem eingebauten optischen Mikroskop wurde überprüft, ob sich Röhrchen in der Schnittfläche befanden. Mit einem Diamantmesser wurden 50 nm dicke Dünnschnitte gefertigt. Die Dünnschnitte wurden mit Hilfe eines Keschers auf ein TEM-Grid übertragen. Gegebenenfalls wurde vor dem Übertrag auf das TEM-Grid die Probe kurz in heißes Glycerin getaucht, damit die durch den Schneidevorgang entstandenen Stauchungen relaxieren konnten. Durch zweimaliges Tauchen in destilliertes Wasser wurden die Glycerin Rückstände wieder entfernt.

3.9 Präparation der Proben für TEM-Untersuchungen

Die TEM-Grids mit den Dünnschnitten konnten ohne weitere Behandlung untersucht werden. Für die TEM-Aufnahmen von ganzen Stäbchen wurden diese in Wasser suspendiert. Ein Tropfen der Suspension wurde auf ein TEM-Grid gegeben und das Wasser von unten mit saugfähigem Papier entfernt. Die vollständig getrockneten Proben konnten ohne weitere Behandlung untersucht werden.

3.10 Präparation der Proben für SEM-Untersuchungen

Für SEM-Aufnahmen wurden die Stäbchen aus wässriger Suspension auf dotierte Siliziumwafer getropft. Das Wasser wurde über Nacht verdampft. Die Siliziumwafer wurden mit Kohlenstoffklebepads oder Leit-C auf Probenträgern befestigt. Vor der Messung wurden die Proben zur Verbesserung der Leitfähigkeit mit Kohlenstoff und Gold bedampft.

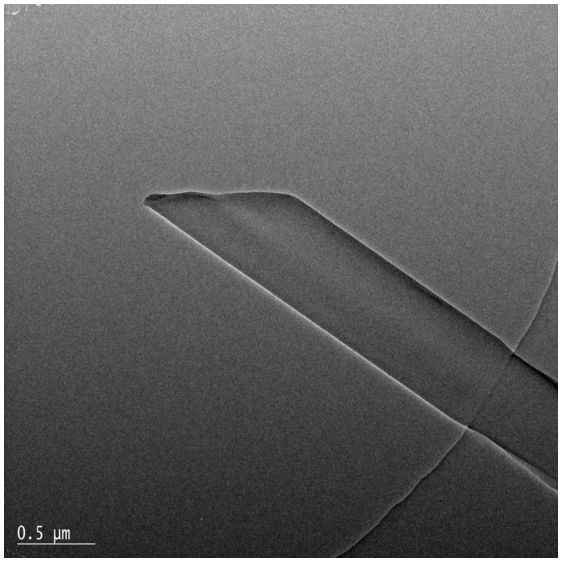
3.11 Präparation der Proben für konfokalmikroskopische Untersuchungen

Da Polyelektrolyte nicht langzeitstabil in Laugen sind, wurde bei der Präparation der mit der Layer-by-Layer Technik hergestellten Proben für konfokalmikroskopische Aufnahmen auf die Neutralisationsschritte verzichtet. Die Proben wurden direkt nachdem sich die Aluminiumoxidschicht aufgelöst hatte in KOH-Suspension auf einen Objektträger getropft, mit einem Deckglas abgedeckt und untersucht.

4. Methodenentwicklung zur Bestimmung der entstehenden Strukturen

4.1. TEM-Aufnahmen

Zur genauen Bestimmung der Innenstrukturen der Stäbchen und Röhrchen sind Transmissions-Elektronenmikroskopische (TEM) Aufnahmen notwendig. Da Polystyrol keinen ausreichenden Kontrast für TEM-Untersuchungen aufweist, wurden die einzelnen Röhrchen mit Rutheniumtetroxid eingefärbt und auf einem Kupfergrid mit Kohlelochfilm verteilt (Abb. 4.1). Zur Bestimmung der optimalen Probenpräparation wurden durch Schmelzbenetzung hergestellte Röhrchen verwendet. Aus der Schmelze, der maximal möglichen Polymerkonzentration, entstehen Röhrchen mit dicken Wänden.



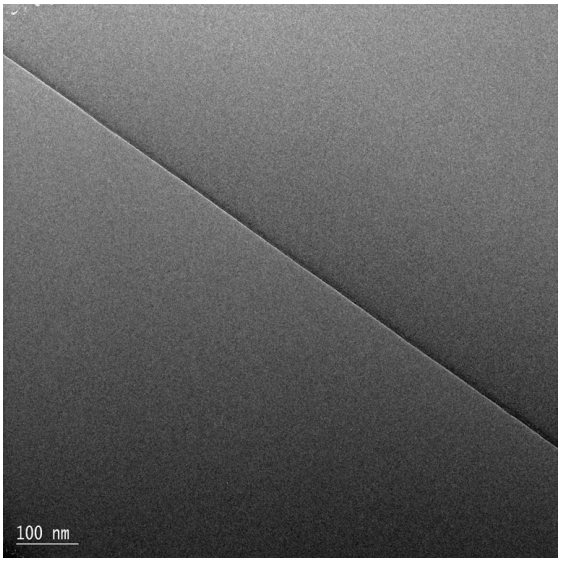
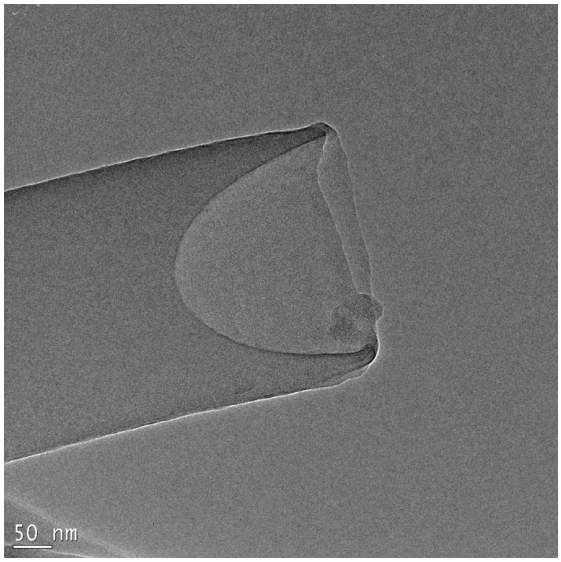


Abb. 4.1 + 4.2: TEM-Aufnahmen von PS-Nanoröhrchen (M_w = 75.000 g/mol) hergestellt aus Schmelze, 2,5 min eingefärbt mit RuO_4 über die Dampfphase.

In den Abbildungen 4.1 und 4.2 sind Röhrchen aus PS mit einem Molekulargewicht von 75.000 g/mol, die 2 ,5 min lang über die Dampfphase eingefärbt wurden, zu sehen. Der Kontrast ist zu schwach, um Strukturen oder Wände erkennen zu können. In Abbildung 4.2 ist ein stark vergrößerter Ausschnitt zu sehen. Das Röhrchen befindet sich in der oberen Hälfte. Es ist so kontrastarm abgebildet, dass man es leicht mit dem Hintergrund verwechseln könnte. Die weiße und die schwarze Linie zwischen Hintergrund und Röhrchen stammen von der Defokussierung, die nötig ist, um ein Bild zu erhalten.



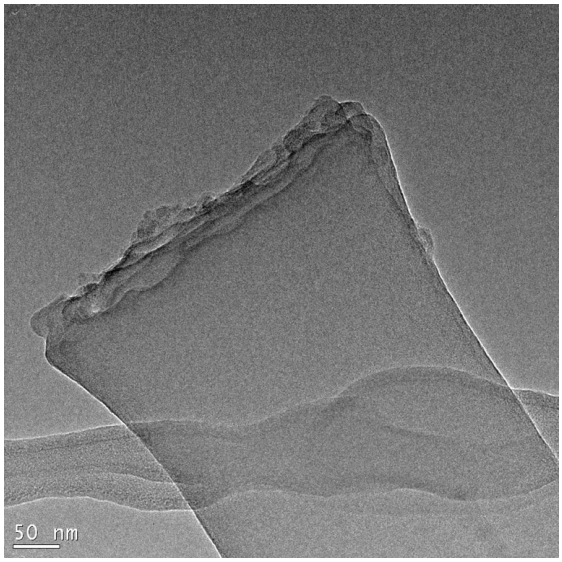
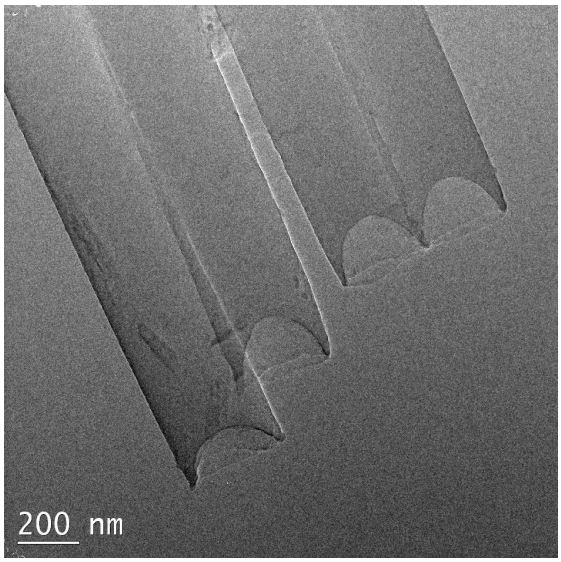


Abb. 4.3 + 4.4: TEM-Aufnahmen von PS-Nanoröhrchen (M_w = 432.000 g/mol) hergestellt aus Schmelze, 3,25 min eingefärbt mit RuO_4 über die Dampfphase.

Die Abbildungen 4.3 und 4.4 zeigen eine Röhrchenprobe aus PS mit einem Molekulargewicht von 432.000 g/mol nach 3,5 min Einfärbungszeit und ergeben ein sehr ähnliches Bild. Obwohl die Einfärbungszeit etwas erhöht wurde, ist der Kontrast zum Hintergrund immer noch sehr schwach. In Abbildung 4.3 ist ein am unteren Ende des Templats entstandener Röhrchenboden zu sehen. In Abbildung 4.4 ist die Röhrchenspitze zu sehen, von der der überständige Polymerfilm mit Hilfe eines Skalpells mechanisch entfernt wurde.

4 min lang eingefärbte Röhrchen aus PS mit einem Molekulargewicht von 819.000 g/mol zeigen auch nicht genug Kontrast, um Röhrchenwände erkennen zu können (Abb. 4.3 + 4.4). Die Röhrchenböden zeigen die gleiche Öffnung wie in Abbildung 4.3. Der Kontrast scheint intensiver geworden zu sein, wie man in Abbildung 4.6 erkennen kann, ist jedoch immer noch nicht ausreichend.



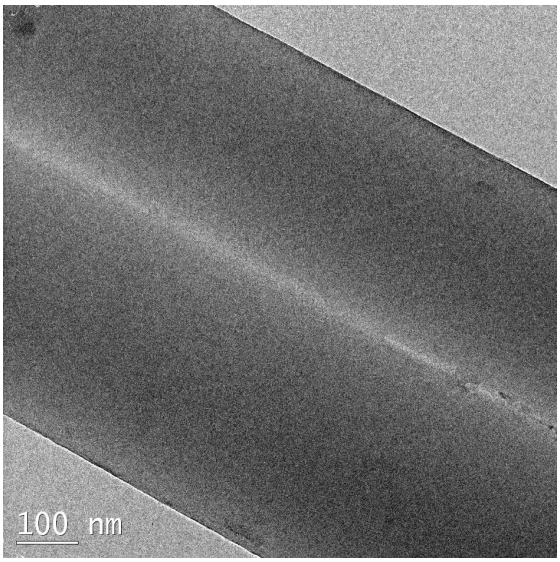
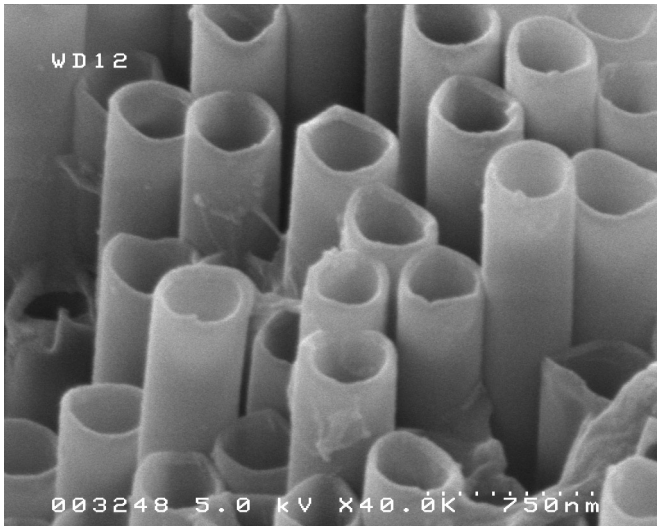


Abb. 4.5 + 4.6: TEM-Aufnahmen von PS-Nanoröhrchen (M_w = 819.000 g/mol) hergestellt aus Schmelze, 4 min eingefärbt mit RuO_4 über die Dampfphase.

Unabhängig von der Einfärbungszeit und vom molekularen Gewicht lassen sich keine Röhrchenwände erkennen. Dies könnte theoretisch auch daran liegen, dass gar keine Röhrchen, sondern gefüllte Stäbchen hergestellt wurden. Wenn dies der Fall wäre, dürften die Nanoobjekte jedoch keine Transparenz aufweisen, wie man sie in den Abbildungen 4.1, 4.3, und 4.5 findet. Dort ist unter den Röhrchen noch deutlich der Kohlelochfilm bzw. andere Röhrchen zu sehen. Außerdem zeigen die vergleichsweise angefertigten SEM-Aufnahmen (Abb. 4.7) deutlich die Porenöffnungen der Röhrchen.



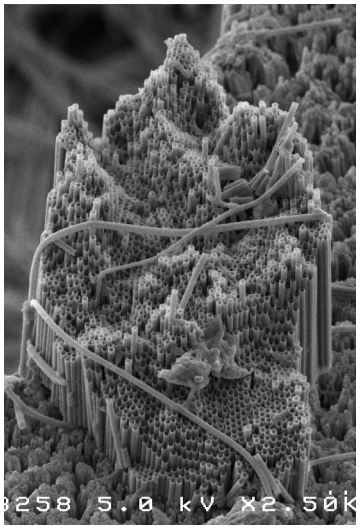


Abb. 4.7 + 4.8: SEM-Aufnahmen von PS-Nanoröhrchen (M_w = 819.000 g/mol) hergestellt aus Schmelze.

Hierbei handelt es sich wie in Abb. 4.5 um Polystyrolnanoröhrchen mit einem Molekulargewicht von 819.000 g/mol, die durch Schmelzbenetzung hergestellt wurden. Durch

die mechanische Belastung bei den Zentrifugierschritten während der Neutralisierung ist ein ganzes Röhrchenarray durchgebrochen. An jeder Bruchstelle ist ein hohler Innenraum zu erkennen (Abb. 4.7). Wie auf der Gesamtaufnahme (Abb. 4.8) des Arrays zu erkennen ist, ist dieses schräg durchgebrochen. Jedes einzelne Röhrchen ist auf einer anderen Höhe durchbrochen und an jeder Bruchstelle ist ein Hohlraum im Inneren zu erkennen. Es wurden also definitiv Röhrchen und nicht Stäbchen hergestellt.

4.2 Dünnschnitte

Da durch das Anfärben mit Rutheniumtetroxid nicht genügend Kontrast erzeugt werden kann um die Wandstärke ganzer Röhrchen bestimmen zu können, wurden die zu untersuchenden Proben in Epoxidharz eingebettet und mit einem Leica Ultracut Mikrotom mikrotomiert. Hierbei wurden die ungefärbten Proben durch das verwendete 4-Komponentenharz Durcupan von Fluka aufgelöst (Abb. 4.9). Nur vorher mit Rutheniumtetroxid angefärbte Proben konnten erfolgreich eingebettet werden (Abb. 4.10 + 4.11).

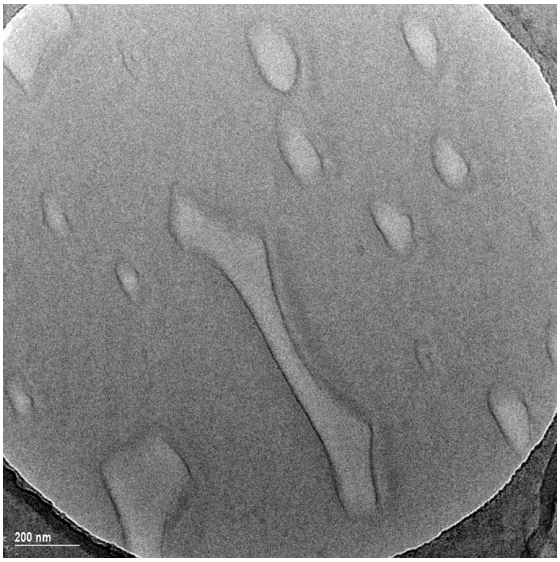
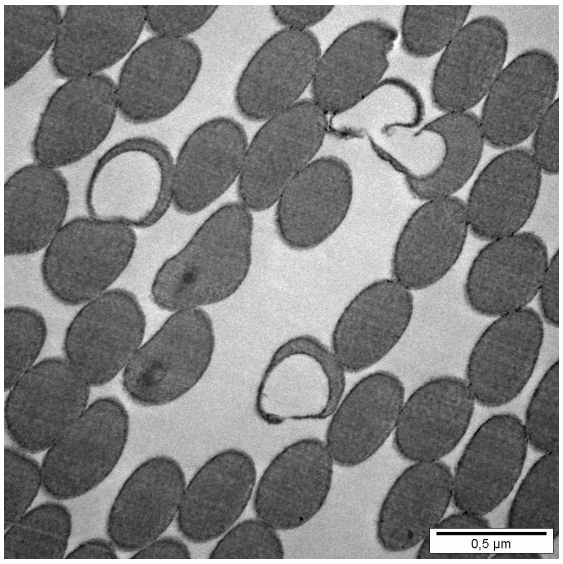


Abb. 4.9: TEM-Aufnahmen von Dünneschnitten von in Durcupan eingebetteten PS-Nanoröhrchen. Die Röhrchen wurden ungefärbt eingebettet und die Dünnschnitte mit RuO_4 eingefärbt.



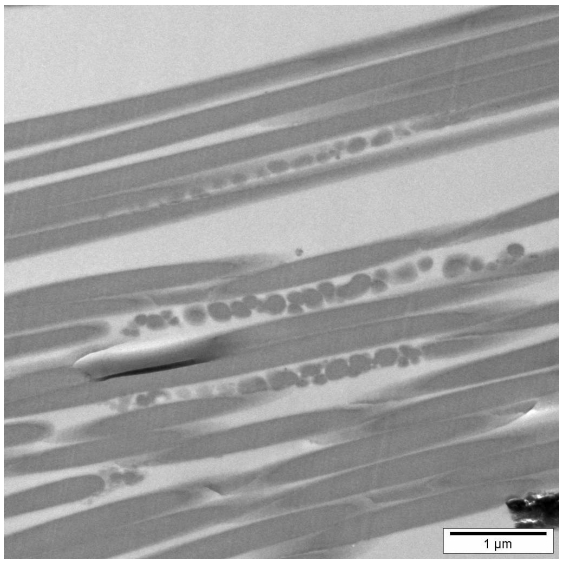
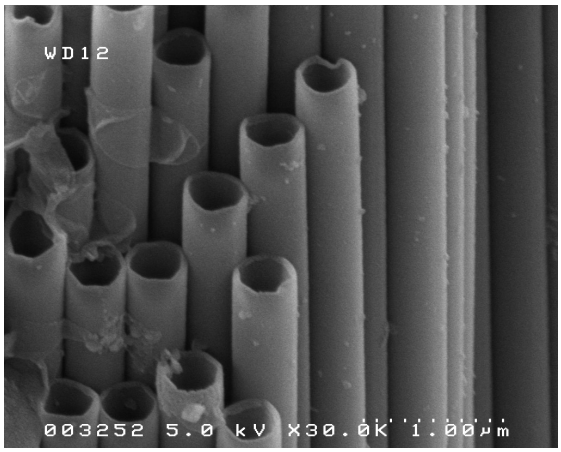


Abb. 4.10 + 4.11: TEM-Aufnahmen von Dünneschnitten von in Durcupan eingebetteten PS-Nanoröhrchen. Die Röhrchen wurden zuerst mit RuO_4 eingefärbt und dann eingebettet.

Es konnten sehr gute Schnitte sowohl vom Querschnitt als auch durch die Längsachse erhalten werden, die jedoch komplett gefüllt waren. Nur vereinzelt sind ein paar Ringe zu erkennen. Dies könnte zwar bedeuten, dass es sich um komplett gefüllte Stäbchen mit eingeschlossenen Luftblasen handelt. Viel wahrscheinlicher ist aber, dass die Füllung des Innenraums durch Verfilmung während des Schneidens entstanden ist. Wenn der Hohlraum im Inneren des Röhrchens nicht durch das Epoxidharz ausgefüllt wird, werden diese durch den Druck des Messers beim Schneidevorgang verformt. Das Polystyrol schmilzt so stellenweise auf und füllt den Hohlraum aus.

4.3 Einfärbung

Da auch noch die Möglichkeit besteht, dass der Einfärbeprozess die Röhrchen verformt, wurden SEM Aufnahmen von eingefärbten mit nicht eingefärbten Röhrchen miteinander verglichen (Abb. 4.12 + 4.13).



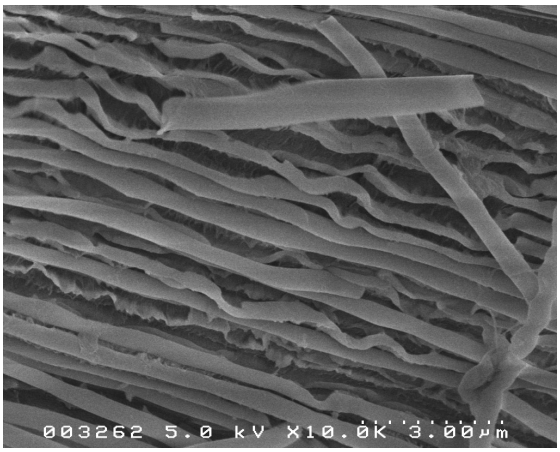


Abb. 4.12 + 4.13: SEM-Aufnahmen von ungefärbten (links) und 3 min lang mit RuO_4 eingefärbten (rechts) PS-Nanoröhrchen.

Vor dem Färbeprozess weisen die Röhrchen einen über die gesamte Länge einheitlichen Radius auf und die Wände sind stabil (Abb. 4.12). Bereits nach 3 min Einfärbezeit ist eine deutliche Zerstörung der Außenwände zu erkennen (Abb. 4.13). Aber zum Einfärben einzelner Röhrchen sind mehrere Minuten notwendig, um eine durchgängige Färbung gewährleisten zu können. Die Einfärbung von Dünnschnitten dagegen findet deutlich schneller statt. Die Kontrastierung mit Rutheniumtetroxid ist für ganze Röhrchen nicht geeignet, möglicherweise aber für das Kontrastieren von Dünnschnitten.

4.4 Einbettungsmaterialien

Zur Einbettung von ungefärbtem Polystyrol war ein Wechsel des Einbettungsmaterials notwendig. Bei den meisten Einbettungsmaterialien ging schon aus den Inhaltsangaben hervor, dass die enthaltenen Lösungsmittel Polystyrol angreifen würden. Im Fall des wasserlöslichen Durcupan von Fluka war keine Inhaltsangabe erhältlich. Doch auch hiermit war es nicht möglich, die Polystyrolnanoröhrchen unbeschädigt einzubetten, was bereits mit Hilfe eines Lichtmikroskops beobachtet werden konnte.

Weitere Einbettungsversuche wurde mit lichtaushärtenden Kunststoffen unternommen. Diese härten wesentlich schneller aus als die durch Temperaturerhöhung aushärtenden Epoxidharze. Idealerweise ist der Kontakt zwischen Lösungsmittel und Polystyrol dann

so kurz, dass keine Auflösung stattfindet. Für die Versuche standen das niedrigviskose Die-Seal und das hochviskose Technovit 2200 zur Verfügung. Mit dem niedrigviskosen Die-Seal konnten die Röhrchen komplett eingebettet werden. Doch die Aushärtung war nicht schnell genug, um die Auflösung der Röhrchen zu vermeiden. Von dem hochviskose Technovit 2200 konnten die Röhrchen aufgrund seiner hohen Viskosität nicht komplett umschlossen werden. Ein Auflösen der Röhrchen fand allerdings nicht statt, da die Aushärtung in wenigen Sekunden geschah. Von den auf dem Boden des Einbettungsgefäßes befindlichen Röhrchen konnte nur die oberste Schicht eingebettet werden. Für weitere Untersuchungen wurden die überständigen Röhrchen entfernt und die im Material befindlichen angeschliffen. Die Oberfläche wurde poliert und die angeschliffene Fläche mit dem SEM untersucht. Liegt ein gewisser Unterschied in der Leitfähigkeit der Materialien vor, können die Probe und das Einbettungsmaterial im SEM voneinander unterschieden werden. In diesem System war der Unterschied allerdings nicht groß genug. Für die Anfertigung von Dünnschnitten war das Material zu spröde.

Schließlich konnte das Epoxidharz Agar 100 von Plano erfolgreich verwendetet werden. Durch die nötige Aushärtungstemperatur von 60 °C waren die aus Polystyrol des Molekulargewichts 1.180 bis 7.000 g/mol hergestellten Röhrchen komplett aufgeschmolzen und aus 32.000 g/mol bereits angeschmolzen (Abb. 4.14) bevor die Aushärtung eintrat. Bei einem Molekulargewicht von 75.000 g/mol war dies nicht mehr der Fall, aber es konnten auch keine Schnitte von hohlen Röhrchen erhalten werden (Abb. 4.15).

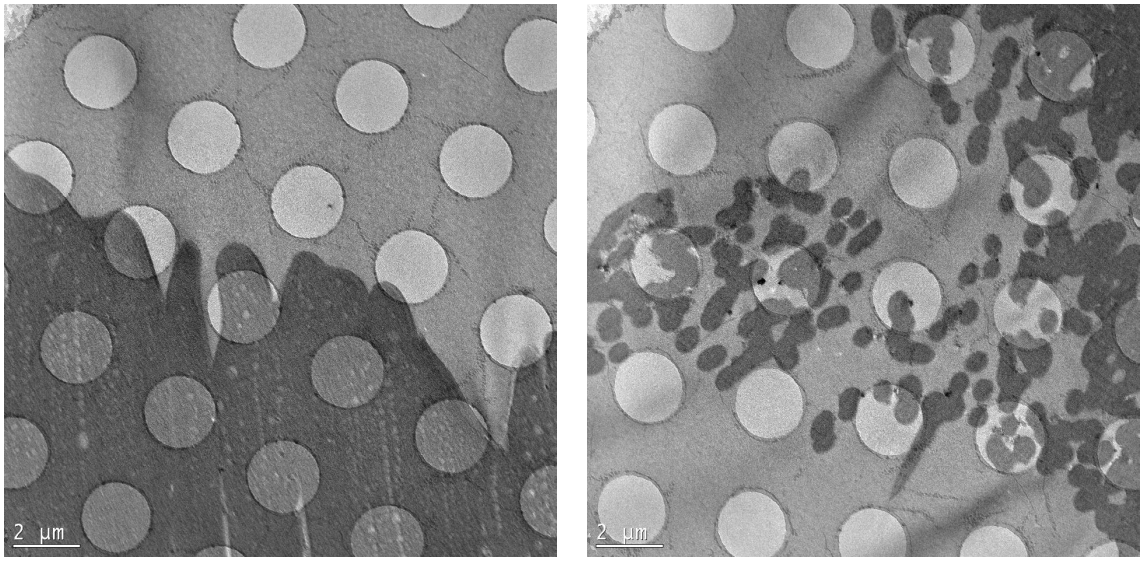
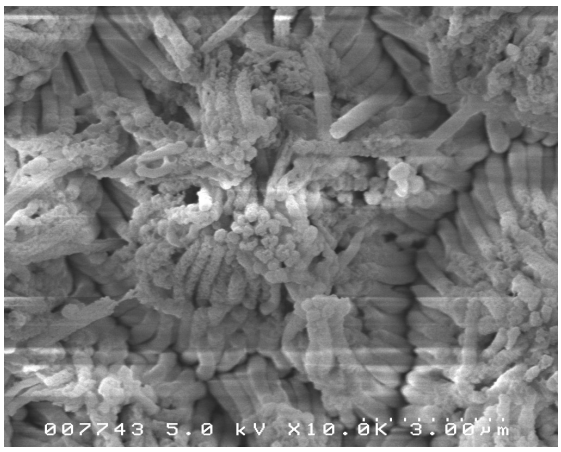


Abb. 4.14 + 4.15: TEM-Aufnahmen von Dünnschnitten von in Agar 100 eingebetteten PS-Nano-röhrchen mit einem Molekulargewicht von 32.000 g/mol (links) bzw. 75.000 g/mol (rechts).

Die Resultate entsprechen denen, die nach der Einfärbung und anschließender Einbettung in Durcupan (siehe Abschnitt 4.2) erhalten wurden. Es konnten ebenfalls nur gefüllte Querschnitte gefunden werden. Die auf den Bildern zu sehende leichte Wellung wurde durch die Nachbehandlung der Dünnschnitte verursacht.

4.5 Plasmaätzen

Wichtig für die Herstellung geeigneter Dünnschnitte ist es, die Füllung der Röhrcheninnenräume durch das Epoxidharz zu optimieren. Dafür ist es notwenig, dass ein Ende der Röhrchen komplett geöffnet ist. Der nach dem Benetzungsprozess noch auf dem Templat zurückbleibende überständige Polymerfilm wurde mechanisch mit Hilfe einer Skalpellklinge entfernt. Nach dieser Behandlung bleibt meistens ein einige Mikrometer dicker Film zurück. Dieser sollte durch Ätzen mit Sauerstoffplasma entfernt werden. Durch den gerichteten Beschuss mit Ionen ist dies ein rein vertikal verlaufender Prozess. Die Poren sollten ohne Beschädigung der Innenwände geöffnet werden können. Doch unabhängig von der Ätzzeit blieb entweder ein dünner Film zurück oder wurde neu gebildet. Erst nach 2 h wurden anscheinend geöffnete, aber sehr deformierte Röhrchenspitzen erhalten, wogegen die Röhrchenböden bereits nach 10 min begannen sich aufzulösen (Abb. 4.16 + 4.17).



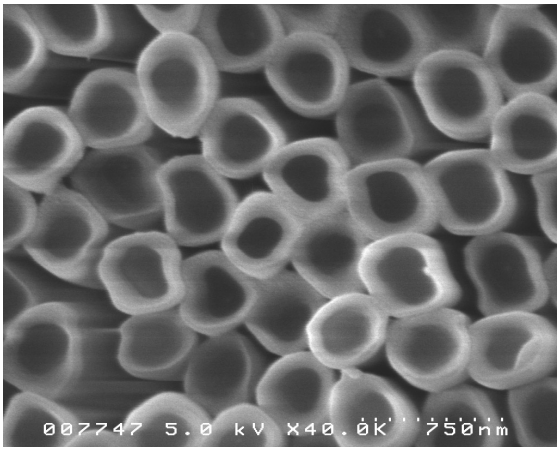


Abb. 4.16 + 4.17: SEM-Aufnahmen von Böden (links) und Spitzen (rechts) von 2 h lang mit Sauerstoffplasma behandelter PS-Röhrchen.

Die Theorie vom vertikalen Prozess scheint also für Strukturen im Nanomaßstab nicht zu gelten. Hier waren die Wände noch über die ganze Länge intakt und nur der untere Teil defekt. Dies spricht dafür, dass auch bei 10 min Ätzen während des Prozesses die Poren geöffnet waren und sich gegen Ende wieder verschlossen haben. Da es auf diese Weise nicht möglich war, die Poren ohne Beschädigung der Innenwände zu öffnen, musste eine andere Methode zur Untersuchung der Wandstärken gefunden werden.

4.6 Einfärbung durch Einbringen schwerer Elemente

Durch die Einlagerung schwerer Elemente kann das Elektronen-Streuvermögen einer Probe und damit der Kontrast gesteigert werden. Dieses Prinzip liegt auch der nachträglichen Einfärbung mit Ruthenium zu Grunde, die aber wie bereits beschrieben für Polystyrolnanoröhrchen nicht geeignet ist. Eine Alternative ist die Einlagerung schwerer Elemente vor dem Benetzungprozess. Dies kann durch kovalente Bindung an das Polystyrol oder durch Bemischen von Metallverbindungen in eine Polymerlösung geschehen.

4.6.1 Polybromstyrol

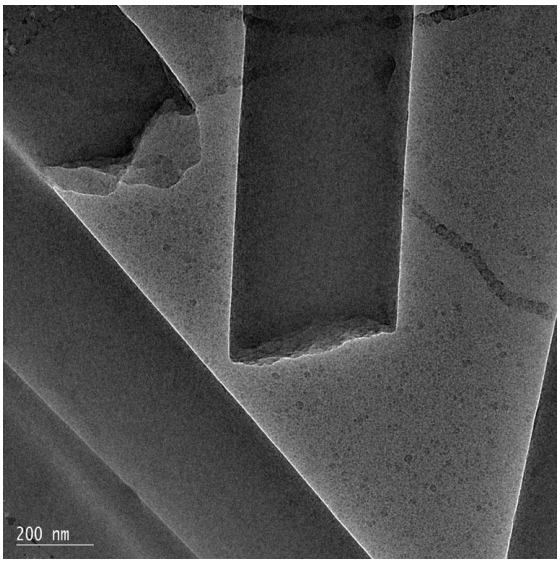


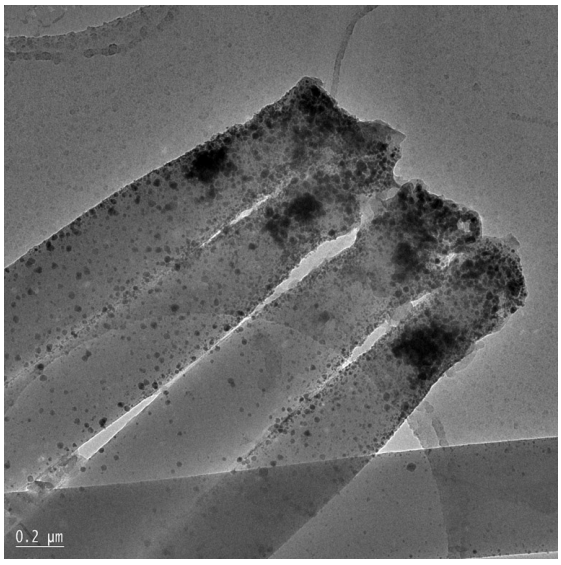
Abb. 4.18: TEM-Aufnahmen von durch Schmelzbenetzung hergestellten Röhrchen aus Polybromstyrol.

In ersten Versuchen wurde Polybromstyrol statt Polystyrol zur Röhrchenherstellung eingesetzt (Abb. 4.18). Ein Templat wurde mit Polybromstyrol (M_n = 128.470, M_w = 229.910 g/mol, M_n/M_w = 1,8), welches freundlicherweise vom AK Greiner zur Verfügung gestellt wurde, schmelzbenetzt. Der Kontrast reichte nicht aus, um im TEM die Wandstärke bestimmen zu können.

4.6.2 Schwermetalle in Polymerlösungen

Da nicht viele Alternativen zu halogeniertem Polystyrol existieren bzw. keine weiteren zur Verfügung standen, wurde im Folgenden dazu übergegangen, verschiedene Metallverbindungen in Polystyrollösungen zu lösen oder zu suspendieren.

4.6.2.1 Palladium(II)chlorid



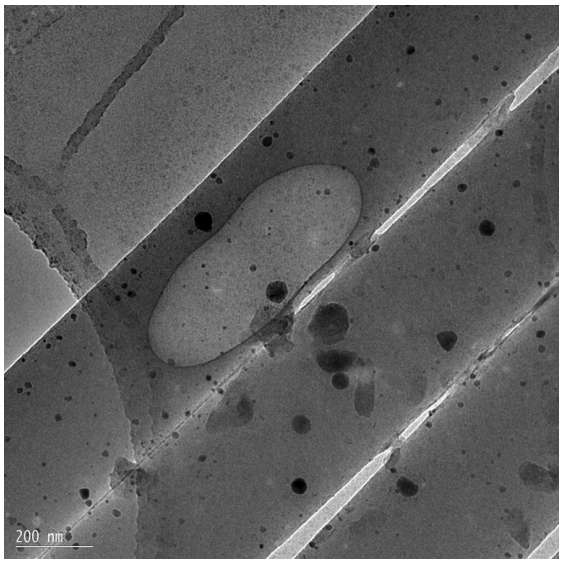
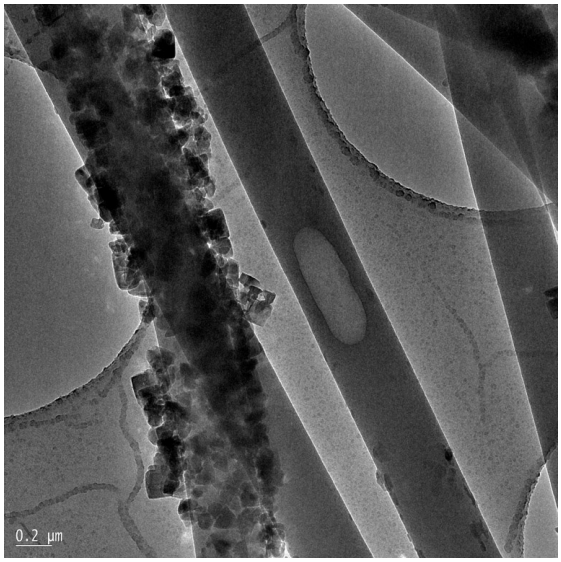


Abb. 4.19 + 4.20: TEM-Aufnahmen von aus Lösungsbenetzung mit einer Lösung aus PS und $PdCl_2$ (3:1) in THF (5%) hergestellten zylindrischen Strukturen.

Wie in Abbildung 4.19 und 4.20 zu sehen ist, ist der Kontrast der Nanoröhrchen aus Polystyrol-Palladium(II)chlorid nicht hoch genug, um Wände im TEM erkennen zu können. Nur einzelne lochartige Defekte sind erkennbar. Die Mehrzahl der Palladiumpartikel scheint an den Porenböden agglomeriert zu sein.

4.6.2.2 Rhodium(II)acetatdimer

Obwohl das Rhodamin(II)acetatdimer viel einheitlicher im Polystyrol verteilt ist (Abb. 4.21 + 4.22), sind keine Wände erkennbar; nur einzelne Löcher und Bruchstellen. Ein Teil der Metallpartikel scheint beim Auflösen des Templates aus den Polymerröhrchen gewaschen worden zu sein und ist als Anlagerung an einzelnen Röhrchen zu erkennen.



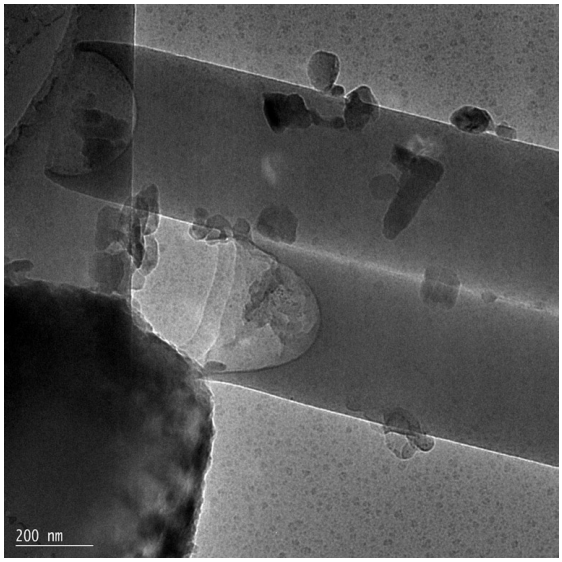
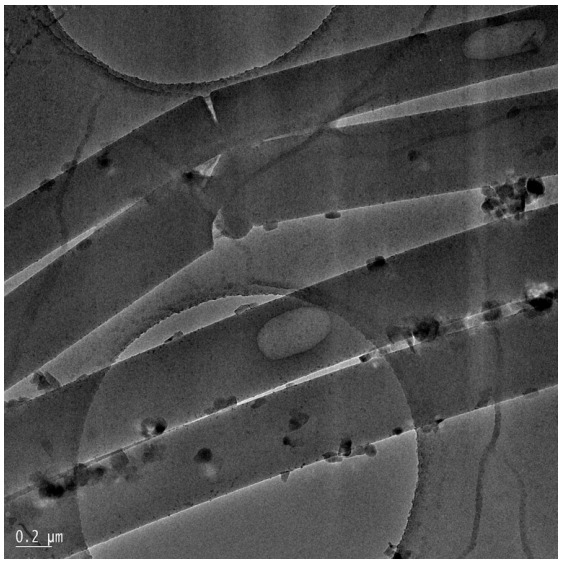


Abb 4.21 + 4.22: TEM-Aufnahmen von aus Lösungsbenetzung mit einer Lösung aus PS und Rhodium(II)acetatdimer (4:1) in DCM (5%) hergestellten zylindrischen Strukturen.

4.6.2.3 Dichlor(1,5-cyclooktadien)platin(II)

Die Dichlor(1,5-cyclooktadien)platin(II)partikel sind fein verteilt, das Agglomerieren am Porenboden ist wenig ausgeprägt und auch die Auswaschungen scheinen deutlich geringer zu sein (Abb. 4.23 + 4.24). Doch auch hier ist nicht genügend Kontrast zur Ermittlung der Wandstärke vorhanden. Nur Löcher und Bruchkanten sind erkennbar.



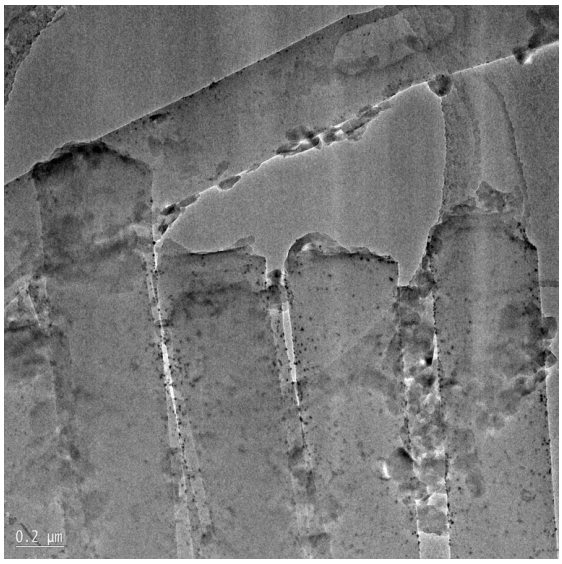
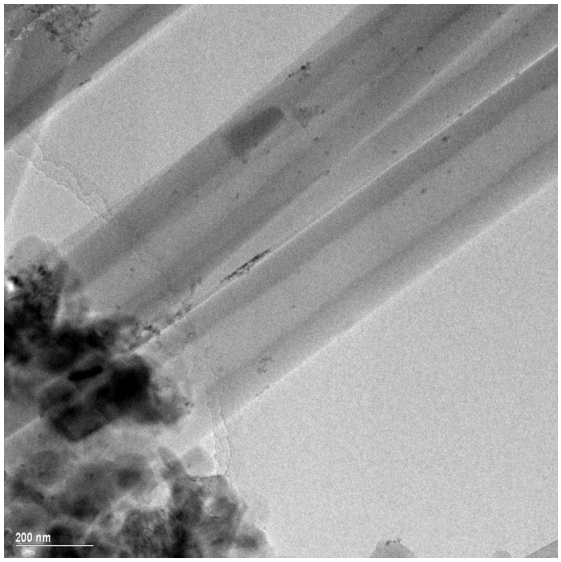


Abb. 4.23 + 4.24: TEM-Aufnahmen von aus Lösungsbenetzung mit einer Lösung aus PS und Dichlor(1,5-cyclooctadien)platin(II) (3:1) in DCM (5%) hergestellten zylindrischen Strukturen.

4.6.2.4 Palladium(II)acetat



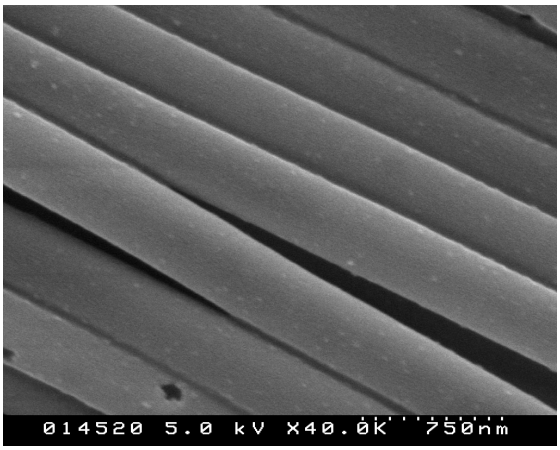


Abb. 4.25 + 4.26: TEM-Aufnahme (links) und SEM-Aufnahme (rechts) von aus Lösungsbenetzung mit einer Lösung aus PS und PdAc (3:1) in DCM (5%) hergestellten zylindrischen Strukturen.

Durch die Beimischung von Palladium(II)acetat zur Polystyrollösung wurde der Kontrast der resultierenden Röhrchen ausreichend erhöht und Wände sind erkennbar (Abb. 4.25). Auf den SEM-Aufnahmen sind stabile Außenwände zu sehen (Abb. 4.26). Bei den im TEM beobachteten Strukturen handelt es sich also um Hohlräume im Innern der Röhrchen und nicht um Defekte der Außenwände. Damit wurde ein geeignetes Sys-

tem zur Untersuchung der Wandstärke gefunden, welches eine systematische Untersuchung der Zusammenhänge ermöglicht.

4.7. Optimierung des Palladium(II)acetat-PS Systems

4.7.1 Einfluss des Metalls auf den Benetzungsprozess

Da Metalle und Metallverbindungen eine höhere Oberflächenenergie besitzen als Polymere und organische Lösungsmittel, besteht die Möglichkeit, dass das Einbringen von Metallverbindungen in eine Polymerlösung deren Benetzungseigenschaften verändert. Um dies zu überprüfen, wurde aus einer reinen Lösung von Polystyrol in Dichlormethan und einer mit zusätzlichem Palladium(II)acetat mittels Spincoaten jeweils ein dünner Film hergestellt und auf beiden der Kontaktwinkel von Wasser bestimmt und miteinander verglichen. Auf den reinen Polystyrolfilm wurde ein Kontaktwinkel von 90-95° ausgebildet, auf dem Polystyrol-Palladium(II)acetatfilm ein Winkel von 85-90°. Dieser Unterschied ist so gering, dass ein zusätzlicher Einfluss des Palladium(II)acetats vernachlässigbar ist.

4.7.2 Auswaschung des Palladium(II)acetats

Von den aus Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 7.000 g/mol hergestellten Stäbchen wurden zu verschiedenen Zeiten TEM-Aufnahmen gemacht. Zunächst wurden direkt nach dem Auflösen des Templates und dem anschließenden Neutralwaschen aufgetropfte Proben untersucht (Abb. 4.27). Die hergestellten Stäbchen sind komplett gefüllt und weisen nur wenige, kleine Lochstellen auf.

Die restlichen Nanostäbchen wurden in wässriger Suspension aufbewahrt und nach 6 Wochen für neue Aufnahmen auf ein TEM-Grid getropft. Auf diesen TEM-Bildern waren in den gefüllten Stäbchen sehr viele Löcher in den Außenwänden zu sehen

(Abb. 4.28). Während der Aufbewahrung im Wasser wurde anscheinend Material herausgewaschen. Dabei kann es sich nur um das wasserlösliche Palladium(II)acetat handeln. Dieses sollte eigentlich während der Templatentfernung durch die verwendete wässrige Kaliumhydoxidlösung zu wasserunlöslichem Palladium reduziert werden. Die Schwarzfärbung der vorher rotbraunen Stäbe während des Prozesses weist zwar darauf hin, dass eine Reduktion stattgefunden hat, doch anscheinend ist diese nicht vollständig erfolgt, sondern hat nur in den äußeren Schichten stattgefunden.

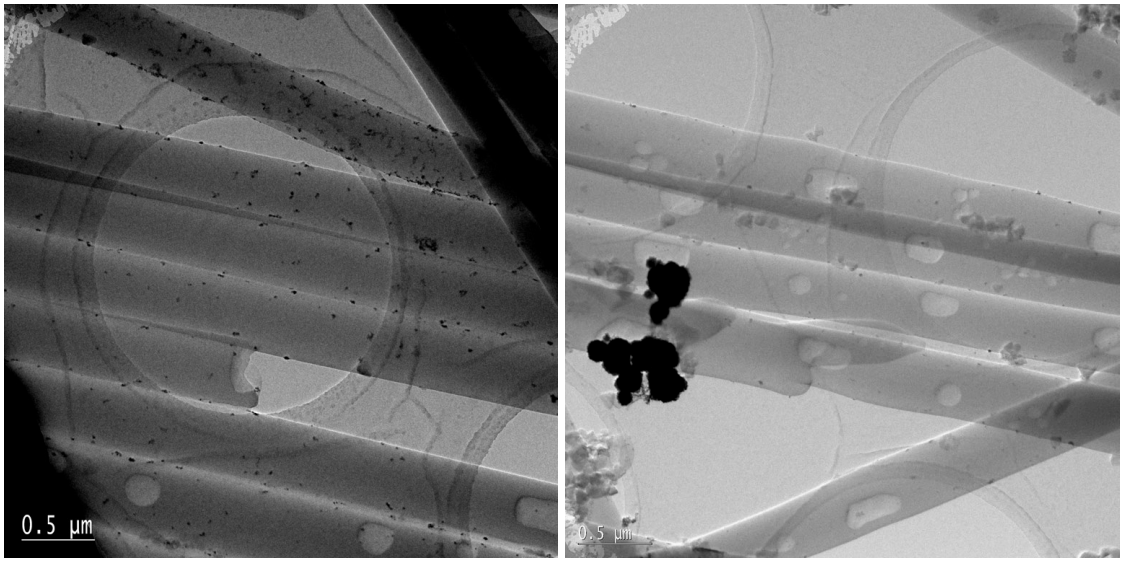


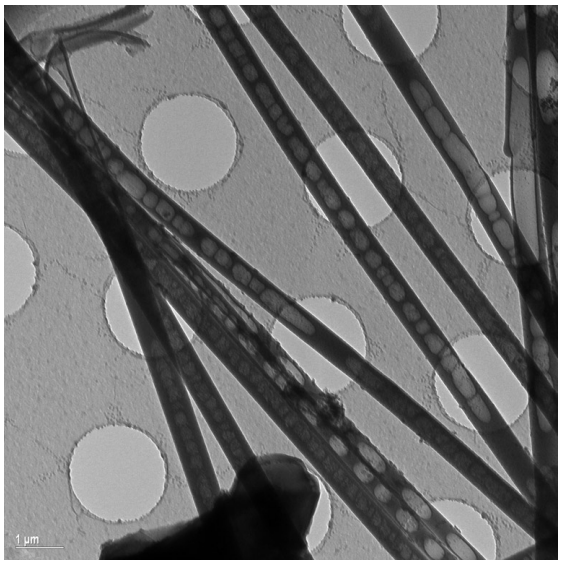
Abb 4.27 + 4.28: TEM-Aufnahmen von aus Lösungsbenetzung mit einer Lösung aus PS (M_w = 7.000 g/mol) und PdAc (3:1) in DCM (5%) hergestellten zylindrischen Strukturen; direkt nach Templatauflösung und Neutralisation (links) und nach 6 Wochen in Wasser (rechts).

Ein wasserfreier Weg, die Röhrchen aus dem Templat zu befreien, ist noch nicht bekannt. Zur Vermeidung der Defekte durch den Wassereinfluss muss also das Palladium(II)acatat komplett unlöslich gemacht werden. Das kann durch Tempern der Proben oder durch Behandlung mit Wasserstoff geschehen. In beiden Fällen wird das Palladium(II)acetat zu wasserunlöslichem Palladium(0) reduziert.

4.7.3 Nachtempern lösungsbenetzter Palladium(II)acetat-PS-Proben

Bei einem Molekulargewicht von 75.000 g/mol schmolz beim Nachtempern fertig benetzter Template die überständige Polymerschicht auf und eine Art Leiterstruktur ent-

stand (Abb. 4.30). Hierbei haben sich feine Brücken, die von einer Wand zur andern reichen, ausgebildet. Auch regelmäßige Lochstrukturen lagen vor (Abb. 4.29). Hohle Röhrchen waren dagegen nicht zu finden.



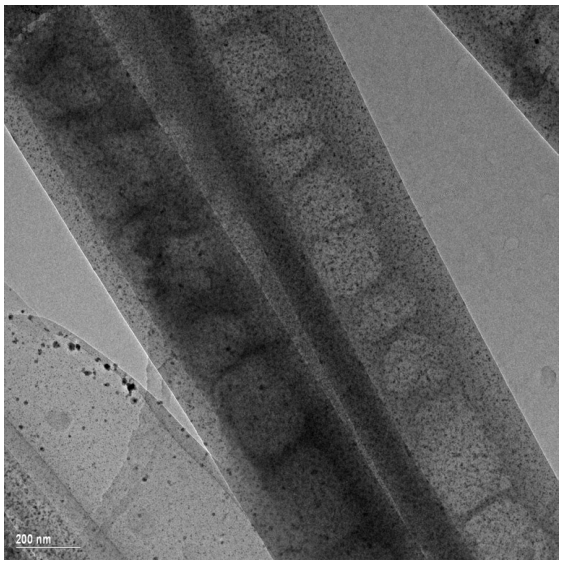


Abb. 4.29 + 4.30: TEM-Aufnahmen von aus Lösungsbenetzung mit einer Lösung aus PS (M_w = 75.000 g/mol) und PdAc (3:1) in DCM (5%) hergestellten zylindrischen Strukturen nach einem anschließenden Temperschritt.

Wie in Abb. 4.31 zu sehen, sind durch das Nachtempern keine Defekte in den Außenwänden entstanden.

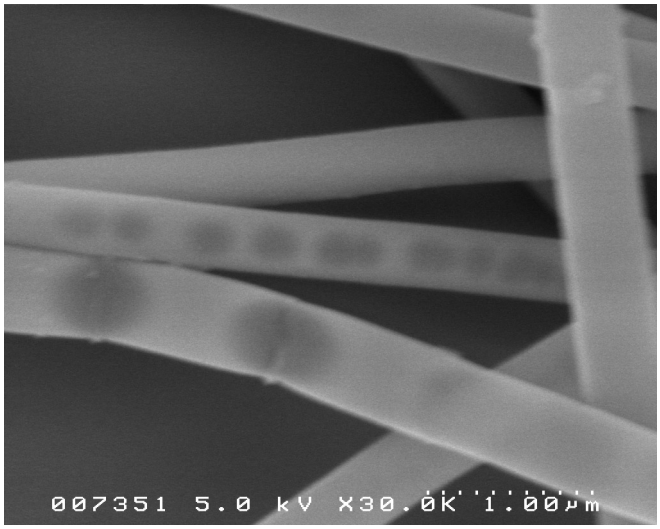
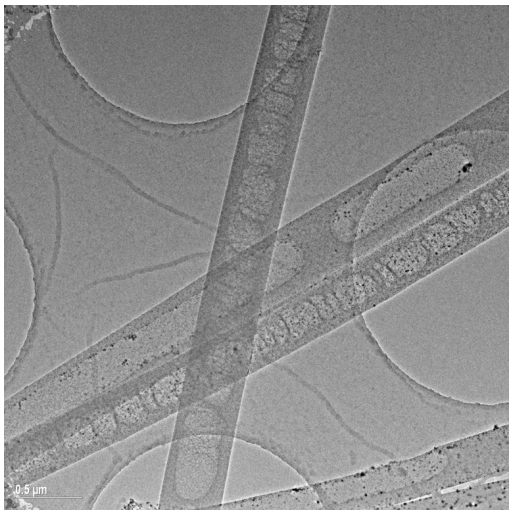


Abb. 4.31 SEM-Aufnahme von aus Lösungsbenetzung mit einer Lösung aus PS (M_w = 75.000 g/mol) und PdAc (3:1) in DCM (5%) hergestellten zylindrischen Strukturen nach einem anschließenden Temperschritt.

Beim Nachtempern von Proben mit 432.000 und 819.000 g/mol ist der überständige Polymerfilm sofort versprödet anstatt aufzuschmelzen. Auch hier sind durch den Temperatureinfluss Leiterstrukturen entstanden (Abb. 4.32 + 4.34). Zusätzlich haben sich starke Defekte in den Außenwänden ausgebildet (Abb. 4.33 + 4.35).



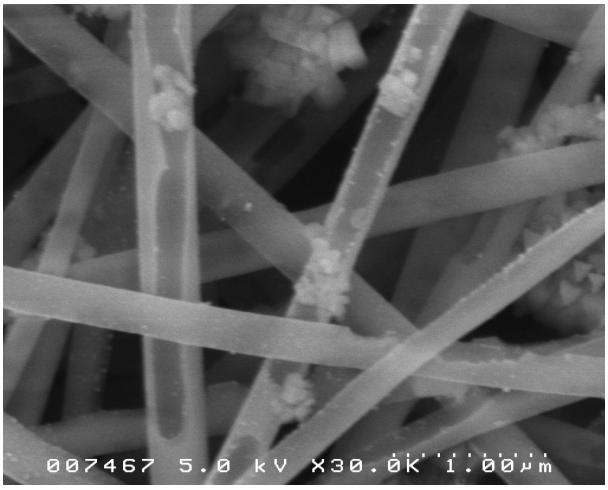
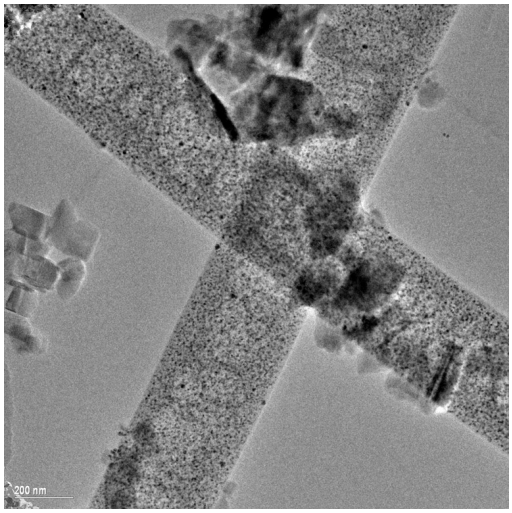


Abb. 4.32 + 4.33: TEM-Aufnahme (links) und SEM-Aufnahme (rechts) von aus Lösungsbenetzung mit einer Lösung aus PS (M_w = 432.000 g/mol) und PdAc (3:1) in DCM (5%) hergestellten zylindrischen Strukturen nach einem anschließenden Temperschritt.



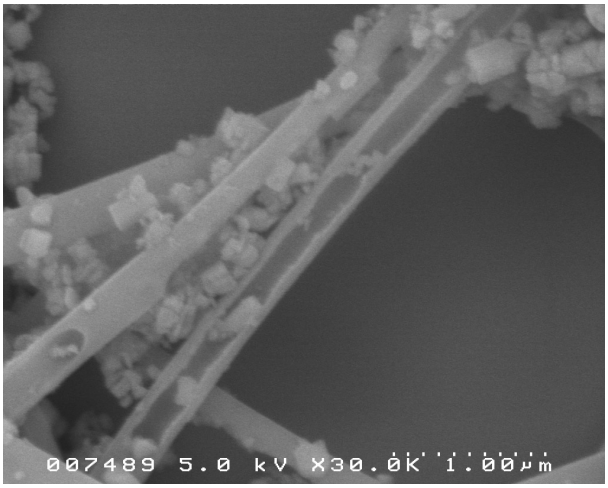
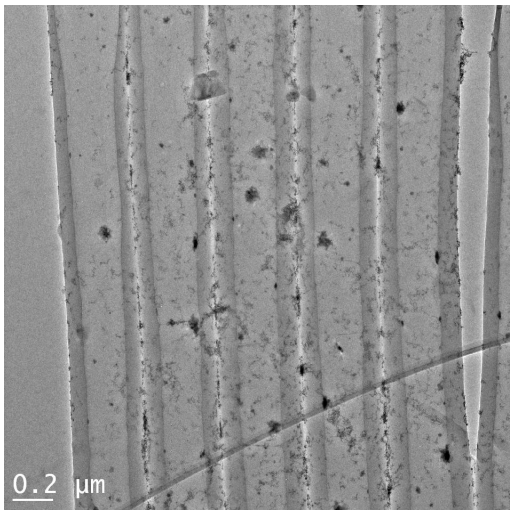


Abb 4.34 + 4.35: TEM-Aufnahme (links) und SEM-Aufnahme (rechts) von aus Lösungsbenetzung mit einer Lösung aus PS (M_w = 819.000 g/mol) und PdAc (3:1) in DCM (5%) hergestellten zylindrischen Strukturen nach einem anschließenden Temperschritt.

Offensichtlich ging der Versprödung eine kurze Schmelzphase voraus, in der Materialtransport stattfinden konnte, wodurch die Leiterstrukturen entstanden sind. Entweder ist dieser Materialtransport auch für die Bildung der Lochstellen verantwortlich, oder sie

sind durch die Versprödung des Materials entstanden. In diesem Fall wären durch die mechanische Belastung beim Zentrifugieren während des Neutralwaschens Teile aus den dünnen Wänden herausgebrochen. Da durch die Temperaturerhöhung Materialtransport stattfindet, ist eine Bestimmung der durch Lösungsbenetzung entstandenen Wandstärken so nicht möglich.

4.7.4 H_2-Behandlung lösungsbenetzter PdAc-PS-Proben



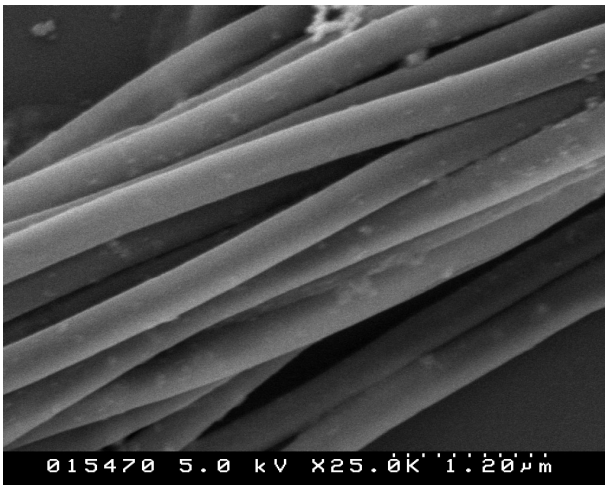


Abb 4.36 + 4.37: TEM-Aufnahme (links) und SEM-Aufnahme (rechts) von aus Lösungsbenetzung mit einer Lösung aus PS (M_w = 432.000 g/mol) und PdAc (3:1) in DCM (5%) hergestellten zylindrischen Strukturen nach anschließender Behandlung mit Wasserstoff.

Durch die Reduktion des Palladium(II)acetats mit Wasserstoff konnten komplett wasserunlösliche Röhrchen mit defektfreien Außenwänden erhalten werden (Abb. 4.36 + 4.37). Es wurde also ein geeignetes System zur Untersuchung der entstehenden Strukturen gefunden werden. Durch die Beimischung von Palladium(II)acetat zur Polystyrollösung kann ein ausreichender Kontrast zur TEM-Untersuchung erreicht werden und durch die Reduktion des Palladiums mit Wasserstoff werden Auswaschungen während der Templatauflösung verhindert.

5. ERGEBNISSE

5.1 Unregelmäßigkeiten der verwendeten Template

Für die Untersuchungen in dieser Arbeit wurden Template mit einem Porendurchmesser von 400 nm und 1 µm Porentiefe verwendet. Sie wurden am MPI in Halle durch den in Abschnitt 2.2 beschriebenen elektrochemischen Ätzprozess hergestellt. Jede der Templatporen sollte über die ganze Länge einen einheitlichen Durchmesser von 400 nm besitzen und keinerlei Verzweigungen aufweisen.

An den hergestellten Stäbchen, deren Außenwände eine genaue Kopie der Poreninnenwände sind, konnte jedoch festgestellt werden, dass der Porendurchmesser nicht nur von Templat zu Templat, sondern auch innerhalb eines Templats variiert. So wurden Stäbchen und Röhrchen mit Außendurchmessern zwischen 150 nm und 560 nm erhalten. In Abbildung 5.1 ist eine solche Durchmesserverteilung zu sehen.

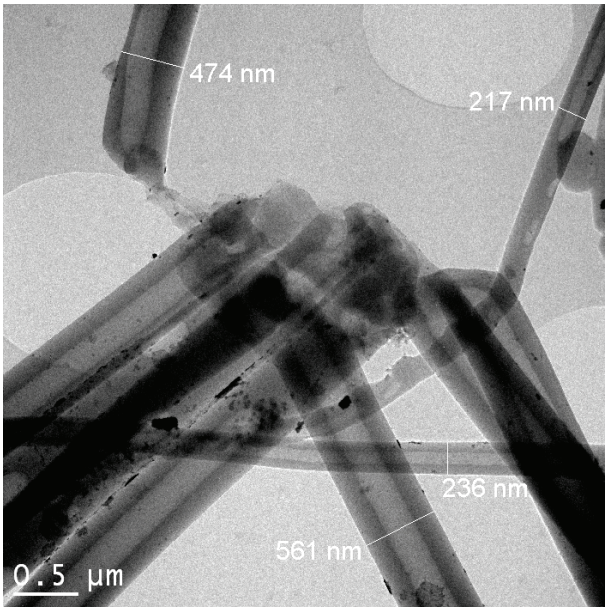
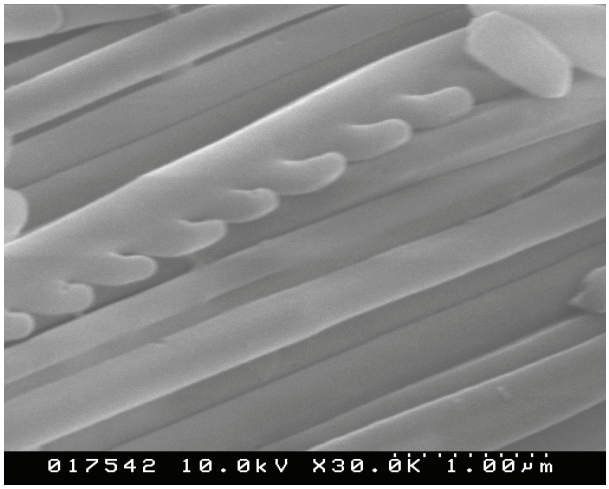


Abb. 5.1: TEM-Aufnahme von PS-Röhrchen mit Außendurchmessern von 217 bis 561 nm.

Auch Verzweigungen der Poren konnten anhand der erhaltenen Stäbchen beobachtet werden.



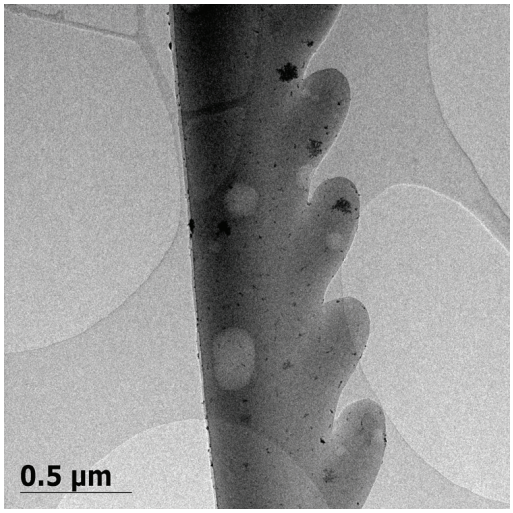
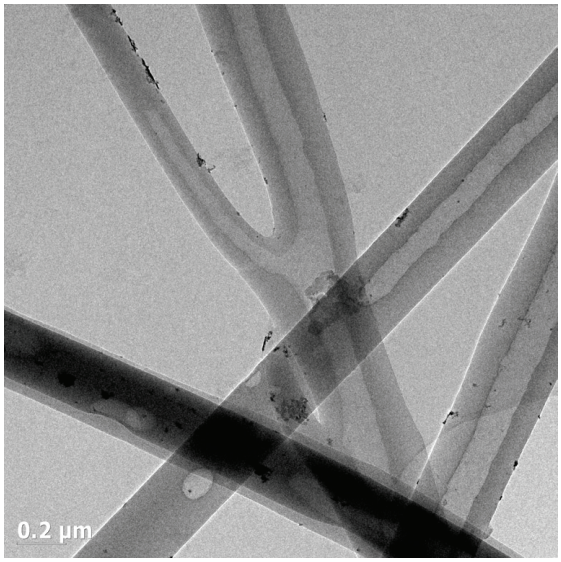


Abb. 5.2 + 5.3: SEM-Aufnahme (links) und TEM-Aufnahme (rechts) von zylindrischen Nanostrukturen mit kammartigen Abspaltungen.

In Abbildung 5.2 + 5.3 ist eine kammartige Struktur zu sehen. Die Abspaltungen sind alle ungefähr gleich lang.



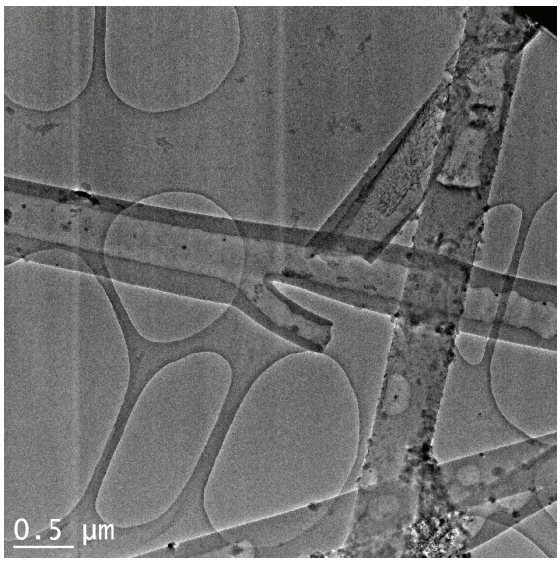


Abb. 5.4 + 5.5: TEM-Aufnahmen von Röhrchen mit Verzweigungen.

Es treten auch einzelne Verzweigungen auf (Abb. 5.4 + 5.5). Der Durchmesser des in Abbildung 5.5 zu sehenden Röhrchens wird über seinen gesamten Verlauf von der Porenöffnung ausgehend bis zur Abspaltung immer größer. Auf die diese Struktur vorgebende Pore bezogen heißt dies, dass der Poreninnendurchmesser sich während des

Ätzprozesses immer weiter aufgeweitet hat, bis es schließlich zur Spaltung gekommen ist. Statt eines einheitlichen Porendurchmessers liegt eine Durchmesserverteilung über einen Bereich von mehreren 100 Nanometern vor. Dies gestattet es, den Einfluss der Porendurchmesser auf die Strukturbildung in den Poren zu analysieren.

5.2 Stabile Außenwände aus Polymerschmelzen

Die Außenwände von aus Polymerschmelzen hergestellten Nanofasern sind stabil, defektfrei und geben exakt die Struktur der Poreninnenwände wieder (Abb. 5.6).

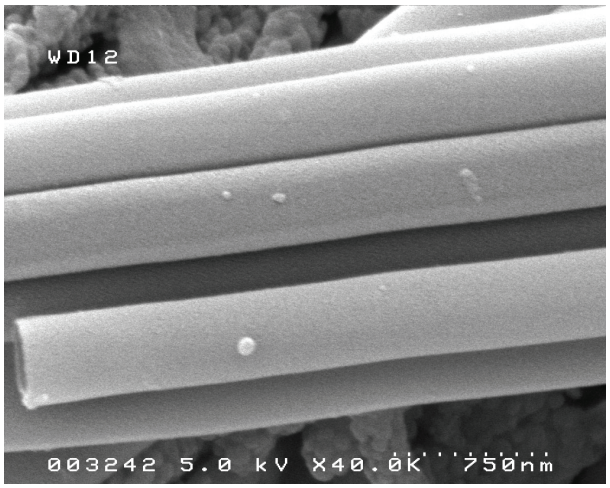


Abb. 5.6: SEM-Aufnahme von PS-Nanoröhrchen (M_w = 819.000 g/mol) mit stabilen Außenwänden.

Der einzige variable Parameter mit dem eine Beeinflussung der erzeugten Strukturen möglich ist, ist das verwendete Molekulargewicht. Aus Homopolymeren mit sehr niedrigen Molekulargewichten entstehen komplett befüllte Stäbchen, bei der Verwendung von hohen Molekulargewichten hohle Röhrchen. Es gibt Vermutungen, dass es in dem Molekulargewichtsbereich zwischen Befüllung und Benetzung, Röhrchen mit tropfenförmigen Verdickungen der Innenwände oder mit ausgebildetem Meniskus ohne komplette Befüllung entstehen. Systematisch nachgewiesen konnte dies allerdings bisher nicht.

5.3 Die Kettenkonformation beeinflussende Parameter bei der Lösungsbenetzung

Bei der Benetzung von Templaten mit Polymerlösungen gibt es neben der Variation des verwendeten Molekulargewichts noch weitere Parameter zur Beeinflussung der Konformation der adsorbierten Ketten und somit auch der entstehenden Strukturen.

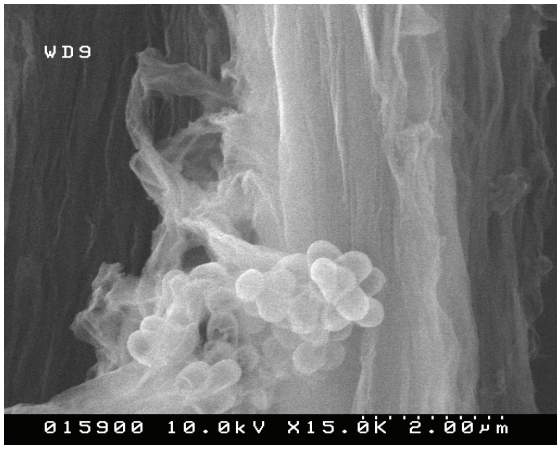
Über die Konzentration des Polymers in Lösung kann die Anzahl der adsorbierten Ketten pro Flächeneinheit beeinflusst werden und damit auch die Kettenkonformation. Wie in Abschnitt 2.6.3 beschrieben, liegen bei einer flächendeckenden Adsorption mit wenigen Ketten diese in Form einzelner Polymerknäuel vor. Bei einer großen Anzahl adsorbierter Polymerketten ordnen sich diese dagegen bürstenförmig an. Eine Senkung der Polymerkonzentration sollte im Fall von entstehenden Röhrchen zu dünneren Wänden, als aus Schmelze zugänglich oder zu Defekten in den Wänden führen.

Auch die verwendete Lösungsmittelqualität dürfte einen gewissen Einfluss auf die resultierenden Strukturen ausüben. Wie in Abschnitt 2.6.1 beschrieben, weitet ein gutes Lösungsmittel die Polymerketten auf und in einem schlechten kollabieren sie. Diese Änderung des vorliegenden Gyrationsradius kann die Konformation der adsorbierten Ketten beeinflussen. Vielleicht sind hier auch neben Stäbchen und Röhrchen weitere Strukturen zugänglich. Dies könnte die Füllung der Poren oder auch eventuelle Defekte in den Außenwänden betreffen.

Das verwendete Molekulargewicht spielt auch in der Lösungsbenetzung eine große Rolle. Der Gyrationsradius hängt sehr wesentlich von diesem ab (siehe Abschnitt 2.6.1).

5.4 Instabile Außenwände durch Erniedrigung der Polymerkonzentration

Um die Abhängigkeit der Wandstärke von der Konzentration des Polymers in Lösung zu untersuchen, wurden Nanoröhrchen aus Lösungen mit 3, 5, 7 und 10 wt% Polystyrol (M_w = 75.000 g/mol) in Cyclohexan (40 °C) hergestellt. Aus den Lösungen mit einem Polystyrolanteil von 3, 5 und 7 wt% entstehen Nanoröhrchen, deren Außenwände kollabiert sind. SEM-Aufnahmen der resultierenden Röhrchen sind in Abb. 5.7 - 5.12 zu sehen.



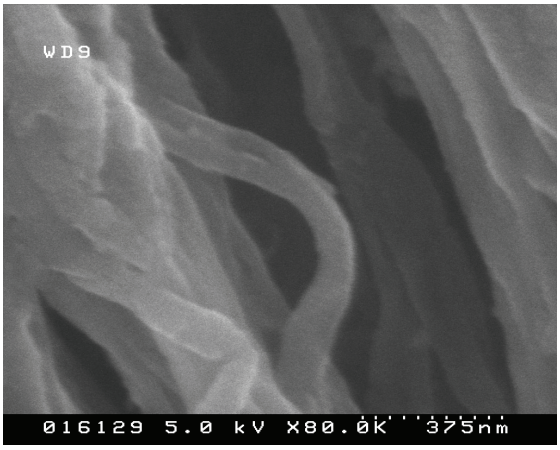
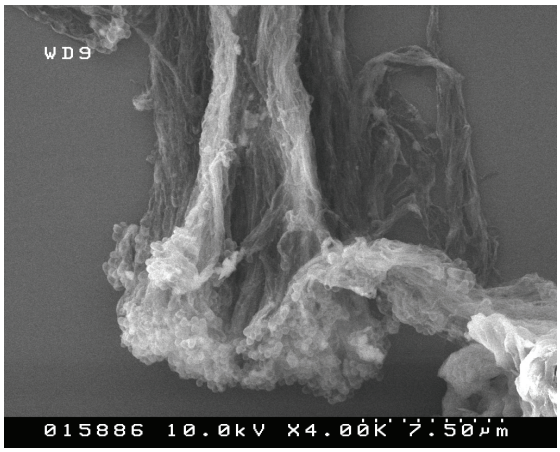


Abb. 5.7 + 5.8: SEM-Aufnahmen von aus 3 %iger (links) bzw. 7%iger (rechts) Lösung von PS (M_w = 75.000 g/mol) in Cyclohexan hergestellten zylindrischen Strukturen.

Die Außenwände der aus 3 % Lösung hergestellten Röhrchen sind so instabil, dass man die einzelnen Röhrchen nicht mehr erkennen kann (Abb. 5.7). Bei den aus 7 % Lösung hergestellten lassen sich dagegen bereits einzelne Röhrchen identifizieren (Abb. 5.8). Zudem weisen die Porenböden schon eine gewisse Stabilität auf (Abb. 5.11). Bei einem Polystyrolanteil von 10 wt% in Cyclohexan ließen sich über die ganze Länge stabile Röhrchen herstellen (Abb. 5.12 + 5.16). Da alle verwendeten Konzentrationen bereits über der Entanglementgrenze liegen, ist ein Stabilitätsgewinn oder -verlust durch ein Über- bzw. Unterschreiten dieser Grenze ausgeschlossen.



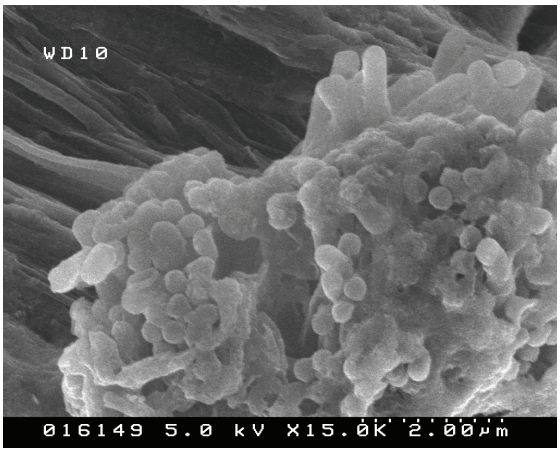
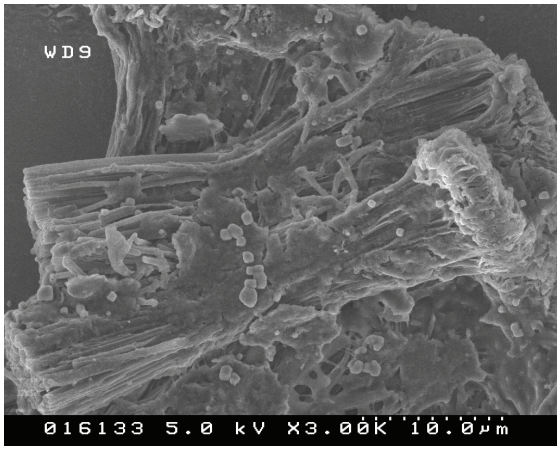


Abb. 5.9 + 5.10: SEM-Aufnahmen von zylindrische Strukturen hergestellt durch Lösungsbenetzung mit 3%iger (links) bzw. 5%iger (rechts) Lösung von PS (M_w = 75.000 g/mol) in c-Hexan.



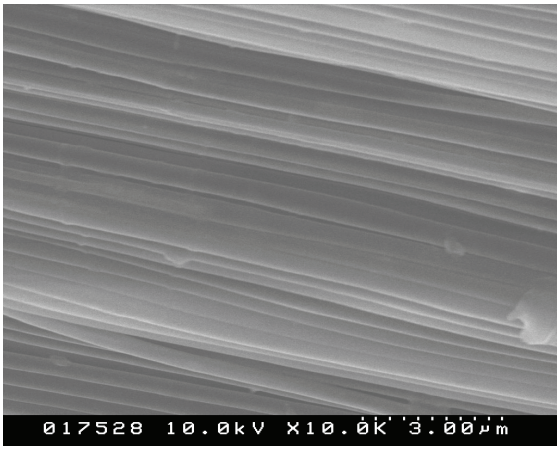


Abb. 5.11 + 5.12: SEM-Aufnahmen von zylindrische Strukturen hergestellt durch Lösungsbenetzung mit 7%iger (links) bzw. 10%iger (rechts) Lösung von PS (M_w = 75.000 g/mol) in c-Hexan.

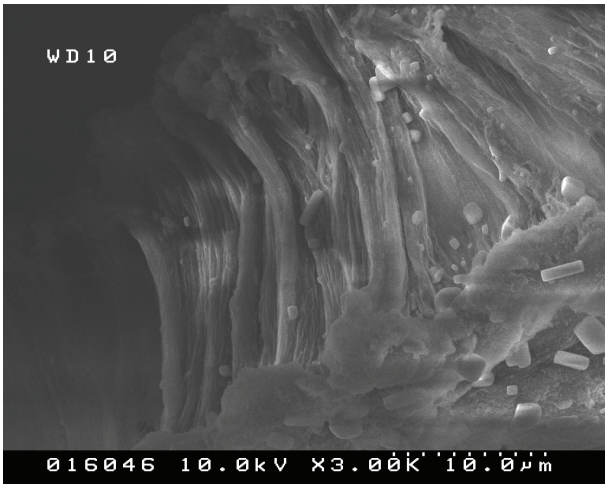
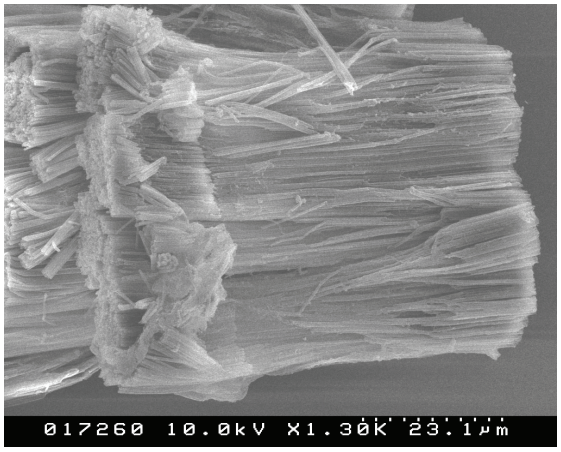


Abb. 5.13: SEM-Aufnahme von zylindrische Strukturen hergestellt durch Lösungsbenetzung mit 3%iger Lösung von PS (M_w = 432.000 g/mol) in c-Hexan.

Zur Untersuchung, ob der Stabilitätsverlust durch die Konzentrationserniedrigung durch eine Erhöhung des Molekulargewichts ausgeglichen werden kann, wurden Template mit einer 3 % Lösung aus Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 432.000 g/mol benetzt (Abb. 5.13). Es konnte keinerlei Stabilitätsgewinn festgestellt werden.

5.5 Instabile Außenwände und Defektstrukturen durch schlechte und θ-Lösungsmittel

Zur Untersuchung der Abhängigkeit zwischen der Lösungsmittelqualität bei der Benetzung und der Wandstabilität der Röhrchen wurde das System Polystyrol in Cyclohexan gewählt. Hier sind die unterschiedlichen Lösungsmittelqualitäten alleine durch Temperaturänderungen innerhalb eines leicht zugänglichen Bereichs einstellbar. Es müssen keine zusätzlichen Parameter, die durch einen Lösungsmittelwechsel oder Zugabe eines zweiten Lösungsmittels verursacht werden könnten, berücksichtigt werden. Eine Lösung von Polystyrol in Cyclohexan befindet sich bei 35,5 °C im θ-Zustand. Bei einer Temperaturerhöhung wird Cyclohexan zu einem guten Lösungsmittel, bei Temperaturerniedrigung zu einem schlechten. Die Übergänge sind hierbei fließend.



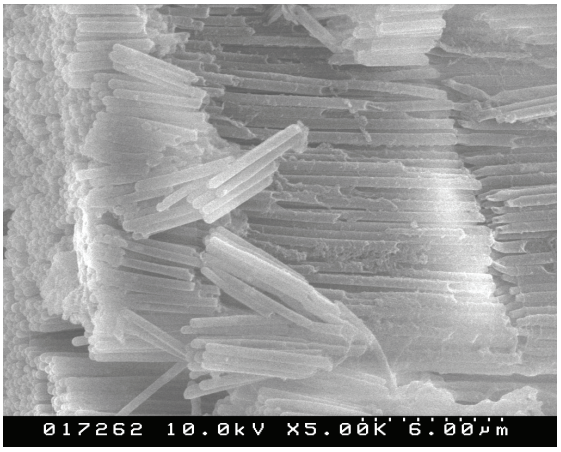
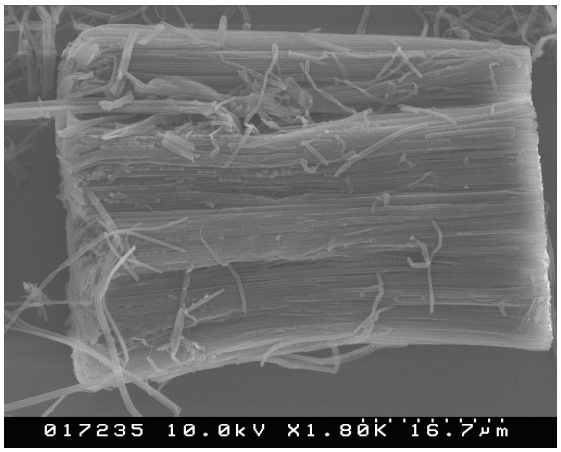


Abb. 5.14 + 5.15: SEM-Aufnahmen von zylindrische Strukturen hergestellt durch Lösungsbenetzung mit 10%iger Lösung von PS (M_w = 75.000 g/mol) in c-Hexan bei 28 °C (schlechtes Lösungsmittel).



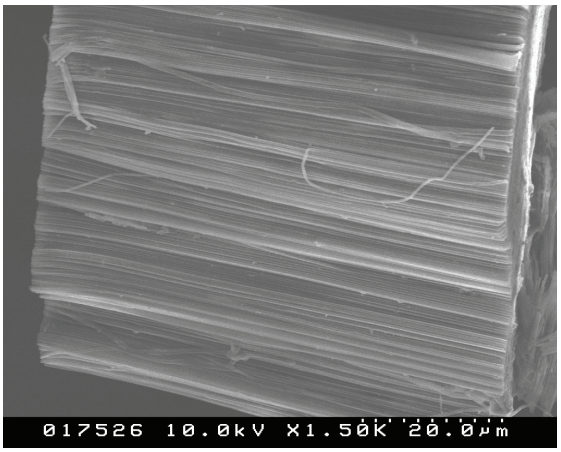
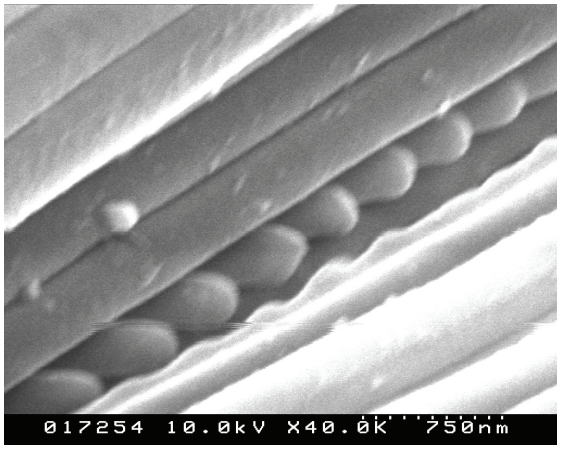


Abb. 5.16 + 5.17: SEM-Aufnahmen von zylindrische Strukturen hergestellt durch Lösungsbenetzung mit 10%iger Lösung von PS (M_w = 75.000 g/mol) in c-Hexan bei 35 °C (θ-Lösungsmittel) (links) und 42 °C (gutes Lösungsmittel) (rechts).

Die Röhrchen, die durch Benetzung unter schlechten Lösungsmittelbedingungen hergestellt wurden, sind fast über ihre ganze Länge kollabiert (Abb. 5.14). Die Spitzen sind nur bis zu einer Länge von ca. 10 µm stabil und zu den Böden hin sind mehrere Bruchkanten erkennbar (Abb. 5.15). Die aus θ-Bedingungen hergestellten Röhrchen sind im Mittelteil kollabiert. Sowohl die Böden als auch die Spitzen sind über eine Länge von 20-30 µm stabil (Abb. 5.16). Unter guten Lösungsbedingungen lassen sich dagegen Röhrchen mit über die ganze Länge stabilen Wänden herstellen (Abb. 5.17).



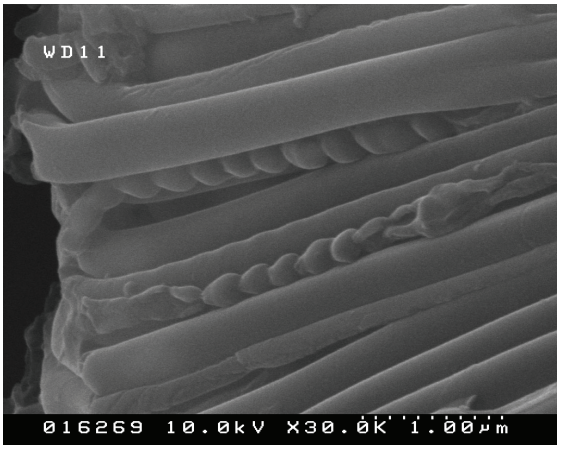
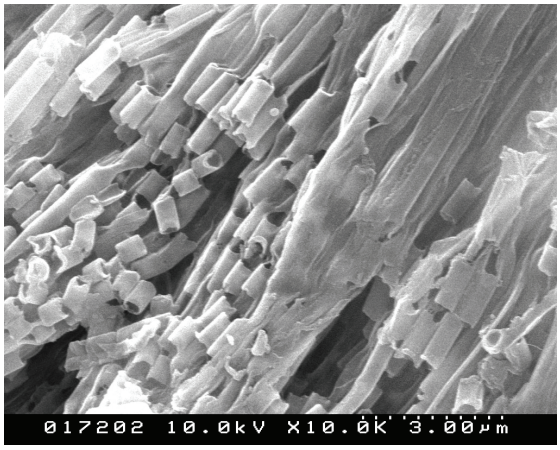


Abb. 5.18 + 5.19: SEM-Aufnahmen von kugelförmigen Ausbuchtungen bei zylindrische Strukturen hergestellt durch Lösungsbenetzung mit 10%iger Lösung von PS (M_w = 75.000 g/mol) in c-Hexan bei 28 °C (schlechtes Lösungsmittel) (links) und 35 °C (θ-Lösungsmittel) (rechts).

Außer diesen generellen Tendenzen konnten bei den erhaltenen Röhrchen noch einige Nebenstrukturen gefunden werden. Sowohl aus schlechtem als auch aus θ-Lösungsmittel entstanden Stäbe mit regelmäßigen kugelförmigen Ausbuchtungen (Abb. 5.18 +

5.19). Diese Strukturen haben eine sehr große Ähnlichkeit mit den unter 3.1 beschriebenen Defektstrukturen und werden durch Defekte im Templat und nicht durch den Einfluss der Lösungsmittelqualität verursacht.



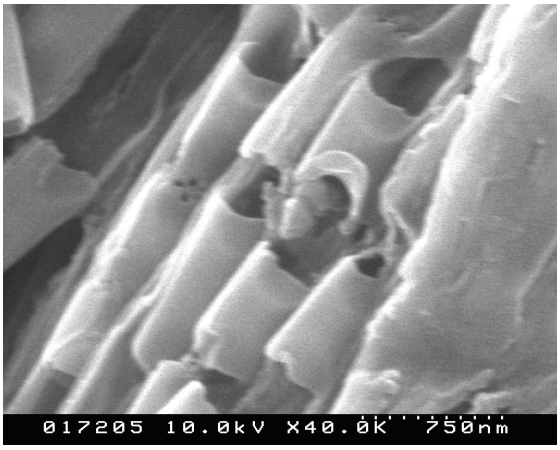
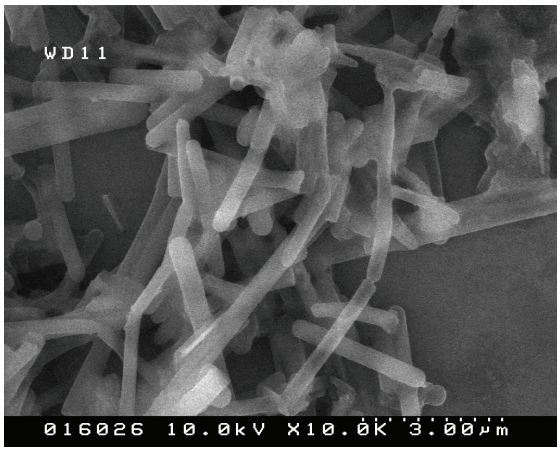


Abb. 5.20 + 5.21: SEM-Aufnahmen von Bruchstücken hergestellt durch Lösungsbenetzung mit 10%iger Lösung von PS (M_w = 75.000 g/mol) in c-Hexan bei 35 °C (θ-Lösungsmittel).



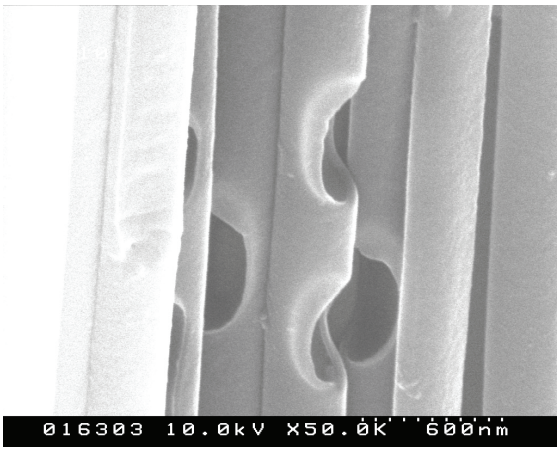


Abb. 5.22 + 5.23: SEM-Aufnahmen von Bruchstücken und Löchern hergestellt durch Lösungsbenetzung mit 10%iger Lösung von PS (M_w = 75.000 g/mol) in c-Hexan bei 40 °C (gutes Lösungsmittel) (links) und 28 °C (schlechtes Lösungsmittel) (rechts).

Die aus θ und guten Lösungsbedingungen entstandenen Bruchstücke sind dagegen durch den Benetzungsprozess entstandene Strukturen (Abb. 5.20 – 5.21). Die aus θ-Bedingungen entstandenen Bruchstücke hängen auch nach dem Auflösen des Templats aneinander. Offenbar sind sie aus den kollabierten Wänden durch Materialtransport entstanden. Unter Ausbildung von Lochstellen bzw. unbenetzten Bereichen haben sich stabile Wandabschnitte ausgebildet. Die Bruchstücke der Probe aus guten Lösungsbedingungen sind vereinzelt auf dem Siliziumträger verteilt vorzufinden. Im Gegensatz zur Probe aus θ-Bedingungen sind kaum Öffnungen an den Enden der Bruchstücke zu

sehen. Es scheinen sich aus stabilen Röhrchen durch Materialtransport in den Poren komplett gefüllte und unbenetzte Bereiche auszubilden.

Eine ähnliche Umstrukturierung ist bei Röhrchen aus schlechten Lösungsbedingungen zu beobachten. Hier entstehen Löcher in den Außenwänden zur Bildung stabiler Wände (Abb. 5.23). Die Ausbildung von Lochstellen und entnetzten Bereichen zugunsten stabiler Wandbereiche geschieht also unabhängig von der Lösungsmittelqualität.

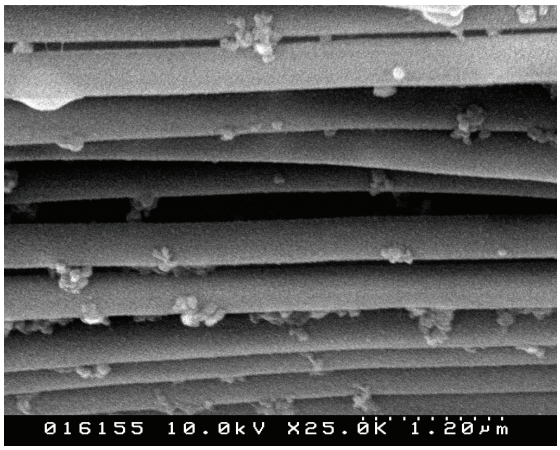
5.6 Zusammenfassung: Einfluss der Konzentration und der Qualität des Lösungsmittels auf die Strukturbildung in den Poren

Aus niedrig konzentrierten Polymerlösungen und bei schlechter Lösungsmittelqualität entstehen Nanoröhrchen mit kollabierten Außenwänden. Diese werden mit steigender Konzentration bzw. steigender Qualität des Lösungsmittels stabiler. Sowohl über die Konzentration als auch über die Solvenzqualität kann der Anteil der an den Poreninnenwänden adsorbierten Polymerketten beeinflusst werden.

Die zusätzlich bei Veränderung der Lösungsmittelqualität beobachteten Strukturen wie Lochbildung und Bruchstücke sind qualitätsunabhängig, da sie unter allen Lösungsmittelbedingungen zu finden sind. Da sie bei den Untersuchungen die verschiedenen Konzentrationen betreffend gar nicht zu beobachten waren, bleibt als Ursache nur noch das verwendete Molekulargewicht. Die aus verschiedenen Molekulargewichten zugänglichen Strukturen soll im Folgenden untersucht werden.

5.7 Parameter der Untersuchungen zur Molekulargewichtsabhängigkeit

Zur Untersuchung der Beziehungen zwischen Molekulargewicht des Polymers und der ausgebildeter Struktur sind stabile Außenwände nötig, um die beobachteten Strukturen eindeutig dem Stäbcheninneren oder den Außenwänden zuordnen zu können. Daher wurde mit Dichlormethan ein gutes Lösungsmittel für Polystyrol verwendet. Zur Bestimmung der Innenstrukturen durch TEM-Aufnahmen wurde der Lösung Palladium(II)acetat (PdAc) zugegeben. Die Verhältnisse der einzelnen Komponenten wurden so gewählt, dass die Polystyrolkonzentration hoch genug war, um stabile Röhrchen zu erhalten, die Palladium(II)acetatkonzentration war ausreichend, um genügend Kontrast im TEM zu erhalten und sowohl das PS als auch das PdAc vollständig gelöst vorlagen. Dies war bei einem Verhältnis von 3:1 für PS:PdAc und einer 5 wt%igen Lösung beider Substanzen in Dichlormethan gegeben. Es wurden Polystyrolstandards mit molaren Massen zwischen 1.890 und 601.000 g/mol verwendet. Aus allen Molekulargewichten wurden zylindrische Strukturen mit stabilen, nahezu defektfreien Außenwänden gebildet (siehe Abb. 5.24 +5.25).



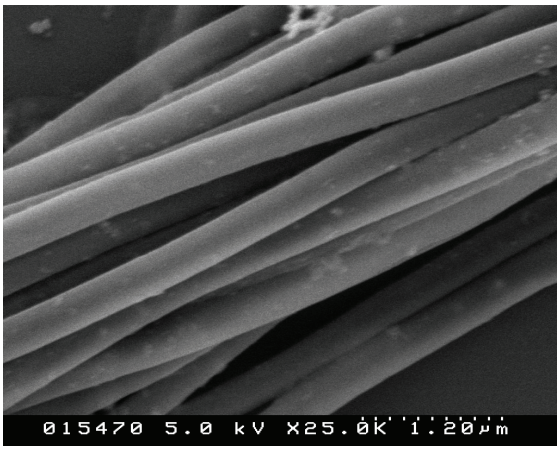
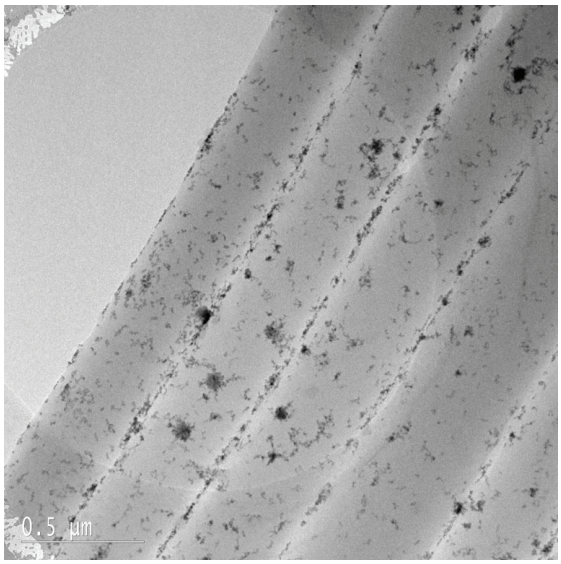


Abb. 5.24 + 5.25: SEM-Aufnahmen von Nanoröhrchen aus Polystyrol mit Molekulargewichten von 2.000 g/mol (rechts) und 601.000 g/mol (rechts) mit stabilen Außenwänden

5.8 Die auftretenden Strukturen



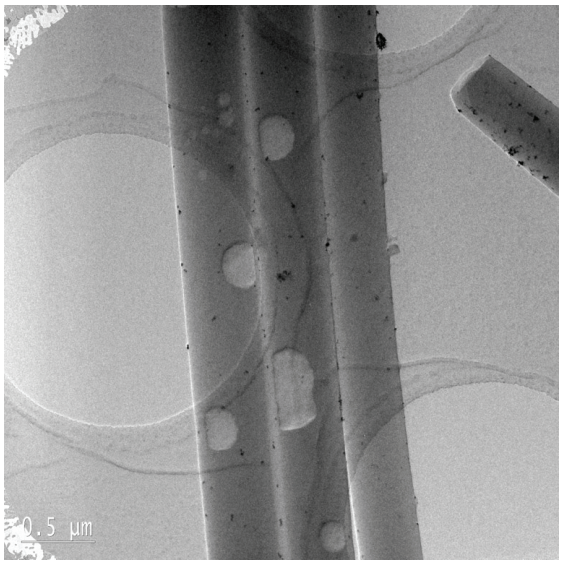


Abb. 5.26 + 5.27: TEM-Aufnahmen von komplett gefüllten Stäbchen (links) und gefüllten Stäbchen mit kleinen Löchern (rechts).

Es wurden komplett befüllte Stäbchen (Abb. 5.26), Stäbchen mit kleinen statistisch verteilten Löchern (Abb. 5.27) und mit kleinen Löchern, die regelmäßigen Abständen voneinander entfernt sind (Abb. 5.28) beobachtet. Hierbei kann es sich entweder um komplette Stäbchen oder um kleine Bereiche innerhalb einer anderen Hauptstruktur handeln.

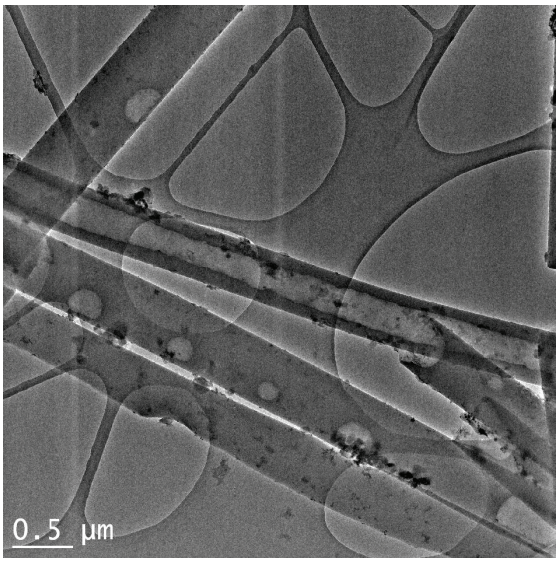
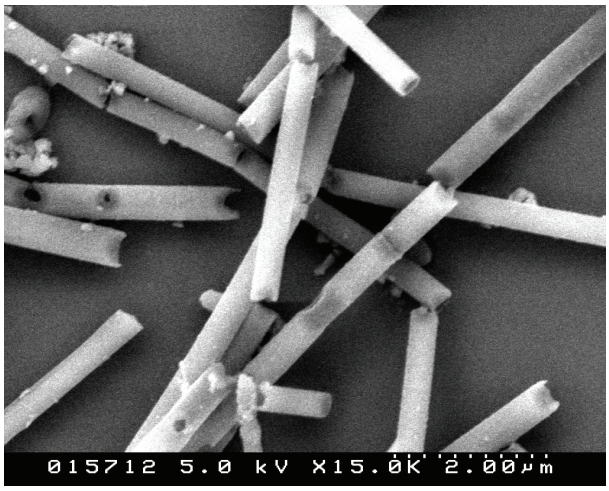


Abb. 5.28: TEM-Aufnahme von gefülltem Stäbchen mit kleinen Löchern in regelmäßigem Abstand.



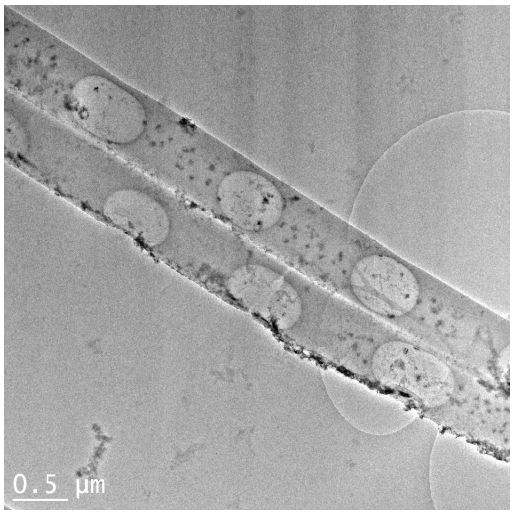
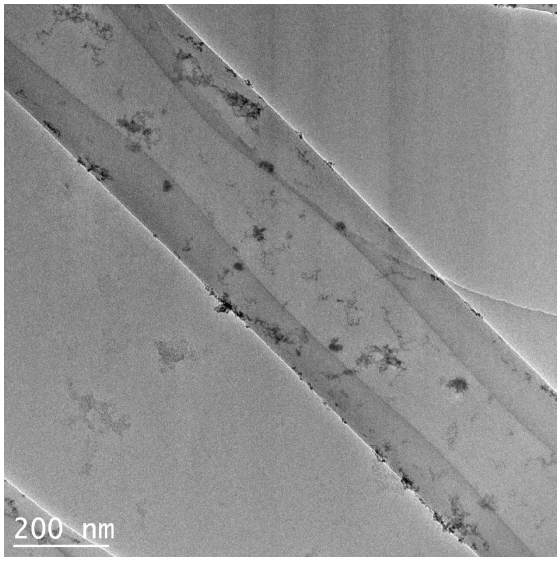


Abb. 5.29 + 5.30: TEM-Aufnahmen von Bruchstücken (links) und regelmäßigen Lochstrukturen (rechts).

Eine weitere Struktur ist die regelmäßige Lochstruktur (Abb. 5.30). Gleichmäßige Löcher, deren Durchmesser fast dem ganzen Stabdurchmesser entsprechen, sind in regelmäßigen Abständen von bis zu wenigen Mikrometern in einem sonst befüllten Stäbchen angeordnet. Ähnlichkeiten mit der Lochstruktur haben die Bruchstücke in Abbildung 5.29, welche halbkreisförmige Einbuchtungen an den Bruchstellen aufweisen.



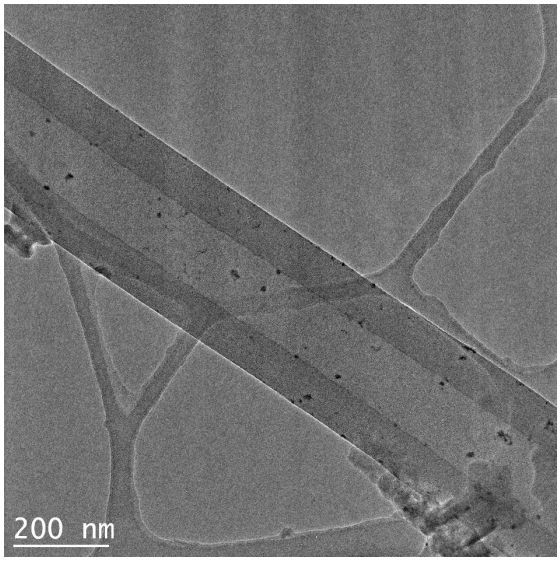
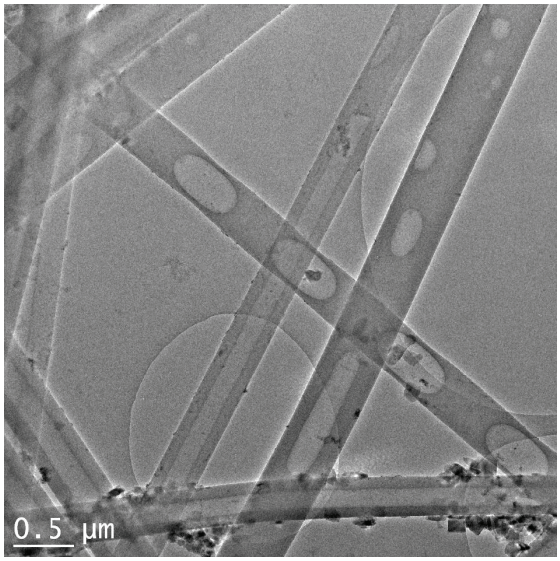


Abb. 5.31 + 5.32: TEM-Aufnahmen von Röhrchen mit Undulationen (links) und gleichmäßigen Innenwänden (rechts).

Außerdem bilden sich auch hohle Röhrchen aus. Hier sind zwei verschiedene Strukturen der Innenwände voneinander zu unterscheiden. Die einen Röhrchen weisen Undulationen an den Innenwänden auf (Abb. 5.31). Die Maxima sind gleichmäßig voneinander

entfernt. Die Mehrheit der entstehenden Röhrchen weist allerdings glatte Innenwände mit einer einheitlichen Wandstärke auf (Abb. 5.32).

5.9 Übergänge zwischen den entstandenen Strukturen



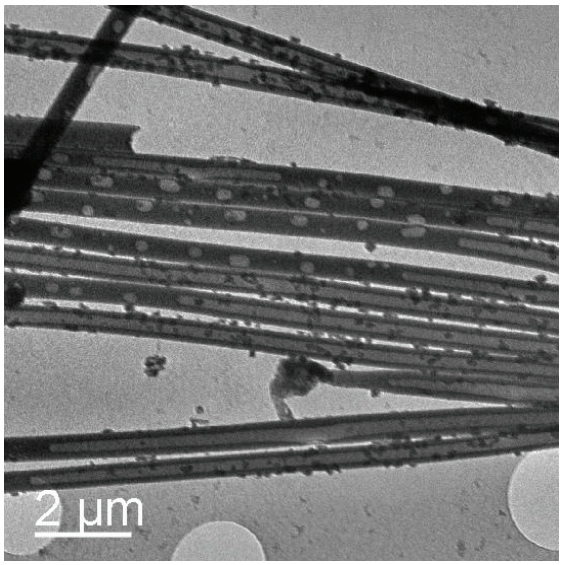
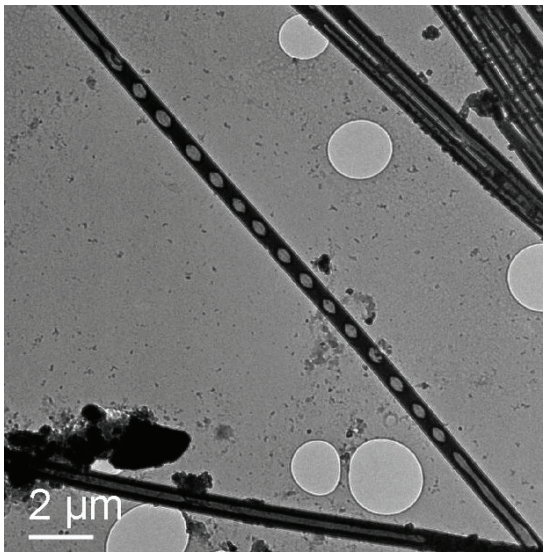


Abb. 5.33 + 5.34: TEM-Aufnahmen von Röhrchen mit ebenen Innenwänden in die Hohlräume von gefüllten Bereichen unterbrochen werden.

In komplett hohlen Nanoröhrchen mit ebenen Innenwänden sind oft gefüllte Bereiche zu finden, welche meistens kleine Löcher aufweisen (Abb. 5.33 + 5.34). Auch direkt an den gefüllten Bereichen findet keine Veränderung der Wandstärke statt. Geht dagegen eine Lochstruktur in einen Hohlraum über, weisen die Innenwände Undulationen auf (Abb. 5.35). Die Amplituden werden mit dem Abstand zur Lochstruktur immer geringer bis sie schließlich in glatte Innenwände mit einheitlicher Wandstärke übergehen. Teilweise lassen sich diese abklingenden Undulationen auch beim Übergang von sehr kleinen gefüllten Bereichen mit einer Länge von 0,5 µm oder weniger in einem Hohlraum beobachten (Abb. 5.36).



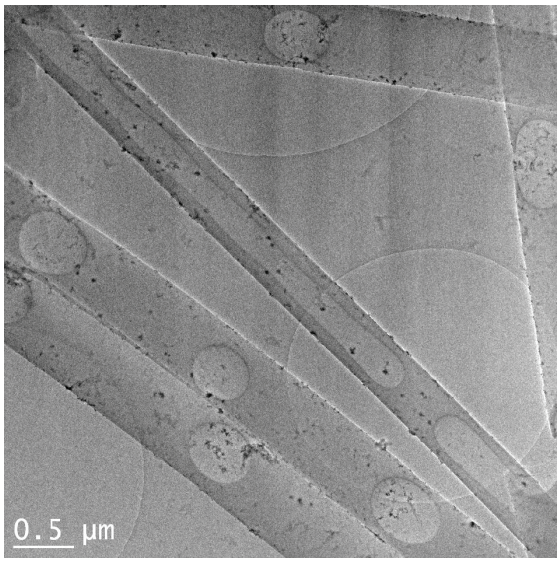


Abb. 5.35 + 5.36: TEM-Aufnahmen von einer Lochstruktur (links) bzw. einem Meniskus (rechts) welche über einen Bereich mit Undulationen in ein Röhrchen ebenen Innenwänden übergeht.

5.10 Abhängigkeit der entstehenden Strukturen vom Molekulargewicht

Die drei Hauptstrukturen (befüllte Stäbchen mit kleinen Löchern, regelmäßige Lochstrukturen und Röhrchen mit gleichmäßigen Innenwänden) konnten in Teilen bei fast jedem Molekulargewicht beobachtet werden. Dabei bildete sich, je nach Molekulargewicht, jeweils eine Struktur bevorzugt aus. Die anderen lagen daneben nur vereinzelt vor, entweder als einzelne Stäbchen bzw. Röhrchen oder als kurze Abschnitte innerhalb der Hauptstruktur.

Aus Polymeren mit einem Monomergewicht bis zu einschließlich 7.000 g/mol entstehen primär gefüllte Stäbchen. Die aus PS mit einem Molekulargewicht von 1.890 g/mol sind völlig defektfrei. Bei PS mit 4.850 und 7.000 g/mol Molekulargewicht sind kleine Löcher in den Stäbchen vorhanden. Bei Molekulargewichten des PS zwischen 17.300 und 75.000 g/mol bilden sich hauptsächlich Lochstrukturen aus. Ab einem Molekulargewicht des PS von 96.000 g/mol bilden sich primär Röhrchen mit gleichmäßigen Innen-

wänden und kurzen gefüllten Bereichen. Letztere weisen kleine, unregelmäßige Löcher auf.

In Tabelle 5.1 ist eine Übersicht über die bei den jeweiligen Molekulargewichten entstandenen Hauptstrukturen aufgelistet. Es folgt eine genaue Beschreibung der Strukturen in Abhängigkeit vom jeweiligen Molekulargewicht, zusammengefasst nach der jeweiligen Hauptstruktur.

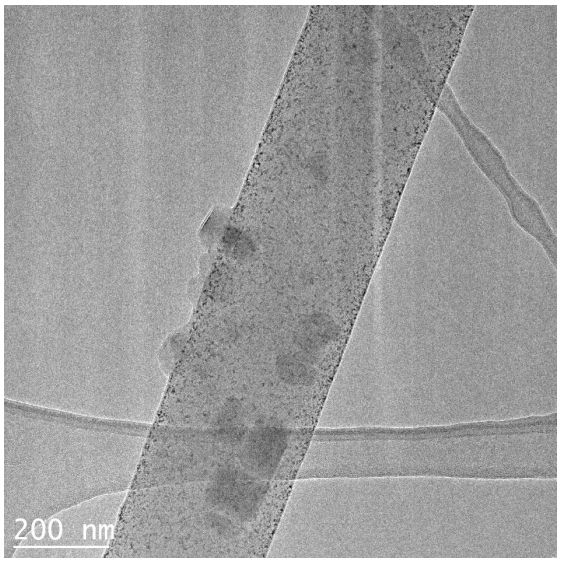
Tabelle 5.1: ☑: Mehrheit der Röhrchen

Molekulargewicht	gefüllt	Lochstruktur	hohl
1.890	☑		
4.850	☑		
7.000	☑		
17.300		☑	
35.600		☑	
75.000		☑	
96.000			☑
133.000			☑
184.000			☑
248.000			☑
319.000			☑
601.800			☑

5.11 gefüllte Stäbchen

Die meisten der aus Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 1.890 bis 7.000 g/mol hergestellten Nanostäbchen sind vollständig gefüllt. Die Stäbchen aus PS mit Molekulargewichten von 4.850 und 7.000 g/mol weisen kleine Löcher auf (Abb. 5.38), die aus PS mit einem M_w von 1.890 g/mol nicht (Abb. 5.37). Auch eine weitere Probe aus PS

mit einem Molekulargewicht von 4.850 g/mol ergab lochfreie gefüllte Stäbchen. Dass es sich bei den entstandenen Löchern um Löcher im Innenbereich der Stäbchen und nicht um Defekte in den Außenwänden handelt, zeigen die SEM-Aufnahmen der intakten Röhrchen (Abb. 5.39 + 5.40).



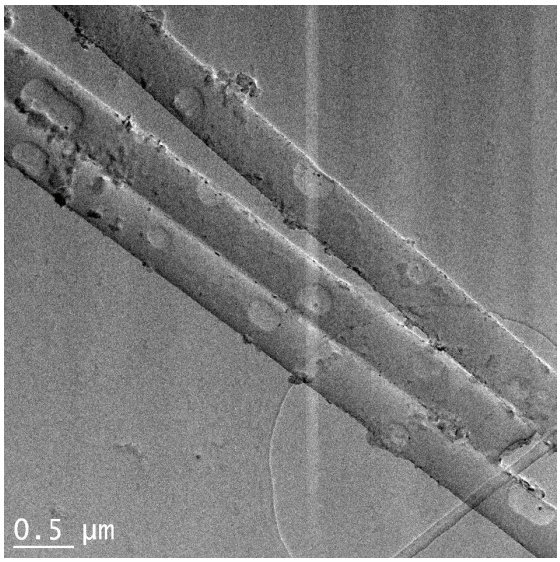
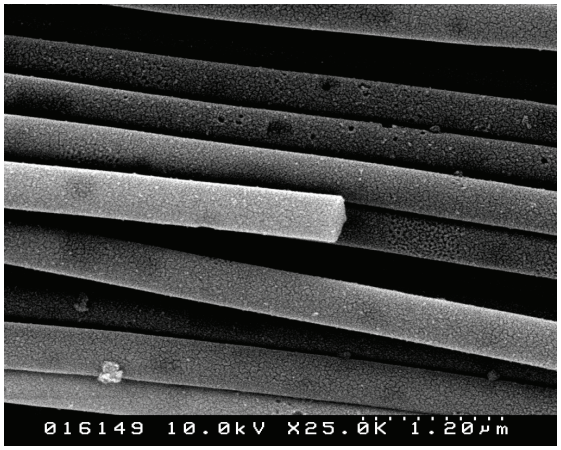


Abb. 5.37 + 5.38: TEM-Aufnahmen von ein vollständig gefüllten Nanostäbchen aus PS mit einem M_w von 1.890 g/mol (links) und gefüllten Nanostäbchen mit kleinen Löschern aus PS mit einem M_w von 4.850 g/mol (rechts).



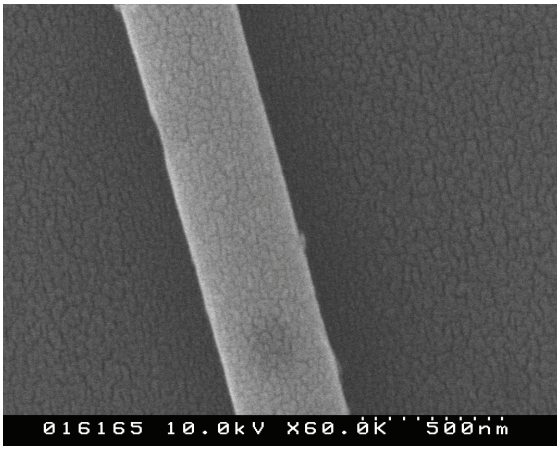


Abb. 5.39 + 5.40: SEM-Aufnahmen der defektfreien Außenwände von Nanostäbchen aus PS mit einem M_w von 1.890 g/mol (links) und einem M_w von 4.850 g/mol (rechts).

Um einem genaueren Einblick in die vorliegenden Verhältnisse zu erhalten, wurden die entsprechenden Gyrationsradien und Entanglementgrenzen berechnet. Beim PS mit einem Molekulargewicht von 1.890 g/mol besteht eine einzelne Kette aus 18 Monomereinheiten. Sie ist viel zu kurz um eine knäuelartige Konformation annehmen zu können. Eine Berechnung eines Gyrationsradius bzw. einer Entanglementgrenze für dieses Mo-

lekulargewicht würde keine sinnvollen Ergebnisse geben und wird deshalb nicht durchgeführt.

Mit 47 bzw. 67 Monomereinheiten sind die Polymerketten der Polystyrole mit einem M_w von 4.850 und 7.000 g/mol sehr kurz und zur Berechnung der Gyrationsradien wird deshalb die Gleichung (5.1) verwendet.

$$\left\langle R^2 \right\rangle_0 = n \cdot l^2 \cdot \frac{(n+2)\cdot(1+\cos\theta)}{(n+1)\cdot(1-\cos\theta)} - \frac{\cos\theta}{(n+1)\cdot(1-\cos\theta)^2} + \frac{2\cos\theta^2}{(n+1)^2\cdot(1-\cos\theta)^3}$$

$$- \frac{2\cos\theta^3 \cdot \left(1-\cos\theta^n\right)}{n\cdot(n+1)^2\cdot(1-\cos\theta)^4} \cdot \frac{\left(1+\overline{\cos\phi}\right)}{\left(1-\overline{\cos\phi}\right)} \tag{5.1}$$

Mit den erhaltenen Werten berechnet sich die Entanglementgrenze nach:

$$\rho_{Kette} = \frac{\frac{n \cdot M_0}{N_A}}{\frac{4\pi}{3}\left|r_e\right|^3} \tag{5.2}$$

Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 5.2 aufgelistet.

Tabelle 5.2

Molekulargewicht in g/mol	Monomereinheiten n pro Kette	Trägheitsradius Rg in nm	Entanglementgrenze in g/ml	Konzentration der verwendeten Lösungen in g/ml
1.890	18			0,05
4.850	47	5,6	0,01	0,05
7.000	67	6,8	0,01	0,04

Die Gyrationsradien sind besonders im Vergleich zum verwendeten Röhrchendurchmesser relativ klein. Mit 5,6 und 6,8 nm betragen die Gyrationsradien weniger als das 10fache einer flach ausgestreckten Kette mit 0,7 nm. Während bei langen Polymerketten der Materialnachtransport durch Relaxieren der ausgestreckten Ketten zu Knäueln stattfindet, liegen hier sehr wahrscheinlich mehrere wandernde Schichten übereinander

vor. Die Polystyrole mit Molekulargewichten bis zu 7.000 g/mol verhalten sich während des Benetzungsprozesses daher wie niedrigmolekulare Substanzen und befüllen die Poren somit komplett. Durch das Vorliegen von Verschlaufungen der Polymerketten können mehrere Schichten „mitgerissen“ werden.

5.12 Kleine Löcher in gefüllten Stäbchen

5.12.1 Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 1.890 g/mol

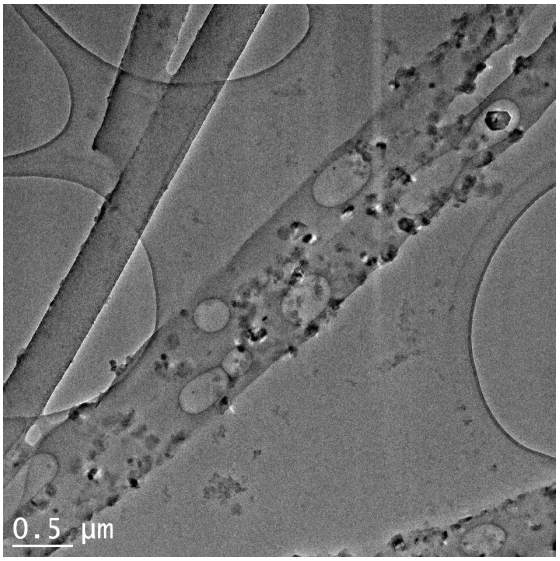
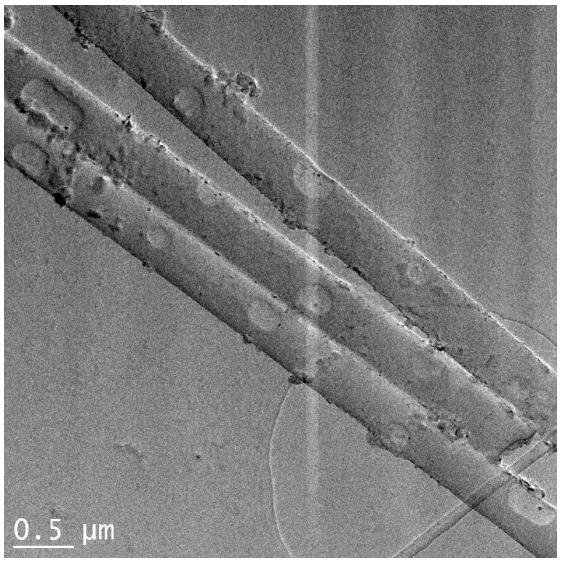


Abb. 5.41: TEM-Aufnahme von Nanostäbchen aus PS (M_w = 1.890 g/mol).

Die meisten der aus Polystrol mit einem Molekulargewicht von 1.890 g/mol hergestellten Nanostäbchen sind vollständig gefüllt und ohne Löcher. Nur vereinzelt liegen einige mit Löchern vor. Diese Löcher befinden sich zwar mittig auf der Röhrchenachse (Abb. 5.41), sind aber deutlich kleiner als diese und besitzen weder eine einheitliche Größe noch eine einheitliche Form. Neben den einfachen Löchern liegen auch „doppelte“ vor, also einzelne Löcher bei denen man eine Spaltung in zwei getrennte bereits erahnen kann. Die Abstände zwischen den Röhrchen liegen zwar im Mikrometerbereich, sind aber sehr unregelmäßig.

5.12.2 Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 4.850 g/mol



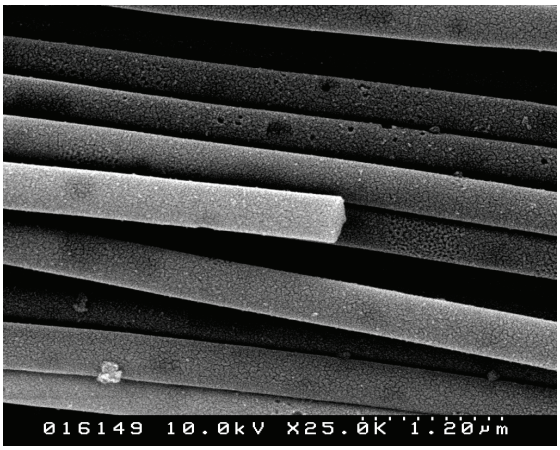


Abb. 5.42 + 5.43: TEM-Aufnahme (links) und SEM-Aufnahme (rechts) von Nanostäbchen mit kleinen Löchern und defektfreien Außenwänden aus PS (M_w = 4.850 g/mol).

Die aus einem Molekulargewicht von 4.850 g/mol entstandenen Stäbchen weisen fast alle Löcher auf (Abb. 5.42). Die Löcher sind wieder kleiner als die der Lochstrukturen. Ihre Durchmesser längs der Röhrchenachse variiert von 203 bis 432 nm und quer dazu von 154 bis 225 nm. In beiden Fälle beträgt die Mehrzahl der Durchmesser 200 nm. Die Löcher sind 150 bis 250 nm kleiner als der Stäbchendurchmesser. Sie weisen aber bereits eine gewisse periodische Anordnung auf. Die Lochabstände betragen ungefähr 1 µm.

Auf den SEM-Aufnahmen der Nanostäbchen (vgl. Abb. 5.43) erkennt man zwar einige kleine Löcher in den Außenwänden, deren Ausmaße allerdings deutlich kleiner sind als die der auf den TEM-Aufnahmen beobachteten. Es handelt sich bei letzteren also um Löcher im Inneren.

5.12.3 Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 7.000 g/mol

Ein ähnliches Ergebnis erhält man bei einem Molekulargewicht von 7.000 g/mol. Die gefüllten Nanostäbchen weisen in den Außenwänden kleine Löcher auf (Abb. 5.44 + 5.45). Neben unregelmäßig verteilten Löchern liegen auch solche mit regelmäßigen Abständen voneinander vor. Die Lochabstände in Abb. 5.45 betragen 0,6 bis 1 µm. Die Lochdurchmesser betragen längs zur Röhrchenachse 171 bis 325 nm und quer dazu 148 bis 203 nm bei einem Stabdurchmesser von 500 nm, bzw. längs 165 nm und quer 140 nm bei 300 nm. Es lassen sich zwar schon gewisse Regemäßigkeiten bei den Abständen erkennen, aber insgesamt gesehen sind noch große Unterschiede in den Lochgrößen und –abständen vorhanden.

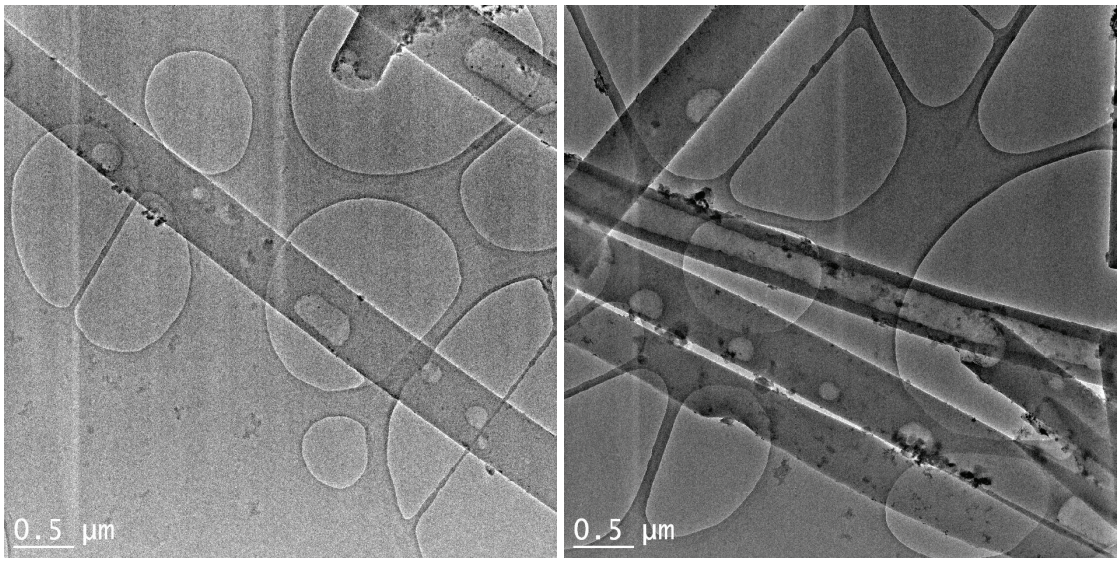


Abb. 5.44 +.5.45: TEM-Aufnahmen von Nanostäbchen aus PS (M_w = 7.000 g/mol).

5.12.4 Polystyrol mit einem Molekulargewicht ab 96.000 g/mol

Bei Proben aus Polystyrol mit Molekulargewichten ab 96.000 g/mol treten zwischen den hauptsächlich ausgebildeten hohlen Bereichen immer wieder gefüllte, meist mit kleinen unregelmäßigen Löchern, auf (Abb. 5.46).

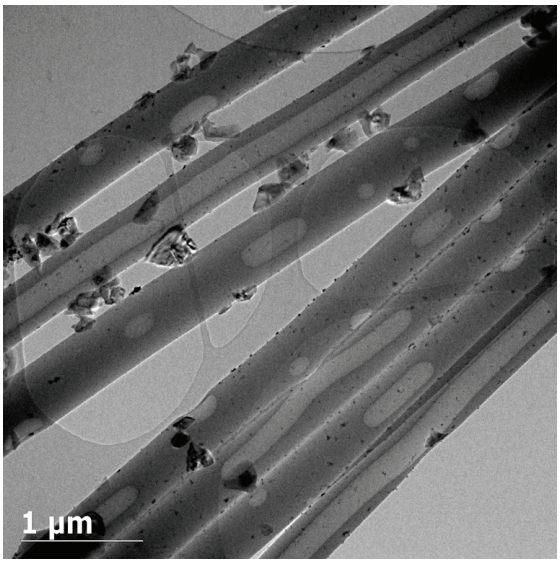


Abb. 5.46: TEM-Aufnahmen von Stäbchen und Röhrchen aus PS (M_w = 133.000 g/mol).

5.12.5 Auswertung

Da wahrscheinlich ein Zusammenhang zwischen dem Auftreten der gefüllten Bereiche und der Wandstärke der Röhrchenabschnitte bei den Proben mit einem Molekulargewicht ab 96.000 g/mol besteht, wird die Entstehung dieser gefüllten Bereiche erst im Abschnitt 5.16 besprochen.

Die beobachteten Löcher in den komplett gefüllten Stäbchen können durch Luftblasen verursacht werden. Die Template wurden zwar vor der Benetzung mit Dichlormethan gespült und getempert, doch dies verhindert nicht das Festsetzen von Luftblasen an Rauhigkeiten der Poreninnenwände. Auch die relativ regelmäßigen kleinen Löcher, wie in Abbildung 5.41 zu sehen, sind eher diesem Phänomen zuzuordnen. Auf das Vorhandensein kleiner Ausbuchtungen in den Porenwänden, die einen regelmäßigen Abstand voneinander besitzen, weist die in Abschnitt 5.1 beschriebene Fehlstruktur mit kammartigen Abspaltungen hin (siehe Abb. 5.2 + 5.3). Die in solchen Unebenheiten befindlichen kleinen Bläschen werden dann im Laufe des Benetzungsprozesses zwar von einem dünnen, die Porenwand benetzenden Film umschlossen, diffundieren aber auf Grund der Viskosität der Lösung nicht weiter. Die Blasenfreiheit der Stäbchen aus Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 1.890 g/mol kann durchaus auch mit der niedrigeren Viskosität der Lösung zu tun haben. Sehr wahrscheinlich ist dies aber auch auf glättere

Poreninnenwände des verwendeten Templats zurückzuführen, worauf die Beobachtungen der Probe aus Polystyrol mit 4.850 g/mol hindeuten. Aus zwei vollkommen gleich hergestellten Proben entstehen einmal komplett gefüllte Stäbchen mit und einmal ohne Löcher.

5.13 Bruchstücke

Aus PS mit einem Molekulargewicht von 17.300 g/mol entstehen viele kleine Bruchstücke mit halbkreisförmigen Einbuchtungen an den Bruchstellen (Abb. 5.47 + 5.48).

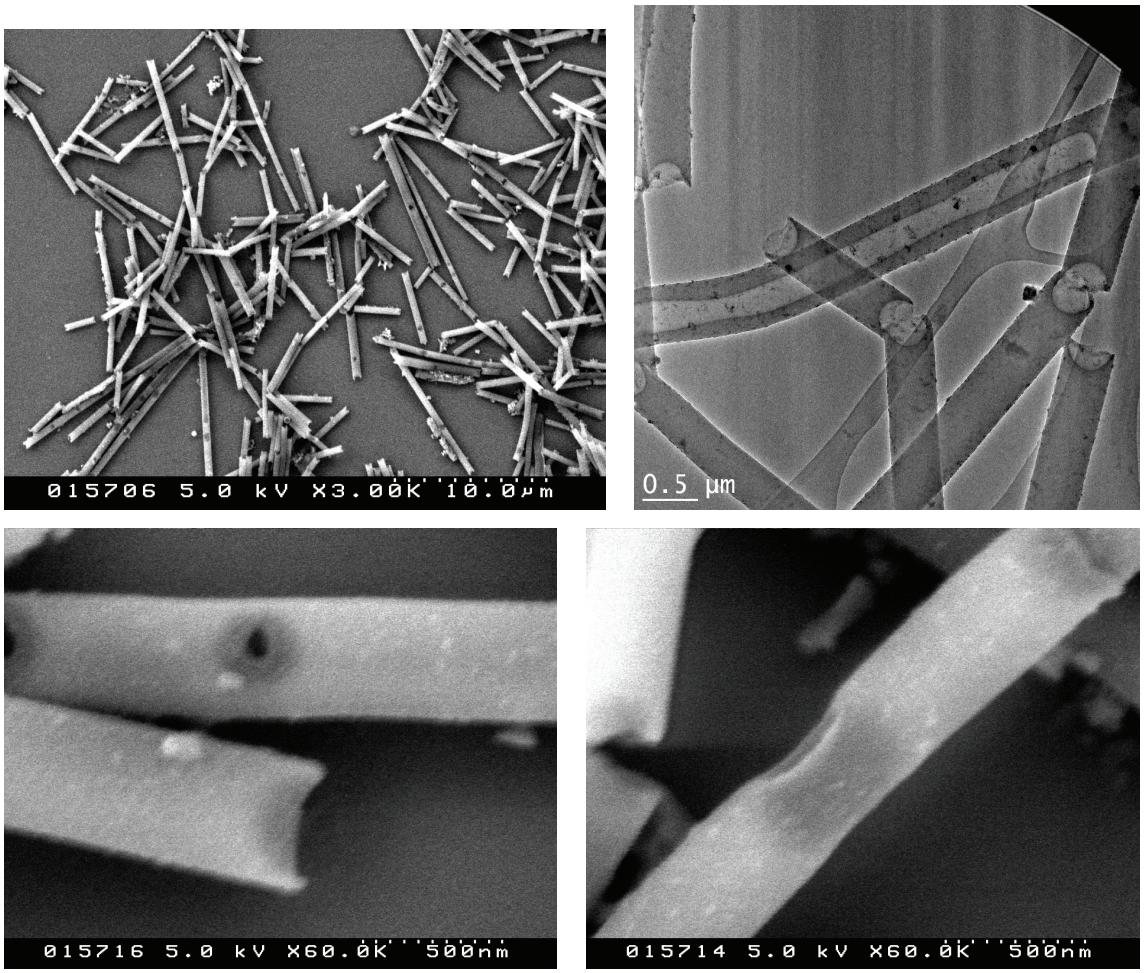


Abb. 5.47 – 5.50: TEM-Aufnahme (oben rechts) und SEM-Aufnahmen von Bruchstücken mit halbkreisförmigen Einbuchtungen an den Bruchstellen und von zum Teil noch zusammenhängenden Bruchstücken aus PS mit einem M_w von 17.300 g/mol.

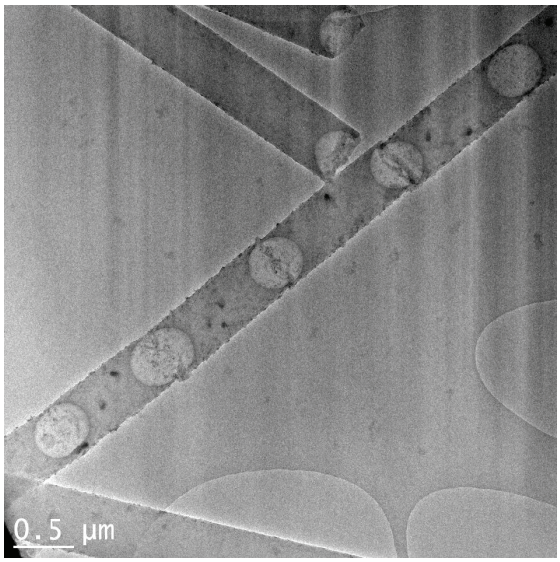
Wahrscheinlich haben sich viele Stäbchen mit regelmäßiger Lochstruktur ausgebildet. Die Wände an den Lochstellen sind allerdings so dünn, dass die Stäbchen durch die mechanische Belastung des Zentrifugierens genau an diesen Lochstellen zerbrochen sind.

Dass die Bruchstücke ursprünglich miteinander verbunden waren, lässt sich an den vereinzelt vorliegenden zu Stäbchen verbundenen Stücken erkennen (Abb. 5.49 + 5.50). Auch hier sind in den die Löcher überdeckenden Wänden stellenweise schon Löcher zu erkennen (Abb. 5.49). An anderen Stellen sind die Wände so dünn, dass sie kollabiert sind (Abb. 5.50). Bruchstücke mit Längen von 1 – 7 µm liegen vor, die meisten sind 2 - 4 µm lang.

5.14 Lochstrukturen

Lochstrukturen werden primär aus den Polystyrolproben mit Molekulargewichten zwischen 17.000 und 75.000 g/mol gebildet. Doch auch bei Proben aus PS mit höheren Molekulargewichten tauchen sie vereinzelt auf.

5.14.1 Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 17.300 g/mol



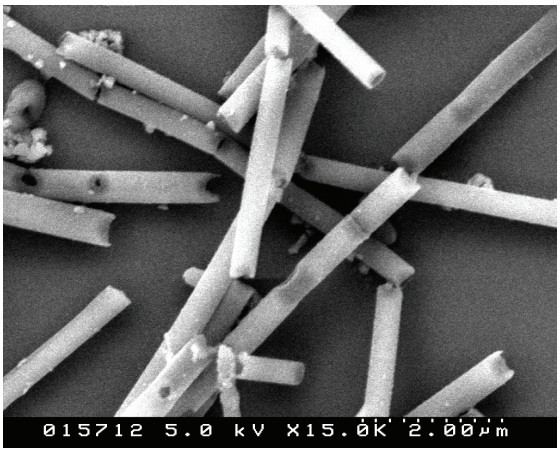
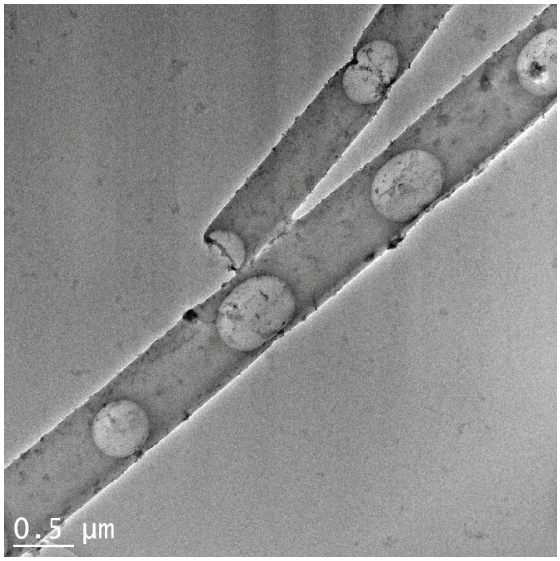


Abb. 5.51 + 5.52: TEM-Aufnahme (links) und SEM-Aufnahme (rechts) von Bruchstücken und Nanostäbchen mit Lochstruktur aus PS (M_w = 17.300 g/mol).

Zwischen den vielen aus Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 17.300 g/mol entstehenden Bruchstücken (Abb. 5.51), sind auch einige noch zusammenhängende Lochstrukturen zu finden (Abb. 5.52). Die Loch-zu-Loch-Abstände betragen 1 µm. Der mittlere Lochdurchmesser beträgt 375 nm längs und 286 nm quer zur Längsachse des Stäbchens. Der mittlere Durchmesser beträgt an den gefüllten Stellen 360 nm und am Lochmittelpunkt 312 nm.

5.14.2 Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 35.600 g/mol



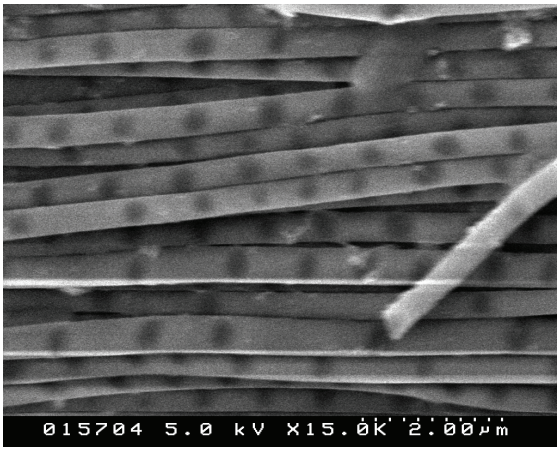
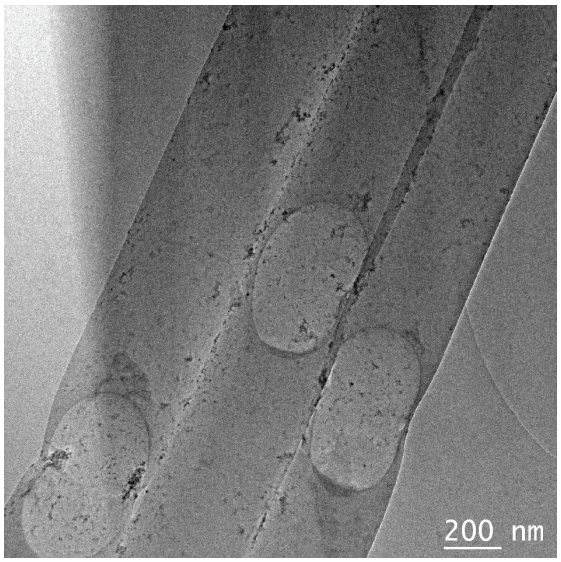


Abb. 5.53 + 5.54: TEM-Aufnahme (links) und SEM-Aufnahme (rechts) von Nanostäbchen mit Lochstruktur aus PS (M_w = 35.600 g/mol).

Hauptsächlich Nanostäbchen mit regelmäßiger Lochstruktur werden aus Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 35.600 g/mol gebildet (Abb. 5.53 + 5.54). Der Loch-zu-Loch-Abstand variiert zwischen unter 1 µm bis zu 6 µm, die meisten Abstände betragen 1 – 2 µm. Die Lochdurchmesser betragen längs zur Achse des Stäbchens durchschnittlich 588 nm und quer dazu 389 nm. Auch hier ist der Außendurchmesser an den Löchern mit 431-466 nm kleiner als an den gefüllten Bereichen mit 511 nm. Auf den SEM-Aufnahmen (Abb. 5.54) sind defektfreie Außenwände zu erkennen. Die beobachtbaren dunkleren Stellen werden von dem darunter liegenden Hohlräumen verursacht. Der Polymerfilm über den Löchern ist so dünn, dass der Hohlraum die Elektronenbeugung der Oberfläche beeinflusst.

5.14.3 Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 75.000 g/mol



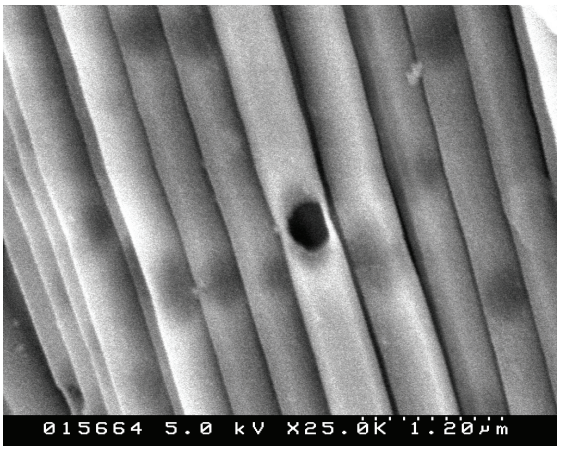


Abb. 5.55 + 5.56: TEM-Aufnahme (links) und SEM-Aufnahme (rechts) von Nanostäbchen mit Lochstruktur aus PS (M_w = 75.000 g/mol).

Die Loch-Abstände in den Lochstrukturen aus einem Molekulargewicht von 75.000 g/mol betragen überwiegend 2 bis 4 µm. Aber auch viele Abstände im µm Bereich und einzelne Abstände bis zu 7 µm sind zu finden. Die durchschnittlichen Ausmaße der Löcher betragen entlang der Längsachse 549 nm und quer dazu 313 nm. Auf den SEM-Aufnahmen sind wieder die Löcher durch den bedeckenden Film zu erkennen, allerdings schwächer als bei der vorherigen Probe. Dies kann an dickeren Wandstärken im Bereich der Lochstellen liegen.

5.14.4 Polystyrol mit einem Molekulargewicht ab 96.000 g/mol

Ab einem Molekulargewicht von 96.000 g/mol tauchen die regelmäßigen Lochstrukturen nur noch vereinzelt auf.

5.14.4.1 Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 96.000 g/mol

Der Loch-zu-Loch-Abstand bei den Proben aus 96.000 g/mol beträgt 0,5 bis 1,5 µm (Abb. 5.57). Die durchschnittlichen Lochdurchmesser betragen 850 nm (0,5 – 1,3 µm) entlang und 330 nm quer zur Röhrchenachse.

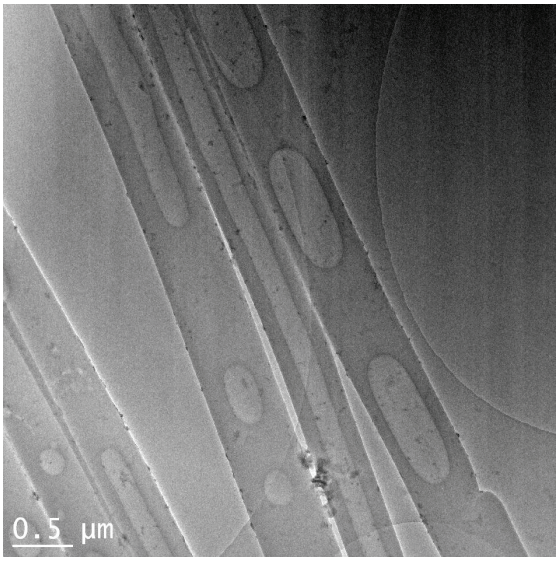


Abb. 5.57: TEM-Aufnahme von Nanoröhrchen und –stäbchen aus PS (M_w = 96.000 g/mol).

5.14.4.2 Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 133.000 g/mol

Bei Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 133.000 g/mol konnten keine Lochstrukturen auf den TEM-Aufnahmen beobachtet werden, was ihr Vorhandensein aber nicht ausschließt.

5.14.4.3. Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 184.000 g/mol

Bei 184.000 g/mol tauchen regelmäßige Lochstrukturen über kurze Bereiche (15 µm) innerhalb des sonst hohlen Röhrchens auf. Der Loch-zu-Loch-Abstand beträgt 500 bis 550 µm. Im Übergangsbereich zwischen Lochstruktur und gleichmäßigem Hohlraum bilden sich Undulationen aus. Diese treten nicht auf, wenn zwei längliche Hohlräume durch einen gefüllten Bereich von einander getrennt sind. Dies weist auf einen möglichen Zusammenhang zwischen Lochstruktur und Undulationen hin.

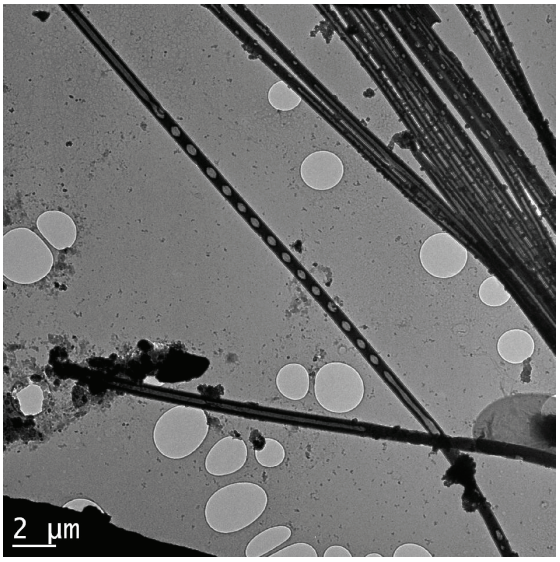
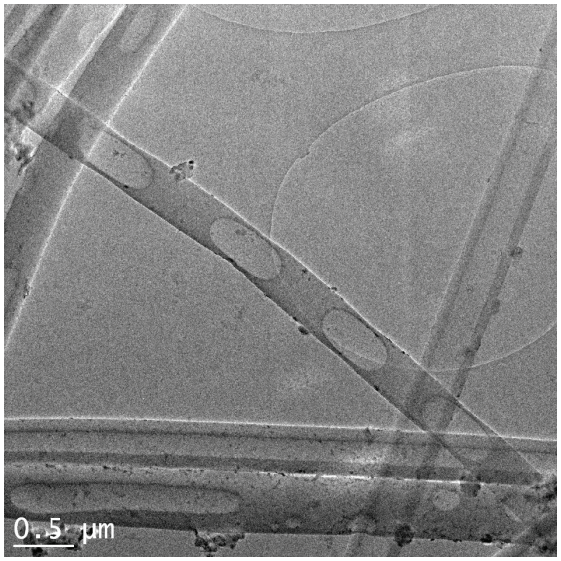


Abb. 5.58: TEM-Aufnahmen von einem Abschnitt mit Lochstruktur innerhalb eines Röhrchens aus PS mit einem M_w von 184.000 g/mol.

5.14.4.4 Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 248.000 g/mol

Die Loch-Abstände der Nanostäbchen aus einem Molekulargewicht von 248.000 g/mol betragen 0,5 bis 0,8 µm. Die Lochdurchmesser betragen 500 nm (400 – 660 nm) entlang und 230 nm quer zur Längsachse des Stäbchens.



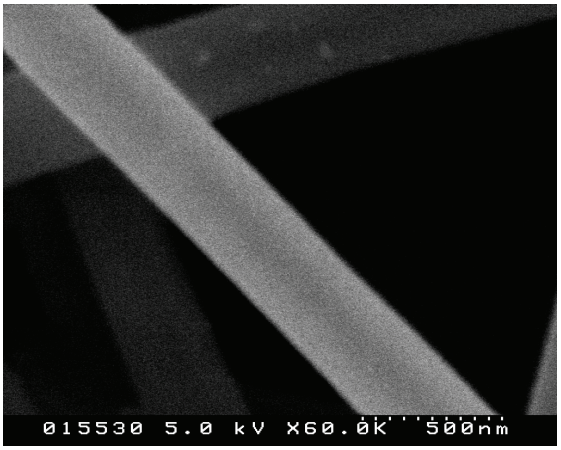


Abb. 5.59 + 5.60: SEM-Aufnahme (rechts) und TEM-Aufnahme von Lochstrukturen, gefüllten und hohlen Röhrchen (linkes) aus PS mit einem M_w von 248.000 g/mol.

5.14.4.5 Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 319.000 g/mol

Aus Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 319.000 g/mol entstehen regelmäßige Lochstrukturen mit Loch-zu-Loch Abständen von 0,4 bis 0,6 µm (Abb. 5.61). Die Lochdurchmesser betragen 292 nm quer zur und 480 nm entlang der Röhrchenachse.

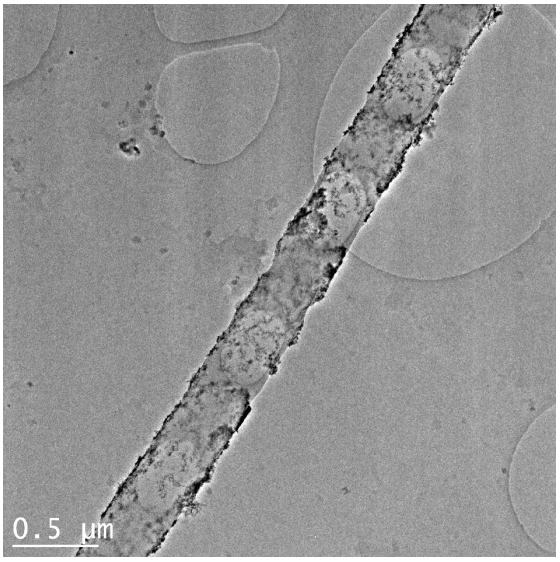


Abb. 5.61: TEM-Aufnahme von einem Nanoröhrchen mit regelmäßiger Lochstruktur aus PS mit einem M_w von 319.000 g/mol.

5.14.4.6 Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 601.800 g/mol

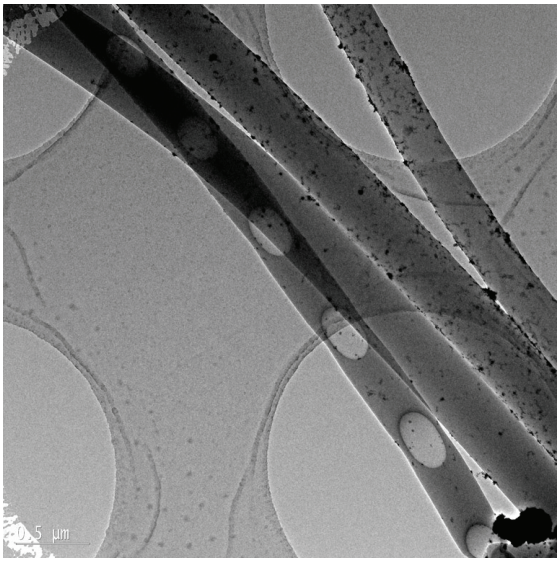


Abb. 5.62: TEM-Aufnahme von Nanostäbchen aus PS (M_w = 601.800 g/mol)

Auch aus Polystyrol mit 601.800 g/mol Molekulargewicht entstehen regelmäßige Lochstrukturen mit einem Loch zu Loch Abstand von 0,5 µm (Abb. 5.62). Die Lochausmaße betragen 416 nm längs und 272 nm quer zur Längsachse des Nanostäbchens.

5.15 Undulationen

5.15.1 Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 1.890 g/mol

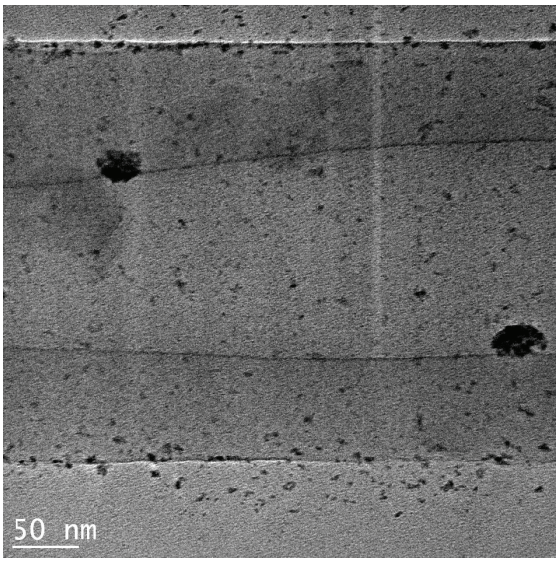


Abb. 5.63: TEM-Aufnahme von einem Nanoröhrchen aus PS (M_w = 1.890 g/mol)

Vereinzelt tauchen Nanoröhrchen mit Undulationen der Innenwände auf, die in ebene Innenwände übergehen. Bei einem Durchmesser von 300 nm variiert im Bereich der Undulationen die Wanddicke von 80-108 nm am Maximum bis 72-79 nm am Minimum. Die Amplitude nimmt schon von einem Maximum zum nächsten um 10-20 nm ab. Die Maxima sind 1 µm voreinander entfernt.

5.15.2 Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 17.300 g/mol

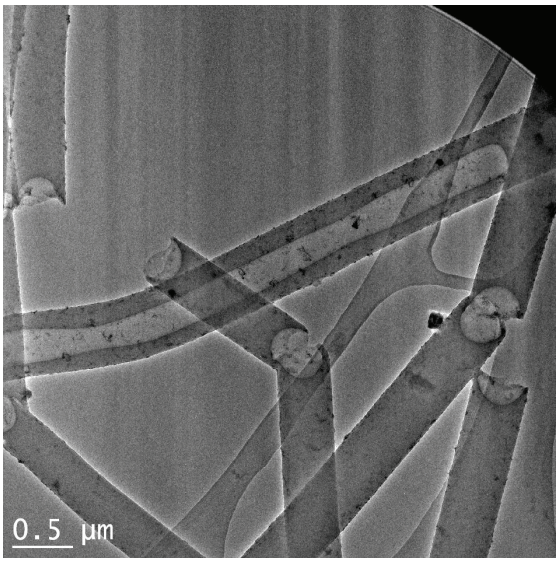
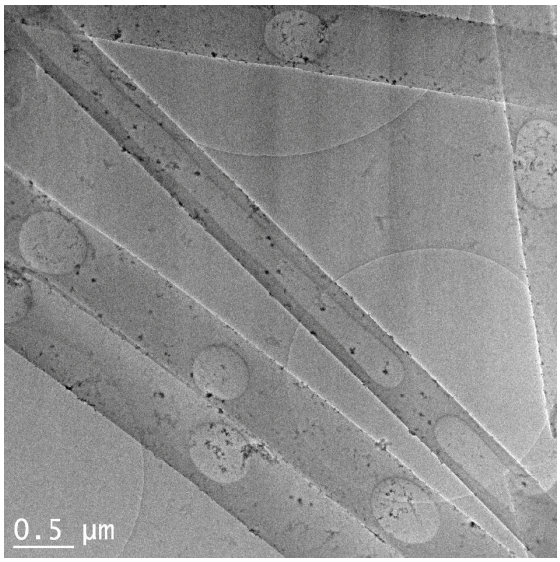


Abb. 5.64: TEM-Aufnahme von einem Nanoröhrchen aus PS (M_w = 17.300 g/mol).

Das in Abb. 5.64 zu sehende Röhrchen weist über seine gesamte Länge Undulationen auf. Die Wandstärke an den Maxima beträgt zwischen 106 und 139 nm, die an den Minima zwischen 86 und 119 nm. Der Unterschied zwischen Maximum und Minimum variiert zwischen 10 und 34 nm. Diese Unterschiede sind unregelmäßig über das Röhrchen verteilt und scheinen nicht mit dem Abstand zum Meniskus oder zur Porenöffnung zusammenzuhängen.

5.15.3 Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 35.600 g/mol

Bei einem der vereinzelt auftauchenden Röhrchen mit Undulationen aus Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 35.600 g/mol konnte sogar der Zustand der Meniskusbildung „eingefroren“ werden. (Abb. 5.65) Die Undulationen haben eine maximale Wandstärke von 96 bis 127 nm und eine minimale von 75 bis 96 nm. Direkt in der Nähe des Meniskus befinden sich auch die größten Amplituden mit 127 nm an der einen Innenwand und 116 nm an der gegenüberliegenden. Auch in den Minima ist hier die höchste Dicke von 83 und 95 nm vorzufinden. Nach 2 sehr großen Maxima liegt ein durchschnittlicher Maximalwert von 105 nm und ein durchschnittlicher Minimalwert von 84 nm vor. Die Wellenlänge beträgt 1 µm.



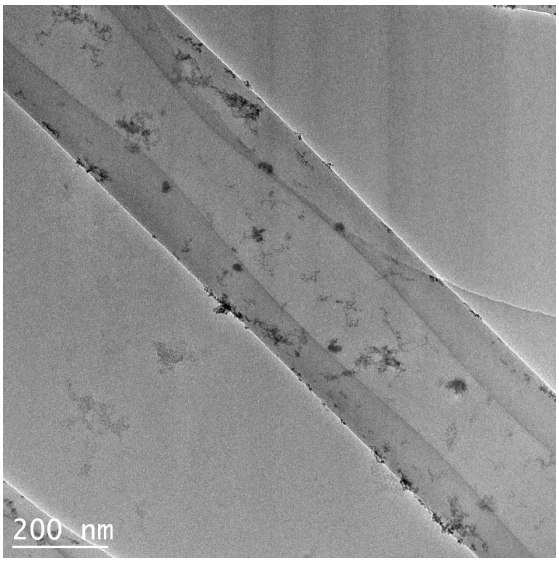


Abb. 5.65 + 5.66: TEM-Aufnahmen von Lochstrukturen und einem Röhrchen mit ausgebildetem Meniskus (links) und eine Nahaufnahme der an der Röhrcheninnenwand auftretenden Undulationen (rechts).

5.16 Auswertung – Bruchstücke, Lochstruktur und Undulationen

Die aus Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 17.000g/mol hauptsächlich gebildeten Bruchstücke sind zerbrochene Lochstrukturen. Die Länge der Bruchstücke stimmt mit den Abständen der Löcher in den Lochstrukturen überein und an jedem Bruchstück sind an den Enden halbkreisförmige Einbuchtungen zu erkennen. Die in den Templatporen entstandenen Lochstrukturen sind anscheinend beim Zentrifugieren während der Aufarbeitung an den Lochstellen zerbrochen. Sowohl in den TEM- als auch den SEM-Aufnahmen sind auch noch zusammenhängende Lochstrukturen zu erkennen. Die die Löcher bedeckenden Wände weisen kleine Löcher auf oder sind kollabiert.

Es entstehen also aus Polystyrolen mit Molekulargewichten von 17.000 – 75.000 g/mol hauptsächlich Lochstrukturen. Diese werden durch Ausbildung von Rayleigh-Instabilitäten[57, 78] in den Röhrchen verursacht. Ab einem Molekulargewicht des PS von 17.000 g/mol findet also keine komplette Befüllung der Poren statt, sondern es entstehen durch den Benetzungsprozess Röhrchen. Je dicker die Wände dieser Röhrchen sind,

desto kleiner ist der Radius der Innenwände und desto höher der Überdruck. Zum Ausgleich dieses Überdrucks entstehen wie in Abschnitt 2.5 erläutert Rayleigh-Instabilitäten. Es bilden sich zuerst wellenförmige Undulationen aus, deren Amplituden anwachsen bis schließlich die Lochstruktur entsteht. Je geringer die Viskosität im vorliegenden System, desto leichter bilden sie sich aus. Die Viskosität der Polymerlösungen aus den verschiedenen Polystyrolen steigt mit dem eingesetzten Molekulargewicht an. So ist die Ausbildung der Lochstruktur in der Probe aus 17.000 g/mol an weitesten fortgeschritten. Der die Löcher überdeckende Film ist beim Ausdünnen so instabil geworden, dass er bei der Aufarbeitung der Poren zerbrochen ist. Auch bei den Stäbchen aus PS mit einem M_w von 36.000 g/mol ist der Film noch sehr dünn. Er ist zwar nicht zerrissen, doch so dünn, dass in den SEM-Aufnahmen deutlich die darunter liegenden Löcher zu erkennen sind. Dies ist bei dem Stäbchen aus PS mit einem Mw von 75.000 nicht mehr so deutlich erkennbar.

In Tabelle 5.3 sind die Lochabstände bzw. die Länge der Bruchstücke in Abhängigkeit vom Molekulargewicht zusammengefasst.

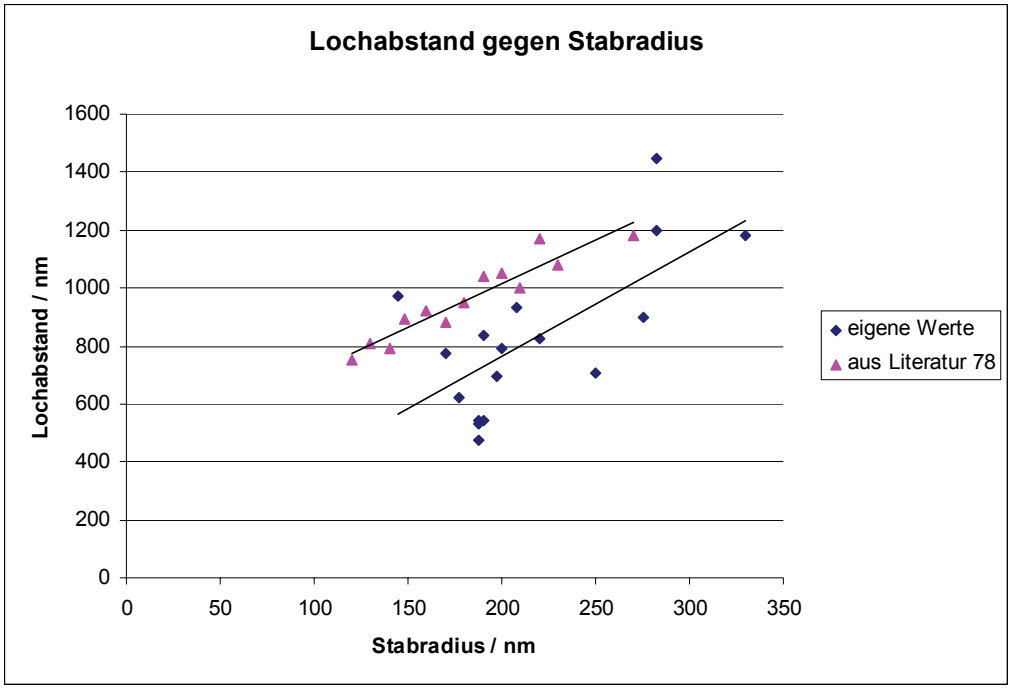
Tabelle 5.3: Molekulargewicht und Lochabstände in erhaltenen Strukturen.

Mw in g/mol	Lochabstand in µm
1.890	(0,4-1,6)
4.850	1
7.000	0,6-1
17.300	2-4 (1-7)
35.600	1-2 (1-6)
75.000	2-4 (1-7)
96.000	0,6-1,5
184.000	0,5-0,6
248.000	0,5-0,8
319.000	0,4-0,6
601.800	0,5

Die Lochabstände variieren bei den PS-Proben mit den betrachteten Molekulargewichten von unter 1 bis zu 7 µm. Die Mehrzahl der Abstände beträgt 2 bis 4 µm, bzw. 1 bis 2 µm bei einem Molekulargewicht von 35.600 g/mol. Die ermittelte Längenverteilung der Bruchstücke ist sehr wahrscheinlich fehlerhaft. Die Lochabstände der wenigen noch zusammenhängenden Strukturen liegen alle bei 1 µm. Die Wahrscheinlichkeit ist hoch, dass die kleinen Bruchstücke während der Waschvorgänge verloren gegangen sind.

Bei höheren Molekulargewichten liegen die Lochabstände alle unter einem µm. Innerhalb eines Stäbchens variieren die Abstände z.B. zwischen 400 und 700 nm. Bei einem Molekulargewicht von 36.000 g/mol bzw. 75.000 g/mol variieren sie dagegen z.B. zwischen 0,8 und 2,5 µm bzw. 1,0 und 4,9 µm. Eine Ursache für die längeren gefüllten Bereiche könnte sein, dass es auf Grund der niedrigeren Viskosität des Polystyrols mit einem Molekulargewicht von 36.000 und 75.000 g/mol zum Zusammenschluss von zwei oder mehr gefüllten Bereichen kommt.

Für den Fall sehr dünner Filme in Kapillaren mit Filmdicken die klein gegenüber dem Radius der Kapillaren sind wird ein Verhältnis von Abstand zu Radius von etwa d/r = 8.89 vorausgesagt[78]. Die experimentellen Werte schwanken stark. Aus der Ausgleichsgeraden ergibt sich ein Verhältnis von Abstand zu Radius von d/r = 4. Die Werte sind in Tabelle 5.4 aufgelistet und in Graph 5.1 gegeneinander aufgetragen.



Graph 5.1: Auftragung der Lochabstände gegen die Stäbchenradien.

Tabelle 5.4: Lochabstände und Röhrchenradien

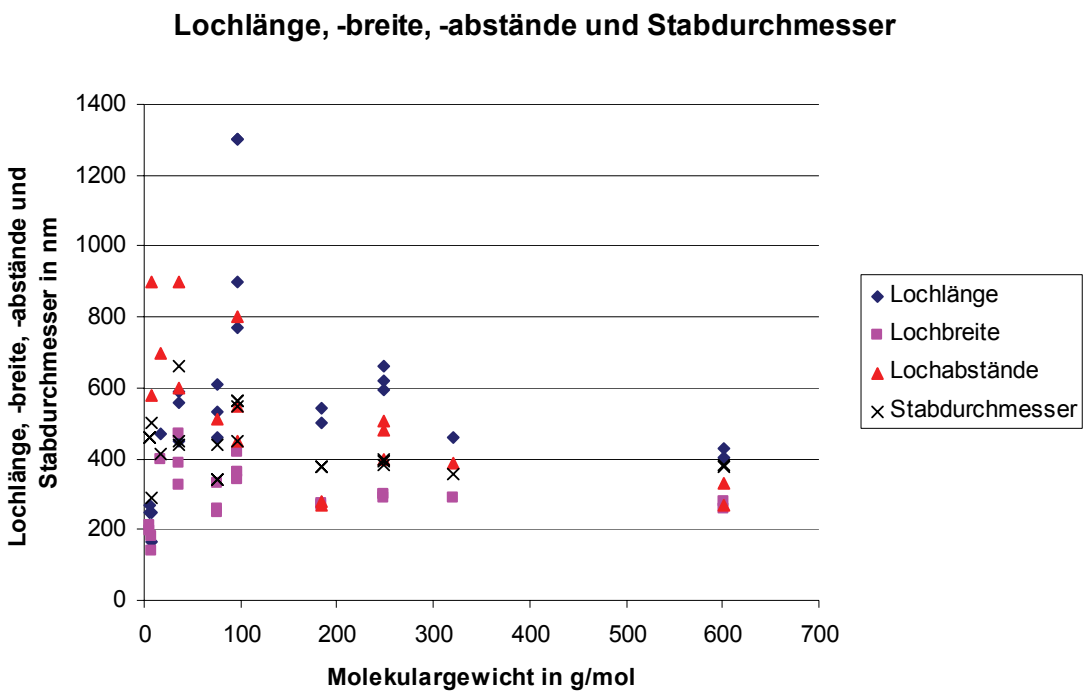
MW in g/mol	Abstand d in nm	Radius r in nm	Abstand / Radius
4.850	970	145	6,7
7.000	705	250	2,8
17.300	935	207,5	4,5
35.600	825	220	3,8
	1180	330	3,6
75.000	775	170	4,6
96.000	900	275	3,3
	1200	282,5	4,2
	1450	282,5	5,1
184.000	530	187,5	2,8
	540	187,5	2,9
248.000	697,5	197,5	3,5
	790	200	4,0
	835	190	4,4
319.000	620	177,5	3,5
601.800	472,5	187,5	2,5
	545	190	2,9

Die Werte für die Durchmesser der Löcher längs und quer zur Röhrchenachse, die Lochabstände und die dazugehörigen Durchmesser sind in Tabelle 5.5 aufgelistet.

Tabelle 5.5: Lochdurchmesser in Abhängigkeit von Molekulargewicht und Stäbchendurchmesser.

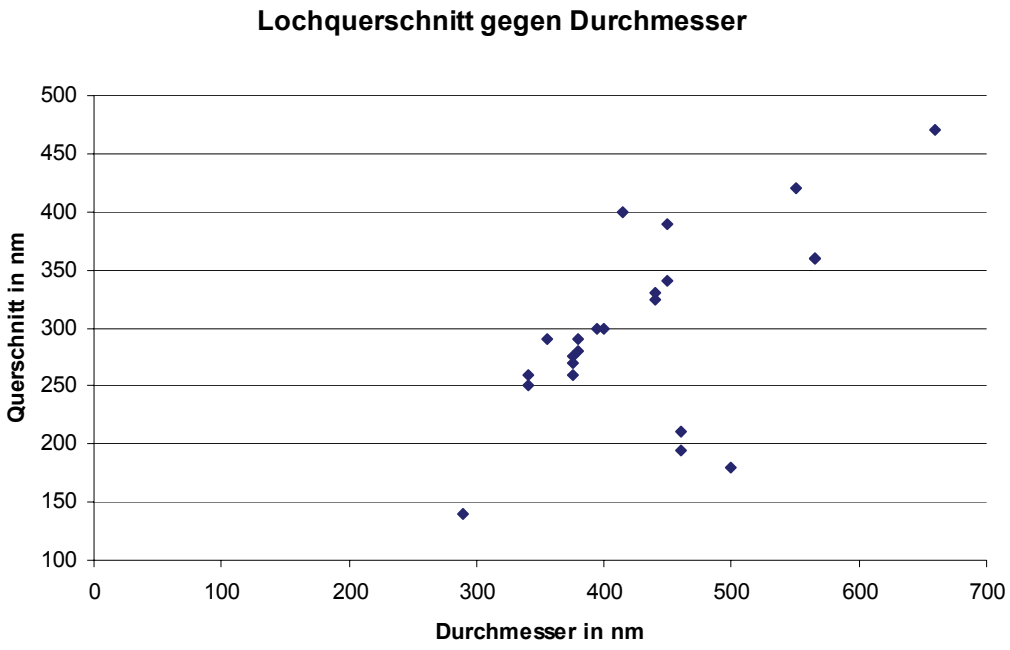
MW in g/mol	Länge in nm	Länge / Durchmesser	Breite in nm	Breite / Durchmesser	Durchmesser
4.850	270	0,6	210	0,5	460
	250	0,5	195	0,4	460
7.000	250	0,5	180	0,4	500
	165	0,6	140	0,5	290
17.300	470	1,1	400	1,0	415
35.600	590	1,3	390	0,9	450
	560	0,8	470	0,7	660
	450	1,0	325	0,7	440
75.000	610	1,4	330	0,8	440
	530	1,6	250	0,7	340
	460	1,4	260	0,8	340
96.000	770	1,7	340	0,8	450
	1300	2,3	360	0,6	565
	900	1,6	420	0,8	550
	1300	2,3	360	0,6	565
184.000	540	1,4	275	0,7	375
	500	1,3	270	0,7	375
248.000	595	1,5	300	0,8	395
	660	1,7	290	0,8	380
	620	1,6	300	0,8	400
319.000	460	1,3	290	0,8	355
601.800	405	1,1	260	0,7	375
	430	1,1	280	0,7	380

Vom Molekulargewicht ist keine der Größen abhängig (Graph 5.2):

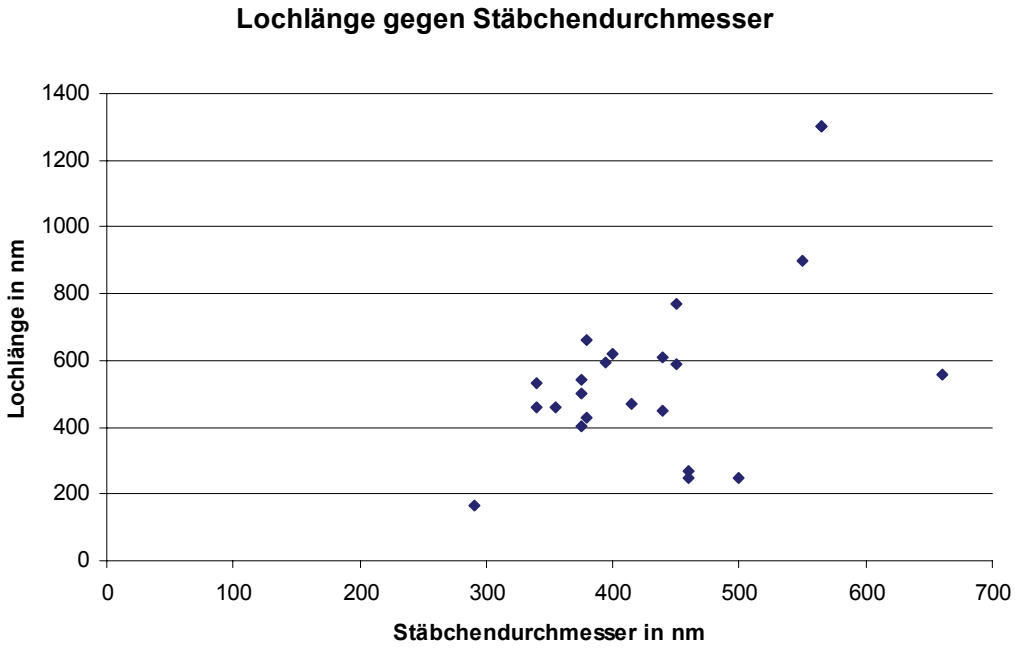


Graph 5.2: Auftragung der Lochdurchmesser, der Lochabstände und der Stäbchendurchmesser gegen das Molekulargewicht.

Die einzigen Zusammenhänge bestehen zwischen den Außendurchmessern und den Dimensionen der Löcher. Mit dem Durchmesser der Stäbchen werden auch die Löcher größer und zwar sowohl im Lochdurchmesser längs, als auch quer zur Röhrchenachse (Graph 5.3 + 5.4). Da die entstehenden Löcher fast den ganzen Durchmesser der Röhrchen einnehmen, war dieser Zusammenhang zu erwarten.



Graph 5.3: Auftragung der Lochdurchmesser quer zur Stäbchenachse gegen die Stäbchendurchmesser.



Graph 5.4: Auftragung der Lochdurchmesser längs zur Stäbchenachse gegen die Stäbchendurchmesser.

Undulationen konnten in einigen Proben beobachtet werden. Die Abstände zwischen zwei benachbarten Maxima entsprechen mit 1 µm den Lochabständen in den Lochstrukturen mit 0,5 bis 4 µm. Die gemittelten Wandstärken weisen ähnliche Werte auf wie die Wandstärken ebener Innenwände. Dies unterstützt die These, dass es sich bei den ge-

fundenen Undulationen um ein Zwischenstadium bei der Ausbildung von Rayleigh-Instabilitäten handelt.

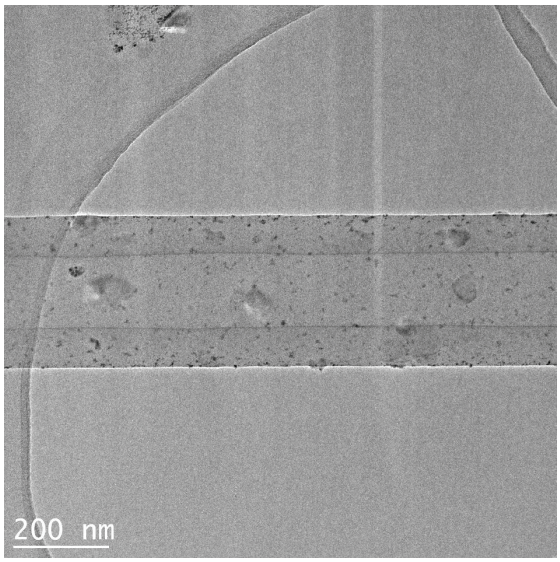
Tabelle 5.6: Wandstärke an den Minima und Maxima und die Wellenlängen der auftretenden Undulationen.

Molekular-gewicht in g/mol	Wandstärke am Minimum in nm	Wandstärke am Maximum in nm	Wellenlänge in µm	Differenz zwischen Minimum und Maximum in nm
1.890	72 – 79	80 – 108	1 - 1,2	10 – 36
17.300	86 – 119	106 – 139	0,9 – 1,1	10 - 34
35.600	75 – 96	96 – 127	0,9	19 – 34

5.17 Hohle Röhrchen

5.17.1 Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 1.890- 7.000 g/mol

Nur vereinzelt liegen bei der Probe aus Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 1.890 g/mol komplett hohle Röhrchen vor (Abb. 5.67). Die Nanoröhrchen weisen keine komplett einheitliche Wandstärke auf, sondern an den Innenwänden treten Undulationen auf, die in ebene Innenwände übergehen. In den ebenen Bereichen stellt sich eine Wandstärke von 80 nm ein.



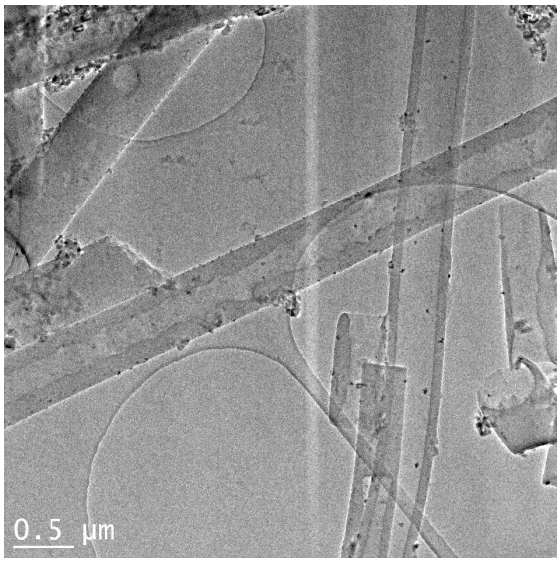
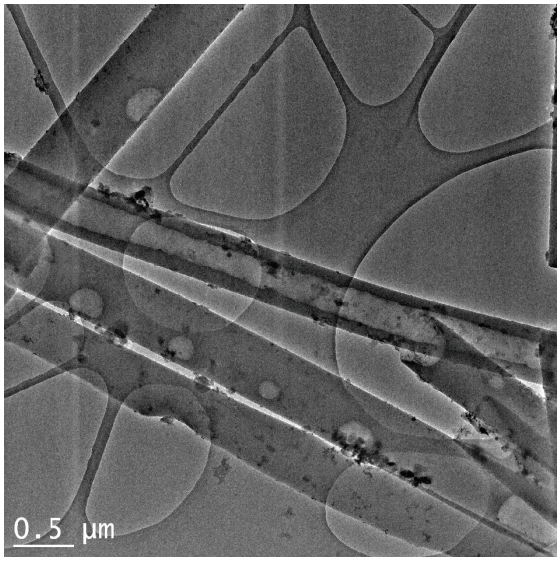


Abb. 5.67 + 5.68: TEM-Aufnahmen von Nanoröhrchen aus PS mit einem M_w von 1.850 g/mol (links) 4.850 g/mol (rechts) mit glatten und rauen Innenwänden.

Die Nanoröhrchen aus 4.850 g/mol besitzen entweder sehr einheitliche dünne Wände mit einer Wandstärke von durchschnittlich 59 nm (52-68 nm) bei einem Röhrchenradius von 175 nm oder etwas dickere mit sehr rauen Innenwänden (Abb. 5.68). Bei letzteren variiert die Wandstärke von 81 bis 147 nm (im Schnitt 112 nm) bei 210 nm Radius. Auch Zwischenstadien konnten beobachtet werden.



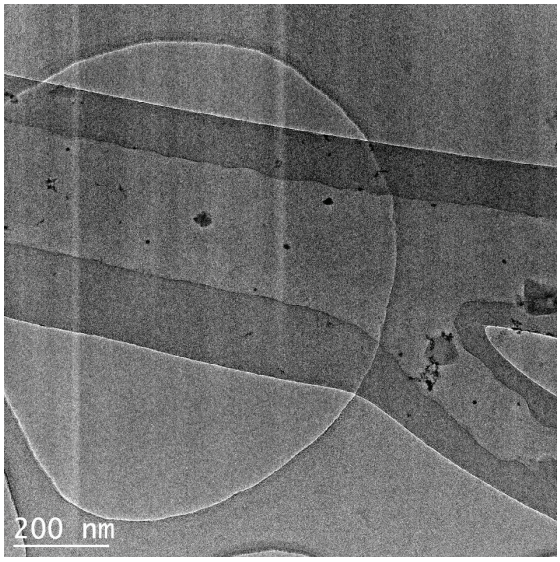


Abb. 5.69 + 5.70: TEM-Aufnahmen von vollständig gefülltem Stäbchen mit und ohne Löcher und von hohlen aus PS (M_w = 7.000 g/mol).

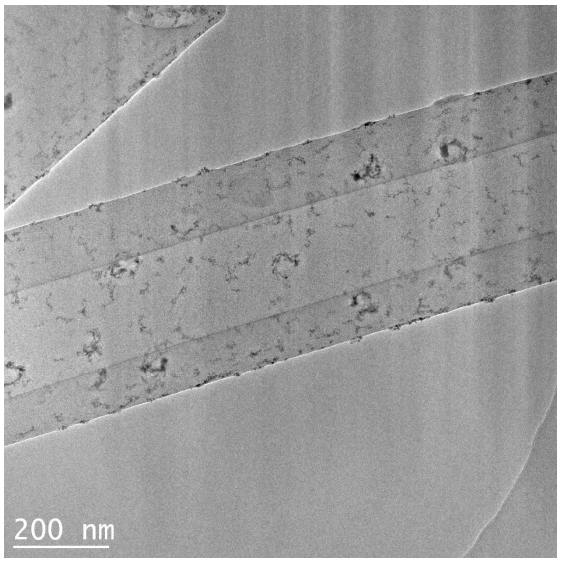
Nanoröhrchen mit leicht aufgerauten Innenwänden bilden sich bei 7.000 g/mol (Abb. 5.65 + 5.70). Auf Grund einer zum Porenboden hin aufgeweiteten und schließlich

gespaltenen Pore des Templats konnte ein im Radius kontinuierlich größer werdendes Nanoröhrchen erhalten werden. An diesem lässt sich sehr gut sehen, dass die Wandstärke mit dem Radius ansteigt. Bei einem Radius von 160 nm bilden sich Wände mit Dicken von 66 bis 96 nm aus. Die Durchschnittsdicke beträgt 77 nm und das Verhältnis zum Radius beträgt 0,48. Bei einem Radius von 220 nm bilden sich Wände mit einer Stärke von 83 bis 122 nm. Hier liegt der Durchschnittswert bei 103 nm und das Verhältnis beträgt wieder 0,48.

5.17.2 Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 17.300 bis 75.000 g/mol

Aus Polystyrol mit Molekulargewichten von 17.300 bis 75.000 g/mol entstehen nur sehr vereinzelt hohle Röhrchen mit glatten Innenwänden.

Bei der Probe aus Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 17.300 g/mol liegt nur ein Röhrchen vor, in dem sich aus Undulationen zur Porenöffnung hin nahezu ebene Innenwände ausbilden. Die Wandstärken betragen an der einen Seite (Abb. 5.67 oben) 125 µm und an der anderen (Abb. 5.71 unten) 95 nm.



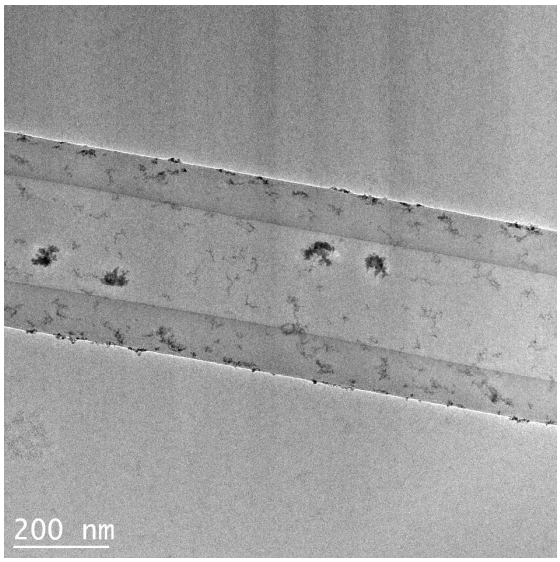


Abb. 5.71 + 5.72: TEM-Aufnahmen von Nanoröhrchen aus PS mit einem M_w von 17.000 g/mol (links) und 35.600 g/mol (rechts).

Aus Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 35.600 g/mol bilden sich sowohl Nanoröhrchen mit gleichmäßig dicken Innenwänden, als auch solche mit Undulationen. Die Wandstärke der Röhrchen mit gleichmäßigen Innenwänden beträgt 88 nm bei Röhrchen mit einem Radius von 175 bis 185 nm (Abb. 5.72).

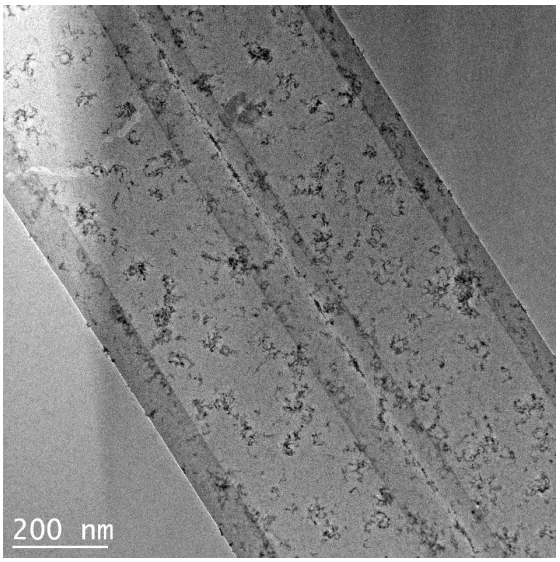
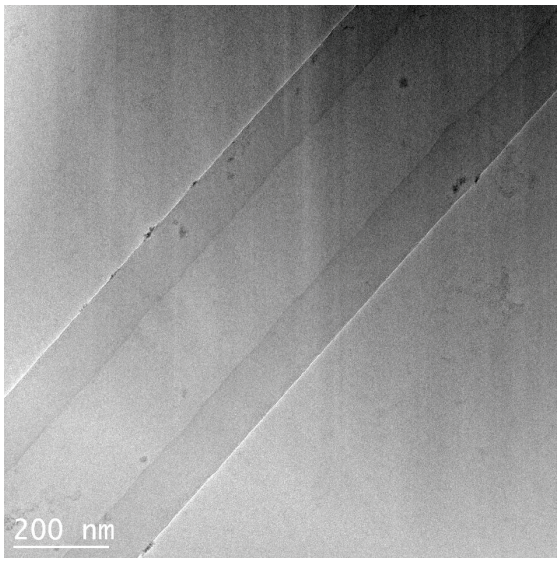


Abb. 5.73: TEM-Aufnahme von Nanoröhrchen aus PS (M_w = 75.000 g/mol).

Die Röhrchen aus 75.000 g/mol haben durchschnittliche Wandstärken von 78, 88 oder 98 nm bei einem Radius von 215 nm (Abb. 5.73).

5.17.3 Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 96.000 bis 601.000 g/mol

Aus Polystyrol mit einem Molekulargewicht ab 96.000 g/mol bilden sich hauptsächlich Hohlfasern mit ebenen Innenwänden (Abb. 5.74 + 5.75). Auf SEM-Aufnahmen der Röhrchen sind defektfreie Außenwände zu erkennen (Abb. 5.76 + 5.77). Dies bestätigt, dass es sich bei dem im TEM beobachtbaren Hohlräumen um leere Innenräume und nicht um Defekte der Außenwände handelt.



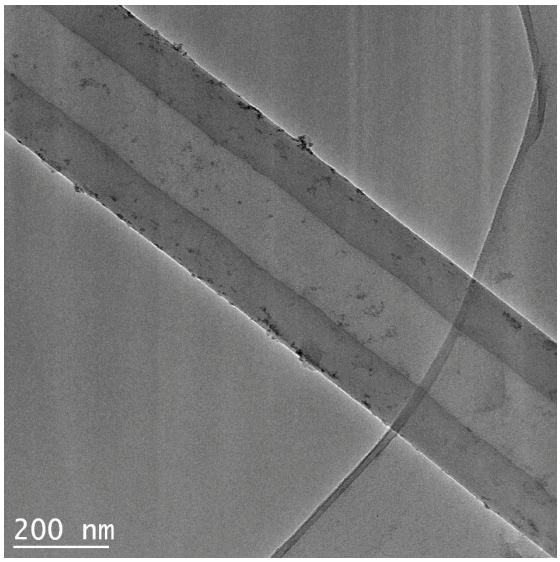
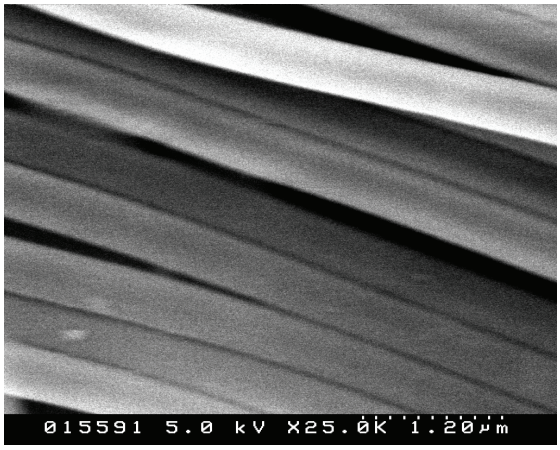


Abb. 5.74 + 5.75: TEM-Aufnahmen von Nanoröhrchen aus PS mit einem M_w von 96.000 g/mol (links) und 133.000 g/mol (rechts).



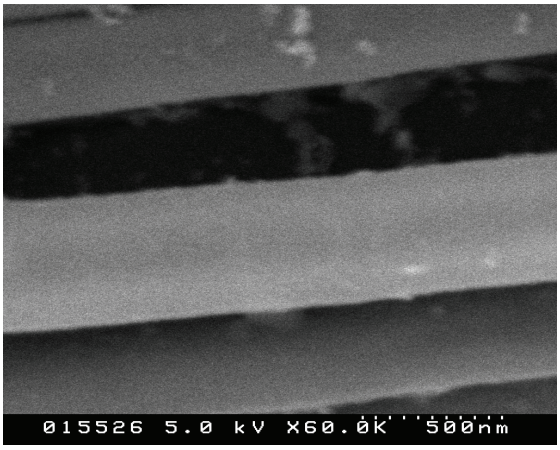
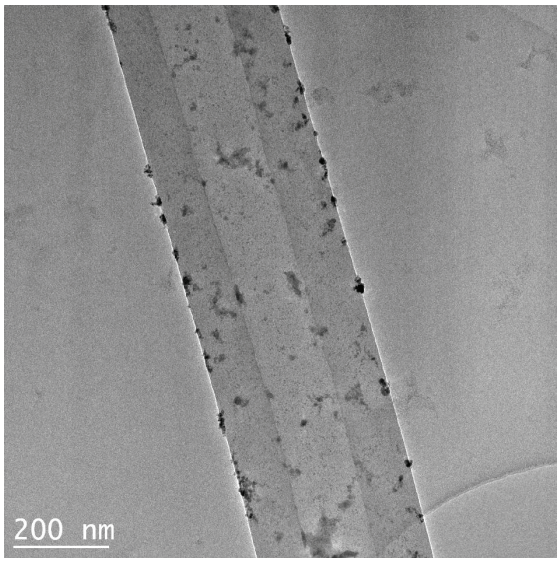


Abb. 5.76 + 5.77: SEM-Aufnahmen von Nanoröhrchen aus PS mit einem M_w von 133.000 g/mol (links) und 319.000 g/mol (rechts).

Bei einem Radius von 160 nm besitzen Röhrchen aus PS mit einem Molekulargewicht 96.000 g/mol eine durchschnittliche Wandstärke von 83 nm und bei einem Röhrchenradius von 200 nm etwa 101 nm. Das Verhältnis von Wandstärke zu Radius beträgt 0,52 bzw. 0,51 (Abb. 5.74).

Die Innenwände von Röhrchen aus PS mit einem Molekulargewicht von 133.000 g/mol haben eine Dicke von 80 nm bzw. 101 nm bei einem Radius der Röhrchen von 150 nm bzw. 175 nm (Abb. 5.75). Die Verhältnisse zwischen Wanddicke und Radius betragen 0,53 und 0,58.



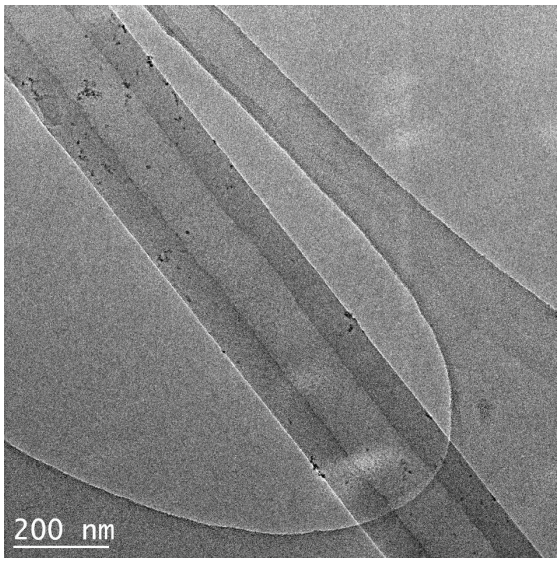


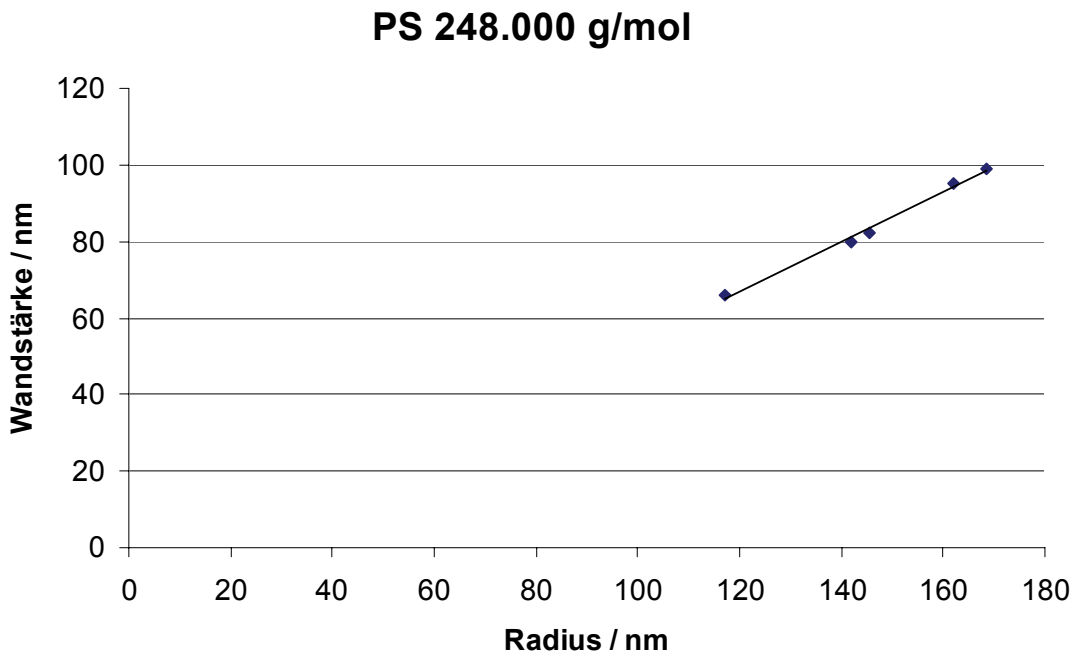
Abb. 5.78 + 5.79: TEM-Aufnahmen von Nanoröhrchen aus PS mit einem M_w von 184.000 g/mol (links) und 248.000 g/mol (rechts).

Bei Polystyrolnanoröhrchen (M_w = 184.000 g/mol) weisen die Wände eine Stärke von 84 nm bei einem Radius von 155 nm auf (Abb. 5.78). Das Verhältnis beträgt 0,54.

Die Wandstärken von Nanoröhrchen aus Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 248.000 g/mol betragen bei einem Röhrchenradius von 115 nm 66 nm und bei 170 nm 99 nm (Abb. 5.79). Die entsprechenden Verhältnisse betragen 0,57 und 0,58. Aufgrund der verschiedenen in dieser Probe vorliegenden Röhrchenradien lässt sich die Abhängigkeit der Wandstärke durch die Auftragung von Wandstärke gegen Radius überprüfen (Graph 5.5). Die Wertepaare sind in Tabelle 5.7 aufgelistet.

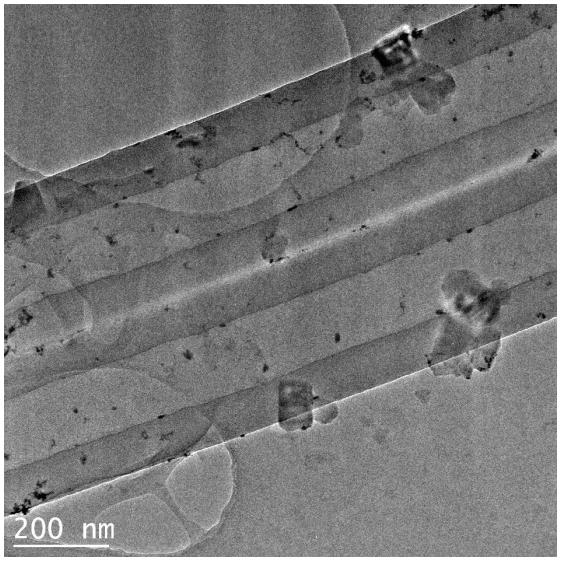
Tabelle 5.7: Durchmesser und Wandstärken.

Durchmesser	Wandstärke	Verhältnis
117	66	0,56
142	80	0,56
146	82	0,56
162	95	0,59
169	99	0,59



Graph 5.5: Auftragung der Wandstärken gegen die Radien von Nanoröhrchen aus Polystyrol (Mw = 248.000g/mol

Es besteht eine lineare Abhängigkeit der Wandstärke vom Röhrchenradius.



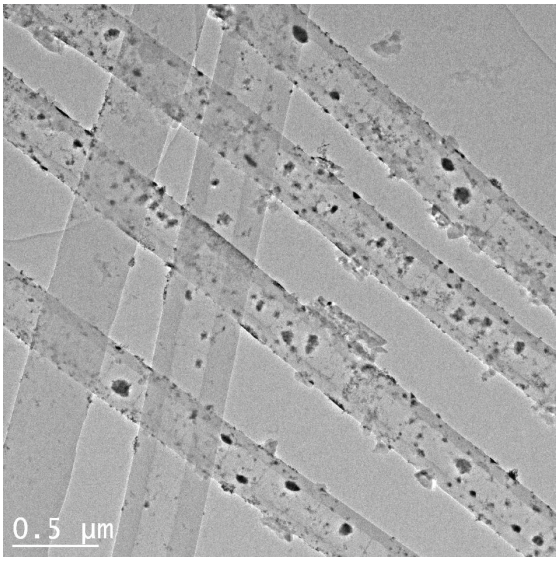


Abb. 5.80 + 5.81: TEM-Aufnahmen von Nanoröhrchen aus PS mit einem M_w von 319.000 g/mol (links) und 601.800 g/mol (rechts).

Die Polystyrolnanoröhrchen (M_w = 319.000 g/mol) sind vorwiegend hohl (Abb. 5.80) mit wenigen gefüllten Unterbrechungen, welche kleine Löcher aufweisen. Die durch-

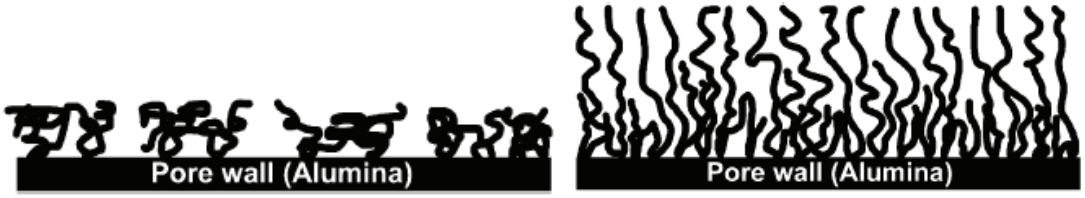
schnittliche Wandstärke beträgt 101 nm bei einem Durchschnittsradius von 180 nm. Das Verhältnis von mittlerer Wandstärke zu Radius schwankt von 0,50 bis 0,62.

Auch aus Polystyrol mit 601.800 g/mol Molekulargewicht entstehen sehr viele hohle Nanoröhrchen von denen einige gefüllte Abschnitte aufweisen (Abb. 5.81). Diese sind zum Teil lochfrei, zum Teil haben sie kleine Löcher in den Außenwänden. Die Wandstärken betragen 74 bzw 93 nm bei Radien von 130 bzw. 155 nm. Das Verhältnis zwischen Wandstärke und Radius beträgt 0,6.

5.18 Diskussion der Ergebnisse - Wandstärke

Zum Erhalt stabiler Röhrchenwände von aus Lösungsbenetzung hergestellten Röhrchen werden ein gutes Lösungsmittel, eine gewisse Mindestkonzentration des Polymers und ein bestimmtes Molekulargewicht benötigt. Bei Polystyrol werden ab 96.000 g/mol vorwiegend Röhrchen gebildet. Aus Polystyrol mit niedrigeren Molekulargewichten entstehen diese nur vereinzelt. Unabhängig vom eingesetzten Molekulargewicht besitzen die entstandenen Röhrchenwände eine Dicke, die etwa 48 bis 60 % des Radius beträgt.

Wie bereits erläutert, entstehen die Röhrchen durch Benetzung. Modelle, die den Benetzungsprozess erklären, existieren aber nur für planare Substrate. Diese gehen davon aus, dass sich bei Polymeren ab einem bestimmten Molekulargewicht im Precursor-Film nur eine Lage Polymerketten spreitet, bei kleineren Molekülen sind es mehrere Schichten bis zur kompletten Spreitung bei guten Benetzungsbedingungen. Allerdings gehen diese Modelle von einer begrenzten Menge des Polymers auf einer unendlichen Fläche aus. Im Fall der Benetzung poröser Template steht dagegen einer begrenzten Fläche ein quasi unendliches Flüssigkeitsreservoir gegenüber. Analog zu dem Modell für ebene Substrate, wurden allerdings bei den untersuchten Polymerproben erst ab einem Molekulargewicht von 96.000 g/mol Röhrchen erhalten und unterhalb eines Molekulargewichts von 17.300 g/mol gefüllte Poren. Die im Zwischenbereich entstehenden Lochstrukturen sind nicht mit Modellen für ebene Substrate erklärbar.



(a) **(b)**

Abb. 5.82: möglich Knäuelkonformationen in einer benetzenden Polymerschicht: (a) flachgedrückte statistische Knäuel; (b) bürstenartige Struktur[31]

Weiter wird in den Modellen beschrieben, dass sich in hochmolekularen Polymeren die Ketten konzentrationsabhängig in Form flachgedrückter Knäuel (geringe Konzentration) (Abb. 5.82 a) oder in bürstenförmiger Anordnung (hohe Konzentration) (Abb. 5.82 b) an die Oberfläche anlagern. Der Übergang zwischen den beiden Formen ist fließend. Da bürstenförmig angeordnete Ketten dickere Schichten bilden können als knäuelförmige, ist mit steigender Konzentration ein Stabilitätsgewinn der Röhrchenwände zu erwarten. Bei den verwendeten Konzentrationen wurden bei 3 und 5 % komplett instabile Röhrchen erhalten, bei 7 % lag bereits eine gewisse Stabilität der Porenböden vor und aus 10 %igen Lösung wurden komplett stabile Röhrchenwände erhalten. Aus 3 und 5 %igen Lösungen werden sich hauptsächlich Polymerknäuel auf den Poreninnenwänden abgesetzt haben. Die resultierende Wandstärke wird vom Gyrationsradius bestimmt. Es ist durchaus wahrscheinlich, dass aus der 7 %igen Lösung bereits länglich in den Poreninnenraum hineinreichende Knäuel entstanden sind, aber die kollabierten Wände zeigen, dass die Knäuelform dominierte. Erst ab einem Polystyrolanteil von 10 % kann durch bürstenförmig in den Innenraum hineinreichende Ketten genug Material zu Verfügung gestellt werden, um stabile Röhrchenwände auszubilden. Eine zusätzliche Ursache für die Stabilitätsunterschiede könnte ein Unterschied in der Kettenüberlappung sein, doch da bei allen verwendeten Konzentrationen die Entanglementgrenze überschritten war, ist dies unwahrscheinlich.

Des Weiteren wird die Kettenkonformation nicht nur von der Konzentration des Polymers in Lösung, sondern auch der Lösungsmittelqualität bestimmt. In schlechten Polymerlösungen liegen die einzelnen Knäuel kollabiert und isoliert vor, in guten Lösungsmitteln aufgeweitete, die sich gegebenenfalls überlappen und in θ-Lösungsmittel heben sich anziehende und aufweitende Kräfte gegenseitig auf. Auch an den Poreninnenwänden[92] nehmen bereits adsorbierte Ketten abhängig von der Lö-

sungsmittelqualität eine ähnliche Konformation an. Somit kann die resultierende Wandstärke auch von der Qualität des Lösungsmittels und der damit verbundenen Kettenkonformation beeinflusst werden. In Übereinstimmung mit diesem Modell werden aus schlechten Bedingungen komplett kollabierte zylindrische Strukturen gebildet, aus θ-Lösungsmitteln teilweise kollabierte und aus guten Lösungsmitteln stabile zylindrische Strukturen.

Zur genauen Interpretation der erhaltenen Wanddicken bezüglich der eingesetzten Molekulargewichte ist die Kenntnis der jeweiligen Gyrationsradien und der Entanglementgrenze wichtig. Zunächst wurde für die Molekulargewichte ab 17.300 g/mol der mittlere Kettenendzuendabstand nach

$$\left|r^e\right| = \sqrt{C} \cdot \sqrt{n} \cdot l \tag{5.3}$$

berechnet. Das charakteristische Verhältnis C beträgt für Polystyrol 10, die Länge l einer Monomereinheit 2,6 Å und die Anzahl der Monomereinheiten pro Kette erhält man nach

$$n = \frac{M_w}{M_0} \tag{5.4}$$

M_w = Molekulargewicht der Polymerkette
M_0 = Molekulargewicht einer Monomereinheit

Die Berechnung der Entanglementgrenze erfolgt nach

$$\rho_{Kette} = \frac{\frac{n \cdot M_0}{N_A}}{\frac{4\pi}{3}\left|r_e\right|^3} \tag{5.5}$$

Die berechneten Werte für n, Re, Rg und die Entanglementgrenze, sowie die Konzentrationen der verwendeten Lösungen sind in Tabelle 1.3 aufgelistet. Auch die bereits in Abschnitt 3.11 bestimmten Werte für Molekulargewichte 1.890 und 4.850 g/mol des Polystyrol wurden in die Tabelle 5.8 mit aufgenommen.

Tabelle 5.8: Anzahl der Monomereinheiten pro Kette, Größe des Kettenendenabstands, Entanglementgrenze und Konzentration der verwendeten Lösungen in Zusammenhang mit dem Molekulargewicht.

Molekular-gewicht in g/mol	Monomer-einheiten n pro Kette	Kettenenden-abstand Re in nm	Entangle-mentgrenze in g/ml	Konzentration der verwendeten Lö-sungen in g/ml
1.890	18			0,05
4.850	47	5,6	0,0107	0,05
7.000	67	6,8	0,0089	0,04
17.300	166	10,6	0,0058	0,05
35.600	342	15,2	0,0040	0,05
75.000	720	22,1	0,0028	0,05
96.000	922	25,0	0,0025	0,05
133.000	1277	29,4	0,0021	0,05
184.000	1767	34,6	0,0018	0,05
248.000	2381	40,1	0,0015	0,05
319.000	3063	45,5	0,0013	0,05
601.800	5778	62,5	0,0010	0,05

Für Polymere mit einem Molekulargewicht von 17.300 g/mol und größer liegen die Konzentrationen sämtlicher eingesetzter Lösungen über den jeweiligen Entanglementgrenzen. In den Lösungen liegen Verschlaufungen zwischen den Polymerketten vor. Durch diese Verschlaufungen kann es sein, dass in die Poren diffundierende Ketten weitere, mit denen sie „verhakt“ sind mit in die Poren ziehen, so dass statt einer Schicht mehrere wandern. Doch auch wenn sich mehrere Schichten von Polymerketten an die Poreninnenwände gelagert haben, müssen die resultierenden Wandstärken ein Vielfaches des Gyrationsradius oder der Kettenlänge betragen. Eine Abhängigkeit von dem Molekulargewicht sollte somit immer noch gegeben sein.

Zum Vergleich der erhaltenen Wandstärken mit theoretisch zu erwartenden Werten, wurden die Kettenlänge und der Gyrationsradius berechnet. Aus den Kettenendzuendabständen r_e lässt sich der Gyrationsradius r_g wie folgt berechnen

$$r_g = \frac{r_e}{\sqrt{6}} \tag{5.6}$$

Die Kettenlängen ergeben sich durch Multiplizieren der Anzahl der Monomereinheiten (siehe Tabelle 1.4) mit der Länge einer Monomereinheit von 2,6 Å. Die erhaltenen Werte sowie die bestimmten Wandstärken sind in Tabelle 5.9 zu sehen.

Tabelle 5.9: Gyrationsradius, Kettenlänge und Wandstärke bei den jeweiligen Molekulargewichten.

Molekulargewicht in g/mol	Gyrationsradius Rg in nm	Kettenlänge in nm	Wandstärke in nm
1.890		5	80
4.850	1,1	12	110
7.000	1,3	17	80; 100
17.300	4,3	43	115
35.600	6,2	89	90; 140
75.000	9,0	187	90; 100
96.000	10,2	240	80; 100; 130
133.000	12,0	332	80; 100
184.000	14,1	459	85; 120
248.000	16,4	619	65; 100
319.000	18,6	769	90; 100
601.800	25,5	1502	75; 100

Würden die Wände durch eine Lage flachgedrückter Polymerknäuel gebildet werden, so wäre beispielsweise im Falle der Probe mit einem Molekulargewicht von 4.850 g/mol eine Wandstärke von 1,1 nm und bei 601.800 g/mol von 25,5 nm zu erwarten. Mit 60 bis 140 nm liegen die gemessenen Wandstärken deutlich über diesen Werten. Es ist auch keine Tendenz zu erkennen, dass die erhaltenen Wandstärken ein konstantes Vielfaches der jeweiligen Gyrationsradien sind. So liegt bei einer Verdoppelung des verwendeten Molekulargewichts zwar ein deutlich größerer Gyrationsradius und eine doppelt so große Kettenlänge vor, doch kein entsprechender Anstieg der Wandstärke. Auch durch das Vorliegen mehrer Schichten kann diese Beobachtung nicht erklärt wer-

den. Sogar wenn nicht exakt die gleiche Schichtanzahl bei den jeweiligen Molekulargewichten vorliegt, müsste trotzdem ein Anstieg der Wandstärke zu beobachten sein.

Liegt, mit dem bereits beschriebenen Modell übereinstimmend, eine eher bürstenförmige Anordnung der Polymerketten vor, würde die maximal mögliche Schichtdicke entstehen, wenn die Ketten an einem Ende an der Wand adsorbiert wären und mit dem Rest der Kette ins Innere weisen würden. Die Wandstärke würde dann genau der Kettenlänge entsprechen. Im Falle des niedrigsten Molekulargewichts (Mw = 1.890 g/mol) wären das 5 nm und ab einem Molekulargewicht von 75.000 g/mol würde es die komplette Befüllung der Poren bedeuten. Doch gerade bei Molekulargewichten ab 96.000 g/mol bilden sich hauptsächlich Röhrchen aus. Im Folgenden werden deshalb nur diese Molekulargewichte betrachtet.

Tabelle 5.10: Maximale Reichweite d in den Raum einer Kette mit 1 bis 2 Kontaktpunkten.

Molekular-gewicht in g/mol	Kettenlänge in nm	1 Kontakt-punkt mittig d in nm	2 Kontakt-punkte d in nm	Wandstärke in nm
96.000	240	120	80	80; 100; 130
133.000	332	180	110	80; 100
184.000	459	230	150	85; 120
248.000	619	310	200	65; 100
319.000	769	380	260	90; 100
601.800	1502	750	500	75; 100

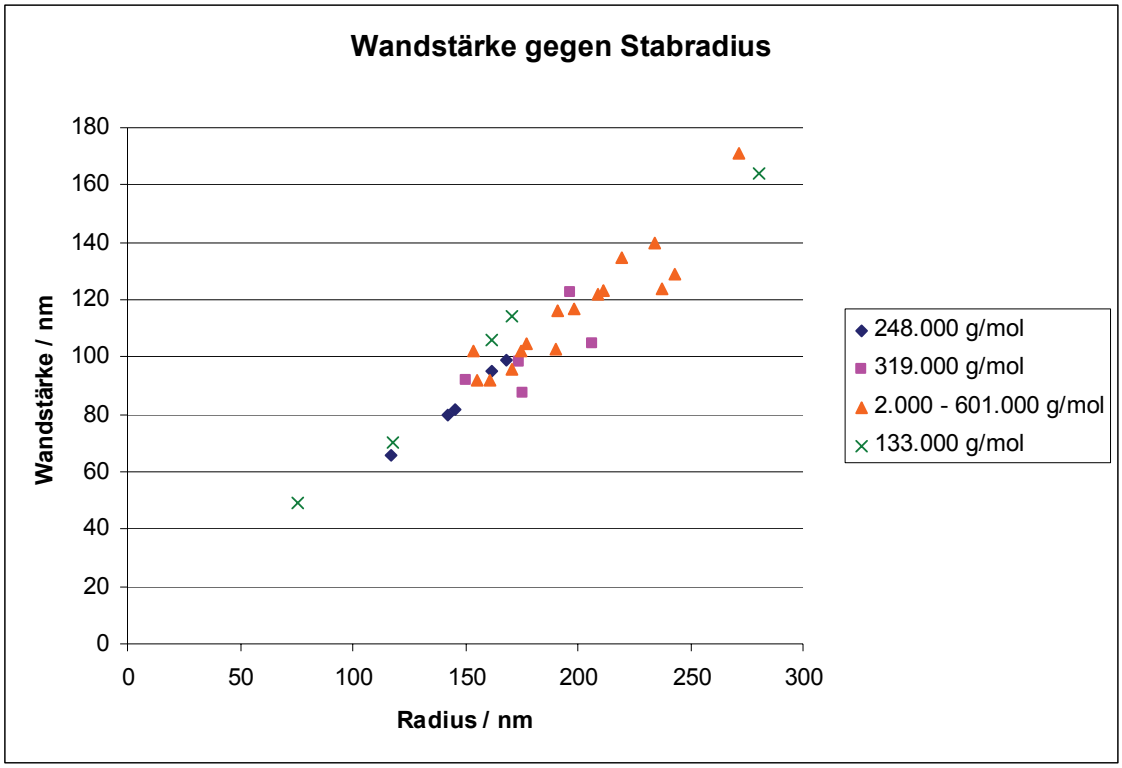
Der beschriebene Extremfall der Kettenanordnung ist sehr unwahrscheinlich. Selbst wenn es nur einen Kontaktpunkt pro Kette mit dem Substrat geben würde, würde dieser wahrscheinlich eher in der Mitte der Kette liegen. Die daraus resultierenden Längen sind in Tabelle 5.10 aufgelistet. Auch dieses würde bei der Mehrheit der Molekulargewichte zur kompletten Befüllung führen. Zwei Kontaktpunkte pro Kette würden die Wandstärken aus 96.000 und 133.000 g/mol erklären. Bei einem Molekulargewicht von 601.800 g/mol sind dagegen 15 Kontaktpunkte nötig, um die Kettenlänge auf 100 nm zu reduzieren. Auch mit dem Modell der bürstenartig in das Poreninnere weisenden Polymerketten sind die entstandenen Wandstärken nicht zu erklären.

5.19 Abhängigkeit der Wandstärke vom Radius

Ein wichtiger Befund ist der Zusammenhang zwischen Radius und Wandstärke. Unabhängig vom Molekulargewicht betragen die Röhrchenwände knapp 60 % des Radius. Dieses wurde für Radien von 75 bis 280 nm gefunden. Gemittelte Werte sind in Tabelle 5.11 aufgelistet. In Graph 5.6 sind alle bestimmten Wertepaare gegeneinander aufgetragen.

Tabelle 5.11: Durchmesser und Wandstärke der Röhrchen im Abhängigkeit vom Molekulargewicht.

Molekulargewicht in g/mol	Radius in nm	Wandstärke in nm	Verhältnis
1.890	150	80	0,28
4.850	175; 210	110	0,28
7.000	160; 215	80; 100	0,25; 0,30
17.300	190	115	0,30
35.600	185; 235	90; 140	0,24; 0,30
75.000	215; 175	90; 100	0,21; 0,29
96.000	160; 200; 240	80; 100; 130	0,25; 0,25; 0,26
133.000	150; 175	80; 100	0,27; 0,29
184.000	155; 210	85; 120	0,27; 0,29
248.000	115; 170	65; 100	0,28; 0,29
319.000	160; 180	90; 100	0,29; 0,28
601.800	130; 155	75; 100	0,29; 0,32



Graph 5.6: Wandstärke der Röhrchen gegen ihren Radius aufgetragen.

Anscheinend werden die Wandstärken der entstehenden Röhrchen maßgeblich von der Krümmung der Oberfläche beeinflusst. Das einzige Modell mit dem diese Ergebnisse ansatzweise erklärt werden können, ist das der Entnetzung. Ist die Ausbildungsgeschwindigkeit der Rayleigh-Instabilitäten zu langsam, findet stattdessen eine durch Nukleation verursachte Entnetzung der Poreninnenwände statt (Abb. 5.83). Dabei wird ein Teil des auf den Innenwänden durch den Benetzungsprozess abgeschiedenen Polymers durch einen die Poreninnenwände entlang wandernden säulenförmigen oder ringförmigen Rand wieder abtransportiert.

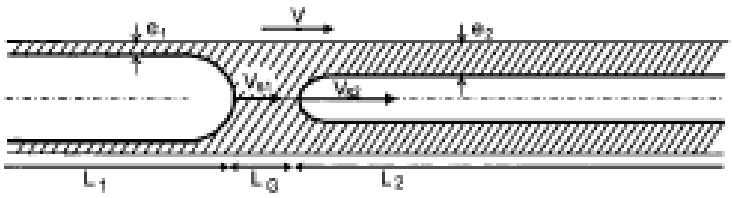


Abb. 5.83: Entnetzung in einer benetzbaren Kapillare: ein Flüssigkeitsfilm bleibt auf den Porenwänden zurück[79]

Für diese Theorie sprechen auch die bei den verschiedenen Proben beobachteten gefüllten Abschnitte in den sonst hohlen Röhrchen. Bei einer Porentiefe von 100 µm ist es anzunehmen, dass die Entnetzung nicht nur von den Porenöffnungen aus stattfindet,

sondern durch Instabilitäten gestartet an mehreren Stellen des Röhrchen. Treffen zwei entnetzende Ränder aufeinander, entsteht ein gefüllter Bereich in einem Röhrchen dessen Wandstärke an beiden Seiten dieses Bereichs gleich groß ist.

Ungeklärt ist allerdings, warum sich bei der Entnetzung eine Wandstärke von knapp 60 % des Röhrchenradius einstellt. Bei dünneren Wänden wäre der Innenradius der Röhrchen geringer und somit auch der durch die Krümmung entstehende Überdruck. Bislang existiert noch kein Modell, mit dem das Entstehen der beobachteten Wandstärken erklärt werden kann.

Völlig unklar ist außerdem, was das vereinzelte Auftreten der rauen Innenwände verursacht.

5.20 Auftreten der Nebenstrukturen

Abhängig vom verwendeten Molekulargewicht bildet sich eine eindeutig bevorzugte zylindrische Struktur aus. Doch unabhängig vom Molekulargewicht treten vereinzelt auch meist die anderen beiden möglichen Strukturen auf. Die Ursache hierfür kann in dem beigemischten Palladium(II)acetat liegen. Da selbst Blends aus demselben deuterierten und nicht deuterierten Polymer sich mit der Zeit entmischen, liegt die Vermutung nahe, dass sich auch in diesem System lokale Konzentrationsschwankungen des Palladiums im Polystyrol ausbilden. Der dunkle Bereich in Abbildung 5.84 kann nur durch Anreicherung von Palladium entstanden sein. Da es sich hierbei um ein einzelnes unter mehreren 10 Nanostäbchen handelt, ist die Entmischung nur eine Nebenerscheinung, könnte aber ausreichen, um jeweils 2-3 Stäbchen mit der nicht dominanten Struktur zu verursachen.

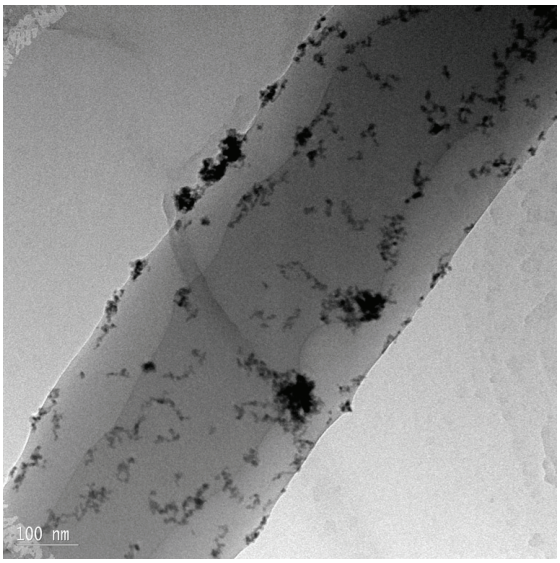
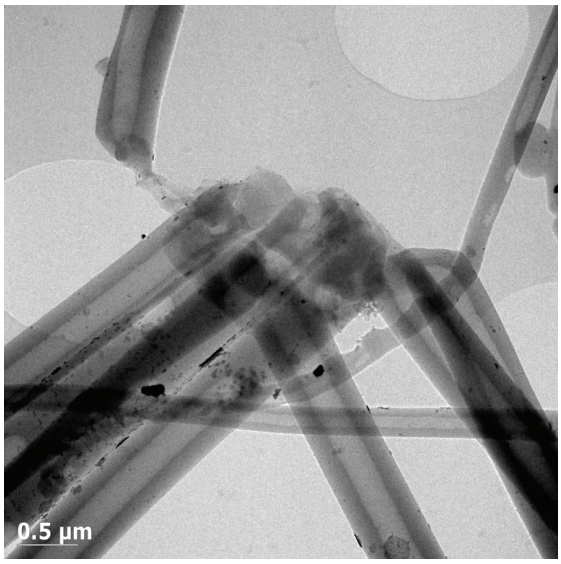


Abb. 5.84: TEM-Aufnahme von einem Nanoröhrchen aus PS mit einem M_w von 1.890 g/mol mit einem dunkleren Innenbereich

Eine andere Erklärung zum Vorliegen einiger Röhrchen mit anderer Struktur sind Unregelmäßigkeiten im Templat. Idealerweise sollten die Poren alle die gleiche Behandlung erhalten haben und dadurch einen einheitlichen Radius und chemisch einheitliche Innenwände aufweisen. Dass dies in der Realität nicht so ist, zeigen die verschiedenen in den einzelnen Proben vorliegenden Radien. In Abb. 5.85 ist ein Extremfall zu sehen. Die Radien betragen 120 und 280 nm.



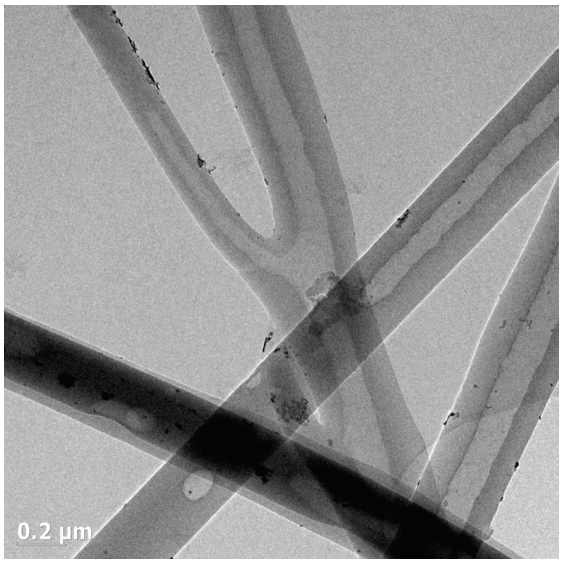


Abb. 5.85 + 5.86: TEM-Aufnahmen von PS-Röhrchen (M_w = 133.000 g/mol) mit Radien von 108 bis 280 nm (rechts) und ausgeprägten Verzweigungen (links).

Ein weiteres Beispiel ist die Defektstruktur in Abbildung 5.86. Während des elektrochemischen Ätzens bei der Templatherstellung haben sich von der Hauptpore aus Nebenporen ausgebildet. Die ungefähr 500 nm lange Nebenpore, welche von einem Stäbchen leicht verdeckt wird, ist mit einem Radius von 65 nm vollständig vom Polymer befüllt worden. Der Radius der Hauptpore beträgt im Bereich vor der ersten Abspaltung 200 nm und dahinter 170 nm. Die deutlich zu erkennende mehrere Mikrometer tiefe Nebenpore mit einem Radius von 75 nm wurde bis auf die ersten 800 nm komplett befüllt. In diesem Bereich haben sich 50 nm dicke Wände ausgebildet. Der Radius der Hauptporen beträgt nach der zweiten Abspaltung 160 nm. In allen Bereichen ergibt sich ein Verhältnis zwischen Wandstärke und Radius von 0,66.

Besonders da die verwendeten Template über 2 Ätzschritte hergestellt werden, können z.B. zwischen den Ätzschritten entstandene Verunreinigungen zu lokalen Unregelmäßigkeiten führen. Da die Stäbchen mit den unterschiedlichen Radien aber die gleiche Struktur aufweisen, ist diesem Effekt nur eine geringe Bedeutung zuzusprechen.

Die wahrscheinlichste Erklärung ist, dass örtlich durch Verunreinigungen wie Staubkörner einzelnen Poren verschlossen wurden und so der Verdunstungsprozess im Vergleich zu den Nachbarporen verzögert stattfand. Durch die Viskositätserniedrigung im Vergleich zu den schon weitgehend getrockneten Nachbarporen konnten sich so einzelne Lochstrukturen neben vielen Nanoröhrchen ausbilden. Im Falle der einzelnen Röhrchen neben durch Rayleigh-Instabilitäten gebildeten Lochstrukturen könnten sich z.B. örtlich kleine Luftblasen zwischen der Porenöffnung und dem überständigem Polymerfilm abgesetzt haben. Da das in den Poren befindliche Lösungsmittel so nur einen viel dünneren Film durchdringen muss, könnte die Verdampfung viel schneller stattfinden und die zur Ausbildung der Rayleigh-Instabilitäten benötige Zeit fehlen.

Für Variationen der Verdampfungsgeschwindigkeit als Ursache der Ausbildung von Nebenstrukturen sprechen auch die aus 184.000 g/mol erhaltenen Nanoröhrchen mit kurzen Lochstrukturabschnitten (Abb. 5.87). Eine lokale Lösungsmittelanreicherung hat hier wahrscheinlich die Ausbildung von Rayleigh-Instabilitäten ermöglicht. Da während des Ausbildungsprozesses parallel auch Verdampfung stattgefunden hat, sind in den Übergangsbereichen „nur“ Undulationen ausgebildet worden. Die Amplituden werden zur Lochstruktur hin größer, was mit der längeren Anwesenheit von Lösungsmittel

übereinstimmt. Beiträge zur Lösungsmittelanreicherung können sowohl Entmischungen zwischen Palladium(II)Acetat und Polystyrol als auch Unregelmäßigkeiten der Porenwände geleistet haben.

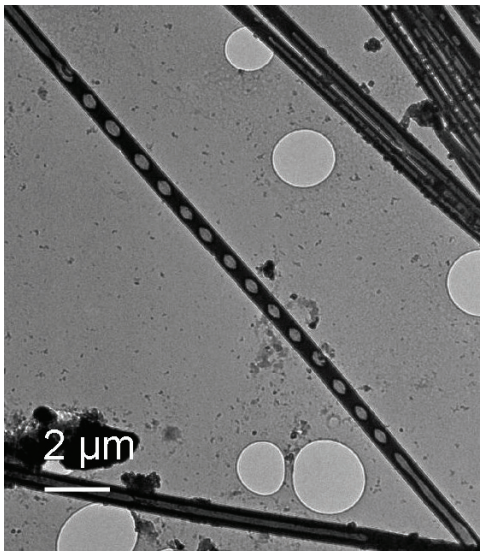


Abb. 5.87: TEM-Aufnahme von einer Lochstruktur die über einen Bereich mit Undulationen in ein Röhrchen ebenen Innenwänden übergeht.

5.21 Layer-by-Layer Technik

5.21.1 Benetzung von Nanoröhrchen

Für eine Vielzahl von Anwendungen ist es wichtig, die räumliche Ausrichtung der Nanoröhrchen kontrollieren zu können und Agglomerationen zu verhindern. Dies kann durch die Einführung leicht repulsiver Kräfte erreicht werden. Ein Weg diese Kräfte einzuführen ist die Layer-by-Layer Technik. Hierbei werden abwechselnd positiv und negativ geladene Polyelektrolytschichten aufgetragen. Die Ladung der letzten Schicht bestimmt die Ladung der Oberfläche. Mit der Anzahl der aufgetragenen Schichten nimmt deren Einheitlichkeit zu. Da die Anlagerung von Polyelektrolyten am besten auf schon leicht geladenen Flächen funktioniert, wurden Polystyrolnanoröhrchen in 1 molarer Schwefelsäure suspendiert, um eine negative Ladung auf der Polystyroloberfläche zu erzeugen. Diese Methode wurde bereits bei elektrogesponnenen Polystyrolnanofasern erfolgreich angewandt[93]. Die negativ geladenen Röhrchen wurden mit Polyethylenimid (PEI, M_w = 432 g/mol), Polyacrylsäure (PAA, M_w = 2.000 g/mol) und mit Fluorescinisothiocyant gelabeltem Polyallylaminhyrdochlorid (PAH-FITC, M_w = 70.000 /mol) beschichtet. Über diesen Weg war es jedoch nicht möglich, bereits direkt nach der Templatauflösung agglomerierte oder von einem Oberflächenfilm zusammen gehaltene Röhrchen voneinander zu trennen.

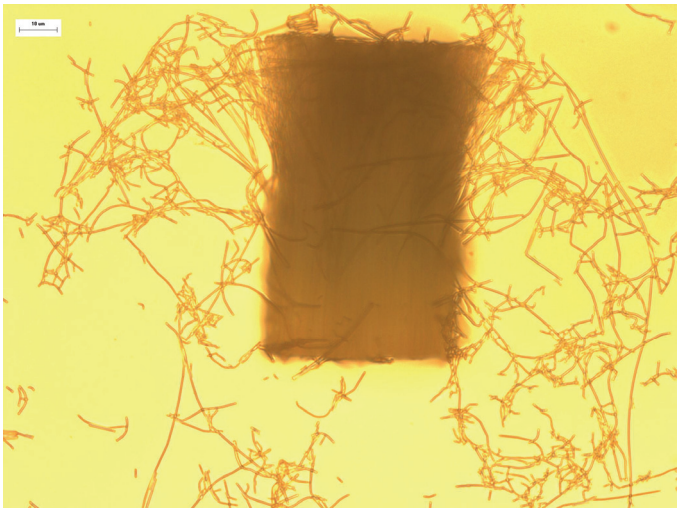


Abb. 5.88: Mikroskopische Aufnahme von PS-Röhrchen nach 5 min im Ultraschallbad

Auch durch die Suspension in Schwefelsäure im Ultraschallbad konnte dieses Problem nicht behoben werden. Bevor die Röhrchen getrennt werden konnten, sind sie zerbrochen. (Abb. 5.88)

Messungen des Zetapotentials wurden durchgeführt um herauszufinden, ob überhaupt eine negative Ladung an der Oberfläche der Röhrchen erzeugt werden konnte. Statt einer negativen Ladung wurde aber eine positive ermittelt, was durch mehrere Kontrollmessungen bestätigt wurde. Aufgrund der Anisotropie der Röhrchen und ihrer Agglomeration zu verschieden großen Bündeln, konnten keine quantitativen Werte erhalten werden. Die Existenz einer positiven Ladung bestätigte sich jedoch bei jeder Messung.

Eine positive Ladung der Außenwände konnte auch durch die erfolgreiche Beschichtung mit Polystyrolsulfonat (PSS), welches mit Rhodamin G6 gelabelt war, nachgewiesen werden (Abb. 5.89). PSS-Rhodamin G6 ist negativ geladen und lagert sich bevorzugt auf positiv geladenen Oberflächen an.

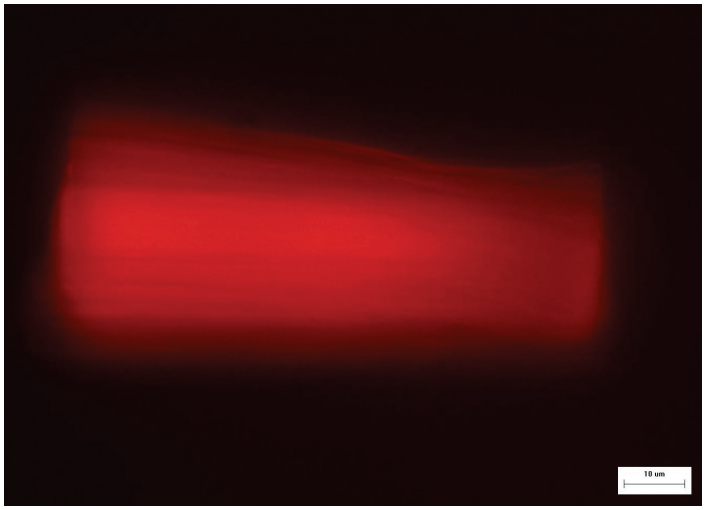


Abb. 5.89: Fluoreszenzmikroskopische Aufnahme von mit PSS-Rhodamin G6 beschichteten PS-Röhrchen

Es ist also eindeutig eine positive Ladung auf den hergestellten Nanoröhrchen vorhanden. Die positive Ladung könnte durch die zur Auflösung des Templates verwendete wässrige Kaliumhydroxidlösung verursacht worden sein. Um das zu überprüfen, wurde Polystyrolpulver 24 h in konzentrierter Kalilauge suspendiert. Es konnte keine Aufladung der Oberfläche beobachtet werden.

Die positive Ladung könnte auch durch eine Lewis-Säure-Base-Reaktion zwischen dem Polystyrol und dem Templat verursacht worden sein. Hierbei würden die Phenylringe des Polystyrols als Lewis-Base fungieren und auf Lewis-Säure-Gruppen des Aluminiumoxids Elektronen übertragen. Bei γ-Al_2O_3 findet eine solche Übertragung statt; bei α-Al_2O_3 nicht, da dieses keine Lewis-Säure-Gruppen besitzt[76]. Dass bei den vorliegenden Aluminiumoberflächen eine irreversible Adsorption der Polystyrolketten stattfindet, bestätigen die Experimente von Vincent et al.[92].

Es kommt also zur Ausbildung einer elektronischen Doppelschicht. Werden die beiden Komponenten eines solchen Systems mechanisch durch einen Schälprozess im 180° Winkel[48] getrennt, kommt es zu einer elektrochemischen Entladungsreaktion. Anschließend sind die freigelegten Oberflächen wieder neutral.

In unserem System wird das Aluminiumoxid aber nicht mechanisch entfernt, sondern chemisch. Bei dem Auflösungsprozess des Templates werden anscheinend auch die irreversibel auf das Templat übertragenen Elektronen entfernt. Auf der Oberfläche der Polystyrolröhrchen bleibt eine positive Ladung zurück.

5.21.2 Templatbenetzung

Die Herstellung einzelner Nanoröhrchen mit geladener Oberfläche ist durch Beschichten von Polystyrolnanoröhrchen mit schon leicht geladener Oberfläche nicht möglich. Da der mehrere Röhrchen verbindende Oberflächenfilm nicht zufrieden stellend entfernt werden kann, ist es schwer, einzelne Röhrchen zu erhalten. Die schon vorhandene positive Ladung ist nicht groß genug, um die Röhrchen gegen die mechanische Stabilität des Oberflächenfilms auseinanderdriften zu lassen. Dies ist aber nötig, um weitere Schichten zwischen den Röhrchen auftragen zu können und damit die Ladung zu erhöhen. Bei einer Behandlung der Röhrchen im Ultraschallbad zerbrechen diese, anstatt auseinander zu driften. So wurde dazu übergegangen, direkt die Template zu beschichten. Als erste Schicht wurde mit PEI benetzt, um die Oberfläche zu glätten. Anschließend wurde abwechselnd mit PAA und PAH-FITC benetzt. Zusammen ergeben die beiden Polyelektrolyten eine Doppelschicht. Um sicher zu gehen, dass die Polyelektrolyte auch bis zum

Porenboden diffundieren, wurde statt weniger Minuten Benetzungszeit pro Schicht die Lösung mit dem zu benetzenden Templat 1 h geschüttelt. Da dies relativ zeitaufwändig ist, sollten die Dicken der aufgetragenen Schichten möglichst hoch sein. Deshalb wurden die Polyelektrolyte in 1 molarer Natriumchloridlösung gelöst, da so dickere Schichten als aus reinem Wasser aufgebaut werden[89]. Die pH-Werte wurden vor der Benetzung bei den PAA-Lösungen auf 3,5 und bei den PAH-Lösungen auf 7,5 eingestellt, da dies die höchstmögliche pH-Wert abhängige Schichtdicke ergibt[88]. In den Abbildungen 5.90 + 5.91 sind Konfokalmikroskopieaufnahmen von aus vier Doppelschichten hergestellten Nanoröhrchen zu sehen.

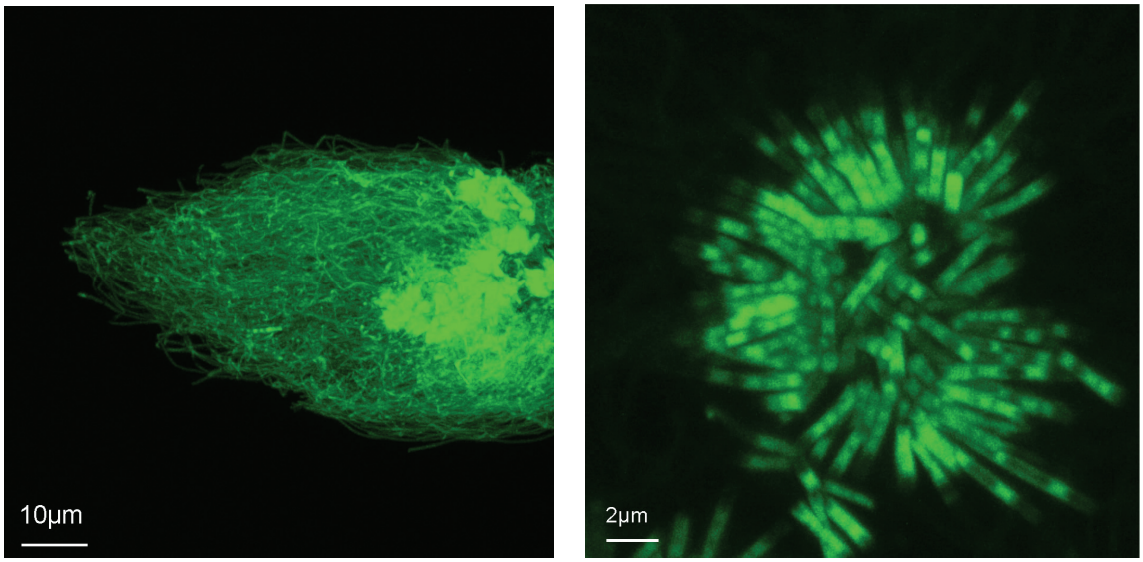


Abb. 5.90 + 5.91: Konfokalmikroskopieaufnahmen von Röhrchen aus 4 Doppelschichten. Alle PEs wurden in NaCl gelöst. Detailaufnahmen der Spitzen (rechts).

Wie man erkennen kann, liegt an den Spitzen der Röhrchen – also die Seite der Röhrchen, von der die Befüllung stattfand – eine deutlich höhere Fluoreszenzintensität vor als über die Länge der Röhrchen und an den Böden. Dies bedeutet, dass hier mehr PAH-FITC abgeschieden wurde. Auch die Instabilität der Röhrchen weist auf eine unvollständige Benetzung hin. Die ersten 2 bis 3 Doppelschichten scheinen die Poreninnenwände noch vollständig zu benetzen, doch dann verstopfen die Öffnungen und keine weiteren Polyelektrolytschichten können aufgetragen werden. Die Verstopfung findet in den ersten 2 bis 5 µm statt. Um dies zu vermeiden, wurde das PAH-FITC, welches auf Grund des verwendeten Molekulargewichts den größten Gyrationsradius der eingesetzten Polyelektrolyte hat, anstatt in Natriumchloridlösung nur in Millipore-Wasser gelöst, was zu dünneren Schichten führt.

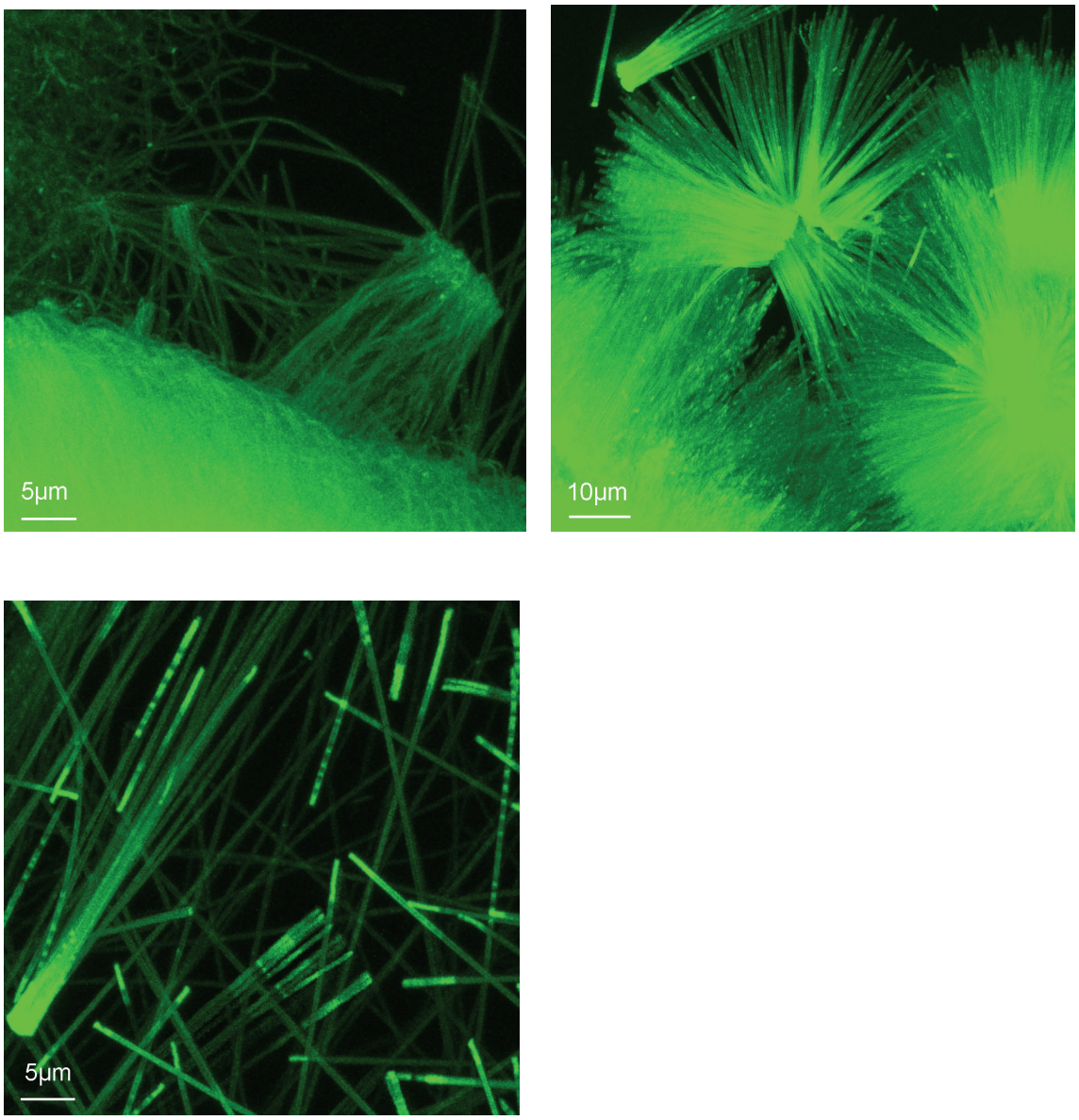


Abb. 5.92 – 5.94: Konfokalmikroskopieaufnahmen von PEI-Röhrchen aus 2 Doppelschichten (oben links), 4 Doppelschichten (oben rechts) und 8 Doppelschichten (unten). PEI und PAH wurden in 1 molarer NaCl und PAH-FITC in Milliporewasser gelöst

In den Abbildungen 5.92 bis 5.94 sind aus 2, 4 und 8 Doppelschichten bestehende Nanoröhrchen zu sehen. Konfokalmikroskopieaufnahmen zeigen eine viel gleichmäßigere Intensitätsverteilung in den Röhrchen und die aus 4 bzw. 8 Doppelschichten bestehenden Röhrchen sind relativ stabil. Die Stabilität der aus 2 Doppelschichten bestehenden Nanoröhrchen entspricht ungefähr der der in Abbildung 5.86 zu sehenden. Dies bestätigt die Vermutung, dass die Poren der dort zu sehenden Röhrchen bereits nach 2 Doppelschichten verstopft waren. Die aus 4 Doppelschichten hergestellten Röhrchen (Abb. 5.93) sind deutlich stabiler als die aus 2 Doppelschichten bestehenden Röhrchen (Abb. 5.90). Die aus 8 Doppelschichten bestehenden sind über die ganze Länge stabil

und liegen vereinzelt oder in sehr kleinen Bündeln vor (Abb. 5.94). Zur Überprüfung ob die Benetzung vollständig über die ganze Porenlänge erfolgt ist, wurden die Fluoreszenzintensitäten der Röhrchen mit Hilfe des Konfokalmikroskopes gemessen und gegen die Anzahl der Doppelschichten aufgetragen. Dies wurde gleichmäßig über die Länge verteilt an mehreren Stellen der Röhrchen, den Röhrchenböden und -spitzen vorgenommen. Da die Spitzen deutlich intensiver waren als der Rest, wurden sie separat betrachtet. Die Intensitäten der Röhrchen steigen linear mit der Anzahl der Doppelschichten an (Abb. 5.95 - 5.97, Graph 5.7). Die Templatporen konnten also erfolgreich über die ganze Länge benetzt werden. An den zum Teil deutlich stärker fluoreszierenden Spitzen ist der Anstieg allerdings nicht mehr linear (Abb. 5.94 - 5.96, Graph 5.8). Auch hier scheint es an den Porenöffnungen zu einer vermehrten Polyelektrolytansammlung gekommen zu sein, aber nicht zur vollständigen Verstopfung.

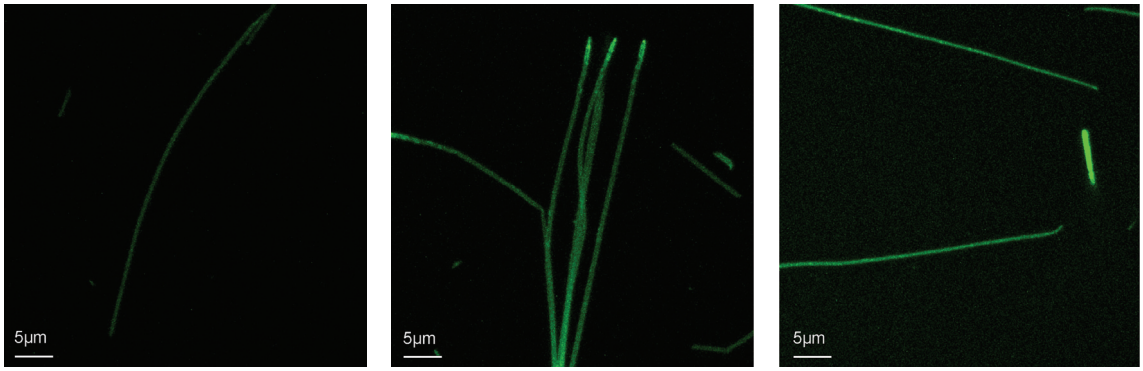
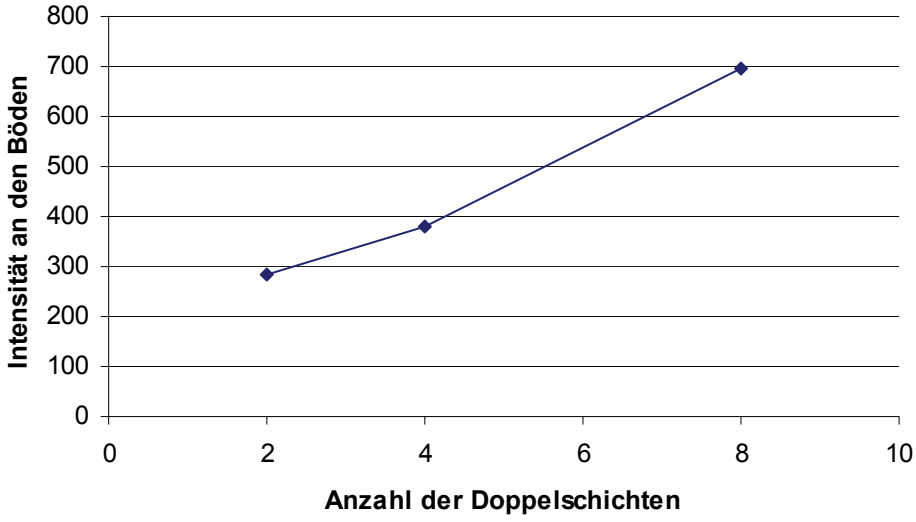


Abb. 5.95 - 5.97: PE-Röhrchen aus 2 Doppelschichten, 4 Doppelschichten und.8 Doppelschichten



Graph 5.7: Auftragung der gemittelten gemessenen Fluoreszenzintensitäten entlang der PE-Röhrchen gegen die Anzahl der Doppelschichten

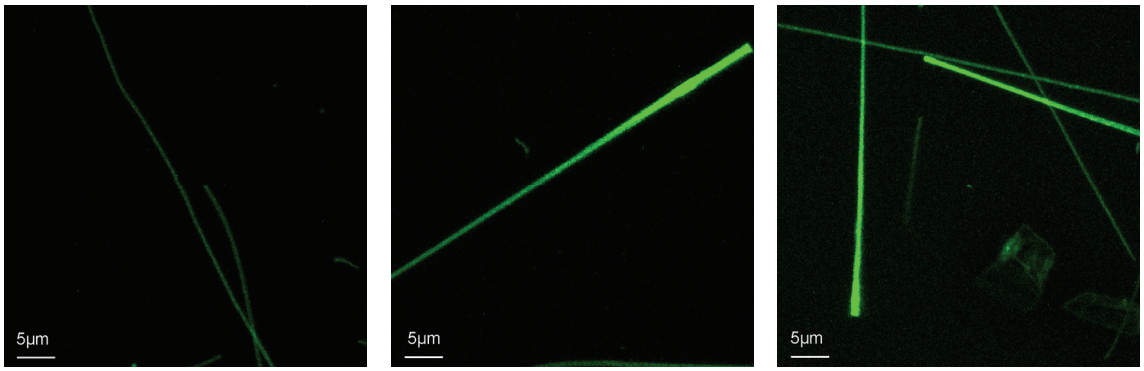
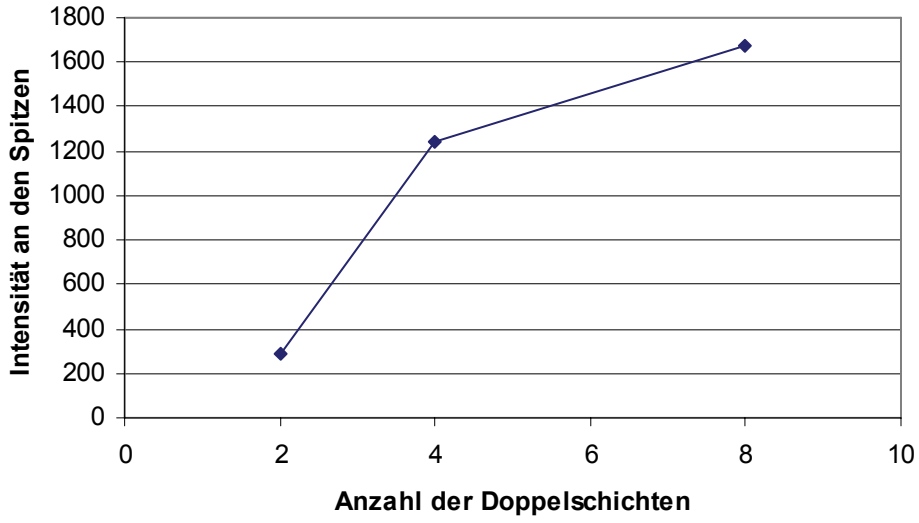


Abb. 5.98 – 5.100: Spitzen von PE-Röhrchen aus 2 Doppelschichten, 4 Doppelschichten und.8 Doppelschichten



Graph 5.8: Auftragung der gemessenen Fluoreszenzintensitäten an den Spitzen PE-Röhrchen gegen die Anzahl der Doppelschichten

Auf dem beschriebenen Weg konnten Polyelektrolytröhrchen, die über die ganze Länge einheitlich sind und stabile Wände aufweisen, hergestellt werden. Doch auch die aus 8 Doppelschichten bestehenden Röhrchen sind noch nicht mechanisch stabil. Sie lassen sich durch einfache Scherkräfte leicht entlang der Längsachse irreversibel dehnen.

Um dieses Problem zu beheben ist das Aufbringen weiterer Doppelschichten nötig. Für diese Versuchreihe stand allerdings nicht mehr das Konfokalmikroskop, an dem die bisherigen Untersuchungen gemacht wurden zur Verfügung. Mit den in Marburg zugänglichen Instrumenten konnten keine entsprechenden Intensitätsmessungen gemacht werden, da kein gepulster Laser mit genügend hoher Intensität vorhanden ist. Es wurde versucht, die vollständige Beschichtung der jeweils letzten Schicht zu kontrollieren,

indem für alle vorherigen Schichten ungelabeltes PAH verwendet wurde. So sollte die vorhandene Intensität exakt der letzen Schicht zugeordnet werden können. Durch den Vergleich zwischen Außenmaßen des Röhrchens und Länge des fluoreszierenden Bereichs sollte eine erfolgreiche Benetzung der letzen Schicht überprüft werden können. Doch die Intensität war zu gering. Dies konnte auch nicht durch die Wahl des deutlich intensiveren und beständigeren Farbstoff Alexa Fluor 488 behoben werden.

6. Zusammenfassung

Nanostäbchen, Nanoröhrchen, Nanofasern sind wichtige Bauelemente der Nanotechnologie. Aufgebaut sein können sie dabei aus Halbleitern, Metallen, Metalloxiden, Keramiken und insbesondere auch aus Polymeren. Polymere zylindrische Nanostrukturen dieser Art können u.a. durch Selbstorganisation oder durch Verwendung von Templaten hergestellt werden. Je nach Ausgangsmaterial entstehen Nanoröhrchen oder -stäbchen. Die Materialpalette der durch Selbstorganisation zugänglichen Strukturen ist extrem begrenzt, Templatverfahren sind dagegen überaus variabel hinsichtlich der verwendbaren Materialien. Die Benetzung von porösen Templaten aus dem Schmelzzustand heraus ist ein gutes Beispiel hierfür. Die Schmelzbenetzung von porösen Templaten ermöglicht bei Verwendung von Polymeren neben der Herstellung von Nanoröhrchen z.B. durch Verwendung von Homopolymeren den Zugang zu Nanostäbchen z.B. aus Blockcopolymeren.

In dieser Arbeit ging es um die Benetzung hochgekrümmter Oberflächen in Form von Poren poröser Aluminiumoxidtemplate speziell mit Polymerlösungen zur Herstellung von zylindrischen Nanoobjekten. Als Modellpolymer wurde Polystyrol gewählt, da dies für sehr viele Molekulargewichte mit sehr engen Molekulargewichtsverteilungen erhältlich ist. Es wurde der Einfluss der Konzentration der Polymere in Lösung, der Lösungsmittelqualität und der Molekulargewichte der verwendeten Polystyrole auf die entstehenden Strukturen und ihren inneren Aufbau, wie z.B. Wandstärken bei Nanoröhren analysiert.

Zur Untersuchung der Abhängigkeiten war eine genaue Bestimmung der resultierenden Strukturen erforderlich. Die herkömmlichen Präparationsmethoden für Polystyrolproben zur Untersuchung mittels TEM waren bei den Polystyrolnanoröhrchen nicht anwendbar. Die sonst übliche Einfärbung mit Rutheniumtetroxid führte zur Zersetzung der Außenwände. Mit dem zur Einbettung verwendeten Epoxidharz konnten die Hohlräume in den

Stäbchen und Röhrchen nicht befüllt werden und sie wurden beim Mikrotomieren durch Verfilmung des Polymers geschlossen. Durch Beimischung von Palladium(II)acetat in die Polystyrollösungen vor dem Benetzungsprozess und dessen Reduktion nach der Benetzung zu elementarem Palladium durch Wasserstoff konnte erfolgreich eine geeignete Präparationsmethode entwickelt werden.

Der Zusammenhang zwischen der Stabilität der sich bildenden zylindrischen Struktur und der Polymerkonzentration wurde am System Polystyrol in Cyclohexan untersucht. Bei einer Polymerkonzentration von 10% konnten analog zu Schmelzbenetzung stabile Strukturen erhalten werden. Bei niedrigeren Konzentrationen wurden dagegen unabhängig von Molekulargewicht kollabierte Strukturen gebildet. Auch die Güte des verwendeten Lösungsmittels wirkt sich deutlich auf die Strukturbildung aus. Schlechte Lösungsmittel, die mit kollabierten Knäueln verbunden sind, sowie Theta-Lösungsmittel mit idealen Kettenkonformationen ergaben kollabierende Nanostrukturen. Gute Lösungsmittel dagegen, charakterisiert durch aufgeweitete Knäuel, führten zu stabilen Strukturen.

Zur Untersuchung der Strukturbildung in Abhängigkeit vom Molekulargewicht wurden die porösen Template unter Verwendung von guten Lösungsmittelbedingungen und genügend hoher Polymerkonzentration, um stabile Wände zu erhalten, benetzt. In Abhängigkeit vom Molekulargewicht des Polymers wurden neben komplett gefüllten Stäbchen und hohlen Röhrchen auch durch Rayleigh-Instabilitäten verursachte Bruchstücke, Lochstrukturen und Undulationen erhalten. Bei Verwendung von Molekulargewichten bis einschließlich 7.000 g/mol wurden hauptsächlich befüllte Stäbchen erhalten. Zwischen 17.000 und 75.000 g/mol entstand eine durch Rayleigh-Instabilitäten verursachte regelmäßige Lochstruktur. Undulationen sind durch Rayleigh-Instabilitäten verursachte Vorstufen zur Lochstruktur und wurden nur vereinzelt erhalten. Die Viskosität der Polymerlösung bestimmt hierbei die Zeit, in der diese ausgebildet werden und damit die Dicke, der die Löcher überdeckenden Filme. Ab einem Molekulargewicht von 96.000 g/mol bildeten sich hohle Röhrchen. Außerdem konnten Zwischenstrukturen wie Undulationen und die Ausbildung gefüllter Bereiche mit kleinen Löchern in der Nähe der Porenwände beobachtet werden.

Über den Bereich der untersuchten Radien der Poren bzw. der entstehenden zylindrischen Strukturen von 75 bis 280 nm entstanden Röhrchen, deren Wanddicke 48 bis 60 % des Röhrchenradius betrug. Die Wandstärken waren in keiner Weise von dem verwendeten Molekulargewicht abhängig, sondern wurden ausschließlich vom Porenradius bestimmt. Vermutlich stellt sich die Wandstärke in einem der Benetzung folgenden Entnetzungsschritt ein.

Zur Bestimmung des Einflusses der hohen Krümmung der Poreninnenwände und des Benetzungsprozesses auf den Gyrationsradius wurden Kleinwinkelneutronenbeugungsmessungen (Small Angle Neutron Scattering, SANS) an Polystyrolröhrchen durchgeführt. Die Messungen an einer Pulverprobe, in der die Röhrchen statistisch verteilt vorlagen, ergaben einen im Vergleich zum Bulkmaterial veränderten Gyrationsradius. Um den Einfluss der Krümmung genauer untersuchen zu können, waren Messungen an orientierten Proben notwendig. Es konnte eine Präparationsmethode entwickelt werden, mit der SANS-Messungen parallel angeordneter Röhrchen möglich sind. Durch eine speziell für diese Messungen entwickelte Probenkammer konnten die Röhrchen sowohl entlang der Röhrchenachse als auch senkrecht dazu vermessen werden. Da diese Messungen noch nicht vollständig sind, können sie im Rahmen dieser Arbeit noch nicht ausgewertet werden.

Durch die Benetzung der porösen Template mit wässrigen Polyelektrolytlösungen konnten aus mehreren Schichten aufgebaute Nanoröhrchen mit geladenen Außenwänden hergestellt werden. Dies geschah durch Anwendung der Layer-by-Layer Technik, in der abwechselnd mit Polyelektrolytkationen und –anionen benetzt wird. Es wurde Poly(allylaminhydrochlorid) als Polykation und Poly(acrylsäure) als Polyanion verwendet. Die Vollständigkeit der Benetzung wurde durch einen konvalent an das Poly(allylaminhydrochlorid) gebundener Fluoreszensfarbstoff und die Bestimmung der Fluoreszensintensität des Röhrchens mit einem Konfokalmikroskop überprüft. Zum Erhalt von Nanoröhrchen, die über die ganze Länge stabil sind, war die Einstellung der Schichtdicken wichtig. Diese wird durch die Aufweitung der Polymerketten bestimmt, welche über die Wahl des pH-Werts und des Salzgehalts der Polyelektrolytlösungen eingestellt werden kann. Durch die Wahl geeigneter Parameter konnten über die ganze Länge stabile Röhrchen aus acht Doppelschichten – je eine Schicht Polykation und eine Schicht Polyanion – hergestellt werden.

Zur Überprüfung in wie weit der Benetzungsprozess auf makroskopische Objekte übertragbar ist, wurden Benetzungsversuche an makroporösen Nickel-Sinterkörpern mit den Außenmaßen von 1 x 1 x 2 cm durchgeführt. Weder durch Gasphasenabscheidung von PPX noch durch Schmelzbenetzung mit Polystyrol konnten die Innenräume befüllt werden. Die Ursache hierfür lag in der Verstopfung der Poren durch das Polymer. Mit Lösungsbenetzung durch Eintauchen des Nickelsinterkörpers in die Polystyrollösung konnten selbst unter Druck nur die ersten 1 bis 2 mm erfolgreich benetzt werden. Vollständig erfolgte die Benetzung durch Eintauchen der unteren 2 mm des Sinterkörpers in eine 10%ige Lösung von Polystyrol in Cyclohexan.

In dieser Arbeit konnte am Beispiel von Polystyrol gezeigt werden, dass über eine Lösungsbenetzung von porösen Templaten eine Vielzahl unterschiedlicher zylindrischer Nanostrukturen, aufgebaut aus Polymeren, zugänglich sind. Wesentliche Kontrollparameter sind dabei die Güte des verwendeten Lösungsmittels, die Konzentration der Lösung und insbesondere auch das Molekulargewicht des verwendeten Polymers.

7. EXPERIMENTELLER TEIL

7.1 verwendete Chemikalien

7.1.1 Polymere

Polystyrol	(M_w = 4.850 g/mol, 7.000 g/mol, 17.300 g/mol, 35.600 /mol, 75.000 g/mol, 96.000 g/mol, 133.000 g/mol, 184.000 g/mol, 248.000 g/mol, 319.000 g/mol und 601.800 g/mol; Polymer Standard Service, $M_n/M_w < 1,1$)
Polybromstyrol	(AK Greiner; $M_n = 128.470$, $M_w = 229.910$ g/mol, $M_n/M_w = 1,8$)
Polyethylenimid (PEI)	(M_w = 423 g/mol; Aldrich)
Polyacrylsäure (PAA)	(M_w = 2.000 g/mol; Aldrich)
Polyallylhydrid (PAH)	(M_w = 70.000 g/mol; Aldrich)

7.1.2 Lösungsmittel

Cyclohexan	(im Reinheitsgrad für die Flüssigkeitschromatographie; Merck)
Dichlormethan	(im Reinheitsgrad für die Flüssigkeitschromatographie; Merck)

7.1.3 Metallorganyle

Palladium(II)chlorid	(>99%; Merck)
Rhodium(II)acetatdimer	(99,99%; Aldrich)
Dichlor(1,5-cyclooktadien)platin(II)	(98%; Aldrich)
Palladium(II)acetat	(99,99%, Aldrich)

7.1.4 Farbstoffe

Fluoreszinisothiocyanat (FITC)	(Aldrich)
Alexa Fluor® carboxylic acid, succinimidyl ester	(Invitrogen Molecular Probes)

7.1.5 Einbettungsmaterialien

Durcupan ACM	(Fluka)
Durcupan wasserlöslich	(Fluka)
Agar 100	(Plano)
Technovit 2200	(lichtaushärtende Flüssigkeit; Hearaeus Kulzer)
Die-Seal	(lichtaushärtende Flüssigkeit, Microland)

7.1.6 sonstige Chemikalien

Ruthenium(III)chlorid ($RuCl_3$)	(Aldrich)
Natriumhypochlorid ($NaOCl_2$)	(wässrige Lösung 10-13% aktives Chlor, Aldrich)
Kaliumhydroxid (KOH)	(zur Analyse; Merck)
N,N-Dimethylformamide	(>99,5%; Fluka)

7.1.7 sonstige Materialien

Template (400 nm Porendurchmesser, 100 µm Porentiefe)	(MPI Halle)
TEM-Grid aus Kupfer mit Kohlelochfilm des Typs R1.2/1.3	(Quantifoil)
TEM-Grid aus Kupfer mit Kohlelochfilm des Typs R1.2/1.3	(Quantifoil)
Kohle-Lochfilm auf 300 mesh-Netzchen aus Kupfer	(Plano)

7.2 Schmelzbenetzung

Im folgendem sind die Temperaturprogramme der verschiedenen Proben aufgelistet.

7.2.1 Polystyrole

75.000 g/mol: 30 min bei 150 °C getempert mit 0,7 K/min abgekühlt

432.000 g/mol: 30 min bei 220 °C getempert mit 1,7 K/min abgekühlt

819.000 g/mol: 1 h bei 220 °C getempert mit 1,7 K/min abgekühlt

bzw. 10 h bei 235 °C getempert mit 0,8 K/min abgekühlt

7.2.2 Polybromstyrol

30 min bei 210 °C getempert mit 0,7 K/min abgekühlt

7.3 Lösungsbenetzung

7.3.1 PS in Cyclohexan

Im folgendem sind die Benetzungstemperaturen und –zeiten aufgelistet.

Konzentration:

3%: 40 °C; 1 min

5%: 40 °C; 25 min

7%: 40 °C; 30 min

10%: 42 °C; 1 h

Qualität (10%):

schlecht: 28°C; 1 h

θ: 35°C; 1 h

gut: 42°C; 1 h

7.3.2 PS und Schwermetalle in Dichlormethan

Das Auftropfen der unten beschriebenen Proben wurde wie folgt durchgeführt:
Die aufgetropften Mengen wurden so gewählt, dass möglichst viel Lösung auf das Templat gebracht wurde ohne überzulaufen. Die Zeiten zwischen den Auftropfschritten wurden von der Verdunstung des Lösungsmittels bestimmt. Bei Molekulargewichten bis zu 96.000 g/mol wurden jeweils 150-200 µl aufgetropft. Ab einem Molekulargewicht von 184.000 g/mol konnten bei jeden Schritt 250-300 µm aufgetropft werden. Nach dem ersten Auftropfen wurde 5-10 min gewartet, dann 10 mim, 35min und nach dem 4. Schritt 1 h.

7.3.2.1 Palladium(II)chlorid

Palladium(II)chlorid wurde in einer Lösung von Polystyrol (M_w = 75.000 g/mol) in Tetrahydrofuran (PS:$PdCl_2$ = 3:1, 5wt%) suspendiert und die Suspension auf ein Templat getropft. Dieses wurde anschließend 10 min bei 200 °C getempert, was zu einer sofortigen Schwarzfärbung führte.

7.3.2.2 Rhodium(II)acetatdimer

In eine Polystyrol-Dichlormethanlösung (M_w = 75.000 g/mol) wurde Rhodium(II)acetatdimer suspendiert (PS:$RhAc_2$ = 4:1, 5wt%), auf ein Templat getropft und bei 200 °C 10 min nachgetempert.

7.3.2.3 Dichlor(1,5-cyclooktadien)platin(II)

Polystyrol (M_w = 75.000 g/mol) und Dichlor(1,5-cyclooktadien)platin(II) (3:1) wurden in Dichlormethan (5wt%) gelöst, die Lösung wurde aufgetropft und das benetzte Templat 10 min bei 200 °C nachgetempert.

7.3.2.4 Palladium(II)acetat

Palladium(II)acetat und Polystyrol (M_w = 4.850 g/mol, 7.000 g/mol, 17.300 g/mol, 35.600 /mol, 75.000 g/mol, 96.000 g/mol, 133.000 g/mol, 184.000 g/mol, 248.000 g/mol, 319.000 g/mol und 601.800 g/mol) (3:1) wurden in Dichlormethan (5wt%) gelöst und in mehreren Schritten auf das Templat getropft.

7.3.3 Layer-by-Layer Technik

7.3.3.1 Labeln des Polyallylaminhydrochlorid (PAH)

Das Polyallyaminhydrochlorid wurde mit zwei verschiedenen Fluoreszenzfarbstoffen gelabelt, dem Fluoreszinisothiocyanat (FITC) und dem Farbstoff Alexa Fluor 488 Carbonsäure.

FITC

Zum Labeln mit Fluoreszinisothiocyanat wurden 7,68 mg Fluoreszinisothiocyanat in 3,45 ml Dimethylsulfoxid und 122 ml PAH in 61 mg Milliporewasser gelöst. Von der

Fluoreszinisothiocyanatlösung wurden 2440 µl zu der PAH-Lösung gegeben. Die Mischung wurde 48 h bei 4 °C unter Lichtausschluss zur Reaktion gebracht. Zur Entfernung des nicht reagierten FITC wurde die Lösung in einen Dialyseschlauch von Typ D9652 der Firma Aldrich gefüllt und der verschlossene Schlau unter Lichtausschluß 24 h in 2 l destilliertem Wasser gerührt. Danach wurde das Wasser durch frisches ersetzt und nochmals 24 h extrahiert. Anschließend wurde das Wasser mit einem Gefriertrockner entfernt.

Alexa Fluor 488

Das Labeln mit dem Alexa Fluor 488 Farbstoff wurde in einem Natriumhydrogencarbonatpuffer durchgeführt. Hierzu wurden 0,74 g Natriumhydrogencarbonat ($NaHCO_3$) in 100 ml Milliporewasser gelöst. In 2 ml der 0,1 molaren Lösung mit einem pH-Wert von 8,35 wurden 40 mg PAH gelöst. 1 mg Alexa Fluor 488 wurde in 100 µl Dimethylsulfoxid gelöst und die Lösung wurde langsam zur PAH-lösung getropft. Das ganze wurde 1 h unter Schütteln zur Reaktion gebracht. Anschließend wurde, wie oben beschrieben, mittels Dialyse der überschüssige Farbstoff entfernt. Anstatt die Probe gefrierzutrocknen wurde die Lösung bei -20 °C unter Lichtausschluss bis zur Verarbeitung aufbewahrt.

7.3.3.2 Ansetzen der Lösungen

Polyethylenimid (PEI)

66 mg PEI mit einem Molekulargewicht von 423 g/mol wurden in 66 ml 0,5 molarer wässriger Natriumchloridlösung gelöst.

Polyacrylsäure (PAA)

55,4 mg PAA (M_w = 2000 g/mol) wurden in 55 ml 0,5 molarer wässriger Natriumchloridlösung aufgelöst. Der pH-Wert wurde direkt vor dem Beschichten der Template auf 3,5 eingestellt.

Polyallylaminhydrochlorid (PAH(-FITC))

1. Versuchsreihe:

21,4 mg PAH-FITC wurden in 21,4 ml 0,5 molarer wässriger Natriumchloridlösung gelöst.
2. Versuchsreihe:
30 mg PAH-FITC wurden in 30 ml Milliporewasser gelöst.
3.Versuchsreihe:
30 mg PAH wurden in 30 ml Milliporewasser gelöst.

Die Lösungen wurden unter Lichtausschluss aufbewahrt und direkt vor der Templatbeschichtung wurde der pH-Wert auf 7,5 eingestellt.

7.4 Einfärbung mit Rutheniumtetroxid

20 mg Ruthenium(II)chlorid wurden in 1 ml Natriumhypochlorid gelöst und sofort zum Einfärben verwendet.

7.5 Einbettung

7.5.1 Durcupan

Im Falle des 4-Komponentenharz Durcupan® ACM von Fluka wurde 1 ml der Komponte A/M mit 1 ml B, 0,04 ml C und 0,02 ml vermischt und 15 min bei 60 °C getempert. Das flüssige Harz wurde möglichst Blasenfrei in der Flachbettform gegeben, vorsichtig mit den Röhrchen vermischt und 2-3 Tage bei 60 °C ausgehärtet.

7.5.2 Durcupan wasserlöslich

Beim wasserlöslichen Durcupan® wasserlöslich von Fluka wurden 2,5 ml A mit 5,85 ml B, 0,55 ml C und 0,15 ml D bei Raumtemperatur vermischt, auf die Proben gegeben und mehrere Tage bei 42 °C ausgehärtet.

7.5.3 Agar 100

Die Komponenten Agar 100, DDSA und MNA des Agar 100 von Plano wurden bei 60 °C im Ofen vorgewärmt und mit vorgewärmten Pipettenspitzen wurden 5 ml Agar 100, 4 ml DDSA und 2 ml MNA in einen vorgewärmten Erlenmeyerkolben unter Schütteln vermischt. 0,0325 ml BDMA wurden zugegeben und nachdem Vermischen wurde das Epoxidharz auf die Röhrchen in die Einbettungsform gegeben. Das Harz wurde 1-2 Tage bei 55-60 °C ausgehärtet.

7.6 Verwendete Messverfahren und Geräte

7.6.1 Ultramikrotomie

Die Dünnschnitte wurden mit einem Ultramikrotom Leica EM FCS Typ 702401/654803 unter Verwendung eines 35° Diamantmesser der Firma Diatome hergestellt. Zur Übertragung auf TEM-Grid aus Kupfer mit Kohlelochfilm des Typs R1.2/1.3 der Firma Quantifoil bzw. Kohle-Lochfilm auf 300 mesh-Netzchen aus Kupfer von Plano wurde der Kescher T5113 Perfect Loop von Agar Scientific verwendet.

7.6.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

TEM-Aufnahmen wurden mit dem Transmissionselektronenmikroskop JEOL JEM 3010 mit einer Beschleunigungspannung von 300 kV gemacht.

7.6.3 Rasterelektronenmikroskopie (SEM)

SEM-Aufnahmen wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop von Typ S-4100 der Firma Hitachi gemacht. Es wurden Beschleunigungspannungen von 5-10 kV verwendet. Als Trägermaterial wurden dotierte Siliziumwafer verwendet, die mit Kohlenstoffklebepads der Firma Plano oder Leit-C nach Dr. Göke auf den Probenträgern befestigt wurden. Zur Probenbedampfung wurden ein Hochvakuumsbedampfer vom Typ Auto 306 der Firma Edwards verwendet.

7.6.4 Konfokalmikroskopie

Zur Untersuchung der Polyelektrolytproben wurde ein Konfokalmikroskop der Firma Leica vom Typ TCS SP2 SE verwendet. Die Aufnahmen wurden von Dr. William Mullholland und Dr. Angus Johnston an der Universität von Melbourne gemacht.

7.6.5 Benetzungsofen

Zur Schmelzbenetzung wurde ein von M. Steinhart konstruierter Heizblock verwendet. Dieser ist sowohl an eine Vakuumpumpe als auch an Argon angeschlossen und die Temperatur kann bis auf 0,1 K genau geregelt werden.

7.6.6 Kontaktwinkelmessgerät

Die Kontaktwinkel wurden mit dem manuellen Kontkatwinkelmessgerät G 10 von Krüss bestimmt und mit dem Programm Sca20 der Firma Data Physics ausgewertet.

7.6.7 Zentrifuge

Zentrifugiert wurde mit der Mikrozentrifuge „Galaxy Digital“ Typ 14.

7.6.8 UV-Lampe

Zum Aushärten des Einbettungsmaterials Technovit 2200 wurde die UV-Lampe Peakalux Halogen Curing Light von Hearaeus Kulzer verwendet.

8. Anhang

8.1 SANS-Messungen an Polystyrolnanoröhrchen

Nach dem Modell für planare Substrate lagern sich die Molekülketten aus hochkonzentrierten Polymerlösungen oder Schmelzen an diese in bürstenartiger Form an[82] (Abb. 8.1). Bei dieser Anordnung weicht der resultierende Gyrationsradius deutlich von dem im Bulkmaterial ab. Es gibt Hinweise, dass sich zumindest im Fall der Schmelzbenetzung die Polymerketten in ähnlicher Konformation an die hochgekrümmten Poreninnenwände anlagern[83].

Abb. 8.1: Bürstenförmige Polymerkettenanordnung an ebenen Substraten[31]

Zur Untersuchung der tatsächlich an den Poreninnenwänden vorliegenden Kettenkonformation wurden Kleinwinkelneutronenbeugungsmessungen (Small Angle Neutron Scattering, SANS) durchgeführt. Aus den erhaltenen Daten kann der Gyrationsradius bestimmt werden. Es wurden durch Schmelzbenetzung hergestellte Röhrchen mit einem Molekulargewicht von 91.000 g/mol als Pulverprobe und ein 1:1 Blend aus deuteriertem und nicht deuteriertem Polystyrol sowie eine Probe nur aus nicht deuterietem Polystyrol als Referenz vermessen. Die Röhrchen lagen statistisch verteilt vor, deshalb ist nur ein gemittelter Radius zugänglich. Das Streudiagramm wies einen sehr intensiven Reflex auf, der sich deutlich von dem des Streudiagramms des Bulkpolymeren unterschied (Abb. 8.2). Das intensive Signal ist allerdings die Folge einer Überlagerung von Signalen, verursacht von der intermolekularen Grenzfläche von deuteriertem und nicht deuteriertem Polystyrol und der Grenzfläche Luft – Polymer. In erster Näherung konnte

die durch die Grenzfläche innerhalb des Polymers verursachte Beugung extrahiert werden. Erste Kalkulationen ergaben eine Erhöhung des Gyrationsradius im Vergleich zum Bulkmaterial von ca. 10%.

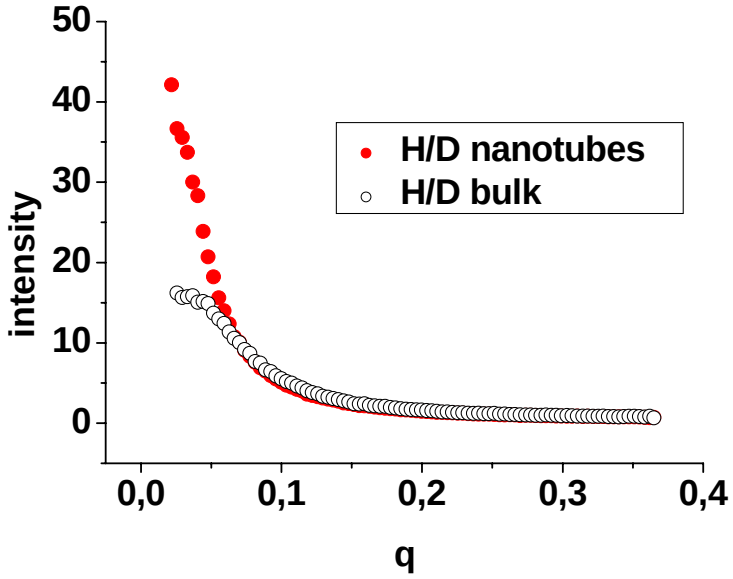


Abb. 8.2: SANS-Daten der Bulk und der Pulverprobe

Die Überlagerung der gewünschten Daten durch einen Reflex, der der Grenzfläche Luft – Polymer zugeordnet ist, kann durch Suspension der Röhrchen in einer Flüssigkeit, in der das gleiche Verhältnis von Deuterium zu Wasserstoff vorliegt wie im Polymer, vermieden werden. Doch dies war weder mit Methanol noch mit Ethanol möglich. Zum Abgleich der Verhältnisse ist eine Verringerung des Deuteriumanteils innerhalb der Röhrchen notwendig. Da dies sehr zeit- und kostenintensiv ist und über diese Art der Probenpräparation nur ein gemittelter Gyrationsradius erhalten werden kann, wurde eine Methode gesucht, mit der achsenabhängige Messungen an orientierten Röhrchen durchgeführt werden können.

Dies ist möglich, sofern die Röhrchen noch durch das Aluminiumoxidtemplat parallel zueinander orientiert und fixiert sind. Eine Vermessung entlang der Röhrchenachsen kann durch Fixieren der benetzten Templatstücke zwischen 2 Quarzgläsern erfolgen. Um ein stärkeres Signal zu erhalten, wurden jeweils zwei Template zur Messung hintereinander gelegt. Durch geringe Unebenheiten konnten die Template nicht perfekt parallel hintereinander angeordnet werden, so dass bei der Vermessung von mehr als zwei Templaten störende Reflexe das Beugungsmuster der Grenzfläche Deuterium–Wasserstoff überlagerten. Für Messungen senkrecht zur Röhrchenachse wurde in Zu-

sammenarbeit mit der Feinmechanikwerkstatt eine spezielle Probenhalterung entwickelt (Abb. 8.3 – 8.5).

In Abbildung 8.3 links ist eine Probenhalterung zu sehen, deren Innenraum für den einsetzbaren Halter (Abb. 8.3 Mitte, Abb. 8.4) modifiziert wurde. In zwei Schlitze wird eine Siliziumplatte in den unteren Teil der Halterung eingesetzt, auf der die benetzten Aluminiumoxidtemplatestücke gestapelt werden können. Zur Fixierung wird nach dem Einsetzen des Halters ein Ring in die Öffnung geschraubt.

Abb. 8.3: Probenhalterung Einzelteile (v.l.n.r.): In den automatischen Wechseler am PAXY einsetzbare Probenkammer; verkippbarer Einsatz in den Halter, Verschlusring zum Fixierung der Probe

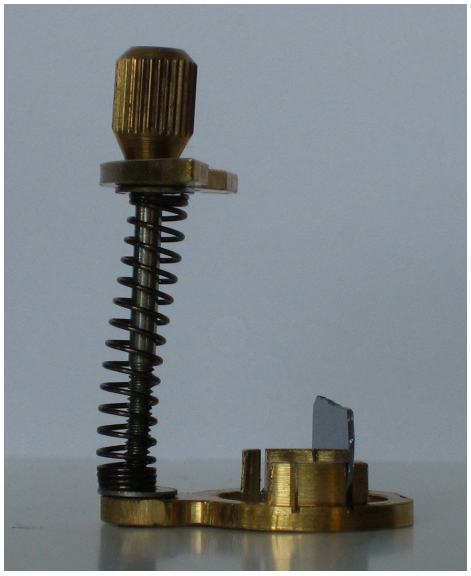


Abb. 8.4: Seitenansicht verkippbarer Halter

Abb. 8.5: zusammengebaute Probenkammer

Probemessungen ergaben, dass die Aluminiumoxidschicht nur dann einen die gewünschten Ergebnisse überlagernden Reflex verursacht, wenn der Neutronenstrahl direkt auf die Kante auftrifft. In allen anderen Verkippungswinkeln verursacht das Aluminimoxidtemplat nur einen schmalen Reflex entlang der Kante, der das Beugungsmuster der intramolekularen Grenzfläche nicht überdeckt (Abb. 8.6).

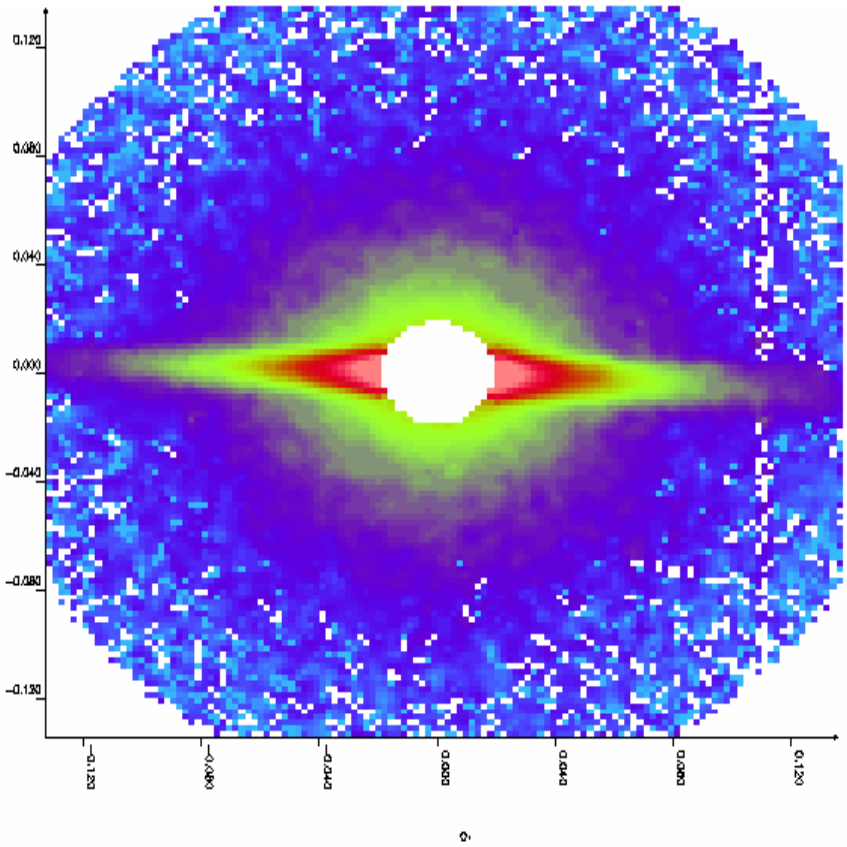


Abb. 8.6: 2-dimensionales Beugungsmuster von aus einem Blend aus deuteriertem und nicht deuteriertem Polystyrol hergestellten noch im Templat befindlichen Nanoröhrchen, senkrecht zur Röhrchenachse vermessen.

Es wurden Template mit 35 und 180 nm Porendurchmesser mit Polystyrolstandards der Molekulargewichte 38.000 g/mol, 91.000 g/mol und 301.000 g/mol schmelzbenetzt und nach der selektiven Entfernung des reinen Aluminiums parallel und fast senkrecht zur Röhrchenachse – leicht verkippt zur Vermeidung des vorher beschriebenen Aluminiumoxidreflexes – mit Neutronenstrahlung vermessen. Da die Messungen noch nicht vollständig durchgeführt wurden, kann im Rahmen dieser Arbeit noch keine Auswertung erfolgen.

8.1.1 Probenpräparation

8.1.1.1 Blendherstellung – 1:1 Blend

Polystyrol und deuteriertes Polystyrol wurden so eingewogen, dass die Anzahl der vorliegenden Wasserstoffatome der Anzahl der Deuteriumatome entsprach und in Dichlormethan (HPLC-Qualität) gelöst. Nach vollständiger Auflösung und Durchmischung wurde der Blend in einem großen Überschuss Methanols (HPLC-Qualität) ausgefällt. Nach Alterung wurde der Blend abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

8.1.1.2 Herstellung der Pulverproben

Schmelzbenetzung

Zur Schmelzbenetzung der Template wurde ein auf 0,1 K genau regelbarer Ofen mit programmierbarem Heizprofil verwendet. Zur Vermeidung von Verschmutzungen und Minimierung des aufzulösenden Aluminiums wurde von den Templaten vor dem Benetzen der nicht poröse Rand abgeschnitten. Die Template wurden 2 bis 2,5 h bei 200°C im Vakuum getempert. Im Argongegenstrom wurde das Polystyrol auf die Template aufgetragen und angedrückt. Hierbei wurde auf eine gleichmäßige Benetzung geachtet. Unter Vakuum wurde dann die Temparatur 10 min konstant bei 200 °C gehalten und anschließend mit 0,9 K/min abgekühlt. Der überständige Polymerfilm wurde erst mechanisch mit dem Skalpell entfernt und anschließend im Technis Plasma Processor 100E Tepla 100 7 min lang bei 100 W, 0,9 mbar mit Sauerstoffplasma behandelt. Das Templat wurde für 50 min in 20 %ige wässrige Kaliumhydroxidlösung getaucht um die Aluminiumoxidschicht wegzuätzen. Das zurückbleibende Aluminium wurde mit einer Pinzette entfernt und die Suspension wurde neutral gewaschen. Anschließend wurde durch Umdispergieren das Wasser durch Methanol (HPLC-Qualität) ersetzt.

Probenpräparation

Zur Kleinwinkelneutronenbeugungsmessung wurden die Röhrchen zwischen zwei durch einen Glasring getrennte Quarzcheiben gebracht. Hierzu wurde ein 1 mm Abstandshalterring auf eine der Quarzscheiben geklebt. In das Innere des Ringes wurde die methanolische Suspension der Röhrchen getropft und das Methanol wurde verdunstet.

Dies wurde bis zur kompletten Füllung des Innenraums wiederholt. Danach wurde die offene Probe zur vollständigen Entfernung des Lösungsmittels für mehrere Stunden ins Vakuum gebracht. Anschließend wurde das obere Quarzglas aufgeklebt und in den Strahlengang gebracht.

8.1.1.3 Herstellung der Proben mit orientierten Röhrchen

Schmelzbenetzung

Die Schmelzbenetzung der Template fand analog zu der in Abschnitt 8.1.1.2 beschriebenen Methode statt. Das Temparaturprogramm wurde den jeweiligen Molekulargewichten angepasst.

Temperaturprogramme:

M_w	Benetzungstemperatur	Temperzeit	Abkühlrate
38.000 g/mol	200 °C	10 min	0,9 K/min
91.000 g/mol	200 °C	10 min	0,9 K/min
301.000 g/mol	220 °C	10 h	0,9 K/min

Selektive Entfernung des Aluminiums

Zur selektiven Entfernung des Aluminiums unter Erhalt der Aluminiumoxidschicht wurde eine Lösung aus 6,8 g Kupfer(II)chlorid in 200 ml destilliertem Wasser und 200 ml konzentrierter Salzsäure hergestellt. Das Template wurde für 20 bis 30 min in die eisgekühlte Lösung gegeben. Nach der vollständigen Auflösung der Aluminiumschicht wurde das Aluminiumoxidtemplat gründlich mit destilliertem Wasser gewaschen.

8.2 Nachdiffusion während der Lösungsbenetzung

Im Fall der Benetzung mit polymeren Lösungen ist zusätzlich zu den Wechselwirkungen Substrat – Polymer noch die Rolle des Lösungsmittels zu beachten. Dieses spielt allein schon dadurch eine gewisse Rolle, weil die Adsorption von Solvenzmolekülen aus dem Lösungsmitteldampf auf der Substratoberfläche deren Oberflächenenergie verändern kann.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass bei der Lösungsbenetzung analog zur Schmelzbenetzung die Polymerketten einen Precursor-Film ausbilden, in gestreckter Form an den Poreninnenwänden entlang gleiten und sich im Endzustand als Knäuele an die Poreninnenwände anlagern. Doch bei der Benetzung aus Polymerlösung ist außerdem der Einfluss, der in die Poren diffundierenden Lösungsmittelmoleküle und deren Interaktion mit den Polymerketten zu beachten.

Lägen nur Lösungsmittelmoleküle vor, würden diese die Poren komplett füllen. Auch im Polymer-Lösungsmittelsystem werden sie parallel zu den spreitenden Polymerketten die Porenwände entlang wandern und dabei mehrere Schichten ausbilden. Die Interaktion mit den Polymerketten könnte so stark sein, dass sich die Lösungsmittelmoleküle nicht so frei bewegen können wie in einem polymerfreien System. Dadurch würde während des ganzen Benetzungsvorgangs keine Meniskusbildung stattfinden und es konnt auch auf das Lösungsmittel bezogen zu keiner kompletten Befüllung der Poren. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass eine komplette Befüllung der Poren mit dem Lösungsmittel stattfindet.

Geht man von einer statistischen Verteilung der Polymerketten in der Lösung aus, müssten neben den spreitenden Ketten an den Poreninnenwänden weitere in den mit Lösungsmittel gefüllten Innenraum diffundieren. Mit einem Gyrationsradius von 9 nm bei Polystyrol des Molekulargewichts 75.000 g/mol liegen bei einem Porendurchmesser von 400 nm keine sterischen Hinderungen vor, die dem Diffundieren der Polymerketten in die Poren entgegen wirken könnten. Auch das Überschreiten der Entanglementgrenze bei den vorliegenden Konzentrationen und die damit verbundene Verschlaufung der Ketten untereinander sprechen für ein Eindringen zusätzlicher Polymerketten in die Poren.

Diffundieren keine weiteren Ketten zusätzlich zu denen, die am Benetzungsprozess beteiligt sind in die Poren, so sollte ein überständiger Film aus Polymerlösung bzw. dessen Entfernung keinen Einfluss auf die Stabilität der zylindrischen Nanostrukturen haben. Findet eine zusätzliche Kettendiffusion statt, sollte ein überständiger Film dagegen zu stabileren Strukturen führen.

Um die Zusammenhänge zu untersuchen, wurden mehrere Template benetzt und die Lösungsfilme mit verschiedenen Hilfsmitteln entfernt. Zur Benetzung wurden Templatstücke für 30 min unter Rühren in 10 %ige Lösungen vom Polystyrol in Cyclohexan bei 42 °C getaucht. In dieser Zeit sollte sich durch die Wechselwirkung zwischen Hochenergieoberfläche und Niedrigenergieflüssigkeit ein stabiler Polymerfilm auf den Poreninnenwänden abgeschieden haben. Diffundieren während der Trocknungszeit keine weiteren Ketten in die Templatporen, dann dürfte ein überständiger Flüssigkeitsfilm keinen weitern Einfluss auf die endgültige Wandstärke der zylindrischen Strukturen haben. Im Folgenden wurde der Polymerfilm auf dem Templat gelassen bzw. mit verschiedenen Materialien von der Templatoberfläche entfernt (Abb. 8.8 bis 8.12).

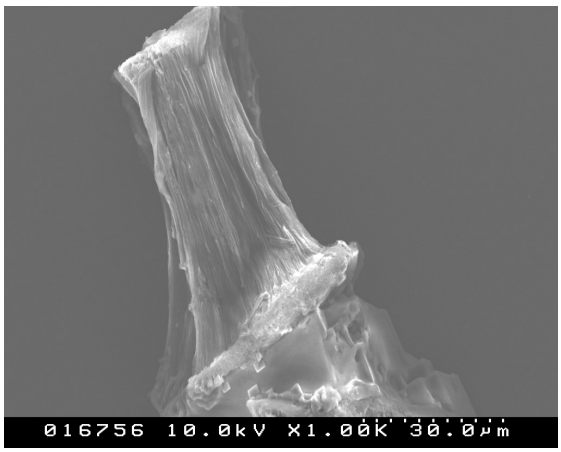


Abb. 8.8: Filmentfernung mit saugfähigem Papier

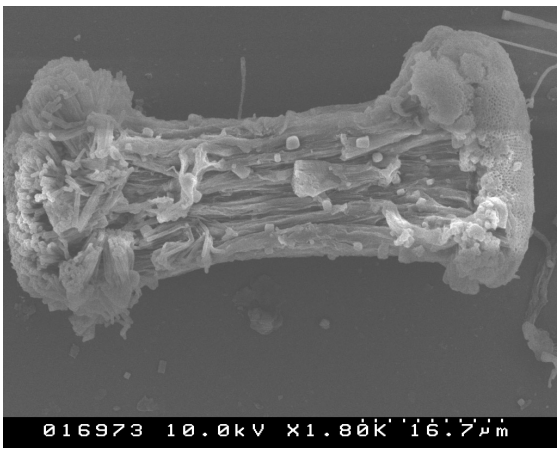


Abb. 8.9: Filmentfernung mit einer Rasierklinge

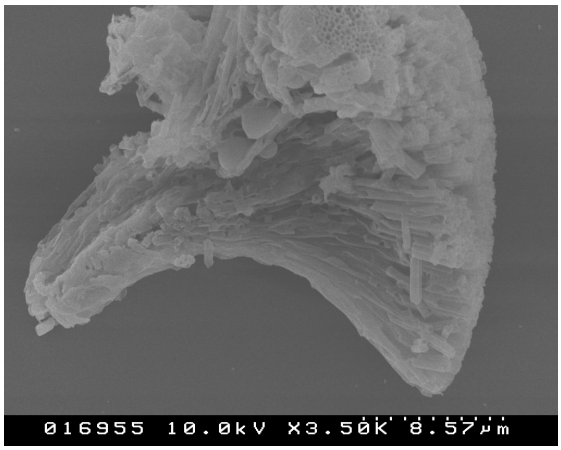


Abb. 8.10: Filmentfernung mit Nitril

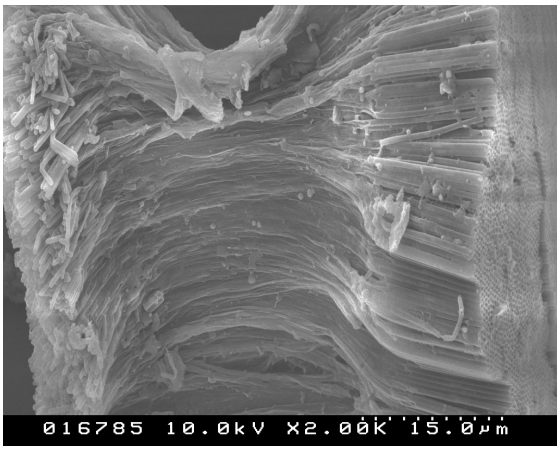


Abb. 8.11: Filmentfernung mit optischem Papier

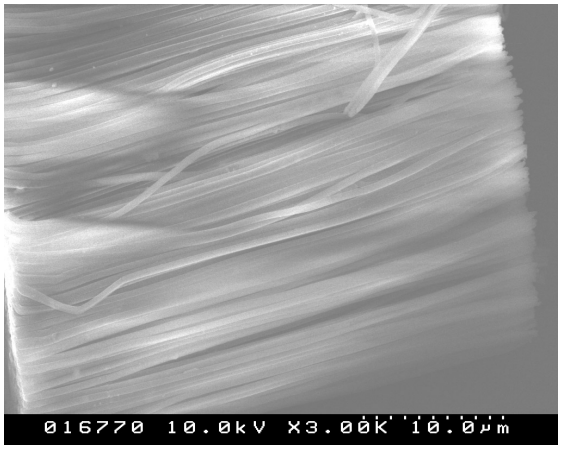


Abb. 8.12: keine Filmentfernung

Der auffälligste Unterschied in den resultierenden Wandstärken besteht darin, ob der Film entfernt wurde oder nicht. Ohne überständigen Polymerfilm werden komplett kollabierte zylindrische Strukturen erhalten. Nur aus der Probe, bei der der Film nicht entfernt wurde, sind stabile Strukturen entstanden. Der Vergleich zwischen Filmentfernung mit saugfähigem Papier und Rasierklinge zeigt, dass bereits in den Poren befindliches Material nicht wieder herausgezogen wird. In beiden Fällen sind die Strukturen über die gesamte Länge kollabiert. Wurde der Film dagegen mit optischem Papier oder Nitril entfernt, bildete sich in den oberen 12 bzw. 3 bis 5µm ein stabiler Bereich aus. Die Ursache hierfür liegt höchstwahrscheinlich darin, dass bei der mechanischen Entfernung des Oberflächenfilms Material in die Poren gedrückt wurde.

Zusätzlich zur Filmbildung an den Poreninnenwänden während des Benetzungsprozesses findet offenbar noch ein anschließender Materialtransport aus dem überständigen Film in die Poren während des Trocknungsprozesses statt. Zur näheren Untersuchung

dieser zusätzlich auftretenden Kräfte, wurde bei den folgenden Versuchen der überständige Flüssigkeitsfilm nicht entfernt. Nur die Trocknungstemperaturen und damit die Evaporationszeiten wurden variiert. Bei niedrigen Temperaturen und damit langsamer Verdunstung des Lösungsmittels wurden unabhängig von der Konzentration der Polymerlösung und der Qualität des Lösungsmittels stabile Böden erhalten (Abb. 8.13).

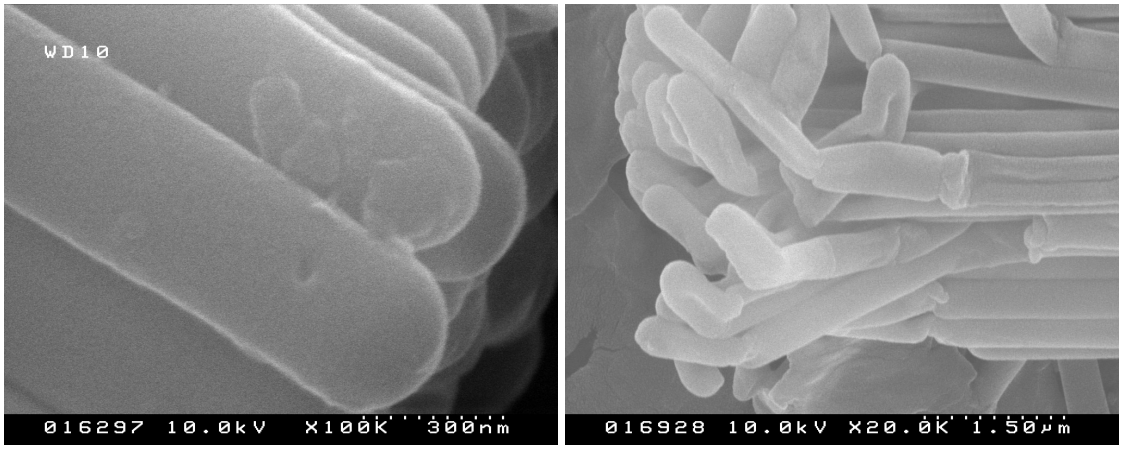


Abb. 8.13 + 14: langsame Verdampfung (links) schnelle Verdampfung des Lösungsmittels (rechts).

Bei hohen Trocknungstemperaturen und schneller Verdampfung des Lösungsmittels werden, auch aus Benetzungsbedingungen bei denen über die ganze Länge stabile zylindrische Strukturen entstehen, instabile Böden gebildet. In diesem Fall scheint außerdem noch die Dauer von Bedeutung zu sein. 40 min bei 40 °C ergeben stabile Böden. Erst bei einer Trocknungszeit von 5 h bei 42 °C werden instabile Böden erhalten (Abb. 8.14).

Während des Evaporationsprozesses verdunstet das Lösungsmittel zuerst an der Oberfläche des überständigen Films. Es bleibt so ein die Poren verschließender Polymerfilm auf der Oberfläche des Templates zurück. Dieser dürfte sich auch schon während 40 min bei 42°C ausgebildet haben. Das restliche noch in den Poren befindliche Cyclohexan muss nun durch diesen Film diffundieren um verdunsten zu können. Dies verläuft wesentlich langsamer als an der Luft. Der Materialnachtransport aus dem überständigen Film in die Poren ist also zeitlich begrenzt. Einen wesentlichen Betrag zur endgültigen Stabilität der Röhrchenwände scheinen Umorientierungen der Kettenkonformation im Innern der Röhrchen zu haben. Hierfür spricht auch die zu beobachtende Umwandlung von kollabierten Wänden (Abb. 8.15) zu stabilen mit Löchern (Abb. 8.16).

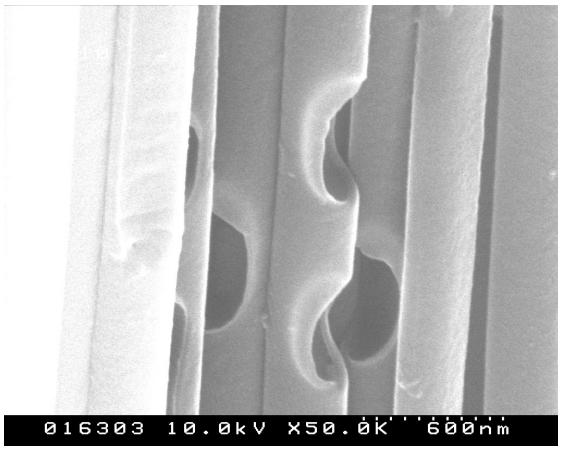


Abb. 8.15: Stabile Wände mit Löchern

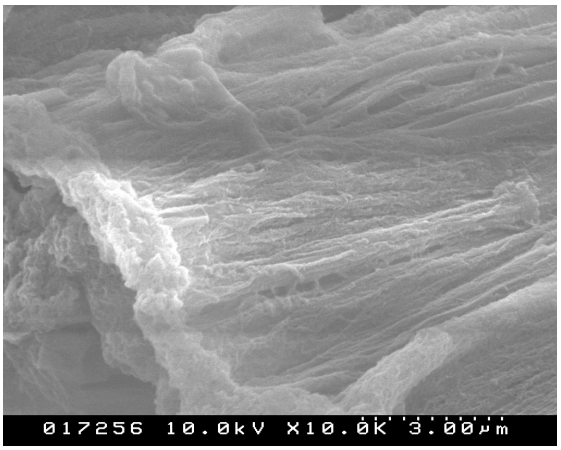


Abb. 8.16: kollabierte Wände

Wie bereits beschrieben, bilden sich unter schlechten Lösungsmittelbedingungen so dünne Wände aus, dass diese kollabieren. Ist der Verdampfungsprozess langsam genug, scheint eine Kettenumlagerung, zugunsten dicker stabiler Wände unter Ausbildung von Lochstellen, stattzufinden. Die Ursache hierfür liegt in der durch die starke Krümmung verursachten hohen Oberflächenenergie des ultradünnen Polymerfilms an den Porenin-nenwänden. Erst ab einer gewissen Dicke können solche Filme durch Van-der-Waals Kräfte stabilisiert werden. Da aus dem erstarrten Oberflächenfilm kein weiterer Materi-altransport stattfinden kann, findet eine Verdickung unter Ausbildung von Lochstellen statt.

Zur Verdickung der Röhrchenwände führt also nicht nur der nachträgliche Material-transport aus dem überständigen Film in die Poren, sondern auch die Umorientierung und Umverteilung der Polymerketten im „abgeschlossenen“ System aus dem nur lang-sam das Lösungsmittel entweichen kann.

8.3 Benetzung von Nickel-Sinterkörpern

8.3.1 Benetzbarkeit von makroporösen Nickel-Sinterkörpern

Zur Untersuchung inwiefern sich der Benetzungsprozess auf makroskopische Objekte mit Poren im Nano- bis Mikrometerbereich übertragen lässt, wurden an von BASF zur

Verfügung gestellten Nickel-Sinterkörpern verschiedene Benetzungsversuche durchgeführt.

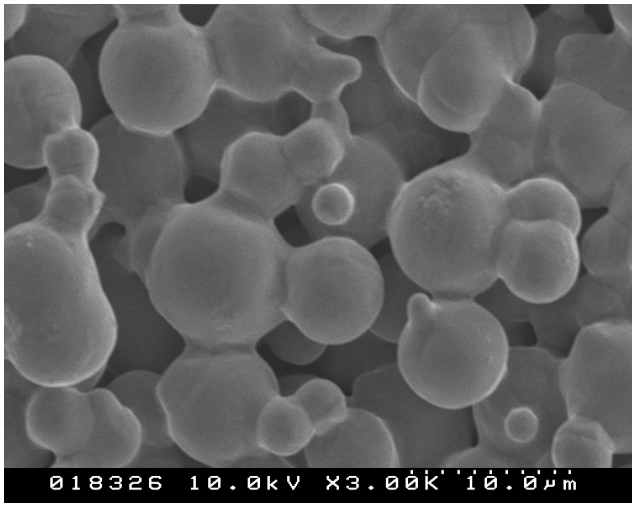


Abb. 8.17 Oberfläche des feinporösen Ni-Sinterkörpers

Bei diesen Sinterkörpern handelt es sich zum einen um aus 2-10 µm großen Ni-Partikeln hergestellte feinporöse Blöcke (siehe Abb. 8.17) und zu anderen um aus größeren Nickelpartikeln bestehende grobporöse Blöcke mit den Abmessungen 19 x 9,5 x 9,5 mm.

8.3.2 Schmelzbenetzung von Nickel-Sinterkörpern

Zur Schmelzbenetzung wurden die Nickel-Sinterkörper mit Polystyrol bedeckt und für 2.5 bzw. 5 Stunden bei 150 °C in einem Vakuumofen benetzt. In verschiedenen Versuchen wurden die Sinterkörper entweder nur von der Oberseite oder von allen Seiten gleichzeitig benetzt. Die abgekühlten Sinterkörper wurden anschließend mit Hilfe eines Skalpells von überstehenden Polymerresten befreit und in verdünnte Salpetersäure (10 – 33 %) gegeben, um so das Nickel aufzulösen. In keinem Fall war ein Eindringen des Polystyrols in den Sinterkörper zu beobachten.

8.3.3 Lösungsbenetzung von Nickel-Sinterkörpern

Bei der Lösungsbenetzung wurden die Nickel-Sinterkörper (grob- und feinporöse) 24 Stunden lang in Polystyrollösungen (2wt%, 5wt%, 20wt% in CH_2Cl_2 und 5wt% in 1,4-Dioxan) gelegt. Anschließend wurden die Sinterkörper zum Trocknen auf zwei Objektträgern platziert, so dass die überschüssige Polymerlösung abtropfen konnte und über Nacht trocknen gelassen. Die Oberflächen der Blöcke wurden mit einem Skalpell von der dünnen äußeren Polymerschicht befreit. Im Anschluss daran wurden sie in verdünnter Salpetersäure aufgelöst. Da kein bzw. nur ein geringes Eindringen von maximal 0,5 mm zu beobachten war, wurden weitere Versuche unter Druck durchgeführt. In einer 2 wt%igen Lösung von Polystyrol in CH_2Cl_2 wurden die Sinterkörper 24 Stunden bei 6 bar und in einer 1wt% Lösung 75 Stunden bei 10 bar in einem Autoklaven benetzt. Auch bei dieser Versuchsdurchführung konnte kein Eindringen des Polymers in den Sinterblock beobachtet werden.

Um eine Behinderung der Benetzung durch eingeschlossene Luft auszuschließen, wurden die Nickel-Sinterkörper mit verschiedenen Polystyrollösungen von oben mehrfach betropft. Die 1 wt% Lösung von Polystyrol in Dichlormethan ist gar nicht in die Sinterkörper eingedrungen, die 1,5 wt% Lösung etwa 2 mm (siehe Abb. 8.18) in einen grobporösen und die 20 wt% Lösung 2 bis 3 mm in einen feinporösen Sinterkörper.

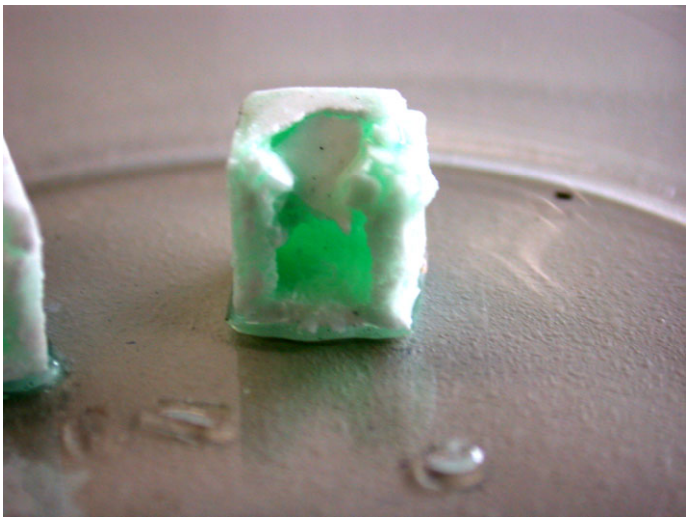


Abb. 8 18: Sinterkörper nach Betropfen 1,5wt% PS-Lösung und Herauslösen des Nickels

Des weiteren wurden Sinterkörper so in die Lösung (1 wt%, 1,5 wt%, 10 wt%) gestellt, dass nur 2 mm des Blockes in die Lösung eingetaucht waren. Es konnte eine sofortige

vollständige Benetzung des nicht von der Flüssigkeit bedeckten Teils beobachtet werden. Nach der Aufarbeitung ergab sich, dass im Fall der 1wt% bzw. 1,5wt% Lösungen nur die Außenwände, nicht aber das Innere der Sinterkörper benetzt wurden (siehe Abb. 8.19).

Abb 8.19: Sinterkörper nach Benetzen durch Kontakt der unteren 3 mm mit 1,5wt% PS-Lösung und Herauslösen des Nickels

Mit der 10 wt%igen Lösung dagegen konnte der Nickelsinterkörper vollständig benetzt werden. (siehe Abb. 8.20 und 8.21)

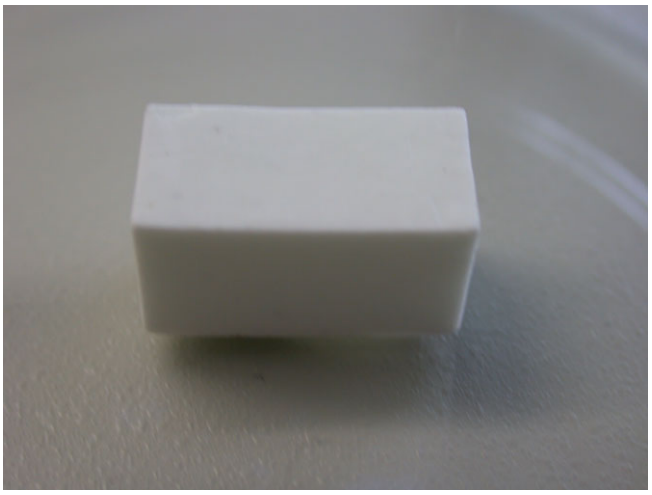


Abb.8 20: Sinterkörper nach Benetzen durch Kontakt der unteren 3 mm mit 10wt% PS-Lösung und Herauslösen des Nickels

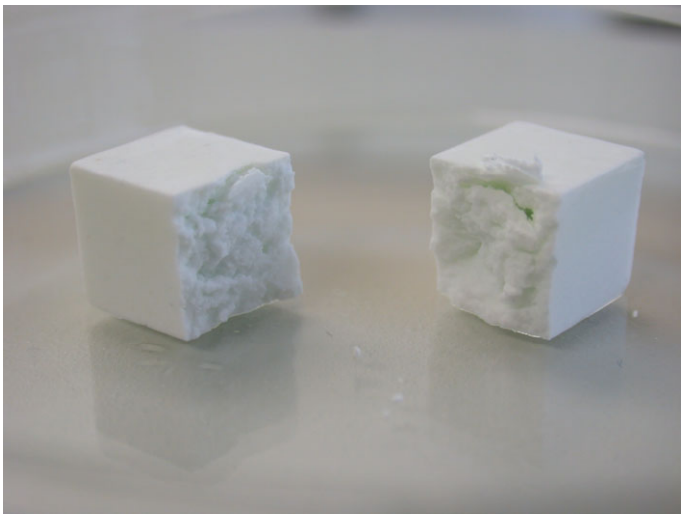


Abb 8.21: Sinterkörper nach Benetzen durch Kontakt der unteren 3 mm mit 10wt% PS-Lösung und Herauslösen des Nickels

8.3.4 Bedampfung von Nickel-Sinterkörpern

Ein Sinterkörper wurde mit Parafilm von fünf Seiten abgedichtet und von der sechsten Seite mit Poly(p-xylylen) (PPX) aus der Gasphase beschichtet. Das PPX ist nicht in den Block eingedrungen.

8.3.5 Zusammenfassung und Auswertung

Bei den grobporösen Nickelsinterkörpern war in keinem Fall eine erfolgreiche Benetzung zu beobachten. Selbst starke Viskositätserniedrigung durch die Verwendung sehr verdünnter Lösungen oder das Anlegen hoher Drucke führten nicht zum gewünschten Ergebnis. Im Fall der Schmelzen ist gar kein Polymer in die Porenöffnungen geflossen, im Falle der Lösungsbenetzungen nur vereinzelt bis zu maximal 2 mm. Eine vollständige Befüllung war nicht zu beobachten. Auch lassen sich die Proben, die 2 mm im Sinterköper benetzt worden sind, aufgrund der Versuchsanordnung nicht als Teilerfolg werten. Die Lösung wurde von oben auf den Würfel getropft und die zu verdrängende Luft hätte zu den Seiten oder dem Boden des freistehenden Blocks verdrängt werden können. Bei diesem Aufbau wäre für das Ausfüllen der Poren noch nicht einmal die

treibende Kraft des Benetzungsphänomens benötigt worden. Da sich selbst aus diesem Aufbau keine vollständige Befüllung ergibt, lässt auf eine Behinderung wie zum Beispiel das Verstopfen der Poren durch die Polymermoleküle schließen. Hierfür spricht auch das Ergebnis aus dem PPX-Bedampfungsversuch. Dass prinzipiell die Benetzung auch bei unserem System - Polystyrollösungen als Niedrigenergiefüssigkeiten und Nickel-Sinterkörper als Hochenergieoberflächen – stattfindet, lässt sich bei dem Versuch, in dem nur der untere Teil der Blöcke mit der Lösung stand, erkennen. Innerhalb von Sekunden war hier eine Benetzung der Außenwände erfolgt. Nur die Benetzung eines feinporösen Sinterkörpers mit 10wt%iger PS Lösung führte zur vollständigen Befüllung der Poren.

9. Literaturverzeichnis

1 Stix; *Sci Am* **2001,** *285,* 32-7.

2 Drexler, K. E. *Engines of Creation,* New York: Anchor Books, **1986.**

3 Sakaguchi, K.; Matsui, M.; Mizukami, F.; *Applied Microbiology and Biotechnology* **2005,** *67,* 306-311.

4 Chen R J; Zhang Y; Wang D; Dai; *J Am Chem Soc* **2001,** *123,* 3838-9.

5 Jia, H.; Zhu, G.; Vugrinovich, B.; Kataphinan, W.; Reneker, D. H.; Wang, P.; *Biotechnology Progress* **2002,** *18,* 1027-1032.

6 Steinle, E. D.; Mitchell, D. T.; Wirtz, M.; Lee, S. B.; Young, V. Y.; Martin, C. R.; *Analytical Chemistry* **2002,** *74,* 2416-2422.

7 Jirage, K. B.; Hulteen, J. C.; Martin, C. R.; *Science* **1997,** *278,* 655-658.

8 Martin, C. R.; Nishizawa, M.; Menon, V. P. *Metal nanotubule membranes with electrochemically switchable ion-transport selectivity,,* **1995.**

9 Feynman, R. *The pleasure of Finding Things out: There is plenty of room at the bottom,* Perseus, **1999.**

10 Steinhart, M.; Wendorff, J. H.; Greiner, A.; Wehrspohn, R. B.; Nielsch, K.; Schilling, J.; Choi, J.; Goesele, U.; *Science* **2002,** *296,* 1997.

11 Iijima, S.; *Nature* **1991,** *354,* 56-8.

12 Kraetschmer, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K. ; Huffman, D. R.; *Nature* **1990,** *347,* 354-8.

13 Ebbesen, T. W.; Ajayan, P. M.; *Nature* **1992,** *358,* 220-2.

14 Bethune, D. S.; Kiang, C. H.; de Vries, M. S.; Gorman, G.; Savoy, R.; Vazquez, J.; Beyers, R.; *Nature* **1993,** *363,* 605-7.

15 Guo, T.; Nikolaev, P.; Thess, A.; Colbert, D. T.; Smalley, R. E.; *Chemical Physics Letters* **1995,** *243,* 49-54.

16 Thess, A.; Lee, R.; Nikolaev, P.; Dai, H.; Petit, P.; Robert, J.; Xu, C.; Lee, Y. H.; Kim, S. G.; et al,; *Science* **1996,** *273,* 483-487.

17 Endo, M.; Takeuchi, K.; Igarashi, S.; Kobori, K.; Shiraishi, M.; Kroto, H. W.; *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1993,** *54,* 1841-8.

18 Schmidt, O. G.; Eberl, K.; *Nature* **2001,** *412,* 42.

19 Bong, D. T.; Clark, T. D.; Granja, J. R.; Ghadiri, M. R.; *Angew. Chem.* **2001,** *113,* 1017-1041.

20 Bong, D. T.; Clark, T. D.; Granja, J. R.; Ghadiri, M. R.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001,** *40,* 988-1011.

21 Urry, D. W.; *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.* **1971,** *68,* 672-6.

22 Ramachandran,G.N.; Chandrasekaran,R.; *Indian J. Biochem. Biophys.* **1972,** *9,* 1-11.

23 De Santis, P.; Morosetti, S.; Rizzo, R.; *Macromolecules* **1974,** *7,* 52-58.

24 Schnur, J. M.; *Science* **1993,** *262,* 1669-76.

25 Evans, E.; Bowman, H.; Leung, A.; Needham, D.; Tirrell, D.; *Science* **1996,** *273,* 933-935.

26 Isaacs, L.; Chin, D. N.; Bowden, N.; Xia, Y.; Whitesides, G. M.; *Perspect. Supramol. Chem.* **1999,** *4,* 1-46.

27 Bognitzki, M.; Hou, H.; Ishaque, M.; Frese, T.; Hellwig, M.; Schwarte, C.; Schaper, A.; Wendorff, J. H.; Greiner, A.; *Adv. Mater.* **2000,** *12,* 637-640.

28 Martin, C. R.; *Science* **1994,** *266,* 1961-6.

29 Martin, C. R.; *Adv. Mater.* **1991,** *3,* 457-9.

30 Cepak, V. M.; Martin, C. R.; *Chem. Mater.* **1999,** *11,* 1363-1367.

31 Steinhart, M.; *Nanoröhrchen durch Benetzung poröser Template.* Philipps-Universität Marburg, **2003**

32 Steinhart, M.; Jia, Z.; Schaper, A. K.; Wehrspohn, R. B.; Gosele, U.; Wendorff, J. H.; *Advanced Materials* **2003,** *15,* 706-709.

33 Luo, Y.; Lee, S. K.; Hofmeister, H.; Steinhart, M.; Goesele, U.; *Nano Letters* **2004,** *4,* 143-147.

34 Morrison, F. D.; Luo, Y.; Szafraniak, I.; Nagarajan, V.; Wehrspohn, R. B.; Steinhart, M.; Wendorff, J. H.; Zakharov, N. D.; Mishina, E. D.; Vorotilov, K. A.; Sigov, A. S.; Nakabayashi, S.; Alexe, M.; Ramesh, R.; Scott, J. F.; *Rev. Adv. Mater. Sci.* **2003,** *4,* 114-122.

35 Luo, Y.; Szafraniak, I.; Zakharov, N. D.; Nagarajan, V.; Steinhart, M.; Wehrspohn, R. B.; Wendorff, J. H.; Ramesh, R.; Alexe, M.; *Appl. Phys. Lett.* **2003,** *83,* 440-442.

36 Luo, Y.; *Functional Nanostructures by Ordered Porous Templates.* Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg, **2005**

37 Masuda, H.; Fukuda, K.; *Science* **1995,** *268,* 1466-68.

38 Li, A. P.; Muller, F.; Gosele, U.; *Electrochem. Solid-State Lett.* **2000,** *3,* 131-134.

39 Masuda, H.; Yamada, H.; Satoh, M.; Asoh, H.; Nakao, M.; Tamamura, T.; *Appl. Phys. Lett.* **1997,** *71,* 2770-2772.

40 Choi, J.; Nielsch, K.; Reiche, M.; Wehrspohn, R. B.; Gosele, U.; *J. Vac. Sci. Technol. B* **2003,** *21,* 763-766.

41 Pang, S. W.; Tamamura, T.; Nakao, M.; Ozawa, A.; Masuda, H.; *J. Vac. Sci. Technol., B* **1998,** *16,* 1145-1149.

42 Birner, A.; Wehrspohn, R. B.; Gosele, U. M.; Busch, K.; *Adv. Mater.* **2001,** *13,* 377-388.

43 Nielsch, K.; *Hochgeordnete Ferromagnetische Nano-Stabensembles.* Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg, **2002**

44 Parkhutik, V. P.; Shershul'skii, V. I.; *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1992,** *25,* 1258-63.

45 O'Sullivan, J. P.; Wood, G. C.; *Proc. Roy. Soc., Ser. A* **1970,** *317,* 511-43.

46 Hassel, A. W.; Lohrengel, M. M.; Ruesse, S.; Schultze, J. W.; *Bulletin of the Chemists and Technologists of Macedonia* **1994,** *13,* 49-54.

47 Santer, S. *VL Oberflächenanalytik,* **2005.**

48 Bischof, C.; Possart, W. *Adhäsion - Theoretische und experimentelle Grundlagen,* Berlin: Akademie-Verlag, **1983.**

49 Wombacher, R.; *Polymere als Beschichtungsmaterialien für Stents.* Marburg, Phillipps-Universität, **2003**

50 Nutsch, G. *Komplexpraktikum Oberflächentechnik,* **2002.**

51 De Gennes, P. G.; *Reviews of Modern Physics* **1985,** *57,* 827-63.
52 Joanny, F.; *Thesis* Universite Paris 6, **1985**

53 Daillant, J.; Benattar, J. J.; Bosio, L.; Leger, L.; *Europhys. Lett.* **1988,** *6,* 431-6.

54 Heslot, F.; Cazabat, A. M.; Levinson, P.; *Phys. Rev. Lett.* **1989,** *62,* 1286-9.

55 Fox, H. W.; Hare, E. F.; Zisman, W. A.; *J. Phys. Chem.* **1955,** *59,* 1097-1106.

56 Wu, S. *Polymer Interface and Adhesion,* New York: Marcel Dekker, **1982.**

57 de Gennes, P.; Brochard-Wyard, F.; Quere, D. *Capillary and Wetting Phenomena,* New York: Springer Verlag, **2002.**

58 Leger, L.; Joanny, J. F.; *Reports on Progress in Physics* **1992,** *55,* 431-86.

59 Ausserre, D.; Picard, A. M.; Leger, L.; *Physical Review Letters* **1986,** *57,* 2671-4.

60 Daillant, J.; Benattar, J. J.; Leger, L.; *Phys. Rev. A* **1990,** *41,* 1963-77.

61 Heslot, F.; Fraysse, N.; Cazabat, A. M.; *Nature* **1989,** *338,* 640-2.

62 Superfine, R. *Polymer Spreading at the nanometer Scale.*

63 Shuto, K.; Oishi, Y.; Kajiyama, T.; Han, C. C.; *Macromolecules* **1993,** *26,* 6589-94.

64 Stillings, C.; *Supramolekulare Strukturbildung von Polymer- und Flüssigkristall-systemen im nanoskaligen Confinement.* Philipps-Universität Marburg, **2006**

65 Jones, R. L.; Kumar, S. K.; Ho, D. L.; Briber, R. M.; Russell, T. P.; *Nature***1999,** *400,* 146-149.

66 Brulet, A.; Boue, F.; Menelle, A.; Cotton, J. P.; *Macromolecules* **2000,** *33,* 997-1001.

67 Crimmann, P. *Grenzflächenmodifizierung und –analyse im Polypropylen-Kupfer-Verbund,***2003.**

68 Zisman, W. A.; *Adv. Chem. Ser.* **1964,** *43,* 1-51.

69 Zisman, W. A.; *J. Ind. Eng. Chem.* **1963,** *55,* 18-38.

70 Fowkes, F. M.; *J. Ind. Eng. Chem.* **1964,** *56,* 40-52.

71 Wu, S.; *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.* **1974,** *10,* 1-73.

72 Wu, S.; *J. Adhes.* **1973,** *5,* 39-55.

73 Wu, S.; *Journal of Physical Chemistry* **1970,** *74,* 632-8.

74 Good, R. J.; *J. Colloid Interface Sci.* **1975,** *52,* 308-13.

75 McCafferty, E.; *Journal of Adhesion Science and Technology* **2002,** *16,* 239-255.

76 Chen, M.; Furusawa, K.; *Langmuir* **1996,** *12,* 2015-18.

77 Lord Rayleigh; *Phil. Mag. Série 5* **1892,** *34,* 177.

78 Chen, J.; Zhang, M.; Russell, T. P.; *Nano Letters* **2007,** *7,* 183-187.

79 Callegari, G.; Calvo, A.; Hulin, J. P.; Brochard-Wyart, F.; *Langmuir* **2002,** *18,* 4795-4798.

80 Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry,* **1953.**

81 Flory, P. J. *Statistical Mechanics of Chain Molecules,* **1969.**

82 Israelachvili, J. N. *Intermolecular and Surface Forces,* **1991.**

83 Steinhart, M.; Senz, S.; Wehrspohn, R. B.; Goesele, U.; Wendorff, J. H.; *Macromolecules* **2003,** *36,* 3646-3651.

84 Hara, M.; Editor,. *Polyelectrolytes: Science and Technology,* **1993.**

85 Quinn, J. *Strategies for the Stabilization of Hydrogen Bonded Multilayers,* **2005.**

86 Decher, G.; *Science* **1997,** *277,* 1232-1237.

87 Zhai, L.; Cebeci, F. C.; Cohen, R. E.; Rubner, M. F.; *Nano Lett.* **2004,** *4,* 1349-1353.

88 Mendelsohn, J. D.; Barrett, C. J.; Chan, V. V.; Pal, A. J.; Mayes, A. M.; Rubner, M. F.; *Langmuir* **2000,** *16,* 5017-5023.

89 Dubas, S. T.; Schlenoff, J. B.; *Langmuir* **2001,** *17,* 7725-7727.

90 Kim, D. H.; Karan, P.; Goering, P.; Leclaire, J.; Caminade, A.; Majoral, J.; Goesele, U.; Steinhart, M. ; Knoll, W.; *Small* **2005,** *1,* 99-102.

91 Liang, Z.; Susha, A. S.; Yu, A.; Caruso, F.; *Adv. Mater.* **2003,** *15,* 1849-1853.

92 Marston, N. J.; Vincent, B.; *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1998,** *141,* 73-79.

93 Mueller, K.; Quinn, J. F.; Johnston, A. P. R.; Becker, M.; Greiner, A.; Caruso, F.; *Chemistry of Materials* **2006,** *18,* 2397-2403.

10. Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
Al_2O_3	Aluminiumoxid
c-Hexan	Cyclohexan
DCM	Dichlormethan
FITC	Fluoreszinisothiocyanat
KOH	Kaliumhydroxid
MWNT	mehrwandiges Kohlenstoffnanoröhrchen
M_w	Molekulargewicht
PAA	Polyacrylsäure
PAH	Polyallylhydrochlorid
PdAc	Palladium(II)acetat
$PdCl_2$	Palladium(II)chlorid
PE	Polyelektrolyte
PEI	Polyethylenimid
PS	Polystyrol
PSS	Polystyrolsulfonat
PSS-RhG6	Polystyrolsulfonat-Rhodamin G6
R_g	Gyrationsradius
SANS	Kleinwinkelneutronenstreuung
SEM	Rasterelektronenmikroskopie
SWNT	einwandige Kohlenstoffnanoröhrchen
$RhAc_2$	Rhodium(II)acetatdimer
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
THF	Tetrahydrofuran
TUFT	Tubes by Fiber Templating
WASTE	Wetting Assisted Templating -Verfahren

11. Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mir bei der Anfertigung dieser Arbeit hilfreich zur Seite gestanden haben.

Herrn Prof. Dr. Joachim H. Wendorff danke ich für die Betreuung dieser Arbeit, seine stets positive Betrachtung und Interpretation meiner Ergebnisse, seine uneingeschränkte Unterstützung während meiner gesamten Promotion, die Ermöglichung meines Auslandsprojekts und die ausgesprochen angenehme Atmosphäre in unserem Arbeitskreis.

Bei Herrn Prof. Andreas Greiner bedanke ich mich für die Übernahme des Koreferats, seine stete Diskussionsbereitschaft und die gute Zusammenarbeit zwischen AK Wendorff und AK Greiner.

Herrn Prof. Dr. Frank Caruso und seinem Arbeitskreis danke ich für die Betreuung meines Projekts in Melbourne. Ganz besonderen Dank gebührt Dr. Kerstin Müller für den freundlichen Empfang, ihre großzügige Hilfsbereitschaft, die Einführung in alle wichtigen Bereiche und dafür, dass sie mir stets mir Rat und Tat zu Seite stand. Bei Dr. Will Mulholland und Dr. Angus Johnston möchte ich mich für die konfokalmikroskopischen Aufnahmen, hilfreiche Ratschläge und die Einführung in die verschiedenen Geräte bedanken. Dr. Georgina Such und Dr. Almar Postma gilt mein Dank für die heitere Büroatmosphäre.

Dr. Martin Steinhart danke ich für die Einführung in den WASTE-Prozess. Bei Kathrin Schwirn, Danilo Zschech, Dr. Petra Göring und Silko Grimm bedanke ich mich für den stets hilfsbereiten Empfang am MPI in Halle sowie die Bereitstellung der Template.

Bei Dr. Laurence Noirez und Hakima Mendil bedanke ich mich für die interessanten Einblicke in die Neutronkleinwinkelstreuung und der freundlichen Zusammenarbeit am CNRS in Saclay.

Recht herzlich bedanken möchte ich mich bei den jetzigen und ehemaligen Kollegen der Arbeitsgruppe für die stets heitere und kollegiale Atmosphäre auch über den Laboralltag hinaus. Bei Dr. Christopher Stillings bedanke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit und für abwechslungsreiche Fahrten nach Halle und Saclay. Das geteilte Leid der vielen Nachtschichen wurde durch interessante Einblicke in der Welt der Neutronen aufgewogen. Jens Paraknowitsch, Anna Reckmann, Sonja Dick, Michael Stasiak und Max von Bistram danke ich für die Einführung und Bereicherung des Informationsaustausches am Nachmittag. Dr. Roland Dersch danke ich für seine Diskussionsbereitschaft und die interessanten Einblicke in das brennende Leben. Bei Martin Graeser bedanke ich mit für die TEM-Untersuchungen einiger Proben. Ein besonderes Dankeschön gilt meinen langjährigen Bürokollegen Nils Füchtjohann und Markus Rudisile für die sehr lustige Atmosphäre und große Hilfsbereitschaft in unserem Büro, die mit der Zeit von Andreas Holzmeister und Björn Mathes ergänzt wurde.

Frau Elke Waschk und Herrn Rigobert Donner danke ich für Ihre unkomplizierte Hilfsbereitschaft und das sehr gute Arbeitsklima.

Bei Michael Hellwig bedanke ich mich für die freundliche Einführung in die Benutzung der Elektronenmikroskope und die hilfreichen Tipps.

Daniel Placke danke ich für die gemeinsame Zeit innerhalb und außerhalb des Arbeitskreises, seine aufmunternde Unterstützung, die vielen Tipps und Korrekturen an dieser Arbeit und für noch vieles mehr.

Ein ganz herzlicher Dank gilt meiner Familie, besonders meinen Eltern, die mir die Freiheit gelassen haben mein Leben selbst zu gestalten und mich dabei nach Kräften unterstützt haben.