

Lehrveranstaltung

Grenzflächenphänomene

Folien zur Vorlesung

NUR ZUM PERSÖNLICHEN GEBRAUCH!

PD Dr.-Ing. habil. Frank Babick, 1. April 2024

2.3 Fluid-Fluid-Grenzflächen – Gibbs'sche Monoschichten –

GIBBS'sche Monoschicht

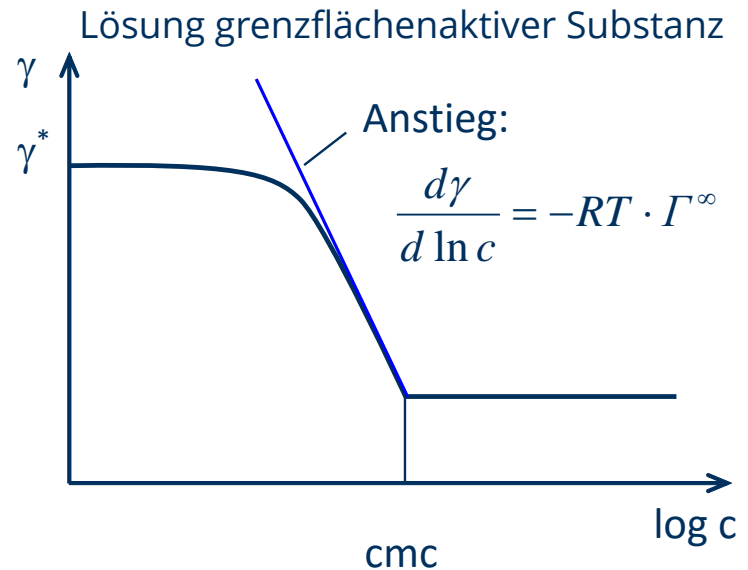
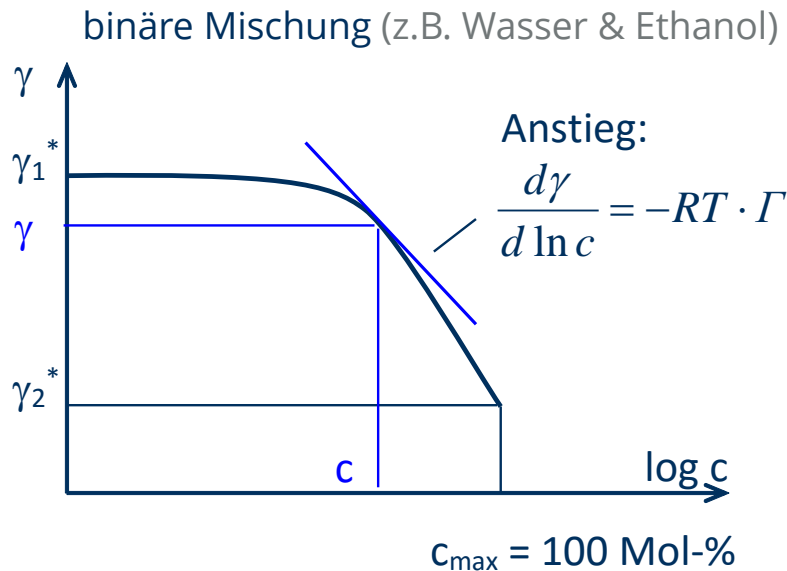
Begriffe und Grundlagen

- Monoschicht
= eine einlagige (dicht gepackte) Schicht von Molekülen oder Ionen
- GIBBSsche Monoschicht
= durch Adsorption an einer Phasengrenze gebildete Monoschicht
- GIBBSsche Adsorptionsschicht
= durch Adsorption an einer Phasengrenze gebildete Schicht (auch mehrlagig)
- Adsorption
 - d.h. zwischen Grenzflächen- und Bulkkonzentration wird ein Gleichgewicht angestrebt
 - adsorbierte Komponente ist löslich in der Bulkphase

– GIBBS'sche Fundamentalgleichung:
$$\Gamma_{\text{ads}} = -\frac{1}{RT} \cdot \left(\frac{d\gamma}{d \ln c_{\text{ads}}} \right)_T$$

Γ_{ads} = GF-Konzentration des Adsorpt, γ = GF-Spannung, c_{ads} = Konzentration des Adsorptivs

Grenzflächenspannung für GIBBSsche Monoschichten



- GIBBS'sche Fundamentalgleichung ermöglicht die Ermittlung der Grenzflächenkonzentration Γ aus experimentellen Verläufen für γ vs. $\log c$
- Beachte Unterschiede zw. binäre Mischungen und Lösungen GF-aktiver Substanzen
 - binäre Mischung: GF-Sättigung Γ^{∞} wird erst bei max. Konzentration erreicht
 - GF-aktive Substanz: GF-Sättigung Γ^{∞} bei Mizellbildungskonzentration (CMC)

Adsorptionsgesetze (1)

- HENRY-Typ

- Adsorptions-GG: $\Gamma = K_H \cdot c$

- Grenzflächendruck: $\pi = \gamma^* - \gamma = \Gamma \cdot RT$ bzw. $\pi \cdot a_m^\infty = \theta \cdot k_B T$

- mit $a_m^\infty = \frac{1}{\Gamma^\infty \cdot N_A}$ (molekularer Flächenbedarf bei Sättigung)

- anwendbar für sehr niedrige Grenzflächenkonzentrationen

- LANGMUIR-Typ

- Adsorptions-GG: $\Gamma = \Gamma^\infty \cdot \frac{c}{a_L + c}$ bzw. $c = a_L \cdot \frac{\theta}{1 - \theta}$ mit $\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma^\infty}$

- Grenzflächendruck: $\pi = \gamma^* - \gamma = \Gamma^\infty RT \cdot \ln\left(\frac{c}{a_L} + 1\right) = -\Gamma^\infty RT \cdot \ln(1 - \theta)$

- bzw. $\pi \cdot a_m^\infty = -k_B T \cdot \ln(1 - \theta)$

- anwendbar wenn keine Wechselwirkung zwischen den Molekülen (z.B. für nicht-ionische Tenside)

Adsorptionsgesetze (2)

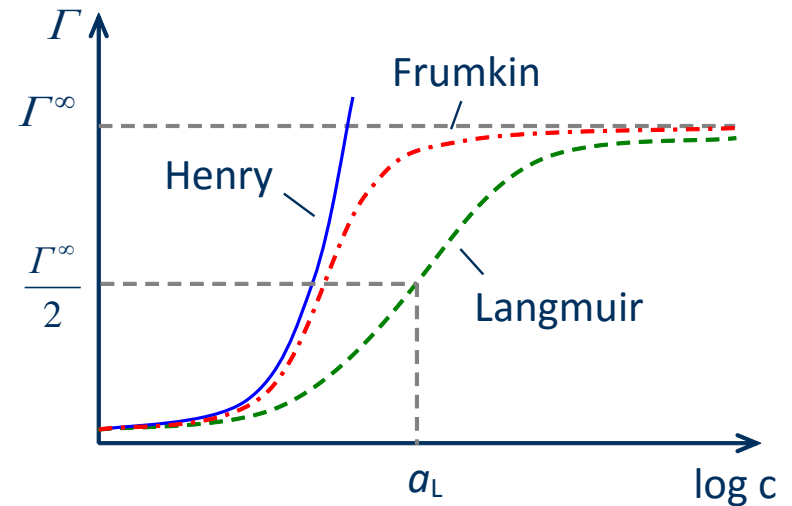
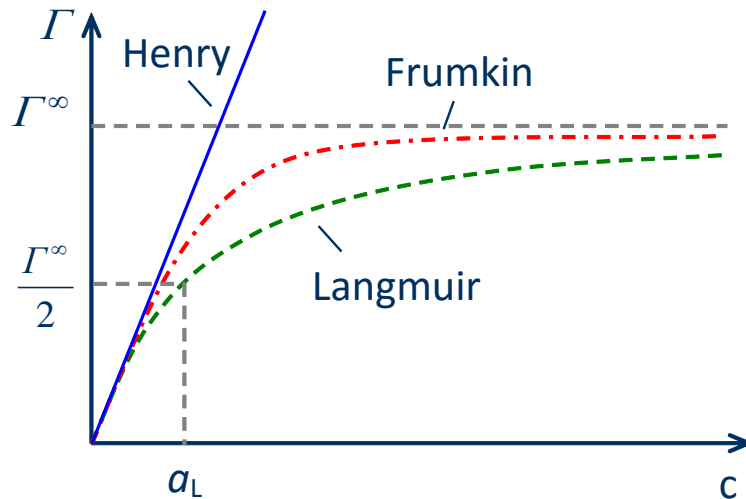
- FRUMKIN-Typ

- Adsorptions-GG: $c = a_F \cdot \frac{\theta}{1-\theta} \cdot e^{-2\alpha\theta}$
- mit $\alpha = \frac{a'}{RT \cdot \Gamma^\infty} = \frac{a' \cdot a_m^\infty}{k_B T}$ (Wechselwirkungsparameter)
- Grenzflächendruck: $\pi = \gamma^* - \gamma = -\Gamma^\infty RT \cdot \ln(1-\theta) - a' \cdot \theta^2$
- bzw. $\pi \cdot a_m^\infty = -k_B T \cdot \ln(1-\theta) - \alpha \cdot k_B T \cdot \theta^2$
- anwendbar für wechselwirkende Moleküle (z.B. für ionische Tenside)

- *Hinweis:*

- Im Fall ionischer Tenside gelten die gezeigten Adsorptionsgesetze wie auch die GIBBS'sche Fundamental-Gleichung nur für Elektrolytüberschuss

Adsorptionsgesetze (3)

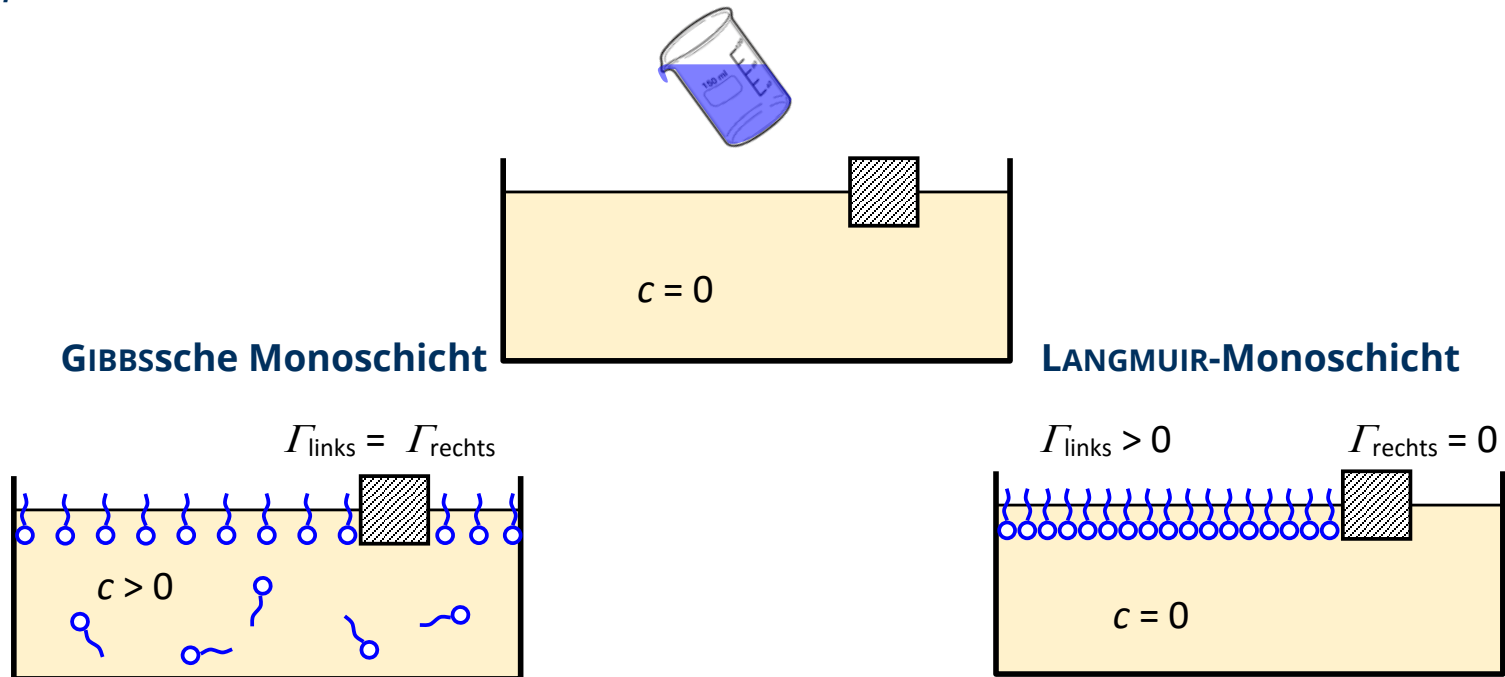


- im Beispiel Frumkin mit positiven Wechselwirkungsparameter α , d. h. Anziehung zwischen den Molekülen

2.4 Fluid-Fluid-Grenzflächen – *Langmuir Monoschichten* –

GIBBS'sche und LANGMUIR-Monoschichten

ein Experiment



- adsorbierte Substanz löst sich in der flüssigen Subphase
- thermisches GG und Adsorptions-GG
- adsorbierte Moleküle verteilen sich in der gesamten Flüssigkeit und an allen Phasengrenzen

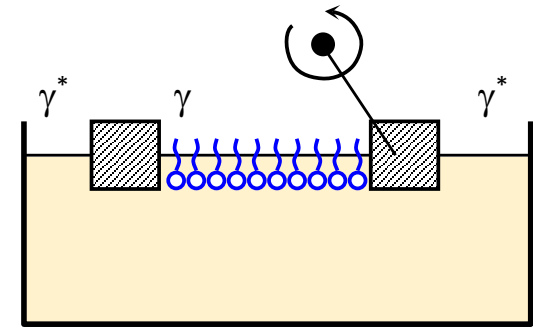
- adsorbierte Substanz ist unlöslich in der flüssigen Subphase
- nur thermisches GG
- adsorbierte Moleküle bleiben nur an jener Phasengrenze, der sie zugegeben wurden

LANGMUIR-Monoschicht

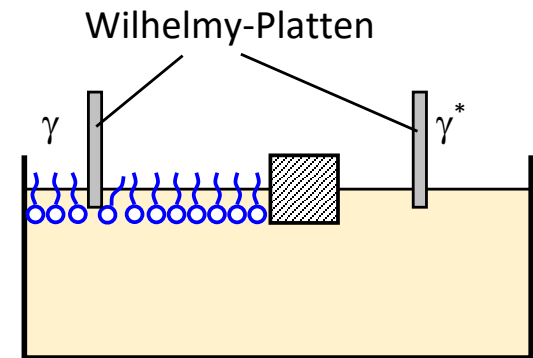
- LANGMUIR'sche Monoschicht
= eine wässrige Phase bedeckende, einlagige Schicht wasserunlöslicher, organischer Moleküle (i.d.R. große, (schwach) amphiphile Moleküle, wie Proteine)
- Herstellung von LANGMUIR-Monoschichten:
 - vorsichtige Aufgabe der flüssigen Substanz → Spreitung
 - Auflösen der Substanz in einem leicht flüchtigen Lösungsmittel, anschließende Aufgabe, Spreitung und Verdunstung des Lösungsmittels
 - Auflegung eines Kristalls der Substanz
 - über eine Gibbs-Monoschicht (z.B. Löslichkeitssenkung durch pH-Änderung)
- Relevanz von LANGMUIR-Monoschichten
 - i.d.R. stabile, viskoelastische Filme → dauerhaft und beanspruchungsfest
 - stabile Schäume
 - behinderter Stoffaustausch → z.B. verzögerter Wirkstofffreisetzung (Vesikel & Liposome) oder Verdunstungsschutz
 - biologische Membranen (Phospholipide, Cholesterol)
 - Monoschichten aus kolloidalen Teilchen, z. B. zur Emulsionsstabilisierung

Charakterisierung von Monoschichten mit Hilfe der *POCKELS-LANGMUIR-Filmwaage*

- **POCKELS-LANGMUIR-Filmwaage**
(auch: *LANGMUIR-Trog, Schieberinne*)
 - Charakterisierung von LANGMUIR-Monoschichten
 - Grenzflächendruck $\pi = \gamma^* - \gamma$ vs. Fläche A
- **Prinzip**
 - Zugabe einer definierter Substanzmenge n auf eine Flüssigkeitsoberfläche
 - definierte Variation der Fläche A
- **Messgrößen:**
 - Grenzflächendruck $\pi = \gamma^* - \gamma$
 - Grenzflächenkonzentration $\Gamma = n/A$
 - molekularem Flächenbedarf $a_m = A/(n \cdot N_A)$



klassisches Grundprinzip

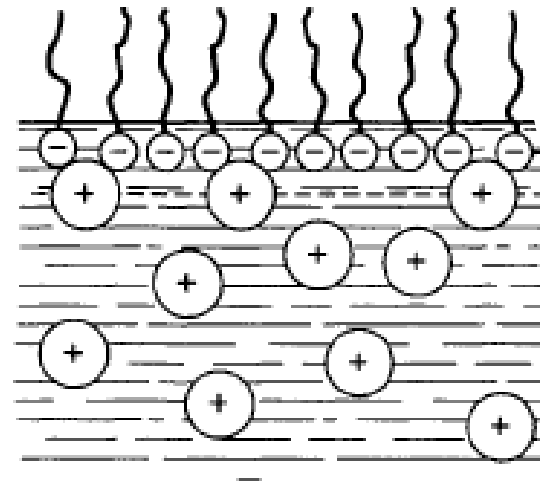


alternatives Design mit
expliziter Bestimmung der
GF-Spannung

Spezielle Formen von LANGMUIR-Monoschichten:

Ionisierte Monoschichten

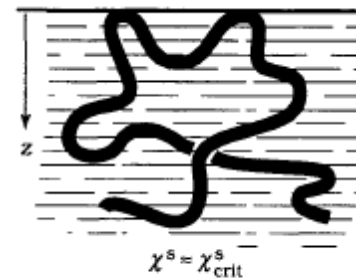
- Ionisation
 - Dissoziation funktioneller Gruppen
 - spezifische Ionenadsorption
- Monoschicht:
 - abstoßende Wechselwirkung zwischen den gleichsinnig geladenen Molekülen
- elektrochemische Doppelschicht:
 - elektrostatische Wechselwirkung mit den Ionen in der Flüssigkeit
 - Gegenladung (diffundierend und ggf. adsorbiert) unterhalb der Monoschicht
 - Potenzialdifferenz ψ^0 zwischen Oberfläche und Flüssigkeitsbulk (dieses Potenzial ist nicht messbar)
- Elektrolyt (Ionenart und Ionenstärke) beeinflusst Struktur und Druck der Monoschicht



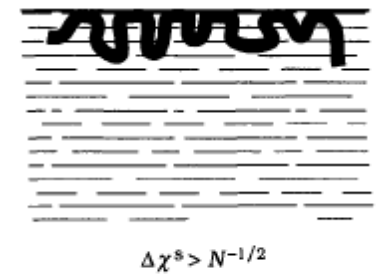
Spezielle Formen von LANGMUIR-Monoschichten:

Polymermonoschichten

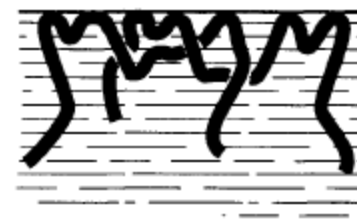
- Adsorption von Polymeren
 - adsorbierter Zustand energetisch oft günstiger als Verbleib in Lösung
 - *aber*: zugleich Einschränkung der Freiheitsgrade (d.h. Anreicherung nur, falls Energiegewinn den Entropieverlust überwiegt)
 - kritische Adsorptionsenergie χ_{cr}
 - je größer χ , desto höher Affinität zur GF
- Anordnung an der Phasengrenze bestimmt
 - von GF-Affinität
 - GF-Konzentration
 - Polymerstruktur
- „Bürsten“struktur:
 - Blockcopolymere mit unlöslichem Block und langem lyophilen Block



niedrige Konzentration
geringe GF-Affinität



hohe GF-Affinität



hohe Konzentration
lyophile & lyophobe
Gruppen zufällig
verteilt

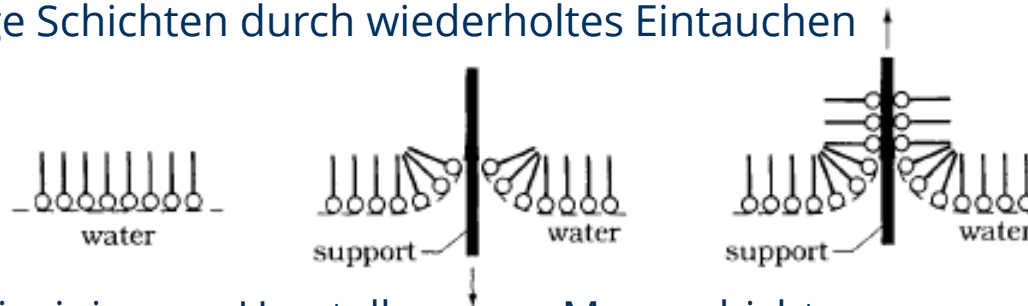


hohe Konzentration
lyophile & lyophobe
Gruppen klar
separiert

LANGMUIR-BLODGETT-Schichten

auch: LANGMUIR-BLODGETT-Filme

- LB-Schichten
= ein- oder mehrlagige dichte Molekülschichten auf Feststoffsubstraten
- Ziele:
 - Funktionalisierung der Feststoffoberflächen, insb. durch Fixierung der aufgetragenen LB-Schicht mittels chemischer Reaktion
 - Strukturanalyse von Langmuir-Monoschichten
- Herstellung
 - aus LANGMUIR-Monoschichten mittels Tauchbeschichtung (engl.: *dip coating*); mehrlagige Schichten durch wiederholtes Eintauchen



- andere Prinzipien zur Herstellung von Monoschichten:
 - Adsorption aus Lösungen
 - Abscheidung aus Dampfphase (engl. *vapour deposition*)

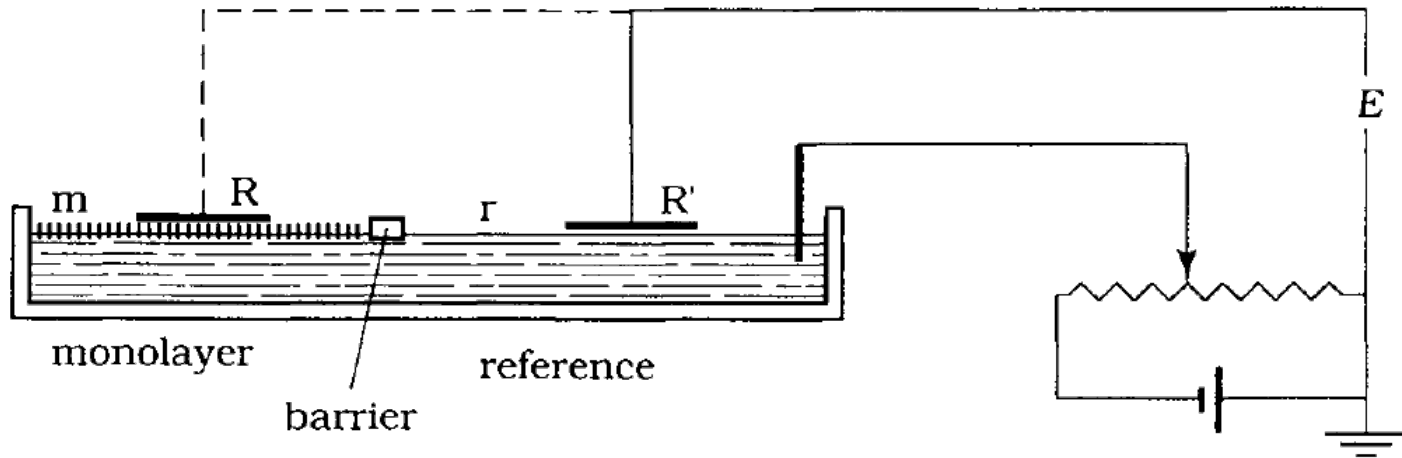
2.5 Fluid-Fluid-Grenzflächen

– Charakterisierung von Monoschichten –

Überblick zur Charakterisierungsmethoden

- Tensiometrie
- POCKELS-LANGMUIR-Filmwaage
- Volta-Potenzial
- Grenzflächenrheologie
- optische Messtechniken (basierend auf Reflexion & Beugung elektromagn. Strahlung)
 - BREWSTER-Winkel-Mikroskop
 - Ellipsometrie
 - Röntgen-Beugung
 - Röntgen/Neutronenreflexion
 - Fluoreszenzbasierte Techniken
- Methoden der optische Spektroskopie
 - Vibrations/Raman/IR-Spektroskopie
- Elektronenmikroskopie
- Rasterkraft-Mikroskopie

Volta-Potenzial

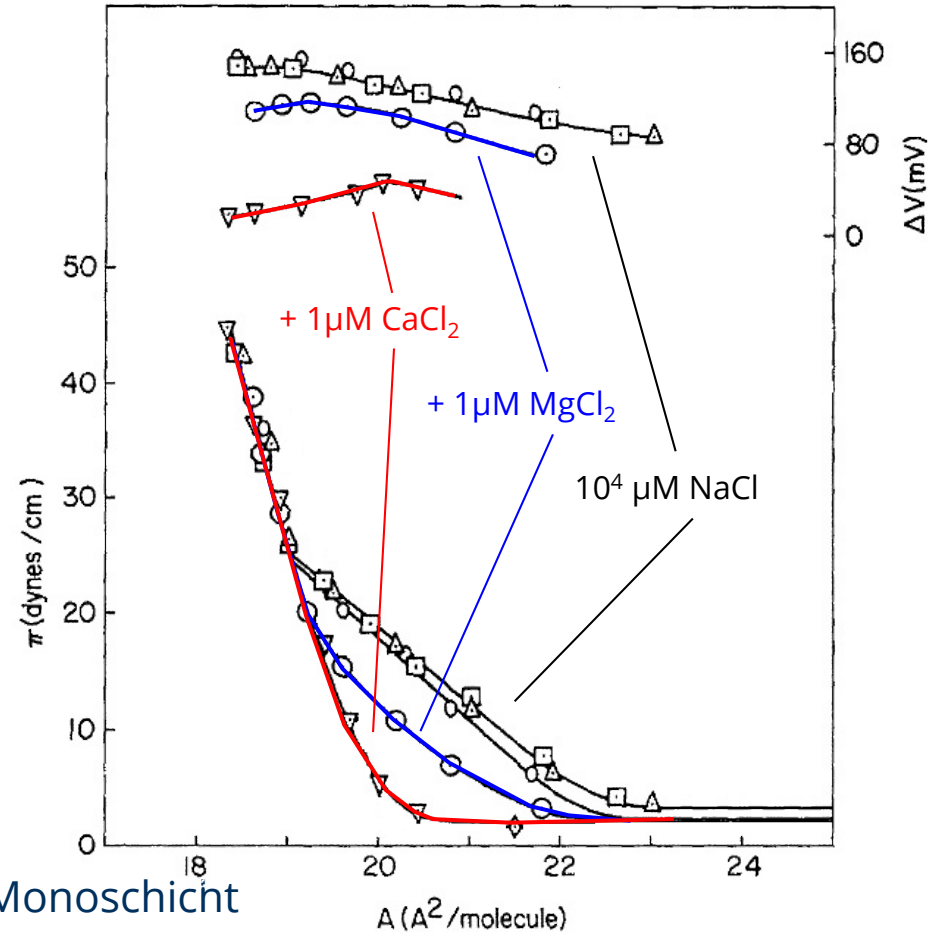


- Prinzip
 - Ermittlung der Potentialdifferenz zwischen den Oberflächen der Monoschicht und der reinen Trägerflüssigkeit
- Signal abhängig von der Orientierung polarer Moleküle und der Ionisation der Monoschicht
- Kombination mit Filmwaage

Volta-Potenzial

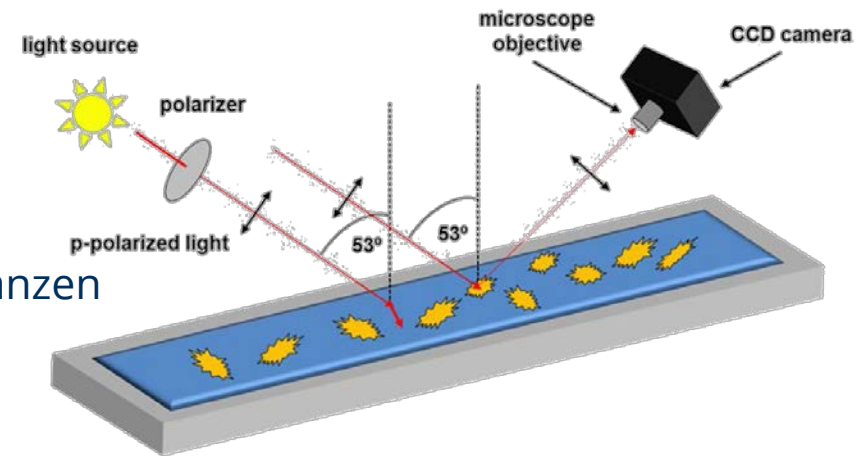
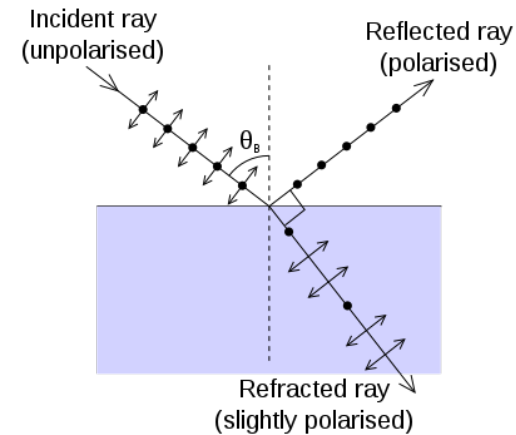
Beispiel: Goddard & Ackilli, *J. Colloid Sci.*, 18(6):585-595, 1963.

- Beispiel
 - Natriumlaurat ($C_{11}H_{23}-COO-Na^+$) auf 0.01 M NaCl-Lösung
 - Zugabe von $1\mu M$ $MgCl_2$ / $CaCl_2$
- Messung
 - Grenzflächendruck π
 - Volta-Potenzial ΔV
- Ergebnis
 - Zugabe der bivalenten Salze ($c_{Mg/Ca} = 0.0001 \times c_{Na}$) verändert GF-Druck und Spannung
 - stärkste Absenkung des GF-Drucks bei Ladungsausgleich ($\Delta V \approx 0$ mV)
- Interpretation
 - spezif. Adsorptⁿ von Ca^{++} & Mg^{++} an Monoschicht
 - Neutralisation der Molekülladung → gegenseitige Abstoßung verringert



BREWSTER-Winkel-Mikroskopie

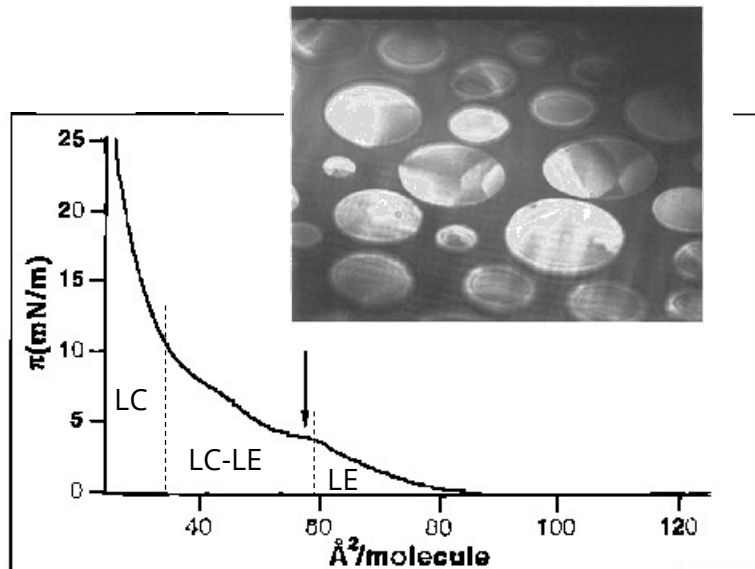
- BREWSTER-Winkel
 - Detektionswinkel von reflektiertem Licht, bei dem dieses vollständig polarisiert ist
 - z.B. für Reflexion an Wasser: 53.1°
- BREWSTER-Winkel-Mikroskop
 - optische Achse ist geneigt: Brewster-Winkel des Substrates
 - nur Reflexion an Substratbeschichtung
- Analytische Fragestellung
 - Detektion of grenzflächenaktiver Substanzen
 - Homogenität von Monoschichten
 - Phasenübergänge oder -entmischung,
 - Form und Größe von Domänen
 - Oberflächenreaktionen (photochemische Reaktionen, Polymerisationen)



BREWSTER-Winkel-Mikroskopie

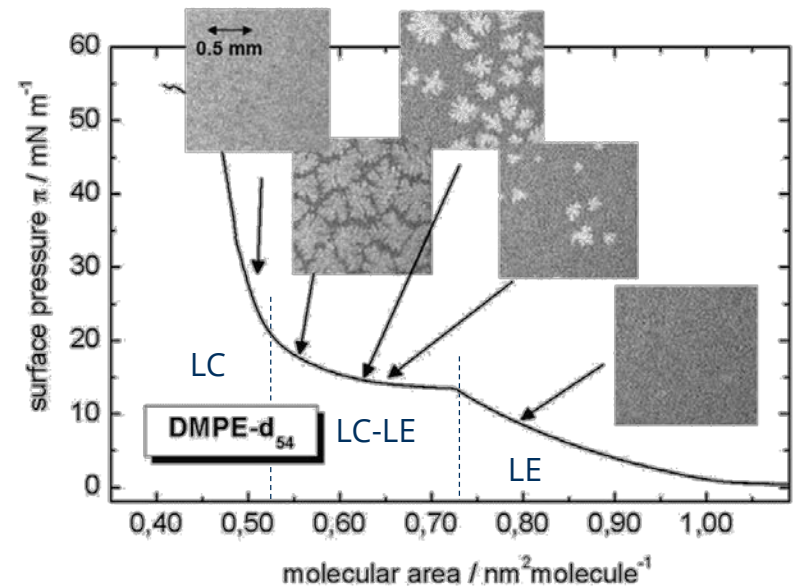
Anwendungsbeispiele

Strukturbildung bei Phasenübergängen



- Pentadecansäure auf saurem Wasser (pH=3)
- kreisförmige LC-Domänen beim Phasenübergang LE-LC
- M.A. Stuart Cohen, *Langmuir*, 12: 2863, **1996**.

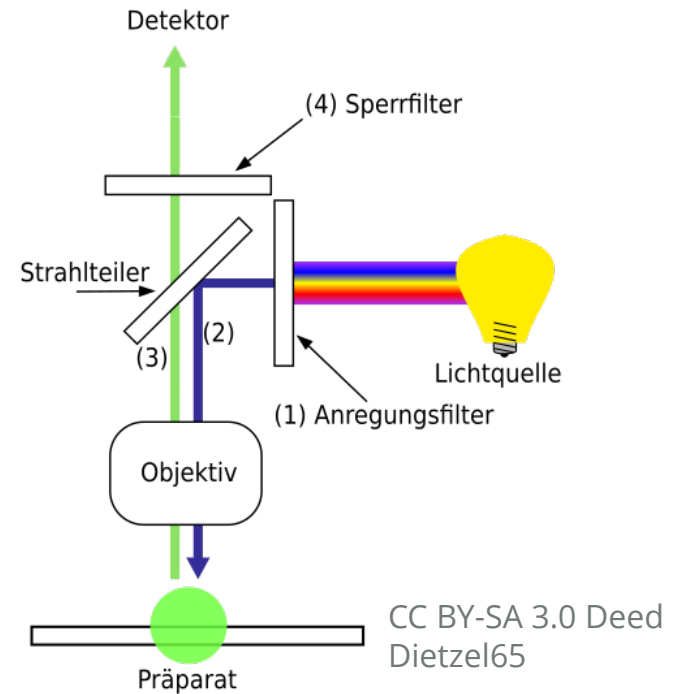
Strukturbildung bei Phasenübergängen in Phospholipid-Monoschichten



- Phospholipid = DMPE (1,2-dimyristoyl-sn-glycero-3-phosphoethanolamine)
- fraktale LC-Strukturen während Phasenübergang LE-LC
- keine Strukturierung in LC und LE
- A. Blume, *ChemTexts*, 4:3, **2018**.

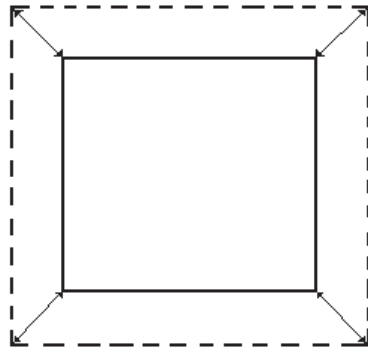
Epifluoreszenzmikroskop

- Prinzip:
 - Einbringen von Fluoreszenzmarkern in die Monoschicht, deren Löslichkeit in den verschiedenen GF-Phasen variiert
 - Anregung zur Fluoreszenz und Bilderfassung
- Anwendung:
 - Auflösung von Domänen bei Phasenübergängen
 - Indikation der Molekülerorientierung
- Hinweis:
 - Fluoreszenzmarker können Monoschichtstruktur beeinflussen

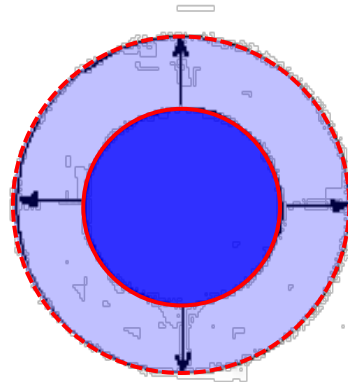


2.6 Fluid-Fluid-Grenzflächen – Grenzflächenrheologie –

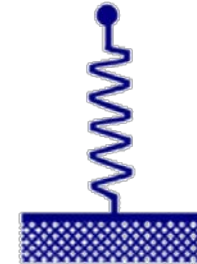
Mechanische Eigenschaften der Grenzflächen



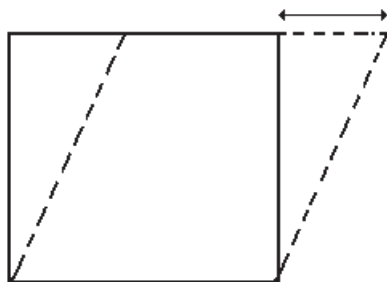
Flächenänderung
der Phasengrenze



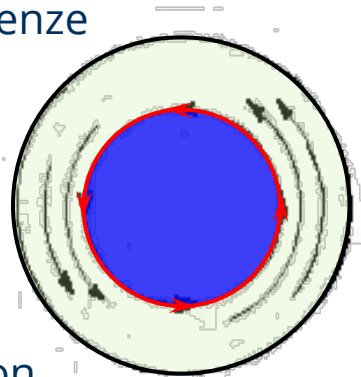
Ausdehnung /
Kompression



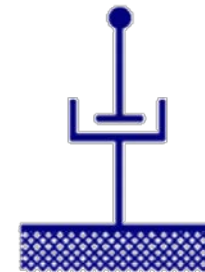
*Elastizität,
Kompressibilität*



Deformation
der Phasengrenze



Verformung /
Scherung



Viskosität

Grenzflächenrheologie

Materialgesetze für Phasengrenzen

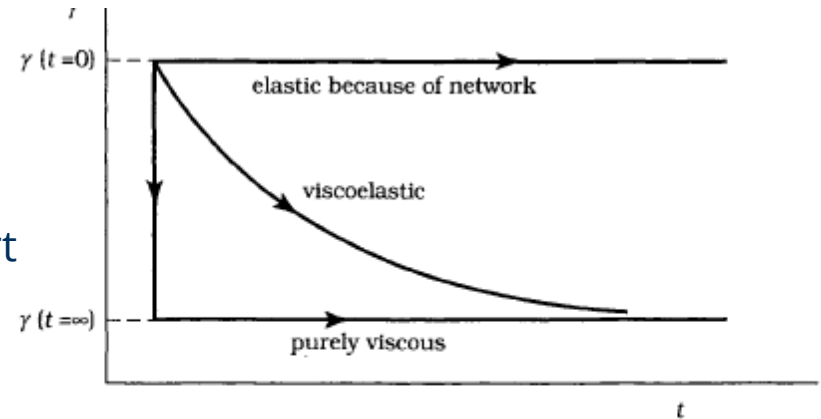
- Materialgesetz für 3-dim. Fluide $\boldsymbol{\Pi} = -p\mathbf{I} + \boldsymbol{\Pi}^{\text{diss}} = -p\mathbf{I} + \lambda^* (\nabla \cdot \mathbf{v}) \cdot \mathbf{I} + 2\eta \mathbf{D}$
 - Elemente des Spannungstensors $\Pi_{ij} = (-p + \lambda^* \cdot \nabla \cdot \mathbf{v}) \cdot \delta_{ij} + 2\eta \cdot D_{ij}$
 - Scherrate $D_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right)$
 - Stoffeigenschaften: λ^* Lamé-Konstante, η dynamische Viskosität
- Materialgesetz für Grenzflächen $\boldsymbol{\Pi}^{\text{if}} = \gamma \mathbf{I} + \boldsymbol{\Pi}^{\text{if,diss}} = \gamma \mathbf{I} + (\eta_d^{\text{if}} - \eta_s^{\text{if}}) (\nabla \cdot \mathbf{v}) \cdot \mathbf{I} + 2\eta_s^{\text{if}} \mathbf{D}$
 - Elemente des Spannungstensors $\Pi_{ij} = \left(\gamma + (\eta_d^{\text{if}} - \eta_s^{\text{if}}) \cdot \nabla \cdot \mathbf{v} \right) \cdot \delta_{ij} + 2\eta_s^{\text{if}} \cdot D_{ij}$
 - Stoffeigenschaften: η_d^{if} Dilatationsviskosität, η_s^{if} Scherviskosität
 - Phasengrenzen besitzen stets elastische Eigenschaften

Grenzflächenrheologie

- GF-Kompressibilität: $\kappa_{\text{if}} = -\left(\frac{\partial A}{A \cdot \partial \pi}\right)_T$ $\kappa_{\text{if}} = \left(\frac{\partial \Gamma}{\Gamma \cdot \partial \pi}\right)_T$
- GF-Dilatationsmodul: $K_{\text{if}} = -\left(\frac{\partial \pi}{\partial \ln A}\right)_T$ $K_{\text{if}} = \left(\frac{\partial \pi}{\partial \ln \Gamma}\right)_T$
 - z.B. Langmuir-Isotherme: $K_{\text{if}} = \Gamma^\infty RT \cdot \frac{c}{a_L}$ f. Henry: $K_{\text{if}} = \pi = \Gamma \cdot RT$
 - Oszillationsexper.: $K_{\text{if}} = K_{\text{if}}'(\omega) + i \cdot K_{\text{if}}''(\omega)$ $K_{\text{if}}''(\omega) = \omega \cdot \eta_d^{\text{if}}$
 K_{if}' elastisches Speichermodul, K_{if}'' viskoses Verlustmodul
 - Frequenzabh. → mechan. GF-Eigenschaft oder Kinetik der molekularen Prozesse
- GF-Schubmodul: $G_{\text{if}} = \frac{\tau_{xy}}{u_{xy} \rightarrow 0}$
 - Oszillationsexper.: $G_{\text{if}} = G_{\text{if}}'(\omega) + i \cdot G_{\text{if}}''(\omega)$ $G_{\text{if}}''(\omega) = \omega \cdot \eta_s^{\text{if}}$
 G_{if}' Speichermodul, G_{if}'' Verlustmodul

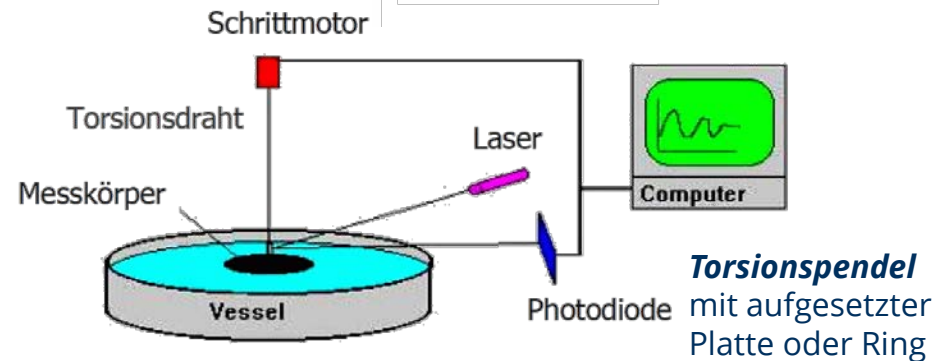
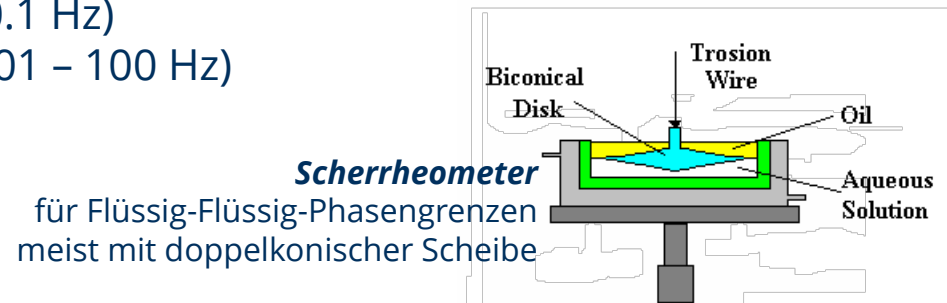
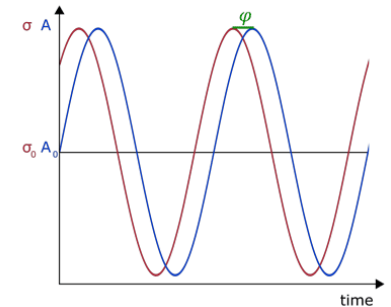
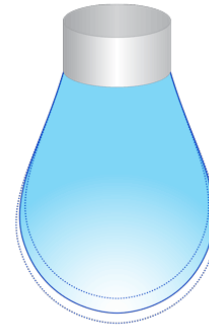
Rheologische Experimente

- Dehnungsrelaxation
 - elastische Langmuir-Monoschicht: Kompression $\rightarrow \pi \uparrow$ & $\gamma \downarrow$, Änderungen der Molekülanordnung erfolgen instant oder bleiben konserviert
 - ideale Gibbs-Monoschicht (Adsorptions-GG wird sofort erreicht): bei Expansion wird neue GF sofort mit Molekülen besetzt, keine Änderung in $\rightarrow \pi, \gamma$ und Γ
 - reale Monoschicht Expansion $\rightarrow \pi \uparrow$ & $\gamma \downarrow$, danach i) Anpassung der Molekülandordnung (z.B. bei Phasenübergängen) oder ii) allmähliche Neubesetzung der Oberfläche gemäß Adsorptionsgleichgewicht
- oszillatorische Messungen
 - stetige, harmonische Veränderung der Fläche der Phasengrenze
 - permanente, oszillatorische Deformationen der Phasengrenze



Messtechniken für die Grenzflächenrheologie

- Dilatationsrheometrie
 - *Methoden:*
Tropfenrelaxationsmethode
oszillatorische Messung
 - *Techniken:*
Tropfenprofilanalyse (0.001 – 0.1 Hz)
Kapillardrucktensiometrie (0.001 – 100 Hz)
- Scherrheometrie
 - *Methode:*
oszillatorische Deformation
bei kleinen Amplituden
 - *Techniken:*
Scherrheometer
Torsionspendeltechnik



2.7 Fluid-Fluid-Grenzflächen

– *Literaturhinweise* –

Aufgaben zum Üben

D. Myers, Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications (2nd ed.), John Wiley & Sons, 1999.

1. Eine kleine Menge ($52 \mu\text{g}$) Hexadekansäure wird in Toluol verdünnt und auf einer 0.2 M NaCl-Lösung in einer Filmwaage aufgegeben. Anschließend wird die Filmoberfläche auf 250 cm^2 komprimiert. Welche Fläche wird in der dicht gepackten Monoschicht pro Molekül belegt?
2. Auf einer Wasseroberfläche spreitet eine Protein-Monoschicht mit einer Flächenkonzentration von 0.80 mg/m^2 . Dadurch verringert sich bei 25°C die Oberflächenspannung um 0.035 mN/m . Berechnen Sie das Molekulargewicht der Proteine!

Literatur zur Weiterbildung

Lehrbücher & Monographien:

- H.-D. Dörfler, *Grenzflächen- und Kolloidchemie*; Kap. 2 & 3, S. 13-82; VCH-Verlag, Weinheim, **1994**.
- J. Lyklema, *Fundamentals of interface and colloid science, Volume III Liquid-fluid interfaces*. Academic Press, London & San Diego, **2000**.
- Lauth & Kowalczyk, *Einführung in die Physik und Chemie der Grenzflächen und Kolloide*, Kap. 5; Springer, **2016**; [doi:10.1007/978-3-662-47018-3](https://doi.org/10.1007/978-3-662-47018-3)
- Lerche, Miller, Schäffler, *Dispersionseigenschaften. 2D-Rheologie, 3D-Rheologie, Stabilität*; Kap. 4; **2013**.

Artikel

- A. Javadi et al., Characterization methods for liquid interfacial layers. *Eur. Phys. J. Special Topics*, 222:7–29, **2013**; doi: 10.1140/epjst/e2013-01822-3
- Blume, A. Lipids at the air–water interface. *ChemTexts* 4:3 (25 pp.), 2018; [doi: 10.1007/s40828-018-0058-z](https://doi.org/10.1007/s40828-018-0058-z)