

# **Amphiphile Kern-Schale- $\mu$ - Netzwerke auf der Basis von Polyorganosiloxanen**

## **Dissertation**

zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie und Pharmazie  
der Johannes Gutenberg-Universität  
in Mainz

Nadja Jungmann  
geboren in Neustadt a. d. Weinstraße

Mainz 2000

Tag der mündlichen Prüfung: 19.05.2000



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1997 bis April 2000 am Institut für Physikalische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz unter wissenschaftlicher Betreuung von Prof. Dr. Manfred Schmidt angefertigt.



Meinen Eltern



# Inhalt

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung</b> .....                           | <b>1</b>  |
| 1.1      | Allgemeine Einführung.....                        | 1         |
| 1.2      | Problemstellung .....                             | 2         |
| 1.3      | Verwendete Nomenklatur .....                      | 4         |
| <b>2</b> | <b>Charakterisierungsmethoden</b> .....           | <b>6</b>  |
| 2.1      | Lichtstreuung .....                               | 6         |
| 2.1.1    | Statische Lichtstreuung.....                      | 6         |
| 2.1.2    | Dynamische Lichtstreuung .....                    | 9         |
| 2.1.3    | Das $p$ -Verhältnis.....                          | 11        |
| 2.2      | Asymmetrische Fluß Feld-Fluß-Fraktionierung.....  | 12        |
| 2.3      | Gelpermeationschromatographie.....                | 17        |
| 2.4      | UV/VIS-Spektroskopie .....                        | 18        |
| 2.5      | Transmissionselektronenmikroskopie.....           | 19        |
| 2.6      | Rasterkraftmikroskopie .....                      | 20        |
| 2.7      | Dichte.....                                       | 21        |
| <b>3</b> | <b>Theoretische Grundlagen</b> .....              | <b>23</b> |
| 3.1      | Polyorganosiloxan- $\mu$ -Gele.....               | 23        |
| 3.1.1    | Hydrolyse und Kondensation von Alkoxysilanen..... | 24        |
| 3.1.2    | Polykondensation in $\mu$ -Emulsion .....         | 27        |
| 3.1.3    | Redispergierbare $\mu$ -Gele.....                 | 29        |
| 3.1.4    | Funktionalisierte $\mu$ -Gele .....               | 30        |
| 3.2      | Edelmetallkolloide .....                          | 33        |
| 3.2.1    | Synthese .....                                    | 33        |
| 3.2.2    | UV/VIS-Spektroskopie .....                        | 36        |
| 3.3      | Magnetische Nanopartikel .....                    | 38        |
| 3.3.1    | Magnetisches Verhalten.....                       | 38        |
| 3.3.2    | Synthese .....                                    | 40        |
| <b>4</b> | <b>Größenansätze</b> .....                        | <b>43</b> |
| 4.1      | Reine T- $\mu$ -Gele .....                        | 45        |
| 4.2      | DT-Gemische.....                                  | 54        |
| 4.3      | Hohlkugeln.....                                   | 60        |
| 4.4      | Funktionalisierte $\mu$ -Gele.....                | 64        |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| 4.5      | Zusammenfassung .....  | 71         |
| <b>5</b> | <b>Chlorbenzylfunktionalisierte <math>\mu</math>-Netzwerke .....</b>   | <b>72</b>  |
| 5.1      | Vollkugeln .....   | 75         |
| 5.1.1    | Synthese .....   | 75         |
| 5.1.2    | Charakterisierung der wässrigen Dispersionen durch DLS und AFFFF ..... | 76         |
| 5.2      | Kugeln mit PDMS-Kern .....   | 78         |
| 5.2.1    | Synthese .....   | 78         |
| 5.2.2    | Charakterisierung der wässrigen Dispersionen durch DLS und AFFFF ..... | 80         |
| 5.3      | Hohlkugeln .....   | 81         |
| 5.3.1    | Synthese .....   | 81         |
| 5.3.2    | Charakterisierung der wässrigen Dispersionen durch DLS und AFFFF ..... | 83         |
| 5.4      | $\mu$ -Gele mit zusätzlichen $\pi$ -Bindungen .....                    | 85         |
| 5.4.1    | Synthese .....   | 85         |
| 5.4.2    | Charakterisierung der wässrigen Dispersionen durch DLS und AFFFF ..... | 87         |
| 5.5      | Charakterisierung der endgestoppten $\mu$ -Gele .....                  | 89         |
| 5.5.1    | Gelpermeationschromatographie .....                                    | 89         |
| 5.5.2    | Lichtstreuung .....  | 93         |
| 5.5.3    | Brechungsindexinkremente .....   | 96         |
| 5.5.4    | Chlorbenzylgehaltsbestimmung durch UV/VIS-Spektroskopie .....          | 98         |
| 5.5.5    | Rasterkraftmikroskopie .....   | 99         |
| <b>6</b> | <b>Amphiphile <math>\mu</math>-Netzwerke .....</b>                     | <b>102</b> |
| 6.1      | Synthese .....   | 103        |
| 6.1.1    | Vorversuche .....  | 104        |
| 6.1.2    | Quaternisierung von Dimethylaminoethanol .....                         | 104        |
| 6.2      | Charakterisierung .....  | 106        |
| 6.2.1    | IR-Spektroskopie .....   | 106        |
| 6.2.2    | Quaternisierungsgrad .....   | 107        |
| 6.2.3    | Dynamische Lichtstreuung .....   | 109        |
| 6.2.4    | Rasterkraftmikroskopie .....   | 110        |
| 6.3      | Wasserpool .....   | 112        |
| <b>7</b> | <b>Verkapselung von Farbstoffen .....</b>                              | <b>116</b> |
| 7.1      | Prinzip der Verkapselung .....   | 117        |
| 7.2      | Verwendete Farbstoffe .....  | 118        |
| 7.3      | Verkapselung durch Phasentransfer .....                                | 118        |
| 7.3.1    | Fest/flüssig Phasentransfer .....                                      | 118        |
| 7.3.2    | Flüssig/flüssig Phasentransfer .....                                   | 122        |
| 7.3.3    | Farbstoffgehalte .....   | 124        |
| 7.3.4    | Kinetik der Verkapselung .....   | 127        |
| 7.3.5    | Einflüsse der Umgebung .....   | 129        |
| 7.3.6    | pH-Abhängigkeit .....  | 132        |

---

|            |  |            |
|------------|--|------------|
| 7.3.7      | Mechanismus der Verkapselung .....                       | 133        |
| 7.3.8      | Form der $\mu$ -Gelteilchen .....                        | 134        |
| 7.4        | Zusammenfassung .....                                    | 135        |
| <b>8</b>   | <b>Edelmetallkolloide .....</b>                          | <b>137</b> |
| 8.1        | Gold .....   | 138        |
| 8.1.1      | Synthese .....   | 138        |
| 8.1.2      | UV/VIS-Spektroskopie .....                               | 139        |
| 8.1.3      | Transmissionselektronenmikroskopie .....                 | 143        |
| 8.2        | Silber .....   | 146        |
| 8.2.1      | Synthese .....   | 146        |
| 8.2.2      | UV/VIS-Spektroskopie .....                               | 146        |
| 8.2.3      | Transmissionselektronenmikroskopie .....                 | 148        |
| 8.3        | Palladium .....  | 152        |
| 8.3.1      | Synthese .....   | 152        |
| 8.3.2      | UV/VIS-Spektroskopie .....                               | 152        |
| 8.3.3      | Transmissionselektronenmikroskopie .....                 | 153        |
| 8.4        | Platin .....   | 155        |
| 8.5        | Zusammenfassung .....                                    | 156        |
| <b>9</b>   | <b>Cobaltkolloide als magnetische Nanopartikel .....</b> | <b>157</b> |
| 9.1        | Thermische Spaltung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ..... | 157        |
| 9.1.1      | Synthese .....   | 157        |
| 9.1.2      | Transmissionselektronenmikroskopie .....                 | 161        |
| 9.1.3      | Magnetische Messungen .....                              | 164        |
| 9.2        | Reduktion von $\text{CoCl}_2$ .....                      | 166        |
| 9.2.1      | Synthese .....   | 166        |
| 9.2.2      | UV/VIS-Spektroskopie .....                               | 168        |
| 9.2.3      | Transmissionselektronenmikroskopie .....                 | 169        |
| <b>10</b>  | <b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>                | <b>171</b> |
| 10.1       | Zusammenfassung .....                                    | 171        |
| 10.2       | Ausblick .....   | 172        |
| <b>11</b>  | <b>Experimenteller Teil .....</b>                        | <b>174</b> |
| 11.1       | Chemikalien und Lösungsmittel .....                      | 174        |
| 11.2       | Synthesen .....  | 175        |
| 11.2.1     | Größenansätze .....                                      | 175        |
| 11.2.1.1   | Reine T- $\mu$ -Gele .....                               | 175        |
| 11.2.1.1.1 | Basischer Syntheseweg .....                              | 175        |
| 11.2.1.1.2 | Saurer Syntheseweg .....                                 | 175        |
| 11.2.1.2   | Unfunktionalisierte homogene D/T-Gemische .....          | 176        |
| 11.2.1.3   | Unfunktionalisierte Hohlkugeln .....                     | 176        |
| 11.2.1.3.1 | Basischer Syntheseweg .....                              | 176        |
| 11.2.1.3.2 | Saurer Syntheseweg .....                                 | 177        |
| 11.2.1.4   | Chlorbenzylfunktionalisierte Vollkugeln .....            | 177        |

|               |  |            |
|---------------|--|------------|
| 11.2.1.5      | Chlorbenzylschalenfunktionalisierte Kugeln mit PDMS-Kern ..... | 177        |
| 11.2.1.6      | Chlorbenzylfunktionalisierte Hohlkugeln .....                  | 178        |
| 11.2.2        | Redispergierbare $\mu$ -Gele .....                             | 178        |
| 11.2.3        | Chlorbenzylfunktionalisierte $\mu$ -Gele .....                 | 179        |
| 11.2.3.1      | Vollkugeln .....   | 179        |
| 11.2.3.2      | Kugeln mit PDMS-Kern .....                                     | 180        |
| 11.2.3.3      | Hohlkugeln .....   | 181        |
| 11.2.3.4      | Vinylfunktionalisierte Vollkugeln .....                        | 182        |
| 11.2.3.5      | Funktionalisierte Hohlkugeln .....                             | 183        |
| 11.2.4        | $\mu$ -Gele mit $\pi$ -Bindungen .....                         | 184        |
| 11.2.4.1      | Vinyl- und allylfunktionalisierte Vollkugeln .....             | 184        |
| 11.2.4.2      | Vinyl- und allylfunktionalisierte Hohlkugeln .....             | 184        |
| 11.2.5        | Quaternisierte $\mu$ -Gele .....                               | 185        |
| 11.2.6        | Farbstoffverkapselung .....                                    | 185        |
| 11.2.6.1      | Flüssig/flüssig Phasentransfer .....                           | 186        |
| 11.2.6.2      | Fest/flüssig Phasentransfer .....                              | 186        |
| 11.2.6.3      | Kinetik .....  | 186        |
| 11.2.6.4      | pH-Abhängigkeit .....  | 187        |
| 11.2.7        | Edelmetallkolloide .....                                       | 187        |
| 11.2.7.1      | Flüssig/flüssig Phasentransfer .....                           | 187        |
| 11.2.7.2      | Fest/flüssig Phasentransfer .....                              | 187        |
| 11.2.7.3      | Reduktion .....  | 188        |
| 11.2.8        | Cobaltkolloide .....   | 188        |
| 11.2.8.1      | Thermische Spaltung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ .....       | 188        |
| 11.2.8.2      | Reduktion von $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....  | 189        |
| 11.3          | Geräte .....   | 189        |
| 11.3.1        | Lichtstreuung .....  | 189        |
| 11.3.2        | Brechungsindexinkremente .....                                 | 190        |
| 11.3.3        | Asymmetrische Fluß Feld-Fluß Fraktionierung .....              | 191        |
| 11.3.4        | Gelpermeationschromatographie .....                            | 191        |
| 11.3.5        | UV/VIS-Spektroskopie .....                                     | 191        |
| 11.3.6        | Transmissionselektronenmikroskopie .....                       | 191        |
| 11.3.7        | Rasterkraftmikroskopie .....                                   | 192        |
| 11.3.8        | Dichtemessungen .....  | 192        |
| 11.3.9        | FTIR-Spektroskopie .....                                       | 192        |
| 11.3.10       | SQUID-Messungen .....  | 192        |
| 11.3.11       | Chemilumineszenz .....   | 193        |
| 11.3.12       | Ultrafiltration .....  | 193        |
| <b>12</b>     | <b>Literatur .....</b>   | <b>194</b> |
| <b>Anhang</b> | <b>.....</b>   | <b>200</b> |
| A             | Abkürzungen .....  | 200        |
| B             | Symbole .....  | 200        |



# 1 Einleitung

## 1.1 Allgemeine Einführung

Kolloidale Systeme bestehen grundsätzlich aus einem homogenen Dispergiermedium, dem Lösungsmittel, und einem darin fein verteilten Stoff, den kolloidalen Teilchen. Die kaum überschaubare Vielfalt an Ausprägungsformen der Kolloide in Natur und Technik resultiert aus den möglichen Kombinationen beider Komponenten des Systems, die im festen, flüssigen oder gasförmigen Zustand vorliegen können. So gehören zu den Dispersionskolloiden (fest/flüssig) Polymerdispersionen, Lacke, Druckfarben und heterogene Katalysatoren, zu den Legierungen (fest/fest) Polymerblends und Keramiken, zu den Aerosolen (fest/gasförmig und flüssig/gasförmig) Rauch, Pollen und Wolken [1, 2].

Die besonderen Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten von Kolloiden beruhen hauptsächlich auf ihrer Mittelstellung zwischen molekularen Systemen und Festkörpern. Daraus ergeben sich unmittelbar einige wesentliche Eigenschaften dieser mesoskopischen Systeme, die auf ihrer Größe, Dispersität und Dynamik beruhen. Der Durchmesser der Teilchen, der im Bereich von ca. 1 nm – 1 µm liegt, führt zu größenabhängigen elektronischen und magnetischen Eigenschaften. So bestehen beispielsweise die Energiebänder von kolloidalen Halbleiterteilchen aus diskreten, quantisierten Energieniveaus [3] und Ferromagnete werden unterhalb einer kritischen Größe zu Ein-Domänen-Nanoteilchen, die superparamagnetisches Verhalten zeigen [4]. Im Bereich der Medizin führt die Darreichung eines Medikaments in Form kleinster Teilchen oftmals zu einer gesteigerten Aufnahme und Wirksamkeit des verwendeten Wirkstoffs. Zusätzlich sind auch kontrollierte Wirkstofffreisetzungen in selektiven Wirkzonen auf diese Weise realisierbar [5].

Die Dispersität, d. h. das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen, von Kolloiden ist so groß, daß sich ähnlich viele Atome an der Oberfläche der Teilchen wie auf Gitterplätzen im Volumen befinden. Damit hat die Oberflächenbeschaffenheit einen sehr großen Einfluß auf die Eigenschaften der Teilchen. Kolloide (vor allem

Edelmetall- und Halbleiterkolloide) sind damit prädestiniert für Anwendungen in der Katalyse [3, 6 - 8].

Kolloidale Strukturen besitzen charakteristische Bewegungszeiten (ca. 1  $\mu$ s – 1 s), die sehr gut für technische Prozesse genutzt werden können, da mechanische Elemente in diesem Zeitbereich agieren und in diesem auch schaltbar sind. Beispiele hierfür sind dilatante Dispersionen, die sich unter anderem für die Dämpfung von Schwingungen und Bewegungen eignen, sowie elektro- und magnetoaktive Fluide [1, 9].

Mikro- und Nanogele zählen ebenfalls zu den kolloidalen Partikeln. Beispiele hierfür sind die durch radikalische Polymerisation in  $\mu$ -Emulsion hergestellten Polystyrol- $\mu$ -Gele [10 - 12] sowie sphärische Silicapartikel, die durch Polykondensation von Tetraalkoxysilanen synthetisiert werden [13, 14].

Die Synthese monodisperser, sphärischer Polyorganosiloxan- $\mu$ -Gele im Größenbereich von 10 - 60 nm Durchmesser gelingt durch Polykondensation von Alkoxysilanen, wobei die Größe der entstehenden  $\mu$ -Gelteilchen hauptsächlich durch das Flottenverhältnis S, dem Verhältnis von Tensid- zu Monomermasse, bestimmt wird [15, 16]. Diese Partikel sind durch Verwendung geeignet funktionalisierter Monomere sowohl im Kern als auch auf der Oberfläche modifizierbar und nach einer geeigneten Oberflächenbehandlung in unpolaren organischen Lösungsmitteln dispergierbar [17, 18]. Zusätzlich können Maschenweite und Porengröße der  $\mu$ -Netzwerke durch das verwendete Verhältnis von Vernetzer zu Kettenbildner variiert [19, 20] sowie Teilchen unterschiedlicher Topologie synthetisiert werden [20, 21]. Verwendung finden Siloxan- $\mu$ -Gele beispielsweise zur Darstellung von in den Netzwerken topologisch gefangenen Edelmetallkolloiden [22, 23] sowie als farbstoffmarkierte Tracermoleküle zur Untersuchung des Glasübergangs kolloidaler Systeme [24 - 27].

## 1.2 Problemstellung

Wie bereits in Kapitel 1.1 erwähnt handelt es sich bei den Polyorganosiloxan- $\mu$ -Netzwerken um in unpolaren organischen Lösungsmitteln partikulär dispergierbare Kolloide, deren chemisches Verhalten durch den gezielten Einbau funktionalisierter Monomere und deren Teilchenarchitektur über den gewählten Syntheseweg gezielt gesteuert werden können.

Der zentrale Punkt der vorliegenden Arbeit liegt in der Entwicklung geeigneter Systeme auf der Basis von Polyorganosiloxanen zur Verkapselung

niedermolekularer wasserlöslicher Stoffe in organischen Medien. Mit diesem Ansatz werden zwei Ziele verfolgt: Zum einen können auf diese Weise Substanzen, die in organischen Lösungsmitteln unlöslich sind, durch Verkapselung in  $\mu$ -Netzwerken in die organische Phase überführt werden. Besonders interessant ist in diesem Zusammenhang die Befüllung der  $\mu$ -Gelteilchen mit Farbstoffen, da durch Aufnahme von Absorptionsspektren Informationen über den Einfluß der Teilchentopologie, die Polarität des Kugellinneren und den Mechanismus der Verkapselung erhalten werden können.

Zum anderen erlaubt diese Eigenschaft der  $\mu$ -Netzwerke ihren Einsatz als molekulare Nanoreaktoren. Dabei bedient man sich der Verkapselung von Metallionen in den  $\mu$ -Gelen, um in einem nachfolgenden Schritt Kolloide bzw. Nanopartikel erzeugen zu können, wobei das Kolloidwachstum durch den wohldefinierten Reaktionsraum gesteuert und die Edelmetallteilchen durch die umgebende Siloxanhülle vor Aggregation geschützt werden, da sie topologisch gefangen sind.

Wie im vorangegangenen Kapitel erwähnt wurden beide Ziele für Spezialfälle bereits realisiert. Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war es, einen allgemeineren Zugang zu diesen Systemen zu finden, da die Optimierung für jedes einzelne System damit entfällt.

Die Löslichkeit der Polyorganosiloxan- $\mu$ -Gele in unpolaren organischen Medien setzt eine weitgehend hydrophobe Oberfläche voraus. Die Aufnahme von wasserlöslichen Substanzen in den  $\mu$ -Gelen erfordert jedoch hydrophile Bereiche in den  $\mu$ -Netzwerken, die durch polare oder ionische Gruppen hervorgerufen werden. Beide Bedingungen können jedoch von homogenen Systemen nicht zugleich erfüllt werden, weshalb eine Nanostrukturierung innerhalb der  $\mu$ -Gele notwendig ist, die einen Kern-Schale-Aufbau der Partikel erfordert. Darüber hinaus müssen die  $\mu$ -Gele für die zu verkapselnde Substanz penetrierbar sein, was eine ausreichende Porosität der Gele voraussetzt.

Wie bereits in der allgemeinen Einführung erwähnt, können Magnetofluide als magnetisch schaltbare Flüssigkeiten verwendet werden. Vorstellbar wäre daher auch die Herstellung von magnetischen, makroskopischen Elastomernetzwerken oder Filmen, die durch einen angelegten Magnetfeldgradienten nahezu perfekt affin deformiert werden könnten. Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher

Vernetzungspunkte für solche Netzwerke herzustellen, die aus mit superparamagnetischen Nanoteilchen gefüllten Polyorganosiloxan- $\mu$ -Gelen bestehen.

### 1.3 Verwendete Nomenklatur

Um die in der vorliegenden Arbeit verwendete Nomenklatur verständlicher zu machen, soll ein Überblick über die verwendeten Probenbezeichnungen und deren Systematik gegeben werden.

Für die Monomere werden die in der Siliconchemie üblichen Abkürzungen M, D, T und Q verwendet, die mono-, bi-, tri- und tetrafunktionelle Silanbausteine bezeichnen [28]. Unfunktionalisierte Monomere sind nur mit dem entsprechenden Buchstaben benannt, funktionalisierte enthalten zusätzlich eine Abkürzung für die funktionelle Gruppe: Chlormethylphenyltrimethoxysilan (T-CIBzl), Trimethoxyvinylsilan (T-Vinyl), Allyltrimethoxysilan (T-Allyl), Trimethoxysilylpropylmethacrylat (T-MMA).

Unterschieden wird prinzipiell zwischen Größenansätzen, bei denen die Monomere in mehreren Schritten zugegeben werden, um das Größenwachstum der Partikel verfolgen zu können und Ansätzen, bei denen die Monomere für den gesamten Ansatz oder beispielsweise eine Schale in einem Schritt zugegeben werden. Größenansätze enthalten den Zusatz */s* (sequentiell) in der Probenbezeichnung, „normale“ Ansätze sind nicht gesondert gekennzeichnet.

Folgende unfunktionalisierte  $\mu$ -Gele wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht: reine T- $\mu$ -Gele (**Txb** oder **Txs**, wobei x die verwendete Tensidmenge bezeichnet und b = basisch bzw. s = sauer den verwendeten Katalysator), basische DT-Gemische (**DTy/z**, y = Gewichtsanteil Kettenbildner D in %, z = Gewichtsanteil Vernetzer T in %) und saure oder basische Hohlkugeln (**HKb** oder **HKs**).

Probenbezeichnungen von Ansätzen, die auch T-CIBzl als Monomer enthalten, geben an, um welche Art von  $\mu$ -Gel es sich handelt sowie den Gewichtsanteil T-CIBzl in % an der Gesamtmonomermenge: **HKx** (Hohlkugel mit x Gew.-% T-CIBzl), **PHKx** (Kugel mit PDMS-Kern), **VKx** (Vollkugel). Wurde zusätzlich noch ein weiteres funktionalisiertes Monomer verwendet, so wird dies durch einen zusätzlichen Buchstaben, der das Monomer kennzeichnet, angegeben: **VVKx** sind Vollkugeln mit T-Vinyl, **MHKx** Hohlkugeln mit T-MMA und jeweils x Gewichtsprozent T-CIBzl. Den quaternisierten  $\mu$ -Gelen wird vor die Probenbezeichnung noch ein **Q** vorgestellt. Dementsprechend sind  $\mu$ -Gele ohne T-CIBzl aber mit anderen funktionalisierten

---

Monomeren nur mit dem Buchstaben für die funktionelle Gruppe gekennzeichnet (beispielsweise ist **AHK** eine Allylhohlkugel).

# 2 Charakterisierungsmethoden

## 2.1 Lichtstreuung

Die Lichtstreuung liefert vielfältige Informationen über die statischen und dynamischen Eigenschaften von Makromolekülen in Lösung. In der statischen Lichtstreuung (SLS) beobachtet man die zeitlich gemittelte Streuintensität bei verschiedenen Winkeln und erhält Aussagen über die statische Struktur der Moleküle: das Gewichtsmittel des Molekulargewichts  $M_w$ , das z-Mittel des Trägheitsradienquadrats  $\langle R_g^2 \rangle_z$  sowie den zweiten Virialkoeffizienten des osmotischen Drucks  $A_2$ . Für hinreichend große Teilchen ( $d > \lambda/20$ ) lassen sich ferner aus der Winkelabhängigkeit der Streuintensität Aussagen über die Form der Teilchen und über geordnete Strukturen in Lösung machen.

Im Gegensatz zur statischen wird bei der dynamischen Lichtstreuung (DLS) die zeitliche Fluktuation der Streuintensität betrachtet. Es können Informationen über das dynamische Verhalten der Moleküle gewonnen werden, so erhält man z. B. das z-Mittel des Diffusionskoeffizienten  $D_z$  und daraus mit der Stokes-Einstein-Beziehung den kugeläquivalenten hydrodynamischen Radius  $R_h$  [29].

Aus dem Verhältnis der Quadratwurzel des z-Mittels des Trägheitsradienquadrats  $(\langle R_g^2 \rangle_z)^{1/2}$  und des hydrodynamischen Radius, welches als  $\rho$ -Verhältnis bezeichnet wird, ergeben sich Informationen über die Form des Makromoleküls [30].

### 2.1.1 Statische Lichtstreuung

Die grundlegende Theorie für die Streuung von sichtbarem Licht an Gasen entwickelte Lord Rayleigh (Kontinuumstheorie) [31]. Smoluchowski [32] und Einstein [33] erweiterten diese auf Flüssigkeiten und Lösungen (Fluktuationstheorie). Debye [34, 35] schließlich übertrug die Theorie auf Polymerlösungen, wobei hier die Ausdehnungen der gelösten Polymere gegenüber der Wellenlänge des Streulichts nicht mehr vernachlässigbar sind.

Die Streuung rührt von Fluktuationen der Polarisierbarkeit  $\alpha$  des streuenden Mediums her. Diese Fluktuationen entstehen durch Konzentrations- und Dichteschwankungen in der Polymerlösung hervorgerufen durch die Brownsche Molekularbewegung. Unter der Annahme, daß sich in verdünnten Lösungen die Dichtefluktuationen des reinen Lösungsmittels nicht wesentlich von denen der Lösung unterscheiden, kann das Rayleigh-Verhältnis  $R_\theta$  wie folgt beschrieben werden.

$$R_\theta = \frac{I_s(\theta) \cdot r^2}{I_0} = V_\theta \frac{4\pi^2 n_1^2}{\lambda_0^4 N_A} \left( \frac{dn_2}{dc_2} \right)^2 RT \frac{M_1}{\rho_1} \left( -\frac{d\Delta\mu}{dc_2} \right)^{-1}, \quad (2.1)$$

wobei  $I_s(\theta)$  die Exzeßstreuintensität,  $I_s = I_s(\text{Lösung}) - I_s(\text{Lösungsmittel})$ ,  $I_0$  die Intensität des Primärstrahls,  $r$  den Abstand Streuvolumen-Detektor,  $V_\theta$  das Streuvolumen,  $n_1$  den Brechungsindex des Lösungsmittels,  $\lambda_0$  die Wellenlänge des Primärstrahls im Vakuum,  $(dn_2/dc_2)$  das Brechungsindexinkrement des Polymers im verwendeten Lösungsmittel,  $M_1$ ,  $\rho_1$  das Molekulargewicht bzw. die Dichte des Lösungsmittels und  $(d\Delta\mu/dc_2)$  die lokale Fluktuation des chemischen Potentials mit der Konzentration bezeichnet.

Mit dem Zusammenhang zwischen der Differenz der chemischen Potentiale von Lösung und Lösungsmittel  $\Delta\mu$  und dem osmotischen Druck  $\Pi$  sowie der Virialentwicklung des osmotischen Drucks erhält man folgende grundlegende Gleichung für die Lichtstreuung an kleinen, optisch isotropen, regellos im Lösungsmittel verteilten Teilchen:

$$\frac{Kc_2}{R_\theta} = \frac{1}{M} + 2A_2c_2 + 3A_3c_2^2 \quad (2.2)$$

mit dem Molekulargewicht des Gelösten  $M$ , dem 2. und 3. Virialkoeffizienten des osmotischen Drucks  $A_2$  und  $A_3$  und der optischen Konstanten  $K$  gegeben durch

$$K = \frac{4\pi^2}{\lambda_0^4 N_A} n_1^2 \left( \frac{dn_2}{dc_2} \right)^2. \quad (2.3)$$

Für die Beschreibung des Streuverhaltens größerer Teilchen ( $d > \lambda/20$ ) oder von Lösungen mit räumlicher Ordnung muß Gleichung 2.2 modifiziert werden, da das Streulicht der verschiedenen Zentren Gangunterschiede aufweisen kann, die zur

intra- bzw. intermolekularen Interferenz führen. Die Abschwächung des Streulichts durch destruktive Interferenz ist null in der Richtung des einfallenden Strahls ( $\Theta = 0$ ), wächst jedoch mit zunehmendem Streuwinkel an. Diesem Effekt wird durch Einführung des Molekülformfaktors  $P(q)$  Rechnung getragen.  $P(q)$  gibt das Verhältnis der Streuintensitäten bei einem Streuwinkel  $\Theta$  und bei  $\Theta = 0^\circ$  an und ist wie folgt definiert:

$$P(\vec{q}) = \frac{1}{N^2} \sum_i^N \sum_j^N \langle \exp(i\vec{q}\vec{r}_{ij}) \rangle \quad (2.4)$$

Dabei gibt  $N$  die Anzahl der Streuzentren pro Molekül,  $\vec{r}_{ij}$  den Abstandsvektor der Streuzentren  $i$  und  $j$ ,  $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$  und  $\vec{q}$  den Streuvektor an. Dessen Betrag erhält man mit der Beziehung

$$q = |\vec{q}| = \frac{4\pi n_1}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right). \quad (2.5)$$

Für polydisperse Systeme ergibt sich folgende Streugleichung unter Berücksichtigung der intramolekularen Interferenz, wobei  $P_z(q)$  das  $z$ -Mittel des Formfaktors und  $M_w$  das Gewichtsmittel des Molekulargewichts darstellt.

$$\frac{Kc}{R_\Theta} = \frac{1}{M_w P_z(q)} + 2A_2c_2 + 3A_3c_2^2 \quad (2.6)$$

Für kleine Werte von  $q$  kann  $P_z(q)$  in eine Reihe entwickelt werden

$$P_z(q) = 1 - \frac{1}{3} \langle R_g^2 \rangle_z q^2 + \dots \quad (2.7)$$

und erlaubt damit die Bestimmung des  $z$ -Mittelwertes des Trägheitsradienquadrats  $\langle R_g^2 \rangle_z$ . Setzt man diesen Ausdruck für  $P_z(q)$  in Gleichung 2.6 ein, dann erhält man die Zimm-Gleichung [36] für polydisperse Systeme

$$\frac{Kc}{R_\Theta} = \frac{1}{M_w} \left( 1 + \frac{1}{3} \langle R_g^2 \rangle_z q^2 \right) + 2A_2c_2. \quad (2.8)$$



Aus der Zimm-Auftragung erhält man durch Extrapolation auf  $c \rightarrow 0$  das Gewichtsmittel des Molekulargewichts  $M_w$  und das z-Mittel des Trägheitsradienquadrats  $\langle R_g^2 \rangle_z$ . Extrapolation auf  $q \rightarrow 0$  liefert das Gewichtsmittel des Molekulargewichts  $M_w$  und den zweiten Virialkoeffizienten des osmotischen Drucks  $A_2$  [29, 37, 38].

### 2.1.2 Dynamische Lichtstreuung

Bei der dynamischen Lichtstreuung werden zeitliche Fluktuationen der Streuintensität korreliert; die Autokorrelationsfunktion liefert Informationen über dynamische Moleküleigenschaften. Die gelösten Moleküle bewegen sich im Streuvolumen regellos in alle Richtungen und mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten relativ zum Detektor. Diese Bewegungen führen wie beim Doppler Effekt zu einer Frequenzverschiebung des eingestrahlten Lichts und damit zu einer Verbreiterung der spektralen Intensitätsverteilung des Streulichts im Vergleich zum Primärlicht. Die Diffusionsprozesse von Makromolekülen in Lösung sind allerdings im allgemeinen so langsam, daß sie experimentell nur sehr schwer auflösbare Frequenzverbreiterungen bewirken. Nach dem Wiener-Khintchine-Theorem [39, 40] gibt es zu jedem Intensitätsspektrum im Frequenzraum eine fouriertransformierte Funktion im Zeitraum, welche die durch die Teilchenbewegung verursachte Fluktuation des Streulichts wiedergibt. Durch Korrelation der gemessenen Streuintensität zu verschiedenen Zeiten erhält man die Autokorrelationsfunktion der Streuintensität  $g_2(t)$ .

$$g_2(t) = \frac{\langle I(q, t) \rangle \langle I(q, t + \tau) \rangle}{\langle I(q) \rangle^2}, \quad (2.9)$$

wobei  $I(q, t)$  die Streuintensität zum Zeitpunkt  $t$ ,  $I(q, t + \tau)$  die Streuintensität zum Zeitpunkt  $t + \tau$  mit  $t = n\tau$  und dem Zeitabstand  $\tau$  der  $n$  Meßkanäle des Korrelators bezeichnet. Nach der Siegert-Beziehung [41] kann aus  $g_2(t)$  und der ebenfalls experimentell bestimmten Basislinie  $A$  die Autokorrelationsfunktion des Streufeldes  $g_1(t)$ , die als Quotient aus dynamischem  $S(q, t)$  und statischem Strukturfaktor  $S(q)$  definiert ist, bestimmt werden.

$$g_1(t) \equiv \frac{S(q, t)}{S(q)} = \sqrt{\frac{g_2(t) - A}{A}} \quad (2.10)$$

Für kleine, monodisperse Teilchen fällt  $g_1(t)$  gemäß

$$g_1(t) = B \exp(-q^2 D t) \quad (2.11)$$

monoexponentiell ab.  $B$  ist dabei das Signal-Rausch-Verhältnis und  $D$  der translatorische Diffusionskoeffizient. Bei polydispersen Proben entspricht die Autokorrelationsfunktion des Streufeldes dagegen einem  $z$ -Mittel von Exponentialfunktionen für die Teilchensorte  $i$ :

$$g_1(t) = B \frac{\sum_i m_i M_i \exp(-q^2 D_i t)}{\sum_i m_i M_i} \quad (2.12)$$

Aus der Anfangssteigung einer Auftragung von  $d(\ln g_1(t))/dt$  gegen  $q^2$  erhält man das  $z$ -Mittel des translatorischen Diffusionskoeffizienten  $D_z$ :

$$-\left[ \frac{d(\ln g_1(t))}{dt} \right]_{t \rightarrow 0} = q^2 \frac{\sum_i m_i M_i D_i}{\sum_i m_i M_i} \equiv q^2 D_z \quad (2.13)$$

Für große Teilchen muß zusätzlich noch der Molekülformfaktor  $P(q)$  berücksichtigt werden.

$$g_1(t) = B \frac{\sum_i m_i M_i P_i(q) \exp(-q^2 D_i t)}{\sum_i m_i M_i P_i(q)} \quad (2.14)$$

Mit der Stokes-Einstein-Gleichung ( $\eta$  ist die Viskosität des Lösungsmittels) ergibt sich aus den extrapolierten Werten für  $D_z$  ein kugeläquivalenter hydrodynamischer Radius, der ein inverses  $z$ -Mittel darstellt.

$$R_h \equiv \left\langle \frac{1}{R_h} \right\rangle_z^{-1} = \frac{kT}{6\pi\eta D_z} \quad (2.15)$$

Multiexponentielle Abfälle lassen sich häufig durch eine Kumulantenreihe annähern.

$$\ln g_1(t) = -\Gamma t + \frac{\mu_2}{2!} \Gamma^2 t^2 - \frac{\mu_3}{3!} \Gamma^3 t^3 + \dots + \frac{\mu_n (-1)^n}{n!} \Gamma^n t^n \quad (2.16)$$

$\Gamma_n$  bezeichnet dabei den Kumulanten n-ter Ordnung. Aus der Anfangssteigung  $\Gamma$  lässt sich der apparente translatorische Diffusionskoeffizient  $D_{\text{app}}(q)$  bestimmen:

$$D_{\text{app}}(q) = \frac{\Gamma}{q^2} \quad (2.17)$$

Der  $\mu_2$ -Wert aus dem Kumulantenfit ermöglicht eine qualitative Abschätzung der Polydispersität der hydrodynamischen Radien, sofern innere Segmentbewegungen vernachlässigt werden können. Diese Voraussetzung ist beispielsweise für kugelsymmetrische, harte Teilchen erfüllt. Für monodisperse Proben ergeben sich  $\mu_2$ -Werte  $\leq 0,05$ . Breiter verteilte Proben mit insgesamt geringer Polydispersität zeigen  $\mu_2$ -Werte  $< 0,1$ , während Werte  $> 0,1$  auf stark polydisperse Systeme hinweisen [29, 42].

### 2.1.3 Das $\rho$ -Verhältnis

Das  $\rho$ -Verhältnis ist definiert als Quotient der Quadratwurzel des z-Mittels des Trägheitsradienquadrats und des inversen z-Mittels des kugeläquivalenten hydrodynamischen Radius [30].

$$\rho = \frac{\left( \left\langle R_g^2 \right\rangle_z \right)^{1/2}}{\left( \left\langle R_h^{-1} \right\rangle_z \right)^{-1}} \quad (2.18)$$

Ein Vergleich des experimentell bestimmten  $\rho$ -Verhältnisses mit theoretisch berechneten Werten erlaubt Aussagen über die geometrische Form der untersuchten Teilchen. Tabelle 2.1 enthält Gegenüberstellungen von experimentell und theoretisch bestimmten  $\rho$ -Verhältnissen.

**Tab. 2.1:** Theoretische und experimentell bestimmte  $\rho$ -Verhältnisse für verschiedene Teilchenformen

| Teilchenform           | theoret. $\rho$ -Verhältnis  | exp. $\rho$ -Verhältnis |
|------------------------|------------------------------|-------------------------|
| harte Kugel            | 0,775                        | +                       |
| Hohlkugel              | 1                            | +                       |
| Ellipsoid              | 0,775 – 4                    | +                       |
| undurchspültes Knäuel  | 1,505                        | < 1,3                   |
| Stäbchen               | $(1/\sqrt{3})\ln(L/d-0,5)^*$ | +                       |
| gequollene $\mu$ -Gele | < 0,8                        | > 0,8                   |
| Sternpolymere          | $\geq 1,2$                   | 0,8 – 1,4               |

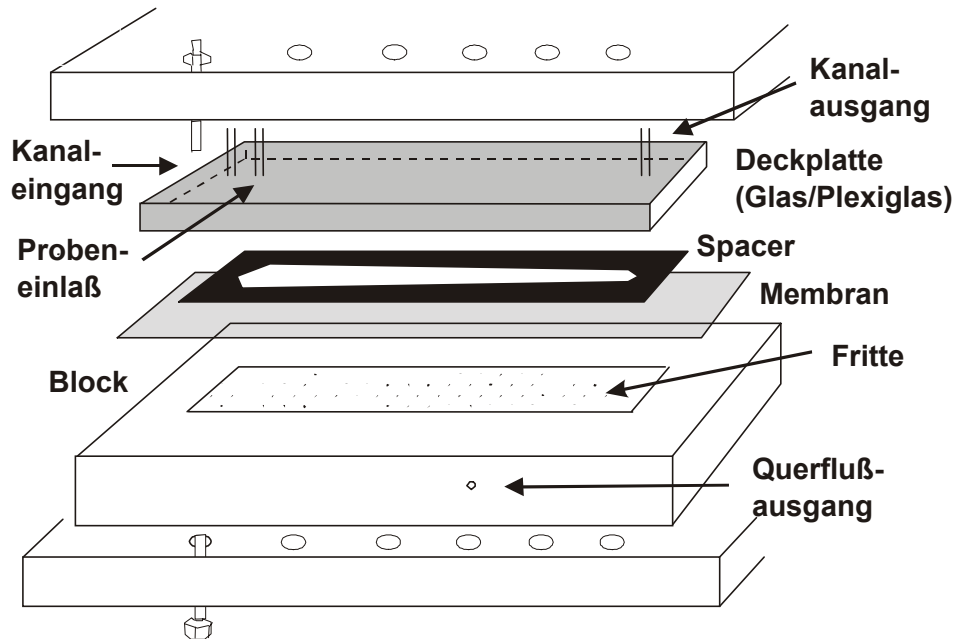
+ = gute Übereinstimmung von experimentell gefundenen und berechneten Werten

\* L: Länge des Stäbchens, d: Stäbchendurchmesser

## 2.2 Asymmetrische Fluß Feld-Fluß-Fraktionierung

Die Methode der Feld-Fluß-Fraktionierung zur Trennung und Analyse von Polymeren, Kolloiden und biologischen Materialien wurde erstmals 1966 von J. C. Giddings [43] beschrieben. Die Trennung erfolgt dabei alleine durch das hydrodynamische Verhalten der untersuchten Substanzen hervorgerufen durch die Wechselwirkung mit einem äußeren angelegten Feld. Es gibt im Gegensatz beispielsweise zur GPC keine stationäre Phase, so daß keine störenden Wechselwirkungen der Probe mit dieser auftreten können. Eine Vielzahl von unterschiedlichen Krafffeldern wird mittlerweile für FFF-Techniken eingesetzt, beschrieben sind unter anderem Sedimentations FFF, magnetische FFF, elektrische FFF, thermische FFF und Fluß FFF [44].

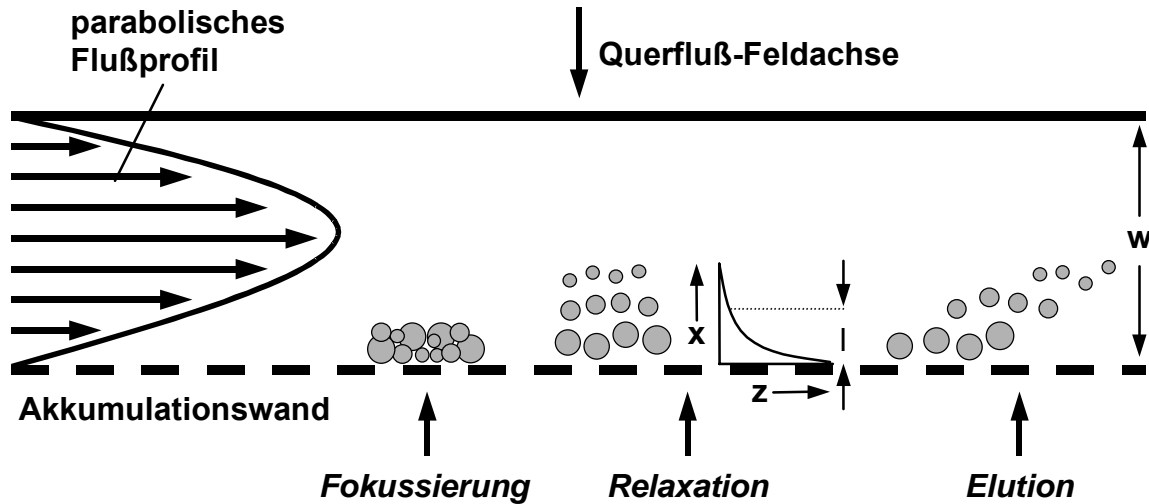
Zur Untersuchung des Kondensationsverhaltens, des Partikelwachstums und des Kern-Schale-Aufbaus von Polyorganosiloxan- $\mu$ -Gelen in wäßriger Dispersion wurde die Methode der asymmetrischen Fluß Feld-Fluß-Fraktionierung (AFFFF) eingesetzt. Die AFFFF ist eine Modifikation der Fluß FFF [45], die 1987 von Wahlund und Giddings eingeführt wurde [46]. Der Kanalaufbau eines solchen Systems ist in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt. Die Trennung der Probe erfolgt in einem trapezoidalen Kanal, der aus einem Spacer ausgeschnitten ist. Der Kanal befindet sich zwischen zwei hochpolierten, planparallelen Platten, einer transparenten Deckplatte aus Glas oder Plexiglas und einer Bodenplatte mit Edelstahlfritte und Membran. Durch den Kanal wird vom Kanaleingang zum -ausgang eine Trägerflüssigkeit gepumpt; im Kanal entsteht ein parabolisches Flußprofil, wobei die



**Abb. 2.1:** Kanalaufbau des verwendeten AFFFF-Systems

Strömungsgeschwindigkeit an den Kanalwänden gleich null ist und in der Kanalmitte maximal (siehe dazu auch Abbildung 2.2). Senkrecht zu dieser Flußrichtung wird ein externes Kraftfeld angelegt. Bei der Methode der AFFFF handelt es sich dabei im eigentlichen Sinne nicht um ein äußeres Feld, sondern es entsteht ein Querfluß (asymmetrischer Fluß) durch den Lösungsmittelverlust durch Membran, Fritte und Querflußausgang.

Bei einem AFFFF-Experiment handelt es sich um ein Injektions-Relaxations-Elutions-Verfahren. Die unterschiedlichen Phasen sollen mittels Abbildung 2.2 verdeutlicht werden. Zuerst wird die Probe durch den Probeneinlaß, der sich in Flußrichtung neben dem Kanaleingang befindet, injiziert (siehe Abbildung 2.1). Gleichzeitig wird das Elutionsmittel sowohl durch den Kanaleingang als auch den -ausgang in den Kanal hineingepumpt, wobei dies in dem Verhältnis geschieht, daß sich beide Ströme am Fokussierungspunkt direkt unter dem Probeneinlaß treffen. Dadurch wird die Probe an dieser Stelle festgehalten und an die Akkumulationswand gepreßt. Der dadurch erzeugte Konzentrationsgradient bewirkt einen Diffusionsprozeß in die entgegengesetzte Richtung (x-Richtung) bis sich eine Gleichgewichtsverteilung einstellt. Dieser Diffusionsprozeß wird als Relaxation bezeichnet; es entsteht ein exponentielles Konzentrationsprofil der Probe. In der dritten Phase wird die Probe durch Transport in z-Richtung im Kanal eluiert. Die Detektion erfolgt nach dem Kanalausgang mittels UV- und RI-Detektor. Durch das im



**Abb. 2.2:** Schematische Darstellung des Trennprinzips bei der AFFF

Kanal herrschende parabolische Flußprofil werden die kleinen Komponenten zuerst eluiert, da sie entsprechend ihres Diffusionskoeffizienten im Vergleich zu größeren Teilchen einen größeren Abstand zur Akkumulationswand haben und sich damit in Bereichen höherer Flußgeschwindigkeit befinden. Dieses klassische Verfahren der FFF wird als Normal-Modus oder „Brownian“-Modus bezeichnet und ist anwendbar zur Trennung von Teilchen bis 1 µm Durchmesser.

Proben, die größere Partikel enthalten, können mit der sterischen oder Hyperschicht-FFF getrennt werden, bei denen die Intensität des angelegten Feldes so groß ist, daß die Brownsche Molekularbewegung zu vernachlässigen ist. Die größten Teilchen werden demnach hier zuerst eluiert, da sie am weitesten in den Flüssigkeitsstrom hineinragen.

Für das Konzentrationsprofil in der Nähe der Akkumulationswand gilt für alle FFF-Techniken mit Ausnahme der AFFFF folgende Beziehung

$$c(x) = c_0 \exp\left(\frac{-x|U|}{D}\right), \quad (2.19)$$

wobei  $c(x)$  die Probenkonzentration im Abstand  $x$  von der Akkumulationswand,  $c_0$  die Probenkonzentration an der Wand,  $|U|$  den Absolutwert der Driftgeschwindigkeit hervorgerufen durch das angelegte Feld und  $D$  den Diffusionskoeffizienten

bezeichnet. Der mittlere Abstand der Probenkomponente von der Akkumulationswand wird durch die effektive Schichtdicke  $l$  beschrieben.

$$l = \frac{D}{|U|} \quad (2.20)$$

Um auch das Konzentrationsprofil in der AFFFF richtig zu beschreiben, müssen in Gleichung 2.19 zusätzliche Korrekturterme eingeführt werden ( $w$  ist die Kanalhöhe) [47].

$$c(x) = c_0 \exp\left(\frac{-x|U|}{D} \left[1 - \frac{x^2}{w^2} + \frac{x^3}{2w^3}\right]\right) \quad (2.21)$$

Diese sind jedoch in der Praxis in der Regel nicht relevant.

Mit der Stokes-Einstein-Beziehung für den Diffusionskoeffizienten (Gleichung 2.15 mit dem Reibungskoeffizienten  $f = 6\pi\eta R$ ) und dem Zusammenhang zwischen der Driftgeschwindigkeit  $|U|$  und der auf die Moleküle wirkenden Kraft  $F$

$$|U| = \frac{F}{f} \quad (2.22)$$

erhält man folgende Beziehung zwischen der effektiven Schichtdicke und der Kraft

$$l = \frac{kT}{F}. \quad (2.23)$$

Unter Berücksichtigung der Kanalhöhe kann man  $l$  in den dimensionslosen Retentionsparameter  $\lambda$  überführen

$$\lambda = \frac{l}{w} = \frac{kT}{Fw}. \quad (2.24)$$

Das Retentionsverhältnis  $R$  ist definiert als

$$R = \frac{t_0}{t_R} = \frac{V_0}{V_R} = \frac{\langle v_s \rangle}{\langle v(x) \rangle}, \quad (2.25)$$

wobei  $t_0$  die Totzeit,  $t_R$  die Retentionszeit,  $V_0$  das Totvolumen,  $V_R$  das Retentionsvolumen,  $\langle v_s \rangle$  die mittlere Geschwindigkeit der Probe und  $\langle v(x) \rangle$  die mittlere Geschwindigkeit des Elutionsmittels in der Höhe  $x$  des Kanals bezeichnet. Im Grenzfall für  $\lambda \rightarrow 0$  gilt

$$R_{\lambda \rightarrow 0} = 6\lambda. \quad (2.26)$$

Wie oben bereits gezeigt erhält man aus AFFFF-Messungen den Diffusionskoeffizienten der untersuchten Probe. Diesen kann man absolut messen, wenn man zuvor die Kanalhöhe bestimmt, indem man eine monodisperse Probe mit bekanntem Diffusionskoeffizienten bei hoher Retention eluiert. Berücksichtigt man die Näherung für  $R$  aus Gleichung 2.25, dann erhält man folgende Beziehung für die Retentionszeit  $t_R$  mit der Querflußrate  $\dot{V}_c$  und den berechenbaren Größen  $t_0$  und  $V_0$

$$t_R = \frac{t_0 \dot{V}_c w^2}{6DV_0}, \quad (2.27)$$

woraus man direkt den Diffusionskoeffizienten und damit den hydrodynamischen Radius bestimmen kann [44, 47].

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit mit der AFFFF ermittelten Diffusionskoeffizienten wurden nicht absolut bestimmt, da die Kanalhöhe wegen des ungleichmäßigen Zusammendrückens der Membran durch den asymmetrischen Spacer über die gesamte Länge des Kanals nicht konstant ist. Daher kann mit Gleichung 2.27 die Retentionszeit und damit der Diffusionskoeffizient nicht korrekt bestimmt werden. Stattdessen wurde eine Kalibrierung mit eng verteilten Polyorganosiloxan- $\mu$ -Geldispersionen mit unterschiedlicher Partikelgröße vorgenommen, deren Radien mit DLS bestimmt wurden. Die Elugramme wurden ausgewertet, indem die Retentionszeit am Peakmaximum durch eine Gaußanpassung ermittelt und dann mit der Kalibrierung in den entsprechenden Radius umgerechnet wurde.



### 2.3 Gelpermeationschromatographie

Die Technik der Gelpermeationschromatographie (GPC), auch Größenausschlußchromatographie (size exclusion chromatography (SEC)), wurde Mitte der 60er Jahre entwickelt und ist die zur Zeit am häufigsten eingesetzte Methode zur Bestimmung der unterschiedlichen Molekulargewichtsmittelwerte und der Molekulargewichtsverteilung von Polymeren. Die GPC ist eine spezielle Form der High Performance Liquid Chromatographie (HPLC); im Unterschied zu dieser beruht die Trennung allerdings nicht auf Adsorptionseffekten zwischen mobiler und stationärer Phase sondern auf Größenausschluß durch Diffusion von Polymermolekülen in Kapillarrohräume eines porösen Gels. Die physikalische Trenngröße ist dabei das hydrodynamische Volumen der Polymermoleküle.

Bei der GPC werden zuerst die Polymermoleküle mit den höchsten Molekulargewichten eluiert, da die Poren des Gels für diese Moleküle zu klein sind; sie fließen ohne zu Verweilen aus der Säule aus. Das Elutionsvolumen, bei dem diese Moleküle den Detektor passieren, wird als Ausschlußvolumen bezeichnet. Wenn die Molekülgröße unter die Porengröße sinkt, können die Polymermoleküle in die Hohlräume hineindiffundieren. Dadurch wird die Verweildauer auf der Säule und damit das Elutionsvolumen vergrößert und zwar um so mehr, je tiefer sie in die Poren eindringen, d. h. je kleiner sie sind, und je häufiger sie darin verweilen. Moleküle, die im Vergleich zur Porenweite sehr klein sind, können unabhängig von ihrer Größe quasi unbehindert in die Kapillarrohräume eindringen, so daß hier keine erkennbare Trennung mehr erfolgt. Werden mehrere Säulen mit unterschiedlichen Porengrößen hintereinandergeschaltet, kann der Trennbereich erheblich erweitert werden.

Für die Detektion werden vorwiegend UV- und Brechungsindex-Detektoren eingesetzt. Bei beiden Detektionsmethoden wird die Konzentration an Polymer im Elutionsvolumen zur Zeit  $t$  bestimmt. Als Chromatogramm erhält man damit die Änderung einer von der Konzentration abhängigen Größe mit der Elutionszeit. Zusätzlich können mit dem UV-Detektor auch chromophore Molekülgruppen detektiert werden, wodurch man bei chromophoren Endgruppen ein Signal erhält, welches proportional der Zahl an Polymermolekülen ist [48 - 50].

Da es sich bei der GPC um eine Relativmethode handelt, muß die Anlage mit Polymerstandards enger Molekulargewichtsverteilung kalibriert werden, die durch Absolutmethoden charakterisiert wurden. Problematisch ist hierbei die Tatsache, daß nur von wenigen Polymeren eng verteilte Standards über einen gewissen

Molekulargewichtsbereich zur Verfügung stehen. Diese Schwierigkeit kann durch Erstellen einer universellen Kalibrierung umgangen werden. Es gilt folgende Beziehung zwischen dem hydrodynamischen Volumen  $V_h$  eines Polymermoleküls und dem Produkt aus intrinsischer Viskosität  $[\eta]$  im Laufmittel bei der Meßtemperatur und Molekulargewicht  $M$

$$V_h \propto [\eta] \cdot M \quad (2.28)$$

Wird zusätzlich noch die Mark-Houwink-Gleichung mit den empirischen Konstanten  $K$  und  $a$  berücksichtigt

$$[\eta] = K \cdot M^a, \quad (2.29)$$

dann erhält man eine universelle Kalibrierungskurve durch eine Auftragung von  $\log([\eta]M)$  als Funktion des Elutionsvolumens  $V_e$  [51].

Wie C. Roos [22] zeigen konnte, können auch eng verteilte unfunktionalisierte Polyorganosiloxan- $\mu$ -Gele als Polymerstandards für die Erstellung von Eichbeziehungen für die GPC in THF als Laufmittel verwendet werden und damit direkt aus den Elutionsvolumina die Molekulargewichte und hydrodynamischen Radien der Proben ermittelt werden.

## 2.4 UV/VIS-Spektroskopie

Tritt elektromagnetische Strahlung der Intensität  $I_0(\lambda)$  in ein Medium ein, dann wird diese teilweise gestreut, reflektiert und bei geeigneten Wellenlängen absorbiert. Für die Intensität der Strahlung  $I(\lambda)$  nach Durchtritt durch eine Schicht der Dicke  $d$  gilt folgende Beziehung:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) e^{-\gamma(\lambda)d} \quad (2.30)$$

$\gamma(\lambda)$  ist der Extinktionskoeffizient bzw. bei Vernachlässigung von Streuung und Reflexion der Absorptionskoeffizient. Dieser ist mit dem Imaginärteil des komplexen Brechungsindex  $k(\lambda)$  gemäß

$$\gamma(\lambda) = \frac{4\pi}{\lambda} k(\lambda) \quad (2.31)$$

verknüpft. Eine Umformung von Gleichung 2.29 liefert das Lambert-Bouguersche-Gesetz, wobei  $\alpha(\lambda)$  den linearen Extinktionskoeffizienten und  $E(\lambda)$  die Extinktion bezeichnet.

$$\lg \frac{I_0}{I} = \alpha(\lambda) d = E(\lambda) \quad (2.32)$$

Der lineare Extinktionskoeffizient ist nach Beer proportional der Konzentration des Absorbers

$$\alpha(\lambda) = \varepsilon(\lambda) c = \ln 10 \gamma(\lambda) \quad (2.33)$$

mit dem molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon(\lambda)$ . Durch Kombination der Gleichungen 2.23 und 2.25 erhält man das Lambert-Beersche-Gesetz, welches den Zusammenhang zwischen der Extinktion und der Konzentration des Absorbers liefert [52, 53].

$$\lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon(\lambda) c d = E(\lambda) \quad (2.34)$$

## 2.5 Transmissionselektronenmikroskopie

Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie TEM können Strukturen bis in Größenbereiche von 0,1 – 0,2 nm abgebildet werden. Im Vergleich zum konventionellen Lichtmikroskop erhält man mit dem Elektronenmikroskop durch die Verwendung von Elektronenstrahlen eine 100 – 1000fach bessere Auflösung, da das Auflösungsvermögen mit abnehmender Wellenlänge zunimmt.

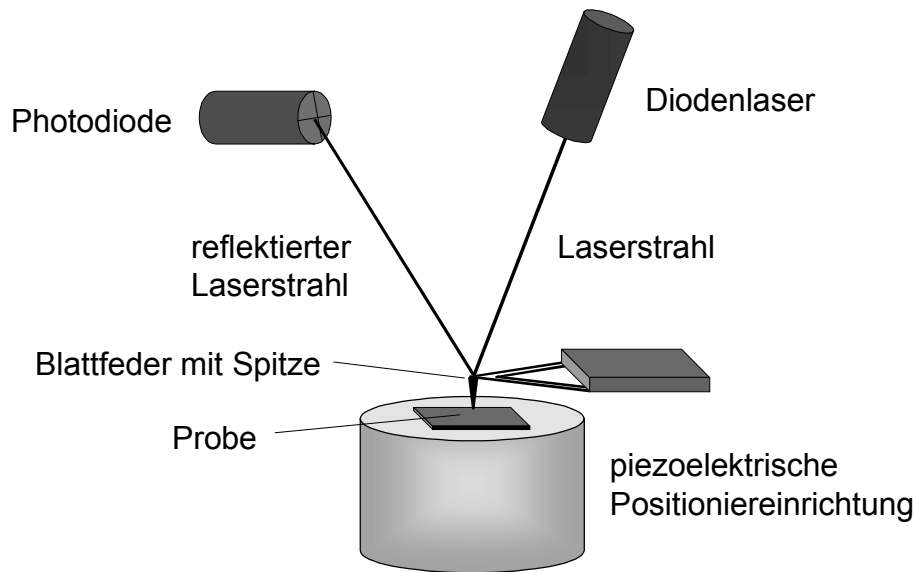
Der Bildkontrast in der TEM entsteht sowohl durch elastische Streuung des Elektronenstrahls an den Atomkernen als auch durch inelastische Streuung an den Elektronenhüllen. Die gestreuten Elektronen überstreichen einen großen Winkelbereich. Daher werden solche mit sehr großen Streuwinkeln von der Objektaperturblende abgefangen, die verbleibenden werden durch eine magnetische Linse fokussiert und erzeugen ein Bild der Probe auf einem Fluoreszenzschirm [54].

## 2.6 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie RKM (Atomic Force Microscopy AFM) ist eine in den 80er Jahren von Binnig, Gerber und Quate [55] entwickelte mikroskopische Meßmethode zur Untersuchung von Oberflächentopologien und Oberflächenstrukturen im Nano- und Mikrometerbereich. Neben der hohen räumlichen Auflösung besteht der besondere Vorteil der AFM in der Tatsache, daß im Gegensatz zur Rastertunnelmikroskopie STM auch nichtleitende Substanzen untersucht werden können [56].

Abbildung 2.3 zeigt den schematischen Aufbau eines AFM. Prinzipiell unterscheidet man zwischen Kontakt- und Nicht-Kontakt-Meßmodi. Die zu untersuchende Probe befindet sich auf einer piezoelektrischen Positioniereinheit, die durch Anlegen von elektrischer Spannung die Bewegung der Probe in alle drei Raumrichtungen ausführt. Darüber befindet sich eine „atomare“ Spitze (aus Si oder  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), die so nahe an die Probenoberfläche herangeführt wird, daß die van-der-Waals-Anziehungskräfte  $10^{-7} - 10^{-9}$  N betragen. Um laterale atomare Auflösung zu erreichen, nähert man noch weiter an, bis abstoßende Kräfte wirksam werden. Die Spitze ist an einer geneigten winzigen Blattfeder aus  $\text{Si}_3\text{N}_4$  befestigt. Die direkte Meßgröße ist die Auslenkung der Feder, die auf unterschiedliche Weise bestimmt werden kann. Häufig wird eine optische Methode verwendet, bei der ein fokussierter Laserstrahl auf der vergoldeten Rückseite der Feder reflektiert wird und mit einer segmentierten Photodiode detektiert wird [57]. Die Oberflächenstruktur wird ermittelt, indem die Probe mit Hilfe der Positioniereinheit linienweise in der xy-Ebene abgerastert wird [56].

Im Gegensatz zum zuvor beschriebenen Kontakt-Modus besteht bei Messungen im „tapping“-Modus kein ständiger Kontakt zwischen Spitze und Probe. Die Spitze schwingt vielmehr in der Nähe der Resonanzfrequenz der Feder über der Probe. Registriert werden Störungen der Schwingungsfrequenz, die zu einer Amplitudenveränderung und Phasenverschiebung des von der Photodiode detektierten sinusförmigen Signals führen. Aus der Amplitudenveränderung erhält man Informationen über die Topologie der Probe, während die Phasenverschiebung Aussagen über die elastischen Eigenschaften der Probe erlaubt, da diese umso stärker ist, je weicher das untersuchte Material und je stärker eine adhäsive Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe ist.



**Abb. 2.3:** Schematischer Aufbau eines AFM

## 2.7 Dichte

Die Bestimmung der Dichte von Flüssigkeiten mit dem in der Arbeit verwendeten Gerät beruht auf der Messung der Schwingungsdauer eines mit der Meßflüssigkeit gefüllten Biegeschwingers. Bei dem Biegeschwinger handelt es sich um ein U-Rohr, welches auf elektronischem Wege zu einer ungedämpften Schwingung angeregt wird. Die Eigenfrequenz des Biegeschwingers wird dabei von der Masse und damit auch von der Dichte der Flüssigkeit beeinflusst, wobei nur der durch die Lage der Schwingknoten genau definierte Volumenanteil der Flüssigkeit relevant ist, der an der Schwingbewegung teilnimmt. Der Zusammenhang zwischen Eigenfrequenz des Biegeschwingers und Flüssigkeitsmasse kann damit ohne Fehler auch auf die Dichte übertragen werden. Zur Berechnung der Dichte  $\rho$  aus der Schwingungsdauer  $T$  kann man ein vergleichbares schwingendes System betrachten, welches aus einem an einer Feder mit der Federkonstanten  $c$  aufgehängten Hohlkörper der Masse  $M$  und des Volumens  $V$  besteht, welcher mit einer Flüssigkeit der Dichte  $\rho$  gefüllt ist:

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{M + \rho V}{c}} \quad (2.35)$$

Quadriert man diesen Ausdruck und verwendet die Konstanten  $A = \frac{4\pi^2 V}{c}$  und

$B = \frac{4\pi^2 M}{c}$  so erhält man

$$T^2 = (A \cdot \rho) + B. \quad (2.36)$$

Für die Differenz zweier Dichten gilt

$$\rho_1 - \rho_2 = k(T_1^2 - T_2^2); k = \frac{1}{A} \quad (2.37)$$

Somit kann also die Apparatekonstante  $k$  aus zwei Kalibriermessungen mit Wasser ( $\rho = 0,998202 \text{ g/cm}^3$  bei  $20^\circ\text{C}$ ) und Luft ( $\rho = 0,001205 \text{ g/cm}^3$  bei  $20^\circ\text{C}$  und 760 Torr) direkt ermittelt und für die zu untersuchenden Flüssigkeiten verwendet werden [58].

Die Dichte eines Feststoffes erhält man durch Bestimmung der Dichten von unterschiedlich konzentrierten Lösungen des Stoffes in einem Lösungsmittel. Trägt man die gemessene Dichte gegen das Produkt aus Dichte und Massenbruch des Gelösten  $w_2$  auf, dann erhält man durch lineare Regression die Dichte des Lösungsmittels  $\rho_1$  als Achsenabschnitt und die Dichte des Gelösten  $\rho_2$  aus der Steigung [59].

$$\rho = \rho_1 + \left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_2}\right) \rho w_2 \quad (2.38)$$

# 3 Theoretische Grundlagen

## 3.1 Polyorganosiloxan- $\mu$ -Gele

Als  $\mu$ -Gele bezeichnet man monodisperse, strikt kugelförmige, intramolekular vernetzte Makromoleküle in einem Größenbereich von 5 – 100 nm [12]. Ein klassisches Beispiel für die Darstellung von Polystyrol- $\mu$ -Gelen ist die radikalische Polymerisation in  $\mu$ -Emulsion, wobei die Größe der entstehenden Partikel theoretisch nur durch das Verhältnis von eingesetzter Tensid- zu Monomermenge, dem Flottenverhältnis S, bestimmt wird [10, 60].

$$S = \frac{m_T}{m_M} \quad (3.1)$$

Bei der qualitativen Beschreibung der Abhängigkeit der Größe der vernetzten Teilchen vom Flottenverhältnis geht man von einer geschlossenen Tensidschicht auf den Partikeln aus [10, 11, 61], wobei Wu [62] durch Lichtstreuungsmessungen zeigen konnte, daß ungefähr die Hälfte des hydrophoben Schwanzes des Tensids in den Polymerkern hineinragt.

Ein System zur Darstellung definierter, sphärischer Polyorganosiloxan- $\mu$ -Gele wurde 1993 von Baumann entwickelt [15, 16]. Hierbei werden als Vernetzer und Kettenbildner tri- und bifunktionelle Alkoxysilane eingesetzt, die in einer basisch oder sauer katalysierten Polykondensationsreaktion zu den Polyorganosiloxan- $\mu$ -Netzwerken reagieren. Eine Modifizierung des Systems 1995 [17, 18] erlaubte schließlich ein Absättigen noch reaktiver Oberflächenfunktionalitäten, so daß die interpartikuläre Kondensation und damit die Ausbildung eines makroskopischen Netzwerkes verhindert werden konnte. Damit sind die  $\mu$ -Gelteilchen in unpolaren organischen Lösungsmitteln molekular dispergierbar.

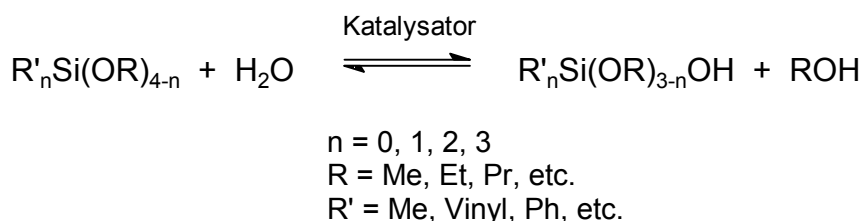
Die Polyorganosiloxan- $\mu$ -Gele können im Gegensatz zu den  $\mu$ -Gelpolymerisaten sehr einfach bei Raumtemperatur funktionalisiert werden, indem Alkoxysilane als zusätzliche Bausteine verwendet werden, die funktionelle Gruppen tragen. Damit kann man die gewünschten Gruppen direkt bei der Herstellung der  $\mu$ -Gele einbauen

und erspart sich polymeranaloge Umsetzungen. Weiterhin können auch elastomere Netzwerke durch Verwendung von Gemischen aus bi- und trifunktionellen Silanen und Partikel mit unterschiedlicher Topologie wie z. B. Kern-Schale-Strukturen oder Hohlkugeln dargestellt werden.

### 3.1.1 Hydrolyse und Kondensation von Alkoxysilanen

Die Polykondensation der Alkoxysilane in  $\mu$ -Emulsion verläuft nach dem Sol-Gel-Prozeß. Dieser läßt sich in zwei Schritte untergliedern: Zuerst erfolgt die Hydrolyse bzw. Teilhydrolyse der Monomere, woran sich die Kondensation anschließt [63, 64].

Die Hydrolyse von Alkoxysilanen läßt sich allgemein mit folgender Reaktionsgleichung beschreiben.



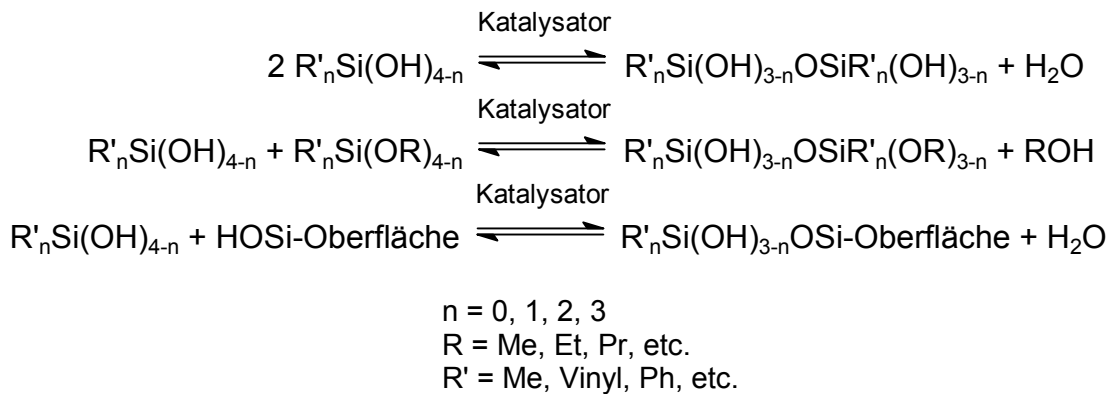
Die pH-Abhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit zeigt einen V-förmigen Verlauf mit dem Minimum bei pH 6 - 7 [65], somit können sowohl Säuren als auch Basen als Katalysatoren verwendet werden. Der Mechanismus der säurekatalysierten Reaktion ist eine elektrophile Substitution eines Restes R am Sauerstoff durch ein Proton. Im Basischen dagegen erfolgt eine nukleophile Substitution ( $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus) einer Alkoxygruppe durch eine Hydroxygruppe am Silicium. Bedingt durch den größeren -I-Effekt einer Hydroxy- im Vergleich zu einer Alkoxygruppe nimmt im Verlauf der Hydrolyse die positive Partialladung am Silicium zu, deshalb verläuft im Basischen der erste Hydrolyseschritt am schnellsten, während im Säuren der vierte Schritt die größte Geschwindigkeitskonstante besitzt [65, 66].

Weitere Einflüsse auf die Hydrolysegeschwindigkeit üben sterische und elektronische Effekte der Substituenten R' aus, wobei unabhängig vom pH-Wert elektronenziehende Gruppen die Reaktion beschleunigen [67]. Weiterhin beeinflusst auch die Abgangsgruppe die Geschwindigkeitskonstante, wobei diese in der Reihe  $\text{PrO}^- < \text{EtO}^- < \text{MeO}^-$  unabhängig vom Mechanismus zunimmt.

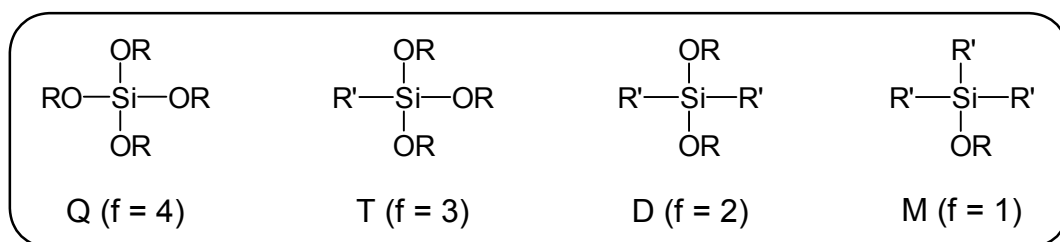
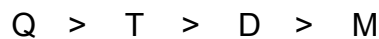
An die Hydrolyse der Monomere schließt sich die Kondensation der gebildeten Silanole und der Alkoxysilane zu Siloxanverbindungen an. Die Reaktion verläuft



immer unabhängig vom verwendeten Katalysator nach einem  $S_N2$ -Mechanismus am Silicium. Die Lage des Gleichgewichtes und die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung sind wie bei der Hydrolyse vom pH-Wert abhängig. Das Minimum der Kondensationsgeschwindigkeit liegt bei einem pH-Wert von 4 [68].

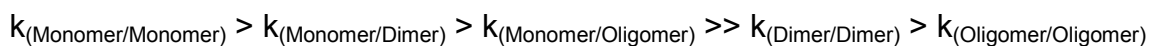


Vergleicht man die Kondensationsgeschwindigkeiten von Monomeren unterschiedlicher Funktionalität  $f$  (siehe dazu Abbildung 3.1), so ergibt sich aufgrund des durch die Alkylgruppen verursachten +I-Effekts und des -I-Effekts der Alkoxy- bzw. Hydroxygruppen folgende Reihenfolge, da mit zunehmender Anzahl an Alkylgruppen im Molekül die Elektronendichte am Silicium erhöht wird und damit der nukleophile Angriff erschwert wird [69]:



**Abb. 3.1:** Tetra-, tri-, bi- und monofunktionelle Silanmonomere

Weiterhin hat auch der Kondensationsgrad eines Alkoxysilans oder Silanols erheblichen Einfluß auf die Kondensationsgeschwindigkeit, da zum einen sterische Effekte wirksam werden und zum anderen die Diffusionskontrolle der Reaktion vor allem die Reaktion von Monomeren fördert. Es ergibt sich folgende Reihe:



Die zu Beginn der Kondensation entstehenden Dimere unterscheiden sich bei basischer und saurer Katalyse, da im Basischen fast ausschließlich Hexaalkoxysiloxane  $(RO)_3SiOSi(OR)_3$  gebildet werden, während im Sauren Hexahydroxysiloxane  $(HO)_3SiOSi(OH)_3$  entstehen. Dies lässt sich mit den unterschiedlichen geschwindigkeitsbestimmenden Schritten für beide Katalysearten erklären, da die Kondensation im Basischen schneller verläuft als die Hydrolyse, während sie im Sauren den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt [70, 71]. Im folgenden bezeichnet  $k_h$  die Geschwindigkeitskonstante der Hydrolyse und  $k_k$  die der Kondensation.

$$\begin{array}{ll} \text{basisch} & k_h < k_k \\ \text{sauer} & k_h > k_k \end{array}$$

Nach dem statistischen Ansatz von Flory und Stockmayer zur Bestimmung des Umsatzes von Vernetzungsreaktionen am Gelpunkt gilt für den kritischen Verzweigungskoeffizienten  $\alpha_c$  folgende Abhängigkeit von der Funktionalität  $f$  der Monomere [72 - 74].

$$\alpha_c = \frac{1}{f-1} \quad (3.2)$$

Bei der Synthese der Polyorganosiloxan- $\mu$ -Gele entstehen neben Dimeren, Trimeren etc. zu Beginn der Reaktion auch zyklische Kondensationsprodukte, die nicht mehr zur Vernetzung beitragen [75, 76]. Die Zyklisierung der Reaktanden wird vom Flory-Stockmayer-Ansatz nicht berücksichtigt. Da jedoch ein gewisser Teil der Monomere durch die Ausbildung zyklischer Reaktionsprodukte nicht mehr für die Netzwerkbildung zur Verfügung steht, ist der tatsächliche kritische Verzweigungskoeffizient und damit der kritische Umsatz  $p_{c/exp}$  am Gelpunkt höher als der theoretische  $p_c$  [64].

$$p_{c/exp} > p_c \quad (3.3)$$

Wie bereits erwähnt ist bei der Reaktion im Sauren die Kondensation der geschwindigkeitsbestimmende Schritt; die Silanmonomere sind zu Beginn der Reaktion vollständig hydrolysiert und wachsen gleichmäßig [70]. Es entstehen homogene Gele, wobei die Gelierung wegen des hohen Anteils an nicht voll

einkondensierten Monomeren erst bei hohen Umsätzen auftritt [76]. Im Basischen ( $k_h < k_k$ ) dagegen entstehen polyalkoxyfunktionelle, subkritisch verzweigte Strukturen, die bei geringerem Umsatz gelieren. Man erhält heterogene Gele bezüglich der Vernetzungsdichte [77]. In Tabelle 3.1 sind die Eigenschaften von basisch und sauer hergestellten Polyorganosiloxangelen nochmals gegenübergestellt.

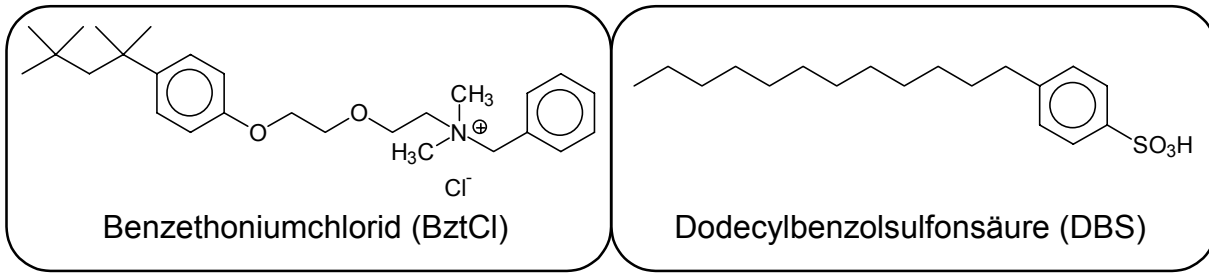
**Tab. 3.1:** Eigenschaften von sauer und basisch katalysierten Siloxangelen

| Katalyse | Eigenschaften des Gels   |
|----------|--|
| sauer    | <ul style="list-style-type: none"> <li>• optisch transparent <math>\Rightarrow</math> homogenes, elastisches Gel</li> <li>• hoher Anteil an nicht voll einkondensiertem Monomer</li> </ul>   |
| basisch  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• hochvernetzte, kolloidale Teilchen wechseln mit kaum vernetzten Regionen ab <math>\Rightarrow</math> heterogenes, sprödes Gel</li> <li>• hoher Anteil an nicht voll einkondensiertem Monomer</li> </ul> |

### 3.1.2 Polykondensation in $\mu$ -Emulsion

Der 1959 von Schulman [78] eingeführte Begriff der  $\mu$ -Emulsion bezeichnet transparente, thermodynamisch stabile Dispersionen aus Öl, Wasser und Tensid. Diese bilden sich spontan beim Mischen der Komponenten und entmischen auch nach längerem Stehen nicht.

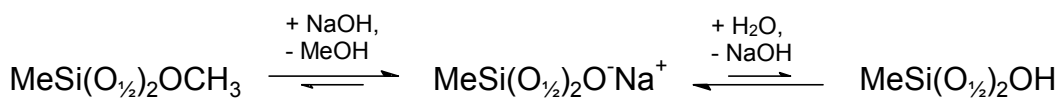
Für die Polykondensation in  $\mu$ -Emulsion existieren seit 1969 [79] technische Synthesevorschriften. 1993 gelang es Baumann, ein System zur Darstellung definierter, sphärischer Polyorganosiloxan- $\mu$ -Gele zu entwickeln [15, 16] und quantitative Untersuchungen zur Abhängigkeit der Teilchengröße vom Tensid-, Monomer- und Katalysatorgehalt sowie von der Reaktionstemperatur und vom Umsatz durchzuführen. Als Monomere wurden hierbei als Vernetzer Trimethoxymethylsilan (T) und als Kettenbildner Diethoxydimethylsilan (D) verwendet. Prinzipiell kann die Katalyse bei diesem System sowohl basisch als auch sauer erfolgen. Im Basischen wird ein Tensid-Katalysator-System bestehend aus Benzoldimethyl-[2-[2-(p-1,1,3,3-tetramethylbutylphenoxy)ethoxy]ethyl]ammoniumchlorid (Benzethoniumchlorid, BztCl) und NaOH verwendet (Abbildung 3.2). Für die saure Katalyse wird Dodecylbenzolsulfonsäure (DBS) eingesetzt (Abbildung 3.2), die gleichzeitig als Emulgator und Katalysator wirkt. Die Untersuchungen zur Größenabhängigkeit der  $\mu$ -Gelteilchen von oben genannten Faktoren wurden ausschließlich für das basische System durchgeführt.



**Abb. 3.2:** Für die Polykondensation von Alkoxysilanen in  $\mu$ -Emulsion verwendete Tenside

Wie bei der Polymerisation in  $\mu$ -Emulsion hängt auch bei der Polykondensation der Alkoxysilane die Größe der entstehenden Teilchen vom Flottenverhältnis  $S$  (Gleichung 3.1) ab. Allerdings läßt sich dieser Zusammenhang nicht ausnahmslos durch eine Stabilisierung der  $\mu$ -Gelpartikel durch die Tensidschicht auf der Kugeloberfläche erklären, wie dies für  $\mu$ -Gelpolymerisate gilt [10, 11, 61, 62], sondern es müssen zusätzliche Effekte betrachtet werden. Zum einen erfolgt eine Selbststabilisierung der Partikel durch hydrophile Oberflächenfunktionalitäten (Hydroxy-, Alkoxy- und Silanolatgruppen) sowie polare Siloxanbindungen, zum anderen stabilisiert das Tensid wahrscheinlich unpolare Gruppen auf der Partikeloberfläche (vorwiegend Alkylreste R'), die destabilisierend auf das Teilchen wirken. Insgesamt nimmt jedoch auch hier innerhalb des Stabilitätsbereichs der Dispersion bei steigendem Flottenverhältnis die Teilchengröße und das Molekulargewicht ab.

Die Untersuchung des Einflusses der Katalysatormenge auf die Polykondensation der Alkoxysilane unterstützt die Selbststabilisierungstheorie der Teilchen, da mit steigender Katalysatorkonzentration die Anzahl an Silanolatgruppen auf der Partikeloberfläche zunimmt, was zu besserer Wasserlöslichkeit führt. Während der Reaktion sinkt der pH-Wert bis zum Pufferbereich des Silanol/Silanolat-Systems kontinuierlich ab, da sowohl das Methoxy/Silanolat- wie auch das Silanol/Silanolat-Gleichgewicht auf Seiten des Silanolats liegen, d. h. es wird NaOH zur Silanolatbildung verbraucht.



Auch durch eine Variation der Reaktionstemperatur werden die Partikelparameter beeinflusst, so gibt es einen Temperaturbereich von 20 - 60°C, in

dem die Polykondensation kaum temperaturabhängig ist, während oberhalb von 80°C die Stabilitätsgrenze des Systems erreicht ist und unterhalb von 20°C Radius und Molekulargewicht mit abnehmender Temperatur kontinuierlich ansteigen.

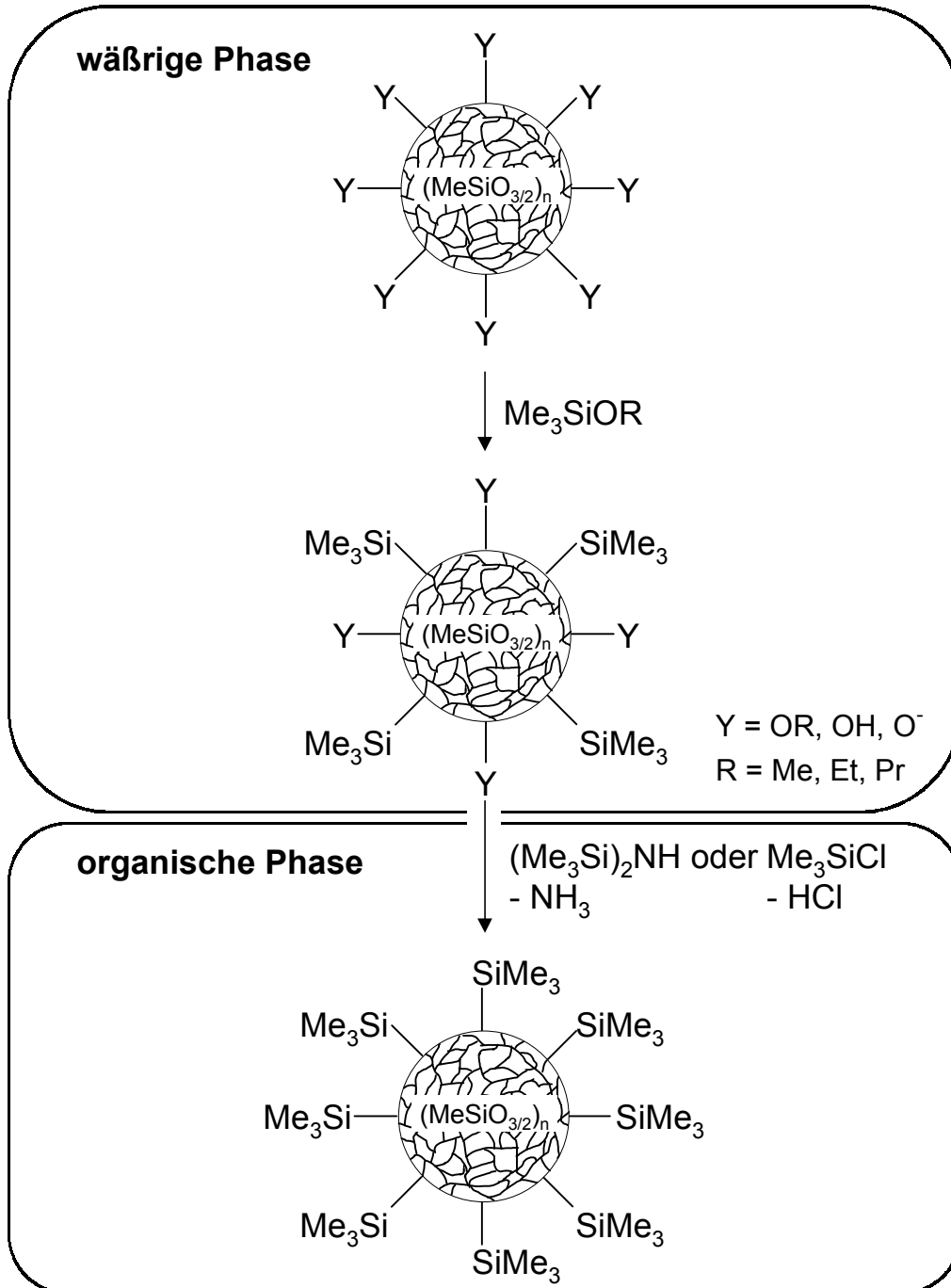
Die Anfangsphase der Polykondensation der Alkoxyalkylsilane in  $\mu$ -Emulsion verläuft offenbar vergleichbar der klassischen Polykondensation in Lösung. Nach der Hydrolyse der Monomere bilden sich hydrophile Dimere, die dann weiterreagieren zu hydrophoben Oligomeren bzw. trimeren oder tetrameren Zyklen. Mit zunehmendem Polymerisationsgrad werden die Teilchen hydrophober, ihre Wasserlöslichkeit nimmt ab und es wird Tensid zur Partikelstabilisierung benötigt. Dynamische Lichtstreuungsmessungen zur Abhängigkeit der Teilchengröße vom Umsatz ergaben eine lineare Beziehung zwischen dem hydrodynamischen Radius der Teilchen und der dritten Wurzel des zudosierten Monomervolumens. Die lineare Beziehung läßt vermuten, daß nach einer gewissen Induktionsphase die Nukleation abgeschlossen ist, und die Teilchen danach einheitlich wachsen. Damit bleibt die Zahl der wachsenden Teilchen während der gesamten Monomerzugabe konstant.

### 3.1.3 Redispergierbare $\mu$ -Gele

Die Polyorganosiloxan- $\mu$ -Gele tragen noch kondensationsfähige Alkoxy-, Hydroxy- und Silanolatgruppen auf der Partikeloberfläche. In der wäßrigen Dispersion verhindert die Tensidschicht eine interpartikuläre Kondensation und damit das makroskopische Vernetzen der Teilchen. Beim Aufarbeiten der  $\mu$ -Netzwerke beispielsweise durch Aussalzen des Polymers bzw. Ausfällen in Alkoholen oder durch Eintrocknen der Dispersion würden diese jedoch unlöslich.

Die unerwünschte interpartikuläre Kondensation kann durch das sogenannte Endstoppern der Partikel verhindert werden. Dabei werden die noch nicht abreagierten Gruppen zuerst im Wäßrigen und später in einem zweiten Schritt im Organischen zu unreaktiven Trimethylsilylgruppen umgesetzt. Das Prinzip des Endstopperns ist in Abbildung 3.3 gezeigt. Der Endstopperschritt im Wäßrigen wird mit einem monofunktionellen Silan wie z. B. Ethoxytrimethylsilan (M) durchgeführt. Das Silan bzw. sein Hydrolyseprodukt müssen dabei wasserlöslich sein. Ein Absättigen aller kondensationsfähigen Gruppen im Wäßrigen ist nicht vollständig möglich, daher muß nach dem Ausfällen des  $\mu$ -Gels aus der Dispersion mit Methanol noch ein zweiter Endstopperschritt im Organischen angeschlossen werden. Hierfür wird ebenfalls ein organisch lösliches monofunktionelles Silan wie z. B.

Hexamethyldisilazan (HMN) oder Chlortrialkylsilan verwendet. Die zweifach endgestoppten Polyorganosiloxan- $\mu$ -Gelpartikel sind in unpolaren organischen Lösungsmitteln molekular dispergierbar.



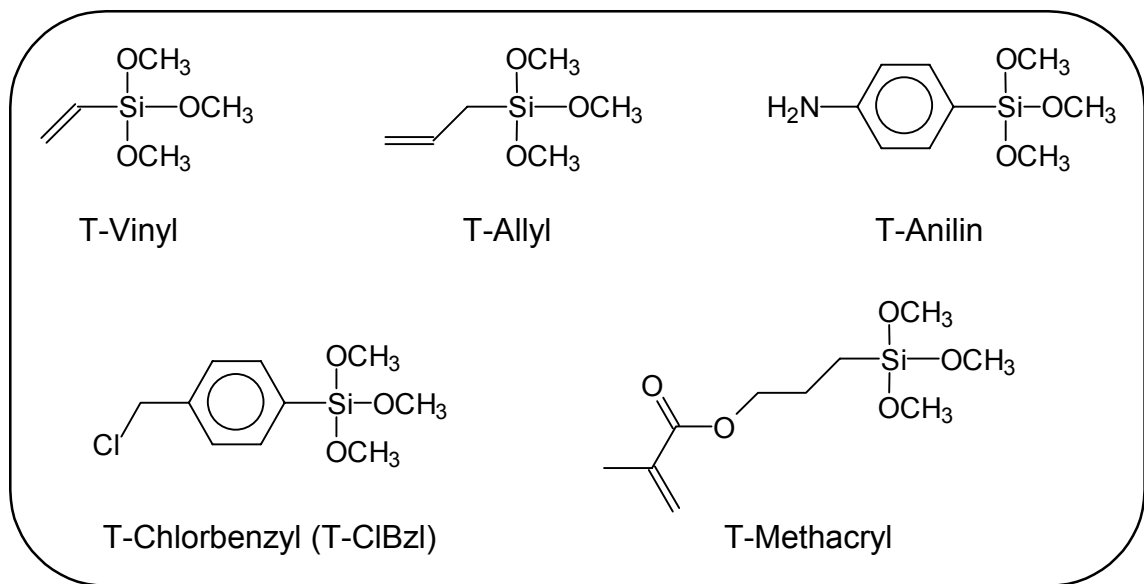
**Abb. 3.3:** Syntheschema zur Darstellung redispergierbarer Polyorganosiloxan- $\mu$ -Gele

### 3.1.4 Funktionalisierte $\mu$ -Gele

Die endgestoppten, redispergierbaren Polyorganosiloxan- $\mu$ -Gelteilchen besitzen wegen ihrer kugelförmigen Gestalt eine vergleichsweise große Oberfläche und sind

daher ideale Träger für Oberflächenfunktionalitäten. Neben der Einführung von funktionellen Gruppen auf die Kugeloberfläche können mit dem angesprochenen Synthesepinzip auch Kern-Schale-Strukturen mit den entsprechenden Gruppen im Inneren der Partikel aufgebaut werden, da die angesprochene lineare Beziehung zwischen dem hydrodynamischen Radius und dem zudosierten Monomervolumen einen gezielten Schalenbau erlaubt.

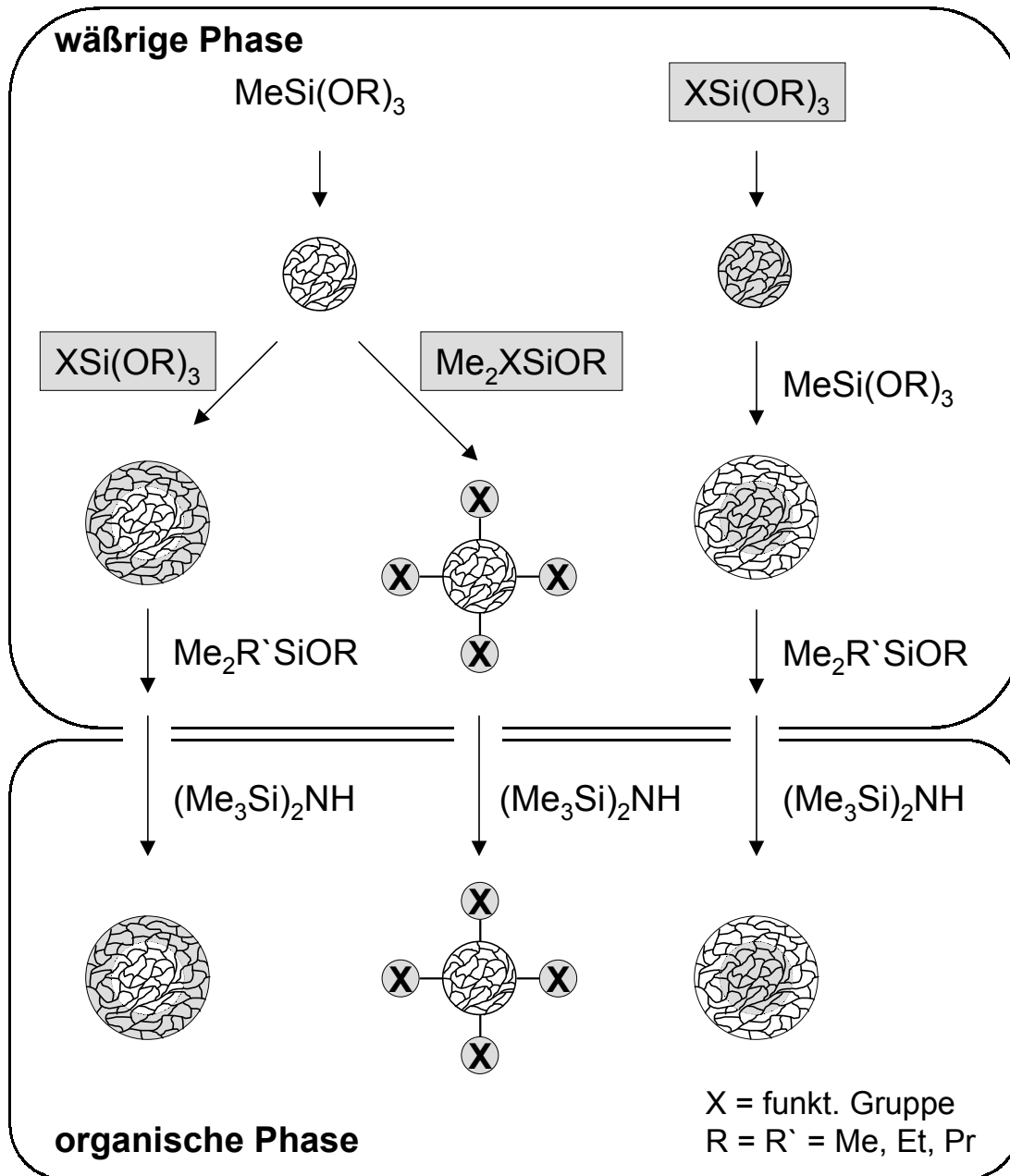
Abbildung 3.4 zeigt die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten funktionalisierten Monomere, die sich problemlos in die  $\mu$ -Gele einbauen lassen.



**Abb. 3.4:** Verwendete funktionalisierte Monomere

Die verschiedenen möglichen Reaktionswege zur Funktionalisierung von Polyorganosiloxan- $\mu$ -Gelen sind in Abbildung 3.5 dargestellt. Eine Oberflächenfunktionalisierung erreicht man durch Aufkondensieren einer Schale aus funktionalisiertem Monomer auf eine Pfropfgrundlage aus T, wobei man eine reiche Oberflächenbelegung erhält (Syntheseweg links). Weniger Oberflächenfunktionalitäten kann man durch Verwenden von funktionalisierten Endstoppermolekülen im Wässrigen (mittlerer Syntheseweg) und/oder Organischen erreichen. Kern-Schale-Strukturen mit funktionellen Gruppen im Inneren der Kugeln können entsprechend dem rechten Syntheseweg invers zur Oberflächenbelegung dargestellt werden. Es wird ein Kern aus funktionalisiertem Monomer vorgelegt und dann eine inerte Schale aus T aufkondensiert.

Durch Cokondensation von Trialkoxy- und Dialkoxysilanen sind Netzwerke mit variablem Vernetzungsgrad zugänglich. Man erhält elastomere Netzwerke, die bei



**Abb. 3.5:** Syntheschema zur Darstellung funktionalisierter Polyorganosiloxan- $\mu$ -Gele

Vernetzergehalten kleiner als 50 mol% in organischen Lösungsmitteln quellbar sind [17, 19].

Die Topologie der Siloxan- $\mu$ -Netzwerke kann damit von homogenen Netzwerken über Kern-Schale-Strukturen bis hin zu Hohlkugeln, bei denen der Kern bestehend aus PDMS-Ketten nachträglich herausgelöst werden kann, variiert werden, wie O. Emmerich [20, 21] zeigen konnte. Daneben sind auch Pseudohohlkugeln zugänglich, deren Kern aus PDMS-Ketten an die umgebende Schale chemisch gebunden ist.



Eine Veränderung des Verhältnisses von Vernetzer zu Kettenbildner kontinuierlich über den Radius der Teilchen führt schließlich zu Gradientennetzwerken [20].

## 3.2 Edelmetallkolloide

Das Interesse an den optischen Eigenschaften von kolloidalen Metallen, d. h. der Farbe, läßt sich bis in die Zeit der Römer zurückverfolgen, die damit begannen, diese zum Färben von Glas zu verwenden. Heute werden kolloidal dispergierte Metalle aufgrund des sehr großen Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen, was sie für einen Einsatz in der Katalyse prädestiniert, und ihrer größenabhängigen spektroskopischen Eigenschaften in vielfältigen Anwendungsbereichen eingesetzt. So werden Edelmetallkolloide neben der Verwendung als Katalysatoren wegen ihrer vergleichsweise sehr großen Aktivität und Selektivität, beispielsweise auch in Mikroelektronik, Optoelektronik und Photovoltaik sowie zur Photolyse von Wasser verwendet [80, 81].

### 3.2.1 Synthese

Die Synthese von kolloidalem Gold basiert fast immer auf der Reduktion von Au(III)-Verbindungen mit unterschiedlichen Reduktionsmitteln. So läßt sich das Faraday-Sol durch Reduktion mit weißem Phosphor [82] und andere Sole mit Reduktionsmitteln wie Hydrazin, Formaldehyd oder Hydroxylamin herstellen. Wesentliche Faktoren bei der Edelmetallkolloidsynthese sind Größe und Form der entstehenden Teilchen sowie deren Größenverteilung. Somit stellt die Kontrolle der Parameter, die Keimbildung und Wachstum beeinflussen, den wichtigsten synthetischen Aspekt dar.

Um die Agglomeration der Kolloide zu verhindern, wird die Reaktion in Gegenwart von Stabilisatoren durchgeführt. Als Beispiele für niedermolekulare Stabilisatoren seien Zitronensäure [83] und Citrat [84], die gleichzeitig stabilisierend und reduzierend wirken, Tetraalkylammoniumsalze [85 - 87] und Phosphinliganden [88, 89] genannt.

Polymernanokomposits, bestehend aus einer Polymermatrix, die mit Nanoteilchen gefüllt ist, sind wegen ihrer großen Langzeitstabilität aufgrund des Oxidations- und Koaleszenzschutzes durch das Polymer, wegen ihrer einfachen Synthese [90] und vor allem aufgrund der Kombination der katalytischen und optischen Eigenschaften der Metallnanoteilchen mit den mechanischen Eigen-

schaften des Polymers [91] für vorangehend genannte Anwendungen von Interesse. Außerdem können im Vergleich zu niedermolekularen Stabilisatoren geringere Stabilisatormengen verwendet und gleichzeitig höhere Kolloidkonzentrationen erreicht werden [92]. Als polymere Stabilisatoren werden unter anderem Polyacrylate [93] und Blockcopolymerer unterschiedlichster Zusammensetzung verwendet.

Blockcopolymerer bilden in geeigneten Lösungsmitteln Mizellen, die molekulare Reaktoren für die Kolloidsynthese darstellen. Diese ist somit auf die Nanometerskala beschränkt. Edelmetallkolloide wurden beispielsweise in amphiphilen PS-*b*-P4VP- [92, 94], PEO-*b*-P2VP- [95], PS-*b*-PEO- [96, 97] und PS-*b*-P2VP-Blockcopolymermizellen [97, 98] hergestellt. Die Kolloidbildung läuft dabei in zwei Schritten ab: Zuerst erfolgt die Komplexbildung der Metallionen im Mizellkern, woran sich die Reduktion anschließt. Das Verhältnis der Geschwindigkeiten von Keimbildung und Teilchenwachstum bestimmt die Anzahl und die Größe der gebildeten Kolloide pro Mizelle, weshalb zwischen „Himbeermorphologie“ (viele Teilchen, katalytisch sehr aktiv) und „Kirschmorphologie“ (ein Teilchen) unterschieden wird. Einfluß auf die Kolloidmorphologie hat vor allem das verwendete Reduktionsmittel bzw. dessen Stärke, da bei starken Reduktionsmitteln ( $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{LiEt}_3\text{H}$ ) viele Keime und damit kleine Partikel und bei schwachen Reduktionsmitteln (Hydrazin,  $\text{HSiEt}_3$ ) wenige und deshalb größere Teilchen gebildet werden.

Im Hinblick auf die in der vorliegenden Arbeit in Siloxan- $\mu$ -Netzwerken hergestellten Edelmetallkolloide sind Eigenschaften und Synthese von mit Edelmetallkolloiden gefüllten Silicapartikeln von besonderem Interesse. Liz-Marzán et al. [99 - 102] stellten zunächst durch Reduktion von  $\text{HAuCl}_4$  mit Natriumcitrat Goldkolloide her. Diese wurden nach Austausch von Citrat gegen Aminopropyltrimethoxysilan als Stabilisator mittels einer Stöber-Synthese [103] mit einer Silicaschale umgeben, die die Kolloide vor Aggregation schützt. Besonders intensiv wurde der Einfluß der Schale auf die optischen Eigenschaften der Kolloide untersucht. Neben Goldkolloiden konnten mit demselben Verfahren auch silicaumhüllte Silberkolloide erhalten werden. Außerdem konnte gezeigt werden, daß kleine Moleküle die Silicaschicht durchdringen können, so daß z. B. die Umsetzung von Silberkolloiden mit elementarem Iod zur Bildung von Silberiodid in den Silicahüllen führte.

C. Roos [22, 23] gelang die Herstellung von Edelmetallkolloiden in Siloxan- $\mu$ -Gelen als aktiven Nanoreaktoren. Diese sind aus einem mit Triethoxysilan als

reduzierendem Monomer bestehenden Kern und einer inerten Schale aufgebaut. Die im Inneren der  $\mu$ -Netzwerke gebildeten Kolloide sind topologisch gefangen und damit vor Aggregation geschützt.

Die besten Ergebnisse konnten durch Umsetzung von wässrigen Kern-Schale- $\mu$ -Geldispersionen mit  $\text{HAuCl}_4$  erreicht werden. Größe und Anzahl der Goldkolloide pro Kugel sind dabei vom Vernetzungsgrad des Kerns und dem der Schale abhängig: Bei Vernetzungsgraden des Kerns größer als 50 Mol-% wird die Kolloidbildung fast vollständig unterdrückt. Der Anteil an Vernetzer in der Schale beeinflusst die Diffusionsgeschwindigkeit der Metallsalze und somit die Reduktionsgeschwindigkeit sowie die Lage der Kolloide in den Kugeln. Je höher der Vernetzungsgrad der Schale, desto weniger Kolloide entstehen und desto weiter befinden sich diese im Kugellinneren.

Diese Beobachtungen werden damit erklärt, daß bei zu hoher Vernetzungsdichte im Kern die Bildung thermodynamisch stabiler Keime unterdrückt ist, was dazu führt, daß diese aus dem Netzwerk herausdiffundieren. Außerhalb der Kugeln kommt es dann zur Bildung von großen Metallclustern. Vergleicht man  $\mu$ -Gele mit Kernen bis 50 Mol-% Vernetzer, dann entstehen mehrere kleine Kolloide, wenn die Diffusion der Keime im Kern eingeschränkt ist, d. h. wenn der Vernetzungsgrad höher ist. Ansonsten entstehen durch den Prozeß der Ostwald Reifung aus mehreren kleinen Partikeln ein großes. TEM-Aufnahmen zeigen, daß niemals alle Kugeln mit Kolloiden gefüllt sind.

Außer Goldkolloiden konnten durch Reduktion in wässriger Dispersion keine anderen Edelmetallkolloide in hydridokernfunktionalisierten Vollkugeln synthetisiert werden. Es entstand jeweils ein Niederschlag bestehend aus makroskopischem Metall; wahrscheinlich ist dies auf ein langsames Wachstum der Kolloide im Vergleich zu Gold und damit auf einen Verlust der Keime durch Diffusion zurückzuführen.

Eine Verbesserung brachte im Falle des Palladiums die Umsetzung von  $\text{PdAc}_2$  im Organischen und der Einbau zusätzlicher komplexierender  $\pi$ -Bindungen, die die Diffusionsgeschwindigkeiten der Palladiumkeime herabsetzen und damit die Diffusion aus dem  $\mu$ -Netzwerk heraus behindern.

Ebenso wie Vollkugeln können auch reduzierende Hohlkugeln und Kugeln mit PDMS-Kern zur Herstellung von Goldkolloiden verwendet werden. Palladiumkolloide entstehen auch hier nur in Kugeln, die zusätzliche  $\pi$ -Bindungen enthalten. Dabei

werden in Hohlkugeln ein großes Kolloid pro Kugel und in Kugeln mit PDMS-Kern Kolloide mit unregelmäßiger Struktur gebildet.

Die Verwendung von palladiumgefüllten Siloxan- $\mu$ -Gelen als molekular dispergierbare Katalysatoren mit sehr hoher katalytischer Aktivität konnte am Beispiel der Hydrierung von 2-Hexin gezeigt werden.

### 3.2.2 UV/VIS-Spektroskopie

Wie bereits erwähnt sind Edelmetallkolloide auch wegen ihrer optischen Eigenschaften von besonderem Interesse. Diese Eigenschaften sind unter anderem abhängig von Größe und Umgebung der Partikel [104]. Bei vielen Metallen wird der Bereich der Absorption bis hin zur Festkörperplasmafrequenz vom Verhalten der freien Leitungselektronen bestimmt. Für die dielektrische Funktion  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$  erhält man nach der Drude-Lorentz-Theorie folgende Beziehung

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} + i \frac{\omega_p^2 \Gamma}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)} \quad (3.4)$$

mit der Plasmafrequenz  $\omega_p$

$$\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{m_e \varepsilon_0}, \quad (3.5)$$

wobei N die Anzahl der freien Elektronen angibt, und der Relaxations- oder Dämpfungsfrequenz  $\Gamma$ , die mit der mittleren freien Weglänge der Elektronen  $l$  und der Fermi-Geschwindigkeit  $v_f$  gemäß

$$\Gamma = \frac{v_f}{l} \quad (3.6)$$

verknüpft ist. Bislang wurde nur der Beitrag der Leitungselektronen zur dielektrischen Funktion betrachtet, obwohl Elektronen in tieferliegenden Niveaus durch Band-Band-Übergänge ebenfalls Beiträge leisten, worauf hier aber nicht näher eingegangen werden soll.

Der komplexe Brechungsindex  $n = n_r + ik$  ist mit der Dielektrizitätskonstanten über die Maxwellsche Beziehung

$$n = \sqrt{\varepsilon} \quad (3.7)$$

verknüpft. Für den Imaginärteil des komplexen Brechungsindex gilt

$$k = \sqrt{-\frac{\varepsilon_1}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}}{2}}, \quad (3.8)$$

dieser ist wie schon in Kapitel 2.4 (Gleichung 2.31) beschrieben mit dem Extinktionskoeffizienten  $\gamma$  verknüpft. Damit bestimmt die dielektrische Funktion eines Metalls seine optischen Eigenschaften.

Zur Beschreibung dieser Eigenschaften der Metallkolloide muß zusätzlich noch die Wechselwirkung mit der elektromagnetischen Strahlung betrachtet werden. Durch die Wechselwirkung mit einem elektrischen Feld können die Leitungselektronen in den Partikeln gegen die positiv geladenen Atomrümpfe verschoben werden. Diese Polarisation führt zu einer Aufladung der Partikeloberflächen, wodurch eine Rückstellkraft entsteht, die eine Oszillation der Leitungselektronen im Feld bewirkt. Für den Fall, daß der Radius der Teilchen sehr viel kleiner ist als die Wellenlänge der Strahlung ( $R \ll \lambda$ ), gilt für die Polarisierbarkeit

$$\alpha = 4\pi\varepsilon_0 R^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon - 2\varepsilon_m} \quad (3.9)$$

mit der DK des umgebenden Mediums  $\varepsilon_m$ . Die oszillierenden Elektronen induzieren Ladungen an der Partikeloberfläche, deshalb spricht man auch von Oberflächenplasmonen.

G. Mie [105] gelang 1908 die exakte elektrodynamische Berechnung der Absorption und Streuung von elektromagnetischer Strahlung durch Kolloide. Im quasi-statischen Regime ( $R \ll \lambda$ ) können Streuung und höhere Multipole vernachlässigt werden und man erhält aus der Mie-Theorie folgende Beziehung für den Extinktionsquerschnitt  $\sigma_{\text{ext}}$  der dipolaren Absorption mit dem Partikelvolumen  $V_0$

$$\sigma_{\text{ext}}(\lambda) = 9 \frac{2\pi}{\lambda} \varepsilon_m^{3/2} V_0 \frac{\varepsilon_2(\lambda)}{\left[ \varepsilon_1(\lambda) + 2\varepsilon_m(\lambda)^2 + \varepsilon_2(\lambda) \right]^2 + \varepsilon_2(\lambda)^2}. \quad (3.10)$$

Der Extinktionskoeffizient berechnet sich mit der Anzahl der Partikel pro Volumeneinheit  $N_{\text{Partikel}}$  aus Gleichung 3.10 gemäß

$$\gamma(\lambda) = N_{\text{Partikel}} \cdot \sigma_{\text{ext}}(\lambda). \quad (3.11)$$

Zur Resonanz kommt es, wenn der Nenner in Gleichung 3.10 minimal wird. Bei Vernachlässigung von  $\varepsilon_2(\lambda)$  muß dann  $\varepsilon_1(\lambda)$  gleich  $-2\varepsilon_m(\lambda)$  sein. Dies zeigt gleichzeitig den Einfluß der DK des umgebenden Mediums auf das Absorptionsspektrum. Neben der Verschiebung des Spektrums nimmt auch die Intensität mit steigender  $\varepsilon_m$  zu. Daher kann beispielsweise die Farbe von Goldkolloiden durch den Brechungsindex des Lösungsmittels variiert werden [106].

Weiterhin sind die optischen Eigenschaften von Metallkolloiden auch von der Teilchengröße abhängig. Bei großen Partikeln beispielsweise ist die Resonanzposition abhängig vom Radius der Teilchen, da der Beitrag der Streuung und höherer Multipole zur Extinktion zunehmen. Das Maximum des Extinktionsspektrums verschiebt sich zu höheren Wellenlängen. Ist der Partikeldurchmesser kleiner als die mittlere freie Weglänge der Elektronen, dann verändern sich die dielektrischen Eigenschaften des Metalls, was dazu führt, daß die Resonanz gedämpft wird. Die Plasmonenbande wird breit und die Intensität nimmt mit geringerem Teilchendurchmesser ab [80, 104].

### 3.3 Magnetische Nanopartikel

Stabile Dispersionen von magnetischen Ein-Domänen-Nanoteilchen in organischen oder anorganischen Lösungsmitteln werden als Magnetofluide oder Ferrofluide bezeichnet, wenn sie ferromagnetische Kolloide enthalten. Sie werden technisch beispielsweise als magnetische Dichtungen in Motoren, Gaslasern und Gebläsen eingesetzt [9] und vor allem auch als magnetisch schaltbare Flüssigkeiten verwendet. Weitere Einsatzbereiche sind unter anderem magnetische Toner oder Tinten, Schmiermittel, Lautsprecher [9] sowie die Bereiche der Datenspeicherung, Sensorik und magnetischen Kühlung [107]. Große Bedeutung haben magnetische Nanoteilchen auch in der Medizin und Biochemie erlangt, wo sie beispielsweise in den Bereichen Diagnostik, Zelltrennung und Drug Delivery eingesetzt werden [108, 109].

#### 3.3.1 Magnetisches Verhalten

Der Ferromagnetismus gehört zu den Arten des kooperativen Magnetismus, d. h. es existieren Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Momenten des Systems,

woraus eine langreichweitige parallele Ausrichtung der Spins resultiert. Eine Erhöhung der Temperatur führt zu thermischer Bewegung der Spins, die die Orientierung stört. Oberhalb einer bestimmten Temperatur, der Curie-Temperatur  $T_C$ , verschwindet der Ferromagnetismus und Ferromagneten werden zu Paramagneten, die einem Curie-Weiss-Gesetz

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta} \quad (3.12)$$

mit der Suszeptibilität  $\chi$ , der Curie-Konstanten  $C$  und der paramagnetischen Curie-Temperatur  $\Theta$  gehorchen.

Zur Maximierung der magnetostatischen Energie unterteilt sich ein ferromagnetisches kristallines Teilchen in Domänen, die sogenannten Weisschen Bezirke, die fast oder komplett bis zur Sättigung spontan magnetisiert werden [110]. Die einzelnen Domänen sind durch die sogenannten Blochschen Wände voneinander getrennt.

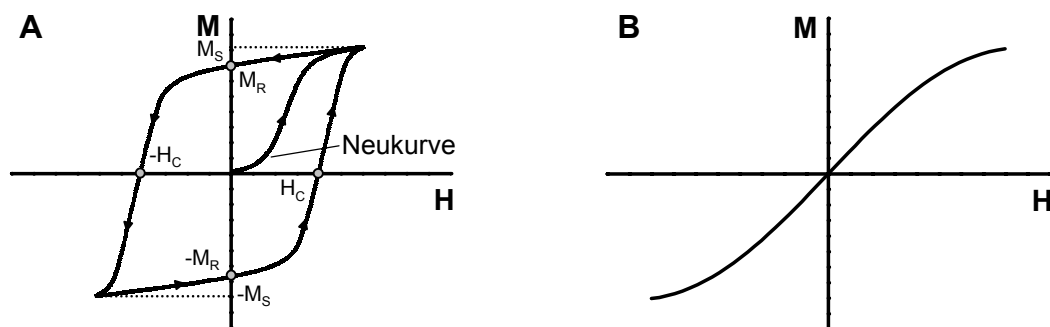
Nach außen ist ein Ferromagnet auch unterhalb  $T_C$  unmagnetisch, da die Richtungen der Magnetisierung der einzelnen Domänen statistisch verteilt sind, so daß das resultierende Moment gleich null ist. In einem äußeren Magnetfeld erfolgt eine innere Magnetisierung, die einzelnen Weisschen Bezirke richten sich so lange mit zunehmender Feldstärke  $H$  aus, bis sie vollständig orientiert sind. Die maximale innere Magnetisierung wird Sättigungsmagnetisierung  $M_S$  genannt. Wird die Feldstärke auf Null reduziert, verläuft die Magnetisierung in einer Hystereseschleife (siehe dazu Abbildung 3.6 A), bei  $H = 0$  verbleibt die Remanenzmagnetisierung  $M_R$ ; es ist ein Permanentmagnet entstanden. Die Magnetisierung  $M = 0$  wird erst wieder bei der Koerzitivfeldstärke  $-H_C$  erreicht. Ferromagnetisch sind die Elemente Fe, Co, Ni, Gd, Dy sowie Verbindungen wie z. B.  $\text{CrO}_2$  oder  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [4, 111 - 113].

Das effektive magnetische Moment eines ferromagnetischen Teilchens wird durch seine Größe bestimmt. Die Domänenbildung in einem Ferromagneten ist unterhalb einer kritischen Partikelgröße nicht mehr bevorzugt, die Wände verschwinden, und das Teilchen besteht nur noch aus einer einzigen Domäne. Dies wurde bereits 1930 von Frenkel und Dorfman vorausgesagt [114].

Eine Ansammlung von Ein-Domänen-Teilchen, die nicht miteinander wechselwirken, kann ihre Magnetisierung nur durch eine strikte Rotation des Magnetisierungsvektors jedes einzelnen Partikels umkehren. Dies erfordert große

Umkehrfelder, um die Anisotropien, die der Rotation entgegenwirken, zu überwinden. Daher konnten bei kleinen ferromagnetischen Teilchen vergleichsweise hohe Koerzitivfeldstärken gemessen werden. Diese Partikel finden aus diesem Grund im Bereich der Datenspeicherung Anwendung. Wird die Teilchengröße immer mehr verringert, dann nimmt  $H_C$  ab, bis man schließlich superparamagnetische Teilchen erhält. Der Superparamagnetismus wurde 1949 von Néel erstmals beschrieben [115] und bezeichnet die thermische Energiegleichung der Magnetisierung einer Probe von Ein-Domänen-Nanoteilchen auf einer Zeitskala, die kürzer ist als die des beobachtenden Experiments. Superparamagnetische Teilchen verhalten sich genauso wie Paramagneten mit dem Unterschied, daß das magnetische Moment die Summe der Momente aller Atome des Partikels ist.

Experimentell ist der Superparamagnetismus durch folgende Beobachtungen charakterisiert [116]: Es gibt keine Hysterese bei der Feldabhängigkeit der Magnetisierung (siehe dazu Abbildung 3.6 B) und  $M$  ist eine universelle Funktion von  $H/T$ , d. h. die Magnetisierungskurven gemessen bei unterschiedlichen Temperaturen überlagern sich, wenn sie gegen  $H/T$  aufgetragen werden.



**Abb. 3.6:** A Hystereseschleife von ferromagnetischen Stoffen, B Magnetisierung gegen das angelegte Feld für einen Superparamagneten

Unterhalb einer kritischen Temperatur, der sogenannten „blocking“ Temperatur  $T_B$ , verschwindet das superparamagnetische Verhalten und die Teilchen werden ferromagnetisch, da die Wahrscheinlichkeit für die Umkehrung des magnetischen Moments durch thermische Aktivierung proportional zu  $\exp(-\Delta E/kT)$  ist [4, 111, 117].

### 3.3.2 Synthese

Die Darstellung von magnetischen Nanopartikeln erfordert wie die Synthese der Edelmetallkolloide die Unterdrückung der Tendenz der Teilchen zu interpartikulärer



Aggregation durch Verwendung von Stabilisatoren oder durch die Reaktion in begrenzten Reaktionsräumen. Superparamagnetische Eisenoxide werden durch Umsetzung von  $\text{Fe}^{2+}$ - oder Gemischen aus  $\text{Fe}^{2+}$ - und  $\text{Fe}^{3+}$ -Salzen entweder mit NaOH oder  $\text{H}_2\text{O}_2$  hergestellt. In der Literatur beschrieben ist beispielsweise die Synthese von Magnetit in inversen Mizellen [118], Vesikeln [119] und Langmuir-Blodgett-Filmen [120].

Weiterhin sind auch Hybridmaterialien aus superparamagnetischen Nanoteilchen und Polymeren bekannt, wobei der Reaktionsraum für die Darstellung der Nanopartikel entweder auf Poren oder Hohlräume im Polymer begrenzt ist oder durch ionische Wechselwirkungen zwischen an das Polymer gebundenen ionischen Gruppen und Metallionen beschränkt ist. Beispiele hierfür sind die Verwendung von Nafion<sup>®</sup>-Membranen zur Herstellung von  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanoteilchen [121], die eines Ionenaustauscherharzes zur Synthese von optisch transparenten  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ /Polymer-Nanokomposits [122] sowie die von monodispersen, porösen Poly(styroldivinylbenzol)kugeln, in denen Magnetit- und/oder Maghemitpartikel ausgefällt werden können (DYNABEADS<sup>®</sup>), die auf ihrer Oberfläche zusätzlich Epoxy- oder Hydroxygruppen tragen, an die nach Aktivierung z. B. Antikörper angebunden werden können [108, 109]. Eine superparamagnetische Form von Goethit,  $\alpha\text{-[FeO(OH)]}$ , konnte in den Poren von sulfonierten, hoch verzweigten Poly(divinylbenzol)mikrokugeln dargestellt werden [123]. Auch in elastischen Polystyrol-Polyacrylat-Copolymergelen mit einer mesoporösen offenen Zellstruktur können superparamagnetische kubische, sphärische und stäbchenförmige Magnetitkolloide synthetisiert werden [90].

Im Gegensatz zu den genannten Synthesen, bei denen die magnetischen Kolloide erst in den jeweiligen Reaktionsräumen entstehen, können auch zuerst die Nanoteilchen hergestellt und anschließend mit einer Hülle umgeben werden. Wässrige Dispersionen von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanoteilchen, die nach der Methode von Massart [124] hergestellt wurden, können beispielsweise mit einer homogenen  $\text{SiO}_2$ -Schicht umhüllt werden [125 - 128].

Neben kleinen Eisenoxiddkolloiden zeigen auch Eisen-, Nickel- und Cobaltteilchen in einem bestimmten Größenbereich superparamagnetisches Verhalten. Zur Darstellung von Cobaltkolloiden sind Synthesen beschrieben, bei denen durch Verdampfen von Co-Atomen [129], Thermolyse von  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  [130 - 132], Zersetzung von  $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$  durch Ultraschall [107], Reduktion von  $\text{CoCl}_2$  [132, 133], Reduktion von

Co(AOT)<sub>2</sub> in inversen Mizellen [134] sowie aus metallorganischen Precursorverbindungen wie z. B. Co( $\eta^3$ -C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>)( $\eta^4$ -C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>), die mit Wasserstoff umgesetzt werden [135], in Gegenwart von Stabilisatoren superparamagnetische Cobaltteilchen hergestellt wurden. Die Synthese von Nickelkolloiden wurde durch elektrochemisches Wachstum in Gegenwart von Tetraoctylammoniumbromid durchgeführt [87]. Diese Herstellungsmethode konnte auch auf Cobaltnanoteilchen übertragen werden [136].

## 4 Größenansätze

Für das in Kapitel 3 beschriebene System zur Polykondensation von Alkoxysilanen in  $\mu$ -Emulsion wurde von F. Baumann mit dynamischer Lichtstreuung an basischen T- $\mu$ -Geldispersionen ( $S = 0,06$ ) sowie an den endgestoppten Partikeln eine lineare Beziehung zwischen dem hydrodynamischen Radius der entstehenden Teilchen und der dritten Wurzel des zudosierten Monomervolumens gefunden [17]. Dieselbe Abhängigkeit ergaben DLS-Untersuchungen von C. Roos an endgestoppten T- $\mu$ -Gelen, die ebenfalls basisch katalysiert hergestellt wurden ( $S = 0,10$ ) [22]. Dies kann als homogenes sphärisches Wachstum der Teilchen interpretiert werden und läßt vermuten, daß nach der Induktionsphase die Nukleation abgeschlossen ist, und sich danach beim Zudosieren weiteren Monomers keine neuen Keime bilden. Die Zahl der wachsenden Teilchen bleibt demnach während der gesamten Monomerzugabe konstant; die Teilchen wachsen einheitlich.

Weitere Hinweise auf eine konstante Anzahl von Keimen in der Dispersion liefern die Ergebnisse von C. Roos, dem es gelang, verschieden große T- $\mu$ -Gelpartikel zu erhalten, indem er einer unterschiedlich stark verdünnten Stammdispersion gleiche Monomermengen zufügte. Dabei sind die entstehenden Teilchen um so größer, je verdünnter die Dispersion ist [22]. Ähnliche Resultate erhielt C. Graf, die sowohl reine T- $\mu$ -Gele als auch harte Kern-Schale- $\mu$ -Gele mit einem chlorbenzylfunktionalisierten Kern mit unterschiedlich dicken T-Schalen synthetisierte, indem sie die Dispersion jeweils vor der erneuten Monomerzugabe mit einem Gemisch aus Wasser, Tensid und NaOH verdünnte. Auch hier ergibt die DLS für die wäßrigen Dispersionen und die endgestoppten Partikel die oben beschriebene lineare Beziehung zwischen  $R_h$  und  $V_T^{1/3}$  [25]. Zusätzlich wurde von C. Roos [22] für die endgestoppten  $\mu$ -Gelproben eine Verringerung der Radiendispersität mit der Größenzunahme der  $\mu$ -Gelteilchen beobachtet.

Anders verhält sich die Größenvariation von sauren T- $\mu$ -Gelen ( $S = 0,02$ ). Hier erfolgt erst ab Zugabe von 12 g Monomer ein Wachstum des Radius proportional  $V_T^{1/3}$ . Bei kleineren Monomervolumina sind die an den endgestoppten Proben gemessenen Radien zu hoch, zusätzlich zeigen sie in der GPC ein multimodales

Eluionsverhalten und eine relativ breite Verteilung. Dies wird mit einem sprunghaften Wachstum in der Nukleierungsphase und vermehrter Sekundärnukleation erklärt [22].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde nicht nur das Größenwachstum von T- $\mu$ -Gelen unter basischer und saurer Katalyse sondern auch das von basischen DT-Gemischen mit unterschiedlichen Verhältnissen von Vernetzer und Kettenbildner sowie von sauer und basisch hergestellten Hohlkugeln mittels AFFFF und DLS in der wässrigen Dispersion untersucht. Diese Systeme können als einfache Modellsysteme für die komplexer aufgebauten funktionalisierten Kern-Schale- $\mu$ -Netzwerke betrachtet werden.

Um die aus diesen Ansätzen gewonnenen Erkenntnisse zu überprüfen, wurden zusätzlich Größenansätze von chlorbenzylfunktionalisierten Kern-Schale- und Hohlkugelnnetzwerken hergestellt und mit den beiden genannten Methoden charakterisiert. Damit können auch Informationen über das Kondensationsverhalten von p-Chlormethylphenyltrimethoxysilan (T-CIBzl) erhalten werden.

Zur Synthese der Größenansätze wurde die jeweilige Gesamtmonomermenge von 25 g schrittweise zur Vorlage aus Wasser und dem Tensid-Katalysator-System zugetropft. Genaue Angaben zu den einzelnen Zudosierschritten finden sich im experimentellen Teil (Kapitel 11). Vor jeder erneuten Monomerzugabe wurde eine Probe der Dispersion entnommen, mit dem FFF-Laufmittel entsprechend verdünnt und danach in der AFFFF und der DLS untersucht. Auf diese Weise konnte das Kondensationsverhalten der unterschiedlichen Monomere, das Partikelwachstum und vor allem der Aufbau von Kern-Schale-Strukturen direkt in der wässrigen Dispersionen ohne weitere Aufarbeitung analysiert und verfolgt werden.

Eine besonders aussagekräftige Analysemethode stellt in diesem Fall die AFFFF dar, da man eine größe selektive Auftrennung der Probe erreicht, die es erlaubt, neben der Bestimmung des  $R_h$  aus dem Peakmaximum, Fehler in der Synthese verschiedenen Reaktionsschritten zuzuordnen. So kann man z. B eine auftretende Sekundärnukleation an einem zusätzlichen Peak bei kleinen Elutionszeiten erkennen, die demnach schon während des Zudosierens des Monomers und nicht bei der weiteren Aufarbeitung entsteht. Synthesefehler beim Endstoppern können ebenfalls aufgedeckt werden, da dann das AFFFF-Elugramm einen Peak ohne Tailing zeigt, während das GPC-Elugramm der endgestoppten Probe eine Verbreiterung oder sogar einen Doppelpeak bei kleineren Elutionszeiten aufweist.

Die Vorteile der AFFFF gegenüber der DLS liegen einerseits in der besseren Separation von Teilchen mit kleinen Radienunterschieden und andererseits in der Tatsache, daß die besonders beim basischen System beschriebenen Überstrukturen des Benzethoniumchlorids in Lösung [13, 137] die Auswertung der Relaxationsfunktionen der DLS sehr erschweren. Die Tensidüberstrukturen werden in der AFFFF durch den angelegten Fluß zerstört, die freien Tensidmoleküle in Lösung geben kein Signal, da sie den Kanal durch die Membran verlassen oder vom Void-Peak überdeckt werden.

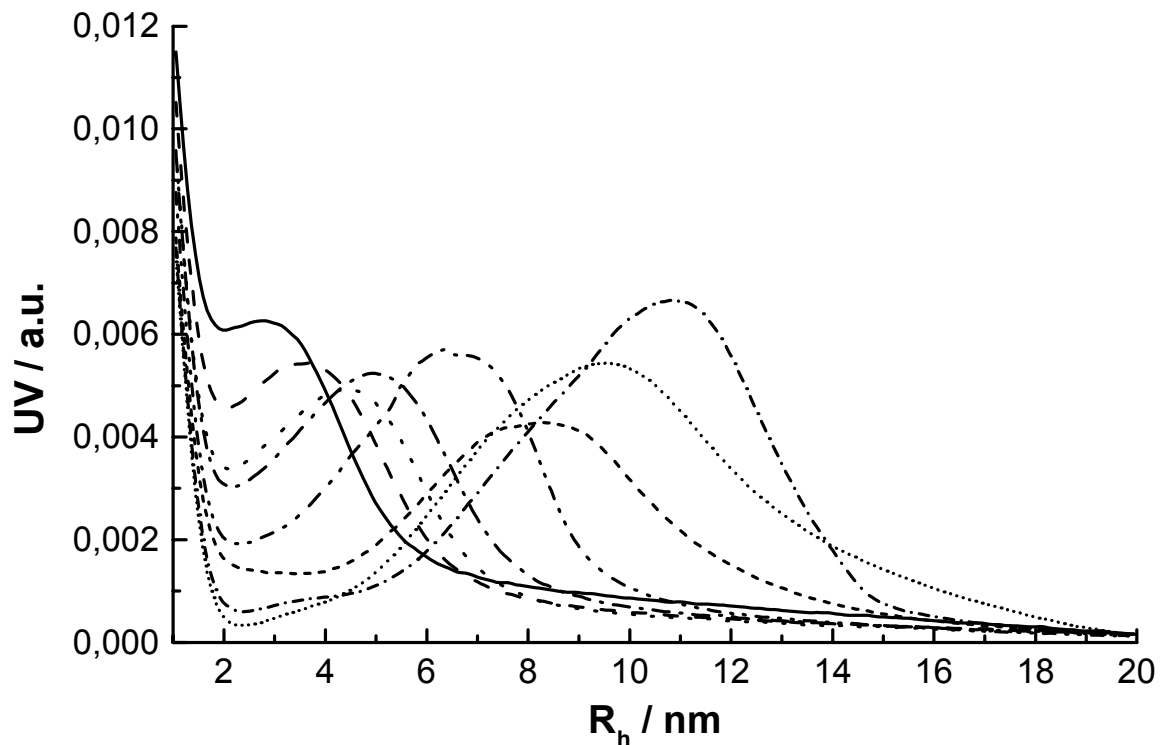
Für die Darstellung der Abhängigkeit der Partikelradien vom zudosierten Monomervolumen wurde eine Auftragung von  $R_h^3$  gegen  $V$  gewählt. Dies hat den Vorteil (gegenüber  $R_h$  gegen  $V^{1/3}$ ), daß zum einen besser zwischen statistischen Schwankungen und systematischen Abweichungen vom theoretischen Verhalten unterschieden werden kann, da das eingesetzte Volumen direkt aufgetragen wird und die Meßgröße  $R_h$  potenziert wird, womit Radienunterschiede verdeutlicht werden können. Zum anderen erhält man aus dieser Auftragung Informationen über ein möglicherweise vorhandenes Induktionsvolumen. Theoretisch erwartet man für die Meßwerte einen linearen Verlauf, die Ausgleichsgerade sollte dabei aufgrund des sphärischen Wachstums der Teilchen durch den Ursprung gehen. Die Steigung der Geraden ist sowohl von der Dichte der Partikel als auch von ihrer Anzahl abhängig.

## 4.1 Reine T- $\mu$ -Gele

Größenansätze reiner T- $\mu$ -Gele wurden sauer und basisch hergestellt, wobei beim basischen System zusätzlich zwei unterschiedliche Flottenverhältnisse untersucht wurden. Zum einen wurden 2,5 g Benzethoniumchlorid (T2,5b/s,  $S = 0,10$ ) verwendet, was dem Tensidgehalt bei einem basischen Standardansatz entspricht, zum anderen 1,5 g BztCl (T1,5b/s,  $S = 0,06$ ), um die hier erhaltenen Ergebnisse mit den DLS-Ergebnissen von F. Baumann [17] (Probe FB) direkt vergleichen zu können.

Für den Ansatz T1,5b/s erhält man die in Abbildung 4.1 dargestellten AFFFF-Elugramme. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Teilchen bei jeder Monomerzugabe wachsen, da die Peakmaxima jeweils zu größeren Radien verschoben werden. Die Anzahl an Keimen in der Dispersion bleibt offenbar nach der Nukleierungsphase konstant, es tritt keine Sekundärnukleation auf. Bei kleinen zugetropften Monomervolumina ist der  $\mu$ -Gel-Peak nicht vollständig vom durch die

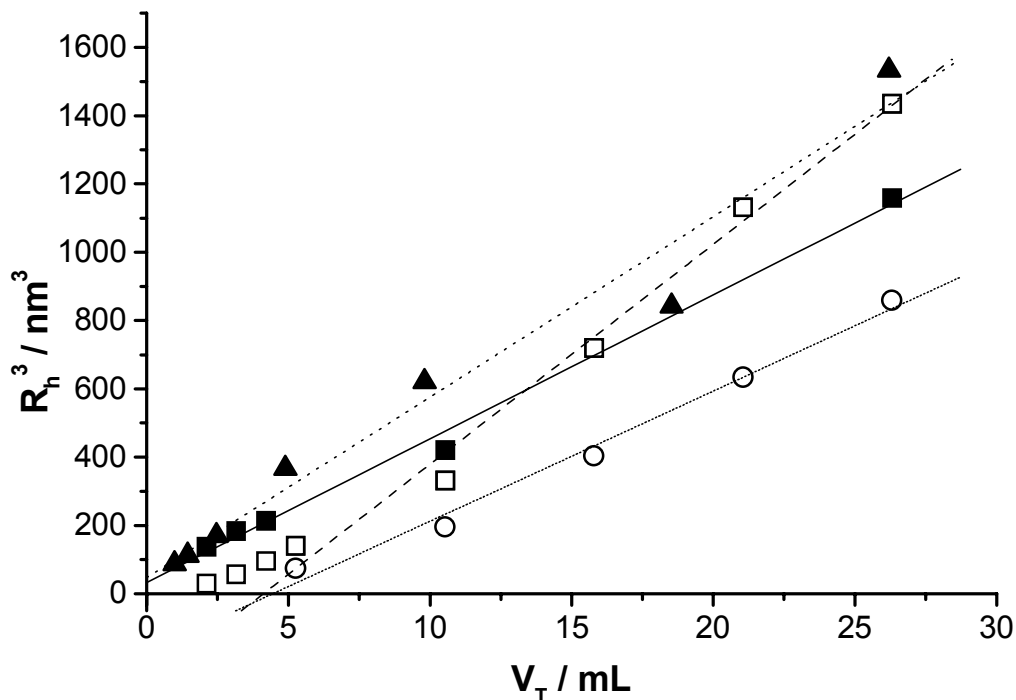
Lösungsmittelfront hervorgerufenen Void-Peak separiert, was die exakte Radienbestimmung für diese Proben erschwert.



**Abb. 4.1:** AFFF-Elugramme der wässrigen Dispersionen der Probe T1,5b/s, Verdünnung mit FFF-Laufmittel bis 5 g T 1:10, danach 1:20, 2 g (—), 3 g (---), 4 g (· · · · ·), 5 g (- - - -), 10 g (- · - · -), 15 g (- - - -), 20 g (· · · · ·), 25 g (- - - -) T

Das mit dem UV-Detektor aufgenommene Signal in der AFFF wird bei  $\mu$ -Gelproben ohne chromophore Gruppen durch die Tensidmoleküle auf den Partikeloberflächen (Strukturformeln siehe Abbildung 3.2) hervorgerufen. Daher ist die Fläche unter den Elugrammen proportional zur Oberfläche der Teilchen, man kann also durch den Vergleich der Flächen der einzelnen Wachstumsschritte keine Aussagen über die Menge an einkondensiertem Monomer bzw. über einen möglichen Monomerverlust machen.

Eine Übersicht über die mit AFFF und DLS erhaltenen hydrodynamischen Radien für die einzelnen Wachstumsschritte in Abhängigkeit vom zudosierten Monomervolumen gibt Abbildung 4.2. Wie bereits erwähnt, wurde eine Auftragung der dritten Potenz des  $R_h$  gegen  $V$  gewählt. Es sind zusätzlich die AFFF-Werte eines zweiten T1,5b/s-Ansatzes aufgetragen, um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen. Zum Vergleich sind auch die DLS-Werte der Messungen in Wasser von F. Baumann für das gleiche System [17] angegeben.



**Abb. 4.2:** Hydrodynamischer Radius  $R_h^3$  in Abhängigkeit vom zudosierten Monomervolumen  $V_T$  für T1,5b/s, Verdünnung mit FFF-Laufmittel bis 5,3 mL (5 g) T 1:10, danach 1:20 für AFFF und DLS, Daten aus AFFF 1. Ansatz ( $\square$ ), AFFF 2. Ansatz ( $\circ$ ), DLS 1. Ansatz ( $\blacksquare$ ) und DLS FB [17] ( $\blacktriangle$ ) mit den jeweiligen linearen Regressionsgeraden. Bei der AFFF 1. Ansatz wurden für die Regression nur die Meßpunkte ab  $V_T = 5,3$  mL berücksichtigt.

Die jeweiligen DLS-Meßpunkte lassen sich gut linearisieren, allerdings gehen die Geraden nicht durch den Ursprung sondern besitzen zwei nahezu identische, positive Ordinatenabschnitte (T1,5b/s:  $R_h(0) = 3,2$  nm, FB:  $R_h(0) = 3,6$  nm). Diese rühren wahrscheinlich von Tensidüberstrukturen in Lösung her [17, 137], deren Relaxationsfunktion die der wachsenden Siloxanpartikel überlagert. Diese im Vergleich zu den Siloxanpartikeln relativ großen Teilchen haben einen erheblichen Einfluß auf den gemessenen Radius, da es sich bei dem  $R_h$  aus der DLS um ein inverses z-Mittel handelt, und damit wenige große Teilchen den Wert des mittleren Radius stark erhöhen.

Vernachlässigt man bei den AFFF-Werten des 1. Ansatzes die für Monomervolumina kleiner als 5,3 mL, dann liegen auch die Meßwerte aus der AFFF der beiden Ansätze auf Geraden, die Abszissenabschnitte von 4,1 mL für den 1. Ansatz und 4,5 mL für den 2. Ansatz liefern. Diese geben vermutlich die Größe des Induktionsvolumens an, das zur Vorlage zugetropft werden muß, damit überhaupt  $\mu$ -Gelkeime entstehen. Vorher sind Monomermoleküle und Oligomere im Wasser gelöst und gehen bei der Messung aufgrund ihrer geringen Größe durch die

Membran (MWCO = 10.000 g/mol) und den Querflußausgang verloren, was dazu führt, daß die AFFFF-Geraden nicht durch den Ursprung gehen sondern die Abszisse erst bei größeren Monomervolumina schneiden. Nach der Nukleation wächst dann das weiter zugegebene Monomer auf die Keime auf. Das Auftreten eines Induktionsvolumens ist auch aufgrund des bei den  $\mu$ -Gelsynthesen stets beobachteten unvollständigen Monomerumsatzes sehr wahrscheinlich, da die erhaltenen Ausbeuten nur durch den Monomerverlust zu erklären sind.

Die Vernachlässigung der Meßwerte aus der AFFFF für Monomervolumina bis 5,3 mL scheint aus zwei Gründen gerechtfertigt: Zum einen wurde die erschwerte Bestimmung exakter Radien aufgrund der unvollständigen Separation der Signale vom Void-Peak bereits angesprochen. Vermutlich geht in diesen Fällen auch ein Teil der Partikel aufgrund ihrer geringen Größe durch die Membran verloren. Die gemessenen Radien sind daher wahrscheinlich zu groß, was in der Auftragung auch zu erkennen ist. Zum anderen wurden für die Kalibrierung nur Teilchen mit Radien größer 8 nm verwendet, so daß im Radienbereich der kleinen Partikel momentan keine eindeutigen Aussagen möglich sind.

Wie bereits erwähnt ist die Steigung der Regressionsgeraden sowohl eine Funktion der Dichte der Partikel, die für alle T-Proben mit  $S = 0,06$  vergleichbar sein sollte, als auch der Anzahl an wachsenden Teilchen, wobei mit der Erhöhung der Teilchenzahl die Gerade flacher und damit der Radius der Teilchen kleiner wird. Ein Vergleich der Steigungen für die beiden Regressionsgeraden aus der DLS und der AFFFF belegen dies: Die Ausgleichsgerade durch die Meßwerte der Probe FB ist steiler als die des 1. Ansatzes von T1,5b/s, es entstanden demnach weniger Teilchen und die Radien sind größer. Dasselbe gilt für die AFFFF-Geraden der beiden T1,5b/s-Ansätze, in diesem Fall lieferte der Wiederholungsansatz kleinere Partikel.

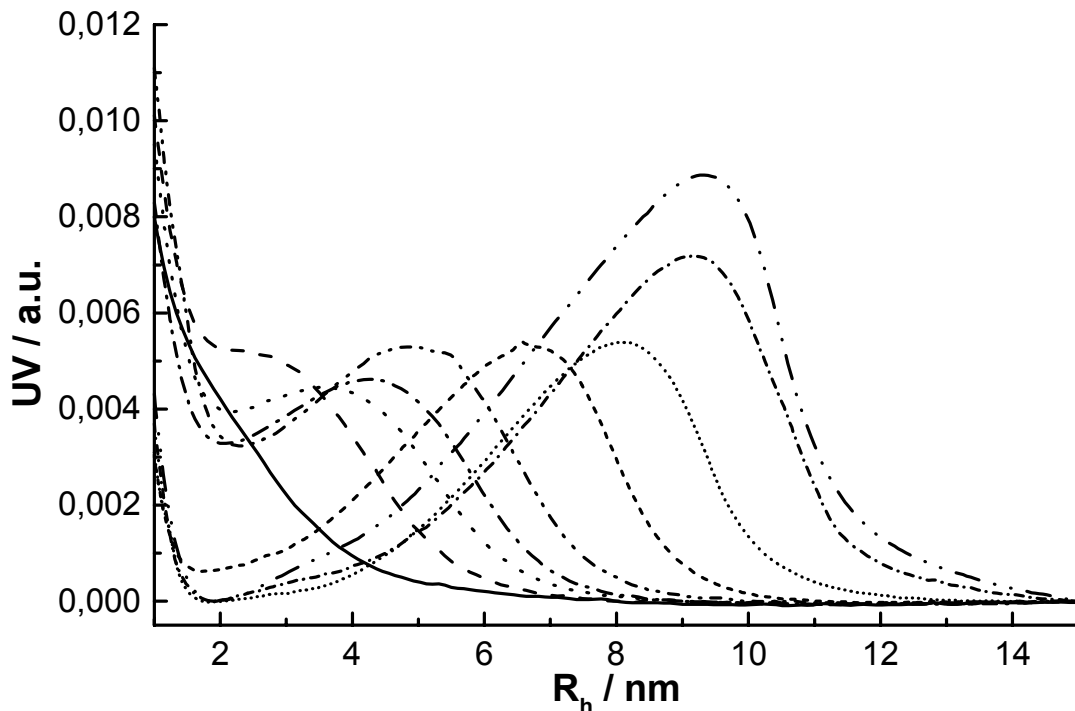
Daraus kann man zusätzlich schließen, daß die Ansätze nur in einem gewissen Größenbereich reproduzierbar sind, und daß neben der Temperatur auch apparative Parameter wie die verwendeten Glasgeräte aufgrund der möglichen Wechselwirkung mit den Silanmonomeren und -oligomeren einen Einfluß auf die Anzahl an wachsenden Teilchen haben.

Die Regressionsgeraden des 1. Ansatzes für die Meßwerte aus DLS und AFFFF schneiden sich bei 13,4 mL, was mit statistischen Schwankungen der Meßwerte erklärt werden kann. Die  $\mu_2$ -Werte aus der DLS sind für alle Proben von T1,5b/s



$\leq 0,05$ , d. h. die Verteilung bezüglich der Radien ist trotz der Tensidüberstrukturen relativ eng.

Die AFFFF-Elugramme für die Probe T2,5b/s sind in Abbildung 4.3 gezeigt. Auch in diesem System läßt sich durch sequentielles Zudosieren des Monomers das Größenwachstum der Partikel mittels AFFFF verfolgen; die Partikelradien wachsen gleichmäßig mit der Monomerzugabe an. Bei der 1 g-Probe sind die Teilchen so klein, daß das Signal vollständig im Void-Peak verschwindet.

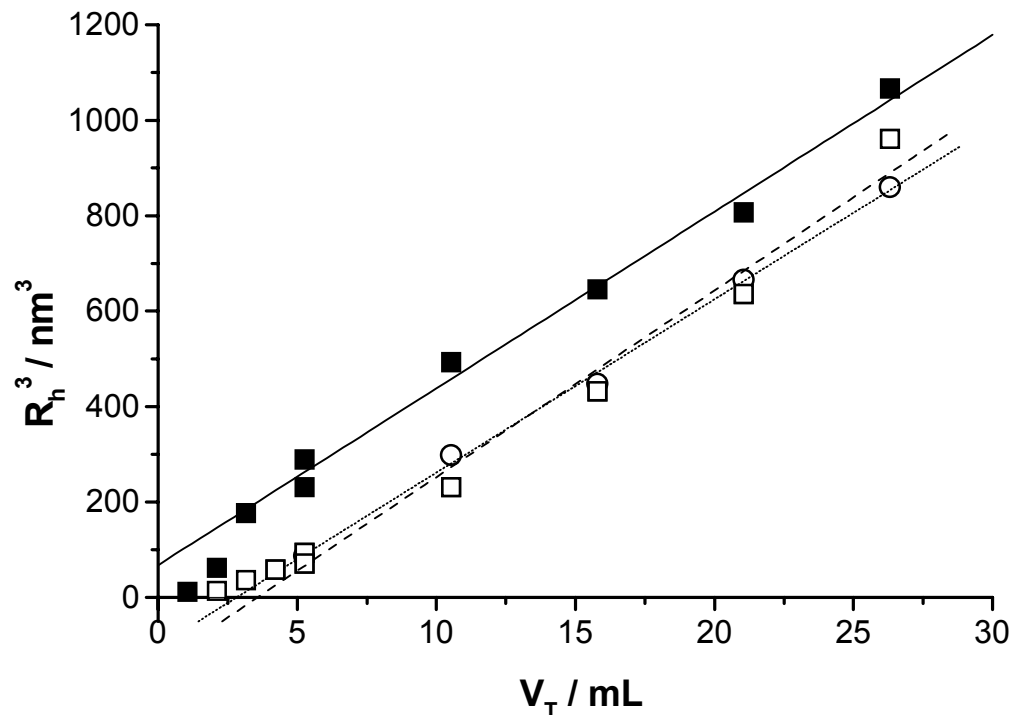


**Abb. 4.3:** AFFFF-Elugramme der wässrigen Dispersionen der Probe T2,5b/s, Verdünnung bis 5 g T 1:10, danach 1:20 mit FFF-Laufmittel, 1 g (—), 2 g (---), 3 g (·····), 4 g (- - - -), 5 g (- · - · - ·), 10 g (- - - -), 15 g (·····), 20 g (- · - · - ·), 25 g (—) T

Wie in Kapitel 3 bereits beschrieben, besteht eine Abhängigkeit zwischen der Teilchengröße und dem Flottenverhältnis, wobei die Partikel bei Vergrößerung des Flottenverhältnisses kleiner werden, da mehr Tensid zur Stabilisierung zur Verfügung steht. Ein Vergleich der Teilchenradien der Proben T1,5b/s und T2,5b/s zeigt von Beginn des Zudosierens an im System mit 2,5 g Tensid kleinere Teilchen, was sich über den gesamten Bereich der Monomerzugabe fortsetzt.

Eine Gegenüberstellung der Ergebnisse aus AFFFF (wiederum zwei Ansätze zum Überprüfen der Reproduzierbarkeit) und DLS (1. Ansatz) enthält Abbildung 4.4, wobei die DLS-Werte für die Proben 1,1 – 5,3 mL die der separierten Abklingfunktion der  $\mu$ -Gelteilchen sind und die für die Proben 10,5 – 26,3 mL die Werte für beide Relaxationen, da die beiden Funktionen nicht mehr getrennt angepaßt werden

konnten. Für die lineare Regression wurden bei AFFFF 1. Ansatz nur die Meßwerte ab 4,2 mL T, bei DLS 1. Ansatz nur die ab 3,2 mL T berücksichtigt



**Abb. 4.4:** Hydrodynamischer Radius  $R_h^3$  in Abhängigkeit vom zudosierten Monomervolumen  $V_T$  für T2,5b/s, Verdünnung bis 5,3 mL T 1:10, danach 1:20 mit FFF-Laufmittel, Daten aus AFFFF 1. Ansatz (□), AFFFF 2. Ansatz (○) und DLS 1. Ansatz, 1. Relaxation 1,1 – 5,3 mL (1 – 5 g), beide Relaxationen 10,5 – 26,3 mL (10 – 25 g) (■) mit den jeweiligen linearen Regressionsgeraden. Für die Regression wurde bei AFFFF 1. Ansatz nur die Meßwerte ab 4,2 mL T, bei DLS 1. Ansatz nur die ab 3,2 mL T berücksichtigt.

Wie für T1,5b/s gehen auch hier die Ausgleichsgeraden nicht durch den Ursprung (Abszissenabschnitte: 1. Ansatz:  $V_1 = 3,6$  mL, 2. Ansatz:  $V_1 = 2,8$  mL), wobei die Induktionsvolumina im Vergleich etwas kleiner sind. Es werden offenbar schneller Keime gebildet, auf die der Rest des Monomers aufkondensiert. Der  $R_h(0)$ -Wert von 4,1 nm aus der DLS ist größer als der für T1,5b/s bestimmte, da mehr freies Tensid zur Ausbildung der Überstrukturen zur Verfügung steht. Die erhaltenen Steigungen sind im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch und wie erwartet für beide Meßmethoden kleiner als die für T1,5b/s, da die Anzahl wachsender Teilchen größer sein muß wegen der geringeren Größe der Partikel bei ungefähr gleicher Dichte.

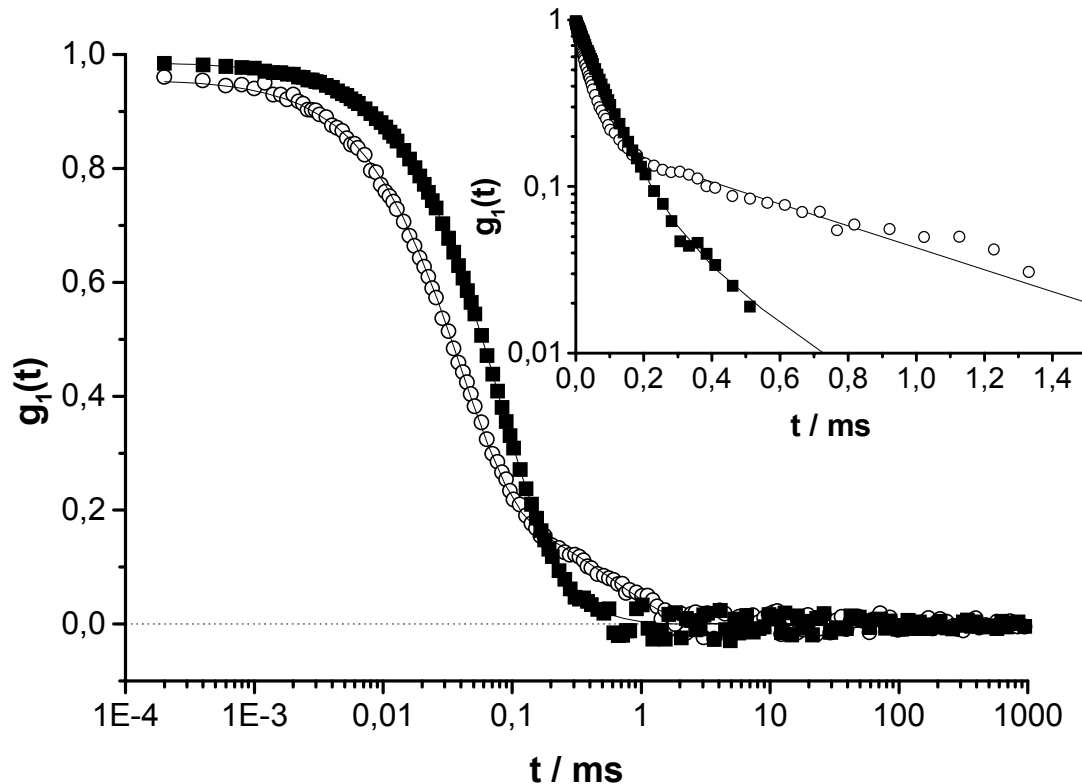
Die Reproduktion von T2,5b/s sowie auch die der 5 g-Probe des 1. Ansatzes liefert Partikel, deren Größe mit der des ersten Ansatzes relativ gut übereinstimmt. Gleiches gilt daher auch im Rahmen der Meßgenauigkeit für die Steigungen der Regressionsgeraden und die Abszissenabschnitte.

Die DLS- und AFFFF-Werte nähern sich mit zunehmendem Monomervolumen an. Auffällig ist in diesem Zusammenhang, daß DLS- und AFFFF-Werte wesentlich näher beieinanderliegen, wenn bei der Auswertung der DLS-Messungen die Abklingfunktion der wachsenden  $\mu$ -Gelteilchen von der zweiten Relaxation separiert werden kann. Besonders deutlich wird dies beim Vergleich der Werte von  $T_{2,5b/s}$  für 2 g T. Gleichzeitig deuten die  $\mu_2$ -Werte der Proben bis 5 g Monomer wie erwartet auf eine breite Radienverteilung hin. Mit zunehmendem Monomervolumen nehmen diese beginnend bei 0,22 für die 1 g-Probe ab, bis sie ab 10 g Monomer im Bereich von 0,03 – 0,04 liegen.

In Abbildung 4.5 sind die Autokorrelationsfunktionen des Streufeldes  $g_1(t)$  der DLS der Probe  $T_{2,5b/s}$  mit 2 g und 25 g T gegenübergestellt. Man kann deutlich erkennen, daß im Falle von 2 g T neben der schnellen Relaxation der kleinen  $\mu$ -Gelteilchen noch eine zweite langsamere vorhanden ist, die wie bereits erwähnt durch BztCl-Überstrukturen in der Lösung hervorgerufen sein könnte. Die 25 g-Probe dagegen zeigt nur einen Abfall, die Teilchen relaxieren langsamer als die schnellen der 2 g-Probe, es handelt sich hierbei um die gewachsenen Siloxanteilchen. Die langsame Relaxation verschwindet offenbar mit Vergrößerung der Monomermenge in der Dispersion. Bestätigt wird diese Beobachtung durch die mit dem Kumulantenfit bestimmten  $\mu_2$ -Werte, die bis 5 g T größer 0,1 sind und dann Werte kleiner 0,04 annehmen.

Geht man davon aus, daß die zweite Relaxation von Tensidüberstrukturen hervorgerufen wird, dann kann das Verschwinden mit dem Verbrauch von BztCl zur Stabilisierung der wachsenden Teilchen während des Zudosierens erklärt werden. Die Strukturen werden entweder vollständig zerstört oder kleiner mit zunehmender Monomermenge, damit nimmt ihr Einfluß auf den gemessenen Wert ab und DLS- und AFFFF-Radien nähern sich an. Für das Auftreten von BztCl-Überstrukturen spricht auch, daß bei Verwendung eines größeren Flottenverhältnisses die zweite Relaxation deutlicher hervortritt. Es ist insgesamt mehr Tensid vorhanden, welches nicht zur Teilchenstabilisierung benötigt wird.

Andere mögliche Erklärungen für das Auftreten einer zweiten Relaxation in der DLS sind z. B. das Vorliegen von zusätzlichen Siloxanteilchen, die nicht größenkontrolliert sondern zu makroskopischen Partikeln wachsen oder auch das Auftreten von  $\mu$ -Gelaggregaten. Makroskopische Gelpartikel liegen in dem hier verwendeten System stets vor, teilweise als Feststoff in der Dispersion und teilweise als Schicht



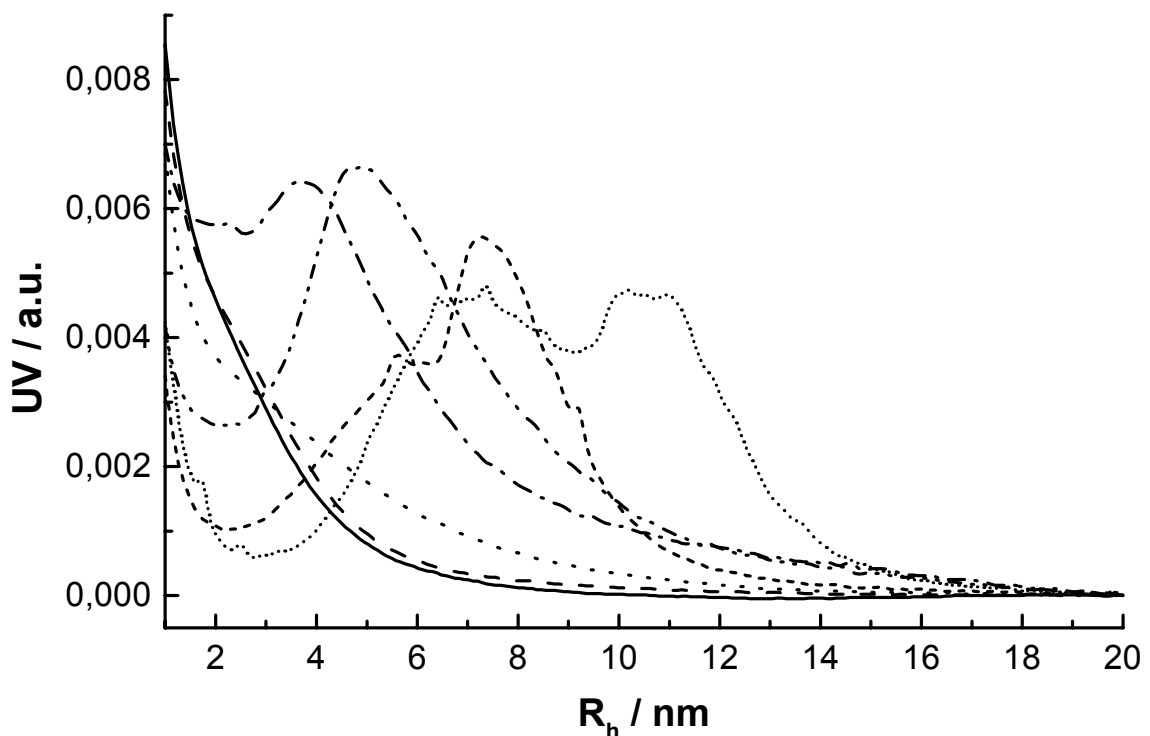
**Abb. 4.5:** Autokorrelationsfunktionen  $g_1(t)$  der DLS ( $\Theta = 90^\circ$ ) der wässrigen Dispersionen der Probe T2,5b/s mit 2 g (2,1 mL) T (○) und 25 g T (26,3 mL) (■) jeweils mit biexponentieller Anpassung

auf der Kolbenwand und dem Rührer, da Reaktionen zwischen Monomeren, Oligo- und Polymeren mit der Glasoberfläche unter den gegebenen Reaktionsbedingungen leicht möglich sind. In diesem Zusammenhang sollte nochmals erwähnt werden, daß der Monomerumsatz bei diesen Reaktionen niemals 100% beträgt, und daß neben dem Verlust der noch wasserlöslichen Oligosiloxane beim Aufarbeiten auch Edukt durch die Ausbildung makroskopischer Siloxanteilchen verlorengelht. Für die Detektion in der AFFFF wären die zu Beginn der Reaktion noch recht kleinen und in der DLS erkennbaren Teilchen wohl zu groß oder sie wechselwirkten mit der Membran, da sie nicht tensidstabilisiert sind, belegten diese und würden daher den Kanalausgang und die Detektoren nicht erreichen. Im Verlauf der Reaktion werden die Teilchen makroskopisch und werden daher für beide Methoden unsichtbar, da sie bei der Probenvorbereitung im Filter hängenbleiben.

Reversible Aggregate aus tensidstabilisierten wachsenden  $\mu$ -Gelteilchen sähe man in der AFFFF nicht, da sie dort im angelegten Fluß wahrscheinlich zerstört würden; die Lichtstreuung würde diese jedoch erkennen, somit kommen sie auch als Ursache für die auftretende zweite Relaxation in Frage. Allerdings ist es nicht geklärt,

warum im weiteren Verlauf des Zudosierens des Monomers und des Wachsens der Siloxanteilchen diese Aggregate nicht mehr in der Dispersion vorliegen.

Das Kondensationsverhalten im Säuren unterscheidet sich stark von dem im Basischen, da man in der AFFFF bei kleinen zudosierten Monomervolumina eines Größenansatzes mit 0,5 g DBS als Tensid (T0,5s/s, S = 0,02) kein Signal der  $\mu$ -Gelteilchen erhält. Erst ab 10 g zudosiertem Monomer kann ein Peak detektiert werden, der für alle Proben sehr breit ist und bei 25 g T in zwei Peaks unterteilt ist (Abbildung 4.6).



**Abb. 4.6:** AFFFF-Elugramme der wässrigen Dispersionen der Probe T0,5s/s, Verdünnung bis 5 g T 1:10, danach 1:20 mit FFF-Laufmittel, 1 g (—), 2 g (---), 5 g (·····), 10 g (— · — ·), 15 g (— · — · — ·), 20 g (— · — · — · — ·), 25 g (— · — · — · — · — ·) T

Die DLS-Messungen an diesen Proben ergeben besonders bei den ganz kleinen Monomervolumina viel zu hohe Radien. Die endgestoppte 25 g-Probe liefert ein GPC-Elugramm, welches sehr breit ist und ebenfalls aus zwei Peaks besteht. Dies bestätigt unmittelbar die Ergebnisse von C. Roos, der auch erst ab 12 g T ein regelmäßiges Wachstum der Partikel finden konnte [22]. Saure Größenansätze können demnach auf der hier beschriebenen Syntheseroute nicht erhalten und analysiert werden.

Zum Vergleich wurden die einzelnen Größenansätze ab 5 g Monomer getrennt hergestellt (T0,5s), aber auch hier konnten nur von den beiden Ansätzen mit 20 bzw.

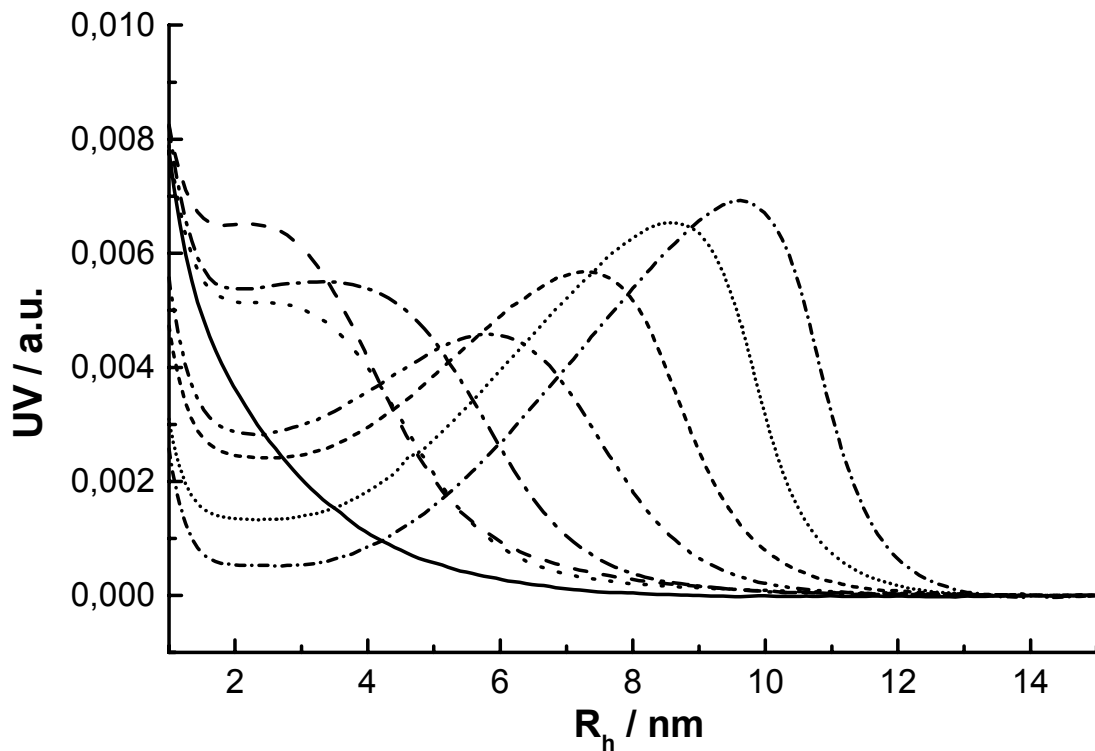
25 g T FFF-Elugramme erhalten werden. Aus der DLS erhält man  $R_h$ -Werte für die separierte erste Relaxation, die im richtigen Größenbereich liegen. Die  $\mu_2$ -Werte für die einzelnen Proben des Ansatzes T0,5s liegen zwischen 0,1 und 0,2, d. h. die Proben sind bezüglich der Radien relativ breit verteilt, und auch hier liegen in den Dispersionen außer den  $\mu$ -Gelteilchen noch größere Strukturen vor. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß die GPC-Elugramme der endgestoppten Proben im Gegensatz dazu eine relativ enge Verteilung mit  $M_w/M_n$ -Werten nach Polystyrol-Eichung im Bereich von 1,1 zeigen. Das saure System scheint demnach bezüglich des Verständnisses der Vorgänge bei Hydrolyse und Kondensation der Monomere und bei der Stabilisierung der wachsenden Teilchen noch komplizierter als das basische zu sein.

Die im sauren System mit 0,5 g DBS hergestellten  $\mu$ -Gelpartikel sind bezüglich des  $R_h$  1 – 2 nm größer als die nach dem basischen Standardansatz mit 2,5 g BzCl synthetisierten Teilchen. Auch ihre Festkörperdichte, die mit  $1,26 \text{ g/cm}^3$  bestimmt wurde, ist kleiner als die basische mit  $1,38 \text{ g/cm}^3$ .

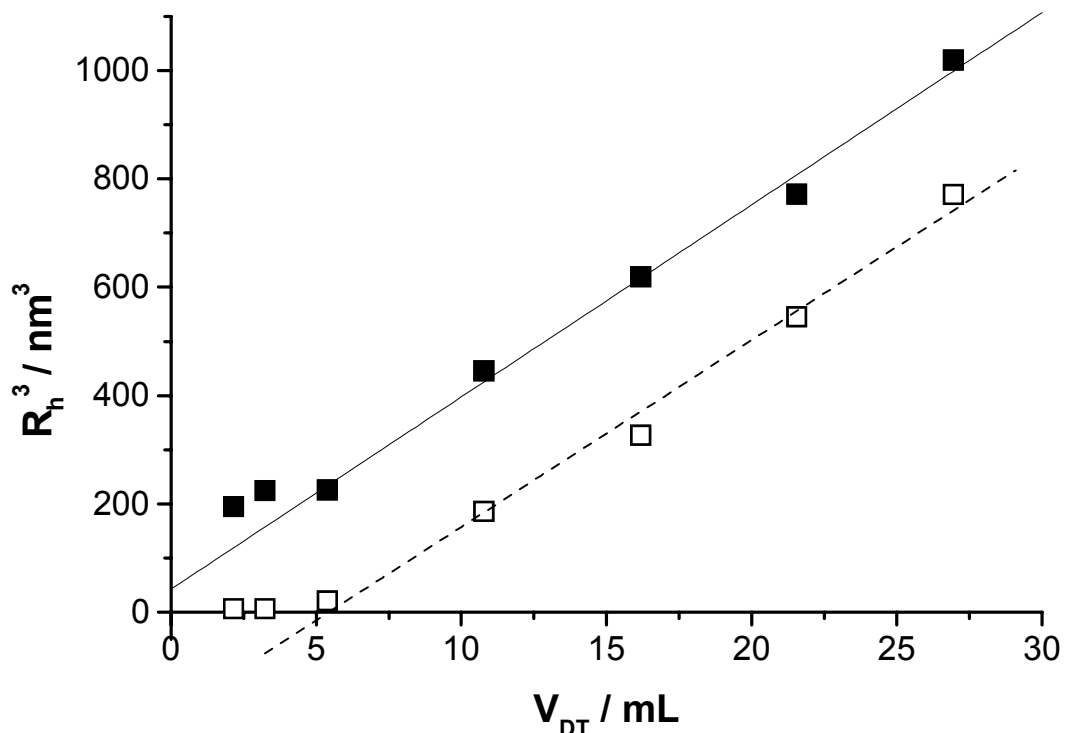
## 4.2 DT-Gemische

Das Größenwachstum von homogenen DT-Gemischen ( $S = 0,10$ ) wurde für drei unterschiedliche DT-Verhältnisse untersucht. Die AFFFF-Elugramme der Probe DT30/70/s (30 Gew.-% D, 70 Gew.-% T) zeigt Abbildung 4.7. Wie bei den basischen T- $\mu$ -Gelen wächst auch hier der Radius der entstehenden Partikel mit zunehmendem Monomervolumen an und, wie man in Abbildung 4.8 erkennen kann, liefern beide Meßmethoden auch für dieses DT-Gemisch eine lineare Beziehung zwischen  $R_h^3$  und  $V_{DT}$  mit derselben Steigung. Die lineare Regression wurde für AFFFF und DLS jeweils unter Nichtbeachtung der Meßwerte bis 5,4 mL DT durchgeführt. Man erhält einen Abszissenabschnitt für die AFFFF-Gerade von 5,4 mL, der größer ist als die für die beiden T-Ansätze bestimmten, d. h. hier muß mehr Monomer zugetropft werden, bevor die Nukleation beginnt. Die Steigung ist noch kleiner als die für T2,5b/s, was auf eine höhere Anzahl an Nukleationskeimen und damit sehr kleine Teilchen hindeutet. Dies wird durch die gemessenen hydrodynamischen Radien bestätigt.

Der  $R_h(0)$ -Wert der DLS stimmt mit 3,5 nm sehr gut mit dem von T1,5b/s überein. Die Steigung der DLS-Geraden ist im Vergleich zu T1,5b/s und T2,5b/s kleiner, was wie schon bei der Diskussion der AFFFF-Daten festgestellt, auf eine noch höhere



**Abb. 4.7:** AFFF-Elugramme der wässrigen Dispersionen der Probe DT30/70/s, Verdünnung bis 5 g 1:10, danach 1:20 mit FFF-Laufmittel, 2 g (—), 3 g (---), 5 g (· · · · ·), 10 g (— · — · —), 15 g (— · — · —), 20 g (- - - -), 25 g (· · · · ·) DT

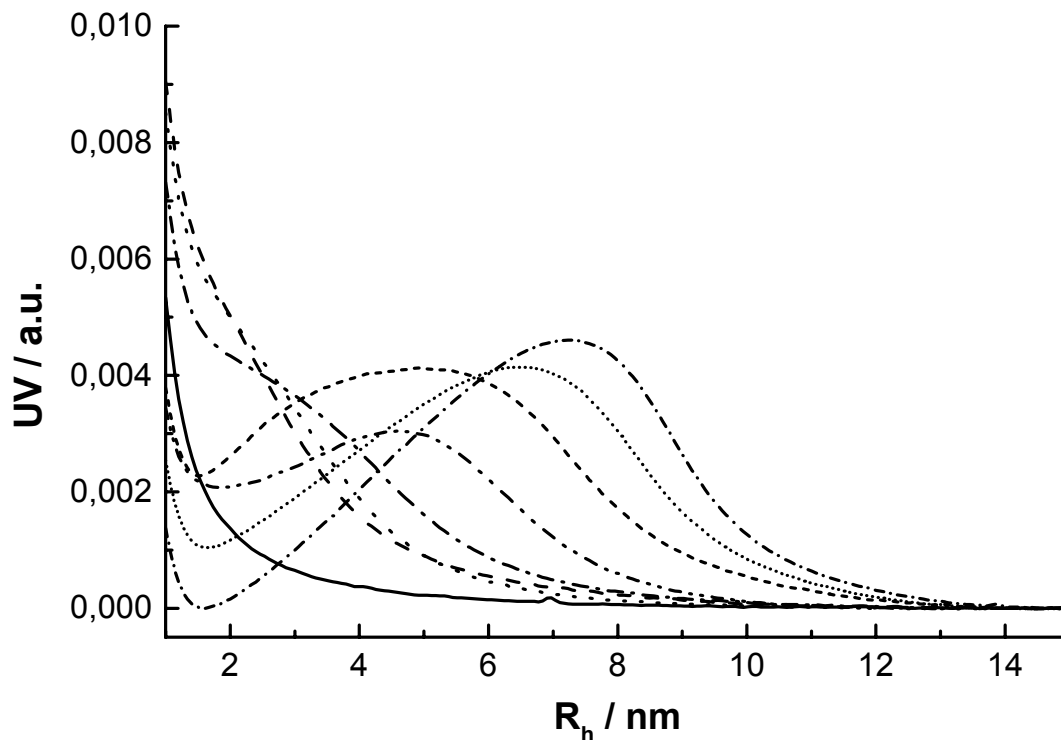


**Abb. 4.8:** Hydrodynamischer Radius  $R_h^3$  in Abhängigkeit vom zudosierten Monomervolumen  $V_{DT}$  für DT30/70/s (Verd. bis 5,4 mL (5 g) DT 1:10, danach 1:20 mit FFF-Laufmittel), Daten aus AFFF ( $\square$ ) und DLS 1. Relaxation ( $\blacksquare$ ) mit den jeweiligen linearen Regressionsgeraden (ohne Berücksichtigung der Meßwerte kleiner 5,4 mL DT)

Anzahl an Nukleationskeimen und kleinere Teilchen hindeutet. Dies wird durch die gemessenen DLS-Radien ebenfalls bestätigt.

Wie bereits erwähnt ist auch hier die Abklingfunktion der wachsenden  $\mu$ -Gelteilchen von mindestens einer weiteren Funktion überlagert. Entsprechend liegen auch die  $\mu_2$ -Werte für alle Proben des Ansatz DT30/70/s im Bereich zwischen 0,06 und 0,1.

Bei einem homogenen DT-Gemisch, das 50 Gew.-% D und 50 Gew.-% T enthält (DT50/50/s), sieht man in der AFFFF ebenfalls bei der sequentiellen Monomerzugabe ein Anwachsen des Partikelradius bei jedem Zudosierschritt (Abbildung 4.9). Die entstehenden Teilchen sind so klein, daß erst ab 5 g Monomer eine Separation der Teilchen vom Void-Peak möglich ist.

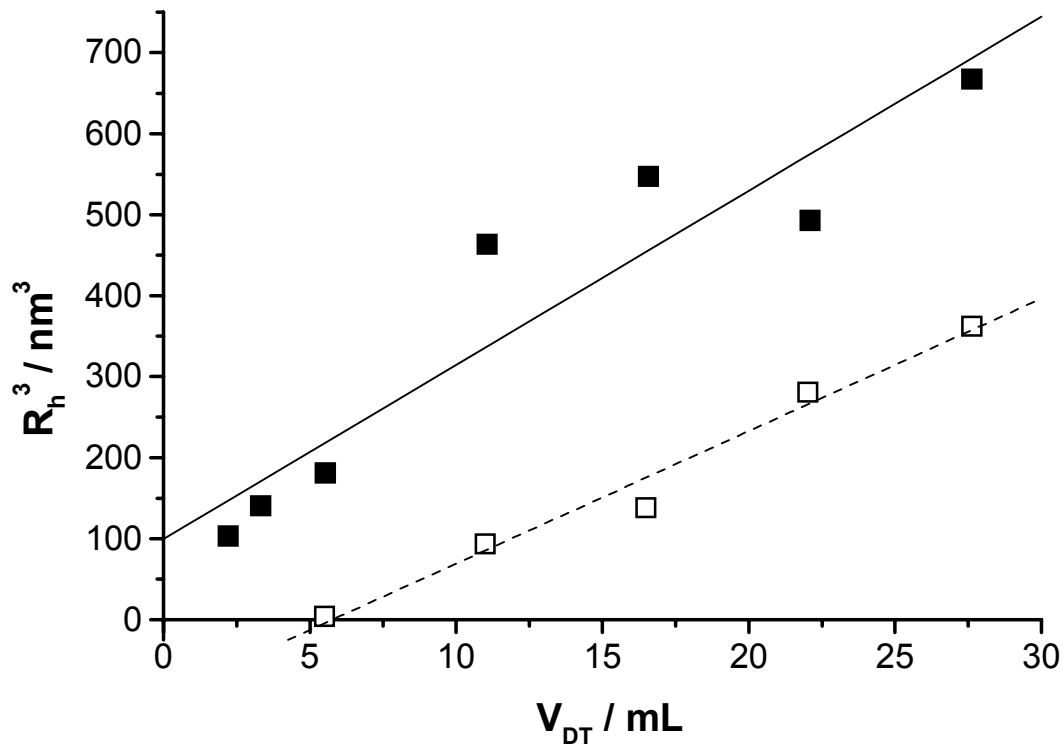


**Abb. 4.9:** AFFFF-Elugramme der wäßrigen Dispersionen der Probe DT50/50/s, Verdünnung bis 5 g 1:10, danach 1:20 mit FFF-Laufmittel, 2 g (—), 3 g (---), 5 g (·····), 10 g (— · — ·), 15 g (— · · · — ·), 20 g (- - - -), 25 g (······) DT

Die Auftragung des mit DLS (erste Relaxation) und AFFFF bestimmten  $R_h^3$  gegen  $V_{DT}$  (Abbildung 4.10) bestätigt auch für dieses System die Theorie des gleichmäßigen sphärischen Wachstums der Partikel, da die Meßwerte beider Methoden auf Geraden liegen. Der Ordinatenabschnitt der DLS-Geraden ist mit 4,6 nm etwas größer als die bisher bestimmten. Die AFFFF liefert ein Induktionsvolumen durch den Abszissenabschnitt von 5,8 mL, was ebenfalls für alle bisher



besprochenen Ansätze das größte ist. Entsprechend den bestimmten Steigungen entstehen sehr viele Nuklei, d. h. die Teilchen sollten im Vergleich aller bisher besprochener Ansätze die kleinsten sein, was durch die Radien sowohl aus der AFFFF als auch aus der DLS bestätigt wird.

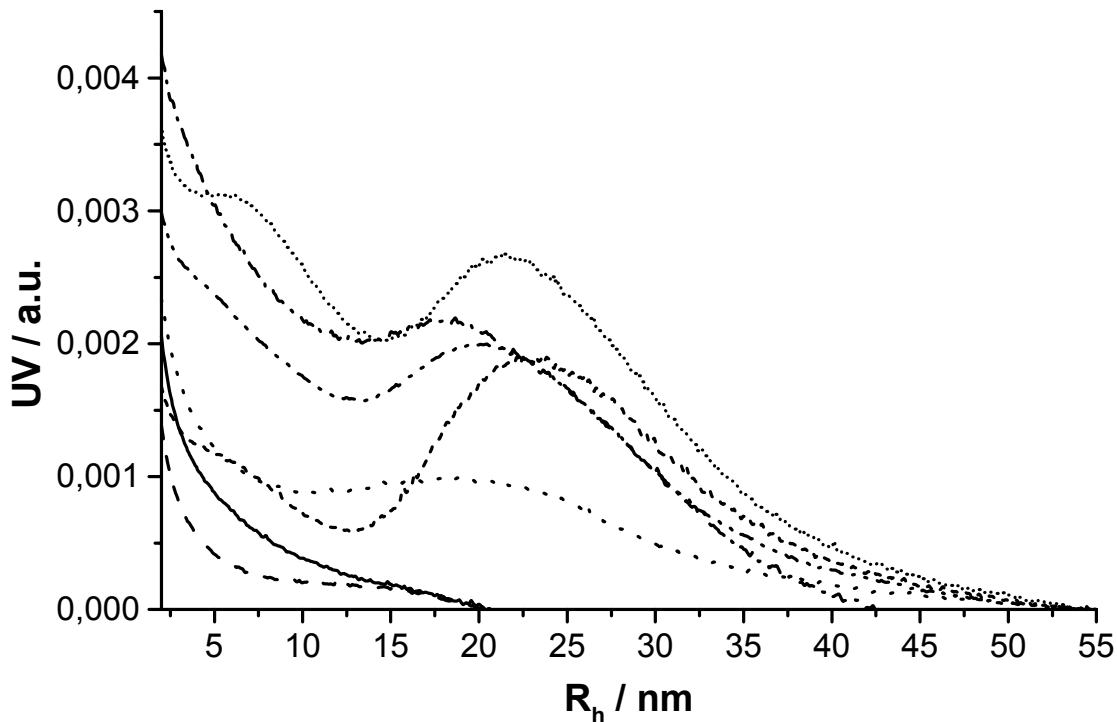


**Abb. 4.10:** Hydrodynamischer Radius  $R_h^3$  in Abhängigkeit vom zudosierten Monomervolumen  $V_{DT}$  für DT50/50/s (Verd. bis 5,5 (5 g) mL DT 1:10, danach 1:20 mit FFF-Laufmittel), Daten aus AFFFF ( $\square$ ) und DLS 1. Relaxation ( $\blacksquare$ ) mit den jeweiligen linearen Regressionsgeraden

Die Relaxation der wachsenden  $\mu$ -Gelteilchen in der DLS ist von mindestens einer weiteren Abklingfunktion überlagert, die bei der Auswertung nicht separiert werden konnte. Bestätigt wird dies auch durch die  $\mu_2$ -Werte, die für DT50/50/s für alle Zudosierschritte größer als 0,2 sind, d. h. die Radiendispersität ist sehr hoch.

Beim System, welches 70 Gew.-% D und 30 Gew.-% T enthält (DT70/30/s), zeigen die AFFFF-Elugramme in Abbildung 4.11 deutlich das Auftreten von Sekundärnukleation ab Zugabe von 15 g Monomer.

Aufgrund der Schwankungen der Meßwerte wurde für beide Meßmethoden darauf verzichtet, Ausgleichsgeraden zu bestimmen (siehe dazu Abbildung 4.12). Daher können für DT70/30/s auch keine Angaben über die Abhängigkeit der Radien der wachsenden Partikel von den zudosierten Monomermengen gemacht werden.

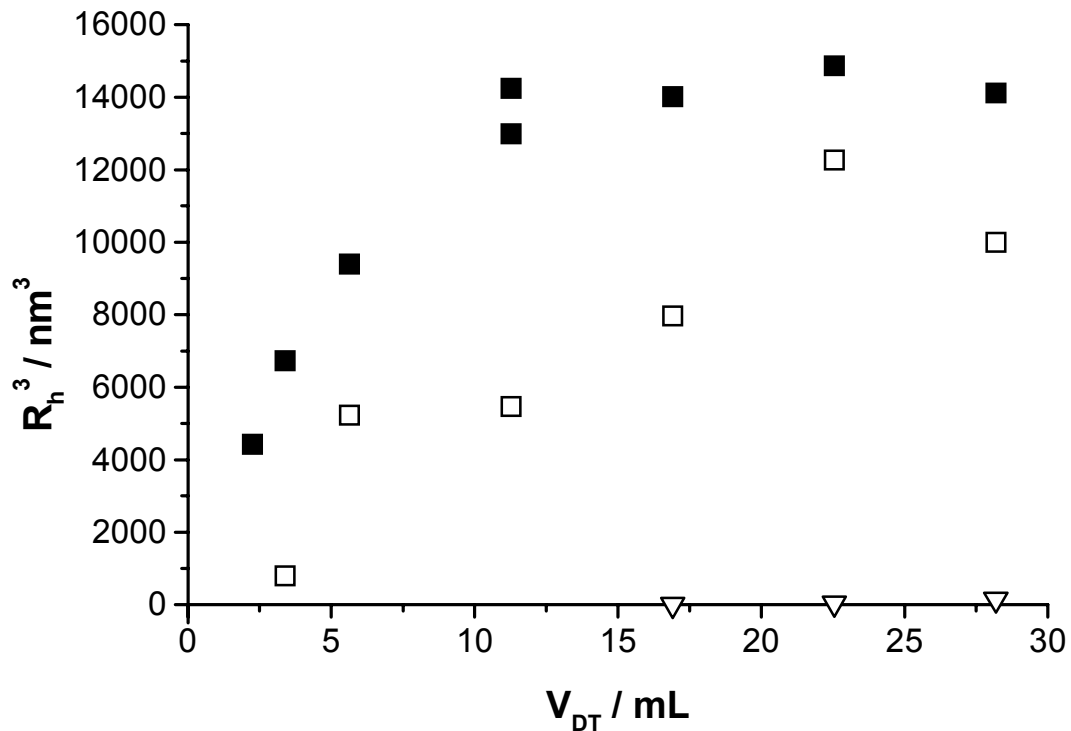


**Abb. 4.11:** AFFF-Elugramme der wäßrigen Dispersionen der Probe DT70/30/s, Verdünnung mit FFF-Laufmittel bis 5 g 1:10, danach 1:20, 2 g (—), 3 g (---), 5 g (·····), 10 g (-·-·-), 15 g (-·-·-), 20 g (- - - -), 25 g (·····) DT

Deutlich ist nur das Anwachsen des Radius sowohl der primär- als auch der sekundärnukleierten Spezies zu erkennen. Die aufgetragenen Radien, die mit DLS bestimmt wurden, sind mit einem biexponentiellen Fit erhalten worden, da die einzelnen Abklingfunktionen nicht getrennt angepaßt werden konnten. Die kleinen sekundärnukleierten Teilchen konnten in der Lichtstreuung aufgrund des geringen Streubeitrags nicht detektiert werden, da die Streuintensität proportional zu  $M^2$  bzw.  $R^6$  ist.

Die Sekundärnukleation ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß die Anzahl an wachsenden Teilchen so klein ist, daß sehr viel freies Tensid in der Lösung vorhanden ist, welches in der Lage ist, neue Keime ausreichend zu stabilisieren.

Vergleicht man die Ergebnisse der Lichtstremessungen an den unterschiedlichen DT-Größenansätzen ( $S = 0,10$ ) mit denen von F. Baumann [17], der durch einmalige Monomerzugabe basische DT-Gemische mit unterschiedlichen Vernetzergehalten ( $S = 0,13$ ) herstellte, so kann man erkennen, daß die Radien der Ansätze DT30/70/s und DT50/50/s 2,5 bzw. 3,5 nm kleiner sind als die Vergleichsproben trotz des kleineren Flottenverhältnisses. Ähnliche Größenunterschiede wurden schon zwischen T1,5b/s und der Probe FB festgestellt sowie zwischen zwei identischen Ansätzen der Probe T1,5b/s; man kann davon ausgehen, daß dies mit der



**Abb. 4.12:** Hydrodynamischer Radius  $R_h^3$  in Abhängigkeit vom zudosierten Monomervolumen  $V_{DT}$  für DT70/30/s, Verd. bis 5,6 mL (5 g) DT 1:10, danach 1:20 mit FFF-Laufmittel, Daten aus AFFFF Primärnukleation ( $\square$ ), Sekundärnukleation ( $\nabla$ ) und DLS ( $\blacksquare$ )

Präparation der Proben (Verwenden einer Spritzenpumpe, Rührgeschwindigkeit, Qualität des Milli-Q-Wassers, der Monomere, Glasgeräte) zusammenhängt. Mit dem Größenansatz DT70/30/s wurden im Gegensatz dazu vergleichsweise große Teilchen dargestellt, da  $\mu$ -Gelpartikel mit 30 mol-% Vernetzer bei F. Baumann einen Radius von 15,8 nm ergaben [17], der deutlich unter dem von DT70/30/s mit 24,2 nm liegt, was nicht mit dem kleineren Flottenverhältnis alleine zu begründen ist. Da der mit der DLS bestimmte Radius mit dem durch die AFFFF erhaltenen gut übereinstimmt, ist dies auch kein Effekt des im Vergleich etwas größeren  $\mu_2$ -Wertes von 0,07 zu 0,05. Zusätzlich wurde bei DT30/70/s auch noch Monomer für die sekundärnukleierten Teilchen verbraucht, welches nicht auf die Primärpartikel aufwachsen konnte. Sonst wären die primärnukleierten Teilchen noch etwas größer.

Dies scheint eine unmittelbare Folge der unterschiedlichen Mengen an Monomer zu sein, die zum Zeitpunkt der Nukleation angeboten werden, da danach die Keimbildung beendet zu sein scheint (mit Ausnahme der später einsetzenden Sekundärnukleation). Bei den Größenansätzen ist zum Zeitpunkt der Nukleation weniger Monomer vorhanden. Dies führt bei der Synthese von DT70/30/s wahrscheinlich dazu, daß weniger Partikel entstehen auf die pro einzelner Kugel

mehr Monomer aufwachsen kann. Insgesamt ist dies offenbar typisch für Systeme mit hohen D-Gehalten oder solchen, bei denen funktionalisierte Monomere eingesetzt werden (siehe dazu auch die Diskussion der Radien der wäßrigen Dispersionen in Kapitel 5). Andere Ursachen für diese Beobachtung könnten in Unterschieden bezüglich der Stabilisierung der wachsenden  $\mu$ -Gelteilchen und der oligomeren Bestandteile der Dispersion bestehen, besonders da nur sehr wenige Keime entstehen auf die effektiv stabilisierte PDMS-Ketten oder nur sehr schwach vernetzte Oligosiloxane aufwachsen. Der Ansatz befindet sich schon an der Stabilitätsgrenze des Systems, da die Dispersion sehr trüb ist, und die einzelnen Proben sich in der AFFFF relativ schlecht vermessen ließen.

Ein Vergleich der mit dem in Kapitel 2 beschriebenen Densimeter bestimmten Festkörperdichten zeigt eine Abnahme der Dichte der endgestoppten Proben mit abnehmendem Vernetzergehalt (Tabelle 4.1). Diese Messungen bestätigen damit den gleichzeitigen Einbau von Vernetzer und Kettenbildner in die  $\mu$ -Gele.

**Tabelle 4.1:** Festkörperdichten von  $\mu$ -Gelen mit unterschiedlichen Vernetzergehalten

| Probe     | Gehalt T / Gew.-% | $\rho$ / g/cm <sup>3</sup> |
|-----------|-------------------|----------------------------|
| T2,5b     | 100               | 1,38                       |
| DT30/70/s | 70                | 1,23                       |
| DT50/50/s | 50                | 1,13                       |

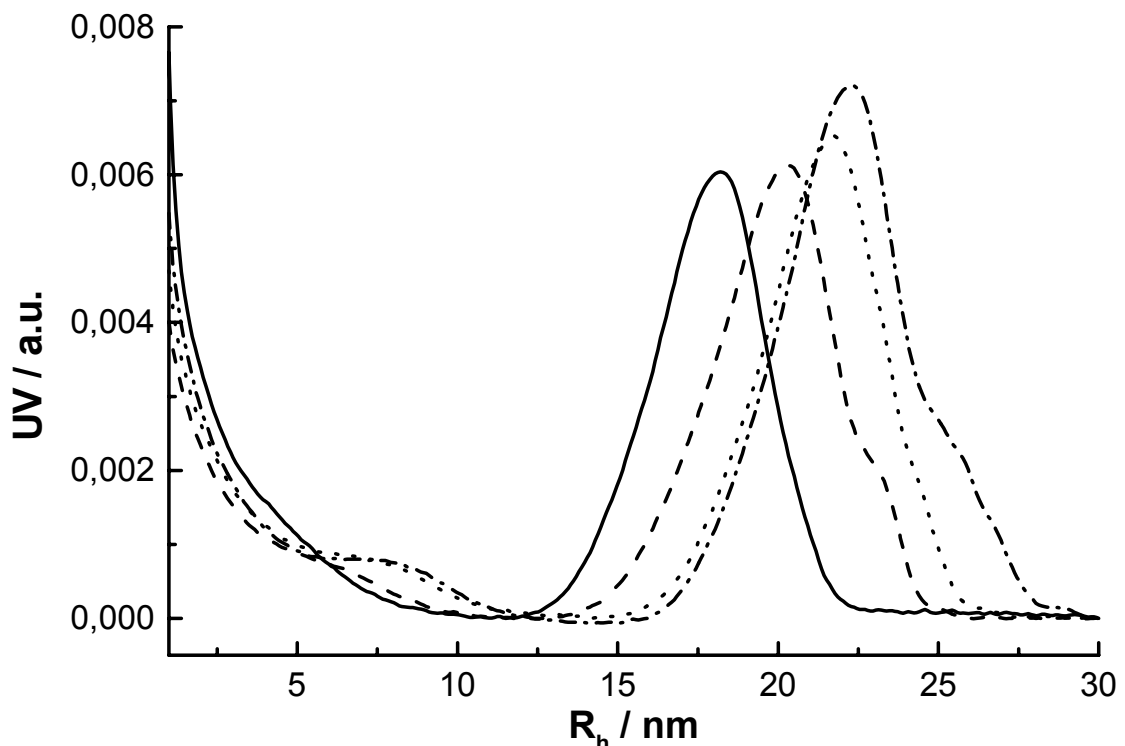
Untersuchungen mit <sup>29</sup>Si-Festkörper-NMR-Spektroskopie von O. Emmerich zeigen, daß die Cokondensation von D und T Monomeren statistisch verläuft, es werden also keine Cluster oder Ringe gebildet. Eine Überprüfung des Mischungsverhältnisses der Monomere in unterschiedlich stark vernetzten Proben war durch dn/dc-Messungen möglich, wobei man das zudosierte Verhältnis wiederfindet [20].

### 4.3 Hohlkugeln

Für die Synthese von Siloxanhohlkugeln [20] wird ein Kern aus PDMS-Ketten vorkondensiert, wozu bei der basischen Synthese 8 g D (3,0 g BztCl, S = 0,12) und bei der sauren 3 g D (0,5 g DBS, S = 0,02) verwendet werden. Die Ketten werden mit M endgestoppt, danach wird ein DT-Gemisch (30 Gew.-% D, 70 Gew.-% T)

schrittweise aufkondensiert und das Größenwachstum verfolgt. Durch das Endstoppeln sind die Ketten passiviert, sie sind nicht an die sie umgebende Schale gebunden und können nach dem Endstoppeln durch Ultrafiltration von den Hohlkugeln abgetrennt werden.

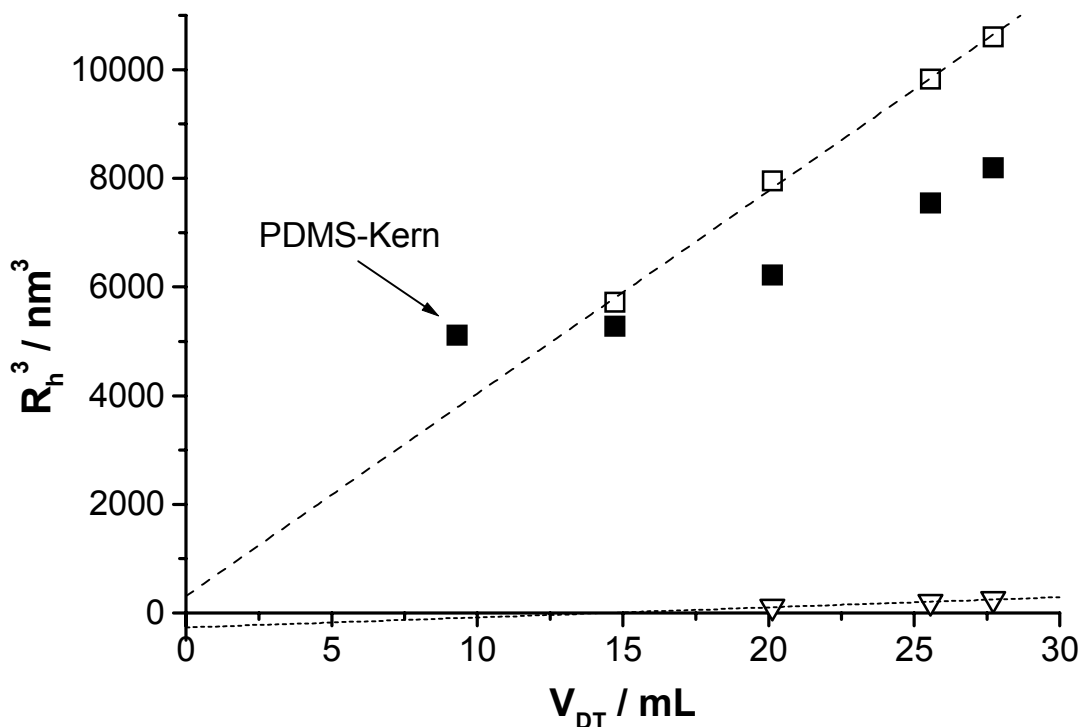
Die AFFFF-Elugramme des basischen Hohlkugelansatzes HKb/s zeigt Abbildung 4.13. Die Schale um die PDMS-Ketten herum wächst bei jeder Monomierzugabe an. Zusätzlich werden ab 10 g Schalenmonomer neue Partikel detektiert, deren Radien ebenfalls mit der Zunahme des Monomervolumens in der Dispersion anwachsen.



**Abb. 4.13:** AFFFF-Elugramme der wässrigen Dispersionen der Probe HKb/s, Verdünnung mit FFF-Laufmittel 1:40, PDMS-Kern (8 g D) plus 5 g (—), 10 g (---), 15 g (·····), 17 g (-·-·-) DT

Eine Gegenüberstellung der dritten Potenz der Radien der primär- und sekundärnukleierten Partikel aus der AFFFF und denen aus der DLS in Abhängigkeit vom zudosierten Monomervolumen  $V_{DT}$  zeigt Abbildung 4.14;  $V_{DT}$  beinhaltet auch das Volumen des PDMS-Kettenbildners. Da die DLS-Werte auch unter Vernachlässigung des Radius des PDMS-Kerns nicht auf einer Geraden liegen, wurde auf die lineare Regression verzichtet. Die AFFFF-Werte dagegen bestätigen sowohl für die Primär- wie auch für die Sekundärnukleation für die im Vergleich zu den zuvor besprochenen Systemen komplexer aufgebauten basischen Hohlkugeln die Proportionalität zwischen  $R_h^3$  und dem zudosierten Monomervolumen. Wegen der

Zweitnukleation können für HKb/s keine Informationen über die Anzahl an wachsenden Teilchen oder das Induktionsvolumen erhalten werden.

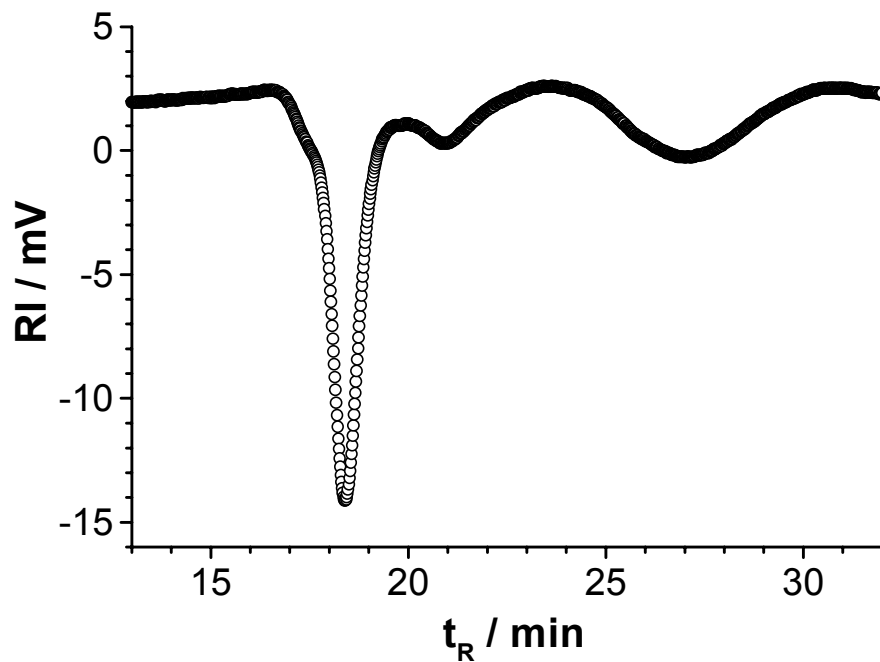


**Abb. 4.14:** Hydrodynamischer Radius  $R_h$  in Abhängigkeit vom zudosierten Monomervolumen  $V_{DT}^{1/3}$  für HKb/s (Verdünnung mit FFF-Laufmittel jeweils 1:40), Daten aus AFFF Primärnukleation (□), Sekundärnukleation (▽) und DLS biexp. Fit (■) mit den jeweiligen linearen Regressionsgeraden für die AFFF-Werte

Die Lichtstreuungsmessungen, die einen nahezu monoexponentiellen Abfall zeigen, sehen aus den bei der Diskussion der Ergebnisse von DT70/30/s bereits genannten Gründen ausschließlich die großen Teilchen. Man erhält  $\mu_2$ -Werte, die kleiner sind als 0,03.

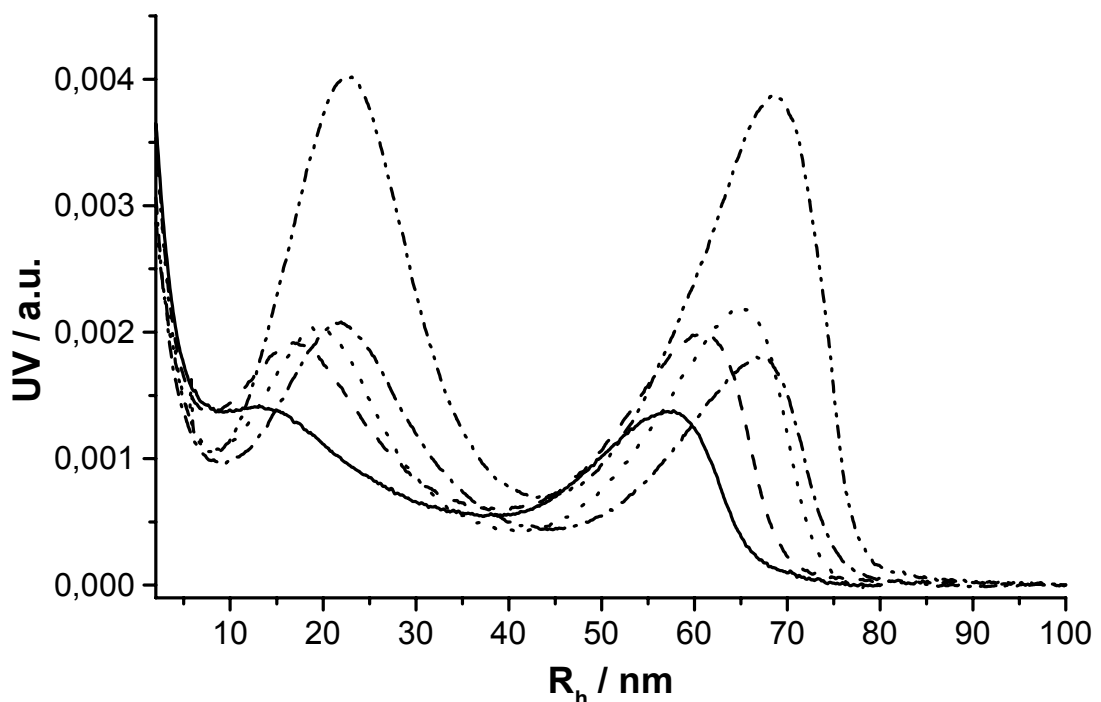
Das GPC-Eluogramm der endgestoppten Probe HKb/s (Abbildung 4.15) zeigt das Signal der Ketten, die aus dem Kugellinneren herausdiffundiert sind, bei einer Retentionszeit von 27 min, das Signal der sekundärnukleierten Partikel bei 21 min und das Signal der PDMS-gefüllten Hohlkugeln bei 18,4 min. Damit entspricht es bis auf die durch die Membran diffundierten und damit nicht detektierbaren Ketten genau dem AFFF-Eluogramm für die 25 g-Probe aus Abbildung 4.13.

Der saure Ansatz HKs/s zeigt von Beginn des Zudosierens der Schalenmonomere an eine Zweitnukleation, wie man den AFFF-Eluogrammen in Abbildung 4.16 entnehmen kann. Die Radien beider Spezies wachsen bei weiterer Monomerzugabe an (Abbildung 4.17), wobei die Größenunterschiede zwischen



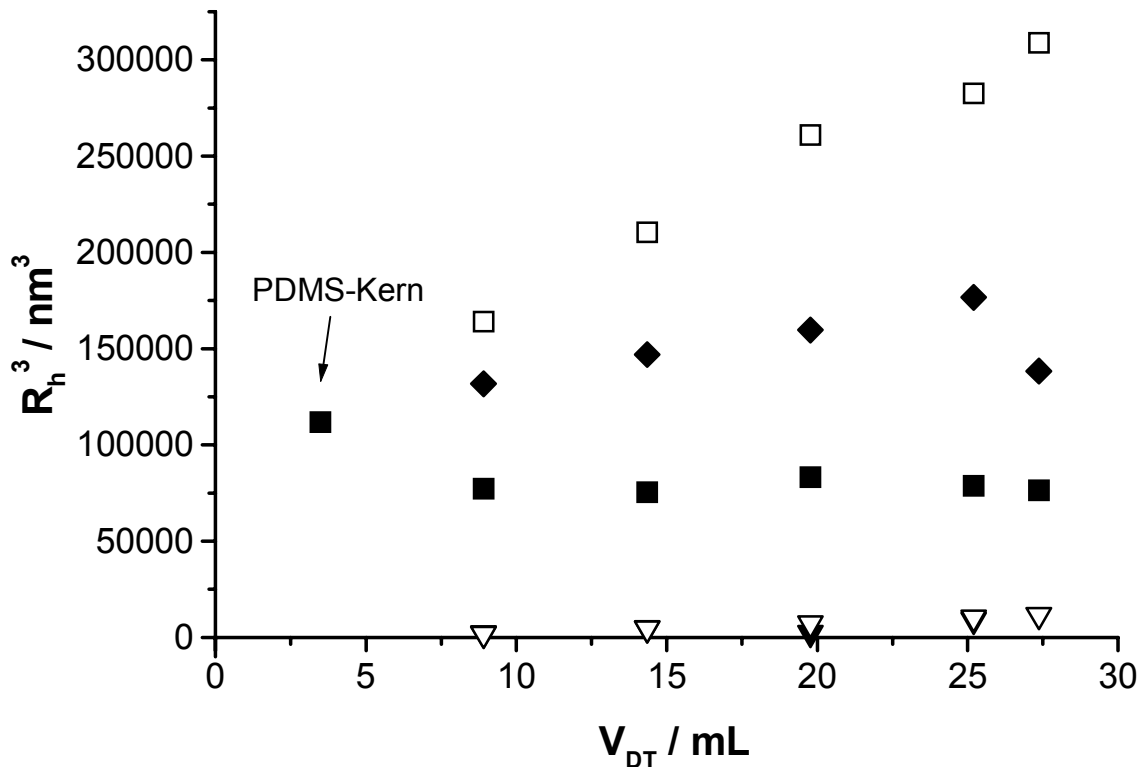
**Abb. 4.15:** GPC-Elugramm in Toluol der endgestoppten Probe HKb/s

beiden Teilchensorten mindestens einen Faktor drei betragen. Daher können auch die Relaxationsfunktionen der DLS der beiden unterschiedlich großen  $\mu$ -Gelteilchen separiert und getrennt ausgewertet werden. Auf die Linearisierung der Meßwerte wurde wegen der geringen Aussagekraft aufgrund der Sekundärnukleation verzichtet.



**Abb. 4.16:** AFFFF-Elugramme der wässrigen Dispersionen der Probe HKs/s, Verdünnung mit FFF-Laufmittel 1:60, PDMS-Kern (3 g D) plus 5 g (—), 10 g (---), 15 g (·····), 20 g (— · — · —), 22 g (— · · · —) DT

Die  $\mu_2$ -Werte der DLS, die im Bereich von 0,1 liegen, lassen auf eine breit verteilte Probe bezüglich der Radien oder mehrere Teilchensorten schließen. Die Radien für die kleinen Teilchen stimmen sehr gut mit denen aus der AFFFF überein. Die der großen Teilchen konnten mit der AFFFF nicht mehr genau bestimmt werden, da diese weit außerhalb des Kalibrierungsbereichs liegen.



**Abb. 4.17:** Hydrodynamischer Radius  $R_h^3$  in Abhängigkeit vom zudosierten Monomervolumen  $V_{DT}$  für HKs/s (Verdünnung mit FFF-Laufmittel jeweils 1:60), Daten aus AFFFF Primärnukleation (□), Sekundärnukleation (▽) und DLS biexp. Fit (■), 1. Relaxation (▼), 2. Relaxation (◆)

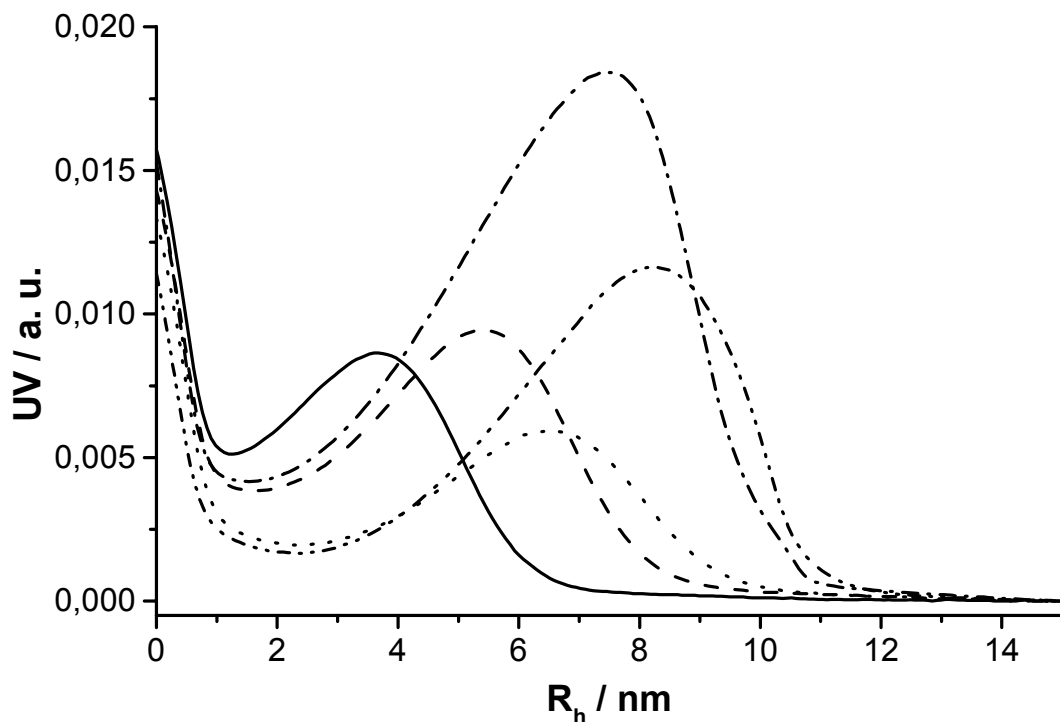
#### 4.4 Funktionalisierte $\mu$ -Gele

Zusätzlich zu den zuvor beschriebenen Untersuchungen an unfunktionalisierten Modellsystemen unterschiedlicher Topologie sollten auch noch Größenansätze funktionalisierter  $\mu$ -Gele synthetisiert und entsprechend analysiert werden. Als funktionalisiertes Monomer wurde p-Chlormethylphenyltrimethoxysilan (T-CIBzl) ausgewählt, dessen Kondensationsverhalten in Kombination mit den anderen beiden Monomeren von erheblicher Bedeutung für die Darstellung amphiphiler Siloxan- $\mu$ -Netzwerke ist. Ausführlich eingegangen wird auf diese Problematik in Kapitel 5. Die schrittweise Herstellung chlorbenzylkernfunktionalisierter Vollkugeln (VKx/s), chlorbenzylschalenfunktionalisierter Kugeln mit PDMS-Kern (PHKx/s) sowie chlorbenzyl-



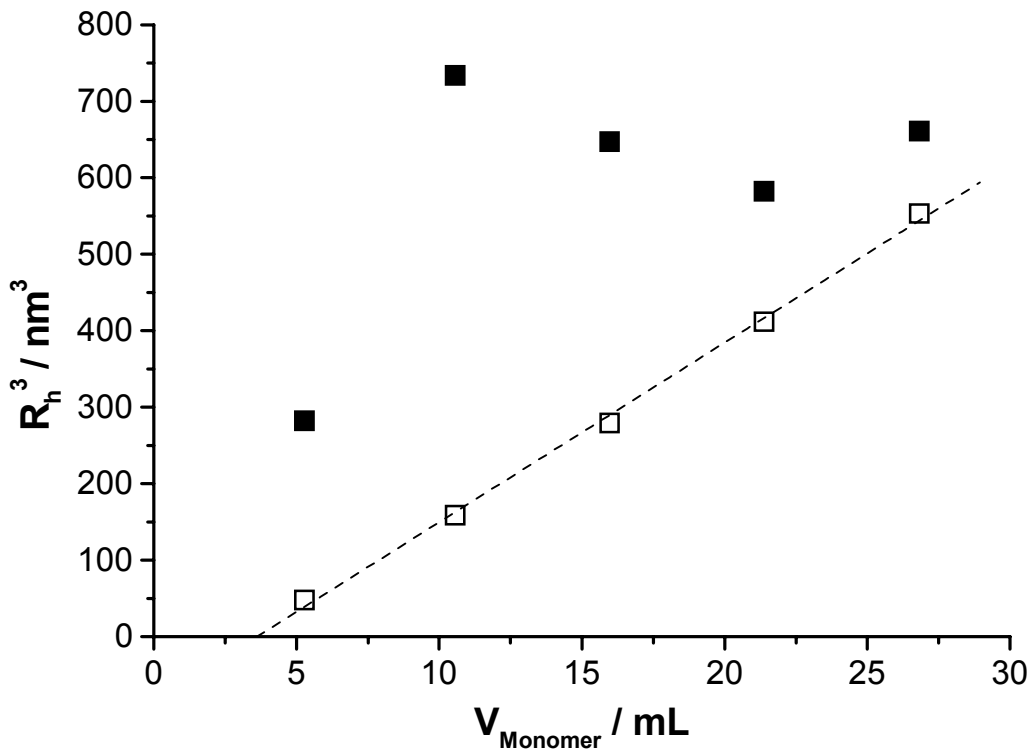
schalenfunktionalisierter Hohlkugeln (HKx/s) wurde wiederum mit AFFFF und DLS in wäßriger Dispersion verfolgt. x bezeichnet jeweils den Gewichtsanteil T-CIBzl in % an der Gesamtmonomermenge. Ein besonderes Augenmerk wurde auf die tatsächliche Entstehung der jeweiligen Kern-Schale-Struktur mit einer oder mehreren Schalen gelegt, da für die Synthese des Kerns bzw. der inneren Schale ein Gemisch aus D, T und T-CIBzl und für die der äußeren Schale eines aus D und T verwendet wurde. Alle Ansätze wurden basisch katalysiert durchgeführt, da T-CIBzl so in größeren Mengen ohne Probleme in die Kugeln eingebaut werden kann [138].

Die AFFFF-Elugramme der Probe VK12/s (2,5 g BztCl, S = 0,10) als Beispiel für ein Kern-Schale- $\mu$ -Gel mit einem Verhältnis (in g) von Kern zu Schale von 10/15 sind in Abbildung 4.18 gezeigt. Der Kern enthält 12 Gew.-% T-CIBzl und insgesamt 50 Gew.-% Vernetzer, die Schale 67 Gew.-%.



**Abb. 4.18:** AFFFF-Elugramme der wäßrigen Dispersionen der Probe VK12/s, Verdünnung mit FFF-Laufmittel 1:80, 5 g (—), 10 g (---), 15 g (·····), 20 g (— · — ·), 22 g (— · · — ·) Monomer

Deutlich läßt sich für die AFFFF-Werte bei jeder Monomierzugabe ein Radienzuwachs der Teilchen erkennen, wobei der  $R_h^3$  proportional zu  $V_{\text{Monomer}}$  ist, wie man in Abbildung 4.19 sehen kann. Man kann davon ausgehen, daß die Teilchen sphärisch wachsen und bei jedem erneuten Zudosieren eines Monomergemisches eine Schale auf den bereits vorhandenen Kern aufkondensiert wird.



**Abb. 4.19:** Hydrodynamischer Radius  $R_h^3$  in Abhängigkeit vom zudosierten Monomervolumen  $V_{\text{Monomer}}$  für VK12/s (Verdünnung mit FFF-Laufmittel AFFFF: 1:80, DLS 1:40), Daten aus AFFFF (□) mit linearer Regressionsgerade, DLS 1. Relaxation (■)

Die lineare Regression liefert einen Wert für die Steigung, der zwischen dem für DT30/70/s und DT50/50/s liegt, d. h. die Teilchengrößen sollten im Bereich der DT-Partikel liegen, was auch gezeigt werden kann. Der Ordinatenabschnitt liefert für dieses System ein Induktionsvolumen von 3,6 mL, welches gut mit dem für T2,5b/s bestimmten übereinstimmt. Daraus kann man schließen, daß die Partikelnukleation in Gegenwart von T-CIBzl ebenso gut verläuft wie bei Verwendung von reinem T. Die wäßrige Dispersion unterscheidet sich nur bezüglich der Stabilität von den unfunktionalisierten Systemen, da diese in Gegenwart von T-CIBzl zurückgeht, was sich zum einen dadurch bemerkbar macht, daß die Dispersion des vorgestellten Größenansatzes bei mehreren Versuchen gebrochen ist und zum anderen dadurch, daß die Löslichkeit der endgestoppten Partikel vermindert ist und sie in der GPC breite Peaks mit ausgeprägtem Tailing bis hin zur Bimodalität zeigen.

Die DLS-Werte (1. Relaxation) sind nicht besonders aussagekräftig, da sie sehr stark schwanken, und auch hier die in Kapitel 4.1 diskutierten großen Teilchen in der Dispersion vorhanden sind, die die Auswertung der Relaxationsfunktion der wachsenden  $\mu$ -Gelteilchen erschweren. Zusätzlich ist es möglich, daß die Dispersionen zum Zeitpunkt der Messung schon gealtert waren (AFFFF-

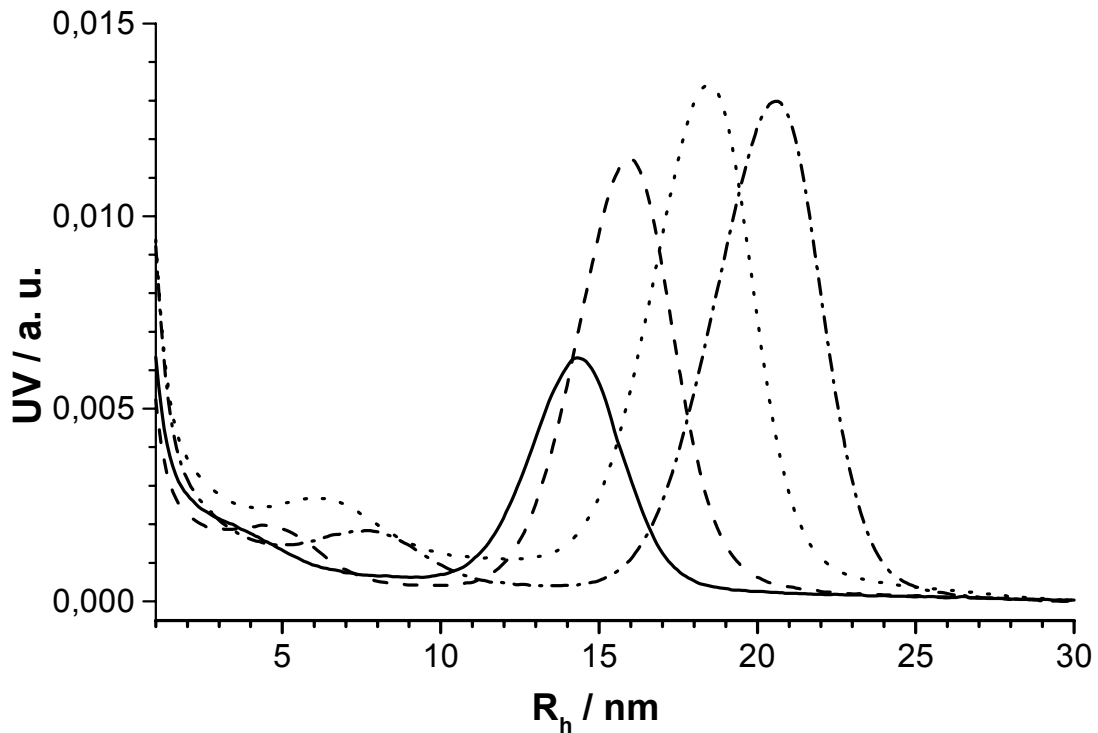
Untersuchungen wurden ca. 4 Wochen vorher durchgeführt), was mit der bereits angesprochenen Stabilität zusammenhängen könnte. Es wurde daher auch keine lineare Regression durchgeführt. Die mit der Kumulantenreihe ermittelten  $\mu_2$ -Werte von 0,15 – 0,25 deuten auf eine sehr große Radiendispersität hin. Klar zu erkennen ist jedoch auch hier, daß mit Vergrößerung des zudosierten Monomervolumens die  $\mu_2$ -Werte kleiner werden.

Bei den chlorbenzylfunktionalisierten  $\mu$ -Gelproben wird das mit dem UV-Detektor aufgenommene Signal nicht nur durch die Tensidmoleküle auf den Partikeloberflächen sondern auch durch den Phenylring des Monomers hervorgerufen. Deshalb müssen die Proben stärker verdünnt vermessen werden.

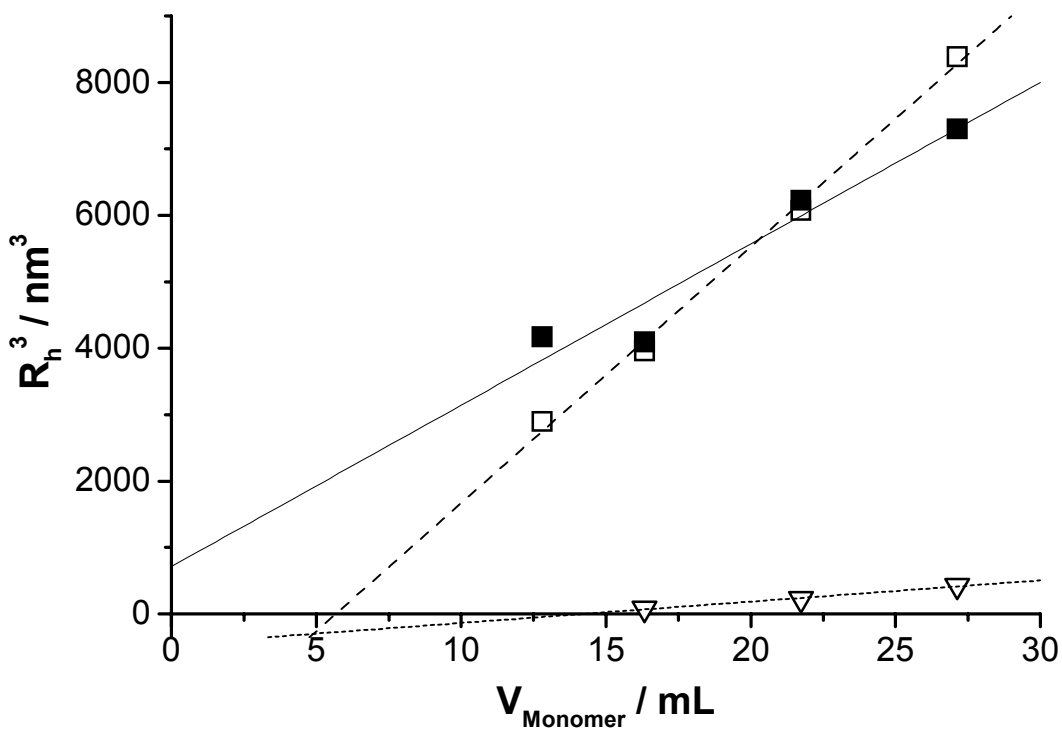
Chlorbenzylfunktionalisierte Kugeln mit PDMS-Kern sind Kern-Schale-Schale- $\mu$ -Netzwerke, deren Kern nur aus linearem PDMS besteht. Diese Ketten sind chemisch an die sie umgebende chlorbenzylfunktionalisierte Schale gebunden. Die äußere Schale dagegen ist unfunktionalisiert und damit chemisch inert. Die AFFFF-Elugramme für den Ansatz PHK12/s (3,0 g BzCl, S = 0,12), bei dem 3 g T-CIBzl (12 Gew.-%) eingesetzt wurden und beide Schalen etwa zu 70 Gew.-% vernetzt sind, zeigt Abbildung 4.20.

Deutlich läßt sich ein Anwachsen der Partikel mit jeder Zugabe an Monomergemisch feststellen. Dies gilt nicht nur für die primär- sondern auch für die sekundärnukleierten Teilchen, die schon bei Zugabe von 5 g des D/T/T-CIBzl-Gemisches zum PDMS-Kern entstehen. Die Peaks der primärnukleierten Spezies sind sehr schmal, was durch die  $\mu_2$ -Werte aus der DLS, die zwischen 0,02 und 0,03 liegen bestätigt wird. Eine Gegenüberstellung der durch AFFFF und DLS ermittelten Radien in Abhängigkeit vom zudosierten Monomervolumen zeigt Abbildung 4.21.

Die entstehenden Teilchen sind von Beginn des Zudosierens der Monomergemische an relativ groß, wobei die Radien etwas kleiner sind als die der Probe HKb/s. Dies ist wiederum ein typisches Beispiel für die sehr gute Größenauftrennung der AFFFF, da die DLS die kleinen Teilchen aufgrund des zu geringen Streubeitrags nicht sieht. Die Proportionalität zwischen der dritten Potenz des Radius und dem zudosierten Monomervolumens ist für diesen Ansatz für beide Bestimmungsmethoden und für beide Spezies erfüllt, d. h. die Teilchen wachsen sphärisch, und es wächst bei jeder Monomierzugabe eine Schale auf den vorliegenden Kern auf, es entstehen also Kern-Schale-Partikel. Die Auftragung macht deutlich, daß kleine Radienunterschiede zu deutlich abweichenden



**Abb. 4.20:** AFFF-Eluogramme der wässrigen Dispersionen der Probe PHK12/s, Verdünnung mit FFF-Laufmittel 1:60, PDMS-Kern (8 g D) plus 3,5 g (—), 7 g (---), 12 g (· · · · ·), 17 g (- · - · -) Monomer

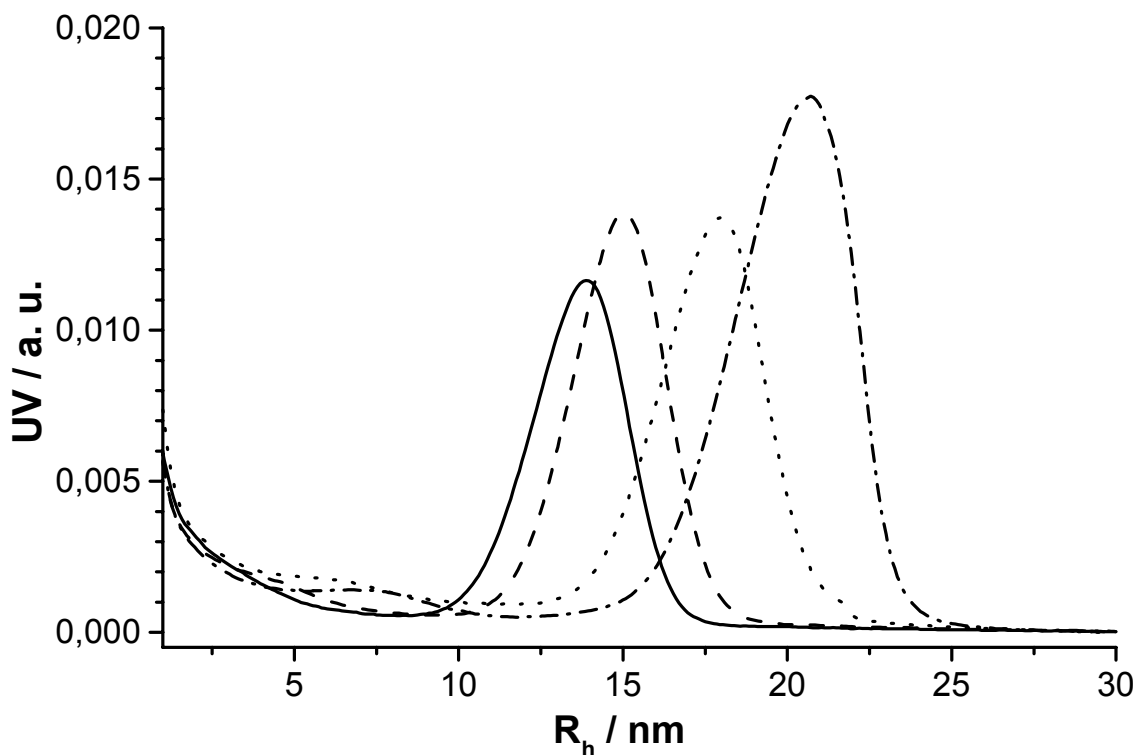


**Abb. 4.21:** Hydrodynamischer Radius  $R_h^3$  in Abhängigkeit vom zudosierten Monomervolumen  $V_{\text{Monomer}}$  für PHK12/s (Verdünnung mit FFF-Laufmittel AFFF 1:60, DLS 1:40), Daten aus AFFF Primärnukleation ( $\square$ ), Sekundärnukleation ( $\blacktriangledown$ ) und DLS biexp. Fit ( $\blacksquare$ ) mit den jeweiligen linearen Regressionsgeraden

Steigungen führen können. In diesem Fall kann nicht zwischen statistischen Schwankungen der Meßwerte und systematischen Abweichungen unterschieden werden. Aus den Steigungen und Ordinaten- bzw. Abszissenabschnitten können aufgrund der Sekundärnukleation keine weiteren Informationen insbesondere über das Induktionsvolumen erhalten werden.

Die Größe der Teilchen läßt darauf schließen, daß auch T-CIBzl in die Kugeln eingebaut wird. Stabilitätsprobleme gibt es auch bei diesem System, da die endgestoppten Partikel der verschiedenen Zudosierschritte nur schlecht bzw. gar nicht löslich sind.

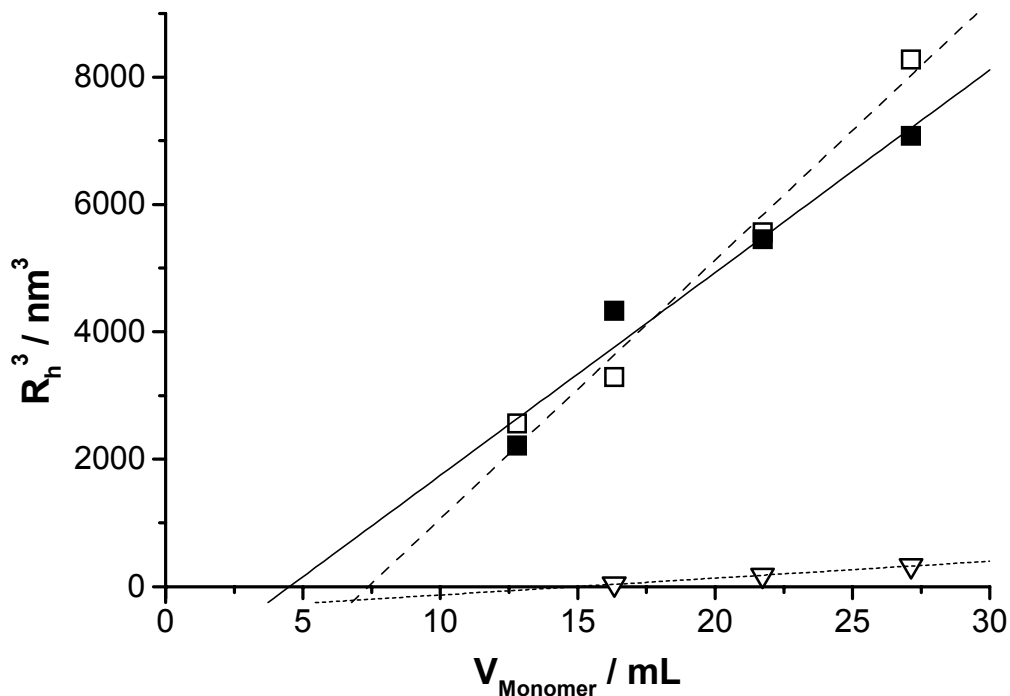
Basische chlorbenzylschalenfunktionalisierte Hohlkugeln werden nach demselben Prinzip wie die unfunktionalisierten hergestellt, nur daß sich das zugetropfte Monomergemisch für die Synthese der inneren Schale aus D, T und T-CIBzl und für die äußere Schale nur aus D und T zusammensetzt. Als Beispiel ist hier die Probe HK18/s (3,0 g BztCl, S = 0,12) gezeigt, für die insgesamt 3 g T-CIBzl verwendet wurden und die Vernetzergehalte von je 70 Gew.-% in erster und zweiter Schale enthält. Die AFFFF-Elugramme von HK18/s sind in Abbildung 4.22 dargestellt.



**Abb. 4.22:** AFFFF-Elugramme der wässrigen Dispersionen der Probe HK18/s, Verdünnung mit FFF-Laufmittel 1:60, PDMS-Kern (8 g D) plus 3,5 g (—), 7 g (- - -), 12 g (· · · · ·), 17 g (- · - · -) Monomer

Wie bei PHK12/s werden durch Zweitnukleation neue Partikel gebildet, wobei dies hier erst bei der zweiten Zugabe des Schalenmonomergemischs offensichtlich ist. Deshalb sind diese Teilchen am Ende des Zudosierens kleiner als bei PHK12/s. Beide Spezies wachsen bei jeder erneuten Monomierzugabe an, die Radienverteilung ist ähnlich eng wie bei HKb/s und PHK12/s, was wiederum mit den bestimmten  $\mu_2$ -Werten ( $\leq 0,02$ ) aus der DLS übereinstimmt.

Abbildung 4.23 enthält die  $R_h^3$ -Werte aus DLS und AFFFF und das dazugehörige Monomervolumen. Auch hier lassen sich die Meßwerte für beide Bestimmungsmethoden und für primär- und sekundärnukleierte  $\mu$ -Gelteilchen linearisieren, die Steigungen für die primärnukleierten Teilchen sind sehr ähnlich. Die Radien liegen im Bereich der Proben HKb/s und PHK12/s, damit kann man davon ausgehen, daß T-CIBzl auch in Hohlkugelsysteme eingebaut werden kann.



**Abb. 4.23:** Hydrodynamischer Radius  $R_h^3$  in Abhängigkeit vom zudosierten Monomervolumen  $V_{\text{Monomer}}$  für HK18/s (Verdünnung mit FFF-Laufmittel AFFFF 1:60, DLS 1:40), Daten aus AFFFF Primärnukleation (□), Sekundärnukleation (▼) und DLS biexp. Fit (■)

Wie bei den Ansätzen VK12/s und PHK12/s sind auch bei HK18/s die endgestoppten Proben der unterschiedlichen Zudosierstufen schlecht oder überhaupt nicht löslich. Einzig die Probe, die insgesamt 25 g Monomer enthält konnte in der GPC vermessen werden, das Elugramm entspricht dem in Abbildung 4.15 gezeigten von HKb/s.

## 4.5 Zusammenfassung

Bei den untersuchten basischen Systeme konnte eine Proportionalität sowohl für die mit der AFFFF als auch für die mit der DLS bestimmten dritten Potenzen der Radien zum zudosierten Monomervolumen gefunden werden. Damit wurde gezeigt, daß die Teilchen sphärisch und einheitlich wachsen, und daß die Zahl der wachsenden Teilchen konstant bleibt, falls keine Sekundärnukleation auftritt. Diese wurde für DT-Gemische mit 70 Gew.-% Vernetzergehalt und für Hohlkugeln und Kugeln mit PDMS-Kern gefunden, und konnte mit der AFFFF in der wäßrigen Dispersion eindeutig nachgewiesen werden.

Weiterhin konnte gezeigt werden, daß sich mit der Polykondensation von Alkoxysilanen in Mikroemulsion Kern-Schale-Partikel mit definierter Struktur herstellen lassen, die zusätzlich auch das funktionalisierte Monomer p-Chlormethylphenyltrimethoxysilan enthalten können.

Die beiden verwendeten Analysemethoden DLS und AFFFF ergänzen sich gut, insbesondere dann, wenn mehrere Teilchensorten in den Dispersionen vorhanden sind, die nur mit einer der beiden Methoden detektiert werden können. Dies gilt sowohl für den Nachweis von sekundärnukleierten Spezies mit der AFFFF als auch für die mit der DLS gefundenen „großen“ Teilchen, bei denen es sich um Überstrukturen des Benzethoniumchlorids in Lösung,  $\mu$ -Gelteilchenaggregate oder Siloxanteilchen handelt, die nicht größenkontrolliert wachsen.

Die mit beiden Methoden bestimmten Radien stimmen dann sehr gut überein, wenn der normalisierte zweite Kumulant der DLS kleiner 0,05 ist. Dies gilt in den meisten Fällen für die Dispersionen, die schon eine relativ große Menge des Gesamtmonomervolumens enthalten.

Die Untersuchung der sauren T-Ansätze gestaltete sich schwierig, da das Größenwachstum in der AFFFF erst ab 10 g T verfolgt werden konnte. Man kann davon ausgehen, daß ein regelmäßiges Wachstum der Partikel erst ab dieser Monomermenge stattfindet.

Der saure Hohlkugelansatz war gut analysierbar, zeigte aber eine ausgeprägte Sekundärnukleation, wobei für die Polykondensation in  $\mu$ -Emulsion riesige primärnukleierte Teilchen im Radienbereich zwischen 40 – 60 nm entstanden.

Ein detaillierter Vergleich und eine systematische Untersuchung der Ergebnisse aus Lichtstreuung und AFFFF wäre vermutlich mit der Verwendung einer AFFFF-LS-Kopplung möglich.

# 5 Chlorbenzylfunktionalisierte $\mu$ -Netzwerke

Die Darstellung von  $\mu$ -Netzwerken mit einem hydrophilen oder hydrophilisierbaren Inneren sowie die Synthese von Edelmetallkolloiden, Halbleiternanoteilchen oder magnetischen Partikeln in  $\mu$ -Gelen setzt die Einbringung funktioneller Gruppen in die  $\mu$ -Gelpartikel voraus. Es ist eine Vielzahl solcher Gruppen bekannt wie z. B. Thiol-, Amino-, Carbonsäure-, Pyridyl- oder Hydroxygruppen, die Metallionen komplexieren können oder die hydrophil genug sind, um Wassermoleküle anzuziehen. Verwendung finden diese, wie schon in Kapitel 3 beschrieben, beispielsweise bei der Synthese von Kolloiden in Blockcopolymermizellen.

Bei der Polykondensation von Alkoxysilanen in  $\mu$ -Emulsion in Kombination mit dem Ziel der vorliegenden Arbeit ist allerdings die Anzahl der verwendbaren funktionalisierten Silanmonomere aus unterschiedlichen Gründen stark eingeschränkt. Problematisch ist dabei vor allem der Einbau der funktionalisierten Monomere an definierten Stellen im  $\mu$ -Netzwerk, da grundsätzlich ein Kern-Schale-Aufbau notwendig ist, bei dem die äußere Schale inert ist, um Kolloide, Wasser oder andere Substanzen im Inneren verkapseln zu können.

Das Prinzip der Funktionalisierung wurde bereits in Kapitel 3 vorgestellt. Im folgenden soll zuerst näher auf verschiedene funktionalisierte Monomere eingegangen werden, bevor die Synthese chlorbenzylfunktionalisierter  $\mu$ -Gele vorgestellt wird.

3-Mercaptopropyltrimethoxysilan kann zwar durch eine Polykondensation in  $\mu$ -Emulsion in  $\mu$ -Gele eingebaut werden, was durch Elementaranalyse belegt werden kann [139]. Diese sind auch redispersierbar, jedoch nicht langzeitstabil. Trotz des Aufbringens einer unreaktiven äußeren Schale auf einen thioolfunktionalisierten Kern entstehen vermutlich Disulfidbrücken, über die mehrere Partikel vernetzt werden, was schließlich zur Ausbildung eines makroskopischen Gels führt. Einen weiteren Beleg dafür, daß die Thiolgruppen sich nicht nur im Kugellinnern sondern auch auf



der Partikeloberfläche befinden, erhält man durch Komplexierungsversuche mit Cadmiumionen im Organischen, da in diesem Fall ebenfalls eine Gelierung einsetzt.

Anilinfunktionalisierte  $\mu$ -Netzwerke, hergestellt unter Verwendung von p-Aminophenyltrimethoxysilan als funktionalisiertem Monomer, sind zwar langzeitstabil, da keine Gruppen vorhanden sind, die mehrere  $\mu$ -Gelteilchen verbrücken könnten, aber auch hier lassen sich die Anilingruppen nicht im Kugellinneren vergraben. Komplexierungsversuche im Organischen mit Kupfer(II)ionen führen zu den angestrebten Kupfer-Amin-Komplexen, was mittels UV/VIS-Spektroskopie nachgewiesen werden kann. Bei der anschließenden Reduktion fällt dann jedoch elementares Kupfer zusammen mit dem gesamten  $\mu$ -Gel aus der Lösung aus. Daraus kann man schließen, daß zumindest ein Teil der gebildeten Kupfer-Anilin-Komplexe an der Partikeloberfläche lokalisiert ist, da beim Reduzieren entstehendes Kupfer die Kugeloberflächen belegt und die Partikel damit unlöslich macht [140].

Andere kommerziell erhältliche aminfunktionalisierte Monomere sind zum einen 3-Aminopropyltrimethoxysilan, welches sehr stark zur Ausbildung von Silsesquioxanen unter den gegebenen Reaktionsbedingungen neigt [141 - 143] und damit nicht verwendet werden kann, und zum anderen 2-(Trimethoxysilylethyl)pyridin, welches im Gemisch mit D und T eingesetzt, nur sehr schwer lösliche  $\mu$ -Gele ergibt, die nicht weitergehend analysiert werden können.

Einen möglichen Weg zur Herstellung amphiphiler  $\mu$ -Netzwerke beschriftet O. Emmerich, der vinylische, allylische und epoxyfunktionalisierte Hohlkugeln synthetisierte [20], deren Kugellinneres durch anschließende Umsetzungen hydrophilisiert werden sollte. Näher eingegangen wird auf die Hydrophilisierungsreaktionen und deren Ergebnisse in Kapitel 6.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein alternativer Weg eingeschlagen: Es wurden chlorbenzylfunktionalisierte Polyorganosiloxan- $\mu$ -Gele hergestellt, die durch Quaternisierung eines tertiärenamins in amphiphile  $\mu$ -Netzwerke mit einem hydrophilen Innenraum und einer hydrophoben äußeren Schale überführt wurden.

Das chlorbenzylfunktionalisierte Monomer p-Chlormethylphenyltrimethoxysilan (T-CIBzl) wurde schon von C. Graf [24 - 26] und G. Lindenblatt [144, 145] erfolgreich in hart vernetzte Polyorganosiloxan- $\mu$ -Gele eingebaut und zur Kopplung von Farbstoffmolekülen verwendet. Unter basischer Katalyse kann man bei vergleichbarer Polydispersität mehr T-CIBzl einkondensieren und insgesamt höhere

Chlorbenzylgehalte erreichen als im Sauren [138]. Deshalb wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit alle Synthesen basisch katalysiert durchgeführt.

In Kapitel 4 konnte bereits gezeigt werden, daß mittels Polykondensation von Alkoxysilanen in  $\mu$ -Emulsion auch komplexere Teilchenarchitekturen, die zusätzlich Chlorbenzylfunktionalitäten enthalten, realisiert werden können. Bei den im folgenden beschriebenen Synthesen mußte allerdings darauf geachtet werden, daß T-CIBzl eine Reaktionszeit von mindestens einer Woche benötigt um vollständig abzureagieren, bevor die äußere inerte Schale aufkondensiert wird. Sonst befinden sich auf den Oberflächen der endgestoppten Partikel Chlorbenzylfunktionalitäten, so daß sie nicht zu amphiphilen Kern-Schale- $\mu$ -Gelteilchen umgesetzt werden können. Dieses Problem wird im folgenden Kapitel ausführlich diskutiert.

Es wurden chlorbenzylfunktionalisierte  $\mu$ -Gele unterschiedlicher Architektur mit verschiedenen Chlorbenzylgehalten dargestellt und analysiert. Die Ansätze sind vergleichbar den untersuchten Größenansätzen (siehe dazu Kapitel 4), wobei versucht wurde, die dort gewonnen Erkenntnisse zu verwenden, um beispielsweise Probleme bei den Synthesen zu umgehen. Über das verwendete Verhältnis von Vernetzer zu Kettenbildner kann die Porengröße und die Maschenweite der Partikel gesteuert werden, um die Diffusion des Amins und anderer Substanzen ins Partikelinnere zu ermöglichen. Es wurden Vollkugeln, Kugeln mit PDMS-Kern und Hohlkugeln hergestellt. Der Anteil T-CIBzl an der Gesamtmonomermenge von 25 g wurde dabei für jedes System von 1 - 3 g variiert und jeweils gegen T ersetzt. Es wurden auch chlorbenzylfunktionalisierte Vollkugeln und Hohlkugeln hergestellt, die zusätzlich  $\pi$ -Bindungen enthalten, um Metallionen und Metallkolloide besser im Kugellinneren fixieren zu können [22]. Als Monomere mit  $\pi$ -Bindungen wurden Trimethoxyvinylsilan (T-Vinyl) und Trimethoxysilylpropylmethacrylat (T-MMA) verwendet.

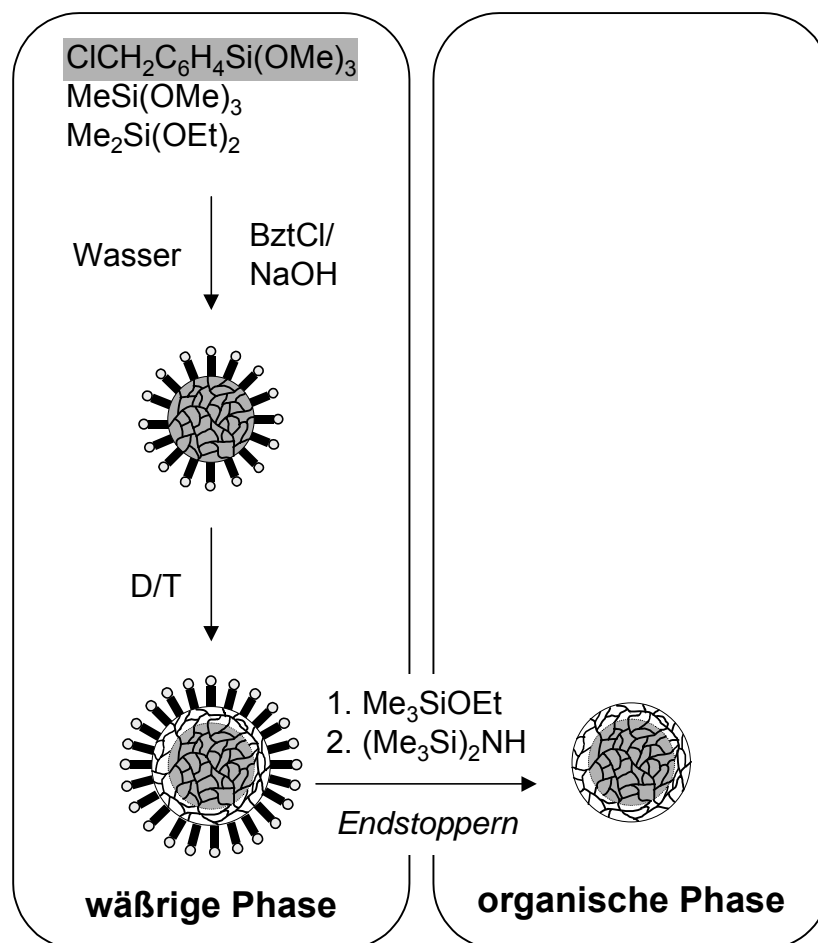
Die wäßrigen Dispersionen der Proben wurden mit AFFFF und DLS untersucht, die endgestoppten Partikel wurden mit GPC, SLS, DLS und AFM analysiert und die Chlorbenzylgehalte durch UV/VIS-Spektroskopie bestimmt.

## 5.1 Vollkugeln

### 5.1.1 Synthese

Die vom Aufbau her einfachste der verwendeten Teilchenarchitekturen ist die der chlorbenzylkernfunktionalisierten Kern-Schale- $\mu$ -Netzwerke, deren Kern wie die Schale aus einem dreidimensionalen Netzwerk und nicht aus linearen Ketten besteht. Sie werden daher als Vollkugeln bezeichnet. Im Gegensatz zu dem in Kapitel 4 besprochenen Größenansatz wurde für die Vollkugelsynthese ein anderes Monomerverhältnis von Kern zu Schale (hier 15 g Kern und 10 g Schale) gewählt, um die Systeme unterschiedlicher Topologie besser miteinander vergleichen zu können.

Im folgenden wird die Probenbezeichnung VKx (2,5 g BztCl, S = 0,10) für die einzelnen Vollkugelproben verwendet, wobei x den Gewichtsanteil T-CIBzl in % an der Gesamtmonomermasse angibt. Das Syntheschema zur Darstellung chlorbenzylkernfunktionalisierter Vollkugeln ist in Abbildung 5.1 gezeigt.



**Abb. 5.1:** Syntheschema zur Darstellung chlorbenzylkernfunktionalisierter Vollkugeln

Zuerst wird der Kern durch Zudosieren eines Gemisches aus T-CIBzl, D und T zur Vorlage aus Wasser, BztCl und NaOH hergestellt. Nach einer Woche wird die Schale auf den funktionalisierten Kern durch Zugabe eines Gemisches aus D und T zur Kerndispersion aufkondensiert. Der Gewichtsanteil an T-CIBzl variiert von 4 – 12 Gew.-%. Der Kern enthält 67 Gew.-% Vernetzer, die Schale 70 Gew.-%. Die genauen Monomereinwaagen sind im experimentellen Teil in Tabelle 11.2 angegeben. Die Kern-Schale-Dispersion wird dann dem zweistufigen Endstopperprozeß unterzogen, an dessen Ende man redispergierbare chlorbenzylkernfunktionalisierte Kern-Schale- $\mu$ -Netzwerke erhält.

Der Versuch Vollkugeln mit unterschiedlich stark vernetzten Schalen zu synthetisieren, um den Einfluß des Vernetzergehaltes auf die Diffusion von Metallionen oder anderer zu verkapselnder Substanzen in die Kugeln hinein und die Diffusion von Metallkolloiden aus den Kugeln heraus untersuchen zu können, scheiterte, da bei Schalenvernetzergehalten kleiner als 70 Gew.-% keine stabilen Teilchen mehr erhalten werden konnten. AFFFF-Messungen an den wäßrigen Dispersionen zeigten, daß nur bei den stärker vernetzten Proben überhaupt Radienzuwächse beim Übergang von Kern zu Schale erreicht werden. Die Stabilitätsgrenze des Systems scheint bei 70 Gew.-% Vernetzergehalt erreicht, da die Dispersionen mit geringeren T-Anteilen nach wenigen Tagen brechen.

### 5.1.2 Charakterisierung der wäßrigen Dispersionen durch DLS und AFFFF

Eine Gegenüberstellung der Ergebnisse aus DLS und AFFFF für die Vollkugelproben VKx enthält Tabelle 5.1. Angegeben sind jeweils für Kern und Schale der  $R_h$  aus der biexponentiellen Anpassung, die Radien für die separierten Abklingfunktionen  $R_{h1}$  und  $R_{h2}$ , falls die Separation möglich war, und der  $\mu_2$ -Wert (für die gesamte Abklingfunktion) aus dem Kumulantenfit aus der DLS sowie der Radius aus den AFFFF-Untersuchungen.

Die Meßwerte zeigen jeweils eine Radienzunahme beim Übergang von Kern zu Schale für beide Meßmethoden. Diese beträgt für die AFFFF für alle Proben 1 – 2 nm. Die Werte der DLS aus dem biexponentiellen Fit sind insgesamt größer als die AFFFF-Werte, während die der separierten ersten Relaxation im Rahmen der Meßgenauigkeit gut übereinstimmen. Bei  $R_{h1}$  handelt es sich vermutlich um den

**Tab. 5.1:** Hydrodynamische Radien (biexponentiell angepaßt:  $R_h$ , 1. und 2. Relaxation getrennt angepaßt:  $R_{h1}$ ,  $R_{h2}$ ) und  $\mu_2$ -Werte aus der DLS, hydrodynamische Radien aus der AFFFF der wäßrigen Dispersionen der chlorbenzylfunktionalisierten Vollkugeln VKx (Verd. mit FFF-Laufmittel AFFFF 1:80, DLS 1:40)

| $\mu$ -Gel |        | DLS        |               |               |         | AFFFF      |
|------------|--------|------------|---------------|---------------|---------|------------|
|            |        | $R_h$ / nm | $R_{h2}$ / nm | $R_{h1}$ / nm | $\mu_2$ | $R_h$ / nm |
| VK4        | Kern   | 9,6        | -*            | -*            | 0,07    | 7,0        |
|            | Schale | 14,5       | 80,2          | 9,2           | 0,11    | 8,6        |
| VK8        | Kern   | 9,7        | -*            | -*            | 0,05    | 6,7        |
|            | Schale | 11,9       | -*            | -*            | 0,08    | 8,8        |
| VK12       | Kern   | 10,3       | 42,9          | 7,4           | 0,11    | 6,5        |
|            | Schale | 11,6       | 58,7          | 8,1           | 0,11    | 7,8        |

\*: getrennte Auswertung nicht möglich

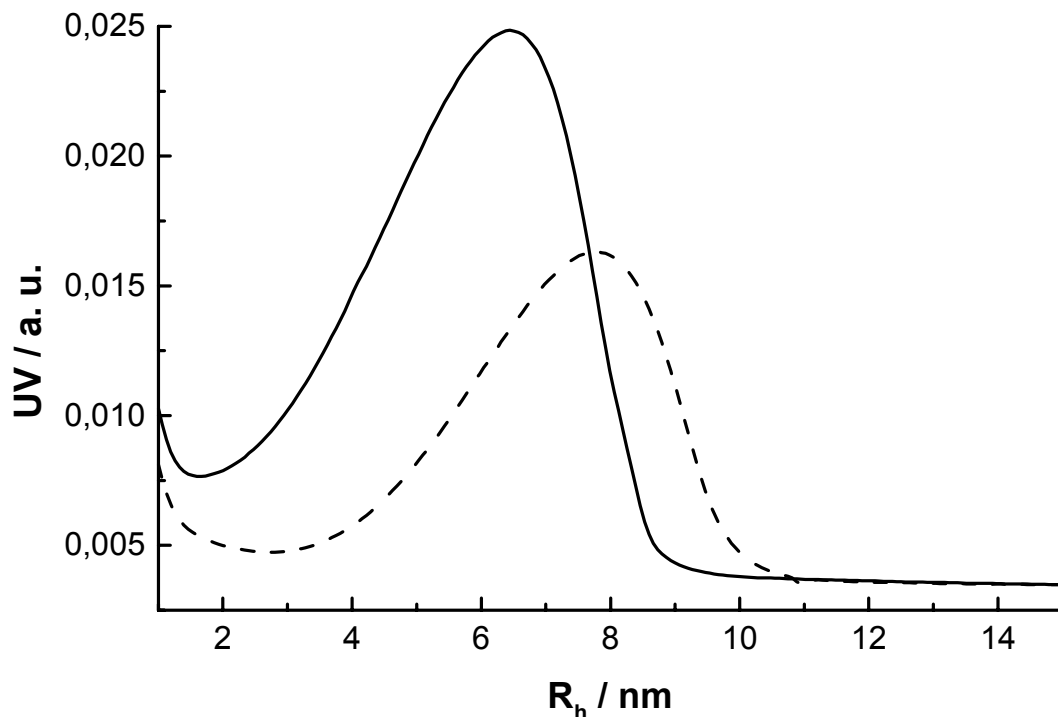
Radius der wachsenden  $\mu$ -Gelteilchen. Die Abtrennung der Abklingfunktion dieser Teilchen war nicht für alle Proben möglich. Für die zweite Relaxation gibt es verschiedene mögliche Ursachen, die bereits in Kapitel 4 ausführlich diskutiert wurden. Der Austausch von T-CIBzl gegen T hat bezüglich der Radien der entstehenden Teilchen keinen Einfluß.

Vergleicht man die Radien des Ansatzes VK12 mit denen des Größenansatzes VK12/s (siehe dazu Kapitel 4.4), so erkennt man, daß die AFFFF-Werte in demselben Radienbereich liegen, wobei die von VK12/s etwas größer sind. Dasselbe gilt für den  $R_{h1}$ -Wert der Schale aus der DLS. Im Gegensatz zum Größenansatz ist hier der Radienzuwachs beim Übergang von Kern zu Schale auch mit der Lichtstreuung eindeutig nachzuweisen. Auffällig ist die geringere Radiendispersität bei VK12 im Vergleich zum Größenansatz; die vergleichbaren  $\mu_2$ -Werte betragen für VK12/s 0,18 und 0,16. Zusätzlich sind die Dispersionen, wenn die Monomere in nur zwei Schritten zugegeben werden, stabiler. Daher lassen die höheren Werte für  $\mu_2$  bei VK12/s darauf schließen, daß die Stabilisierung der  $\mu$ -Gelteilchen in der Dispersion nicht vollständig ist.

Bei den Größenansätzen wurde oft die Verkleinerung der  $\mu_2$ -Werte mit zunehmendem Monomervolumen beobachtet, was mit dem geringeren Einfluß der Tensidüberstrukturen erklärt wurde. Im Gegensatz dazu nimmt der Wert bei den Vollkugeln VKx beim Übergang von Kern zu Schale zu oder bleibt gleich. Man kann davon ausgehen, daß die Strukturen bei weiterer Monomerzugabe nicht

verschwinden, da die Teilchen so klein sind, daß noch genug Tensid frei in Lösung vorliegt, welches nicht für die Stabilisierung der  $\mu$ -Gelteilchen benötigt wird.

Die AFFFF-Elugramme der Probe VK12 sind in Abbildung 5.2 dargestellt, womit der Radienzuwachs von Kern zu Schale verdeutlicht und die Radienverteilung des  $\mu$ -Gels in der wäßrigen Dispersion im Hinblick auf die GPC-Elugramme der endgestoppten Partikel gezeigt werden soll.



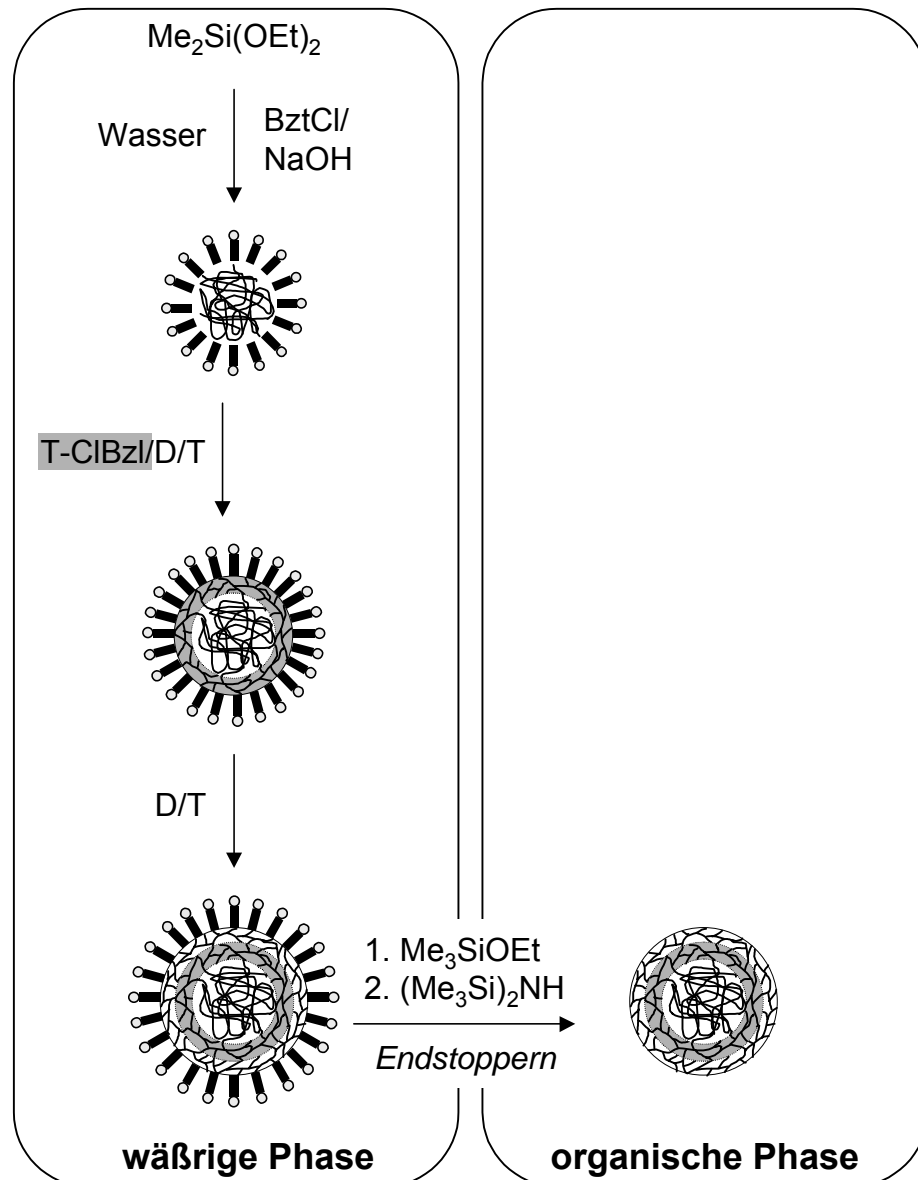
**Abb. 5.2:** AFFFF-Elugramme der wäßrigen Dispersionen der Probe VK12, Verdünnung mit FFF-Laufmittel 1:80, Kern (—), Schale (---)

## 5.2 Kugeln mit PDMS-Kern

### 5.2.1 Synthese

Als Kugeln mit PDMS-Kern werden  $\mu$ -Gele bezeichnet, die aus einem Kern und zwei Schalen aufgebaut sind, wobei der Kern aus linearen PDMS-Ketten besteht, die an die innere Schale chemisch gebunden sind. Im folgenden werden die Probenbezeichnungen PHKx für die Kugeln mit PDMS-Kern verwendet, wobei x den Gewichtsanteil T-CIBzl in % an der Gesamtmonomermasse angibt. Das Syntheschema zur Darstellung chlorbenzylschalenfunktionalisierter Kugeln mit PDMS-Kern ist in Abbildung 5.3 gezeigt.

Der erste Schritt bei der Synthese ist die Herstellung des PDMS-Kerns aus D. Auf diesen wird eine erste Schale aus einem Gemisch aus T-CIBzl, D



**Abb. 5.3:** Syntheschema zur Darstellung chlorbenzylschalenfunktionalisierter Kugeln mit PDMS-Kern

und T aufkondensiert. Nach einer Woche Rühren wird dann die inerte zweite Schale aufgebracht, die nur aus D und T besteht. Der Chlorbenzylgehalt variiert zwischen 4 und 12 Gew.-%. Der Vernetzergehalt der ersten Schale liegt bei 72 Gew.-%, der der zweiten bei 70 Gew.-%. Die genauen Monomereinwaagen sind im experimentellen Teil in Tabelle 11.3 angegeben. Die Dispersion wird zuerst im Wässrigen und anschließend im Organischen endgestoppt, man erhält redispergierbare chlorbenzylschalenfunktionalisierte Kern-Schale-Schale-Partikel.

Um die in Kapitel 4 bei den Untersuchungen an diesem System aufgetretene Sekundärnukleation zu unterdrücken, wurde das verwendete Flottenverhältnis auf  $S = 0,08$  (2,0 g BztCl) verkleinert.

### 5.2.2 Charakterisierung der wässrigen Dispersionen durch DLS und AFFFF

Die mit AFFFF und DLS (biexponentielle Anpassung) ermittelten Radien sowie die  $\mu_2$ -Werte für die erste und zweite Schale der wässrigen Dispersionen der Proben PHKx enthält Tabelle 5.2.

**Tab. 5.2:** Hydrodynamische Radien und  $\mu_2$ -Werte aus der DLS, hydrodynamische Radien aus der AFFFF der wässrigen Dispersionen von chlorbenzylfunktionalisierten Kugeln mit PDMS-Kern PHKx (Verd. mit FFF-Laufmittel AFFFF 1:80, DLS 1:40)

| $\mu$ -Gel |           | DLS        |         | AFFFF      |
|------------|-----------|------------|---------|------------|
|            |           | $R_h$ / nm | $\mu_2$ | $R_h$ / nm |
| PHK4       | 1. Schale | 13,8       | 0,08    | 10,4       |
|            | 2. Schale | 14,2       | 0,04    | 13,7       |
| PHK8       | 1. Schale | 14,0       | 0,08    | 10,4       |
|            | 2. Schale | 15,3       | 0,06    | 13,8       |
| PHK12      | 1. Schale | 14,8       | 0,09    | 10,8       |
|            | 2. Schale | 14,7       | 0,04    | 13,6       |

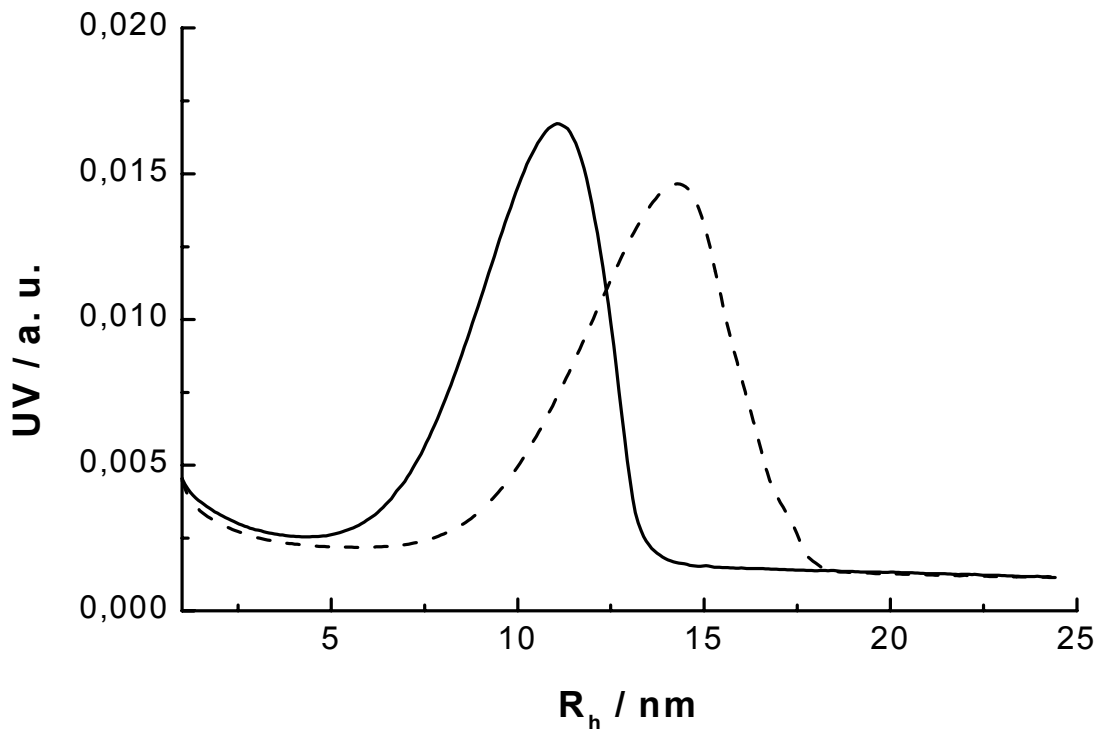
Die Ergebnisse der AFFFF-Messungen zeigen einen Radienzuwachs beim Übergang von der ersten zur zweiten Schale, der für alle drei  $\mu$ -Gele im Bereich von 3 nm liegt. Dabei gibt es keine Abhängigkeit der Größe der Partikel vom T-CIBZl-Gehalt. Die  $R_h$ -Werte aus der DLS sind ein wenig größer als die mit der AFFFF bestimmten. Betrachtet man die  $\mu_2$ -Werte, so erkennt man, daß die Teilchen mit zwei Schalen enger verteilt sind als die mit nur einer Schale. Daher stimmen die Radien der Zwei-Schalen-Partikel besser mit den AFFFF-Werten überein; die anderen sind im Vergleich zu groß, was wiederum wahrscheinlich durch die in den Dispersionen vorhandenen BztCl-Überstrukturen verursacht wird. Wie man an den  $\mu_2$ -Werten für die erste und zweite Schale erkennen kann, werden die Verteilungen mit Zugabe weiteren Monomers enger, die großen Teilchen verschwinden. Dies wurde genau wie die gute Übereinstimmung der durch die beiden Meßmethoden bestimmten Radien bei kleinen  $\mu_2$ -Werten schon bei den Größenansätzen in Kapitel 4 beobachtet. Gleichzeitig scheint die einkondensierte Menge an T-CIBZl keinen Einfluß auf die Breite der Radienverteilung zu haben.

Ein Vergleich der Radien des Ansatzes PHK12 und des Größenansatzes PHK12/s (siehe dazu Kapitel 4.4) macht deutlich, daß trotz der Verringerung der



Tensidmenge und der gleichzeitig ausbleibenden Zweitnukleation die Teilchen von PHK12 jeweils ca. 6 nm kleiner sind als die entsprechenden primärnukleierten des Größenansatzes PHK12/s. Dies scheint eine unmittelbare Folge der unterschiedlichen Anzahl an Monomierzugabesequenzen zu sein, da bei den Größenansätzen vermutlich wegen der bei der Keimbildung vorhandenen geringeren Monomermenge weniger Partikel entstehen. Die Radiendispersität der Teilchen mit 25 g Monomer ist bei beiden Ansätzen gleich.

Die AFFFF-Elugramme der wässrigen Dispersionen der Partikel mit nur einer und mit zwei Schalen der Probe PHK12 zeigt Abbildung 5.4. Es soll an diesem Beispiel deutlich gemacht werden, daß durch Verringerung der verwendeten Tensidmenge die Zweitnukleation tatsächlich unterdrückt werden kann. Die zudosierte Monomermenge wächst auf die Primärteilchen auf.

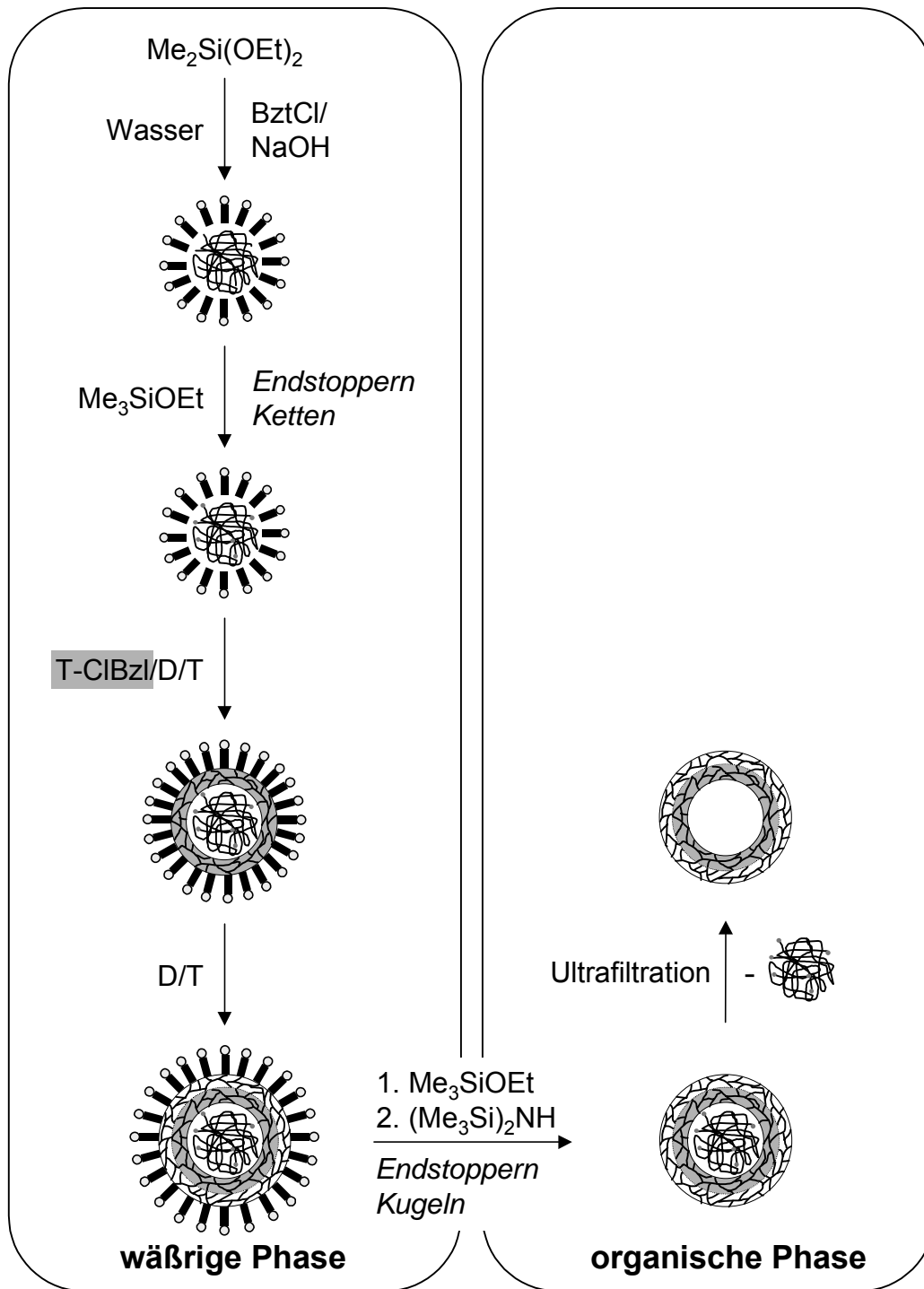


**Abb. 5.4:** AFFFF-Elugramme der wässrigen Dispersionen der Probe PHK12, Verdünnung mit FFF-Laufmittel 1:80, 1. Schale (—), 2. Schale (---)

## 5.3 Hohlkugeln

### 5.3.1 Synthese

Chlorbenzylfunktionalisierte Hohlkugeln wurden erstmals von O. Emmerich [20] hergestellt. Im folgenden werden die einzelnen Hohlkugelproben mit HKx bezeichnet, wobei x den Gewichtsanteil T-CIBzl in % an der Gesamtmonomermasse angibt. Den



**Abb. 5.5:** Syntheschema zur Darstellung chlorbenzylfunktionalisierter Hohlkugeln

Syntheseverlauf gibt Abbildung 5.5 wieder.

Wie bei den Kugeln mit PDMS-Kern werden zuerst PDMS-Ketten vorkondensiert. Diese Ketten werden dann mit M passiviert, so daß sie keine Bindung mit der anschließend aufkondensierten ersten Schale bestehend aus D, T und T-CIBzI eingehen können. Nach einer Woche Rühren werden die Partikel dann mit einer inerten zweiten Schale aus D und T umhüllt. Der Chlorbenzylgehalt variiert zwischen

6 und 18 Gew.-%, der Vernetzergehalt der ersten Schale liegt bei 72 Gew.-%, der der zweiten Schale bei 70 Gew.-%. Die verwendeten Monomermengen für die verschiedenen Proben sind in Tabelle 11.4 im experimentellen Teil angegeben. Die wäßrige Dispersion wird danach dem zweistufigen Endstopperprozeß unterzogen. Dessen Ergebnis sind redispergierbare PDMS-gefüllte chlorbenzylschalenfunktionalisierte Hohlkugeln. Diese werden zum Entfernen der PDMS-Ketten in THF gelöst und anschließend ultrafiltriert, bis sämtliche Ketten aus dem Hohlkugelinernen herausdiffundiert sind. Das Herauslösen der Ketten kann mit der Toluol-GPC sehr gut verfolgt werden, da diese ein eigenes Signal bei einer Retentionszeit von ca. 27 min zeigen, dessen Abnahme detektiert werden kann.

Zur Unterdrückung der bei der in Kapitel 4 untersuchten Hohlkugelprobe HK18/s aufgetretenen Sekundärnukleation wurde hier ebenso wie bei den Synthesen der Kugeln mit PDMS-Kern das Flottenverhältnis auf  $S = 0,08$  (2,0 g BztCl) verringert.

### 5.3.2 Charakterisierung der wäßrigen Dispersionen durch DLS und AFFFF

Die mit AFFFF und DLS (biexponentielle Anpassung) bestimmten hydrodynamischen Radien und die  $\mu_2$ -Werte für die wäßrigen Dispersionen der Hohlkugelproben HKx sind in Tabelle 5.3 zusammengefaßt.

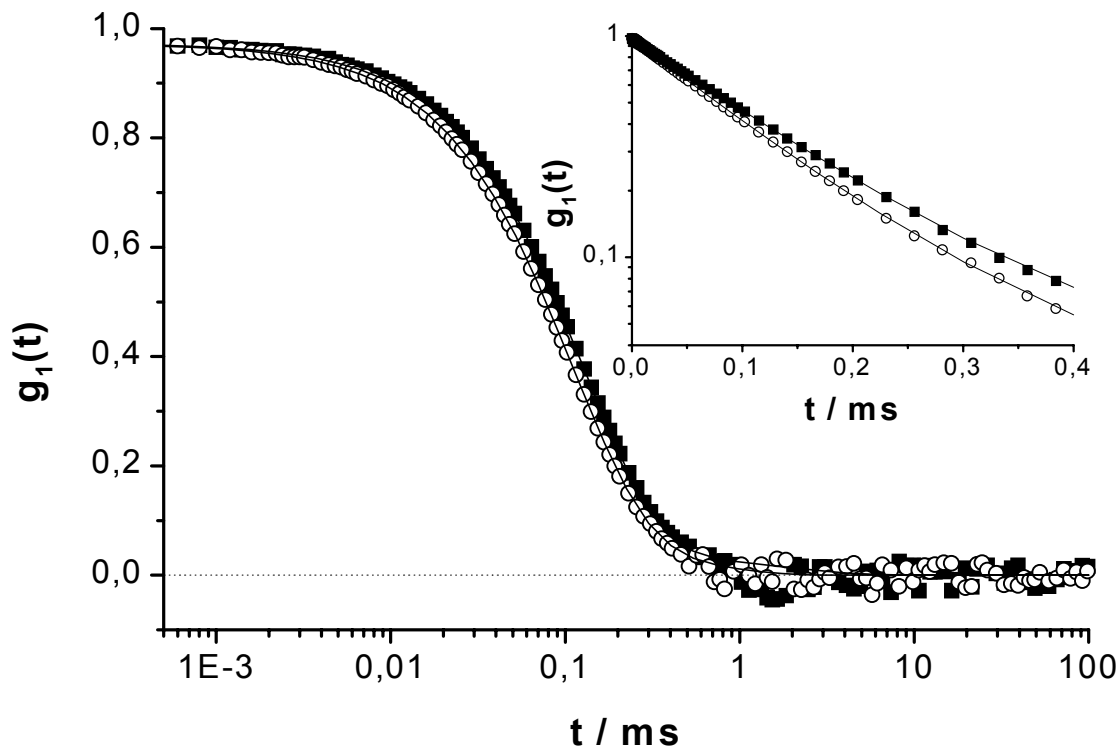
**Tab. 5.3:** Hydrodynamische Radien und  $\mu_2$ -Werte aus der DLS, hydrodynamische Radien aus der AFFFF der wäßrigen Dispersionen von chlorbenzylfunktionalisierten Hohlkugeln HKx (Verd. mit FFF-Laufmittel AFFFF 1:60, DLS 1:40)

| $\mu$ -Gel |           | DLS        |         | AFFFF      |
|------------|-----------|------------|---------|------------|
|            |           | $R_h$ / nm | $\mu_2$ | $R_h$ / nm |
| HK6        | 1. Schale | 14,3       | 0,04    | 12,7       |
|            | 2. Schale | 16,0       | 0,04    | 15,1       |
| HK12       | 1. Schale | 14,2       | 0,04    | 12,2       |
|            | 2. Schale | 15,6       | 0,03    | 15,4       |
| HK18       | 1. Schale | 13,9       | 0,04    | 12,1       |
|            | 2. Schale | 15,4       | 0,02    | 14,2       |

Beide Meßmethoden zeigen für die Teilchen einen Radienzuwachs für den Übergang von erster zu zweiter Schale; dieser liegt im Größenbereich von 1,5 – 3 nm je nach Probe und Bestimmungsmethode. Die unterschiedlichen Mengen an T-CIBzl,

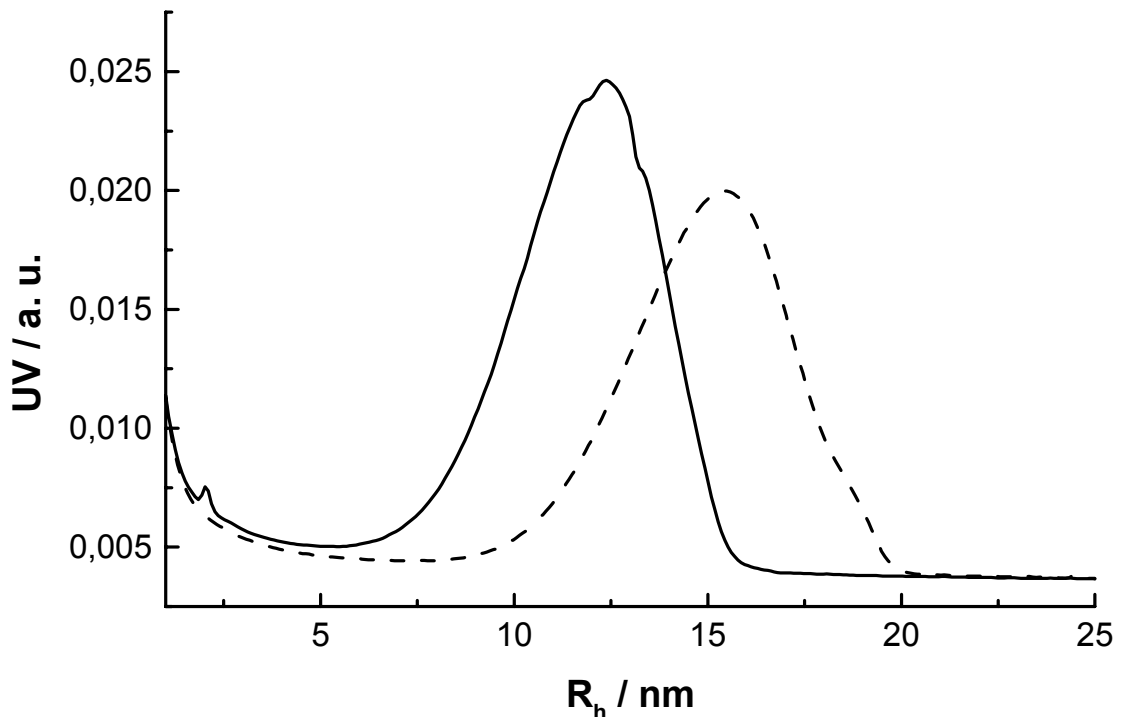
die einkondensiert wurden, haben keinen Einfluß auf die Größe der entstehenden Partikel sowie auf die Radiendispersität. Wie bei den Kugeln mit PDMS-Kern sind die Radien der Probe HK18 im Vergleich zum Größenansatz HK18/s (siehe dazu Kapitel 4.4) wesentlich kleiner trotz der verminderten Tensidmenge und der ausbleibenden Sekundärnukleation. Es liegt auch hier die Vermutung nahe, daß entweder prinzipielle Unterschiede in der Teilchenstabilisierung für die beiden Zudosierarten bestehen oder daß in Abhängigkeit von der zuerst zugegebenen Menge Monomer eine unterschiedliche Anzahl an Keimen entsteht. Die Proben sind bezüglich der Radienverteilung relativ monodispers, was aus den  $\mu_2$ -Werten hervorgeht. Dies wurde in Kapitel 4.4 für den Ansatz HK18/s ebenfalls beobachtet.

Abbildung 5.6 zeigt die Relaxationsfunktionen der Partikel mit einer und zwei Schalen des  $\mu$ -Gels HK6 inklusive des jeweiligen biexponentiellen Fits. Man erkennt, daß die Teilchen mit nur einer Schale kleiner sind als die mit zwei, sie relaxieren schneller. Außer den wachsenden  $\mu$ -Gelteilchen sind keine anderen Strukturen vorhanden. Die kleinen Abweichungen von einem exakt linearen Abfall im lin/log-Plot sind auf die geringe Polydispersität der Proben ( $\mu_2 = 0,04$ ) zurückzuführen.



**Abb. 5.6:** Autokorrelationsfunktionen  $g_1(t)$  der DLS bei  $\Theta = 90^\circ$  der wässrigen Dispersionen der Proben HK6-1. Schale (O) und HK6-2. Schale (■) mit biexponentieller Anpassung, Verdünnung jeweils 1:40 mit FFF-Laufmittel

Für die Probe HK18 sind in Abbildung 5.7 die AFFFF-Eluogramme der wäßrigen Dispersionen der Partikel mit einer und zwei Schalen dargestellt. Wie bereits beschrieben, tritt keine Zweitnukleation auf.



**Abb. 5.7:** AFFFF-Eluogramme der wäßrigen Dispersionen der Probe HK18, Verdünnung mit FFF-Laufmittel 1:60, 1. Schale (—), 2. Schale (---)

## 5.4 $\mu$ -Gele mit zusätzlichen $\pi$ -Bindungen

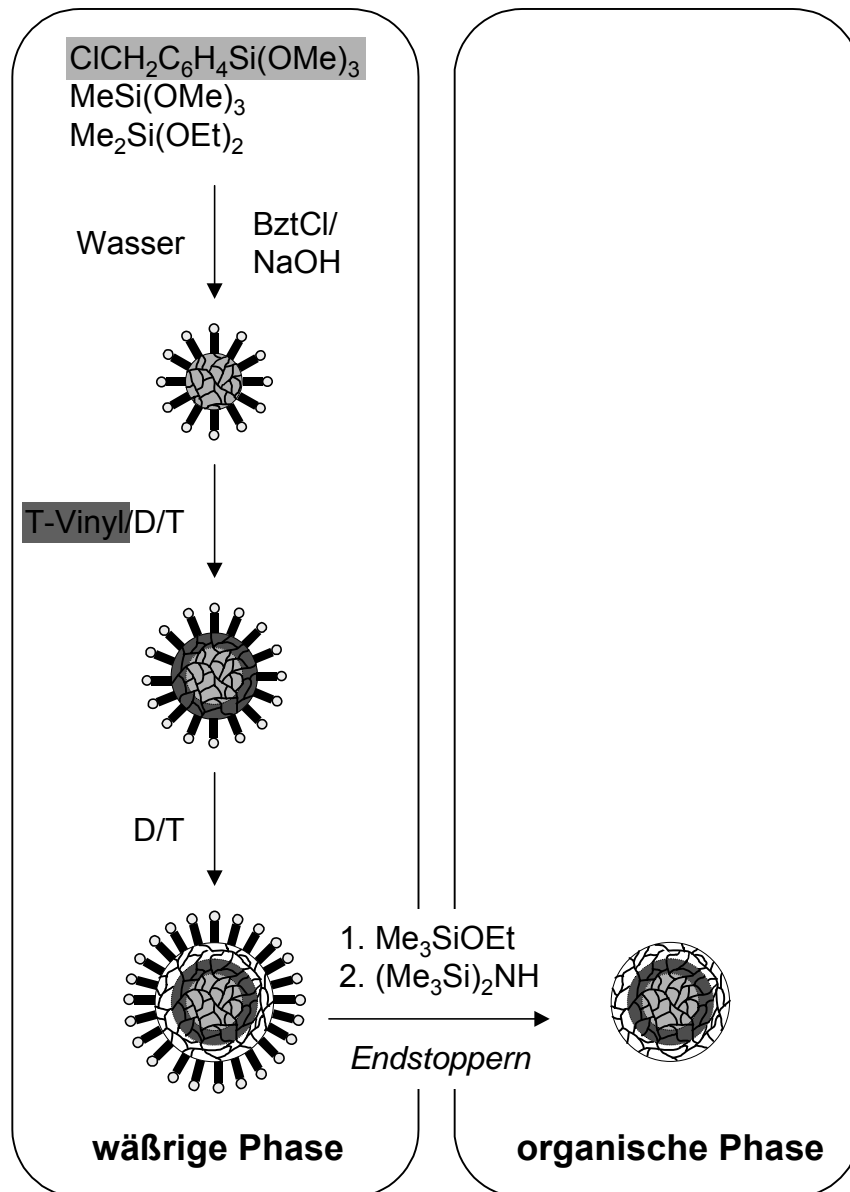
### 5.4.1 Synthese

Um zusätzliche Ankergruppen für Metallkolloide im Netzwerk vorliegen zu haben, wurden sowohl in Vollkugeln als auch in Hohlkugeln zusätzlich Monomere mit  $\pi$ -Bindungen einkondensiert.

Die Monomere Trimethoxyvinylsilan (T-Vinyl) und Trimethoxysilylpropylmethacrylat (T-MMA) wurden zusammen mit T-CIBzl, D und T in die innere Hohlkugelschale eingebracht. Die Synthese verläuft demnach analog der in Abbildung 5.5 dargestellten, nur daß z. B. im Vergleich zu HK18 von den verwendeten 3 g T-CIBzl 1 g gegen 1 g T-Vinyl oder T-MMA ausgetauscht wurde. Die nach diesem Syntheseprinzip hergestellten Hohlkugeln werden nachfolgend mit YHK12 (2,0 g BztCl, S = 0,08) bezeichnet, wobei Y das verwendete Monomer T-Vinyl (V) oder T-MMA (M) bezeichnet. Die  $\mu$ -Gele enthalten insgesamt 12 Gew.-% T-CIBzl, der

Vernetzergehalt der ersten Schale liegt bei 72 Gew.-%, der der zweiten bei 70 Gew.-%.

Das Syntheschema zur Darstellung von Vollkugeln, die Chlorbenzylfunktionalitäten im Kern und Vinylfunktionalitäten in der ersten Schale tragen, zeigt Abbildung 5.8.



**Abb. 5.8:** Syntheschema zur Darstellung chlorbenzylkern-vinylschalenfunktionalisierter Vollkugeln

Es wird zuerst der chlorbenzylfunktionalisierte Kern vorkondensiert, auf diesen wird nach einer Woche die erste Schale aufgebracht, die neben D und T auch T-Vinyl enthält. Diese reaktive Schale wird von einer inerten Schale aus D und T umgeben. Danach wird die Dispersion wässrig und organisch endgestoppt und man erhält redispergierbare chlorbenzylkern-vinylschalenfunktionalisierte  $\mu$ -Netzwerke.

Die hier untersuchte Probe wird im folgenden mit VVK12 bezeichnet, sie enthält 12 Gew.-% T-CIBzl und die Vernetzergehalte für den Kern und die beiden Schalen betragen 71, 62 und 70 Gew.-%. Alle Monomereinwaagen für die  $\mu$ -Gele YHK12 und VVK12 sind in Tabelle 11.5 im experimentellen Teil zusammengefaßt.

### 5.4.2 Charakterisierung der wäßrigen Dispersionen durch DLS und AFFFF

Die hydrodynamischen Radien und  $\mu_2$ -Werte der wäßrigen Dispersionen der verschiedenen  $\mu$ -Gele mit zusätzlichen  $\pi$ -Bindungen aus AFFFF und DLS soweit vorhanden sind in Tabelle 5.4 wiedergegeben. Falls die Autokorrelationsfunktionen der DLS in zwei Abklingfunktionen unterteilt werden konnten, sind neben dem  $R_h$  aus dem biexponentiellen Fit auch noch  $R_{h1}$  und  $R_{h2}$  aufgeführt.

**Tab. 5.4:** Hydrodynamische Radien (biexponentiell angepaßt:  $R_h$ , 1. und 2. Relaxation getrennt angepaßt:  $R_{h1}$ ,  $R_{h2}$ ) und  $\mu_2$ -Werte aus der DLS, hydrodynamische Radien aus der AFFFF der Dispersionen von chlorbenzylfunktionalisierten Vollkugeln VVK12 und Hohlkugeln VHK12 und MHK12 mit zusätzlichen  $\pi$ -Bindungen (Verd. mit FFF-Laufmittel AFFFF 1:80, DLS 1:40)

| $\mu$ -Gel |           | DLS            |                |                |                | AFFFF      |
|------------|-----------|----------------|----------------|----------------|----------------|------------|
|            |           | $R_h$ / nm     | $R_{h2}$ / nm  | $R_{h1}$ / nm  | $\mu_2$        | $R_h$ / nm |
| VVK12      | Kern      | 8,3            | - <sup>a</sup> | - <sup>a</sup> | 0,08           | 6,2        |
|            | 1. Schale | 10,7           | 54,1           | 8,0            | 0,11           | 7,1        |
|            | 2. Schale | 15,2           | 61,5           | 8,2            | 0,18           | 8,1        |
| VHK12      | 1. Schale | 15,1           | - <sup>a</sup> | - <sup>a</sup> | 0,07           | 11,2       |
|            | 2. Schale | 16,5           | - <sup>a</sup> | - <sup>a</sup> | 0,03           | 13,5       |
| MHK12      | 1. Schale | - <sup>b</sup> | - <sup>b</sup> | - <sup>b</sup> | - <sup>b</sup> | 12,8       |
|            | 2. Schale | - <sup>b</sup> | - <sup>b</sup> | - <sup>b</sup> | - <sup>b</sup> | 15,6       |

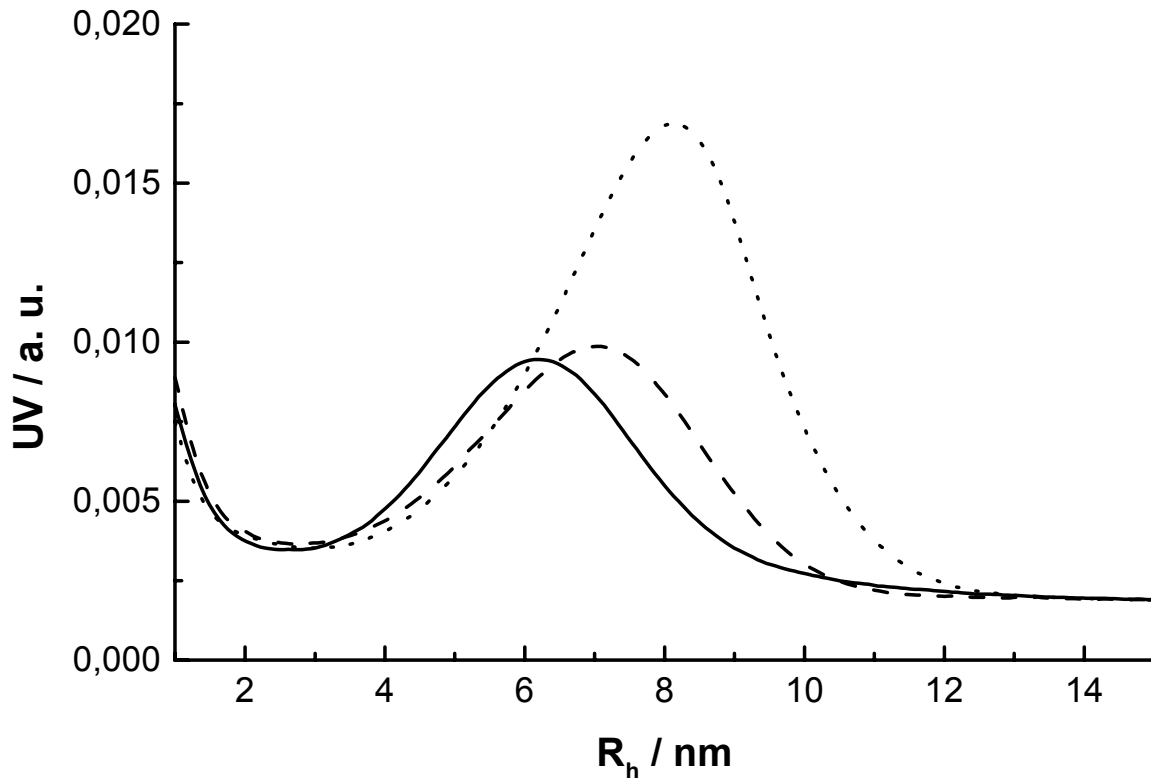
<sup>a</sup>: getrennte Auswertung nicht möglich

<sup>b</sup>: Proben konnten nicht vermessen werden, Dispersionen sind gebrochen

Für alle drei  $\mu$ -Gele kann ein Radienzuwachs bei jedem Zudosierschritt beobachtet werden. Die Radien der AFFFF sind jeweils kleiner als die der DLS. Besonders auffällig ist dies bei der Probe VVK12, allerdings stimmen die AFFFF-Werte und die  $R_{h1}$ -Werte sehr gut überein, da es sich bei der separierten ersten Relaxation vermutlich um die der  $\mu$ -Gelteilchen handelt. Dies wurde genau wie die

Zunahme der Radiendispersität mit Vergrößerung des Monomervolumens schon bei den Vollkugeln ohne Vinylgruppen (siehe dazu Kapitel 5.1.2) beobachtet.

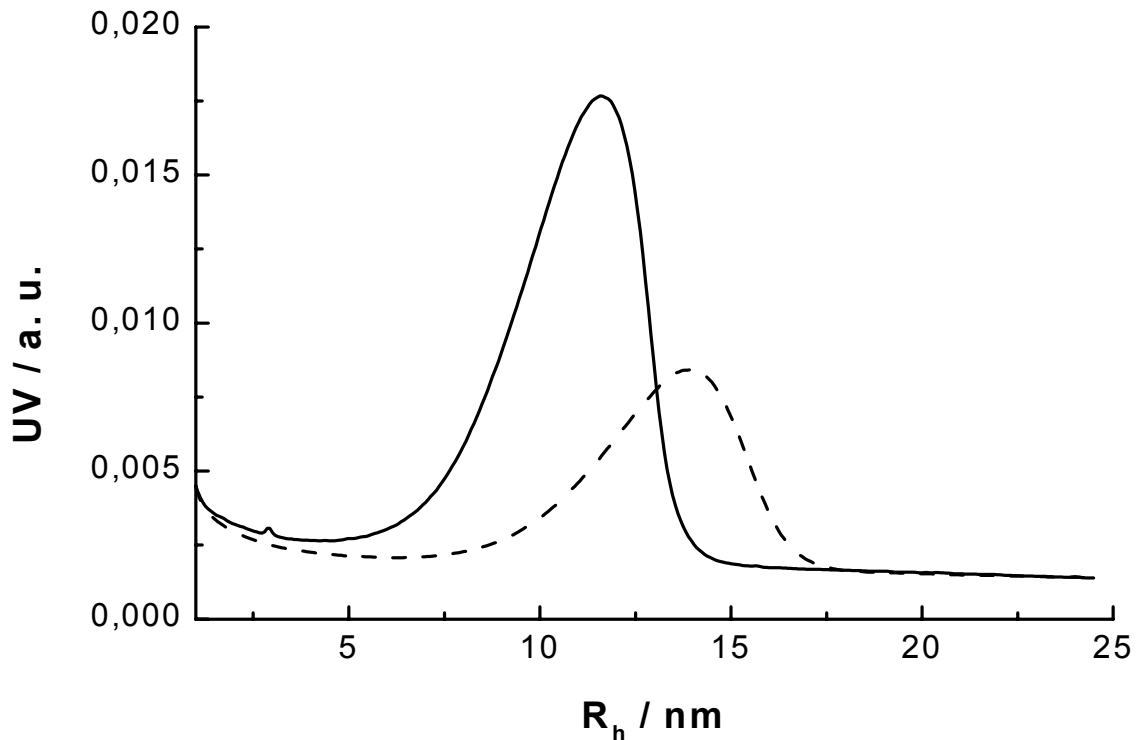
Die AFFFF-Elugramme der Probe VVK12 sind in Abbildung 5.9 dargestellt. Deutlich lässt sich beim Aufbau jeder neuen Schale ein Radienzuwachs von ca. 1 nm erkennen. Die Größe der Partikel der Probe VVK12 liegen in demselben Bereich wie die der  $\mu$ -Gele VKx und VK12/s. Das Vorliegen von  $\pi$ -Bindungen in den Kugeln kann mit  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie belegt werden (siehe dazu Kapitel 11.2.3.4).



**Abb. 5.9:** AFFFF-Elugramme der wässrigen Dispersionen der Probe VVK12, Verdünnung mit FFF-Laufmittel 1:80, Kern (—), 1. Schale (---), 2. Schale (.....)

Wie bei den Kugeln mit PDMS-Kern beobachtet, verringert sich der  $\mu_2$ -Wert für die Hohlkugelprobe VHK12 beim Übergang von erster zu zweiter Schale, was auch hier mit dem Verschwinden zusätzlicher größerer Strukturen in der Dispersion zusammenhängt. Die AFFFF-Elugramme dieser Probe zeigt Abbildung 5.10. Man erkennt den Radienzuwachs und gleichzeitig das Ausbleiben der Sekundärnukleation. Auch für VHK12 und MHK12 ist der Nachweis auf Doppelbindungen im Netzwerk durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie positiv (siehe dazu Kapitel 11.2.3.5).





**Abb. 5.10:** AFFF-Eluogramme der wässrigen Dispersionen der Probe VHK12, Verdünnung mit FFF-Laufmittel 1:80, 1. Schale (—), 2. Schale (---)

## 5.5 Charakterisierung der endgestoppten $\mu$ -Gele

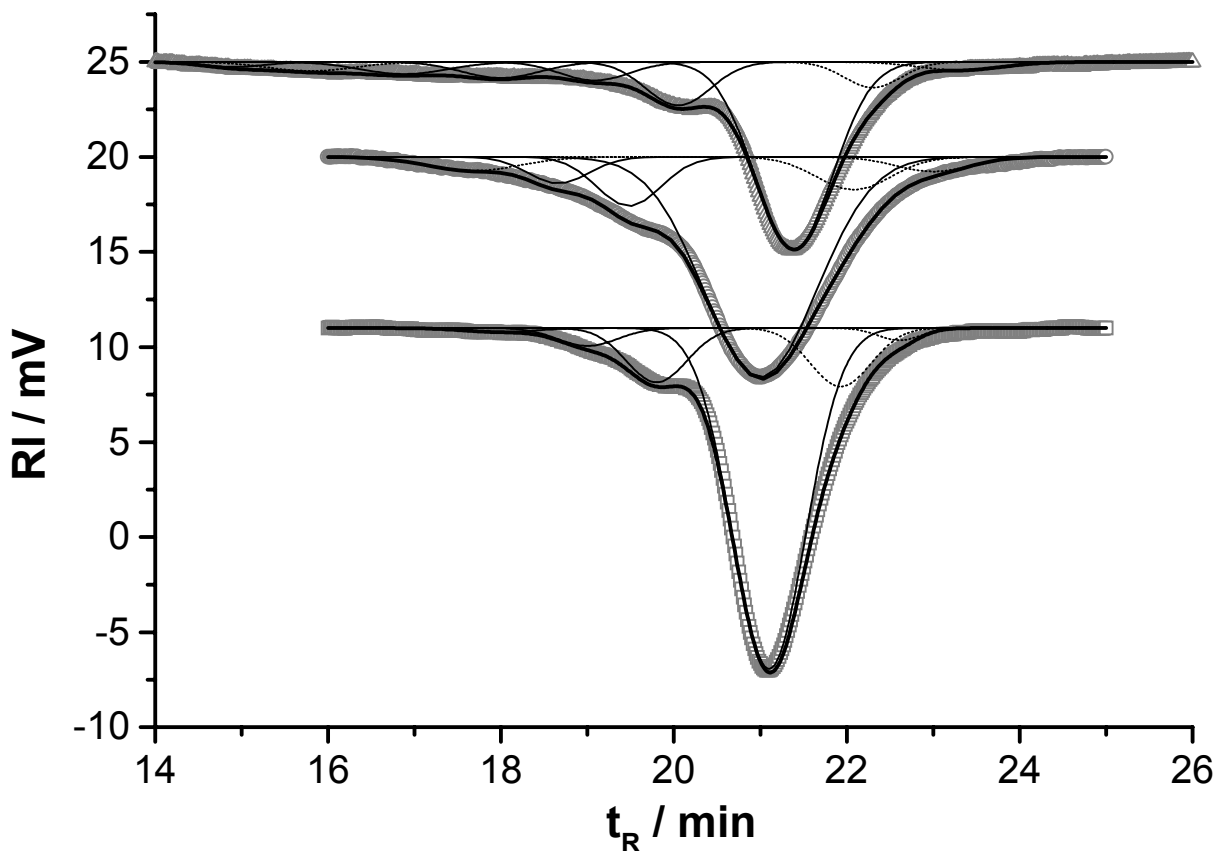
### 5.5.1 Gelpermeationschromatographie

Mittels Gelpermeationschromatographie sollte die Molmassenverteilung der endgestoppten  $\mu$ -Gele untersucht werden. Abbildung 5.11 zeigt die Eluogramme der GPC in Toluol der Vollkugeln VKx, 5.12 die der Kugeln mit PDMS-Kern PHKx, 5.13 die der ultrafiltrierten Hohlkugeln HKx und 5.14 die der Proben VVK12, VHK12 und MHK12.

Ein Vergleich der einzelnen Chromatogramme in den Abbildungen 5.11 – 5.14 zeigt, daß mit zunehmendem Chlorbenzylgehalt in den Kugeln das Signal wegen des kleineren Brechungsindexinkrements bei gleicher Konzentration an vermessener Probe immer kleiner wird (siehe dazu auch Kapitel 5.5.3). In derselben Reihe nimmt auch die Peakverbreiterung bzw. das Auftreten eines zweiten Peaks bei kürzeren Elutionszeiten zu. Ein Vergleich zwischen den Vollkugeln auf der einen Seite und den Kugeln mit PDMS-Kern und den Hohlkugeln auf der anderen Seite zeigt, daß diese sehr stark zur Ausbildung von Doppelpeaks neigen, während die Chromatogramme der Vollkugeln im hochmolekularen Bereich sehr viel breiter sind.

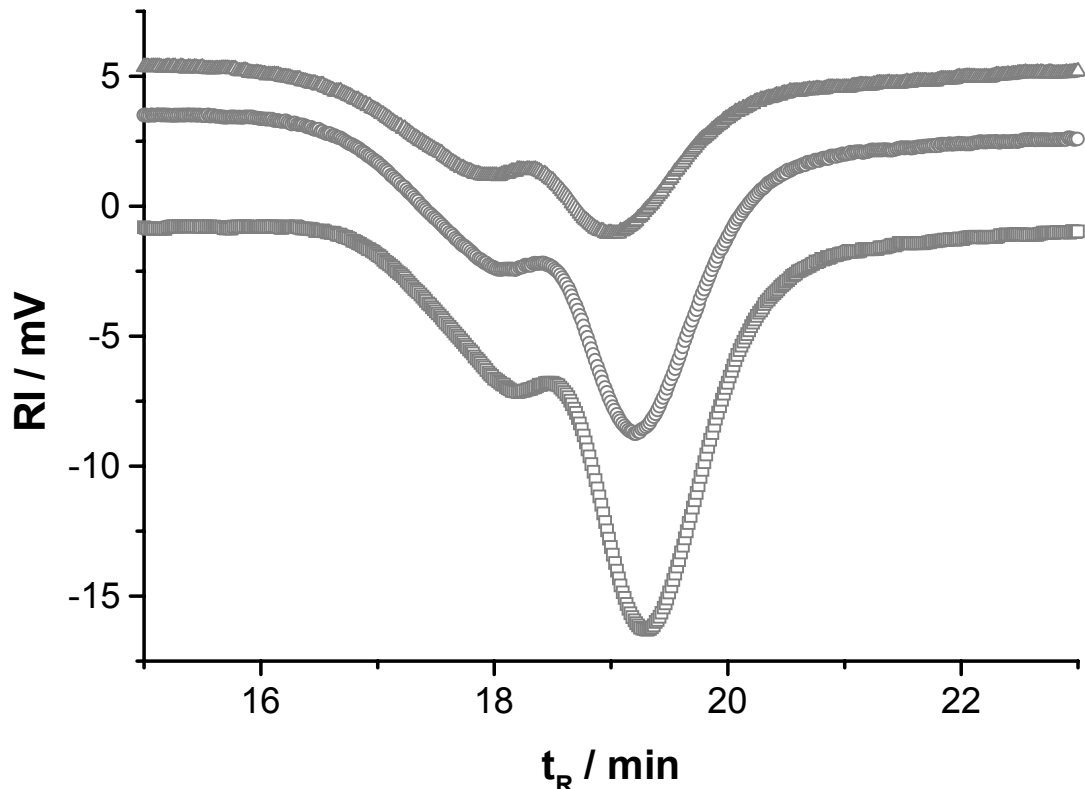
Peakverbreiterung und Doppelpeakbildung sind auf die Ausbildung von Aggregaten aus zwei, drei und mehr Siloxankugeln zurückzuführen. Wie schon von

C. Graf [25] für T-CIBzl/T-Gemische gezeigt, können an die Chromatogramme multiple Gaußfits angepaßt werden; dies ist hier exemplarisch für die Vollkugelproben in Abbildung 5.11 dargestellt. Neben der Gaußfunktion für den Hauptpeak setzen sich die Fits aus zwei Gaußfunktionen im niedermolekularen Bereich, die benötigt werden, um die Breite des Hauptpeaks richtig anzupassen, und für VK4 und VK8 aus drei und für VK12 aus sechs Gaußfunktionen im hochmolekularen Bereich zusammen. C. Graf konnte durch eine Radienkalibrierung der GPC den Elutionsvolumina bzw. Retentionszeiten Radien zuordnen und so feststellen, daß die Radien der höhermolekularen Spezies den für Kugelaggregate erwarteten entsprechen.



**Abb. 5.11:** GPC-Eluogramme der endgestoppten  $\mu$ -Gele VKx in Toluol, VK4 ( $\square$ ), VK8 ( $\circ$ ), VK12 ( $\triangle$ ). Eingezeichnet ist jeweils der Gesamtfit und die einzelnen Gaußfunktionen, aus denen sich dieser zusammensetzt.

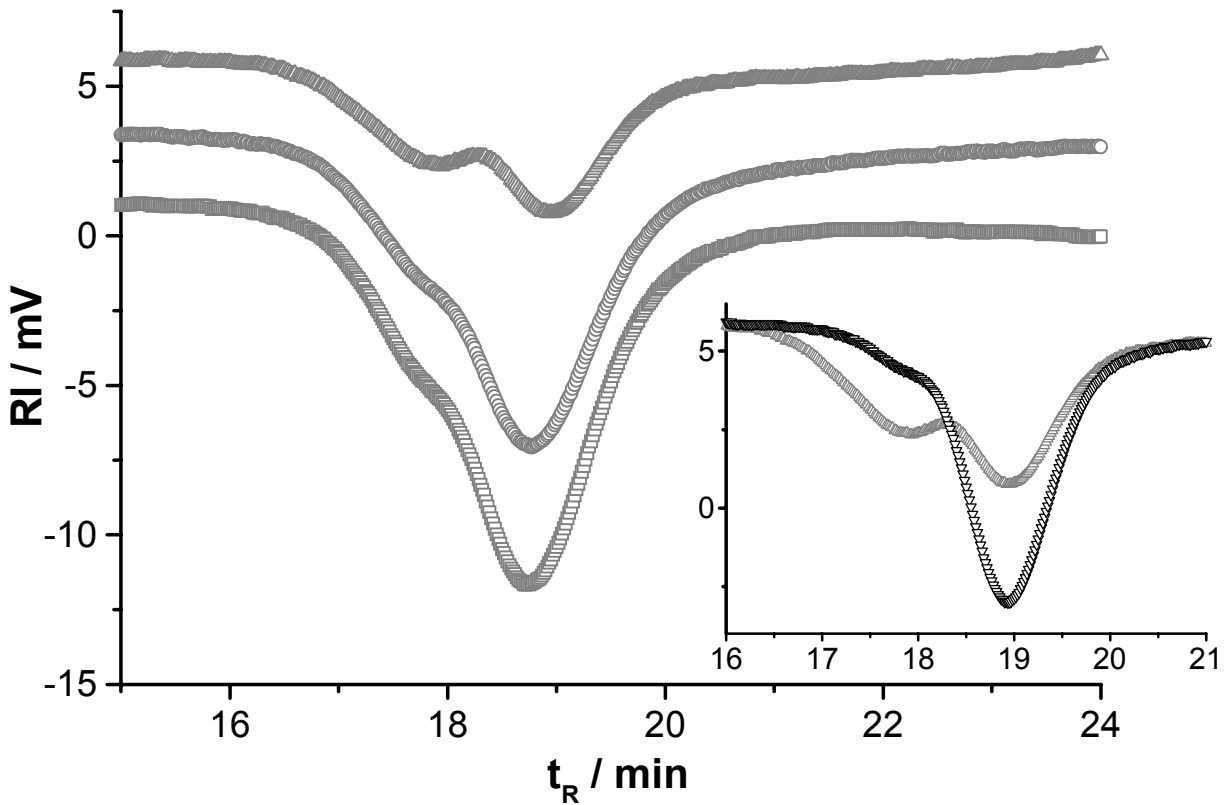
Der Vergleich mit den AFFFF-Messungen der wässrigen Dispersionen zeigt, daß die Kugelaggregate erst bei der weiteren Aufarbeitung der Ansätze entstehen und nicht schon in der wässrigen Dispersion vorhanden sind. Offenbar sind noch nicht alle reaktiven Gruppen auf den Partikeloberflächen nach dem Endstoppen beseitigt, die Teilchen können nachvernetzen. Dies scheint für chlorbenzylfunktionalisierte  $\mu$ -Gele und insbesondere für T-CIBzl/T/D-Gemische typisch zu sein und läßt sich auch nicht durch Verwenden von großen Endstoppermengen verhindern.



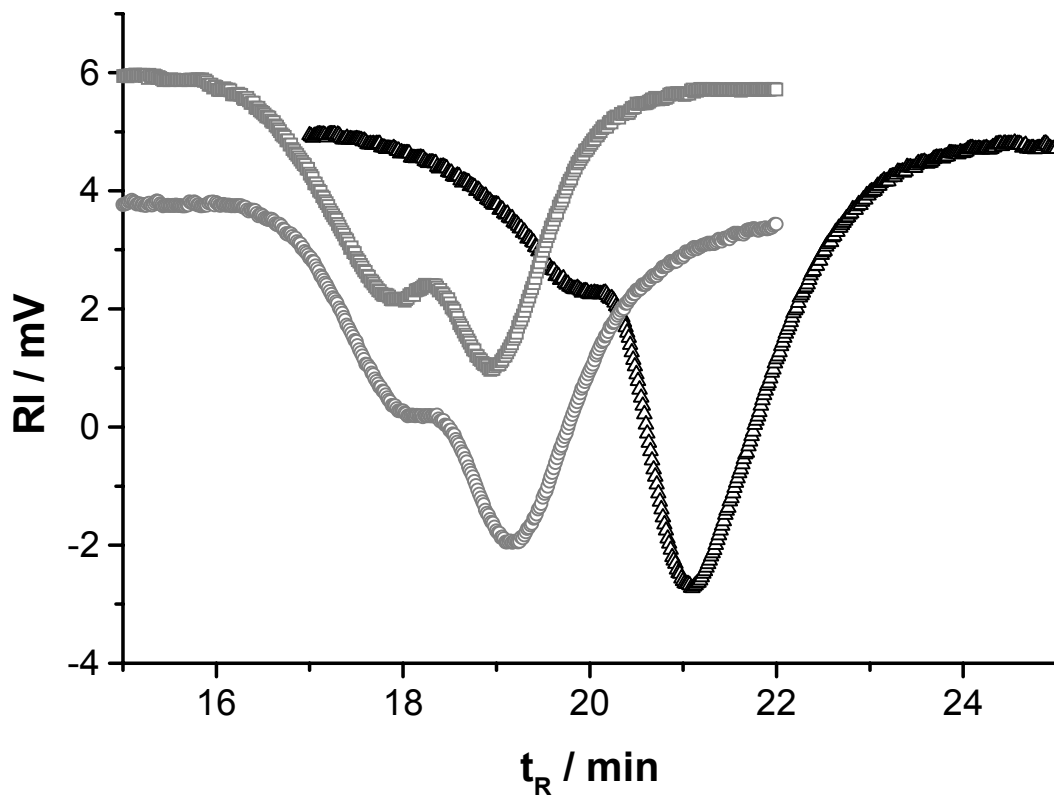
**Abb. 5.12:** GPC-Elugramme der endgestoppten  $\mu$ -Gele PHKx in Toluol, PHK4 ( $\square$ ), PHK8 (O), PHK12 ( $\triangle$ )

Daraus ergibt sich unmittelbar ein Problem der untersuchten  $\mu$ -Gele: ihre Langzeitstabilität. Ein Vergleich zweier GPC-Elugramme von HK18 gemessen im zeitlichen Abstand von 2,5 Monaten (eingefügter Graph in Abbildung 5.13) zeigt deutlich eine Intensitätszunahme und Verbreiterung der hochmolekularen Schulter und damit eine Intensitätsabnahme des eigentlichen  $\mu$ -Gelpeaks. Eine Verminderung der Löslichkeit der Proben geht mit der Ausbildung der Kugelaggregate einher. Zusammenfassend kann man feststellen, daß beim Übergang von den tensid-stabilisierten Teilchen im Wäßrigen zu den organisch endgestoppten Partikeln Aggregate aus mehreren Kugeln entstehen, und daß dieser Prozeß sich bei der Lagerung der  $\mu$ -Gele als Feststoff bis zur Unlöslichkeit der Proben fortsetzt. Die Aggregatbildung scheint mit dem Einbau von T-CIBzl zusammenzuhängen, da sie bei höherem Chlorbenzylgehalt in den Kugeln verstärkt auftritt.

In Tabelle 5.5 sind die Retentionszeiten und  $M_w/M_n$ -Werte aller Proben zusammengefaßt. Es wurde immer über den gesamten Peak integriert; die Kalibrierung wurde mit Polystyrolstandards durchgeführt.



**Abb. 5.13:** GPC-Eluogramme der endgestoppten und ultrafiltrierten  $\mu$ -Gele HKx in Toluol, HK6 ( $\square$ ), HK12 ( $\circ$ ), HK18 ( $\triangle$ ). Die eingefügte Abbildung zeigt zusätzlich ein Eluogramm von HK18, das 2,5 Monate früher aufgenommen wurde ( $\nabla$ )



**Abb. 5.14:** GPC-Eluogramme der endgestoppten  $\mu$ -Gele VHK12 ( $\square$ ), MHK12 ( $\circ$ ), VVK12 ( $\triangle$ ) in Toluol

**Tab. 5.5:** Retentionszeiten  $t_R$  und  $M_w/M_n$ -Verhältnisse aus der Toluol-GPC für alle untersuchten chlorbenzylfunktionalisierten  $\mu$ -Gele, es wurde immer über den gesamten Peak integriert, die Kalibrierung erfolgte mit PS-Standards

|   | $\mu$ -Gel | $t_R$ / min | $M_w/M_n$ |
|---|------------|-------------|-----------|
| <b>Vollkugeln</b>   | VK4        | 21,10       | 1,11      |
|   | VK8        | 20,97       | 1,41      |
|   | VK12       | 21,39       | 1,11      |
| <b>Kugeln mit PDMS-Kern</b>                                 | PHK4       | 19,30       | 1,26      |
|   | PHK8       | 19,22       | 1,59      |
|   | PHK12      | 18,97       | 1,45      |
| <b>Hohlkugeln</b>   | HK6        | 18,72       | 1,21      |
|   | HK12       | 18,77       | 1,27      |
|   | HK18       | 18,93       | 1,57      |
| <b><math>\mu</math>-Gele mit <math>\pi</math>-Bindungen</b> | VVK12      | 21,10       | 1,26      |
|   | VHK12      | 18,93       | 1,28      |
|   | MHK12      | 19,12       | 1,36      |

Die Retentionszeiten der endgestoppten  $\mu$ -Gele bestätigen die Ergebnisse der Radienbestimmungen der Teilchen im Wäßrigen: Proben der Kugeln mit PDMS-Kern und der Hohlkugeln bestehen aus wesentlich größeren Teilchen als die Vollkugelproben.

Die Polydispersitätsindices werden wie schon vermutet bei Zunahme des Chlorbenzylgehalts größer. Ausnahmen bestehen für VK12 (Probe ist wesentlich jünger als VK 4 und VK 8 und damit die Aggregation noch nicht soweit fortgeschritten) und PHK8 (Probe tailt sehr stark und ist deshalb breiter als PHK12).

### 5.5.2 Lichtstreuung

Eine Zusammenstellung aller Ergebnisse aus DLS und SLS sowie die experimentell bestimmten  $dn/dc$ -Werte und das  $\rho$ -Verhältnis enthält Tabelle 5.6. Sofern es möglich war, wurden die Relaxationsfunktionen der Einzelteilchen von denen größerer Partikel separiert, und die bestimmten Radien als  $R_{n1}$  und  $R_{n2}$  angegeben. Die SLS-Messungen wurden über den gesamten  $q$ -Bereich mit der Zimm-Gleichung (Gleichung 2.8) ausgewertet.

**Tab. 5.6:** Hydrodynamische Radien (biexponentiell angepaßt:  $R_{h,app}$ , 1. und 2. Relaxation getrennt angepaßt:  $R_{h1}$ ,  $R_{h2}$ ) und  $\mu_2$ -Werte aus der DLS, Trägheitsradien  $R_{g,app}$  und Molekulargewicht  $M_{w,app}$  aus der SLS,  $\rho$ -Verhältnis  $R_{g,app}/R_{h,app}$  und gemessene  $dn/dc$ -Werte für alle untersuchten chlorbenzylfunktionalisierten  $\mu$ -Netzwerke (Konz. jeweils 0,1 – 2,5 g/L)

|                                  | $\mu$ -Gel | $R_{h,app}$ / nm | $R_{h1}$ / nm  | $R_{g,app}$ / nm | $\frac{R_{g,app}}{R_{h,app}}$ | $M_{w,app} \cdot 10^6$ / g/mol | $dn/dc$ / mL/g       |
|----------------------------------|------------|------------------|----------------|------------------|-------------------------------|--------------------------------|----------------------|
|                                  |            | $\mu_2$          | $R_{h2}$ / nm  |                  |                               |                                |                      |
| Vollkugeln                       | VK4        | 11,4             | - <sup>a</sup> | 14,5             | 1,3                           | 2,58                           | -0,0529              |
|                                  |            | 0,05             | - <sup>a</sup> |                  |                               |                                |                      |
|                                  | VK8        | 15,0             | - <sup>a</sup> | 20,4             | 1,4                           | 4,24                           | -0,0509              |
|                                  |            | 0,09             | - <sup>a</sup> |                  |                               |                                |                      |
|                                  | VK12       | 11,0             | - <sup>a</sup> | 13,9             | 1,3                           | 1,40                           | -0,0459              |
|                                  |            | 0,07             | - <sup>a</sup> |                  |                               |                                |                      |
| Kugeln mit PDMS-Kern             | PHK4       | 22,0             | - <sup>a</sup> | 25,5             | 1,2                           | 8,60                           | -0,0609              |
|                                  |            | 0,06             | - <sup>a</sup> |                  |                               |                                |                      |
|                                  | PHK8       | 49,6             | 22,3           | 69,0             | 1,4                           | 35,77                          | -0,0577              |
|                                  |            | 0,12             | 84,1           |                  |                               |                                |                      |
|                                  | PHK12      | 59,9             | 21,7           | 79,2             | 1,3                           | 42,54                          | -0,0493              |
|                                  |            | 0,13             | 97,4           |                  |                               |                                |                      |
| Hohkugeln                        | HK6        | 23,0             | - <sup>a</sup> | 22,8             | 1,0                           | 9,68                           | -0,0525              |
|                                  |            | 0,05             | - <sup>a</sup> |                  |                               |                                |                      |
|                                  | HK12       | 26,8             | 14,3           | 33,2             | 1,2                           | 11,07                          | -0,0477              |
|                                  |            | 0,08             | 47,8           |                  |                               |                                |                      |
|                                  | HK18       | 65,5             | 17,5           | 84,6             | 1,3                           | 42,00                          | -0,0406              |
|                                  |            | 0,13             | 93,5           |                  |                               |                                |                      |
| $\mu$ -Gele mit $\pi$ -Bindungen | VVK12      | 15,2             | 10,9           | 25,6             | 1,7                           | 1,96                           | -0,0455              |
|                                  |            | 0,11             | 62,8           |                  |                               |                                |                      |
|                                  | VHK12      | 40,7             | 12,4           | 50,3             | 1,2                           | 20,55                          | -0,0471              |
|                                  |            | 0,11             | 57,2           |                  |                               |                                |                      |
|                                  | MHK12      | 31,6             | 10,2           | 40,2             | 1,3                           | 13,69                          | -0,0471 <sup>b</sup> |
|                                  |            | 0,10             | 42,6           |                  |                               |                                |                      |

<sup>a</sup>: getrennte Auswertung nicht möglich

<sup>b</sup>: Wert von VHK12 übernommen

Betrachtet man die Daten in der Tabelle, so kann man leicht erkennen, daß ein Großteil der Proben schon stark aggregiert ist, denn nur die Molekulargewichte der  $\mu$ -Gele VK4, VK12, PHK4, HK6 und VVK12 liegen in dem erwarteten Bereich und

entsprechen damit denen von Einzel- $\mu$ -Gelteilchen. Dementsprechend sind auch die für diese  $\mu$ -Netzwerke bestimmten Radien die der einzelnen Kugeln und die  $\mu_2$ -Werte, die im Bereich von 0,05 liegen, deuten auf keine allzu große Radiendispersität hin.

Anders verhält sich dies im Falle der Proben, bei denen bereits ein gewisser Anteil der Kugeln aggregiert ist, denn es handelt sich sowohl bei den Radien als auch bei den Molekulargewichten nur noch um die apparenten Werte. Die  $\mu$ -Gele sind also aufgrund der gebildeten Aggregate bezüglich ihrer Größe und Masse breit verteilt. Darauf deuten sowohl die bestimmten  $\mu_2$ -Werte, die  $\geq 0,1$  sind, als auch die SLS-Messungen hin, da im Zimm-Plot die Auftragungen für die einzelnen Konzentrationen gekrümmt sind. Trägheitsradius und Molekulargewicht der Einzelkugeln können selbst bei ausschließlicher Auswertung der Meßwerte im hohen  $q$ -Bereich nicht ermittelt werden, da die Aggregate dominieren.

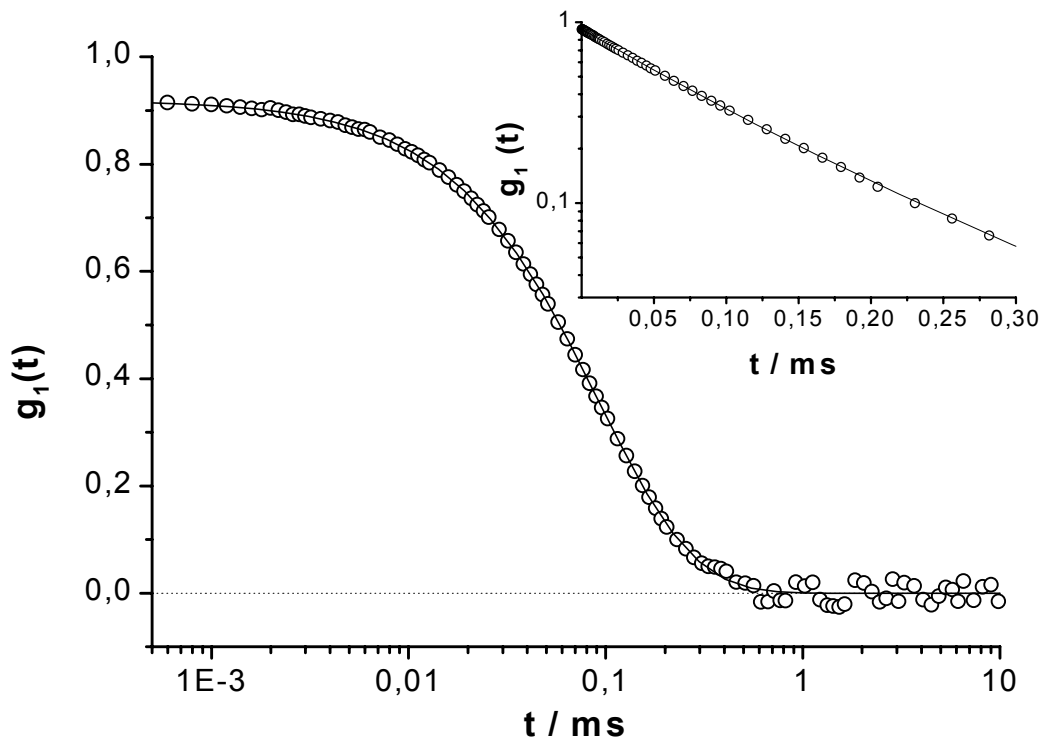
Die Autokorrelationsfunktionen der DLS können in mindestens zwei unterschiedliche Abklingfunktionen separiert werden, wobei der aus dem schnellen Abfall bestimmte Radius vermutlich dem der Einzelteilchen entspricht. Allerdings sind die  $R_{h1}$ - wie auch die  $R_{h2}$ -Werte mit einem gewissen Fehler behaftet, da die Separation „von Hand“ vorgenommen wurde, und es sich wie bereits erwähnt jeweils nicht nur um zwei Teilchensorten mit verschiedenen Radien sondern um eine breite Verteilung handelt. Daher sind sie Abklingfunktionen gekrümmt und der Übergang ist nicht immer eindeutig festzulegen. Aus den bereits genannten Gründen sind auch die ermittelten  $\rho$ -Verhältnisse wenig aussagekräftig.

Bei dem für die teilweise aggregierten  $\mu$ -Gele angegebenen  $R_h$  handelt es sich daher ebenfalls um einen apparenten Wert, der in Abhängigkeit von Masse und Molekulargewicht der einzelnen Teilchenfraktionen zwischen denen der unterschiedlich großen Partikel liegt.

Die Lichtstreuungsmessungen bestätigen unmittelbar die GPC-Ergebnisse, da auch hier in der Reihe der  $\mu$ -Gele mit der gleichen Teilchenarchitektur die Probe die größten Radien und das höchste Molekulargewicht besitzt, in die am meisten T-CIBZl einkondensiert wurde. Eine Ausnahme bildet hier wiederum VK12, da die Alterung noch nicht so weit fortgeschritten ist.

Ein Vergleich der Radien aus wäßriger und organischer DLS erscheint hier nicht sinnvoll, da in beiden Fällen größere Strukturen in den Lösungen vorhanden sind, die jedoch nicht identisch sind und nicht vollständig abgetrennt werden können.

Die Relaxationsfunktion der DLS-Messung bei  $\Theta = 90^\circ$  und der Zimm-Plot der SLS-Messung des  $\mu$ -Gels HK6 sind in den Abbildungen 5.15 und 5.16 dargestellt. Wie schon beschrieben handelt es sich dabei um eines der  $\mu$ -Gele, die nur zu einem geringen Anteil aggregiert sind. Deshalb konnten in diesem Fall die LS-Werte für die Einzelteilchen ermittelt werden. Beispielsweise zeigt die dynamische Messung einen annähernd linearen Abfall. Die Relaxationsfunktion (lin/log-Plot) ist nicht ganz linear, was aber vermutlich auf die Polydispersität und nicht auf einen geringen Anteil an Aggregationsprodukten zurückzuführen ist.



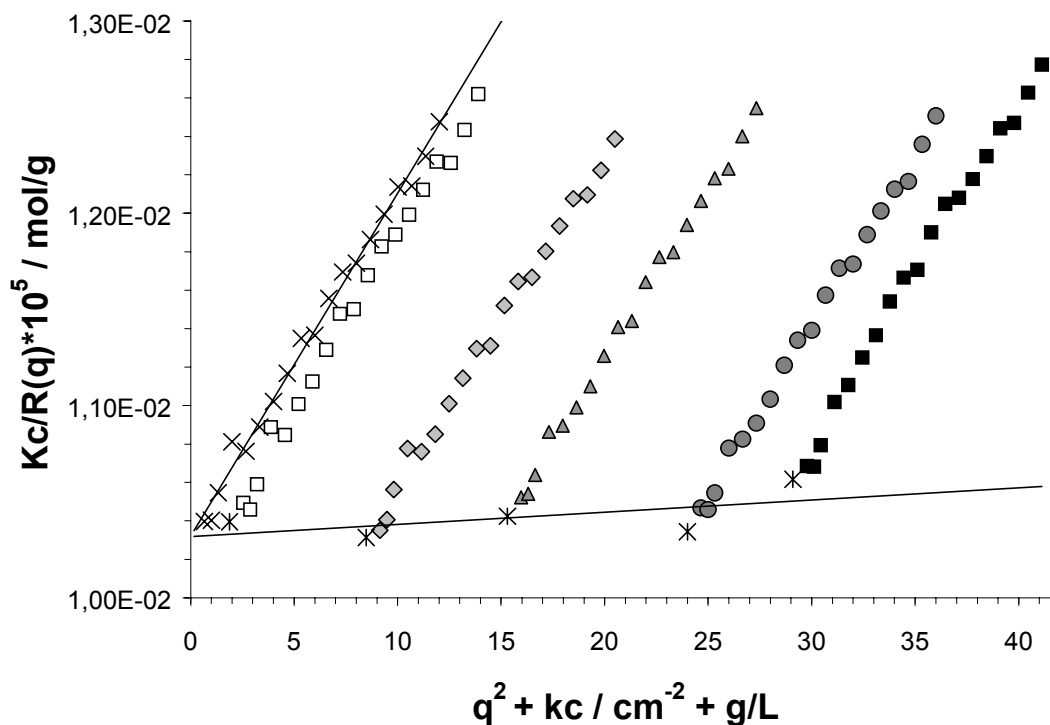
**Abb. 5.15:** Autokorrelationsfunktion  $g_1(t)$  der DLS bei  $\Theta = 90^\circ$  der endgestoppten, ultrafiltrierten Hohlkugelprobe HK6 in Toluol mit biexponentieller Anpassung ( $c = 1,02 \text{ g/L}$ )

### 5.5.3 Brechungsindexinkremente

Das Brechungsindexinkrement eines Copolymers setzt sich additiv aus den Brechungsindexinkrementen der Homopolymere gewichtet mit ihren Massenanteilen am Copolymer zusammen [38]. Für Siloxan- $\mu$ -Gele, die aus unterschiedlichen Silanen hergestellt wurden, ergibt sich damit folgende Gleichung zur Bestimmung des theoretischen  $dn/dc$ -Wertes:

$$\frac{dn}{dc} = \sum_i w_i \cdot \left( \frac{dn}{dc} \right)_i, \quad (5.1)$$



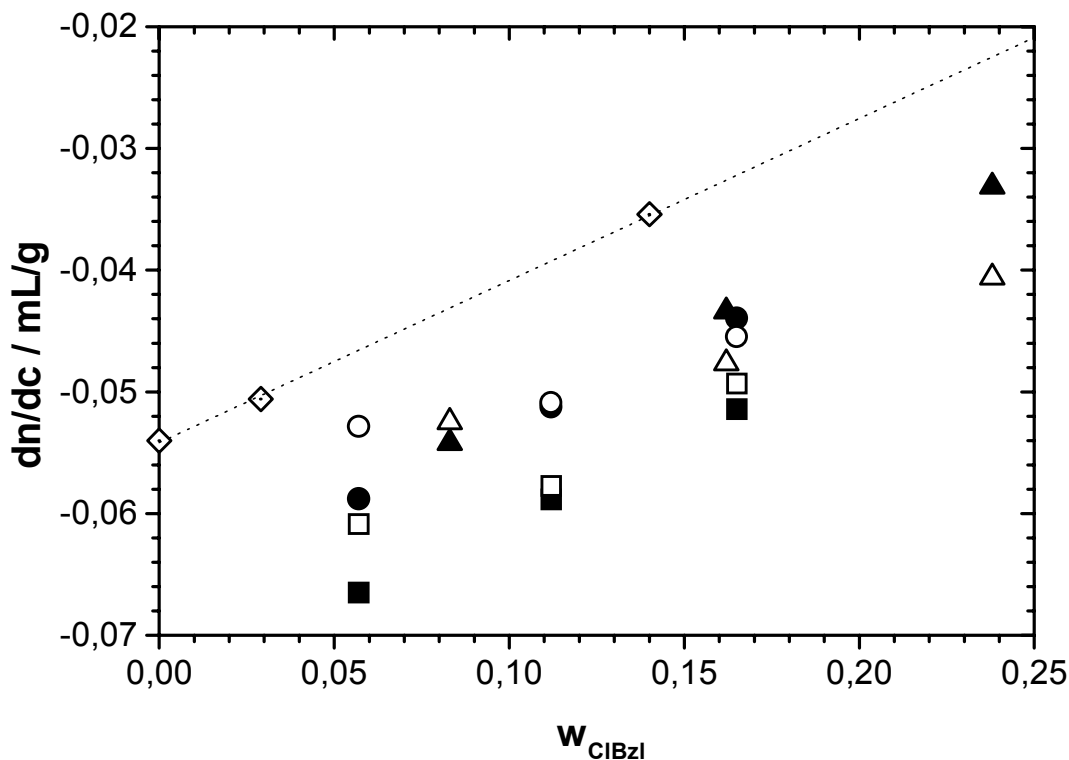


**Abb. 5.16:** Zimm-Plot der SLS der endgestoppterten, ultrafiltrierten Hohlkugelprobe HK6 in Toluol, Konz. von links nach rechts:  $c = 0,12, 0,57, 1,02, 1,60, 1,94$  g/L

wobei  $w_i$  den Massenbruch der Monomerkomponente  $i$  im  $\mu$ -Gel und  $(dn/dc)_i$  das Brechungsindexinkrement des reinen  $\mu$ -Gels  $i$  bezeichnet. Mit den bekannten  $dn/dc$ -Werten für reine T- $\mu$ -Gele ( $dn/dc = -0,0540$ ), reines PDMS ( $dn/dc = -0,0930$ ) und reine T-CIBzl- $\mu$ -Gele ( $dn/dc = 0,0789$ ) bei  $20^\circ\text{C}$  und  $543$  nm in Toluol, kann mit Gleichung 5.1 der Wert für jedes der untersuchten  $\mu$ -Gele berechnet werden. Der Wert für ein reines T-CIBzl- $\mu$ -Gel wurde aus den Werten für T-CIBzl/T- $\mu$ -Gele mit unterschiedlichen T-CIBzl-Gehalten extrapoliert.

In Tabelle 5.6 wurden bereits die experimentell bestimmten  $dn/dc$ -Werte für die einzelnen Proben angegeben. Die experimentell bestimmten und die theoretischen Werte sind in Abbildung 5.17 jeweils gegen den Massenbruch T-CIBzl aufgetragen. Zusätzlich ist auch noch der theoretische Verlauf für T-CIBzl/T- $\mu$ -Gele in Abhängigkeit von  $w_{\text{CIBzl}}$  eingezeichnet.

Mit Ausnahme der Werte der Proben VK4, PHK4, HK12 und HK18 stimmen die experimentell ermittelten gut mit den theoretischen Werten überein. Daraus kann man schließen, daß die verwendeten Monomere im zudosierten Verhältnis in die  $\mu$ -Gele einkondensiert werden. Die beobachteten Abweichungen zu positiveren Werten sind vermutlich auf einen im Verhältnis zur Theorie höheren Anteil an T-CIBzl im  $\mu$ -Gel zurückzuführen. Die negativeren Werte der Hohlkugeln auf der anderen



**Abbildung 5.17:** Theoretische und experimentell bestimmte Brechungsindexinkremente in Abhängigkeit vom theoretischen Gewichtsbruch T-CIBzl, theoretisches  $dn/dc$  für verschiedene T/T-CIBzl-Gemische (◇), theoretisches (●) und experimentelles (○)  $dn/dc$  für die Proben VKx, theoretisches (■) und experimentelles (□)  $dn/dc$  für die Proben PHKx, theoretisches (▲) und experimentelles (△)  $dn/dc$  für die Proben HKx

Seite sind möglicherweise auf einen höheren Anteil an Kettenbildner, der durch das unvollständige Endstoppeln der PDMS-Ketten entstanden sein könnte, zurückzuführen. Bei HK18 kann auch der geringere T-CIBzl-Gehalt (siehe dazu Kapitel 5.5.4) eine weitere mögliche Ursache für die Abweichung sein.

#### 5.5.4 Chlorbenzylgehaltsbestimmung durch UV/VIS-Spektroskopie

Der Chlorbenzylgehalt der  $\mu$ -Gele wurde mittels UV/VIS-Spektroskopie durch Bestimmung der Absorption bei 224 nm in Cyclohexan im Vergleich mit der Absorption des Monomers T-CIBzl ermittelt. Die experimentell bestimmten und die theoretischen Werte für 100% Umsatz ohne Berücksichtigung des Endstoppergehalts sind in Tabelle 5.7 gegenübergestellt. Für insgesamt vier Proben liegt der experimentelle Wert über dem theoretischen, was darauf zurückzuführen ist, daß die Spektren des Monomers und der untersuchten Kugeln sowie auch der Kugeln untereinander bezüglich der Lage der Banden nicht identisch sind. Man kann daher

davon ausgehen, daß die gemessenen Werte mit einem Fehler, der im Bereich von 5 – 10% liegt, behaftet sind. Zusammenfassend kann man jedoch feststellen, daß T-CIBzl sehr gut in Siloxan- $\mu$ -Netzwerke eingebaut wird, was eine wichtige Voraussetzung für die weitere Umsetzung zu amphiphilen Netzwerken und deren Verwendung darstellt.

**Tab. 5.7:** Theoretische und durch UV/VIS-Spektroskopie bestimmte Chlorbenzylgehalte der unterschiedlichen chlorbenzylfunktionalisierten  $\mu$ -Gele

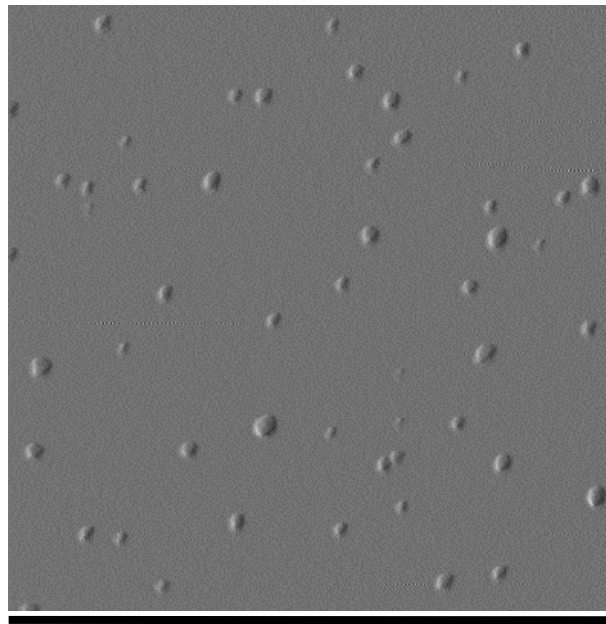
|   | $\mu$ -Gel | exp. CIBzl-Geh. / Gew.-% | th. CIBzl-Geh. / Gew.-% |
|---|------------|--------------------------|-------------------------|
| <b>Vollkugeln</b>   | VK4        | 5,8                      | 5,7                     |
|   | VK8        | 7,9                      | 11,2                    |
|   | VK12       | 14,3                     | 16,6                    |
| <b>Kugeln mit PDMS-Kern</b>                                 | PHK4       | 6,3                      | 5,7                     |
|   | PHK8       | 10,5                     | 11,2                    |
|   | PHK12      | 16,5                     | 16,6                    |
| <b>Hohlkugeln</b>   | HK6        | 6,7                      | 8,3                     |
|   | HK12       | 16,4                     | 16,2                    |
|   | HK18       | 20,0                     | 23,8                    |
| <b><math>\mu</math>-Gele mit <math>\pi</math>-Bindungen</b> | VVK12      | 14,0                     | 16,2                    |
|   | VHK12      | 16,3                     | 15,9                    |
|   | MHK12      | 16,3                     | 16,5                    |

### 5.5.5 Rasterkraftmikroskopie

Durch AFM-Messungen im „tapping“-Modus sollten der sphärische Charakter und die Architektur der Teilchen untersucht werden. Hierfür wurden auch mit dem aufgenommenen Höhenbild Höhenprofile erstellt, um die Höhe und den Durchmesser der Teilchen bestimmen zu können. Man erwartet beispielsweise bei Vollkugeln eine Höhe zu finden, die dem Durchmesser der Partikel entspricht, während die Höhe von Hohlkugeln der doppelten Schalendicke entsprechen sollte (insgesamt wenigstens 10 nm). Die Proben wurden aus Toluol oder einem Toluol/MeOH-Gemisch (HK-Proben, da sonst die einzelnen Kugeln nicht aufgelöst werden konnten) auf Glimmer schleuderbeschichtet.

Abbildung 5.18 zeigt das Amplitudenbild der Probe HK6. Durch den geringen Anteil an MeOH in der Lösung bilden die Teilchen keine Inseln aus

Kugelmonoschichten auf der Glimmeroberfläche, sondern sind vereinzelt angeordnet. Die Teilchen erscheinen sphärisch und nicht kollabiert, wie dies für unfunktionalisierte Hohlkugeln beobachtet wurde [20]. Dies ist möglicherweise auf den im Vergleich kleineren Radius der Teilchen zurückzuführen. Der aus dem Höhenprofil bestimmte Durchmesser liegt je nach ausgemessenem Teilchen zwischen 30 - 40 nm. Sie stimmen damit mit dem aus der DLS erhaltenen von 46 nm gut überein, da es sich dabei um ein z-Mittel und nicht um ein Zahlenmittel handelt. Die Höhe der Teilchen konnte durch RKM nicht korrekt bestimmt werden, da der aus dem Höhenprofil erhaltene Wert viel zu klein ist, als daß er der doppelten Schalendicke entsprechen könnte. Dies ist möglicherweise auf Wechselwirkungen der Partikel mit der Nadel zurückzuführen, die durch das zum Schleuderbeschichten verwendete MeOH hervorgerufen werden. Eine gewisse Größenverteilung der Teilchen ist auf dem Amplitudenbild ebenfalls zu erkennen, die dem GPC-Eluogramm entspricht.

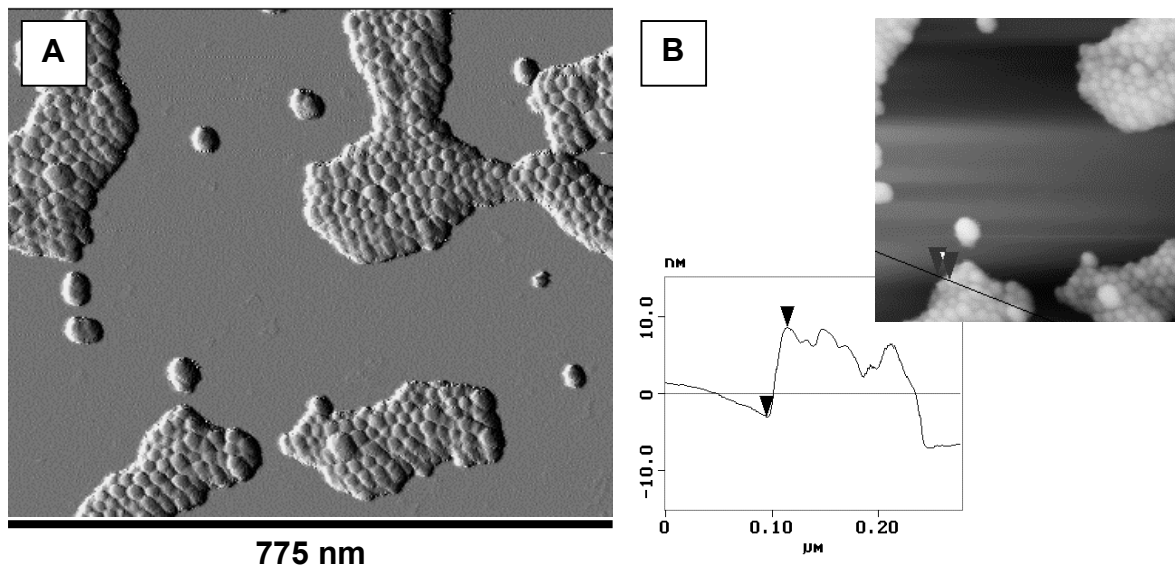


775 nm

**Abb. 5.18:** AFM-Aufnahme (Amplitudenbild) im „tapping“-Modus des  $\mu$ -Gels HK6, Probenpräparation: Schleuderbeschichtung aus Toluol/MeOH auf Glimmer

Amplituden-, Höhenbild und Höhenprofil der Probe VK12 sind in Abbildung 5.19 gezeigt. Die Höhe der Teilchen wurde mit 12 nm und der Durchmesser mit 20 nm bestimmt. Die Werte stimmen auch hier sehr gut mit dem aus der DLS mit 22 nm bestimmten Durchmesser überein. Es zeigt sich der sphärische Charakter der Teilchen, der auch im trockenen Zustand erhalten bleibt und nicht nur in Lösung

vorliegt. Auch hier scheint die Größenverteilung der mit der GPC ermittelten zu entsprechen.



**Abb. 5.19:** AFM-Aufnahmen im „tapping“-Modus des  $\mu$ -Gels VK12, A: Amplitude, B: Höhe und Höhenprofil, Probenpräparation: Schleuderbeschichtung aus Toluol auf Glimmer

## 6 Amphiphile $\mu$ -Netzwerke

Das Interesse an Kern-Schale-Mikro- und Nanokapseln, die den Einschluß verschiedener Materialien ermöglichen, hat in den letzten Jahren erheblich zugenommen. Verwendet werden diese unter anderem zur kontrollierten und zielgerichteten Freisetzung von Pharmazeutika, Kosmetika, Tinten, Farbstoffen und zum Schutz empfindlicher Substanzen wie z. B. Enzymen oder Proteinen [146].

Zum Einsatz kommen als Kapseln vorwiegend Lipidvesikel und polymere Kern-Schale-Teilchen, die durch Polymerisation von oder in Vesikeln synthetisiert werden [147 - 149], sowie Dendrimere [150, 151]. Ein relativ neues System stellen die von Caruso et al. [146, 152, 153] hergestellten Polyelektrolythohlkörper dar, die durch Selbstorganisation von entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten auf kolloidalen Templaten entstehen. Nach dem PE-Schichtaufbau kann der Kern je nach Zusammensetzung durch Zugabe von Säure oder oxidativ entfernt werden. Die Größe der entstehenden Hohlkörper wird dabei vom kolloidalen Templat und der Anzahl an adsorbierten PE-Schichten bestimmt, was die relativ enge Größenverteilung der Teilchen erklärt. Es gelang unter anderem die PE-Hohlkörper in organische Lösungsmittel zu überführen und sowohl diese Solventien als auch Wasser darin zu verkapseln [153].

Werden negativ geladene  $\text{SiO}_2$ -Teilchen zum Schichtaufbau verwendet und die Partikel zum Entfernen des Kerns und des Schalenpolymers calciniert, so werden auf diesem Weg auch Silicahohlkugeln erhalten [146, 154].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden auf der Basis von Polyorganosiloxanen im Nanometerbereich ebenfalls Partikel hergestellt, die für die zuvor genannten Einsatzbereiche genutzt werden könnten. Hierzu wurden amphiphile  $\mu$ -Netzwerke mit hydrophilem Kugellinneren und hydrophober äußerer Schale dargestellt. Neben der Verkapselung wasserlöslicher Substanzen, die durch das Einbringen von Farbstoffmolekülen untersucht wurde (siehe hierzu Kapitel 7), ist auch die Verwendung dieser Partikel für die Durchführung wäßriger Reaktionen in organischen Medien innerhalb eines molekularen „Nanoreaktors“ vorstellbar. Wie in hydridofunktionalisierten Siloxan- $\mu$ -Netzwerken [22, 23], in PSS- $\mu$ -Gel-Nanoreak-

toren [155] oder beispielsweise in Blockcopolymermizellen [92, 94 - 98] sollten in diesen Teilchen topologisch gefangene Metallkolloide synthetisiert werden (siehe hierzu Kapitel 8 und 9.2).

Zu den niedermolekularen Substanzen, die in den amphiphilen Partikeln verkapselt werden können, sollte theoretisch auch Wasser gehören, was möglicherweise zur Ausbildung von Wassertröpfchen im Nanometerbereich („Wasserpool“) in den Kugeln führt.

Wie bereits in Kapitel 5 angesprochen, unternahm O. Emmerich erste Versuche, Hohlkugeln mit hydrophilem Kugellinneren darzustellen. Dazu setzte er vinylische und allylische Hohlkugeln mit Diethylphosphit um, um zu phosphonsäurefunktionalisierten zu gelangen. Diese Umsetzung führte jedoch genau wie die Ozonolyse und anschließende Aufarbeitung zu alkohol- oder carbonsäurefunktionalisierten Hohlkugeln zu unlöslichen Produkten. Die Öffnung des Oxiranringes von epoxyfunktionalisierten Hohlkugeln schlug ebenfalls fehl, da  $\mu$ -Gele allgemein instabil gegenüber Basen sind [20].

Die in der vorliegenden Arbeit gewählte Verwendung von Chlorbenzylgruppen in  $\mu$ -Gelen als Quaternisierungsgens für ein tertiäres Amin dagegen führt zu Partikeln, deren Kugellinneres durch die entstehenden ionischen Gruppen hydrophilisiert wird. Damit können auf diesem Weg amphiphile Polyorganosiloxan- $\mu$ -Netzwerke hergestellt werden.

Im folgenden werden zuerst die Synthese der quaternisierten Teilchen aus der Vorstufe, den chlorbenzylfunktionalisierten  $\mu$ -Gelen, und einige Probleme bei ihrer Herstellung besprochen. Daran schließen sich ihre Charakterisierung sowie einige Untersuchungen zum möglicherweise in den Teilchen gebildeten „Wasserpool“ an.

## 6.1 Synthese

Zur Herstellung von quatären Ammoniumverbindungen wird in den meisten Fällen ein tertiäres Amin durch Alkylierung oder Arylierung quaternisiert. Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Ausbeute haben zum einen die Basizität des verwendetenamins, die genügend groß sein muß, und zum anderen sterische Einflüsse von Gruppen und Substituenten, die den nukleophilen Angriff erschweren oder verhindern. Beispielsweise reagiert Triethylamin im Vergleich wesentlich langsamer als Trimethylamin bei gleichen Reaktionsbedingungen. Zum anderen muß

die Aktivität der Abgangsgruppe am Alkylierungsmittel beachtet werden, die vom Iodid über das Bromid bis zum Chlorid immer mehr abnimmt.

Ein weiterer wesentlicher Faktor ist die Größe des Dipolmoments des Lösungsmittels. Die größten Reaktionsgeschwindigkeiten erreicht man z. B. bei Verwendung von Nitromethan, Acetonitril, Aceton oder Alkoholen. Bei rasch ablaufenden Reaktionen werden meist beide Reaktionspartner in äquimolaren Verhältnissen eingesetzt, ansonsten wird eine Komponente im Überschuß verwendet. Die Reaktion kann bei Raumtemperatur oder höheren Temperaturen jeweils in Abhängigkeit von der Reaktivität des Reaktionsgemisches wenige Minuten oder Wochen dauern [156 - 158].

Die Quaternisierung von tertiären Aminen mit Chlorbenzylgruppen in Siloxan- $\mu$ -Gelen kann wegen der Unlöslichkeit in den zuvor genannten Lösungsmitteln nur in unpolaren oder in Gemischen polarer mit unpolaren Solventien durchgeführt werden.

### 6.1.1 Vorversuche

Vorversuche zur Quaternisierung von Pyridin mit chlorbenzylfunktionalisierten Vollkugeln (12 Gew.-% T-CIBzl) wurden zuerst in Benzol durchgeführt [159]. Es konnte jedoch mit FTIR-Spektroskopie keine Umsetzung nachgewiesen werden. Dieselbe Reaktion unter Verwendung von Pyridin als Lösungsmittel führte ebenfalls nicht zu dem gewünschten Erfolg, besonders da sich das umzusetzende  $\mu$ -Gel nicht vollständig löste.

Die Quaternisierung von Pyridin und Triethylamin mit chlorbenzylfunktionalisierten  $\mu$ -Gelen ohne inerte äußere Schale (50 Gew.-% T-CIBzl) in THF ergab ebenfalls nur Produkte, die im IR-Spektrum keine Veränderung zeigten und sich weiterhin in unpolaren organischen Lösungsmitteln lösten.

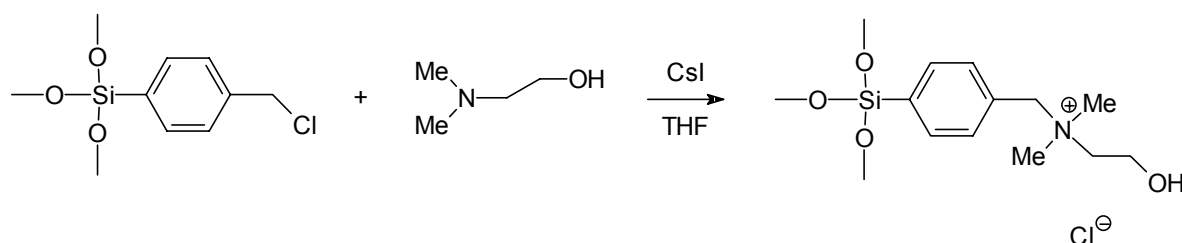
### 6.1.2 Quaternisierung von Dimethylaminoethanol

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Vorversuche wurde mit Dimethylaminoethanol ein reaktiveres Amin und mit Cäsiumiodid eine zusätzliche Komponente verwendet, um die schlechte Abgangsgruppe Chlorid gegen die bessere Iodid auszutauschen. In THF wurden verschiedene  $\mu$ -Gele umgesetzt: Ein T-CIBzl/T-Gemisch mit 50 Gew.-% T-CIBzl fällt nach wenigen Tagen aus der Lösung aus und ist wasser- und methanollöslich. Chlorbenzylkernfunktionalisierte Vollkugeln,



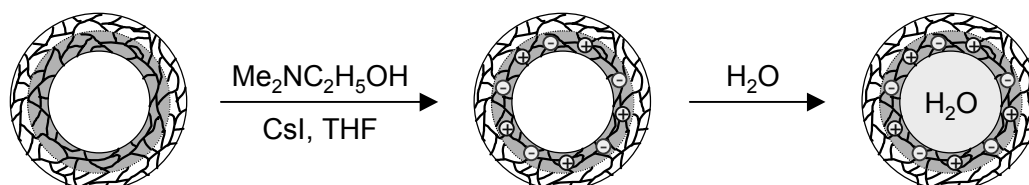
deren Kerndispersion eine Woche gerührt wird, sind auch nach der Quaternisierung toluollöslich. Im Gegensatz dazu fallen  $\mu$ -Gele, deren Kerndispersion nur über Nacht gerührt wurde, bei der Quaternisierung genau wie Kugeln ohne inerte äußere Schale aus THF aus oder die Lösungen trüben sich stark ein, je nach dem Gehalt an T-CIBzl im  $\mu$ -Gel. Das Polymer löst sich aber in jedem Fall in Methanol. Diese Beobachtungen lassen darauf schließen, daß trotz der vorhandenen äußeren Schutzschale Chlorbenzylgruppen auf der Partikeloberfläche vorhanden sind, die nach der Quaternisierung die Methanollöslichkeit bewirken.

Die Umsetzung der Chlorbenzylgruppen in den  $\mu$ -Gelen mit Dimethylaminoethanol verläuft wie folgt:



Ohne die Verwendung von katalytischen Mengen CsI verläuft die Quaternisierung wesentlich langsamer. Allerdings bleiben die Lösungen dann auch farblos, während in Gegenwart des Iodids eine je nach verwendeter Menge schwache bis intensivere Gelbfärbung der Lösung auftritt, die offenbar durch Reaktionsprodukte der  $\text{I}^-$ -Ionen entsteht.

Werden die in Kapitel 5 besprochenen Vollkugeln, Kugeln mit PDMS-Kern und Hohlkugeln entsprechend umgesetzt, so sind sie hinterher immer noch in unpolaren Lösungsmitteln löslich und das Kugelinere ist durch den quaternisierten Stickstoff und die entsprechenden Gegenionen hydrophil und kann für die oben genannten Anwendungen eingesetzt werden. Abbildung 6.1 zeigt exemplarisch die Umsetzung von Hohlkugeln zu quaternisierten und zu wassergefüllten Hohlkugeln.



**Abb. 6.1:** Schematische Darstellung der Umsetzung von Hohlkugeln zu quaternisierten und zu wassergefüllten Hohlkugeln

Die Nomenklatur für die  $\mu$ -Gele unterschiedlicher Topologie aus Kapitel 5 wird beibehalten; zur Unterscheidung von den nicht-quaternisierten Partikeln wird vor die Probenbezeichnung ein Q vorgestellt.

Für die weiteren Umsetzungen mit wasserlöslichen Stoffen muß THF gegen ein mit Wasser nicht mischbares Lösungsmittel wie z. B. Toluol ausgetauscht werden. Dies sollte jedoch nicht durch Trocknen der Q- $\mu$ -Gele und anschließendes Lösen geschehen, da aufgrund der schon in Kapitel 5 diskutierten Neigung der chlorbenzylfunktionalisierten  $\mu$ -Gele zur Partikelaggregation, die durch die Quaternisierungsreaktion noch verstärkt wird, die Teilchen unlöslich werden. Es ist daher sinnvoll, die Lösungsmittel sukzessive auszutauschen und die Q- $\mu$ -Gele immer in Lösung aufzubewahren.

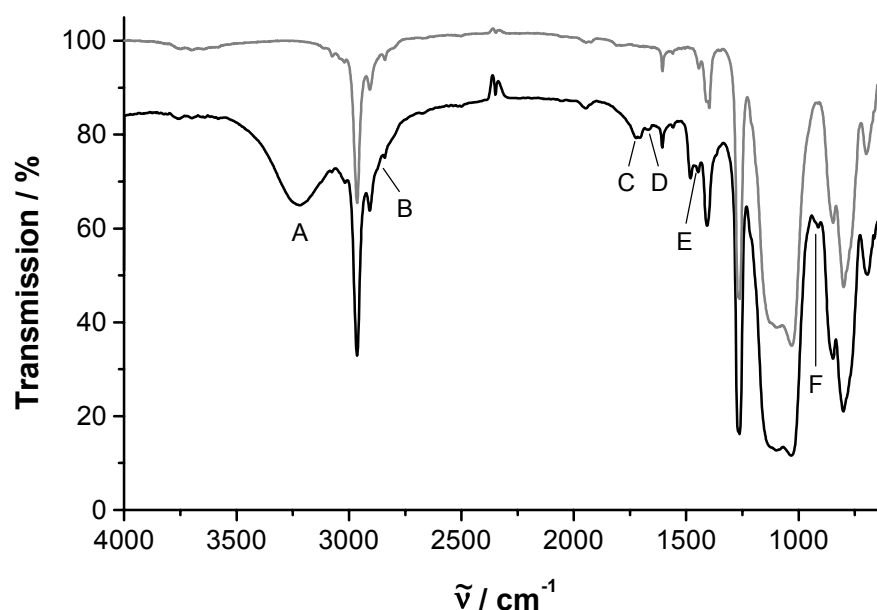
## 6.2 Charakterisierung

Zur Charakterisierung der amphiphilen  $\mu$ -Netzwerke wurden dynamische Lichtstreuungsmessungen durchgeführt und AFM-Aufnahmen angefertigt. Auf SLS-Messungen wurde verzichtet, da eine exakte Konzentrationsbestimmung der Q- $\mu$ -Gellösungen aufgrund der zuvor genannten Probleme beim Trocknen der  $\mu$ -Gele nicht möglich war. Mit GPC konnten ebenfalls keine Informationen über die Molekulargewichte und die Polydispersität nach der Umsetzung der Kugeln erhalten werden, da die Proben unabhängig vom Eluens nicht eluieren. Ihre Wechselwirkung mit dem Säulenmaterial ist offenbar so groß, daß sie auf den Säulen verbleiben.

### 6.2.1 IR-Spektroskopie

Der Nachweis der Umsetzung von Dimethylaminoethanol mit den Chlorbenzylgruppen im  $\mu$ -Netzwerk wird durch FTIR-Spektroskopie vorgenommen. Abbildung 6.2 zeigt die Spektren von HK18 und QHK18. Ganz deutlich ist beim Q- $\mu$ -Gel die (O-H)-Valenzschwingung bei  $3222\text{ cm}^{-1}$  (A) zu erkennen, die auf –OH in Wasserstoffbrückenbindungen hindeutet und nicht auf freies –OH. Die leichte Schulter bei  $2871\text{ cm}^{-1}$  (B) stammt vermutlich von der (C-H)-Valenzschwingung von Methylengruppen, die an Stickstoff gebunden sind. Die anderen Banden, die im Spektrum von QHK18 zusätzlich auftreten, sind nur schwer konkreten Schwingungen zuzuordnen. Das gilt insbesondere für die Banden bei  $1728/1700\text{ cm}^{-1}$  (C) und die bei  $1664\text{ cm}^{-1}$  (D), sowie für die neu auftretende Schulter bei  $950\text{ cm}^{-1}$  (F). Die Bande bei  $1450\text{ cm}^{-1}$

(E) wird möglicherweise durch (C-H)-Deformationsschwingungen der Methylen-  
gruppen hervorgerufen. Trotz der Tatsache, daß keine Bande für die (C-O)-Deforma-  
tionsschwingung (primäre Alkohole: 1075 – 1100 (s)) beobachtet werden kann, kann  
man wegen der ausgesprochen deutlichen (O-H)-Valenzschwingung davon  
ausgehen, daß eine Quaternisierung des Dimethylaminoethanols mit den Chlor-  
benzylgruppen erfolgte.



**Abb. 6.2:** FTIR-Spektren von HK18 und QHK18 gemessen als Film aus Dichlormethan bzw. Toluol

## 6.2.2 Quaternisierungsgrad

Die Stickstoffgehalte der quaternisierten  $\mu$ -Gele wurden mit Elementaranalyse und mit einem Stickstoff-Analysator durchgeführt, dessen Detektion auf der Chemilumineszenzreaktion von NO mit Ozon beruht. Das NO entsteht dabei durch Verbrennen einer toluolischen Lösung der Q- $\mu$ -Gele an einem Pt-Katalysator. In Tabelle 6.1 ist der aus den Stickstoffgehalten berechnete Gewichtsanteil an umgesetzten Chlorbenzylgruppen sowie die daraus bestimmten absoluten Quaternisierungsgrade angegeben. Die dazugehörigen theoretisch möglichen Gewichtsanteile, die als Vergleichswert dienen, sind in Tabelle 5.7 angegeben. Diese wurden zur Berechnung des Quaternisierungsgrades als 100 % angenommen. Diese Angabe wurde gewählt, da der Quaternisierungsgrad pro Kugel aufgrund des unbekanntes Kugelmolekulargewichts (siehe dazu Kapitel 5.5.2) der meisten Proben nicht bestimmt werden konnte.

**Tab. 6.1:** Gewichtsanteil an umgesetzten Chlorbenzylgruppen (theoretische Werte in Tabelle 5.7) und Quaternisierungsgrade bestimmt durch Elementaranalyse und Chemilumineszenzreaktion

|   | Q- $\mu$ -Gel | Elementaranalyse         |                     | Chemilumineszenz         |                     |
|---|---------------|--------------------------|---------------------|--------------------------|---------------------|
|   |               | CIBzl umges.<br>/ Gew.-% | QG <sup>a</sup> / % | CIBzl umges.<br>/ Gew.-% | QG <sup>a</sup> / % |
| <b>Vollkugeln</b>   | QVK4          | 1,3                      | < 22,5              | 1,2                      | 20,2                |
|   | QVK8          | 2,0                      | 25,4                | 2,0                      | 25,4                |
|   | QVK12         | 8,2                      | 57,6                | 7,8                      | 54,8                |
| <b>Kugeln mit PDMS-Kern</b>                                 | QPHK4         | 2,0                      | 31,1                | 0,8                      | 12,4                |
|   | QPHK8         | 3,5                      | 33,2                | 2,7                      | 25,5                |
|   | QPHK12        | 11,1                     | 67,4                | 7,4                      | 44,9                |
| <b>Hohlkugeln</b>   | QHK6          | 4,0                      | 59,1                | 3,3                      | 49,3                |
|   | QHK12         | 8,9                      | 54,3                | 6,9                      | 41,8                |
|   | QHK18         | 11,5                     | 57,5                | 7,2                      | 36,2                |
| <b><math>\mu</math>-Gele mit <math>\pi</math>-Bindungen</b> | QVVK12        | 8,6                      | 53,0                | - <sup>b</sup>           | - <sup>b</sup>      |
|   | QVHK12        | 11,7                     | 83,3                | - <sup>b</sup>           | - <sup>b</sup>      |
|   | QMVK12        | - <sup>b</sup>           | - <sup>b</sup>      | - <sup>b</sup>           | - <sup>b</sup>      |

<sup>a</sup>: QG = Quaternisierungsgrad

<sup>b</sup>: Quaternisierungsgrad wurde nicht bestimmt

Die beiden Methoden, die zur Stickstoffbestimmung verwendet wurden, liefern nur für wenige Proben die gleichen Ergebnisse, wobei die durch Chemilumineszenz erhaltenen Werte jeweils kleiner sind als die mit der Elementaranalyse erhaltenen. Die Ursache liegt wahrscheinlich in der schlechten Löslichkeit der  $\mu$ -Gele, da deshalb nicht die eingewogene Menge sondern ein geringerer Teil der Probe vermessen wurde. Die  $\mu$ -Gele mußten zum Entfernen des überschüssigen Dimethylaminoethanols vor der Untersuchung gefriergetrocknet werden, dabei ist ein zusätzlicher Teil aggregiert und die Probe war nicht mehr vollständig löslich.

In der Reihe der Teilchen derselben Topologie besitzen die mit den höchsten Chlorbenzylgehalten mit Ausnahme der HK auch die höchsten Quaternisierungsgrade. Damit sind nicht nur die relativen sondern auch die absoluten Quaternisierungsgrade für diese  $\mu$ -Gele am größten. Bei den Hohlkugelproben dagegen ist der relative Quaternisierungsgrad unabhängig von der Anzahl an angebotenen Chlorbenzylgruppen.

### 6.2.3 Dynamische Lichtstreuung

Mittels dynamischer Lichtstremessungen an Lösungen der amphiphilen  $\mu$ -Netzwerke in Toluol ( $c \approx 1$  g/L) sollte der Einfluß der Quaternisierungsreaktion auf den Radius und die Radiendispersität untersucht werden. Die Werte für den normalisierten zweiten Kumulanten  $\mu_2$ , den hydrodynamischen Radius aus der biexponentiellen Anpassung ( $R_{h,app}$ ) sowie für die erste ( $R_{h,1}$ ) und zweite Relaxation ( $R_{h,2}$ ), falls die Autokorrelationsfunktion in zwei Abklingfunktionen separiert werden konnte, sind in Tabelle 6.2 angegeben. Zum Vergleich sind die Werte für die nicht-quaternisierten  $\mu$ -Gele aus Tabelle 5.6 ebenfalls angegeben.

**Tab. 6.2:** Hydrodynamische Radien (biexponentiell angepaßt:  $R_{h,app}$ , 1. und 2. Relaxation getrennt angepaßt:  $R_{h,1}$ ,  $R_{h,2}$ ) und  $\mu_2$ -Werte aus der DLS für alle untersuchten amphiphilen  $\mu$ -Netzwerke (vermessene Konzentrationen  $\approx 1$  g/L).; zum Vergleich sind die Werte für die nicht-quaternisierten  $\mu$ -Gele aus Tabelle 5.6 ebenfalls angegeben

|                                  | Q- $\mu$ -Gel | $R_{h,app}$ / nm | $R_{h,1}$ / nm | $R_{h,2}$ / nm | $\mu_2$ | $\mu$ -Gel | $R_{h,app}$ / nm | $R_{h,1}$ / nm | $R_{h,2}$ / nm | $\mu_2$ |
|----------------------------------|---------------|------------------|----------------|----------------|---------|------------|------------------|----------------|----------------|---------|
| Vollkugeln                       | QVK4          | 10,2             | *              | *              | 0,06    | VK4        | 11,4             | *              | *              | 0,05    |
|                                  | QVK8          | 11,5             | *              | *              | 0,10    | VK8        | 15,0             | *              | *              | 0,09    |
|                                  | QVK12         | 17,9             | 7,8            | 38,2           | 0,24    | VK12       | 11,0             | *              | *              | 0,07    |
| Kugeln mit PDMS-Kern             | QPHK4         | 16,6             | *              | *              | 0,06    | PHK4       | 22,0             | *              | *              | 0,06    |
|                                  | QPHK8         | 18,3             | *              | *              | 0,04    | PHK8       | 49,6             | 22,3           | 84,1           | 0,12    |
|                                  | QPHK12        | 49,0             | 17,5           | 60,4           | 0,14    | PHK12      | 59,9             | 21,7           | 97,4           | 0,13    |
| Hohlkugeln                       | QHK6          | 18,4             | *              | *              | 0,02    | HK6        | 23,0             | *              | *              | 0,05    |
|                                  | QHK12         | 25,8             | 9,1            | 30,8           | 0,08    | HK12       | 26,8             | 14,3           | 47,8           | 0,08    |
|                                  | QHK18         | 89,3             | 19,8           | 112,6          | 0,14    | HK18       | 65,6             | 17,5           | 93,5           | 0,13    |
| $\mu$ -Gele mit $\pi$ -Bindungen | QVVK12        | 17,0             | 10,0           | 38,5           | 0,16    | VVK12      | 15,2             | 10,9           | 62,8           | 0,11    |
|                                  | QVHK12        | 35,1             | 11,1           | 44,5           | 0,14    | VHK12      | 40,7             | 12,4           | 57,2           | 0,11    |
|                                  | QMVK12        | 40,2             | 18,3           | 62,3           | 0,14    | MVK12      | 31,6             | 10,2           | 42,6           | 0,10    |

\* : keine getrennte Auswertung möglich

Ein Vergleich der  $R_h$ -Werte der quaternisierten und der nicht-quaternisierten  $\mu$ -Gele (siehe Tabelle 5.6) zeigt, daß mit Ausnahme von drei Proben jeweils alle drei Radien der Q- $\mu$ -Gele kleiner sind. Die Ursache hierfür ist wahrscheinlich, daß die großen Kugelaggregate, die schon vor der Quaternisierung vorhanden waren, aus der Lösung ausfallen. Eventuell reagieren sie mit weiteren Partikeln, bevor sie unlöslich werden. Dies geschieht möglicherweise beim sukzessiven Austausch von THF gegen Toluol, da hierfür die Lösungen am Rotationsverdampfer mehrmals eingeengt werden. Diese Annahme wird durch die  $\mu_2$ -Werte bestätigt, da diese entweder kleiner sind oder denen der nicht-umgesetzten  $\mu$ -Gele entsprechen.

Ausnahmen stellen die Q- $\mu$ -Gele QHK18, QVVK12 und QMHK12 dar, deren Radien alle größer sind als vor der Umsetzung. Bei diesen Q- $\mu$ -Gelen schreitet die Partikelaggregation demnach während der Quaternisierung auch fort, allerdings mit dem Unterschied, daß die größten Partikel nicht ausfallen. Dementsprechend ist die Radiendispersität dieser Proben größer als die der nicht-quaternisierten  $\mu$ -Gele.

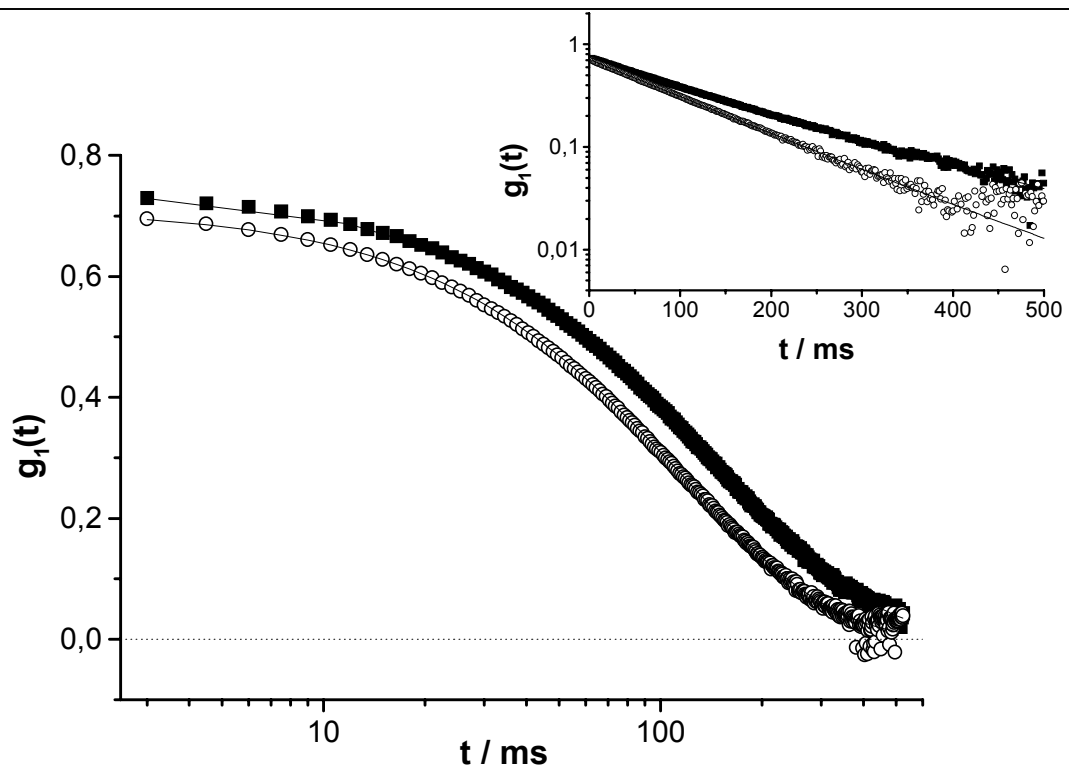
Ein Vergleich der Radien der Vollkugeln mit 12 Gew.-% CIBzl ist nicht möglich, da QVK12 nicht aus der in Kapitel 5 untersuchten Probe VK12 hergestellt wurde. Beide  $\mu$ -Gele stammen zwar aus derselben Dispersion, sind aber getrennt endgestoppert.

In Abbildung 6.3 sind die Relaxationsfunktionen der DLS bei  $\Theta = 90^\circ$  der  $\mu$ -Gele HK6 und QHK6, die an derselben LS-Anlage gemessen wurden, gezeigt. Deutlich ist zu erkennen, daß die Teilchen von QHK6 kleiner sind und daß der Abfall im Gegensatz zu dem von HK6 nahezu linear ist.

#### 6.2.4 Rasterkraftmikroskopie

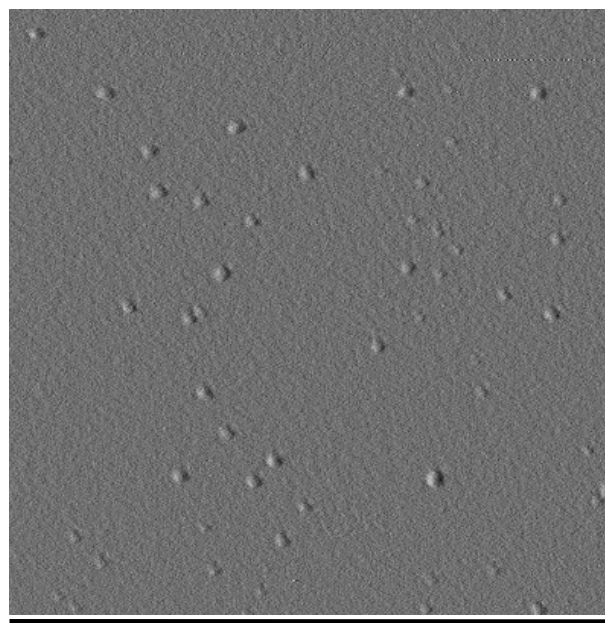
Durch AFM-Messungen sollte festgestellt werden, ob der sphärische Charakter der Teilchen bei der Quaternisierung erhalten bleibt, und ob die Anzahl an großen Aggregaten tatsächlich geringer ist als bei den entsprechenden nicht-quaternisierten  $\mu$ -Gelen. Die Proben wurden wiederum aus Toluol oder einem Toluol/MeOH-Gemisch auf Glimmer schleuderbeschichtet.

Das Amplitudenbild von QHK6 ist in Abbildung 6.4 gezeigt. Im Vergleich zum Amplitudenbild von HK6 (Abbildung 5.17) sind weniger große Teilchen zu sehen, diese sind offenbar bei dem Austausch des Lösungsmittels aus der Lösung ausgefallen, was die Ergebnisse der DLS unterstützt. Die Teilchen erscheinen sphärisch. Der Durchmesser der Partikel beträgt durchschnittlich 32 nm und stimmt



**Abb. 6.3:** Autokorrelationsfunktionen  $g_1(t)$  der DLS bei  $\Theta = 90^\circ$  der  $\mu$ -Gele HK6 (■) und QHK6 (○) mit biexponentieller Anpassung gemessen in Toluol ( $c \approx 1$  g/L), mit ALV-3000 Korrelator

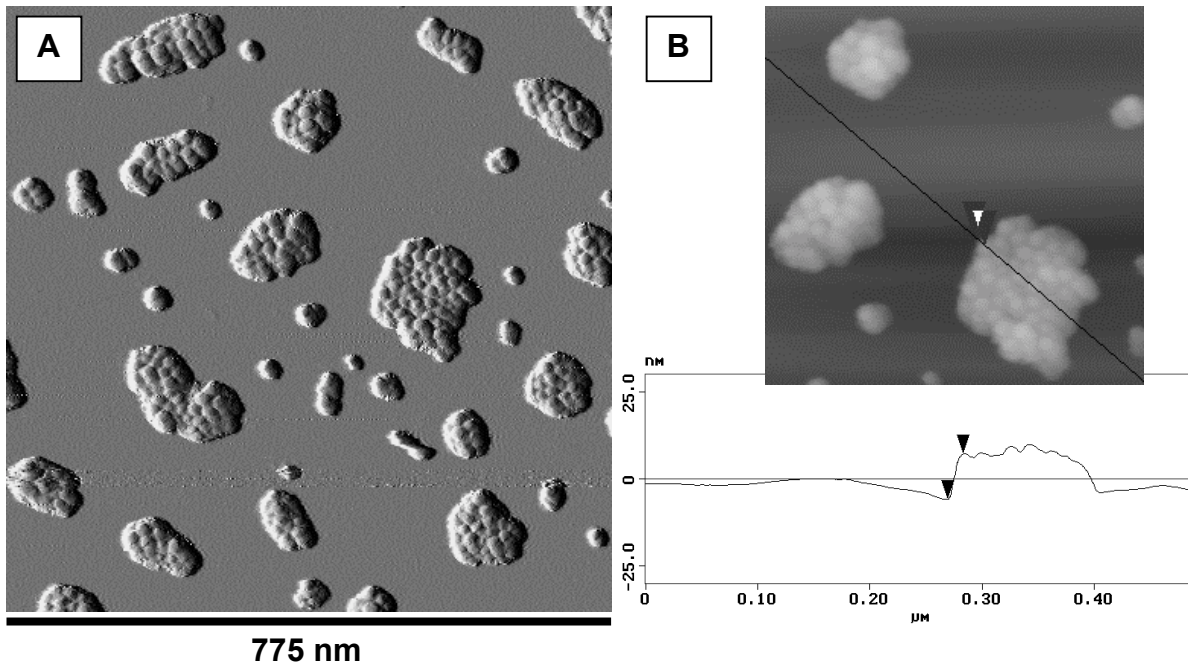
damit mit dem für die kleinen nicht-quaternisierten Teilchen sowie mit dem aus der DLS bestimmten überein. Die aus dem Höhenprofil ermittelte Höhe der Teilchen ist ebenfalls viel zu klein, als daß sie der doppelten Schalendicke entsprechen könnte.



775 nm

**Abb. 6.4:** AFM-Aufnahmen (Amplitudenbild) im „tapping“-Modus des Q- $\mu$ -Gels QHK6, Probenpräparation: Schleuderbeschichtung aus Toluol/MeOH auf Glimmer

Abbildung 6.5 enthält Amplituden-, Höhenbild und Höhenprofil von QVK12. Die Bilder bestätigen den sphärischen Charakter der Partikel: Es wurden Teilchendurchmesser von 24 nm und Höhen von 13 nm erhalten, die sehr gut mit denen der nicht-quaternisierten Teilchen übereinstimmen (siehe dazu Abbildung 5.18).

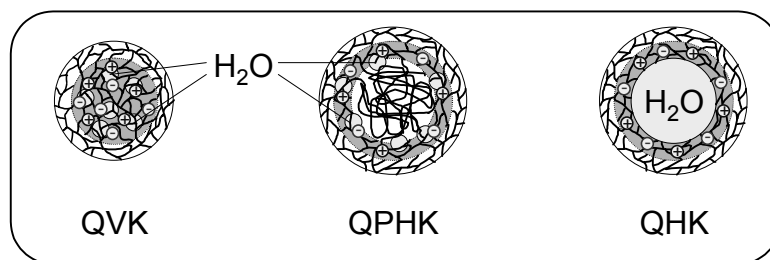


**Abb. 6.5:** AFM-Aufnahmen im „tapping“-Modus des Q- $\mu$ -Gels QVK12, A: Amplitude, B: Höhe und Höhenprofil, Probenpräparation: Schleuderbeschichtung aus Toluol auf Glimmer

### 6.3 Wasserpool

Mehrmals in diesem Kapitel wurde bereits die Möglichkeit angesprochen, daß Wassermoleküle, die beispielsweise im Lösungsmittel Toluol vorhanden sind, in die Q- $\mu$ -Gele hineindiffundieren und dort Wassertröpfchen bilden können. Theoretisch ist dies möglich, da die Schalen permeabel für kleine Moleküle wie z. B. Dimethylaminoethanol, Farbstoffe oder Metallionen sind. Diese als „Wasserpool“ bezeichnete Ansammlung von Wassermolekülen im Inneren der Q- $\mu$ -Gele kann je nach der Architektur der Teilchen an unterschiedlichen Orten und in unterschiedlichen Größen vorkommen. In Abbildung 6.6 ist dies schematisch angedeutet: In QHK sollte der gesamte Hohlraum mit Wasser gefüllt sein, während sich bei QVK und QPHK wahrscheinlich kleinere Tröpfchen bilden, die sich im Falle der QVK im Kern und im Falle der QPHK in der ersten Schale befinden.





**Abb. 6.6:** Schematische Darstellung der in den Q- $\mu$ -Gelen möglicherweise enthaltenen Wassertröpfchen in Abhängigkeit von der Teilchentopologie

Bewahrt man eine toluolische Lösung von Q-Kugeln über Wasser auf, so trübt sich die Toluolphase ein. Allerdings scheidet sich danach eine trüber Film an der Glaswand ab, während die Lösung wiederum klar ist.

Zur Wasserbestimmung in organischen Lösungsmitteln wird häufig das Verfahren nach Karl-Fischer angewendet [160]. Die Wassergehalte der zuvor beschriebenen trüben Lösungen einiger Q- $\mu$ -Gele wurden nach diesem Verfahren bestimmt und die in Tabelle 6.3 angegebenen Werte erhalten. Als Vergleichsproben wurden über Wasser aufbewahrtes Toluol und ein nicht-quaternisiertes  $\mu$ -Gel verwendet.

**Tab. 6.3:** Wassergehalte und Gew.-% Wasser (bezogen auf die Masse Q- $\mu$ -Gel) von Q- $\mu$ -Gelen und Vergleichsproben bestimmt durch Karl-Fischer-Titration,  $c(\text{Q-}\mu\text{-Gel}) = 10 \text{ g/L}$

| Probe  | H <sub>2</sub> O-Gehalt / mg/L | Gew.-% H <sub>2</sub> O |
|--------|--------------------------------|-------------------------|
| Toluol | 170                            | (1,7)*                  |
| VK12   | 280                            | 2,8                     |
| QVK12  | 1700                           | 17,0                    |
| QPHK12 | 1360                           | 13,6                    |
| QHK18  | 4260                           | 42,6                    |

\*: Gew.-% bezogen auf die Masse der untersuchten Lösung

Es bestehen deutliche Unterschiede zwischen den Wassergehalten der Vergleichsproben und denen der quaternisierten  $\mu$ -Gele, die darauf hindeuten, daß durch diese vermehrt Wasser in die Toluolphase übergeht. Offenbar können die QHK, die die höchsten relativen Quaternisierungsgrade und damit die meisten Ladungen pro Masse besitzen, am meisten Wassermoleküle anziehen.

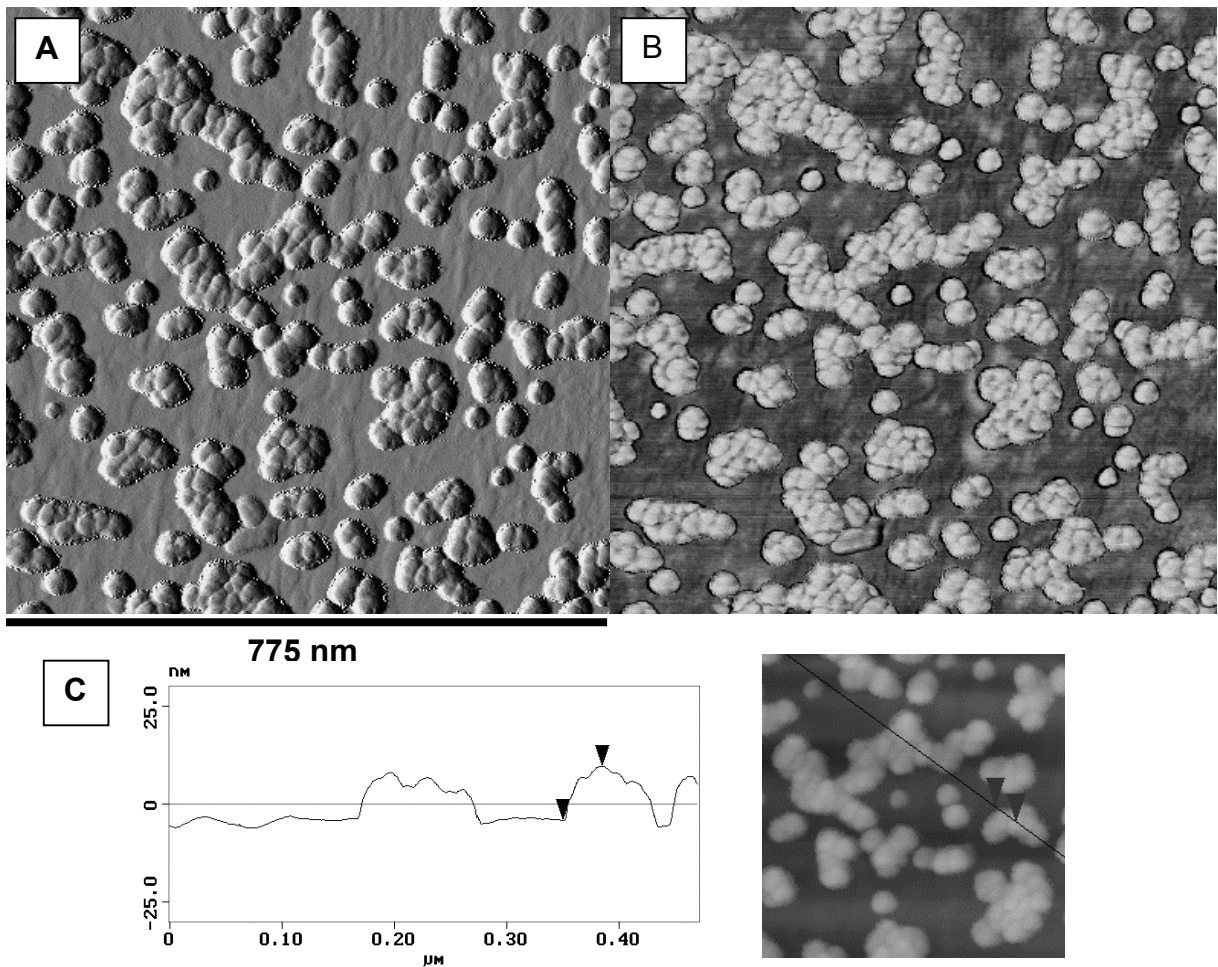
Bei den Wassergehalten in Tabelle 6.2 handelt es sich um den einzigen Hinweis, der auf die Existenz eines „Wasserpools“ schließen läßt. Andere Experimente wie z. B. die Verkapselung von  $D_2O$  in den amphiphilen Netzwerken, die durch FTIR-Spektroskopie der (D-O)-Valenzschwingung nachgewiesen werden sollte, gelangen nicht, da bei der Messung in Lösung nur Toluol detektiert wurde, und die Messung als Film dasselbe Spektrum wie für das ungefüllte Q- $\mu$ -Gel ergab. Dies kann entweder darauf zurückgeführt werden, daß gar kein  $D_2O$  vorhanden war oder daß es durch den Austausch mit Wasser aus den Kugeln herausdiffundierte. Ein ähnlicher Ansatz wurde bei dem Versuch verfolgt, in einem Q- $\mu$ -Gel, welches in Toluol-D8 gelöst ist, Wasser zu verkapseln und dies durch  $^1H$ -NMR-Spektroskopie nachzuweisen. Im Spektrum konnte kein dem Wasser zuzuordnendes Signal gefunden werden.

Weiterhin wurden verschiedene DSC-Messungen sowohl mit einem herkömmlichen als auch mit einem Mikrokalorimeter unter der Annahme durchgeführt, daß der Schmelzpunkt von mikroskopisch verkapseltem Wasser mit der Abnahme der Tröpfchengröße immer niedriger wird. Bei der Mikrokalorimetrie wurde in Lösung beginnend bei  $-22^\circ C$  der Wärmefluß beim Erwärmen der Q- $\mu$ -Gelproben, die zuvor über Wasser aufbewahrt wurden, verfolgt. Man erwartet beim Schmelzen des Wassers einen endothermen Peak in der Nähe von  $0^\circ C$ . Beobachtet wurden allerdings exotherme Peaks in diesem Bereich, die möglicherweise das Schmelzen des Wassers überdecken. Somit konnte mit dieser Methode bis jetzt auch das Vorliegen von Wasser in den amphiphilen  $\mu$ -Netzwerken nicht nachgewiesen werden.

Mögliche Ursachen hierfür sind in den vermessenen Konzentrationen zu sehen, die zu klein gewesen sein könnten, um das Schmelzen des Wassers von anderen Veränderungen der Proben zu unterscheiden sowie in der Tatsache, daß sich das gesamte verkapselte Wasser in dem Film an der Glaswand befindet, da bei allen Experimenten mit Ausnahme der Wasserbestimmung nach Karl-Fischer immer die klaren Lösungen untersucht wurden. Wassertropfen, die wenn überhaupt nur wenige Nanometer groß sind, sollten nicht die Eintrübung der Toluolphase verursachen. Deshalb kann man annehmen, daß es sich um „makroskopisches“ Wasser handelt, das zur Eintrübung der Toluolphase führt.

AFM-Aufnahmen des über Wasser aufbewahrten Q- $\mu$ -Gels QVK12 (Abbildung 6.7) im „tapping“-Modus zeigen, daß die Ränder der Kugeln im Vergleich zu

Abbildung 6.6 nicht so gut zu erkennen sind. Teilchendurchmesser (25 nm) und –höhe (13 nm) stimmen allerdings sehr gut mit denen der ungefüllten amphiphilen  $\mu$ -Netzwerke überein.



**Abb. 6.7:** AFM-Aufnahmen im „tapping“-Modus des wassergefüllten Q- $\mu$ -Gels QVK12, A: Amplitude, B:, Phase C: Höhenprofil und Höhe, Probenpräparation: Schleuderbeschichtung auf Glimmer aus Toluol

# 7 Verkapselung von Farbstoffen

Farbstoffmarkierte Siloxan- $\mu$ -Netzwerke wurden schon von C. Graf als Sondenmoleküle zur Untersuchung der Teilchenmobilitäten in konzentrierten Lösungen durch forcierte Rayleighstreuung und konfokale Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie verwendet. Hierfür wurden chlorbenzylkernfunktionalisierte  $\mu$ -Gele mit unterschiedlich dicken, inerten Schalen verwendet, die durch eine Veresterung der Chlorbenzylgruppen mit den Cäsiumsalzen der entsprechenden Farbstoffe markiert wurden [24 - 27].

Farbstoffverkapselungen in Hohlkörperstrukturen gelangen unter anderem in den in Kapitel 6 bereits erwähnten PE-Kapseln im Wäßrigen. Es konnten sowohl anionische als auch kationische Farbstoffe im Inneren der Kapseln ausgefällt werden, wobei die Form der Farbstoffkristallite von der der PE-Hohlkörper bestimmt wird [161].

Mit den im Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellten amphiphilen Siloxan- $\mu$ -Netzwerken wurden ebenfalls Verkapselungsexperimente durchgeführt, wobei wasserlösliche Farbstoffe in die in mit Wasser nicht mischbaren organischen Solventien gelösten Q- $\mu$ -Gele diffundieren sollten. Dies wäre gleichzeitig ein Nachweis dafür, daß die Teilchen tatsächlich ein hydrophiles Kugelinneres und eine hydrophobe äußere Schale besitzen, und daß die Schale nicht nur für unpolare PDMS-Ketten sondern auch für im Vergleich zu Metallionen große polare Moleküle permeabel ist. Dieser Nachweis ist unter dem Gesichtspunkt besonders wesentlich, daß die Teilchenanalytik in diesem Größenbereich sehr schwierig ist, und beispielsweise für das Vorliegen des „Wasserpools“ in den Partikeln noch kein endgültiger Nachweis gefunden werden konnte. Verwendungsmöglichkeiten für die farbstoffgefüllten Partikel sind beispielsweise im Bereich der Pigmente zu sehen.

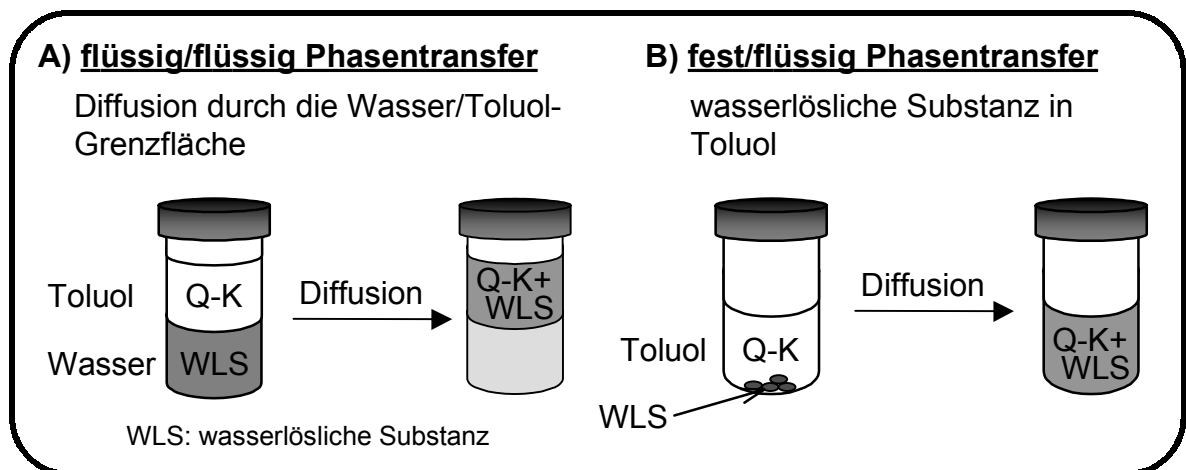
Mit Ausnahme der  $\mu$ -Netzwerke mit zusätzlichen  $\pi$ -Bindungen wurden mit allen anderen in Kapitel 6 bereits besprochenen Q- $\mu$ -Gelen Verkapselungsexperimente durchgeführt. Damit sollte neben dem Einfluß unterschiedlicher relativer Quaternisierungsgrade auch der unterschiedlicher Teilchenarchitekturen auf den Farbstoffgehalt untersucht werden, da sowohl die unterschiedlich großen Hohlräume

in den  $\mu$ -Gelen wie auch die Polaritätsunterschiede, hervorgerufen durch unterschiedliche Orte, an denen sich die Ladungen befinden, wichtige Parameter bei der Verkapselung darstellen sollten.

Um Informationen über den Mechanismus der Verkapselung zu erhalten, wurden sowohl anionische als auch kationische Farbstoffe verwendet. Als Analysemethode wurde die UV/VIS-Spektroskopie eingesetzt, daneben wurden auch noch RKM-Aufnahmen von den farbstoffgefüllten Q- $\mu$ -Gelen angefertigt.

## 7.1 Prinzip der Verkapselung

Nachfolgend soll allgemein das Prinzip der Verkapselung wasserlöslicher Substanzen in Q- $\mu$ -Gelen erläutert werden (siehe dazu Abbildung 7.1). Unterschieden wird hierbei zwischen dem flüssig/flüssig und dem fest/flüssig Phasentransfer. Als nicht mischbare Komponenten werden Wasser und Toluol verwendet.



**Abb. 7.1:** Prinzip der Verkapselung wasserlöslicher Substanzen in Q- $\mu$ -Gelen durch Phasentransferexperimente am Beispiel einer gefärbten Substanz

Beim flüssig/flüssig Phasentransfer diffundiert eine in der wässrigen Phase gelöste Substanz durch die Wasser/Toluol-Phasengrenze in die im Toluol gelösten Q- $\mu$ -Gele. Der Diffusionsprozeß eines wasserlöslichen Stoffes, der in Toluol unlöslich ist und sich als Feststoff im Toluol befindet, in die gelösten Q- $\mu$ -Gele entspricht dagegen eher dem Lösen der festen Substanz im Lösungsmittel (fest/flüssig Phasentransfer).

Auf die Vor- und Nachteile jeder der beiden unterschiedlichen Arten des Phasentransfers in Abhängigkeit vom Ziel des jeweiligen Experiments wird in diesem und den beiden folgenden Kapitel näher eingegangen.

## 7.2 Verwendete Farbstoffe

Einen Überblick über die für die Farbstoffverkapselungsexperimente verwendeten Farbstoffe und ihre Eigenschaften gibt Tabelle 7.1. Es wurden neben dem vierfach negativ geladenen Farbstoff Pyren-1,3,6,8-tetrasulfonsäure (PY-4) und dem positiv geladenen Fuchsin Basisch Hydrochlorid (FBH) verschiedene einfach negativ geladene Substanzen, die sich unterschiedlich gut in Wasser lösen, auf ihre Verkapselungseigenschaften untersucht.

## 7.3 Verkapselung durch Phasentransfer

Wie einleitend bereits erwähnt wurden UV/VIS-Spektren der gefärbten Lösungen aufgenommen, um Informationen über die vielfältigen Parameter, die bei der Farbstoffverkapselung eine Rolle spielen, zu erhalten. Dazu gehören unter anderem die Abhängigkeit des Farbstoffgehalts von der Art des Farbstoffs, der Größe, der Anzahl der Ladungen, der Teilchenarchitektur, dem relativen Quaternisierungsgrad sowie von der Art des Phasentransfers. Weiterhin wurden der Einfluß des pH-Wertes der Wasserphase auf die Befüllung, mechanistische und kinetische Aspekte sowie der Einfluß der Farbstoffumgebung auf die Absorptionsspektren untersucht.

Es wurden für beide Arten des Phasentransfers jeweils Proben mit allen sieben Farbstoffen und allen neun Q- $\mu$ -Gelen (QVKx, QPHKx, QHKx, siehe dazu Kapitel 6) und zusätzlich auch noch Vergleichs- (mit VK12) und Blindproben (reines Toluol) hergestellt, um die Adsorptionsneigung der Farbstoffe auf Siloxankugeln sowie auch die Löslichkeit der Farbstoffe in Toluol berücksichtigen zu können.

### 7.3.1 Fest/flüssig Phasentransfer

Beim fest/flüssig Phasentransfer konnten keine Vergleiche zwischen der Aufnahmefähigkeit der Teilchen unterschiedlicher Teilchentopologie angestellt werden, da aufgrund des Verdampfens des Toluols (besonders auch in Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur und der Qualität der Rollrandgläser) die

Tab. 7.1: Verwendete Farbstoffe und deren Eigenschaften [162, 163]

| Farbstoff  | Strukturformel | $\lambda_{\max}$                          | Löslichkeit  | Eigenschaften   |
|--|----------------|---|--|---|
| Brilliant-sulfaflavin (BSF)                                    |                | 418 nm<br>in H <sub>2</sub> O             | H <sub>2</sub> O:<br>20 mg/mL<br><br>EtOH:<br>0,6<br>mg/mL | acidisch, fluoreszierend, gelb, Aminonaphthalimid-chromophor, Verwendung: Färben von Wolle, Bedrucken von Wolle und Seide, Oberflächenfärbung von Papier, für Pigmente, die bei Tageslicht fluoreszieren    |
| Calmagit (CM)  |                | 528 nm,<br>602 nm<br>in H <sub>2</sub> O  | H <sub>2</sub> O:<br>30 mg/mL<br><br>EtOH:<br>20 mg/mL     | anion. Monoazofarbstoff, industriell nicht verwendet, Indikator bei Komplextometrie von Ca <sup>2+</sup> und Mg <sup>2+</sup> mit EDTA [164], Säure-Base-Indikator, pH 7,1-9,0 (rot) bis pH 9,1-11,4 (blau) |
| Fuchsin<br>Basisch<br>Hydrochlorid<br>(FBH)                    |                | 539 nm<br>in H <sub>2</sub> O             | H <sub>2</sub> O:<br>3 mg/mL<br><br>EtOH:<br>25 mg/mL      | roter kation. Triphenylmethanfarbstoff, UV/VIS-Spektrum ist pH-abhängig, Lösung wird bei extrem hohen und niederen pH-Werten farblos [165], Verwendung als Färbemittel für Zellkern und Gewebe              |
| Pyren-1-sulfonsäure,<br>Natriumsalz<br>(PY-1)                  |                | (329 nm)<br>345 nm<br>in H <sub>2</sub> O |  | Pyrenfarbstoff, fluoreszierend  |
| Pyren-1,3,6,8-tetrasulfonsäure,<br>Tetra-natriumsalz<br>(PY-4) |                | (355 nm)<br>375 nm<br>in H <sub>2</sub> O |  | Pyrenfarbstoff, fluoreszierend  |
| Sulforhodamin<br>B (SRB)                                       |                | 565 nm<br>in H <sub>2</sub> O             | H <sub>2</sub> O:<br>20 mg/mL<br><br>EtOH:<br>5 mg/mL      | leuchtend, pinkfarben, fluoreszierend, acidischer Rosaminfarbstoff, nicht lichtecht, daher nur selten zum Färben verwendet, Fluoreszenzlabel für Proteine [166]   |
| Thymolblau,<br>Natriumsalz<br>(TB)                             |                | 433 nm,<br>597 nm<br>in H <sub>2</sub> O  | H <sub>2</sub> O:<br>60 mg/mL<br><br>EtOH:<br>40 mg/mL     | Indikatorfarbstoff, saurer Bereich von pH 1,2 (rot) bis 2,8 (gelb), basischer Bereich von pH 8,0 (gelb) bis 9,2 (blau)  |

Q- $\mu$ -Gelkonzentrationen nicht genau bekannt waren. Es lassen sich jedoch qualitative Aussagen zu dem Verhalten gegenüber den einzelnen Farbstoffen und zur Abhängigkeit vom Chlorbenzylgehalt machen. In Abbildung 7.2 sind einige der Experimente mit Fotografien von den Gläschen und den dazugehörigen UV/VIS-Spektren gezeigt.

Deutlich ist für alle vier gezeigten Probenreihen unabhängig von der Art des Farbstoffs zu erkennen, daß das Q- $\mu$ -Gel mit dem höchsten Chlorbenzylgehalt bzw. dem höchsten relativen Quaternisierungsgrad am meisten Farbstoff enthält, und daß die weitere Reihenfolge damit ebenfalls übereinstimmt. Weiterhin können Farbstoffadsorptionen auf den  $\mu$ -Geloberflächen sowie die Löslichkeit der Farbstoffe in Toluol als Grund für die Färbung ausgeschlossen werden. Offenbar haben lediglich die durch die Quaternisierung entstandenen ionischen Gruppen Einfluß auf die Farbstoffdiffusion ins Kugellinnere; die dispergierende Wirkung ist so groß, daß der feste Farbstoff über das Nicht-Lösungsmittel Toluol in die Kugeln wandert.

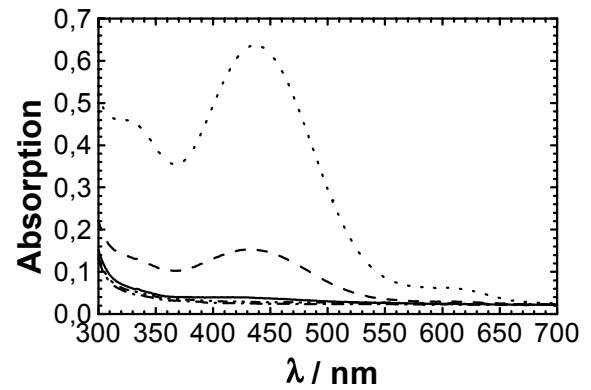
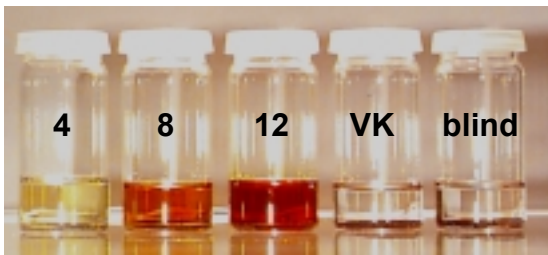
Besonders gut lassen sich auf diese Weise die einfach negativ geladenen Farbstoffe Calmagit (CM), Thymolblau (TB), Brilliant-sulfaflavin (BSF) und Sulforhodamin B (SRB) verkapseln, wobei bei den beiden erstgenannten sofort bei Zugabe der Q- $\mu$ -Gele zu dem Farbstoff in Toluol eine Färbung zu erkennen ist, die sich sehr schnell verstärkt. Hierzu wurden Kinetikuntersuchungen durchgeführt, die in Kapitel 7.3.4 beschrieben sind.

Die Befüllung mit Fuchsin Basisch Hydrochlorid (FBH) dagegen dauert erheblich länger und die in den Kugeln enthaltenen Farbstoffmengen sind im Vergleich sehr viel geringer. Dies läßt sich an den für die UV/VIS-Spektroskopie verwendeten Verdünnungen erkennen, da die FBH-Proben unverdünnt gemessen wurden, während die CM-Proben, die in einem ähnlichen Wellenlängenbereich absorbieren, 1:30 verdünnt werden mußten. Dies ist damit sicherlich kein Effekt der oben angesprochenen nicht exakt übereinstimmenden Konzentration der Q- $\mu$ -Gele, sondern vielmehr auf den kationischen Charakter des FBH und möglicherweise auch auf dessen schlechtere Löslichkeit in Wasser zurückzuführen. Man kann daher feststellen, daß anionische Farbstoffe bei der Verkapselung zu höheren Farbstoffgehalten führen.

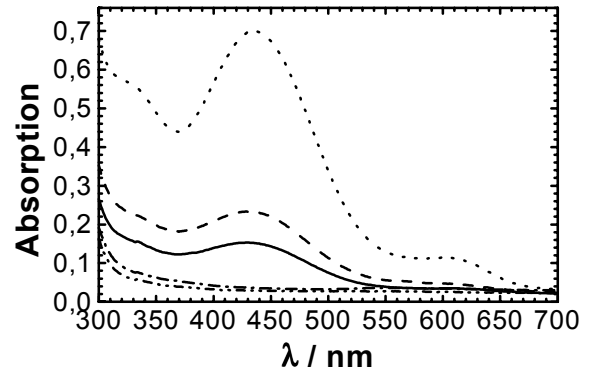
Um dies näher zu untersuchen wurden die Spektren und Verdünnungen der Pyrenmono- (PY-1) und der Pyrentetrasulfonsäure (PY-4) verglichen. Man kommt zu dem Ergebnis, daß PY-4 fast gar nicht in den Q- $\mu$ -Gelen vorhanden ist (nur bei den



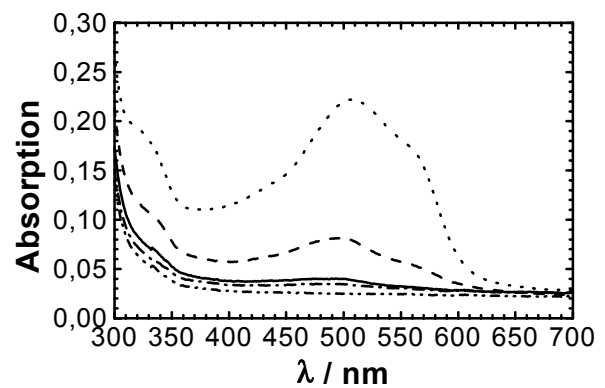
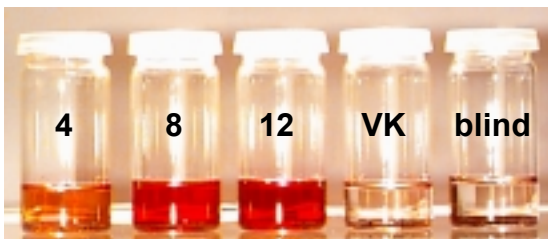
## Thymolblau in QPHK



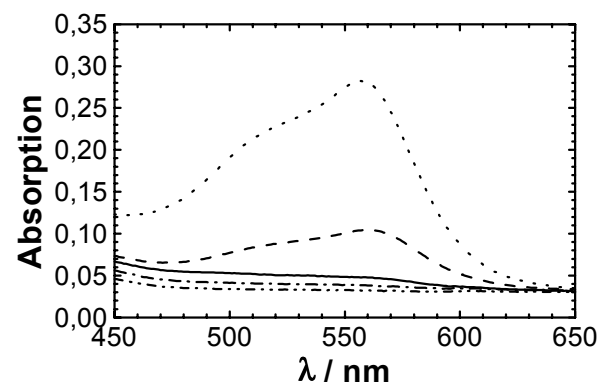
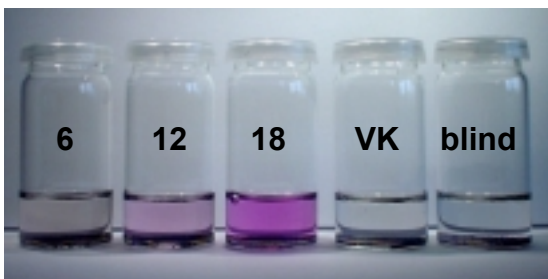
## Thymolblau in QVK



## Calmagit in QPHK



## Fuchsin Basisch Hydrochlorid in QHK



**Abb. 7.2:** Farbstoffverkapselung durch fest/flüssig Phasentransfer, von oben nach unten: Thymolblau in QPHK (Verd. für UV/VIS 1:30), Thymolblau in QVK (Verd. 1:30), Calmagit in QPHK (Verd. 1:30), Fuchsin Basisch Hydrochlorid in QHK (unverdünnt). Linke Seite: Lösungen der gefärbten Kugeln, von links nach rechts sind jeweils die CIBzl-Gehalte der  $\mu$ -Gele angegeben, Vergleichsprobe: VK12, Blindprobe: reines Toluol. Rechte Seite: dazugehörige UV/VIS-Spektren in Toluol, 4/6 (—), 8/12 (---), 12/18 (·····) Gew.-% T-CIBzl, VK12 (— · — ·), Blindprobe (— · — ·)

Experimenten mit QPHK wurden eindeutig Farbstoffmoleküle nachgewiesen), PY-1 dagegen definitiv in amphiphilen  $\mu$ -Netzwerken verkapselt werden kann. Mögliche Erklärungen für diese Beobachtungen werden bei der Behandlung des Mechanismus der Verkapselung gegeben.

### 7.3.2 Flüssig/flüssig Phasentransfer

Mittels der Färbung der Toluolphase können auch beim flüssig/flüssig Phasentransfer nur qualitative Aussagen über die Abhängigkeit des Farbstoffgehalts von der Art der verwendeten Farbstoffe und vom Chlorbenzylgehalt gemacht werden, da die  $\mu$ -Gelkonzentration nicht nur durch das Verdampfen des Lösungsmittels sondern auch durch die partielle Ausfällung der Kugeln an der Phasengrenze verändert wird. Dies macht sich durch die Ausbildung einer vergleichsweise hellen Schicht zwischen beiden Phasen bemerkbar, die auch bei der Vergleichsprobe beobachtet wird.

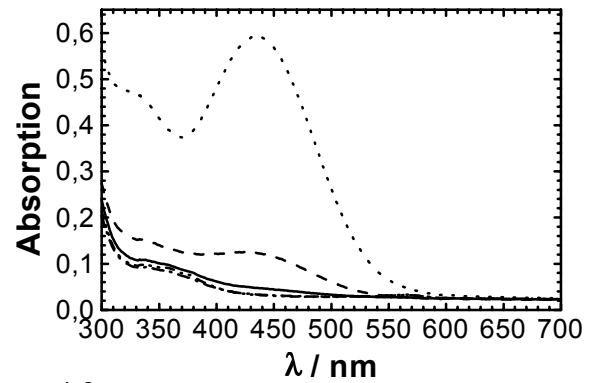
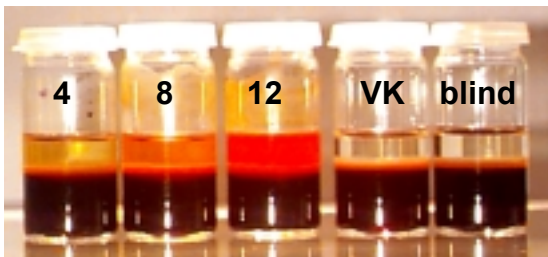
Die Bestimmung der absoluten Farbstoffgehalte unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Teilchenarchitekturen wurde durch UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen der Wasserphase vorgenommen, worauf in Kapitel 7.3.3 näher eingegangen wird. In Abbildung 7.3 sind vier Beispiele für flüssig/flüssig Phasentransferexperimente mit unterschiedlichen Farbstoffen gezeigt, wobei links jeweils die Fotografien von den Gläschen und rechts die dazu gehörenden UV/VIS-Spektren dargestellt sind.

Auch für diese Art des Phasentransfers kann eindeutig eine Abhängigkeit der verkapselten Farbstoffmenge vom relativen Quaternisierungsgrad beobachtet werden, da die Intensität der jeweiligen Absorptionsbande mit der Zunahme an T-CIBzl in den  $\mu$ -Gelen größer ist. Wie beim fest/flüssig Transfer ebenfalls zu sehen, scheint der Gehalt dabei in den Partikeln mit den größten Chlorbenzylgehalten vergleichsweise überproportional hoch zu sein.

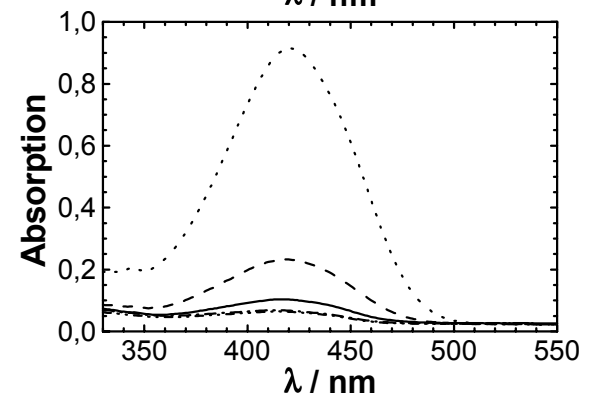
Bis auf BSF und CM, die offenbar (im Gegensatz zu den Ergebnissen der fest/flüssig Experimente) ein wenig in Toluol löslich sind, befinden sich die Farbstoffmoleküle weder adsorbiert auf den Kugeloberflächen noch gelöst im Toluol, was die Theorie der Verkapselung der Farbstoffe in Q- $\mu$ -Gelen unterstützt.

Konzentrationsunterschiede der Farbstoffe in den Wasserphasen in Abhängigkeit vom Quaternisierungsgrad sind auf den Fotografien nicht zu erkennen, da die Lösungen sehr konzentriert sind. Bietet man jedoch weniger Farbstoffmoleküle an,

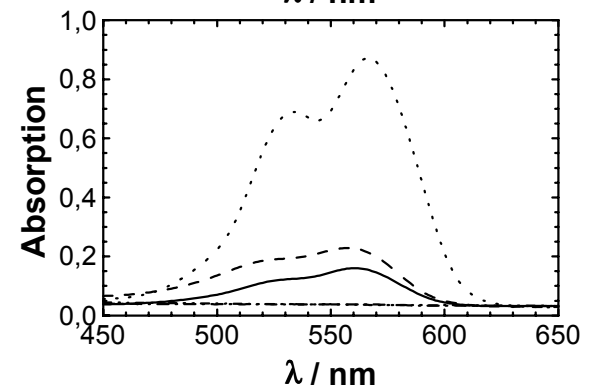
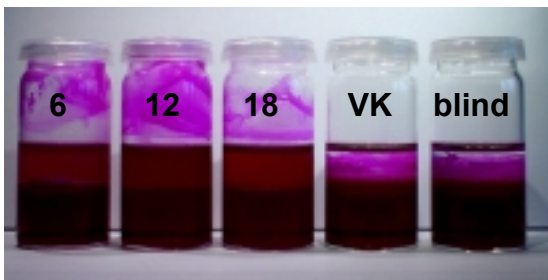
## Thymolblau in QPHK



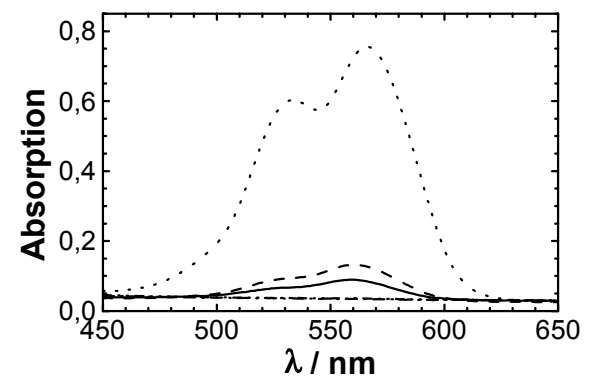
## Brilliant-sulfaflavin in QPHK



## Sulforhodamin B in QHK



## Sulforhodamin B in QVK



**Abb. 7.3:** Farbstoffverkapselung durch flüssig/flüssig Phasentransfer, von oben nach unten: Thymolblau in QPHK (Verd. Toluolphase für UV/VIS 1:30,  $c(\text{Farbstoff, Wasserphase}) = 11,4 \text{ mmol/L}$ ), Brilliant-sulfaflavin in QPHK (Verd. 1:10,  $c = 2,6 \text{ mmol/L}$ ), Sulforhodamin B in QHK (Verd. 1:70,  $c = 6,2 \text{ mmol/L}$ ), Sulforhodamin in QVK (Verd. 1:50,  $c = 6,2 \text{ mmol/L}$ ). Linke Seite: Lösungen der gefärbten Kugeln, von links nach rechts sind jeweils die CIBzl-Gehalte der  $\mu$ -Gele im Toluol angegeben, Vergleichsprobe: VK12, Blindprobe: reines Toluol. Rechte Seite: dazugehörige UV/VIS-Spektren der Toluolphase, 4/6 (—), 8/12 (---), 12/18 (·····) Gew.-% T-CIBzl, VK12 (— · — ·), Blindprobe (— · · · ·)

als offenbar verkapselt werden können, dann sind die Wasserphasen der einfach anionisch geladenen Farbstoffe spätestens nach vierzehn Tagen vollständig entfärbt. Es entsteht also nicht wie erwartet ein Verteilungsgleichgewicht zwischen beiden Phasen sondern die Diffusion der Moleküle in das geladene Kugellinnere scheint bevorzugt.

Vergleicht man die Verdünnungen für die UV/VIS-Spektroskopie für beide Arten des Phasentransfers, dann kann man feststellen, daß bei den sehr gut zu verkapselnden Farbstoffen CM, TB, SRB ähnliche Mengen von den Q- $\mu$ -Gelen aufgenommen werden, während bei allen anderen Farbstoffen der flüssig/flüssig Transfer viel höhere Gehalte liefert. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die Moleküle in diesem Fall stets gelöst vorliegen und nicht erst aus dem Festkörper heraus in Lösung gebracht werden müssen. Einen weiteren Einfluß könnte auch die Dispersität der Farbstoffkristalle spielen, da die angebotene Oberfläche beim Lösen eine entscheidende Rolle spielt.

Ebenso wie beim fest/flüssig Transfer werden auch hier für die einfach negativ geladenen Farbstoffe wesentlich höhere Gehalte erzielt als für den kationischen Farbstoff FBH, worauf im folgenden Kapitel detaillierter eingegangen werden soll. Die Erhöhung der Anzahl negativer Ladungen in den Farbstoffmolekülen führt nicht zu dem gewünschten Erfolg, da PY-4 im Gegensatz zu PY-1 nur sehr geringe Füllgrade liefert und auch nicht in allen Q- $\mu$ -Gelen nachgewiesen werden konnte.

Wie man auf den Fotografien erkennen kann, scheidet sich beim flüssig/flüssig Phasentransfer der Q- $\mu$ -Gele ein gefärbter Film an den Glaswänden ab. Dies scheint bei den Proben mit den höchsten Chlorbenzylgehalten vielfach am stärksten zu sein. Ähnliches wurde schon bei den Füllversuchen mit Wasser beobachtet. Führt man diese Experimente in Teflongefäßen durch, kann keine Q- $\mu$ -Gelabscheidung an der Gefäßwand beobachtet werden. Die Affinität der Q- $\mu$ -Gele zu Glas wird möglicherweise durch wenige kationische Gruppen auf den Partikeloberflächen hervorgerufen, die in Gegenwart von Wasser dissoziieren.

### 7.3.3 Farbstoffgehalte

Zur Bestimmung der Farbstoffgehalte in den Q- $\mu$ -Gelen wurde die Abnahme der Farbstoffkonzentration in der Wasserphase mit UV/VIS-Spektroskopie untersucht. Es wurden bei der gleichen Q- $\mu$ -Gelkonzentration in der Toluolphase jeweils drei unterschiedliche Farbstoffkonzentrationen in Wasser hergestellt und nach der

Verkapselung vermessen. Auf diese Weise sollten nicht nur absolute Farbstoffmengen bestimmt sondern gleichzeitig auch Informationen über die Abhängigkeit des Farbstoffgehalts vom verwendeten Farbstoff sowie von der Teilchenarchitektur der Q- $\mu$ -Gele gewonnen werden. Diese Methode besitzt zusätzlich den Vorteil, daß Umgebungseffekte (siehe hierzu Kapitel 7.3.5), die Einflüsse auf die Absorptionsmaxima haben, nicht berücksichtigt werden müssen.

Ungenauigkeiten bei der Bestimmung entstehen vor allem durch den Verlust von Q- $\mu$ -Gel durch das Ausfallen an der Phasengrenze und durch die Filmbildung an der Glaswand, da nicht festzustellen ist, ob diese Partikel weiterhin Farbstoffmoleküle aufnehmen. Der größte Fehler entsteht jedoch wahrscheinlich durch die extremen Verdünnungen, die von den relativ hoch konzentrierten Farbstofflösungen hergestellt werden mußten, um bei den Messungen im Gültigkeitsbereich des Lambert-Beerschen-Gesetzes zu bleiben. Eine weitere mögliche Fehlerquelle stellt die in vielen Fällen notwendige manuelle Basislinienkorrektur dar, die Einfluß auf die Höhe des Absorptionsmaximums und die Fläche hat. Sie wurde stets in Bezug auf die Blindmessung mit reinem Toluol durchgeführt.

In Tabelle 7.2 sind die erhaltenen Farbstoffgehalte für BSF, CM, SRB und TB in Gew.-% pro Masse  $\mu$ -Gel sowie die Verhältnisse der verkapselten Stoffmenge Farbstoff zur Stoffmenge Stickstoff für die unterschiedlichen Teilchentopologien und Chlorbenzylgehalte angegeben, wobei die aus der Elementaranalyse erhaltenen Stickstoffgehalte verwendet wurden.

Betrachtet man die in Abbildung 7.3 gezeigten UV/VIS-Spektren, so kann man eindeutig erkennen, daß die Q- $\mu$ -Gele mit den höchsten Chlorbenzylgehalten auch die größte Menge an Farbstoff verkapseln. Diese Beobachtung stimmt allerdings nicht immer mit den in der Tabelle angegebenen Werten überein, so daß man davon ausgehen kann, daß ein Teil dieser Farbstoffgehalte aus zuvor genannten Gründen nicht korrekt ist; diese sind in der Tabelle kursiv gedruckt.

Aufgrund der geringsten Konzentration an Farbstoff in der Wasserphase, liefert die BSF-Bestimmung die zuverlässigsten Werte, es werden Gehalte bis 35 % erreicht. Im Gegensatz dazu war die SRB-Bestimmung am schwierigsten, da hier die höchsten Verdünnungen gewählt werden mußten. Die ermittelten Werte liegen bei höchstens 25 %. Werden CM oder TB verwendet, dann kann man zu Farbstoffgehalten im Bereich von 30 - 50 % gelangen.

**Tab. 7.2:** Durch UV/VIS-Spektroskopie der Wasserphase bestimmte Farbstoffgehalte und Farbstoff/Stickstoff-Verhältnisse für BSF, CM, SRB und TB verkapselt in QVKx, QPHKx und QHKx

| FS <sup>a</sup> | Gew.-%<br>T-CIBzl                | QVK  |      |      | QPHK           |                |      | QHK  |                  |      |
|-----------------|----------------------------------|------|------|------|----------------|----------------|------|------|------------------|------|
|                 |                                  | 4    | 8    | 12   | 4              | 8              | 12   | 6    | 12               | 18   |
| BSF             | $m_{FS}/m_{\mu\text{-Gel}} / \%$ | 6,0  | 12,0 | 35,0 | - <sup>b</sup> | 6,0            | 25,0 | 9,0  | 22,0             | 23,0 |
|                 | $n_{FS}/n_N$                     | 1,9  | 2,6  | 1,9  | - <sup>b</sup> | 0,8            | 1,0  | 0,9  | 1,1              | 0,9  |
| CM              | $m_{FS}/m_{\mu\text{-Gel}} / \%$ | 59,0 | 39,0 | 29,0 | 24,0           | 30,0           | 39,0 | 21,0 | 1,0 <sup>c</sup> | 49,0 |
|                 | $n_{FS}/n_N$                     | 19,4 | 8,7  | 1,6  | 5,2            | 3,8            | 1,6  | 2,2  | 0,1 <sup>c</sup> | 1,9  |
| SRB             | $m_{FS}/m_{\mu\text{-Gel}} / \%$ | 2,0  | 2,0  | 25,0 | - <sup>b</sup> | - <sup>b</sup> | 25,0 | 1,0  | - <sup>b</sup>   | 9,0  |
|                 | $n_{FS}/n_N$                     | 0,6  | 0,4  | 1,4  | - <sup>b</sup> | - <sup>b</sup> | 1,0  | 0,1  | - <sup>b</sup>   | 0,4  |
| TB              | $m_{FS}/m_{\mu\text{-Gel}} / \%$ | 31,0 | 53,0 | 47,0 | 23,0           | 31,0           | 46,0 | 36,0 | 12,0             | 32,0 |
|                 | $n_{FS}/n_N$                     | 10,0 | 11,8 | 2,6  | 5,0            | 3,9            | 1,8  | 3,9  | 0,6              | 1,3  |

<sup>a</sup>: FS = Farbstoff

<sup>b</sup>: es wurden negative Farbstoffgehalte bestimmt

<sup>c</sup>: der größte Teil des  $\mu$ -Gels war ausgefallen

Die kursiv gedruckten Werte sind wahrscheinlich durch Fehler bei der Verdünnung zu hoch

Die mit den Stickstoffgehalten aus der Elementaranalyse ermittelten Farbstoff/Stickstoff-Verhältnisse sind häufig größer als eins, damit werden mehr Farbstoffmoleküle aufgenommen, als an die Ammoniumionen gebunden werden könnten.

Die Farbstoffgehalte in den QHK sind vergleichsweise niedrig, obwohl pro Masse  $\mu$ -Gel aufgrund des Hohlraumes mehr Ladungen als bei QVK oder QPHK vorhanden sind. Damit sind auch jeweils die berechneten Farbstoff/Stickstoff-Verhältnisse kleiner. Falls tatsächlich Wasser in den Kugeln verkapselt sein sollte, würde diese Tatsache nicht nur den beobachteten Unterschied zwischen den beiden Phasentransferarten erklären (durch das zusätzlich vorhandene Wasser wird den Farbstoffen im Vergleich eine von ihnen bevorzugte polarere Umgebung angeboten), sondern auch das unterschiedliche Verkapselungsverhalten von VK und PHK auf der einen Seite und den HK auf der anderen: Da man annehmen kann, daß der „Wasserpool“ in den QHK den gesamten Hohlraum ausfüllt, gibt es im Vergleich weniger Oberflächenwasseratome, die wichtig für die Verkapselung sein könnten. Vorstellbar wäre aber auch, daß die Polarität der Umgebung in den QVK und QPHK, die sich aus der der Ionen, des Wassers und des unpolaren Siloxannetzwerks zusammensetzt, eine bessere Löslichkeit der Farbstoffmoleküle bewirkt als der

mikroskopische „Wasserpool“ im Hohlkugellinneren, da sie etwas unpolarer wäre. Auch ohne das Wasser sollte die Polarität der Hohlkugel etwas größer sein, da mehr ionische Gruppen pro Volumen vorhanden sind, was offensichtlich aber nur Einfluß auf den Teil der Farbstoffmoleküle hat, der auch tatsächlich an die Ammoniumionen gebunden ist.

Weitere Interpretationen der Daten in Tabelle 7.2 erscheinen nicht sinnvoll, da keine Angaben über deren Zuverlässigkeit gemacht werden können. Aus diesen Gründen sind auch für die anderen untersuchten Farbstoffe keine Gehalte angegeben, da deren Bestimmung noch schwieriger ist aufgrund der sehr kleinen Unterschiede in der Absorption vor und nach der Verkapselung.

### 7.3.4 Kinetik der Verkapselung

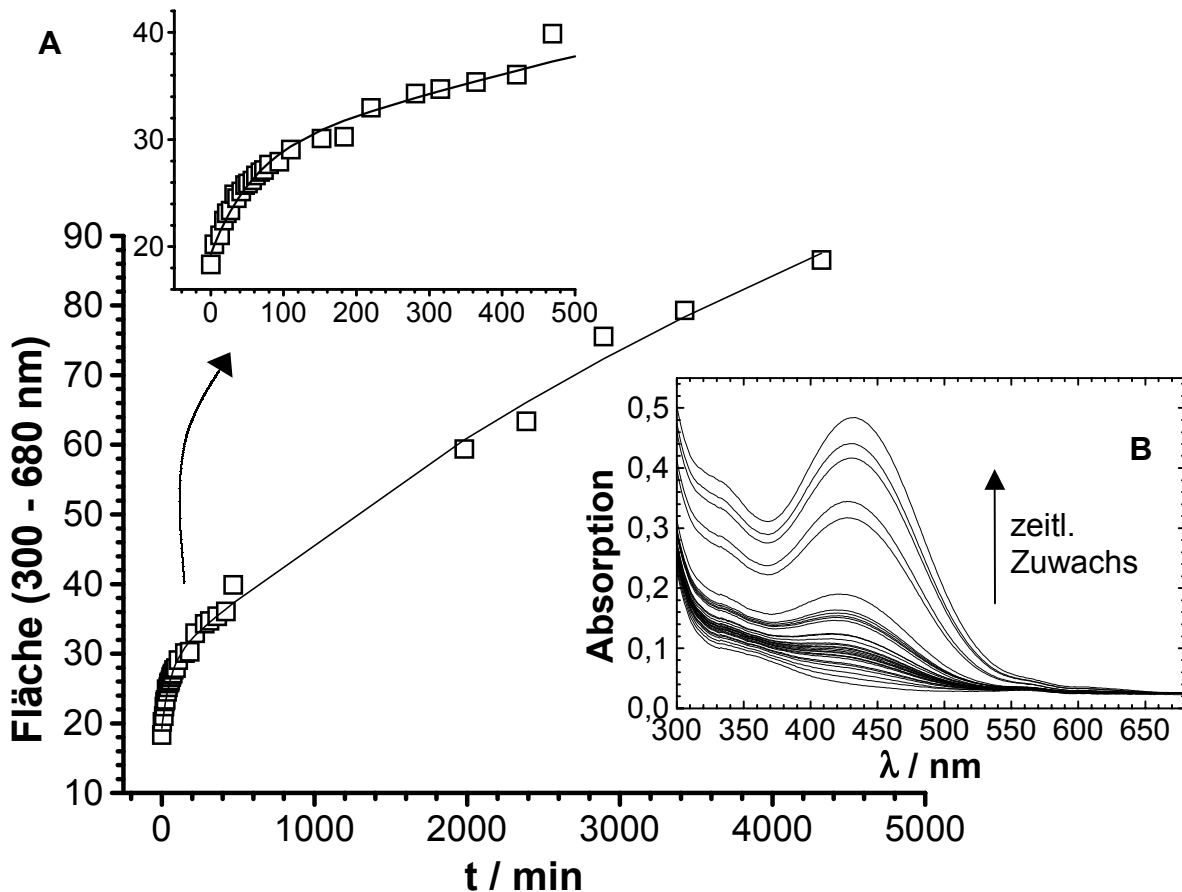
Untersuchungen zur Kinetik der Farbstoffverkapselung wurden durch fest/flüssig Phasentransfer mit den Farbstoffen CM und TB durchgeführt, da diese wie bereits in Kapitel 7.3.1 erwähnt am schnellsten von den Q- $\mu$ -Gelen aufgenommen werden. Zum Zeitpunkt  $t = 0$  wurde in einer UV-Küvette zu dem festen Farbstoff in Toluol das Q- $\mu$ -Gel zugegeben und danach zeitabhängig UV/VIS-Spektren aufgenommen. CM erwies sich für dieses Experiment als ungeeignet, da es im Strahl gebleicht wurde. Eine Meßserie für TB im  $\mu$ -Gel QPHK12 zeigt Abbildung 7.4, wobei die aus den Spektren durch Integration erhaltene Fläche von 300 – 680 nm gegen die Reaktionszeit aufgetragen ist. Der Beginn der Verkapselung ist nochmals vergrößert dargestellt sowie die zu den unterschiedlichen Zeiten gemessenen Spektren.

Es ist deutlich zu erkennen, daß sofort bei Zugabe des Q- $\mu$ -Gels die Verkapselung der Farbstoffmoleküle einsetzt. Gleichzeitig ist sie jedoch selbst nach drei Tagen noch nicht beendet. Deshalb wurden alle Verkapselungsexperimente über einen Zeitraum von mindestens zwei Wochen durchgeführt.

Zur Beschreibung der Verkapselungskinetik, die in Abbildung 7.4 dargestellt ist, wurde zunächst versucht ein einfaches Modell der diffusionsgesteuerten Auflösungskinetik anzuwenden, bei dem die Konzentration des gelösten Stoffes durch folgende Gleichung beschrieben wird:

$$c = c_s (1 - \exp(-k_L t)), \quad (7.1)$$

mit der Sättigungskonzentration  $c_s$  und der Geschwindigkeitskonstante des



**Abb. 7.4:** Kinetik der Verkapselung von Thymolblau in QPHK12 (fest/flüssig Phasentransfer), A: Abhängigkeit der Fläche der UV/VIS-Spektren von 300 – 680 nm von der Reaktionszeit, die eingefügte Abbildung zeigt den Beginn der Verkapselung, B: zu den unterschiedlichen Reaktionszeiten aufgenommene Spektren

Auflösungsvorganges  $k_L$  [167]. Die Meßwerte ließen sich jedoch mit diesem einfachen Modell nicht anpassen. Betrachtet man den Verlauf der Meßwerte, so kann man erkennen, daß während der Verkapselung zwei verschiedene Prozesse ablaufen: Ein schneller Vorgang zu Beginn der Verkapselung wird nach ca. 300 min von einem langsameren abgelöst. Möglicherweise werden zu Beginn der Verkapselung sehr schnell Ionenpaarbindungen zwischen den Sulfonsäuregruppen und den Ammoniumionen ausgebildet. Mit der Zeit werden die restlichen quaternären Stickstoffionen von den gebundenen Farbstoffmolekülen sterisch abgeschirmt, was zu einer Verlangsamung der Verkapselungsgeschwindigkeit führt. Daher befinden sich auch ungebundene Farbstoffmoleküle im Kugellinneren, was in Kapitel 7.3.3 durch die bestimmten Farbstoff/Stickstoff-Verhältnisse gezeigt wurde, die höher als die stöchiometrischen Werte sind. Die Anpassung der Meßwerte wurde aus diesen Gründen mit einer Funktion vorgenommen, die beide Prozesse berücksichtigt:



$$c = c_{s1}(1 - \exp(-k_{L1}t_1)) + c_{s2}(1 - \exp(-k_{L2}t_2)), \quad (7.2)$$

Wie bereits bei der Besprechung des fest/flüssig Phasentransfers erwähnt, hat vermutlich auch die Dispersität der Farbstoffkristalle einen Einfluß auf die Kinetik; daher gibt es sicherlich bezüglich der Verkapselungskinetik Unterschiede zwischen den einzelnen Farbstoffen, die nicht ausschließlich auf Wasserlöslichkeit oder Anzahl an Ladungen zurückzuführen sind.

### 7.3.5 Einflüsse der Umgebung

Ähnlich der als Solvatochromie bezeichneten Abhängigkeit des Absorptionsmaximums einer Substanz von der Polarität des verwendeten Lösungsmittels, die z. B. bei Aldehyden und Ketonen, bestimmten Heterocyklen, Azoverbindungen, Nitrosoverbindungen etc. auftritt [52, 53], kann auch bei der Verkapselung von verschiedenen Farbstoffen eine Abhängigkeit von der Umgebung beobachtet werden: Bei einigen der verwendeten Farbstoffe sind die Absorptionsmaxima, die in Wasser bestimmt werden, von denen der in den Q- $\mu$ -Gelen verkapselten Moleküle verschieden. Allerdings ist dabei nicht das Lösungsmittel Toluol für die Verschiebung verantwortlich sondern die unmittelbare Umgebung der Farbstoffe in den  $\mu$ -Gelen, die aus dem unpolaren Siloxannetzwerk sowie aus dem quaternären Stickstoff mit den entsprechenden Gegenionen und eventuell vorhandenen mikroskopischen Wassertröpfchen besteht.

Verschiebungen zu größeren Wellenlängen werden als Bathochromie (Rotverschiebung), solche zu kürzeren als Hypsochromie (Blauverschiebung) bezeichnet, wobei immer der Wechsel der Lösungsmittelpolarität von apolar zu polar betrachtet wird. Für eine bathochrome Verschiebung ist die Stabilisierung des angeregten Zustandes durch die höhere Polarisierbarkeit des Lösungsmittels verantwortlich ( $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang). Dieser wird daher energetisch stärker abgesenkt als der Grundzustand. Der Übergang ist durch einen geringeren Energieunterschied gekennzeichnet und die Absorption damit rotverschoben. Durch eine Wechselwirkung von nichtbindenden Orbitalen mit dem Lösungsmittel ist die energetische Absenkung des n-Zustandes stärker als die des  $\pi^*$ -Zustandes, der Energieunterschied wird größer und die Absorption blauverschoben ( $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang).

Bei den zur Untersuchung der Farbstoffverkapselung verwendeten Farbstoffen beobachtet man bei SRB keine, bei TB und BSF eine Rotverschiebung des Absorptionsmaximums um 2 - 5 nm und bei PY-1 und PY-4 ebenfalls eine bathochrome Verschiebung beider in Toluol detektierbarer Maxima um ca. 3 nm jeweils im Vergleich zum Spektrum des freien Farbstoffs in Wasser.

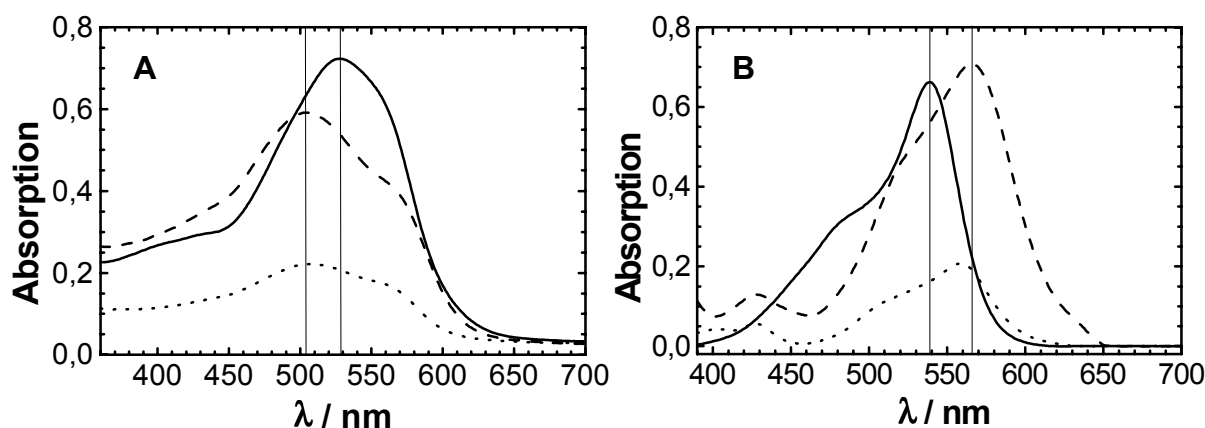
Ähnlich wie bei der Erstellung der Py-Skala der Lösungsmittelpolaritäten für die Pyrenfluoreszenz [168], wurde versucht eine Aussage über die Polaritätsverhältnisse innerhalb der unterschiedlichen Q- $\mu$ -Gele im Vergleich zu Wasser zu erhalten, indem die Intensitäten der entsprechenden Absorptionsbanden (in Wasser bei 355 und 375 nm) für PY-4 verglichen wurden. Die ermittelten Werte weisen allerdings keine Tendenz auf, die auf ein im Vergleich zu Wasser polarerer oder apolarerer Inneres hinweisen würden. Falls die Methode zur Bestimmung der Polaritätsverhältnisse auf PY-4 in dieser Weise übertragen werden kann, gibt es mehrere mögliche Ursachen dafür, daß für Wasser und die verschiedenen Q- $\mu$ -Gele annähernd die gleichen Werte ermittelt wurden: Entweder sind die Umgebungen bezüglich der Polarität tatsächlich sehr ähnlich, was auf verkapselte Wassertröpfchen hinweisen könnte, oder die Bestimmung der Peakintensitäten ist wegen der notwendigen Basislinienkorrektur aufgrund eines relativ intensiven Streuuntergrundes zu ungenau.

Für PY-1 wurde die Bestimmung der Intensitätsverhältnisse nicht durchgeführt, da die entsprechenden Banden so intensitätsschwach sind, daß der Fehler auf jeden Fall zu groß gewesen wäre.

Sehr deutliche Verschiebungen der Absorptionsmaxima wurden für die beiden roten Farbstoffe CM und FBH gefunden. In Abbildung 7.5 sind am Beispiel der CM-Verkapselung im  $\mu$ -Gel QPKH12 und der von FBH in QVK12 die Spektren des Farbstoffs in Wasser und in den Q- $\mu$ -Gelen (flüssig/flüssig und fest/flüssig Phasentransfer) gezeigt.

Deutlich läßt sich bei CM eine hypsochrome Verschiebung um 20 - 25 nm und bei FBH eine bathochrome Verschiebung um 20 - 30 nm erkennen. Bei FBH scheint der gesamte Peak verschoben, während bei CM die Lage der Schulter bei höheren Wellenlängen identisch ist und nur der Peak bei 528 nm bei kürzeren Wellenlängen auftritt.

Eine Aufnahme der UV/VIS-Spektren der beiden Farbstoffe in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität bestätigt diese Beobachtungen, da für CM eine hypsochrome und für FBH eine bathochrome Verschiebung mit abnehmender



**Abb. 7.5:** UV/VIS-Spektren von Calmagit (A) in QPHK12 und Fuchsin Basisch Hydrochlorid (B) in QVK12 in Wasser (—), in Q- $\mu$ -Gelen durch flüssig/flüssig (---), fest/flüssig (·····) Phasentransfer; die eingezeichneten Linien kennzeichnen die Positionen der jeweiligen Peakmaxima

Polarität der Solventien gefunden wird. Vergleicht man die Lage des Absorptionsmaximums der farbstoffgefüllten Q- $\mu$ -Gele mit denen der Farbstoffe in unterschiedlich polaren Umgebungen, zeigt sich, daß die Polarität des Kugelinneren im Bereich der von Aceton oder THF liegt.

Wie bereits erwähnt ist bei SRB keine Verschiebung der Absorptionsmaxima, jedoch eine Verbreiterung und eine Veränderung der Intensitätsverhältnisse der beiden Peaks bei 565 und 533 nm zu beobachten. Der Peak bei 533 nm ist beim Farbstoff in Wasser wesentlich kleiner, möglicherweise handelt es sich dabei um die Absorption von Farbstoffaggregaten. Die Aggregatbildung könnte daher durch die lokale Einschränkung in den  $\mu$ -Netzwerken verstärkt sein.

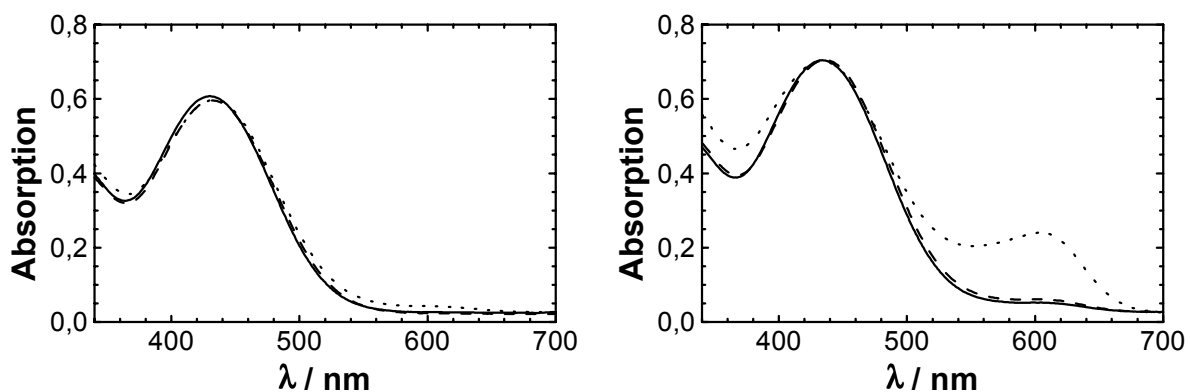
Alle anderen in diesem Kapitel beschriebenen Verschiebungen der Absorptionsmaxima sind wahrscheinlich auf Polaritätsunterschiede zwischen Wasser und dem Inneren der Q- $\mu$ -Gele zurückzuführen, können aber mit den für die Solvatochromie verantwortlichen Wechselwirkungen aufgrund der komplexen  $\pi$ -Systeme der Farbstoffmoleküle nicht so einfach erklärt werden.

Interessant ist jedoch in diesem Zusammenhang, daß es bezüglich der Peakpositionen der verschiedenen Farbstoffe, die in Q- $\mu$ -Gelen unterschiedlicher Topologie verkapselt sind, nur marginale Unterschiede gibt. Theoretisch sollten also damit die Umgebungen der Farbstoffe bezüglich der Polarität annähernd identisch sein. Dies läßt wiederum darauf schließen, daß der gesamte Hohlraum in den HK nicht mit Wasser gefüllt sein kann, es sei denn, daß die Polarität im Vergleich zu den beiden anderen Kugelsorten dadurch nicht entscheidend beeinflusst wird oder daß die bei der Meßgenauigkeit der UV/VIS-Spektroskopie nicht detektiert werden kann.

### 7.3.6 pH-Abhängigkeit

Vergleicht man die Spektren von TB, die durch fest/flüssig und flüssig/flüssig Phasentransfer erhalten werden, so kann man feststellen, daß bei der Verkapselung aus dem Feststoff im Spektrum ein zusätzlicher Peak bei ca. 600 nm auftritt. Dieser stammt von Farbstoffmolekülen, die durch Deprotonierung der Hydroxygruppe nach blau umgeschlagen sind. Dies bedeutet, daß das Innere der Q- $\mu$ -Gele leicht basisch sein muß, und daß damit Hydroxyionen (möglicherweise als Gegenionen der Ammoniumionen) vorhanden sein müssen.

Bewahrt man toluolische Q- $\mu$ -Gellösungen einige Zeit über Wasser mit pH-Werten von 0, 7, und 14 auf und verwendet diese Lösungen anschließend zur Verkapselung von TB, dann bestehen die Spektren (siehe Abbildung 7.6) der „neutralen“ und der „sauren“ flüssig/flüssig Lösung nur aus dem Peak bei ca. 435 nm, die der dazugehörenden „basischen“ sowie der „neutralen“ und der „sauren“ fest/flüssig Lösungen aus beiden Peaks, wobei aber der bei ca. 600 nm im Vergleich zur „basischen“ fest/flüssig Lösung sehr klein ist. Diese Experimente zeigen, daß es offenbar möglich ist, Hydroxyionen in die Q- $\mu$ -Gele hineindiffundieren zu lassen, daß diese jedoch beim flüssig/flüssig Phasentransfer teilweise wieder ersetzt oder neutralisiert werden, während sie bei fest/flüssig erhalten bleiben und für den Farbumschlag bei einigen TB-Molekülen führen.



**Abb. 7.6:** pH-Abhängigkeit der Verkapselung von Thymolblau in QPHK12, UV/VIS-Spektren der TB-haltigen, toluolischen Lösungen des sauren, neutralen und basischen Q- $\mu$ -Gels, links flüssig/flüssig, rechts fest/flüssig Phasentransfer, sauer (—), neutral (---), basisch (· · · · ·)

Protonen andererseits können in den Q- $\mu$ -Gelen nicht gebunden werden und halten sich daher offensichtlich nicht in diesen auf, da sonst eine zusätzlicher Peak bei ca. 560 nm und ein leichter Umschlag nach rot bemerkbar sein sollte.

Den Farbumschlag des Indikatorfarbstoffs TB kann man auch erreichen, indem man saures, basisches und neutrales Wasser mit neutralen (d. h. gelben) Kugeln überschichtet. Über dem Wasser mit pH 7 bleibt die toluolische Lösung gelb, über dem basischen Wasser färbt sie sich mit der Zeit blau und mehr als die Hälfte der Farbstoffmoleküle diffundiert zurück in die Wasserphase, während sich die Toluolphase gelb färbt. Vermutlich geht der Anteil an Farbstoff verloren, der nicht ionisch gebunden ist, da die Farbstoffmoleküle durch die in die Kugeln hineindiffundierenden Hydroxyionen deprotoniert werden. Die Moleküle sind dann zweifach negativ geladen und diffundieren zurück in die polarere wäßrige Umgebung. Sofort bei der Überschichtung des sauren Wassers färbt sich die gesamte Q- $\mu$ -Gellösung rot, d. h. der Farbstoff wird protoniert und geht in die in Toluol gut lösliche rote Form über. Allerdings konnte durch einen Vergleich der Absorptionsmaxima des reinen Farbstoffs in Toluol und der TB-gefüllten Kugeln gezeigt werden, daß sich ein Großteil der Moleküle im Kugelinneren aufhält.

### 7.3.7 Mechanismus der Verkapselung

Als mögliche Verkapselungsmechanismen kommen zum einen die reine Ionenpaarwechselwirkung zwischen den quaternären Ammoniumionen und den negativ geladenen Sulfonsäuregruppen der anionischen Farbstoffmoleküle, das Lösen der Moleküle in dem möglicherweise im Partikelinneren vorhandenen „Wasserpool“ oder die Kristallisation der Farbstoffmoleküle in den Q- $\mu$ -Gelen aufgrund der polaren Umgebung hervorgerufen durch die ionischen Gruppen in Betracht. Wie bereits mehrfach erwähnt, können in den Q- $\mu$ -Gelen mit der jeweils größten Anzahl an Ammoniumionen auch die meisten Farbstoffmoleküle aufgenommen werden. Dies erlaubt jedoch alleine noch keine Rückschlüsse auf den vorliegenden Mechanismus, da noch zusätzliche Parameter bei der Verkapselung eine Rolle spielen könnten. Auf diese soll nun näher eingegangen werden.

Die Tatsache, daß mit FBH auch ein kationischer Farbstoff, allerdings in geringerem Umfang, verkapselt wird, und daß die bestimmten Farbstoff/Stickstoff-Verhältnisse größer als das stöchiometrische Verhältnis sind (Tabelle 7.2), deuten darauf hin, daß es sich nicht um eine reine Ionenpaarwechselwirkung handelt. Allerdings spielt diese sicherlich die entscheidende Rolle, da sich beim flüssig/flüssig Phasentransfer, wenn weniger Farbstoff angeboten wird, als verkapselt werden kann, kein Phasengleichgewicht einstellt, sondern der gesamte Farbstoff aus dem Wasser

„herausgesaugt“ wird. Außerdem kann der Farbstoff selbst durch Ultrafiltration in THF nicht mehr aus den Kugeln entfernt werden, obwohl sich beispielsweise CM in THF löst. Dies gelänge sicherlich, wenn die Moleküle im Kugellinneren lediglich gelöst oder aufgrund hoher lokaler Konzentrationen kristallisiert wären.

Die sehr schlechte Verkapselung von PY-4 läßt ebenfalls Rückschlüsse auf den Mechanismus zu, da offenbar wenige an Ammoniumionen gebundene Farbstoffmoleküle durch ihre restlichen drei negativen Ladungen die anderen Moleküle elektrostatisch abstoßen und damit nicht zur Bindung kommen lassen. Handelte es sich lediglich um das Lösen oder Fällen, dann sollte dieser Prozeß unabhängig von der Anzahl der Ladungen an den Molekülen sein. Möglicherweise funktioniert auch der Transport dieses relativ hoch geladenen Moleküls durch das Toluol schlechter.

Im Verlauf dieses Kapitels wurde auch schon mehrmals die Möglichkeit in Betracht gezogen, daß doch mikroskopische Wassertröpfchen in den Netzwerken verkapselt sind. Andernfalls sind beispielsweise die unterschiedlichen Farbstoffgehalte, die mit den beiden Phasentransferarten und die durch Verwendung von QVK und QPHK einerseits und QHK andererseits erreicht werden können, nur schwer zu erklären.

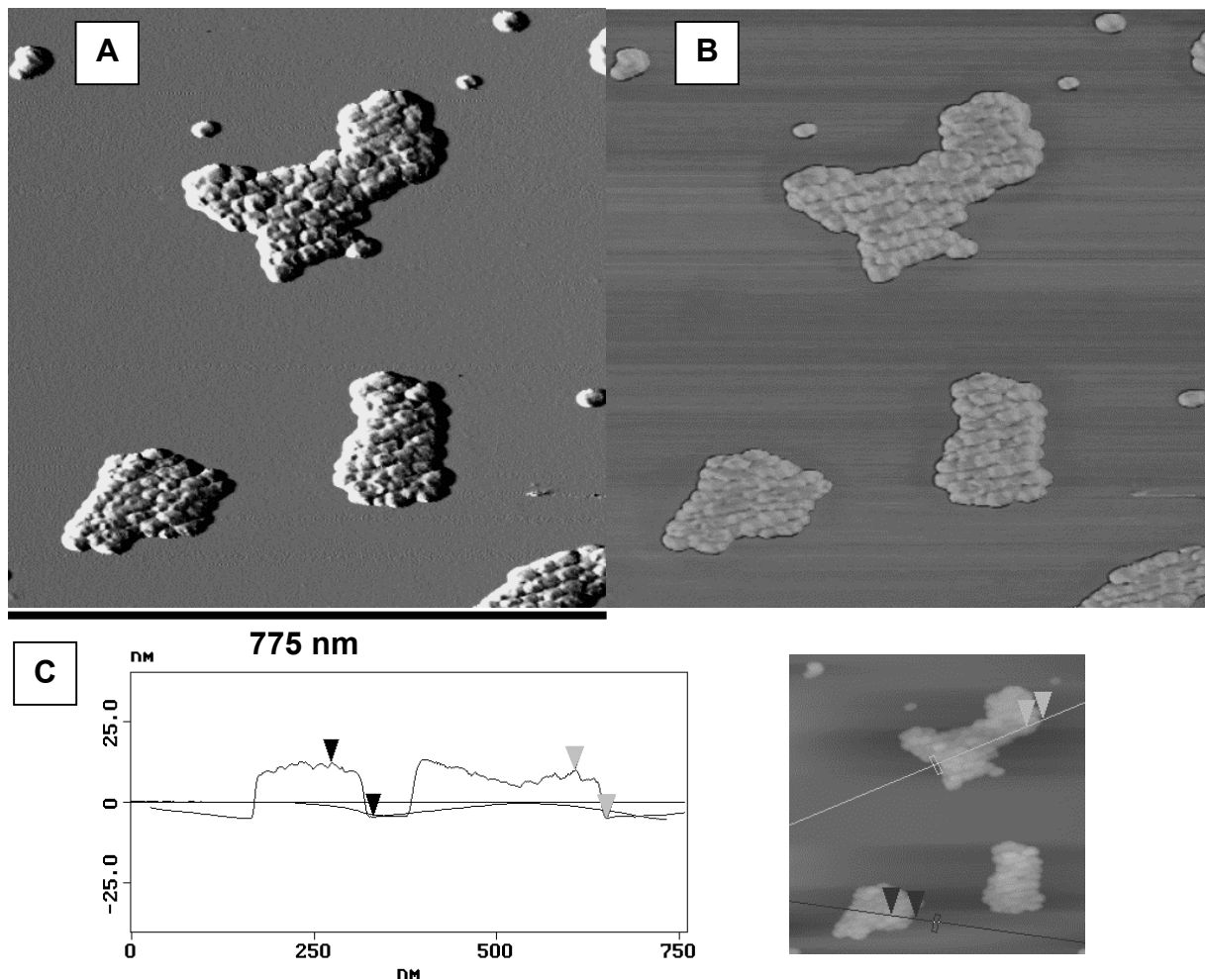
Aus den momentan vorliegenden Erkenntnissen kann man daher schließen, daß alle drei genannten Mechanismen einen Einfluß auf die Farbstoffverkapselung haben, wobei allerdings der Ionenpaarwechselwirkung der größte Beitrag zugeordnet werden muß.

### 7.3.8 Form der $\mu$ -Gelteilchen

Um den Einfluß der Farbstoffverkapselung auf die Form der  $\mu$ -Gelteilchen zu untersuchen, wurden AFM-Aufnahmen im „tapping“-Modus der mit CM gefüllten Q- $\mu$ -Gele QHK6 und QVK12 angefertigt. Beide Proben wurden aus Toluol auf Glimmer schleuderbeschichtet.

Abbildung 7.7 zeigt Amplituden-, Phasen- und Höhenbild mit Höhenprofil der Probe QHK6-CM. Es werden Teilchenhöhen, die im Bereich von 15 – 17 nm liegen, bestimmt, die damit trotz Farbstoffbefüllung auf eine Hohlkugelstruktur hindeuten, da der Durchmesser 30 - 40 nm beträgt. Der Durchmesser stimmt mit dem für die ungefüllten Netzwerke von 32 nm sehr gut überein.

Die Aufnahmen (Amplituden-, Phasen- und Höhenbild mit Höhenprofil) von QVK12-CM sind in Abbildung 7.8 dargestellt. Wiederum zeigt sich, daß die Form der

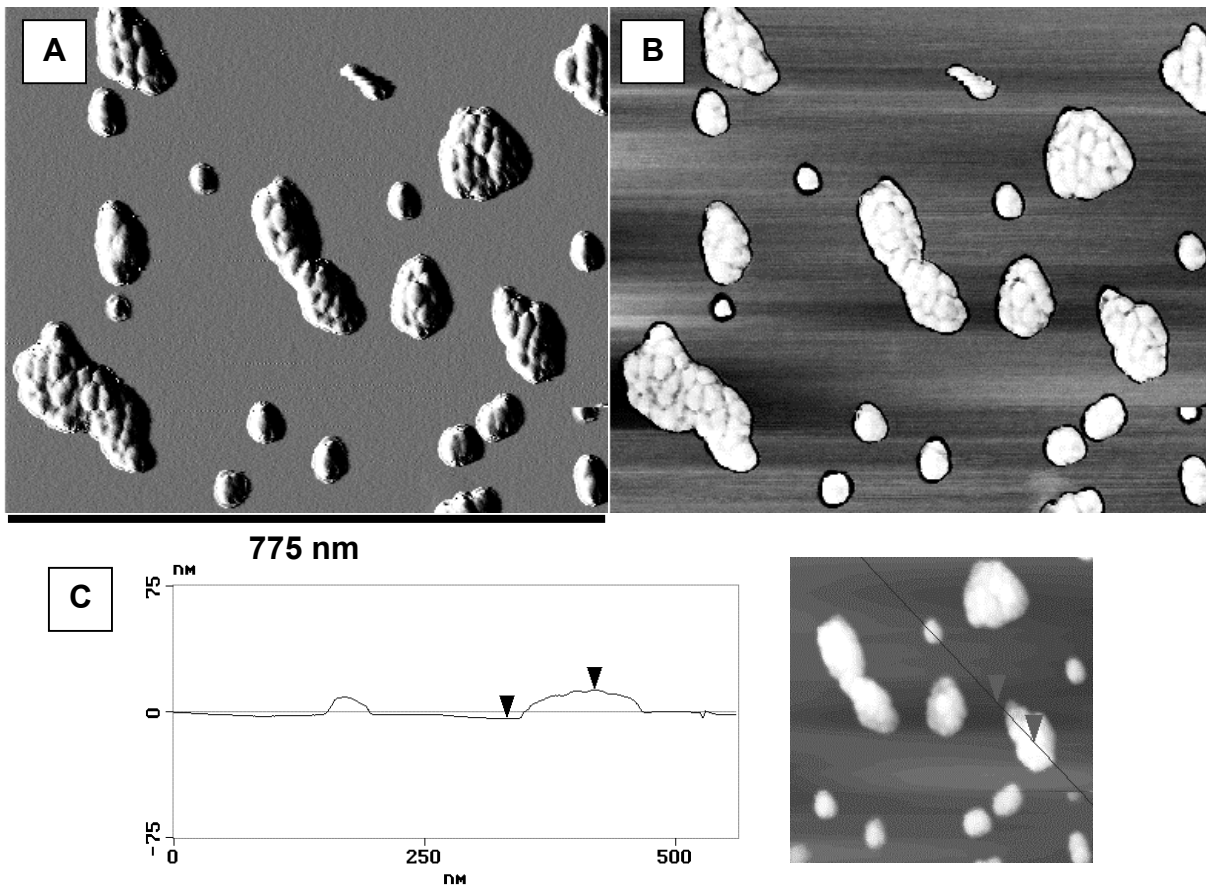


**Abb. 7.7:** AFM-Aufnahmen im „tapping“-Modus des mit Calmagit gefüllten  $\mu$ -Gels QHK18, A: Amplitude, B: Phase, C: Höhenprofil und Höhe, Probenpräparation: Schleuderbeschichtung aus Toluol auf Glimmer

$\mu$ -Gelteilchen durch die Farbstoffbeladung nicht verändert wird. Es wird eine Höhe von 17 nm bestimmt, die damit etwas größer ist als die des ungefüllten sowie des über Wasser aufbewahrten amphiphilen  $\mu$ -Netzwerkes. Der Durchmesser beträgt 22 nm und stimmt damit mit den Werten für QVK12 und QVK12-H<sub>2</sub>O überein.

## 7.4 Zusammenfassung

Sowohl durch fest/flüssig als auch durch flüssig/flüssig Phasentransferexperimente können wasserlösliche Farbstoffe in Q- $\mu$ -Gelen verkapselt werden. Besonders hohe Farbstoffgehalte lassen sich mit einfach negativ geladenen, gut wasserlöslichen Farbstoffen wie z. B. CM, TB, BSF und SRB erreichen, die im Bereich zwischen 25 – 50 % pro Masse  $\mu$ -Gel liegen. Kationische Farbstoffe reagieren langsamer und ergeben geringere Gehalte. Noch schlechtere Ergebnisse werden mit hoch negativ geladenen Farbstoffen (z. B. PY-4) erzielt. Insgesamt wird eine Abhängigkeit der



**Abb. 7.8:** AFM-Aufnahmen im „tapping“-Modus des mit Calmagit gefüllten  $\mu$ -Gels QVK12, A: Amplitude, B: Phase, C: Höhenprofil und Höhe, Probenpräparation: Schleuderbeschichtung aus Toluol auf Glimmer

Farbstoffgehalte vom relativen Quaternisierungsgrad gefunden, wobei die Anzahl verkapselter Moleküle mit dem Quaternisierungsgrad zunimmt. In QHK werden allerdings im Vergleich die wenigsten Moleküle aufgenommen. Für CM, TB und SRB werden mit beiden Phasentransferarten ähnliche Gehalte erreicht, während bei allen anderen Farbstoffen der flüssig/flüssig Transfer erfolgreicher ist.

Es kann vermutet werden, daß nicht alleine die Ionenpaarwechselwirkung zwischen Ammonium- und Sulfonationen für die Farbstoffbefüllung verantwortlich ist, sondern daß eventuell auch das Lösen der Farbstoffe in kleinen Wassertröpfchen im  $\mu$ -Netzwerk oder das Kristallisieren der Farbstoffmoleküle im Kugellinneren eine Rolle spielen. Für Polaritätsunterschiede zwischen den einzelnen Q- $\mu$ -Gelen unterschiedlicher Teilchenarchitektur konnten keine Anhaltspunkte gefunden werden. Allerdings existieren diese im Vergleich mit Wasser, was sich in der Verschiebung der Absorptionsmaxima in den UV/VIS-Spektren bemerkbar macht.



## 8 Edelmetallkolloide

Ähnlich der Farbstoffverkapselung wurde auch die Diffusion von Edelmetallionen in das geladene Kugellinnere von Q- $\mu$ -Gelen untersucht. Durch eine anschließende Reduktion sollten so im  $\mu$ -Netzwerk topologisch gefangene Edelmetallkolloide hergestellt werden. Dieses System stellt eine Alternative zu den von C. Roos [22, 23] verwendeten hydridofunktionalisierten  $\mu$ -Gelen dar (siehe dazu Kapitel 3.2.1), da hier wie bei den Kolloidsynthesen in Blockcopolymermizellen wasserlösliche Metallsalze eingesetzt werden und die anschließende Reduktion im Organischen durchgeführt wird. Außerdem können prinzipiell durch die Auswahl des Reduktionsmittels Größe und Anzahl der Kolloide pro Kugel gesteuert werden, wobei allerdings auf Reduktionsmittel, die die  $\mu$ -Netzwerke zerstören wie z. B. Hydrazin, verzichtet werden muß.

Die Beladung der Q- $\mu$ -Gele mit Metallionen wurde wiederum durch die bereits in Kapitel 7 beschriebenen Phasentransferexperimente (siehe dazu auch Abbildung 7.1) erreicht. Nach Abtrennung der Toluolphase von der Wasserphase oder vom ungelösten Metallsalz wird die Reduktion durchgeführt. Als Reduktionsmittel wurde ausschließlich  $\text{LiBEt}_3\text{H}$  (Superhydrid) verwendet, da zuerst die Verwendbarkeit der Q- $\mu$ -Gele für die Edelmetallkolloidsynthese allgemein überprüft werden sollte.

Wie bereits in Kapitel 3.2 beschrieben, beeinflussen unterschiedliche Reaktionsparameter die Größe der entstehenden Kolloide, ihre Form, die Größenverteilung, ihre Lage, die Stabilität sowie die Anzahl an Edelmetallteilchen pro Kugel. Im folgenden werden die Einflüsse der beiden unterschiedlichen Phasentransferarten (flüssig/flüssig und fest/flüssig), der Topologie der Q- $\mu$ -Gele (QVK, QPHK, QHK), zusätzlicher  $\pi$ -Bindungen (QVVK, QMHK, QVHK) und unterschiedlicher Quaternisierungsgrade am Beispiel von Gold-, Silber-, Palladium- und Platinkolloiden näher beleuchtet. Um Adsorptions- und Lösungseffekte ausschließen zu können, wurden zusätzlich Vergleichs- und Blindproben hergestellt. Die Charakterisierung der entstehenden Partikel erfolgte durch UV/VIS-Spektroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie.

## 8.1 Gold

### 8.1.1 Synthese

Die Reduktion von  $\text{HAuCl}_4$  zu Goldkolloiden wurde für die Synthese von Edelmetallkolloiden in Q- $\mu$ -Gelen als Modellreaktion gewählt. So können bereits aufgrund der Farbe der Lösungen (d. h. der UV/VIS-Spektren) Aussagen sowohl über den Gehalt an Goldsalz vor der Reduktion als auch über die Eigenschaften der Goldkolloide nach der Reduktion (siehe dazu Kapitel 3.2.2) gemacht werden. Außerdem sind direkte Vergleiche mit den von C. Roos erhaltenen Ergebnissen [22, 23] möglich.

Die Lösungen färben sich durch die Verkapselung von  $\text{HAuCl}_4$  gelb. Sofort bei Zugabe des Superhydrids schlägt die Farbe nach rot um, und es entstehen Goldkolloide und kein makroskopisches Gold. Die rote Farbe der Goldkolloide ist typisch für Teilchen, deren Radien im Bereich von ca. 3 – 10 nm liegen. In Tabelle 8.1 sind die Farben der toluolischen Lösungen in Abhängigkeit vom Chlorbenzylgehalt und von der Art des Phasentransfers am Beispiel der Beladung und Reduktion in QPHK angegeben.

**Tab. 8.1:** Farbe der toluolischen Lösungen von QPHKx, die mit  $\text{HAuCl}_4$  beladen bzw. reduziert sind; flüssig/flüssig:  $c(\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}, \text{Wasserphase}) = 53,7 \text{ mmol/L}$

| $\mu$ -Gel | flüssig/flüssig Phasentransfer |                    | fest/flüssig Phasentransfer |                    |
|------------|--------------------------------|--------------------|-----------------------------|--------------------|
|            | vor der Reduktion              | nach der Reduktion | vor der Reduktion           | nach der Reduktion |
| QPHK4      | schwach hellgelb               | leicht rötlich     | schwach hellgelb            | gelbrot            |
| QPHK8      | hellgelb                       | rot                | hellgelb                    | rot bis rotbraun   |
| QPHK12     | gelb                           | stark rot          | hellgelb*                   | rot bis rotbraun*  |
| VK12       | farblos                        | farblos            | farblos                     | farblos            |
| Toluol     | farblos                        | farblos            | farblos                     | farblos            |

\*: ein Teil des  $\mu$ -Gels ist schon vor der Reduktion ausgefallen

Deutlich ist eine Zunahme der Farbintensität mit der Erhöhung des Anteils an T-CIBzl sowohl vor als auch nach der Reduktion für beide Arten des Phasentransfers festzustellen. Lediglich die Probe QPHK12-fest/flüssig fällt aus der Reihe, hier ist jedoch schon vor der Reduktion ein Teil des Q- $\mu$ -Gels aus der Lösung ausgefallen. Vergleichs- und Blindprobe hingegen nehmen kein Goldsalz auf, d. h. man kann Adsorptions- und Lösungseffekte als Grund für die Färbung ausschließen.

Bei den meisten Proben, die vergleichsweise viel Gold enthalten, fällt ein Teil der goldbeladenen  $\mu$ -Gelteilchen beim Stehenlassen aus der Lösung aus, kann aber durch Schütteln wiederum in Lösung gebracht werden. Dies weist darauf hin, daß es sich um eine reversible Aggregation von  $\mu$ -Gelpartikeln und Goldkolloiden und nicht um eine makroskopische Gelierung handelt, die zur Unlöslichkeit des  $\mu$ -Gels führt.

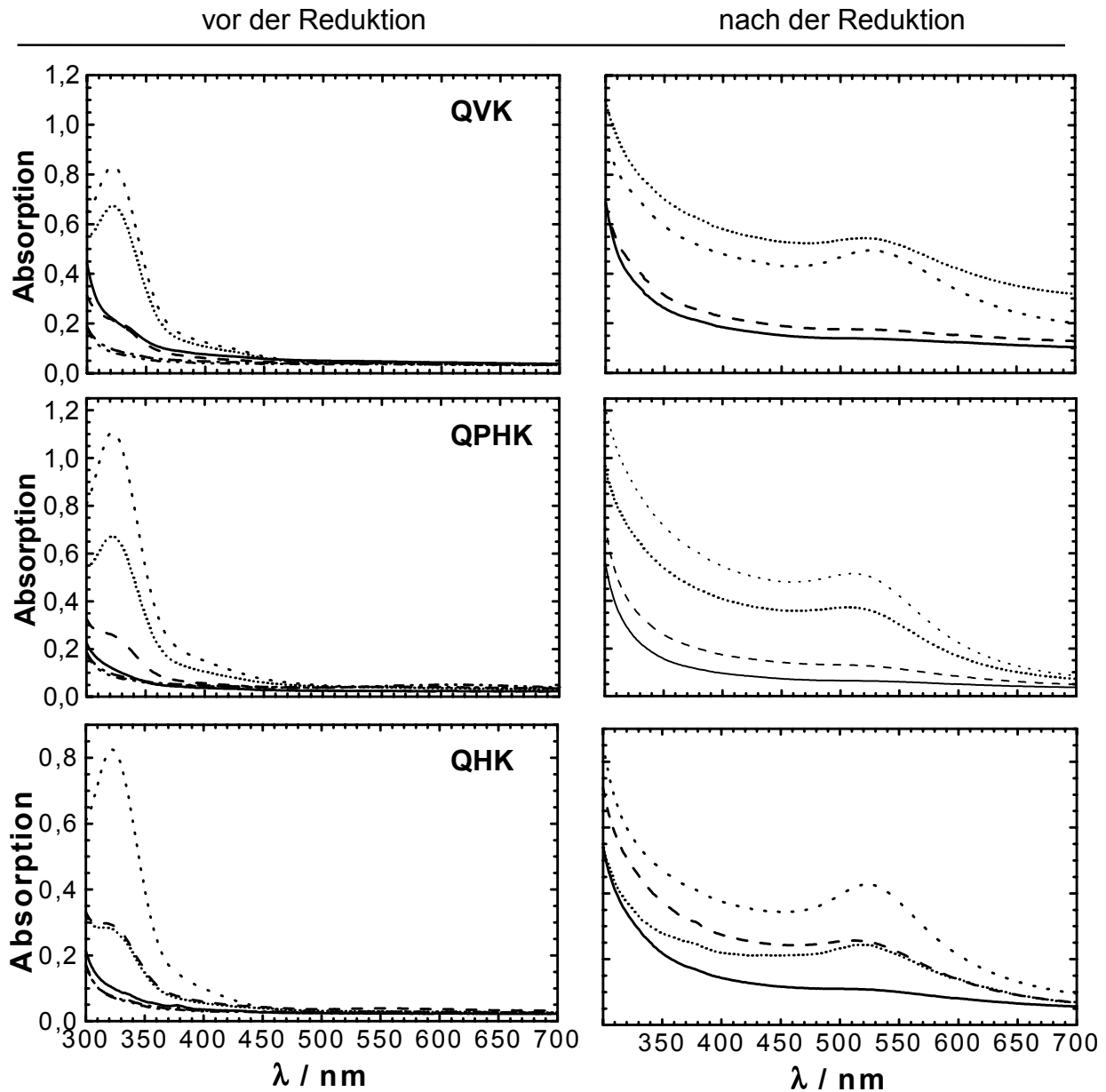
Genauso wie wasserlösliche Farbstoffe können auch negativ geladene Metallkomplexe in Q- $\mu$ -Gelen verkapselt werden. Wahrscheinlich spielt hier wiederum wie bei den einfach negativ geladenen Farbstoffen die Ionenpaarwechselwirkung zwischen den Ammonium- und den  $\text{AuCl}_4^-$ -Ionen die entscheidende Rolle. Beim flüssig/flüssig Transfer scheinen die Lösungen im Vergleich intensiver gefärbt, d. h. es wird offenbar mehr Goldsalz aufgenommen, als beim fest/flüssig Transfer.

### 8.1.2 UV/VIS-Spektroskopie

Durch UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen der toluolischen Lösungen vor und nach der Reduktion sollten die bereits angesprochenen Beobachtungen belegt und Aussagen über die Lage und Intensität der Plasmonenbande gemacht werden. Vergleiche zwischen den unterschiedlichen Q- $\mu$ -Gelen bezüglich der Beladung mit Edelmetallsalz sind auch hier wegen der unbekanntenen  $\mu$ -Gelkonzentration in den Lösungen nicht möglich.

In Abbildung 8.1 sind die Spektren der Lösungen, die durch flüssig/flüssig Transfer erhalten wurden, vor und nach der Reduktion für QVK, QPHK und QHK gezeigt. Es wurden jeweils für jede Teilchenarchitektur Q- $\mu$ -Gele mit unterschiedlichen Chlorbenzylgehalten verwendet und bei den höchsten Mengen an T-CIBzl auch noch zwei unterschiedliche Goldsalzkonzentrationen in der Wasserphase angeboten, um den Gehalt an reduziertem Gold ungefähr abschätzen zu können.

Eine Bestimmung des Goldgehaltes entsprechend der in Kapitel 7 beschriebenen Bestimmung der Farbstoffgehalte durch die Abnahme der Goldsäurekonzentration in der Wasserphase wurde nicht durchgeführt, da  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  sehr stark hygroskopisch ist und somit die Konzentrationen nicht exakt berechnet werden



**Abb. 8.1:** UV/VIS-Spektren von goldsalzgefüllten Q- $\mu$ -Gelen links und goldkolloidhaltigen Q- $\mu$ -Gelen rechts in Toluol erhalten durch flüssig/flüssig Phasentransfer. Von oben nach unten sind die Spektren von QVK (Verd. Toluolphase 1:7,5), QPHK (Verd. 1:4) und QHK (Verd. 1:12) gezeigt, QVK4/QPHK4/QHK6 (—), QVK8/QPHK8/QHK12 (---), QVK12/QPHK12/QHK18,  $c(\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 53,7 \text{ mmol/L}$  ( $\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot$ ), QVK12/QPHK12/QHK18,  $c(\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 10,7 \text{ mmol/L}$  ( $\cdots\cdots\cdots$ ), VK12 (---), Toluol ( $\cdots\cdots\cdots$ )

konnten. Somit wären auch die erhaltenen Werte für den Goldsalzgehalt nicht zuverlässig. Es wurde daher nur die bereits angesprochene Abschätzung durchgeführt.

Die Spektren der Lösungen vor der Reduktion bestätigen die Beobachtung, daß der Chlorbenzylgehalt den Goldsäuregehalt in den Kugeln beeinflusst. Die Q- $\mu$ -Gele, die weniger als 12 Gew.-% T-CIBzl enthalten, sind vergleichsweise wenig mit

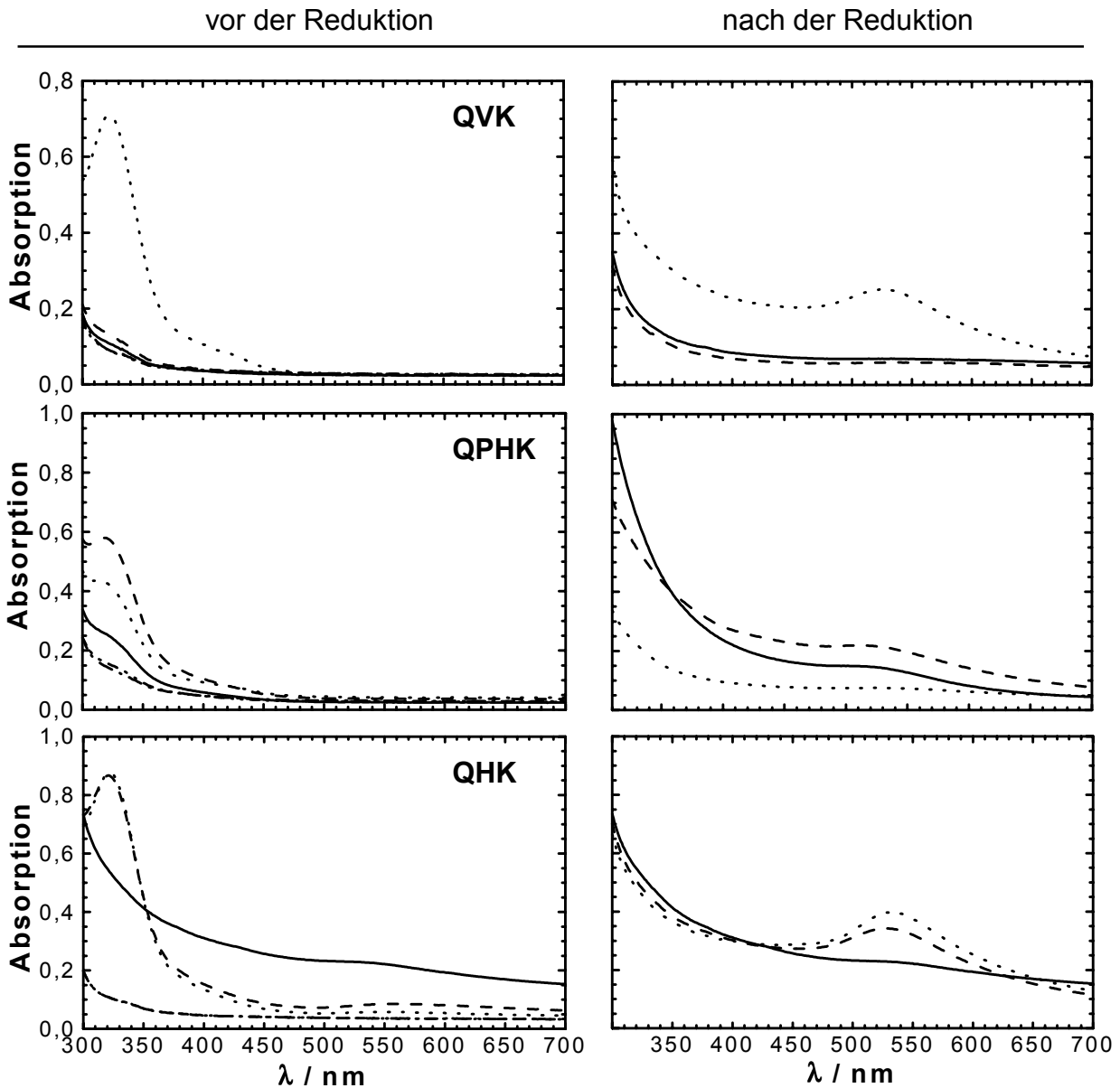
Goldsalz beladen und zeigen daher auch nur relativ schwach ausgeprägte Plasmonenbanden. Anders verhält sich dies bei höheren Chlorbenzylgehalten: Die Wasserphasen der Proben, bei denen die Konzentration an  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  nur 10,7 mmol/L betrug, waren nach der Verkapselung unabhängig von der Topologie der Q- $\mu$ -Gele immer vollständig entfärbt. Von daher war die Aufnahmekapazität der Kugeln noch nicht erreicht, und die Intensität der Absorptionsbande ist im Vergleich geringer als die der Proben, denen mehr Goldsalz angeboten wurde. Man kann aufgrund der vollständigen Entfärbung davon ausgehen, daß mindestens 1,1 g Gold pro Gramm Kugeln in die Toluolphase überführt werden können. Qualitativ läßt sich feststellen, daß mit steigendem Chlorbenzylgehalt die aufgenommene Goldsalzmenge ansteigt.

Das Maximum der Plasmonenbande der einzelnen Proben liegt zwischen 520 und 530 nm, wobei die der QPHK im Vergleich zu QVK und QHK etwas zu kürzeren Wellenlängen verschoben sind. Dies stimmt sehr gut mit den Ergebnissen von C. Roos [22] für die von ihm verwendeten hydridofunktionalisierten Kern-Schale-Partikel mit Kernvernetzgehalten bis 50 mol-% überein.

Wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben hängt die Lage der Plasmonenbande nicht nur von der Größe der Kolloide sondern auch von der DK des umgebenden Mediums (Lösungsmittel und Siloxannetzwerk) ab, daher können aus dem Maximum keine genauen Angaben zur Größe der hergestellten Goldkolloide gemacht werden. Qualitative Hinweise liefert jedoch die Intensität der Plasmonenbande innerhalb einer Q- $\mu$ -Gelsorte: Mit steigendem Chlorbenzylgehalt, d.h. steigendem Gehalt an Gold, nimmt die Dämpfung der Plasmonenbande ab, was (unter der Annahme gleicher Umgebung) mit der Ausbildung größerer Kolloide erklärt werden kann.

Die UV/VIS-Spektren, der durch fest/flüssig Phasentransfer hergestellten Lösungen vor und nach der Reduktion, sind in Abbildung 8.2 dargestellt. Es wurde wiederum der Einfluß der Topologie der Q- $\mu$ -Gele sowie der unterschiedlichen relativen Quaternisierungsgrade auf die Beladung mit  $\text{HAuCl}_4$  und die sich anschließende Reduktion untersucht.

Wie beim flüssig/flüssig Phasentransfer erfolgt auch hier nur in Anwesenheit der  $\mu$ -Gele überhaupt eine Diffusion des Goldsalzes ins Toluol. Genauso sind auch die Q- $\mu$ -Gele mit geringem Chlorbenzylgehalt nur wenig mit Goldsalz beladen. Es läßt sich jedoch nicht für alle Proben diese Abhängigkeit von der einkondensierten Menge T-CIBzl feststellen, da bei einigen Proben ein Teil der  $\mu$ -Gele schon vor der Reduktion



**Abb. 8.2:** UV/VIS-Spektren von goldsalzgefüllten Q- $\mu$ -Gelen links und goldkolloidhaltigen Q- $\mu$ -Gelen rechts erhalten durch fest/flüssig Phasentransfer. Von oben nach unten sind die Spektren von QVK (Verd. 1:10), QPHK (Verd. 1:2) und QHK (Verd. 1:7,5) gezeigt, QVK4/QPHK4/QHK6 (—), QVK8/QPHK8/QHK12 (---), QVK12/QPHK12/QHK18 (·····), VK12 (-·-·-), Toluol (-·-·-·)

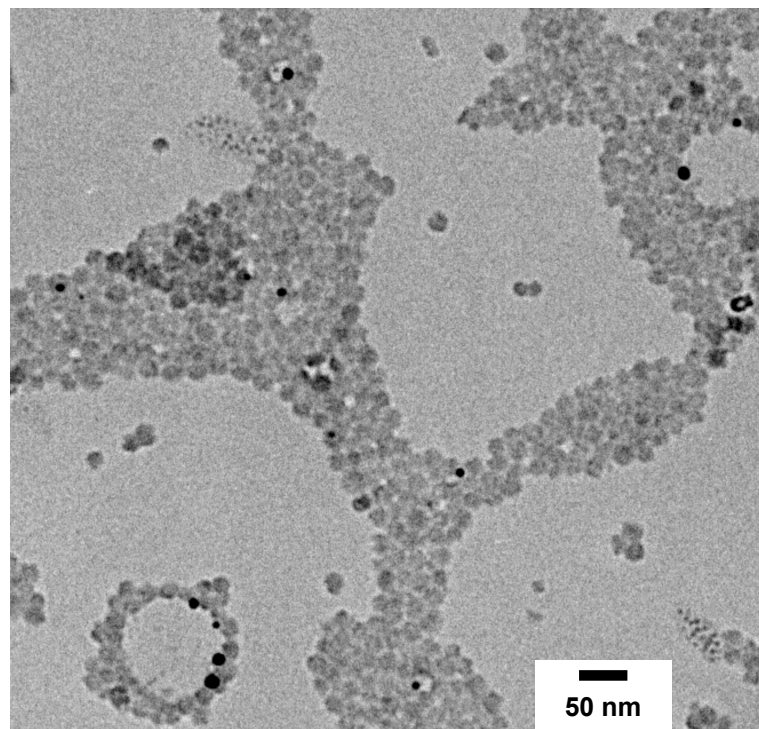
ausgefallen ist.

Vergleicht man die Spektren der QPHK- $\mu$ -Gele beider Beladungsarten, bei denen man davon ausgehen kann, daß die Konzentration an Q- $\mu$ -Gel bei Messung der UV/VIS-Spektren ungefähr übereinstimmten, so ergibt sich beim fest/flüssig Transfer eine geringere Goldbeladung. Tendenziell ist auch hier festzustellen, daß die Intensität der Plasmonenbande mit dem Goldgehalt der Kugeln zunimmt. Aus den oben erwähnten Gründen lassen sich jedoch aus den Spektren alleine keine Aussagen über die Größe der Kolloide treffen. Weiteren Aufschluß über

Unterschiede der beiden Transferarten sollen daher Transmissionselektronenmikroskopieexperimente geben, die im folgenden Abschnitt behandelt werden.

### 8.1.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Abbildung 8.3 zeigt exemplarisch eine TEM-Aufnahme einer Probe, die durch fest/flüssig Phasentransfer hergestellt wurde. Es handelt sich hierbei um das goldkolloidhaltige  $\mu$ -Gel QPHK8. Man kann deutlich erkennen, daß sich die sphärischen Kolloide außerhalb der Kugeln befinden. Wahrscheinlich werden sie trotzdem durch diese aufgrund der Wechselwirkung mit der äußeren Schale stabilisiert und aggregieren daher nicht. Dies bestätigt die bereits geäußerte Vermutung, daß das Ausfallen der  $\mu$ -Gele nach längerem Stehen auf die Ausbildung reversibler Aggregate aus  $\mu$ -Gelpartikeln und Goldkolloiden zurückgeführt werden kann.

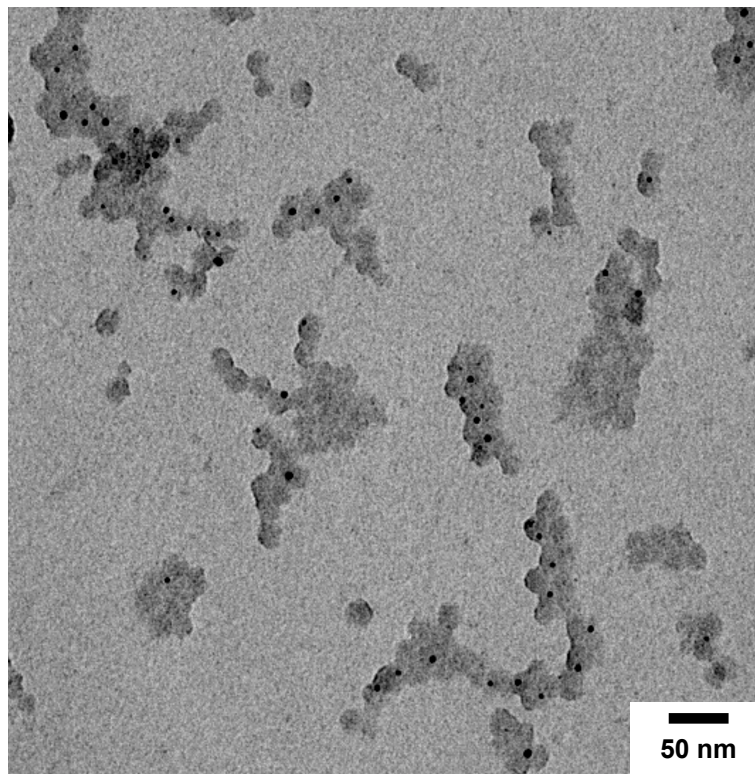


**Abb. 8.3:** TEM-Aufnahme der goldkolloidhaltigen Q- $\mu$ -Gelprobe QPHK8, hergestellt durch fest/flüssig Phasentransfer, Probenpräparation: aus toluolischer Lösung auf ein mit Kohle bedampftes Kupfernetz aufgetropft

Die Größenverteilung ist relativ breit, sie reicht von nur wenigen nm bis annähernd zur Größe der Kugeln. Dies wird für alle durch fest/flüssig Phasentransfer hergestellten Goldkolloidproben beobachtet. Wahrscheinlich diffundieren die entstehenden Au-Keime durch die Schale aus den  $\mu$ -Gelen heraus, da dieser Prozeß

schneller abläuft als das Keimwachstum, oder es ist nicht genug Goldsalz vorhanden, als daß die kritische Größe, die die Voraussetzung für das topologische Fangen der Kolloide darstellt, erreicht werden könnte. Sie wachsen dann außerhalb relativ unkontrolliert durch Ostwald-Reifung.

Zum Vergleich ist in Abbildung 8.4 eine Aufnahme des goldkolloidhaltigen Q- $\mu$ -Gels QPHK12 gezeigt, das durch flüssig/flüssig Phasentransfer hergestellt wurde. Hier sind wesentlich mehr Kolloide zu sehen, die sich auch in den Kugeln befinden. Ihre Größenverteilung ist enger, da offenbar das Keimwachstum besser durch die  $\mu$ -Netzwerke gesteuert werden konnte. Möglicherweise verbleibt ein Teil der Kolloide im Kugellinneren, weil entweder durch die höhere Goldsäurekonzentration gleichzeitig mehrere Keime entstehen, die einen großen Cluster bilden, oder weil überhaupt genug Au(III)-Ionen vorhanden sind, um einen Cluster zu bilden, der das Netzwerk nicht mehr penetrieren kann.



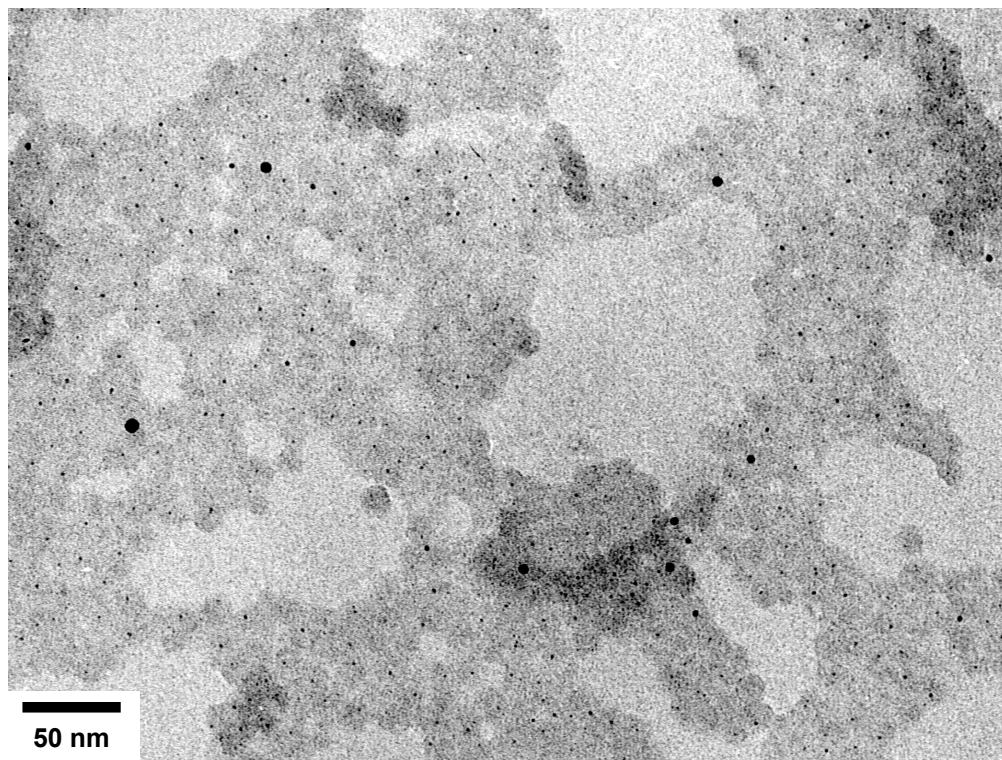
**Abb. 8.4:** TEM-Aufnahme der goldkolloidhaltigen Q- $\mu$ -Gelprobe QPHK12, hergestellt durch flüssig/flüssig Phasentransfer, Probenpräparation: aus toluolischer Lösung auf ein mit Kohle bedampftes Kupfernetz aufgetropft

Denkbar wäre in diesem Zusammenhang auch, daß es einen Einfluß des möglicherweise in den Kugeln vorhandenen Wassers gibt, da dies sowohl einen Einfluß auf die Stabilität der Kolloide als auch auf die lokale Goldkonzentration hätte,



weil sich die Ionen bevorzugt in der Gegenwart der Wassermoleküle aufhalten sollten. Geht man davon aus, daß sich beim flüssig/flüssig Transfer mehr Wasser in den Kugeln befindet, dann würde auch dies für das durch den „Wasserpool“ bedingte Verbleiben der Kolloide in den Kugeln sprechen.

Durch die Probe QHK18-OE-flüssig/flüssig (HK18-OE von O. Emmerich), deren TEM-Aufnahme in Abbildung 8.5 gezeigt ist, soll eine andere Möglichkeit angesprochen werden, wie die entstehenden Kolloide besser in den Netzwerken gefangen werden können. Bei der Synthese von HK18-OE wurden weniger PDMS-Ketten vorgelegt, d. h. der Hohlraum und die Teilchen sind insgesamt kleiner. Die innere Schale enthält mit 42 Gew.-% deutlich weniger Vernetzer als HK18 mit 72 Gew.-%, die äußere dagegen etwas mehr (75 zu 70 Gew.-%). In der Abbildung kann man erkennen, daß ein Großteil der  $\mu$ -Gele gefüllt ist und daß die Größenverteilung der Partikel, die topologisch gefangen sind, sehr eng ist.



**Abb. 8.5:** TEM-Aufnahme der goldkolloidhaltigen Q- $\mu$ -Gelprobe QHK18-OE, HK18-OE von O. Emmerich, hergestellt durch flüssig/flüssig Phasentransfer, Probenpräparation: aus toluolischer Lösung auf ein mit Kohle bedampftes Kupfernetz aufgetropft

Dies bestätigt die von C. Roos [22] beschriebenen Beobachtungen bezüglich des Einflusses des Vernetzungsgrades von Kern und Schale auf die entstehenden Kolloide. Bei den von ihm verwendeten hydridofunktionalisierten Kern-Schale- $\mu$ -Gelen wurde die Nukleation bei Vernetzergehalten des Kerns größer 50 mol-%,

unterdrückt. Die Schale dagegen übt eine Diffusionskontrolle auf das Goldsalz aus; die Diffusion verlangsamt sich mit zunehmendem Vernetzergehalt.

Möglicherweise ist also auch bei QHK18-OE die Nukleation durch die schwächer vernetzte innere Schale gegenüber QHK18 bevorzugt, und die Kolloide werden durch die stärkere Vernetzung der äußeren Schale effektiver an der Diffusion aus den Kugeln heraus gehindert. Gleichzeitig erfolgt eine Kontrolle des Kolloidwachstums durch das  $\mu$ -Gel.

Ein Einfluß der zusätzlich in die  $\mu$ -Gele eingebauten  $\pi$ -Bindungen auf die Fixierung der Kolloide im Kugellinneren konnte nicht festgestellt werden. Die TEM-Aufnahmen entsprechen den zuvor gezeigten.

## 8.2 Silber

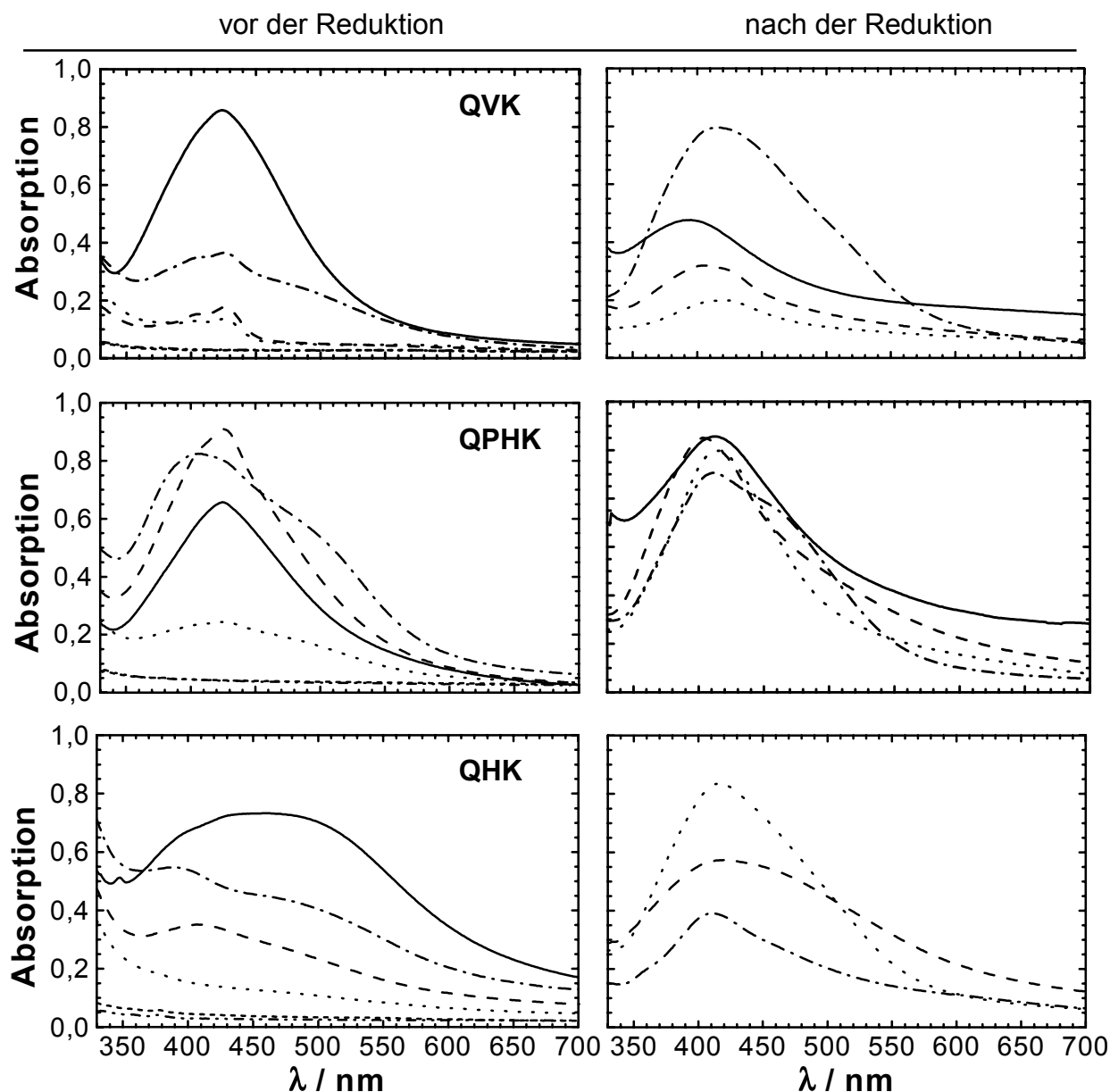
### 8.2.1 Synthese

Silberkolloide wurden durch Verkapselung von  $\text{AgNO}_3$  und anschließende Reduktion hergestellt. Schon vor der eigentlichen Reduktion sind die Lösungen gefärbt, ein Teil der Silberionen ist offenbar bereits reduziert. Wahrscheinlich wird die Reduktion durch Licht induziert, obwohl die Lösungen lichtgeschützt in Schachteln aufbewahrt wurden. In den Lösungen muß eine auf Silberionen im Gegensatz zu Gold- oder Palladiumionen reduzierend wirkende Spezies vorhanden sein. Für gewöhnlich wird die Färbung, die je nach Chlorbenzylgehalt von gelb nach braun reicht, durch die Reduktion noch intensiviert. Bei der Herstellung der Silberkolloide wurden dieselben Experimente und Untersuchungen wie bei der Synthese der Goldkolloide durchgeführt.

### 8.2.2 UV/VIS-Spektroskopie

Durch UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen der toluolischen Lösungen vor und nach der Reduktion können auch bei den Silberkolloiden Aussagen über die Beladung der  $\mu$ -Gelpartikel sowie die Lage und Intensität der Plasmonenbande gemacht werden. Wiederum sind Vergleiche zwischen den unterschiedlichen Q- $\mu$ -Gelen bezüglich der Beladung mit Silber aufgrund der unbekanntenen  $\mu$ -Gelkonzentrationen nicht möglich.

Abbildung 8.6 zeigt die UV/VIS-Spektren des flüssig/flüssig Phasentransfers für alle drei  $\mu$ -Gelsorten. Bei den  $\mu$ -Gelen mit den höchsten Gehalten an T-CIBzl wurden auch hier zwei unterschiedliche Konzentrationen an  $\text{AgNO}_3$  in der Wasserphase angeboten.



**Abb. 8.6:** UV/VIS-Spektren von silbersalzgefüllten Q- $\mu$ -Gelen links und silberkolloidhaltigen Q- $\mu$ -Gelen rechts erhalten durch flüssig/flüssig Phasentransfer. Von oben nach unten sind die Spektren von QVK (Verd. Toluolphase 1:6), QPHK (Verd. 1:4) und QHK (Verd. 1:4) gezeigt, QVK4/QPHK4/QHK6 (—), QVK8/QPHK8/QHK12 (---), QVK12/QPHK12/QHK18,  $c(\text{AgNO}_3) = 159,7 \text{ mmol/L}$  (·····), QVK12/QPHK12/QHK18,  $c(\text{AgNO}_3) = 31,9 \text{ mmol/L}$  (-·-·-), VK12 (-·-·-), Toluol (- - - -). Das Spektrum der Probe QHK6-Ag-fl./fl. nach der Reduktion fehlt, da die Probe gelierte.

Ganz deutlich kann schon vor der Reduktion bei den meisten Proben die

Plasmonenbande bei 410 – 430 nm erkannt werden, was die im vorangegangenen geäußerte Vermutung bestätigt, daß zumindest ein Teil der Silberionen bereits reduziert ist. Theoretisch würde man aufgrund der Farblosigkeit des Salzes Spektren erwarten, die denen der Vergleichs- und Blindprobe entsprechen. Es zeigt sich wiederum, daß weder Adsorptions- noch Lösungseffekte für die Diffusion des Silbersalzes in die Toluolphase verantwortlich sind.

Hier ist auf den ersten Blick keine Abhängigkeit der Intensität der Plasmonenbande von den relativen Quaternisierungsgraden zu erkennen. Man kann vielmehr feststellen, daß die Reduktion vor der Zugabe des Superhydrids bei den Q- $\mu$ -Gelen mit den niedrigsten Gehalten an T-CIBzl bzw. den geringsten Mengen an Silbersalz in der Wasserphase am weitesten fortgeschritten ist. Eine starke Veränderung der Intensität der Plasmonenbande ist nur bei den Proben zu beobachten, bei denen die Bande vor der eigentlichen Reduktion noch nicht besonders stark ausgeprägt ist. Die nach der eigentlichen Reduktion entstehenden Kolloide scheinen bezüglich ihrer Größe aufgrund der Lage der einzelnen Plasmonenbanden relativ ähnlich zu sein.

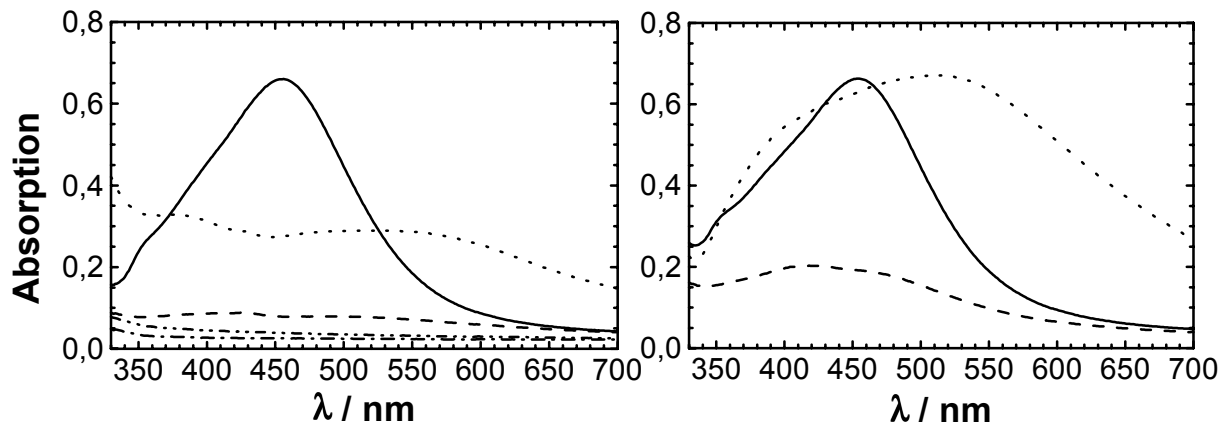
Oftmals wurden Niederschläge in den Lösungen bereits vor der Reduktion festgestellt, so daß die Reihenfolge der Spektren innerhalb einer Teilchenarchitektur auch nach der Reduktion keine Aussagekraft besitzt. Die Probe QHK6-Ag-fl./fl., deren Spektrum schon vor der Reduktion auf eine sehr breite Verteilung der Größe der Silberkolloide hinwies, gelierte beim Reduzieren vollständig, weshalb das Spektrum in Abbildung 8.6 fehlt.

Um Vergleiche zwischen den beiden Phasentransferarten vornehmen zu können, sind in Abbildung 8.7 exemplarisch auch noch die Spektren aus dem fest/flüssig Transfer der QVK zu sehen.

Die Plasmonbande von QVK4-Ag-fe./fl. hat ihr Maximum bei etwa 450 nm, man kann also davon ausgehen, daß die Kolloide größer sind als die durch den flüssig/flüssig Transfer erhaltenen. Die Bande von QVK12-Ag-fe./fl. deutet auf eine sehr breite Größenverteilung der Cluster hin. Diese Beobachtungen wurden durch Transmissionselektronenmikroskopie überprüft, die im folgenden Kapitel behandelt wird.

### 8.2.3 Transmissionselektronenmikroskopie

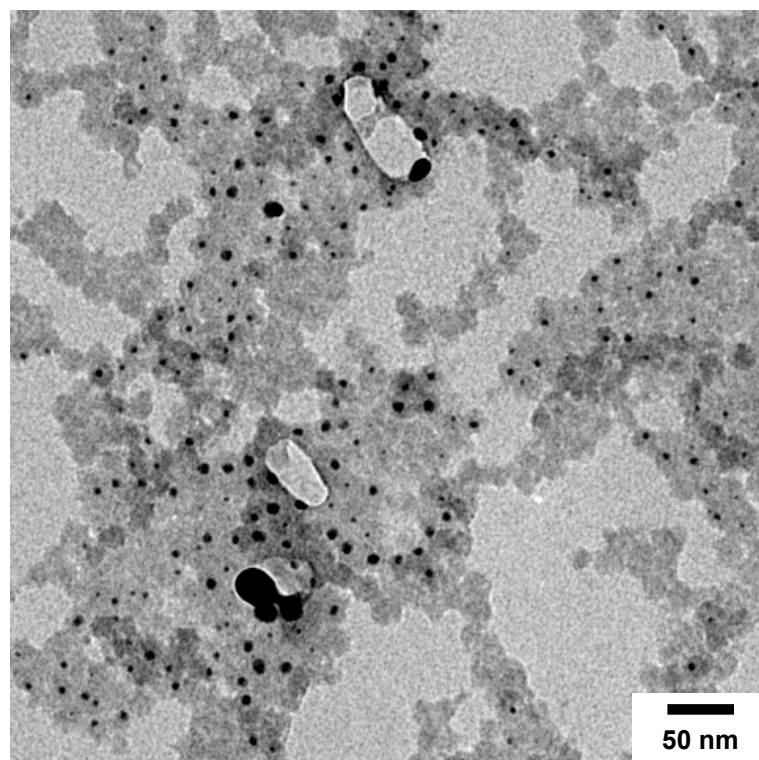
Mit Hilfe von TEM-Aufnahmen sollten die Ergebnisse aus den UV/VIS-spektroskopischen Messungen überprüft sowie die Lage der Kolloide innerhalb oder



**Abb. 8.7:** UV/VIS-Spektren von silbersalzgefüllten links und silberkolloidhaltigen QVK rechts erhalten durch fest/flüssig Phasentransfer, QVK4 (—), QVK8 (---), QVK12 (·····), VK12 (-·-·), Toluol (- - - -)

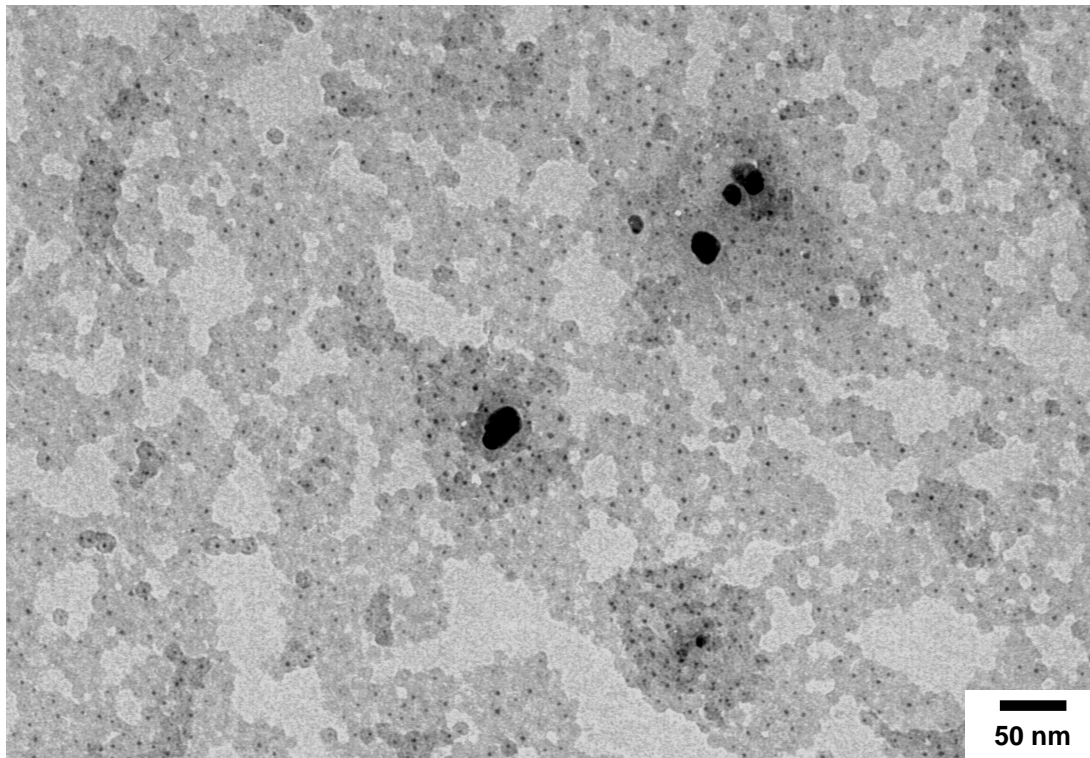
außerhalb der Kugeln ermittelt werden.

Die folgenden drei Abbildungen zeigen Beispiele für durch flüssig/flüssig Phasentransfer hergestellte Silberkolloide in Q- $\mu$ -Gelen, es handelt sich dabei um Aufnahmen von QPHK12 (Abbildung 8.8), QVK12 (Abbildung 8.9) und QVHK12 (Abbildung 8.10), denen jeweils 159,7 mmol/L AgNO<sub>3</sub> angeboten wurden.

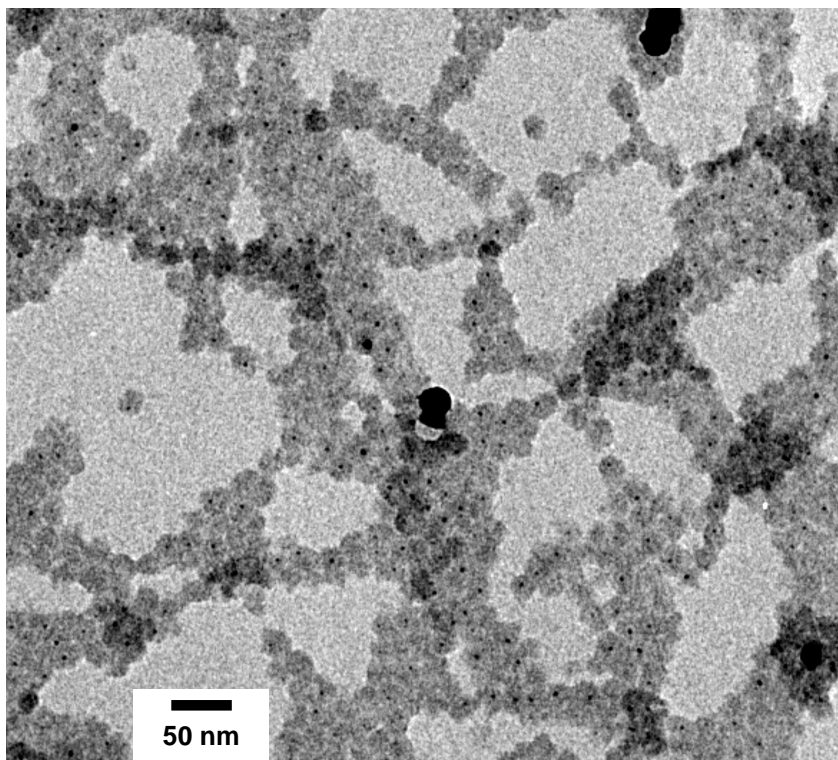


**Abb. 8.8:** TEM-Aufnahme der silberkolloidhaltigen Q- $\mu$ -Gelprobe QPHK12, hergestellt durch flüssig/flüssig Phasentransfer, Probenpräparation: aus toluolischer Lösung auf ein mit Kohle bedampftes Kupfernetz aufgetropft





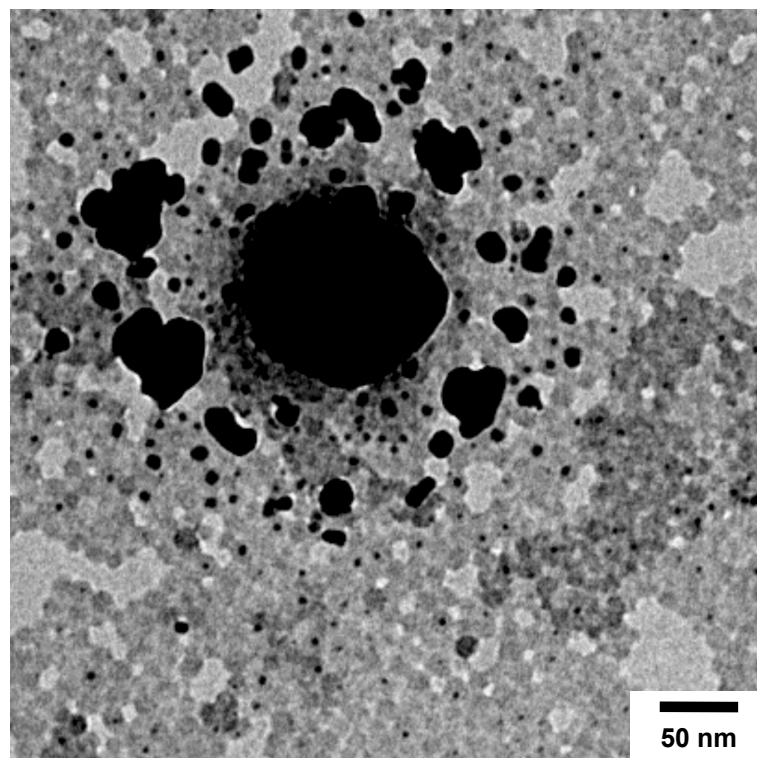
**Abb. 8.9:** TEM-Aufnahme der silberkolloidhaltigen Q- $\mu$ -Gelprobe QVK12, hergestellt durch flüssig/flüssig Phasentransfer, Probenpräparation: aus toluolischer Lösung auf ein mit Kohle bedampftes Kupfernetz aufgetropft



**Abb. 8.10:** TEM-Aufnahme der silberkolloidhaltigen Q- $\mu$ -Gelprobe QVHK12, hergestellt durch flüssig/flüssig Phasentransfer, Probenpräparation: aus toluolischer Lösung auf ein mit Kohle bedampftes Kupfernetz aufgetropft

Neben wenigen großen Kolloiden sind auf allen Aufnahmen sehr viele silberkolloidgefüllte  $\mu$ -Netzwerke zu sehen. Bei QPHK12 ist die Größenverteilung der Cluster breiter als bei QVK12 und QVHK12. Es befindet sich pro Kugel ein Kolloid im Inneren. Es können wie bei Gold ebenfalls keine Unterschiede bezüglich der Lage der Kolloide zwischen  $\mu$ -Gelen mit und ohne  $\pi$ -Bindungen festgestellt werden. Vielmehr ist das topologische Gefangensein der Kolloide vermutlich auf ein sehr schnelles Wachstum der entstehenden Keime und eine ausreichende Menge Silberionen in den  $\mu$ -Gelen zurückzuführen. Die ist insbesondere erstaunlich, da die Silberionen als freie positive Ionen und nicht als negativer Komplex eingesetzt werden.

Abbildung 8.11 zeigt eine TEM-Aufnahme des fest/flüssig Experiments mit QVK12. Die Aufnahme bestätigt die UV/VIS-Messung; die Größenverteilung ist sehr breit, obwohl sich der riesige Cluster sicherlich erst nach der Messung des Absorptionsspektrums gebildet hat. Im Unterschied zu den Goldkolloiden können bei Silber auch mit dem fest/flüssig Phasentransfer einige gefüllte Kugeln erhalten werden, da das Keimwachstum vermutlich sehr schnell verläuft.



**Abb. 8.11:** TEM-Aufnahme der silberkolloidhaltigen Q- $\mu$ -Gelprobe QVK12, hergestellt durch fest/flüssig Phasentransfer, Probenpräparation: aus toluolischer Lösung auf ein mit Kohle bedampftes Kupfernetz aufgetropft

## 8.3 Palladium

### 8.3.1 Synthese

Palladiumkolloide, die als Katalysatoren hoher Stabilität, Reaktivität und Selektivität von besonderem Interesse sind und beispielsweise bereits für die Hydrierung von Alkinen [22, 8] und die Heck-Reaktion [7] eingesetzt wurden, sollten auch in amphiphilen  $\mu$ -Netzwerken hergestellt werden. C. Roos gelang dies bereits in hydridofunktionalisierten Kern-Schale-Partikeln, die zusätzlich  $\pi$ -Bindungen enthielten, um die entstehenden Palladiumpartikel im Kugellinneren zu fixieren. Die Reaktionen wurden in diesem Falle mit  $\text{PdAc}_2$  in Toluol durchgeführt.

Durch Verkapselung von  $\text{PdCl}_2$  und anschließende Reduktion mit Superhydrid wurden Palladiumkolloide in Q- $\mu$ -Gelen hergestellt.  $\text{PdCl}_2$  löst sich aufgrund seines polymeren Charakters nur sehr langsam in Wasser [95]. Daher wurde sehr viel Palladiumsalz in die Wasserphase eingewogen, um genügend Pd(II)-Ionen in die organische Phase überführen zu können. Die Beladung mit Pd(II)-Ionen wurde sowohl durch fest/flüssig als auch durch flüssig/flüssig Phasentransfer durchgeführt. Besonderes Augenmerk wurde auf den Einfluß der  $\pi$ -Bindungen in QVVK, QVHK und QMHK auf die Fixierung der entstehenden Palladiumkeime gelegt.

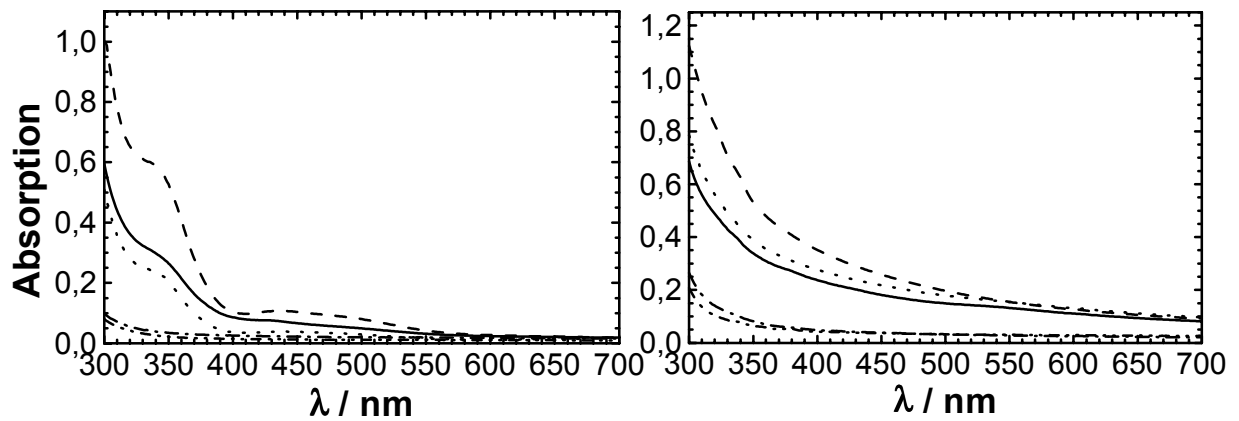
Die Toluolphasen sind vor der Reduktion in Abhängigkeit vom relativen Quaternisierungsgrad gelbbraun bis braun gefärbt. Durch die Reduktion wird die Färbung intensiviert. Recht häufig fällt danach zumindest ein Teil des mit Palladium beladenen  $\mu$ -Gels aus. Dies wurde vor allem bei den QVK beobachtet.

### 8.3.2 UV/VIS-Spektroskopie

Da die Lösungen sowohl vor als auch nach der Reduktion meistens braun gefärbt sind, soll hier mit der UV/VIS-Spektroskopie nur gezeigt werden, daß sich das Absorptionsspektrum durch die Zugabe des Superhydrids ändert. Exemplarisch ist dies für den flüssig/flüssig Transfer in QHK in Abbildung 8.12 dargestellt.

Die Reihenfolge der Spektren stimmt bis auf QHK18 mit den Chlorbenzylgehalten in den Hohlkugeln überein. Bei QHK18 war schon vor der Reduktion ein Teil des Q- $\mu$ -Gels ausgefallen. Die Bande um 340 nm verschwindet bei der Reduktion und die Streuung nimmt zu. Es gibt bezüglich der Absorptionsspektren keine Unterschiede zwischen den beiden Phasentransferarten



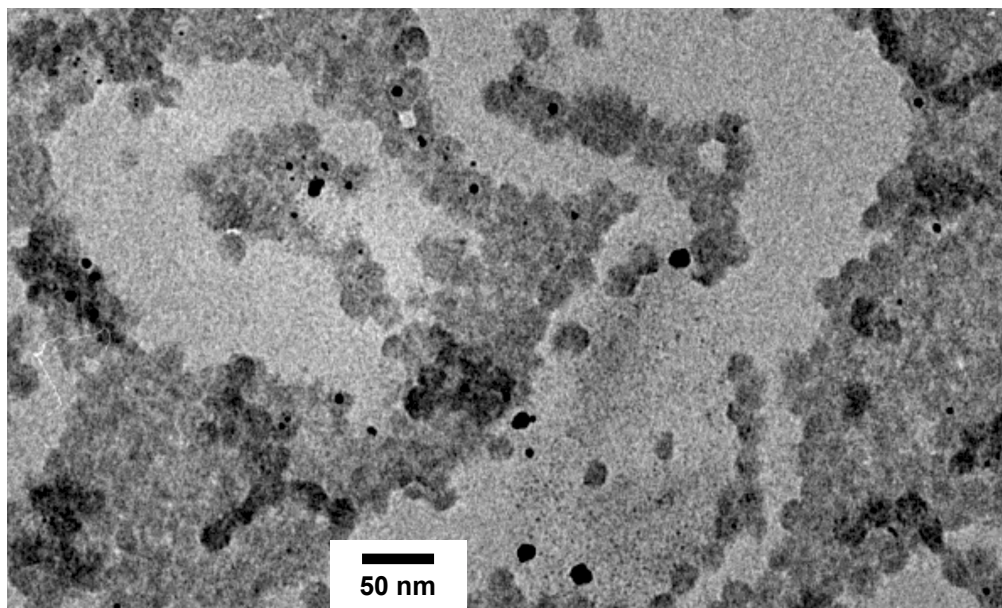


**Abb. 8.12:** UV/VIS-Spektren von palladiumsalzgefüllten links und palladiumkolloidhaltigen QHK rechts erhalten durch flüssig/flüssig Phasentransfer,  $c(\text{PdCl}_2, \text{Wasserphase}) = 152,11 \text{ mmol/L}$  (nicht alles gelöst), QHK6 (—), QHK12 (---), QHK18 (·····), VK12 (-·-·-), Toluol (- - - -)

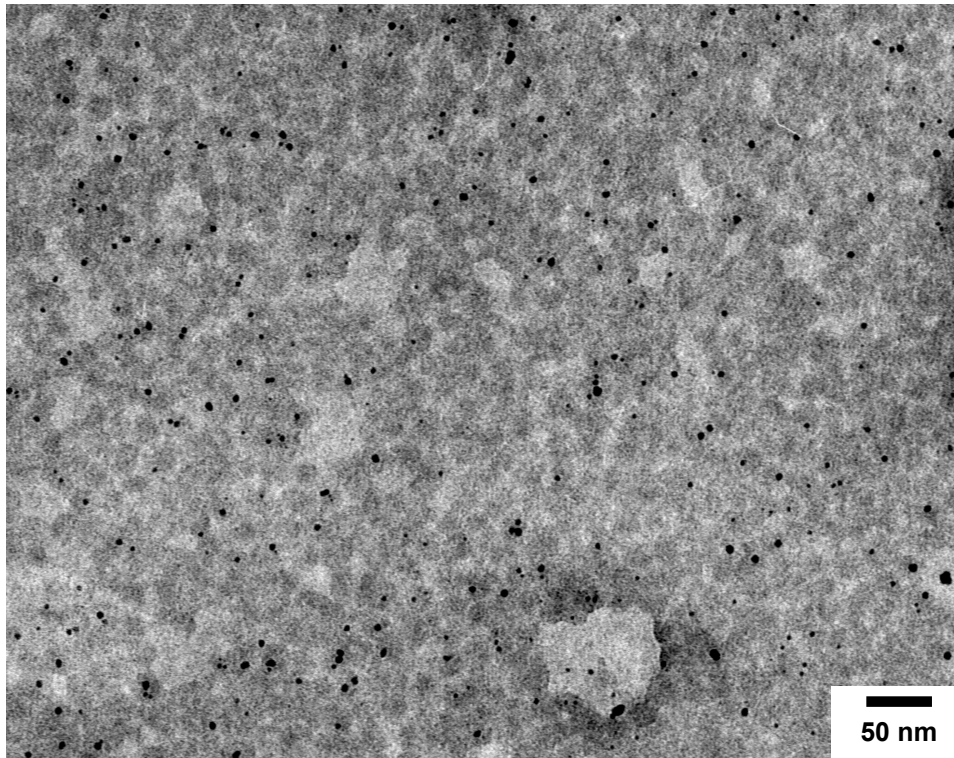
oder den Teilchen unterschiedlicher Topologie bzw. denen mit  $\pi$ -Bindungen.

### 8.3.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Durch TEM sollten mögliche Unterschiede in der Lage der Palladiumkolloide zwischen den beiden Phasentransferarten, die schon bei Silber und Gold beobachtet wurden, und die Größe und Größenverteilung der Partikel visualisiert werden. Abbildung 8.13 zeigt eine Aufnahme der Probe QHK12-fest/flüssig, Abbildung 8.14 die von QHK12-flüssig/flüssig.



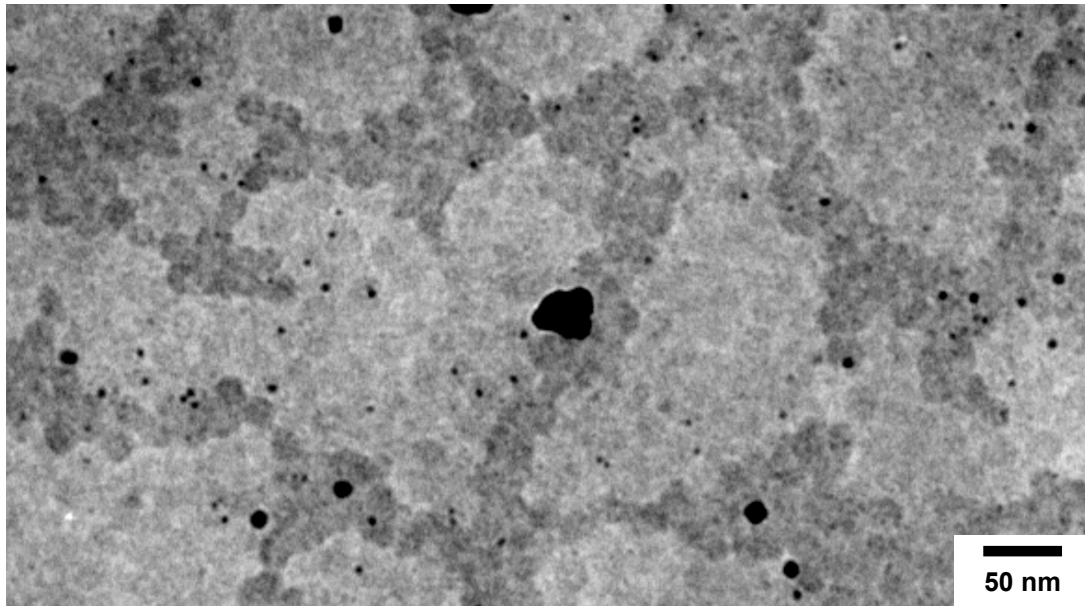
**Abb. 8.13:** TEM-Aufnahme der palladiumkolloidhaltigen Q- $\mu$ -Gelprobe QHK12, hergestellt durch fest/flüssig Phasentransfer, Probenpräparation: aus toluolischer Lösung auf ein mit Kohle bedampftes Kupfernetz aufgetropft



**Abb. 8.14:** TEM-Aufnahme der palladiumhaltigen Q- $\mu$ -Gelprobe QHK12, hergestellt durch flüssig/flüssig Phasentransfer, Probenpräparation: aus toluolischer Lösung auf ein mit Kohle bedampftes Kupfernetz aufgetropft

Wiederum ist die Größenverteilung der Kolloide beim fest/flüssig Transfer wesentlich breiter als bei flüssig/flüssig. Außerdem befinden sich nur wenige Partikel in den Kugeln, während beim Transfer durch die Wasser/Toluol-Phasengrenze tatsächlich palladiumkolloidgefüllte QHK entstehen. Die Partikel erscheinen annähernd sphärisch, es sind auch  $\mu$ -Gelteilchen zu sehen, die wenigstens zwei Kolloide enthalten. Dieselben Beobachtungen werden auch für die Q- $\mu$ -Gele mit anderen Teilchenarchitekturen gemacht. Die möglichen Gründe für die unterschiedliche Lage der Kolloide in Abhängigkeit von der Art des Transfers wurden schon bei der Besprechung der Goldkolloide ausführlich behandelt.

Ein Beispiel für ein palladiumbeladenes Q- $\mu$ -Gel (QVHK12-flüssig/flüssig) mit zusätzlich einkondensierten  $\pi$ -Bindungen zeigt Abbildung 8.15. Im Gegensatz zu QHK12 sind große Cluster außerhalb der  $\mu$ -Netzwerke zu sehen und die Anzahl an gefüllten Teilchen scheint nicht größer zu sein. Offenbar haben die  $\pi$ -Bindungen keinen Einfluß auf den Verbleib eines Teils der Palladiumkeime in den  $\mu$ -Netzwerken.



**Abb. 8.15:** TEM-Aufnahme der palladiumhaltigen Q- $\mu$ -Gelprobe QVHK12, hergestellt durch flüssig/flüssig Phasentransfer, Probenpräparation: aus toluolischer Lösung auf ein mit Kohle bedampftes Kupfernetz aufgetropft

## 8.4 Platin

Neben Palladium- sollten auch katalytisch aktive Platinkolloide durch Beladen der amphiphilen  $\mu$ -Netzwerke mit  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  und anschließende Reduktion hergestellt werden. Berechnungen ergaben, daß man im Absorptionsspektrum dieser Kolloide einen Peak bei ca. 215 nm finden sollte [169]. Experimentell wurde dies beispielsweise durch Untersuchungen von Henglein et al. bestätigt [170]. Daher können bei UV/VIS-Messungen in Toluol aufgrund der Eigenabsorption des Lösungsmittels keine Absorptionen der Platinkolloide detektiert werden. Die Lösungen sind vor und nach der Reaktion hellgelb bis gelb gefärbt. Oft fällt ein Teil der Q- $\mu$ -Gele nach dem Reduzieren unabhängig von der Art des Phasentransfers aus.

In der Transmissionselektronenmikroskopie konnte nur bei der Probe QPHK8-fest/flüssig elementares Platin gefunden werden, wobei neben wenigen großen Clustern auch einige wenige kleine außerhalb der  $\mu$ -Netzwerke vorliegen. Möglicherweise funktioniert die Verkapselung von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  aufgrund des zweifach negativ geladenen Anions schlechter als beispielsweise die von  $\text{HAuCl}_4$ . Dies entspräche den Beobachtungen bei der Farbstoffverkapselung von PY-4. Somit konnten keine mit platinkolloidgefüllten amphiphilen  $\mu$ -Netzwerke erhalten werden.

## 8.5 Zusammenfassung

Durch fest/flüssig und flüssig/flüssig Phasentransferexperimente können amphiphile  $\mu$ -Netzwerke mit Edelmetallionen beladen werden. Dabei kann in der UV/VIS-Spektroskopie bei allen Metallen mit Ausnahme von Silber eine Abhängigkeit des Beladungsgrades vom Chlorbenzylgehalt beobachtet werden: Je mehr T-CIBzl einkondensiert wurde, desto mehr Metallionen können in den Kugeln aufgenommen werden. Gleichzeitig bestehen auch Unterschiede beim Metallionengehalt zwischen den beiden Phasentransferarten: Beim flüssig/flüssig Transfer wird mehr Salz verkapselt.

Durch Reduktion der Metallionen in den  $\mu$ -Gelen können Edelmetallkolloide hergestellt werden, die sich bei den flüssig/flüssig Experimenten vorwiegend in den Kugeln und beim fest/flüssig Transfer außerhalb der Kugeln befinden, wo sie durch Ostwald-Reifung unkontrolliert wachsen. Das Wachstum der Kolloide in den Kugeln wird durch das  $\mu$ -Netzwerk gesteuert, deshalb sind diese sehr viel enger verteilt.

Die Unterschiede in der Lage der Kolloide in Abhängigkeit vom Phasentransfer lassen sich entweder auf eine größere Menge Wasser in den Kugeln des flüssig/flüssig Transfers oder den geringeren Metallsalzgehalt beim fest/flüssig Transfer zurückführen. Das Wasser könnte die Kolloide im Kugelinneren festhalten, während eine zu geringe Anzahl an Metallionen keine Cluster bilden könnte, die aufgrund ihrer Größe im Netzwerk topologisch gefangen wären.

Durch flüssig/flüssig Phasentransfer konnten so Gold-, Silber- und Palladiumkolloide erhalten werden; einzig die Herstellung von Platinkolloiden gelang auf diese Art wahrscheinlich nicht.

# 9 Cobaltkolloide als magnetische Nanopartikel

Wie bereits in Kapitel 3 erwähnt werden Magnetofluide als magnetisch schaltbare Flüssigkeiten verwendet. Vorstellbar wäre daher auch die Herstellung von magnetischen, makroskopischen Elastomernetzwerken oder Filmen, die durch einen angelegten Magnetfeldgradienten nahezu perfekt affin deformiert werden könnten. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Vernetzungspunkte für solche Netzwerke herzustellen, die aus mit superparamagnetischen Nanoteilchen gefüllten Polyorganosiloxan- $\mu$ -Gelen bestehen.

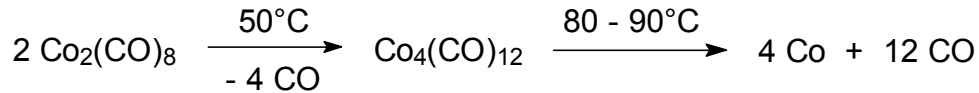
Die  $\mu$ -Gele sollten in organischen Lösungsmitteln mit Cobaltkolloiden gefüllt werden, wobei die Nukleation und das Wachstum der Kolloide durch die Topologie und die chemische Umgebung im  $\mu$ -Netzwerk gesteuert werden sollte. Aus den vielfältigen Darstellungsmöglichkeiten für Cobaltnanoteilchen, die in Kapitel 3.3.2 beschrieben wurden, wurden zwei ausgewählt, die in  $\mu$ -Gelen theoretisch durchgeführt werden können: Zum einen wurde die thermische Spaltung von  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  in vinylischen und allylischen Voll- und Hohlkugeln, zum anderen die Verkapselung und anschließende Reduktion von  $\text{Co(II)}$ -Ionen in amphiphilen  $\mu$ -Netzwerken untersucht.

## 9.1 Thermische Spaltung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

### 9.1.1 Synthese

Die Thermolyse von Dicobaltoctacarbonyl verläuft folgendermaßen: Beim Erhitzen auf ca.  $50^\circ\text{C}$  entsteht zuerst  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ , was sich in einem Farbumschlag von orange nach schwarz bemerkbar macht. Wird die Temperatur noch weiter erhöht, entsteht schließlich bei  $80 - 90^\circ\text{C}$  elementares Cobalt [171].





Diese thermische Zersetzung machte man sich zur Darstellung von Cobaltkolloiden in organischen Lösungsmitteln sowohl in Gegenwart von linearen Homo-, Di- und Triblockcopolymeren [130, 131] als auch in PS-b-P4VP-Blockcopolymermizellen [132] zunutze. Als lineare Polymere wurden solche mit unpolarem Rückgrat und polaren Seitengruppen, die zwischen 100 – 200 Rückgrat-C-Atome entfernt sein sollten, verwendet. Das Polymer stabilisiert die Kolloide, indem es einen dicken Film um diese bildet, der sie separiert. Die Blockcopolymermizellen auf der anderen Seite bilden den molekularen Reaktionsraum für die Synthese der Kolloide und schützen sie gleichzeitig vor Aggregation.

$\mu$ -Gele, die im Kugellinnern Allyl- und Vinylfunktionalitäten tragen, wurden verwendet, um mit den  $\pi$ -Bindungen sowohl  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  als auch die entstehenden Cobaltkolloide zu komplexieren und in den Kugeln zu fixieren [172, 173]. Dies ist insbesondere von Bedeutung, da  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  in organischen Lösungsmitteln gut löslich ist [173] und sich damit während der Thermolyse sowohl innerhalb als auch außerhalb der  $\mu$ -Gelteilchen in Lösung befindet. Damit können Keimbildung und Partikelwachstum in den  $\mu$ -Gelen und im Lösungsmittel gleichermaßen stattfinden. Die Synthese der Cobaltkolloide wurde in Hohl- (AHK, VHK) und Vollkugeln (AVK, VVK) untersucht, da auch die Topologie der verwendeten  $\mu$ -Gele einen Einfluß auf den Ort der Entstehung sowie Größe und Anzahl der Partikel haben könnte. Um die komplexierende und fixierende Wirkung der einkondensierten  $\pi$ -Bindungen zu überprüfen, wurden Vergleichsproben mit DT-Gemischen (DT30/70) hergestellt.

Die für die Synthese der Cobaltnanoteilchen verwendeten vinyl- und allylfunktionalisierten Voll- und Hohlkugeln wurden analog den in Kapitel 5 beschriebenen Synthesen von chlorbenzylfunktionalisierten  $\mu$ -Gelen hergestellt, wobei jeweils T-CIBzl entweder durch Trimethoxyvinylsilan (T-Vinyl) oder Allyltrimethoxysilan (T-Allyl) ersetzt wurde. Die verwendeten Monomermengen sind im experimentellen Teil in Kapitel 11.2.4 angegeben.

Entsprechend der Anzahl an Vinyl- bzw. Allylgruppen in den  $\mu$ -Gelen wurden unterschiedliche Verhältnisse von Co zu  $\pi$ -Bindungen verwendet, um die Stabilität des Systems und den Einfluß der  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -Menge auf die Anzahl der gebildeten Kolloide und deren Größe zu untersuchen. Die in Abhängigkeit vom  $\mu$ -Gel

eingesetzten Massen an  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  sind im experimentellen Teil in Tabelle 11.6 zusammengefaßt.

Zusätzlich sollte auch noch der Einfluß des aromatischen Lösungsmittels Toluol auf die Cobaltkolloidbildung im Vergleich zu einem Solvens ohne  $\pi$ -System analysiert werden. Hierzu wurden Proben mit identischen  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -Mengen in Octan synthetisiert.

In den Tabellen 9.1 und 9.2 sind die Ergebnisse der verschiedenen Experimente, Farbe und Stabilität der entstehenden Lösungen, eventuell vorhandene Niederschläge und Schaumbildung in Toluol, zusammengefaßt.

**Tab. 9.1:** Durch Thermolyse von  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  erzeugte cobaltkolloidhaltige  $\mu$ -Gelproben, hergestellt in Toluol

| TOLUOL                      |   |   |   |  |
|-----------------------------|---|---|---|--|
| Co : $\pi$                  | 2:1   | 1:1   | 1:5   | 1:10   |
| <b><math>\mu</math>-Gel</b> | <b>Beobachtungen</b>                                    |   |   |  |
| VVK                         | - <sup>a</sup>  | dunkelbraune bis schwarze Lsg., stabil, kein Nd., schäumt | hellbraune Lsg., stabil, kein Nd., schäumt                    | hellgelbe Lsg., stabil, kein Nd., schäumt    |
| AVK                         | - <sup>a</sup>  | schwarzbraune Lsg., stabil, kein Nd., schäumt             | hellbraune Lsg., stabil, kein Nd.                             | - <sup>a</sup>                               |
| VHK                         | gelbe bis gelbbraune Lsg., schäumt, Bodensatz (schwarz) | - <sup>a</sup>  | - <sup>a</sup>  | gelbe, klare Lsg., stabil, kein Nd., schäumt |
| AHK                         | - <sup>a</sup>  | schwarze Lsg., stabil, kein Nd., schäumt                  | - <sup>a</sup>  | Lsg. fast farblos, stabil, kein Nd., schäumt |
| DT30/70                     | - <sup>a</sup>  | <i>ausgefallen</i> <sup>b</sup>                           | klare, gelbe Lsg., stabil, schäumt, Nd. nach 1 d <sup>b</sup> | - <sup>a</sup>                               |

<sup>a</sup>: keine Probe hergestellt

<sup>b</sup>: eingesetzte Masse an  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  wurde von VVK-Proben übernommen

Nd. = Niederschlag

Stabile toluolische Lösungen von Cobaltkolloiden erhält man bei Verwendung von Co :  $\pi$ -Verhältnissen bis 1:1 mit allen untersuchten  $\mu$ -Gelen, die  $\pi$ -Bindungen enthalten. Diese Beobachtung wird durch die auftretende Schaumbildung in Toluol gestützt, die einen empirischen Hinweis auf das Vorliegen einzelner Kugeln und nicht eines makroskopischen Netzwerkes aus Kolloiden und Kugeln gibt. Gleichzeitig

**Tab. 9.2:** Durch Thermolyse von  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  erzeugte cobaltkolloidhaltige  $\mu$ -Gelproben, hergestellt in Octan

| OCTAN      |   |   |   |   |
|------------|---|---|---|---|
| Co : $\pi$ | 2:1   | 1:1   | 1:5   | 1:10                                    |
| $\mu$ -Gel | Beobachtungen   |   |   |   |
| VVK        | - <sup>a</sup>  | <i>beim Erhitzen bildet sich schwarzer Nd., ausgefallen</i> | klare Lsg, hellgelb, zuerst kein Nd., nach 1 d gelber Nd. | Lsg. fast farblos, stabil, kein Nd.     |
| AVK        | - <sup>a</sup>  | <i>ausgefallen</i>  | - <sup>a</sup>  | - <sup>a</sup>                          |
| VHK        | zuerst schwarze Lsg., später fällt schwarzer Nd. aus, Lsg. ist dann farblos | - <sup>a</sup>  | - <sup>a</sup>  | leicht gelbliche Lsg., kein Nd., stabil |
| AHK        | - <sup>a</sup>  | <i>ausgefallen</i>  | - <sup>a</sup>  | - <sup>a</sup>                          |
| DT30/70    | - <sup>a</sup>  | <i>ausgefallen</i> <sup>b</sup>                             | braungelbe, klare Lsg., wenig Nd. (braun) <sup>b</sup>    | - <sup>a</sup>                          |

<sup>a</sup>: keine Probe hergestellt

<sup>b</sup>: eingesetzte Masse an  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  wurde von VVK-Proben übernommen

Nd. = Niederschlag

entspricht auch die Farbe der entstehenden Lösungen den verwendeten  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -Mengen.

Bei einem Verhältnis von 2:1 kann die entstehende Menge an elementarem Cobalt durch die Kugeln nicht mehr vor Aggregation geschützt werden, ein Großteil fällt daher aus der Lösung aus. Die überstehende gelbbraune Lösung schäumt jedoch weiterhin, d. h. die  $\mu$ -Gelteilchen werden nicht vom Niederschlag mitgerissen sondern bleiben gelöst. Möglicherweise gibt es daneben eine Obergrenze für die Menge an elementarem Cobalt, die insgesamt stabilisiert werden kann, und die unabhängig von der Anzahl an  $\pi$ -Bindungen ist, da die Probe AHK-1:1-Toluol in etwa die identische Menge an  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  enthielt, die auch für die Herstellung von VVK-2:1-Toluol notwendig wäre. Es wäre daher möglich, daß dieses Experiment zu stabilen Cobaltkolloiden führte.

Den Einfluß der  $\pi$ -Bindungen auf die Stabilität der Cobaltpartikel kann man andererseits daran erkennen, daß aus den Lösungen der Vergleichsproben nur bei geringen  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ -Mengen kein Cobalt ausfällt.



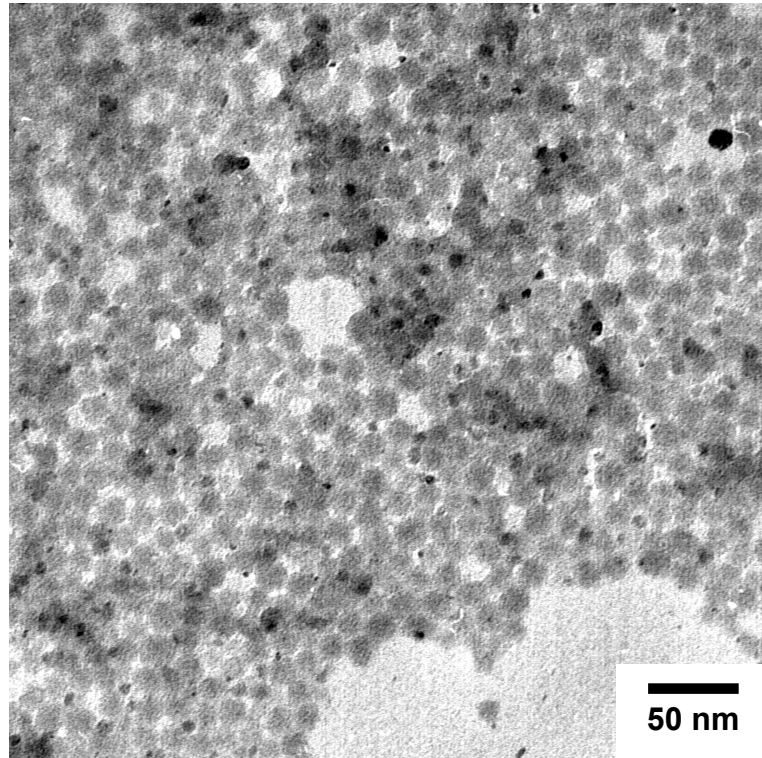
Ebenso scheint auch Toluol als Lösungsmittel eine gewisse stabilisierende Wirkung auf die entstehenden Kolloide zu haben, da bei allen  $\mu$ -Gelen im Vergleich zu Octan größere Mengen an  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  verwendet werden können. Man erhält in Octan nur bei  $\text{Co} : \pi$ -Verhältnissen  $< 1:5$  stabile Cobaltkolloide. Allerdings muß man hierbei berücksichtigen, daß  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  in Toluol besser löslich ist als in Alkanen [173], was ebenfalls einen Einfluß auf die Stabilisierung haben kann. Bezüglich der Farbe der entstehenden Lösungen in Octan gilt dasselbe wie für die Proben in Toluol.

### 9.1.2 Transmissionselektronenmikroskopie

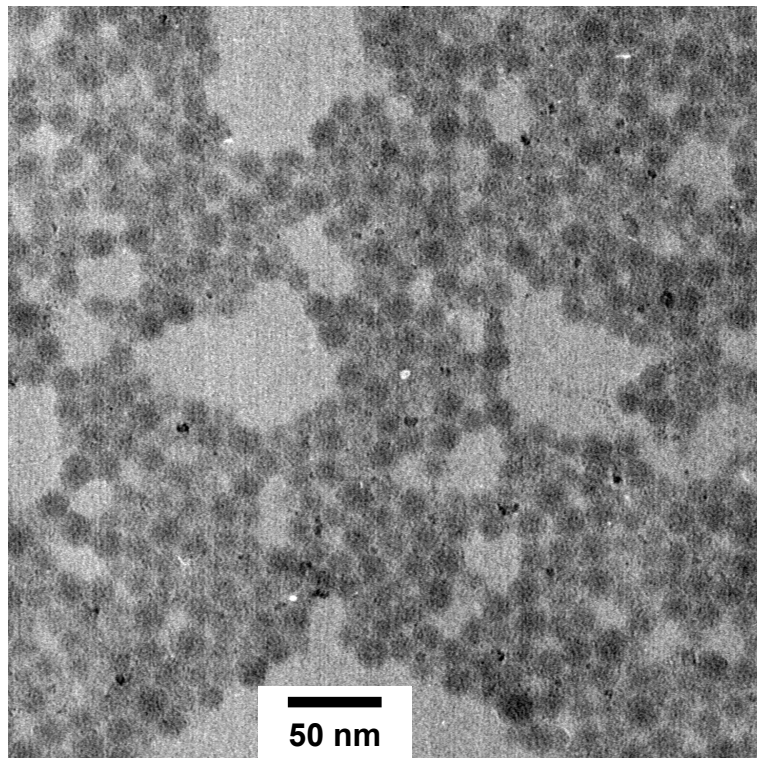
Mittels Transmissionselektronenmikroskopie sollte die Position, die Größe und Größenverteilung, die Anzahl und die Form der entstandenen Cobaltkolloide untersucht, und der schon in Kapitel 9.1.1 beschriebene Einfluß der unterschiedlichen Faktoren auf die Synthese näher analysiert werden.

Die Abbildungen 9.1 – 9.3 zeigen TEM-Bilder der Proben VVK-1:1-Toluol, VVK-1:5-Toluol und AHK-1:10-Toluol. Die Konturen der Kugeln sind durch die Methode des „negative staining“ (kontrastiert mit  $\text{UO}_2\text{Ac}_2$ ) besser vom Untergrund zu unterscheiden [174].

In allen drei TEM-Aufnahmen ist deutlich zu erkennen, daß sich die Cobaltkolloide nicht in den  $\mu$ -Gelen sondern außerhalb an den Rändern, jeweils von mehreren Kugeln umgeben, befinden. Trotz des schon beschriebenen Einflusses der  $\pi$ -Bindungen auf die Stabilität der Kolloide im Vergleich zu DT-Gemischen, reicht offenbar die komplexierende und fixierende Wirkung nicht aus, um die Cobaltteilchen im Kugellinneren auszufällen. Hierfür gibt es zwei mögliche Ursachen: Entweder ist die Nukleation außerhalb der Kugeln bevorzugt oder diese findet sowohl in den  $\mu$ -Gelteilchen als auch im Lösungsmittel statt, wobei dann der Prozeß der Ostwald Reifung einsetzt, bei dem Co-Atome oder kleine Partikel aus den Kugeln herausdiffundieren, um auf in Lösung vorhandene Keime aufzuwachsen und so größerer Teilchen zu bilden. Im jedem Fall scheint das Partikelwachstum außerhalb der Kugeln im Toluol vorteilhafter zu sein. Die Lösungen der durch vinylische und allylische  $\mu$ -Gele stabilisierten Cobaltkolloide sind über Monate stabil, es fällt kein Cobalt aus den Lösungen aus .

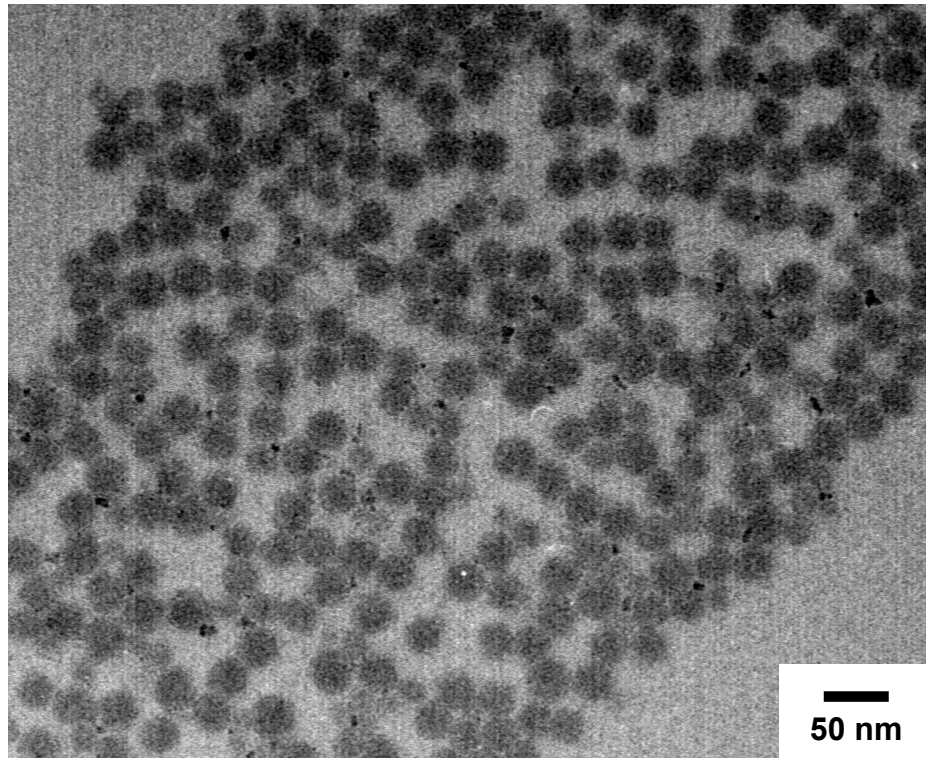


**Abb. 9.1:** TEM-Aufnahme der cobaltkolloidhaltigen  $\mu$ -Gelprobe VVK-1:1-Toluol, Probenpräparation: aus toluolischer Lösung auf ein mit Kohle bedampftes Kupfernetz aufgetropft, kontrastiert mit  $\text{UO}_2\text{Ac}_2$



**Abb. 9.2:** TEM-Aufnahme der cobaltkolloidhaltigen  $\mu$ -Gelprobe VVK-1:5-Toluol, Probenpräparation: aus toluolischer Lösung auf ein mit Kohle bedampftes Kupfernetz aufgetropft, kontrastiert mit  $\text{UO}_2\text{Ac}_2$

Je mehr  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  verwendet wird, desto mehr Kolloide werden gebildet und desto größer sind diese. Es gibt neben sphärischen und teilweise annähernd ellipsoiden Teilchen auch Aggregate aus kleineren Partikeln. Der Einfluß der  $\mu$ -Geltopologie auf Form und Anzahl der entstehenden Kolloide scheint vernachlässigbar zu sein.

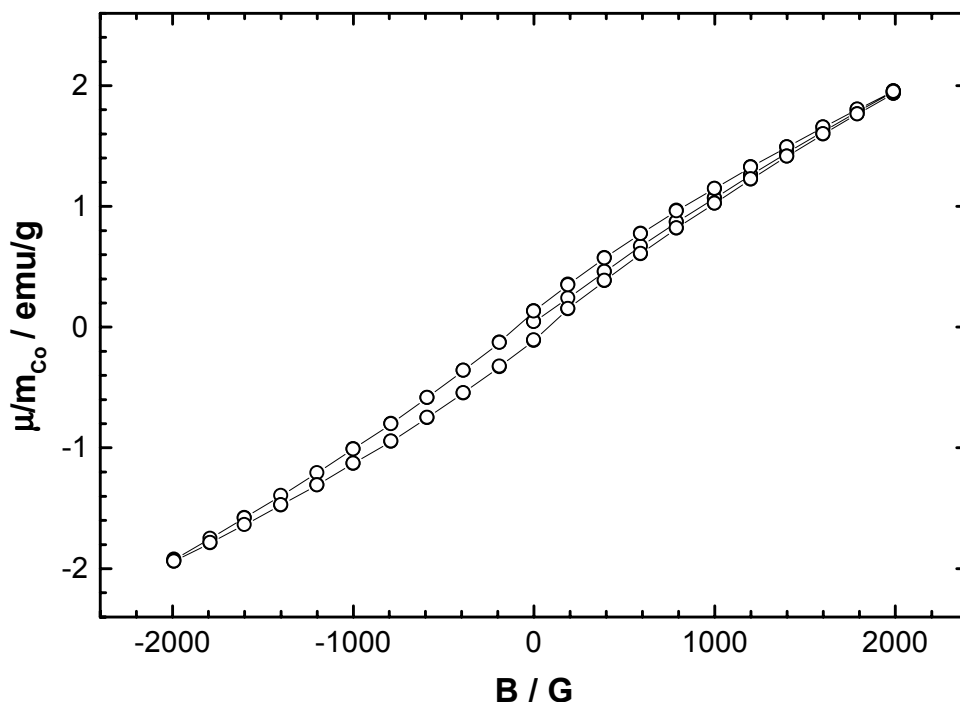


**Abb. 9.3:** TEM-Aufnahme der cobaltkolloidhaltigen  $\mu$ -Gelprobe AHK-1:10-Toluol, Probenpräparation: aus toluolischer Lösung auf ein mit Kohle bedampftes Kupfernetz aufgetropft, kontrastiert mit  $\text{UO}_2\text{Ac}_2$

TEM-Aufnahmen der Probe VHK-2:1-Toluol zeigen nur Cluster, die um ein vielfaches größer sind als die  $\mu$ -Gelkugeln, was die in Kapitel 9.1.1 beschriebenen Beobachtungen bestätigt. Im TEM sind bei VVK-1:5-Octan und DT30/70-1:5-Toluol keine Kolloide zu erkennen, was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, daß die Kolloide zum größten Teil aus der Lösung ausgefallen sind, so daß ihre Konzentration auf dem TEM-Netz sehr gering war. Diese Vermutung wird durch den nach einem Tag vorhandenen Niederschlag unterstützt. Man kann aus diesen Beobachtungen schließen, daß Cobaltkolloide, die in Octan hergestellt wurden oder mit DT- $\mu$ -Gelen, selbst bei  $\text{Co} : \pi$ -Verhältnissen von 1:5 nicht stabil sind.

### 9.1.3 Magnetische Messungen

SQUID-Magnetometermessungen („Superconducting Quantum Interference Device“) wurden an zwei getrockneten Proben durchgeführt, um das magnetische Verhalten der Cobaltkolloide zu untersuchen. Es kann vermutet werden, daß die Teilchen aufgrund ihrer geringen Größe superparamagnetisch sind. Problematisch könnte dabei die sehr große Anfälligkeit von Cobaltkolloiden gegenüber Luftsauerstoff sein, da die Proben aufgrund der Lagerung teilweise oxidiert sein könnten. Es wurde jeweils bei einer Temperatur die Abhängigkeit der Magnetisierung vom angelegten Feld und bei konstantem Feld die Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Temperatur verfolgt. Die Magnetisierung von VVK-1:1-Toluol wurde bei 10 K von – 2000 bis 2000 G (Abbildung 9.4) und die Suszeptibilität von 10 bis 258 K bei einer Feldstärke von 1000 G (Abbildung 9.5) gemessen. In Abbildung 9.6 ist die Magnetisierungsmessung von AHK-1:10-Toluol bei 5 K von – 5000 bis 5000 G und in Abbildung 9.7 die Suszeptibilitätsmessung bei 5000 G von 5 bis 191 K gezeigt.



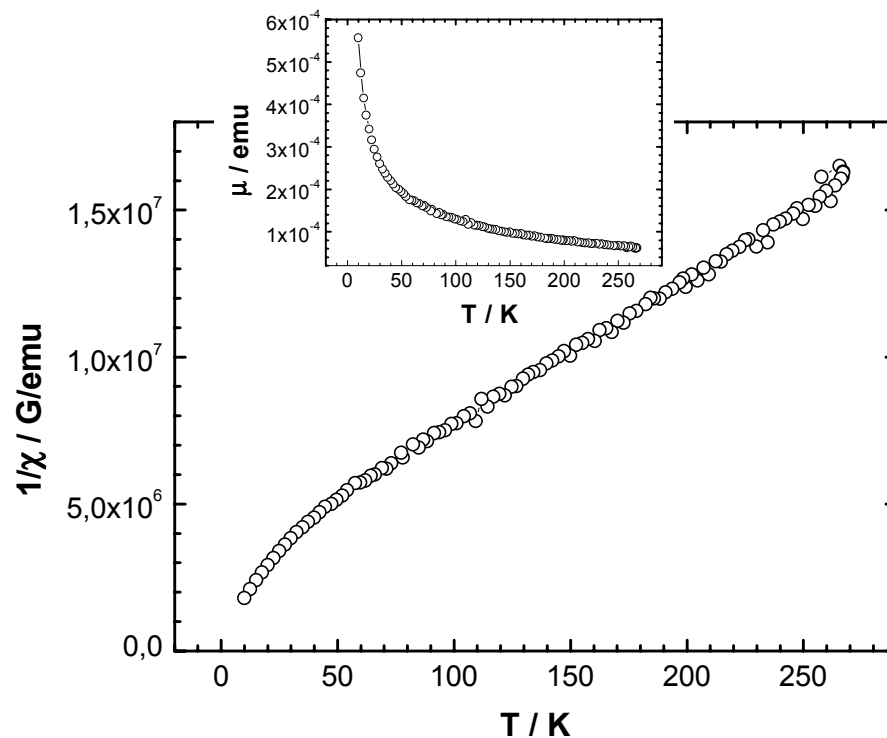
**Abb. 9.4:** Auftragung des magnetischen Moments bezogen auf die Masse Cobalt gegen das angelegte Feld für die Probe VVK-1:1-Toluol bei 10 K

Abbildung 9.4 zeigt eine leicht geöffnete Hystereseschleife für VVK-1:1-Toluol, dies deutet darauf hin, daß ein Ferromagnet vorliegt. Dagegen spricht allerdings die mit der TEM bestimmte Größe der Teilchen. Möglicherweise liegt die Meßtemperatur auch schon unterhalb der „blocking“-Temperatur, so daß der Superparamagnet



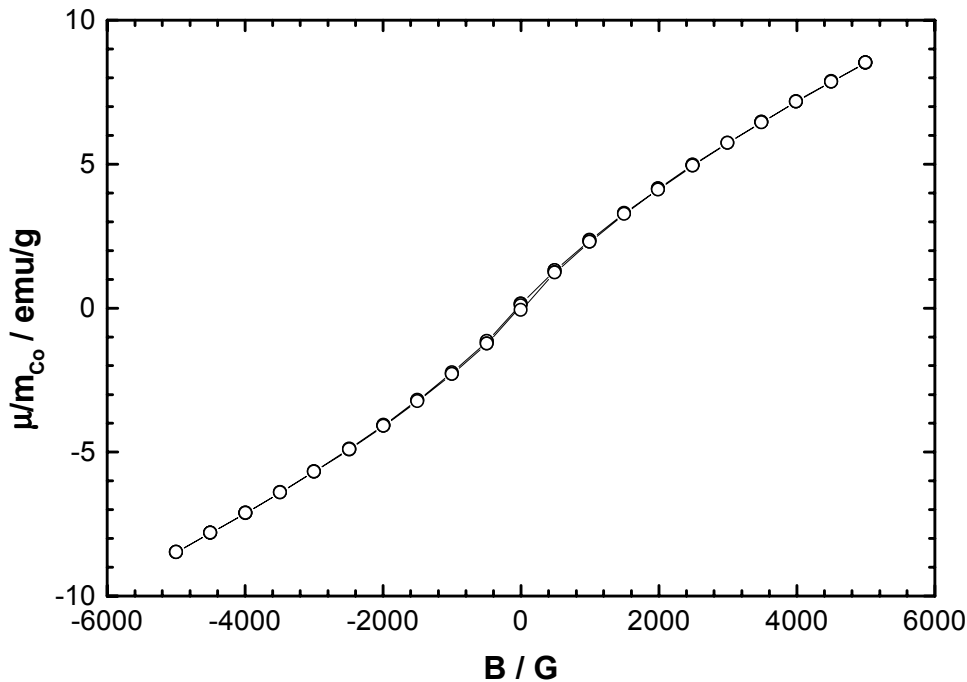
ferromagnetisch wurde. Der Wert für die Sättigungsmagnetisierung von 1,95 emu/g ist im Vergleich zu Literaturwerten für Cobaltkolloide von 182 emu/g [135] bzw. Cobalt im Festkörper von 166 emu/g [175] sehr klein. Daher ist auch das daraus berechnete magnetische Moment pro Cobaltatom mit  $0,02 \mu_B$  im Vergleich zu den in der Literatur angegebenen Werten für Cobaltkolloide hergestellt durch elektrochemisches Wachstum von  $1,92 \mu_B$  [135] bzw. durch Stern-Gerlach-Experimente ermittelt von  $1,98 \mu_B$  [176] und  $2,08 \mu_B$  [177] ausgesprochen niedrig. Der Wert für Cobalt im Festkörper liegt bei  $1,72 \mu_B$  [175]. Hierfür kann es mehrere Ursachen geben: Möglicherweise ist ein Großteil der Probe oxidiert (CoO ist antiferromagnetisch), oder die in der vermessenen Probe enthaltene Menge Cobalt entspricht nicht der theoretisch angenommenen. Dieser Verlust kann sowohl bei der Synthese als auch bei der Aufarbeitung beispielsweise durch Adsorption an der Kolbenwand geschehen sein.

Die Auftragung der inversen Suszeptibilität gegen die Temperatur (Abbildung 9.5) zeigt das für einen Superparamagneten erwartete lineare Verhalten, das dem Curie-Weiss-Gesetz folgt. Nur im Bereich kleiner Temperaturen knickt die Kurve etwas nach unten ab.



**Abb. 9.5:** Auftragung der inversen magnetischen Suszeptibilität gegen die Temperatur bei  $H = 1000 \text{ G}$  für VVK-1:1-Toluol; die kleine Abbildung zeigt den Verlauf der Suszeptibilität gegen die Temperatur

Die Magnetisierungsmessung von AHK-1:10-Toluol zeigt keine Hysterese (Abbildung 9.6), was ein deutlicher Hinweis auf das Vorliegen eines Superparamagneten ist. Allerdings sind auch hier die Werte für  $M_S$  von 8,53 emu/g und das magnetische Moment pro Atom von  $0,09 \mu_B$  im Vergleich auch für diese Probe viel zu klein. Es können die bereits zuvor angeführten Gründe als Ursache angesehen werden.



**Abb. 9.6:** Auftragung des magnetischen Moments bezogen auf die Masse Cobalt gegen das angelegte Feld für die Probe AHK-1:10-Toluol bei 5 K

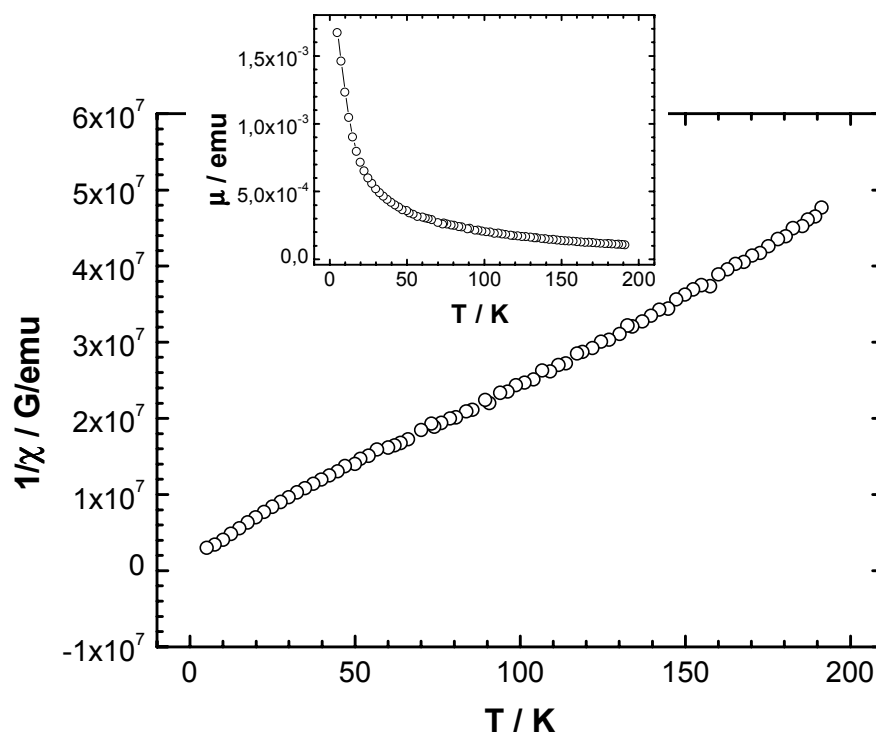
Die Auftragung der inversen Suszeptibilität gegen die Temperatur (Abbildung 9.7) zeigt einen exakt linearen Verlauf, der ebenfalls auf superparamagnetisches Verhalten hindeutet.

Es können jedoch keine endgültigen Aussagen bezüglich des magnetischen Verhaltens der beiden Proben getroffen werden, obwohl zumindest ein Teil der vermessenen Cobaltteilchen superparamagnetisch ist.

## 9.2 Reduktion von $\text{CoCl}_2$

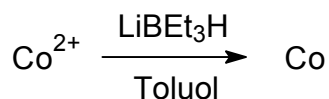
### 9.2.1 Synthese

Zur Herstellung von Cobaltnanopartikeln in PS-b-P4VP-Blockcopolymermizellen können neben  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  auch Co(II)-Salze verwendet werden, die zunächst durch



**Abb. 9.7:** Auftragung der inversen magnetischen Suszeptibilität gegen die Temperatur bei  $H = 5000 \text{ G}$  für AHK-1:10-Toluol; die kleine Abbildung zeigt den Verlauf der Suszeptibilität gegen die Temperatur

die Pyridin-Funktionalitäten im Mizellinneren komplexiert und danach reduziert werden. Entsprechend der in Kapitel 8 besprochenen Synthese der Edelmetallkolloide sollten in amphiphilen  $\mu$ -Netzwerken auch superparamagnetische Cluster durch Reduktion von in den Kugeln verkapselten Co(II)-Ionen hergestellt werden.



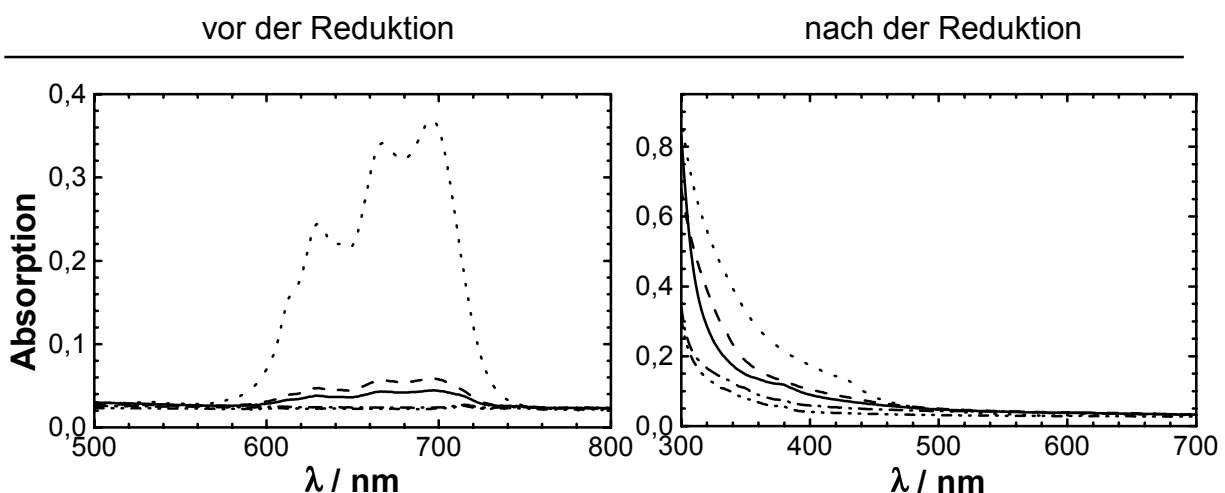
Es wurden flüssig/flüssig und fest/flüssig Phasentransferexperimente (siehe Abbildung 7.1) mit  $\text{CoCl}_2$  und den verschiedenen Q- $\mu$ -Gelen (QVKx, QPHKx, QHKx, Q- $\mu$ -Gele mit  $\pi$ -Bindungen) durchgeführt, wobei beim Transfer über die Wasserphase keine Cobaltionen in den  $\mu$ -Netzwerken aufgenommen wurden. Die Toluolphase bleibt farblos, da die hydratisierten, rosafarbenen Co(II)-Ionen im Wasser verbleiben. Anders verhält es sich beim fest/flüssig Transfer, hier färbt sich zuerst die Oberfläche des roten Salzes und dann die gesamte toluolische Lösung blau. Es entsteht offenbar mit Dimethylaminoethanol ein blauer Co(II)-Amin-Komplex

(siehe Abbildung 9.8), durch den die Cobaltionen in Lösung gebracht werden. Die anschließende Reduktion ergibt hellgelbe Lösungen.

Um sicherzustellen, daß der Komplex nicht außerhalb der Kugeln durch überschüssiges Dimethylaminoethanol entsteht, wurde es aus den Q- $\mu$ -Gellösungen direkt nach Quaternisierung durch Ultrafiltration entfernt. Mit den so behandelten Lösungen wurden dieselben Ergebnisse erhalten. Stets sind die Lösungen mit den größten Chlorbenzylgehalten am stärksten blau gefärbt, d. h. es gibt eine Abhängigkeit von der in die  $\mu$ -Gele einkondensierten Menge T-CIBzl, die schon für Farbstoffe sowie Edelmetallionen gefunden wurde. Vergleichs- und Blindprobe bleiben sowohl vor als auch nach der Reduktion farblos.

### 9.2.2 UV/VIS-Spektroskopie

Von den cobalthaltigen Lösungen wurden vor und nach der Reduktion UV/VIS-Spektren aufgenommen, um die zuvor beschriebenen Beobachtungen überprüfen zu können; exemplarisch sind die der QVK in Abbildung 9.8 gezeigt. Deutlich ist die Absorptionsbande bei 600 – 720 nm zu erkennen, die der Blaufärbung der Lösungen entspricht. In der Literatur sind blaue Komplexe von Cobalt(II)salzen mit tertiären Aminen beschrieben [178], deren UV/VIS-Spektren eine ähnliche Struktur aufweisen [179].



**Abb. 9.8:** UV/VIS-Spektren von QVK gefüllt mit  $\text{Co}^{2+}$  links und mit reduziertem Cobalt rechts erhalten durch fest/flüssig Phasentransfer, QVK4 (—), QVK8 (---), QVK12 (· · · · ·), VK12 (— · — · —), Toluol (— · — · —)

Die Abhängigkeit der Intensität der Absorptionsbande vom Chlorbenzylgehalt ist ebenfalls deutlich zu erkennen, sie verschwindet nach der Reduktion. Cobaltkolloide

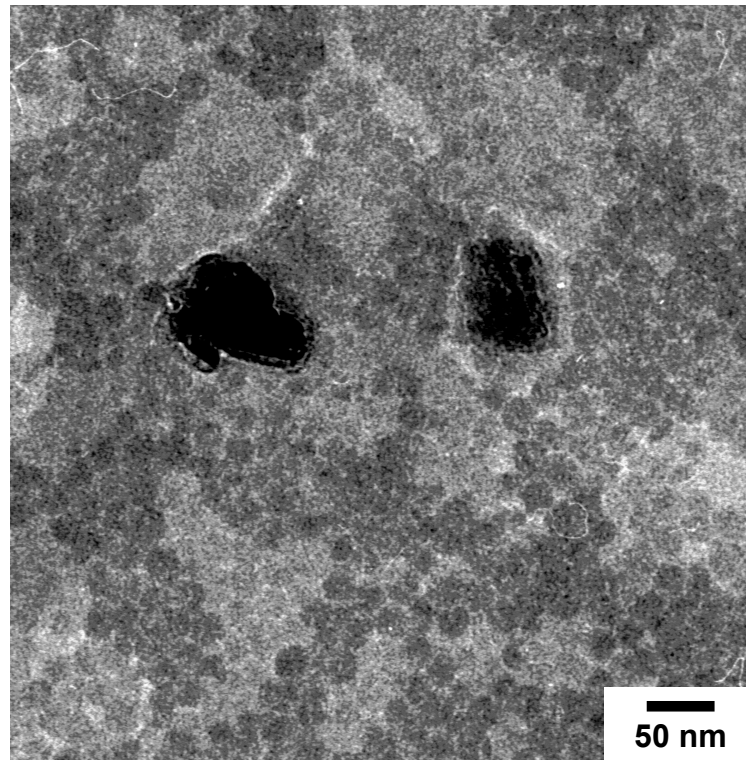


weisen theoretischen Berechnungen zufolge keine charakteristischen Banden im Absorptionsspektrum auf [104]. Die hellgelbgefärbten Lösungen deuten allerdings auf sehr kleine Partikel hin, wenn man die Ergebnisse der Cobaltkolloidsynthese durch Thermolyse von  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  betrachtet. Die Spektren der mit Cobalt(II)-Ionen beladenen Q- $\mu$ -Gele unterschiedlicher Teilchenarchitektur sind identisch.

Unklar ist bislang der Mechanismus der Cobalt(II)verkapselung, da nach der Ultrafiltration kein freies Dimethylaminoethanol für die Komplexierung mehr zur Verfügung stehen sollte, der Komplex aber trotzdem entsteht. Außerdem sollte bei der Ausbildung des Komplexes zwischen freiem Amin auch keine Abhängigkeit der Intensität der Absorptionsbande vom Chlorbenzylgehalt auftreten. Wird  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mit Dimethylaminoethanol in Toluol ohne Q- $\mu$ -Gele versetzt, dann quillt das Salz und seine Oberfläche färbt sich blau, die Lösung bleibt jedoch farblos, d. h. es handelt sich auch nicht um ein einfaches Lösen von Co(II) in Toluol durch Komplexierung mit einem Amin. Man muß daher annehmen, daß in den Q- $\mu$ -Gelen Dimethylaminoethanol vorhanden ist, was die Cobaltionen komplexieren kann.

### **9.2.3 Transmissionselektronenmikroskopie**

Zusätzliche Informationen, besonders über die Lage und Größe der Kolloide, sollten durch TEM-Aufnahmen von den reduzierten Proben gewonnen werden. Eine Aufnahme der cobalthaltigen Probe QHK6 (Abbildung 9.9) zeigt nur zwei im Vergleich zu den  $\mu$ -Gelteilchen riesige Cluster und keine kleinen Kolloide. Dafür gibt es zwei mögliche Ursachen: Entweder diffundieren die reduzierten Keime sehr schnell aus den Kugeln heraus und wachsen außerhalb durch Ostwald-Reifung oder es sind zusätzlich noch kleine Cluster in den Kugeln, die möglicherweise nur im HRTEM gefunden werden können.



**Abb. 9.9:** TEM-Aufnahme der cobalthaltigen  $\mu$ -Gelprobe QHK6, Probenpräparation: Auftropfen aus toluolischer Lösung auf ein mit Kohle bedampftes Kupfernetz

# 10 Zusammenfassung und Ausblick

## 10.1 Zusammenfassung

Bei sphärischen Polyorganosiloxan- $\mu$ -Netzwerken handelt es sich um Kolloide, die in unpolaren organischen Lösungsmitteln partikulär dispergierbar sind. Durch die sequentielle Zugabe der Silanmonomere können Kern-Schale-Partikel mit unterschiedlichen Teilchenarchitekturen realisiert werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde neben den unfunktionalisierten Alkoxysilanen auch *p*-Chlormethylphenyltrimethoxysilan als funktionalisiertes Monomer eingesetzt, um den  $\mu$ -Netzwerken durch eine anschließende Quaternisierung der Chlorbenzylgruppen mit Dimethylaminoethanol amphiphile Eigenschaften zu verleihen. Durch den Kern-Schale-Aufbau der Partikel sind die hydrophilen Bereiche im Kugelinneren von der hydrophoben äußeren Schale separiert, was unerlässlich für die Verwendung der Partikel zur Verkapselung wasserlöslicher Substanzen ist. Es wurden  $\mu$ -Netzwerke mit drei unterschiedlichen Teilchenarchitekturen (Vollkugeln, Kugeln mit PDMS-Kern und Hohlkugeln) und verschiedenen Chlorbenzylgehalten hergestellt, um Informationen über den Einfluß der Topologie und der Anzahl an ionischen Gruppen auf die Verkapselung zu erhalten.

Die Untersuchung der Keimbildung und des Partikelwachstums in der wässrigen Dispersion mit AFFF und DLS ergab eine Abhängigkeit der dritten Potenz des Radius der Teilchen vom zugegebenen Monomervolumen. Dies kann als homogenes sphärisches Wachstum der Teilchen interpretiert werden. Außerdem wurde festgestellt, daß die zum Zeitpunkt der Keimbildung in der Dispersion vorhandene Monomermenge die Anzahl der wachsenden Partikel und damit deren Größe beeinflusst. Die Nukleation ist danach beendet und die gesamte Menge an später zudosiertem Monomer wächst auf die bereits gebildeten Partikel auf, solange keine Sekundärnukleation auftritt. Die komplexen Vorgänge bei der Polykondensation der Alkoxysilane in dem verwendeten System lassen momentan allerdings keine endgültigen Aussagen bezüglich des Mechanismus der Teilchenbildung zu.

In den amphiphilen  $\mu$ -Netzwerken konnten wasserlösliche Farbstoffe verkapselt

werden. Diese diffundieren sowohl aus Lösung durch die Wasser/Toluol-Grenzfläche als auch aus dem Festkörper in das geladene Partikelinnere. Die Polarität des Kugelinneren entspricht in etwa der von THF und Aceton. Bei Verwendung einfach negativ geladener Farbstoffe wie z. B. Thymolblau, Calmagit, Sulforhodamin B oder Brilliant-sulfaflavin konnten Farbstoffgehalte im Bereich von 25 – 50 Gew.-% pro Masse  $\mu$ -Gel erreicht werden. Es wurde eine Abhängigkeit der Farbstoffbeladung vom relativen Quaternisierungsgrad gefunden, wobei die Anzahl an verkapselten Farbstoffmolekülen mit dem Quaternisierungsgrad zu nimmt. Daher ist die treibende Kraft der Verkapselung vermutlich die Ionenpaarwechselwirkung zwischen den quaternären Ammoniumionen und den Sulfonsäuregruppen der Farbstoffe.

Weiterhin konnte gezeigt werden, daß amphiphile  $\mu$ -Gelpartikel als molekulare Nanoreaktoren zur Synthese von Edelmetallkolloiden verwendet werden können, die in den Netzwerken topologisch gefangen sind. Hierzu wurden zuerst Metallionen im Kugelinneren verkapselt und diese anschließend mit Superhydrid reduziert, wobei das Kolloidwachstum durch den wohldefinierten Reaktionsraum gesteuert wird. Neben Gold- und Palladiumkolloiden konnten auf diese Weise erstmals auch Silberkolloide in den Kernen von  $\mu$ -Netzwerken hergestellt und mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie nachgewiesen werden.

Durch Thermolyse von Dicobaltoctacarbonyl wurden in Gegenwart von vinyl- oder allylfunktionalisierten  $\mu$ -Gelen stabile Cobaltkolloide synthetisiert und charakterisiert, deren magnetisches Verhalten mit SQUID-Messungen untersucht wurde. Diese ersten Experimente zur Herstellung von Cobaltkolloiden in  $\mu$ -Gelen ergaben zwar superparamagnetische Cobaltkolloide, diese befinden sich jedoch nicht in den  $\mu$ -Netzwerken sondern werden von mehreren Kugeln in Lösung stabilisiert. Zusätzlich ist das bestimmte magnetische Moment pro Cobaltatom für einen Einsatz in magnetisch schaltbaren Netzwerken noch zu gering.

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß die in dieser Arbeit vorgestellten amphiphilen Polyorganosiloxan- $\mu$ -Netzwerke ein großes Potential zur Verkapselung wasserlöslicher Stoffe und zur Verwendung als molekulare Nanoreaktoren zur Durchführung von „wäßrigen“ Reaktionen in organischen Medien besitzen.

## 10.2 Ausblick

Wie bereits mehrfach erwähnt ist der Mechanismus der Teilchenbildung bei der Polykondensation der Alkoxysilane noch nicht vollständig verstanden. Ein

vielversprechender Ansatz zur Aufklärung des Mechanismus liegt in der Verwendung einer Kopplung aus LS und AFFFF, womit ein detaillierter Vergleich der Ergebnisse und eine systematische Untersuchung des Partikelwachstums möglich ist, besonders auch da die Tensidüberstrukturen aufgrund des angelegten Flusses in der AFFFF zerstört werden und damit die LS-Messung nicht beeinträchtigen. Außerdem erlaubt diese Charakterisierungsmethode zusätzlich die Bestimmung der Verteilungsbreite der vermessenen Proben.

Zum Nachweis der Nanoverkapselung von Wasser in den amphiphilen  $\mu$ -Netzwerken können neben der mikrokalorimetrischen Untersuchung von höher konzentrierten Proben auch FTIR-spektroskopische Messungen in  $D_2O$ - Atmosphäre und Dichtemessungen herangezogen werden.

Bezüglich der Farbstoffverkapselung sollten weitere systematische Untersuchungen durchgeführt werden, die die genaue Aufklärung des Mechanismus insbesondere bei der Verwendung kationischer Farbstoffe sowie des Einflusses der Anzahl an Ladungen der Farbstoffmoleküle zum Ziel haben. Es könnten auch Bestimmungen der Farbstoffgehalte in Abhängigkeit von der Porosität der  $\mu$ -Netzwerke vorgenommen werden, um die Porengröße abschätzen zu können.

Interessante Aspekte bei der Herstellung der Edelmetallkolloide, die bislang noch nicht betrachtet wurden, sind unter anderem die Einflüsse von unterschiedlichen Reduktionsmitteln, Metallsalzen sowie von den Gehalten an Vernetzer im Kern oder der inneren Schale auf die Lage, Größe und Anzahl der Kolloide besonders im Falle des fest/flüssig-Phasentransfers. Insgesamt könnte so ein besseres Verständnis der Kolloidbildung erlangt werden. Möglicherweise lassen sich durch die angesprochenen Modifikationen auch Platinkolloide in den Nanoreaktoren herstellen.

Die Synthese der cobaltkolloidgefüllten  $\mu$ -Netzwerke muß dahingehend verändert werden, daß die Konzentration an verkapselten  $Co(II)$ -Ionen erhöht wird. Möglicherweise kann dies einfach durch Verwendung von größeren Mengen Dimethylaminoethanol als Komplexbildner erreicht werden. Bezüglich der Charakterisierung der Kolloide sollten die Proben im HRTEM untersucht werden, da noch nicht eindeutig geklärt ist, ob neben den wenigen großen Clustern auch noch kleine im Inneren der  $\mu$ -Netzwerke vorhanden sind, die aufgrund ihrer geringen Größe im verwendeten TEM nicht zu sehen sind.

# 11 Experimenteller Teil

## 11.1 Chemikalien und Lösungsmittel

Die folgenden Chemikalien wurden, wenn nicht anders beschrieben, ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Trimethoxymethylsilan (T), Diethoxydimethylsilan (D), Ethoxytrimethylsilan (M), Hexamethyldisilazan (HMN), 3-Trimethoxysilylpropylmethacrylat (T-MMA) und Dodecylbenzolsulfonsäure (DBS) wurden von der Wacker Chemie GmbH zur Verfügung gestellt. p-Chlormethylphenyltrimethoxysilan (T-ClBzl), Trimethoxyvinylsilan (T-Vinyl) und Allyltrimethoxysilan (T-Allyl) stammten von ABCR, Dimethylaminoethanol, Natriumazid, Tween<sup>®</sup>20, Pyren-1-sulfonsäure Natriumsalz, Pyren-1,3,6,8-tetrasulfonsäure Tetranatriumsalz Hydrat, Natriumhydroxid, Cäsiumiodid, Dicobaltoctacarbonyl und Cobalt(II)chlorid Hexahydrat von Fluka, Benzethoniumchlorid (BztCl), Brilliantulfafaflavin, Calmagit, Thymolblau Natriumsalz, Fuchsin Basisch Hydrochlorid, Palladium(II)chlorid, Tetrachlorogold(III)säure Trihydrat, Silbernitrat, Hexachloroplatin(IV)säure Hydrat, Super-Hydride<sup>®</sup> (1,0 M Lösung in THF), Lithiumaluminiumhydrid, Natrium, Benzol-d<sub>6</sub>, Deuteriochloroform von Aldrich, Toluol-d<sub>8</sub> und Deuteriumoxid von Merck sowie Sulforhodamin B von Radiant Laser Dyes.

Die Lösungsmittel wurden entweder als technische Lösungsmittel eingesetzt (entsprechende Hinweise finden sich in den Synthesevorschriften) oder in p. a. Qualität verwendet. Octan stammte von Fluka, das THF für die Quaternisierungsreaktionen von Riedel de Hën, alle anderen Lösungsmittel wurden von Merck bezogen. Cyclohexan für die UV/VIS-Messungen wurde in spektroskopischer Qualität (Merck, Uvasol<sup>®</sup>) eingesetzt. Wasser wurde mit einem Milli-RO-Reinigungssystem entionisiert.

## 11.2 Synthesen

### 11.2.1 Größenansätze

#### 11.2.1.1 Reine T- $\mu$ -Gele

##### 11.2.1.1.1 Basischer Syntheseweg

Zur Vorlage von 125 g Milli-Q-Wasser, 300 mg 10%iger NaOH (0,75 mmol) und der für das gewünschte Flottenverhältnis benötigten Menge an BztCl (T2,5b/s: 2,5 g (5,58 mmol), S = 0,10; T1,5b/s: 1,5 g (3,35 mmol), S = 0,06) werden unter starkem Rühren (KPG-Rührer, 400 U/min) insgesamt 25 g T (0,18 mol) mit einer Spritzenpumpe (Zutropfrate 25 mL/h) zugetropft. Die Gesamtmonomermenge wird sequentiell zugegeben, wobei zuerst stündlich jeweils 1 g Monomer und ab einer Gesamtmenge von 5 g jeweils 5 g zweistündlich zudosiert werden. Vor jeder erneuten Monomerzugabe wird eine Probe der Dispersion entnommen. Es wird über Nacht gerührt. 25 g der Dispersion werden entsprechend der in Kapitel 11.2.2 beschriebenen Vorschrift endgestoppert. Man erhält ein weißes Pulver.

**Ausbeute:** ca. 2 g

##### 11.2.1.1.2 Saurer Syntheseweg

###### Sequentielle Zugabe (T0,5s/s)

Die Synthese erfolgt analog der basischen (11.2.1.1.1) mit dem Unterschied, daß 120 g Milli-Q-Wasser und 5,0 g einer 10%igen DBS-Lösung (1,5 mmol, S = 0,02) ohne zusätzlichen Katalysator eingesetzt werden. Man erhält einen weißen, pulvrigen Feststoff.

**Ausbeute:** ca. 2 g

###### Getrennte Ansätze (T0,5s)

Für jede zudosierte Monomermenge wird ein getrennter Ansatz durchgeführt. Dazu werden jeweils 120 g Milli-Q-Wasser und 5,0 g einer 10%igen DBS-Lösung (1,5 mmol) vorgelegt und dazu unter Rühren (400 U/min) 5, 10, 15, 20 und 25 g T mit einer Dosierpumpe (25 mL/h) zugegeben. Die Ansätze werden über Nacht gerührt. Von allen Dispersionen werden je 25 g endgestoppert (siehe Kapitel 11.2.2), man erhält weiße Pulver.

**Ausbeute:** 5 g T: 150 mg, 10 g T: 150 mg, 15 g T: 360 mg, 20 g T: 1,45 g, 25 g T: 1,55 g

### 11.2.1.2 Unfunktionalisierte homogene D/T-Gemische

Zu einem Gemisch aus 125 g Milli-Q-Wasser, 300 mg 10%iger NaOH (0,75 mmol) und 2,5 g BztCl (5,6 mmol,  $S = 0,10$ ) gibt man zuerst 2 g, nach einer Stunde 1 g, nach einer weiteren Stunde 2 g und dann jeweils in Abständen von zwei Stunden 5 g eines homogenen Gemisches aus D und T bis insgesamt 25 g Monomer zugegeben wurden. Die verwendeten D/T-Verhältnisse und die dabei eingesetzten Monomermengen sind in Tabelle 11.1 angegeben. Die Rührgeschwindigkeit beträgt 400 U/min. Es wird mit einer Flußrate von 25 mL/h zugetropft. Vor jeder erneuten Monomerzugabe wird eine Probe der Dispersion entnommen. Die Dispersionen werden über Nacht gerührt und danach endgestoppert (siehe dazu Kapitel 11.2.2). Es werden Feststoffe erhalten, die mit abnehmendem Vernetzergehalt immer klebriger werden.

**Ausbeute:** 1 – 2 g

**Tabelle 11.1:** Verwendete D/T-Verhältnisse und eingesetzte Monomermengen

| Probe     | D/T-Verhältnis | m(D) / g | n(D) / mol | m(T) / g | n(T) / mol |
|-----------|----------------|----------|------------|----------|------------|
| DT30/70/s | 30:70          | 7,5      | 0,05       | 17,5     | 0,13       |
| DT50/50/s | 50:50          | 12,5     | 0,08       | 12,5     | 0,10       |
| DT70/30/s | 70:30          | 17,5     | 0,12       | 7,5      | 0,06       |

### 11.2.1.3 Unfunktionalisierte Hohlkugeln

#### 11.2.1.3.1 Basischer Syntheseweg (HKb/s)

Zu einer Lösung von 125 g Milli-Q-Wasser, 600 mg 10%iger NaOH (1,5 mmol) und 3,0 g BztCl (6,7 mmol,  $S = 0,12$ ) werden unter starkem Rühren (KPG-Rührer, 400 U/min) innerhalb einer Stunde 8 g D (0,054 mol) mit einer Dosierpumpe zugegeben. Die entstehende PDMS-Emulsion wird über Nacht gerührt. Danach werden in zwei Portionen insgesamt 200 mg M (1,92 mmol, 8 Stunden Abstand) hinzugefügt. Es wird wiederum über Nacht gerührt. Insgesamt 17 g eines homogenen 30:70 D/T-Gemisches (12,9 g T (0,095 mol), 5,1 g D (0,034 mol)) werden in 5 g-Schritten alle zwei Stunden unter Rühren (Dosierrate 18 mL/h) zugetropft. Vor jeder erneuten Monomerzugabe wird eine Probe der Dispersion entnommen. Die Dispersion wird



über Nacht gerührt, danach wird sie entsprechend Kapitel 11.2.2 endgestoppert. Man erhält einen leicht klebrigen, farblosen Feststoff.

**Ausbeute:** 1,8 g

#### 11.2.1.3.2 Saurer Syntheseweg (HKs/s)

Die Synthese erfolgt entsprechend der für basische Hohlkugeln HKb beschriebenen (Kapitel 11.2.1.3.1). Die Vorlage besteht aus 120 g Milli-Q-Wasser und 5,0 g einer 10%igen DBS-Lösung (1,5 mmol,  $S = 0,02$ ) ohne zusätzlichen Katalysator. Es werden für die Synthese der PDMS-Ketten nur 3 g D (0,020 mol) eingesetzt. Nach dem Endstoppern der Ketten werden insgesamt 22 g eines homogenen 30:70 D/T-Gemisches (15,4 g T (0,113 mol), 6,6 g D (0,045 mol)) sequentiell zugetropft. Man erhält einen farblosen Feststoff.

**Ausbeute:** 1,7 g

#### 11.2.1.4 Chlorbenzylfunktionalisierte Vollkugeln (VK12/s)

Die Synthese der Kerns erfolgt durch sequentielle Zugabe (zweimal jeweils 5 g eines homogenen Gemisches) von 5 g D (0,034 mol), 2 g T (0,015 mol) und 3 g T-CIBzl (0,012 mol) mit drei Tagen Abstand zu einer Vorlage bestehend aus 125 g Milli-Q-Wasser, 300 mg 10%iger NaOH (0,75 mmol) und 2,5 g BztCl (5,58 mmol,  $S = 0,10$ ) unter starkem Rühren (KPG-Rührer, 400 U/min) mit einer Dosierpumpe (10 mL/h). Der Kern wird nochmals drei Tage lang gerührt. Danach wird wiederum sequentiell (in drei Schritten, jeweils 5 g, je ein Tag Reaktionszeit) ein homogenes Gemisch aus 5 g D (0,034 mol) und 10 g T (0,074 mol) zugegeben (15 mL/h). Es wird nochmals über Nacht gerührt. Vor jeder erneuten Monomierzugabe wird eine Probe der Dispersion entnommen. 25 g der Kern-Schale-Dispersion werden wie in Kapitel 11.2.2 beschrieben endgestoppert. Man erhält ein weißes Pulver.

**Ausbeute:** 1,9 g

#### 11.2.1.5 Chlorbenzylschalenfunktionalisierte Kugeln mit PDMS-Kern (PHK12/s)

Zu einem Gemisch aus 125 g Milli-Q-Wasser, 600 mg 10%iger NaOH (0,75 mmol) und 3,0 g BztCl (6,7 mmol,  $S = 0,12$ ) werden unter starkem Rühren (KPG-Rührer, 400 U/min) 8 g D (0,054 mol) innerhalb einer Stunde zugetropft. Nach Rühren über

Nacht werden in zwei Schritten (jeweils 3,5 g) mit drei Tagen Abstand insgesamt 2 g D (0,014 mol), 2 g T (0,015) und 3 g T-CIBzl (0,012) hinzugefügt (Dosierpumpe, 7 mL/h). Es wird drei Tage lang gerührt. Danach werden die Monomere für die zweite Schale ebenfalls in 5 g Schritten zudosiert (insgesamt 3 g D (0,020 mol) und 7 g T (0,051 mol), jeweils über Nacht rühren lassen). Vor jeder erneuten Monomerzugabe wird eine Probe der Dispersion entnommen. Die Dispersion wird nochmals über Nacht gerührt und dann wie in Kapitel 11.2.2 beschrieben endgestoppert. Es entsteht ein weißer Feststoff.

**Ausbeute:** 1,7 g

#### 11.2.1.6 Chlorbenzylfunktionalisierte Hohlkugeln (HK18/s)

Zu einer Lösung von 125 g Milli-Q-Wasser, 600 mg 10%iger NaOH (1,5 mmol) und 3,0 g BztCl (6,7 mmol, S = 0,12) werden unter starkem Rühren (KPG-Rührer, 400 U/min) innerhalb einer Stunde 8 g D (0,054 mol) mit einer Dosierpumpe zugegeben. Die entstehende PDMS-Emulsion wird über Nacht gerührt. Danach werden in zwei Portionen insgesamt 200 mg M (1,92 mmol, 8 Stunden Abstand) hinzugefügt. Es wird wiederum über Nacht gerührt. Für die erste Schale werden insgesamt 2 g D (0,014 mol), 2 g T (0,015) und 3 g T-CIBzl (0,012) in zwei Portionen mit drei Tagen Abstand hinzugefügt (Dosierpumpe, 7 mL/h). Nach drei Tagen Rühren werden die Monomere für die zweite Schale ebenfalls in 5 g Schritten zudosiert (insgesamt 3 g D (0,020 mol) und 7 g T (0,051 mol), jeweils über Nacht rühren lassen). Vor jeder erneuten Monomerzugabe wird eine Probe der Dispersion entnommen. 25 g der Dispersion werden entsprechend der Vorschrift in Kapitel 11.2.2 endgestoppert. Man erhält einen weißen Feststoff.

**Ausbeute:** 1,9 g

#### 11.2.2 Redispergierbare $\mu$ -Gele (Endstoppern)

Das Absättigen der reaktiven Gruppen auf den  $\mu$ -Geloberflächen und die Überführung in unpolare organische Lösungsmittel wird für alle beschriebenen Synthesen nach derselben Vorschrift durchgeführt. Variierbar ist dabei insbesondere die verwendete Menge an wässrigem Endstopper M. Im folgenden ist die Vorschrift für insgesamt 7,5 g M bezogen auf 25 g Dispersion beschrieben. Damit wurden bei

den chlorbenzylfunktionalisierten  $\mu$ -Gelen die besten Erfolge erzielt. Bei unfunktionalisierten Proben reichen jedoch insgesamt auch 2,5 g M aus.

Die gesamte Dispersion wird durch einen Faltenfilter filtriert. 25 g Dispersion werden abgenommen und mit 5 g M (0,048 mol) versetzt. Die Dispersion wird über Nacht gerührt. Es werden nochmals 2,5 g M (0,024 mol) zugegeben und nochmals fünf Stunden gerührt. Die Dispersion wird dann mit 100 mL technischem MeOH gebrochen, zentrifugiert und dreimal mit insgesamt 150 mL technischem MeOH gewaschen. Dabei muß der in den Zentrifugengläser sich absetzende Niederschlag immer wieder aufgeschlämmt werden. Der noch feuchte Niederschlag wird in 50 mL technischem Toluol gelöst und noch vorhandene Reste von MeOH und Wasser am Rotationsverdampfer bei 40°C entfernt. Es werden 1,6 g HMN (9,94 mmol) zugegeben und die Lösung über Nacht gerührt. Das endgestoppte  $\mu$ -Gel wird in 150 mL technischem MeOH ausgefällt und über einen Faltenfilter filtriert. Das an Luft getrocknete weiße Pulver kann in Benzol gelöst und gefriergetrocknet werden.

### 11.2.3 Chlorbenzylfunktionalisierte $\mu$ -Gele

#### 11.2.3.1 Vollkugeln

Es wurden chlorbenzylfunktionalisierte Vollkugeln mit unterschiedlichen T-CIBzl- und damit auch T-Gehalten hergestellt (siehe dazu Tabelle 11.2).

Zur Vorlage von 125 g Milli-Q-Wasser, 300 mg 10%iger NaOH (0,75 mmol) und 2,5 g BztCl (5,58 mmol, S = 0,10) werden unter starkem Rühren (KPG-Rührer, 400 U/min) die gut durchmischten Monomere für die Synthese des Kerns entsprechend Tabelle 11.2 innerhalb einer Stunde mit einer Dosierpumpe zugetropft (15 mL/h). Der Kern wird eine Woche lang gerührt. Danach wird wiederum innerhalb einer Stunde (10 mL/h) ein homogenes Gemisch der Schalenmonomere zugegeben. Es wird über Nacht gerührt und die Dispersion danach endgestoppt (Vorschrift siehe Kapitel 11.2.2). Man erhält weiße Feststoffe.

**Ausbeute:** 1,5 – 2 g

**IR(Film auf NaCl aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $\tilde{\nu}$  /  $\text{cm}^{-1}$ :** 2964, 2908 (s)  $\nu(\text{CH}_3)$ ,  $\nu(\text{CH}_2)$ , 1610 (m)  $\nu(\text{Ring})$ , 1396 (s)  $\delta(\text{CH}_3)$ ,  $\delta(\text{CH}_2)$ , 1270 (vs)  $\delta_s(\text{SiCH}_3)$ , 1131, 1030 (vs)  $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ , 844, 796 (s)  $\delta(\text{Si-CH}_3)$

**$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ ,  $\delta$  / ppm:** 0 – 1,5 (s, breit)  $\text{SiCH}_3$ , 4,4 (m, breit)  $\text{CH}_2\text{Cl}$ , 7,0 – 7,6 (s, breit) Ar-H

**Tab. 11.2:** Verwendete Monomermengen für die Synthese und theoretische Vernetzergehalte der chlorbenzylfunktionalisierten Vollkugeln.

| Probe |        | D     |         | T     |         | T-CIBzl |         | Gew.-%           | mol%             |
|-------|--------|-------|---------|-------|---------|---------|---------|------------------|------------------|
|       |        | m / g | n / mol | m / g | n / mol | m / g   | n / mol | T <sub>ges</sub> | T <sub>ges</sub> |
| VK4   | Kern   | 5,0   | 0,034   | 9,0   | 0,066   | 1,0     | 0,004   | 66,7             | 67,5             |
|       | Schale | 3,0   | 0,020   | 7,0   | 0,051   |         |         | 70,0             | 71,7             |
|       | Σ      | 8,0   | 0,054   | 16,0  | 0,117   | 1,0     | 0,004   | 68,0             | 69,2             |
| VK8   | Kern   | 5,0   | 0,034   | 8,0   | 0,059   | 2,0     | 0,008   | 66,7             | 66,5             |
|       | Schale | 3,0   | 0,020   | 7,0   | 0,051   |         |         | 70,0             | 71,7             |
|       | Σ      | 8,0   | 0,054   | 15,0  | 0,110   | 2,0     | 0,008   | 68,0             | 68,7             |
| VK12  | Kern   | 5,0   | 0,034   | 7,0   | 0,051   | 3,0     | 0,012   | 66,7             | 65,2             |
|       | Schale | 3,0   | 0,020   | 7,0   | 0,051   |         |         | 70,0             | 71,7             |
|       | Σ      | 8,0   | 0,054   | 14,0  | 0,102   | 3,0     | 0,012   | 68,0             | 67,2             |

### 11.2.3.2 Pseudohohlkugeln mit PDMS-Kern

Es wurden Kern-Schale-Schale-Kugeln mit unterschiedlichen T-CIBzl- und damit auch T-Gehalten in der ersten Schale hergestellt.

Zu einem Gemisch aus 125 g Milli-Q-Wasser, 600 mg 10%iger NaOH (0,75 mmol) und 2,0 g BztCl (4,46 mmol, S = 0,08) werden unter starkem Rühren (KPG-Rührer, 400 U/min) 8 g D (0,054 mol) innerhalb einer Stunde zugetropft. Es wird über Nacht gerührt. Eine homogene Mischung der Monomere für die erste Schale (siehe Tabelle 11.3) wird über eine Stunde in die PDMS-Emulsion eingetropft. Es wird eine Woche lang gerührt. Die gut durchmischten Monomere für die Synthese der zweiten Schale (Monomermengen entsprechend Tabelle 11.3) werden ebenfalls innerhalb einer Stunde mit einer Dosierpumpe zugegeben. Die Dispersion wird nochmals über Nacht gerührt und dann wie in Kapitel 11.2.2 beschrieben endgestoppert. Die entstehenden Polymere sind weiße Pulver.

**Ausbeute:** 1,4 – 1,8 g

**IR(Film auf NaCl aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>),  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup>:** 2963, 2906 (s)  $\nu(\text{CH}_3)$ ,  $\nu(\text{CH}_2)$ , 1606 (m)  $\nu(\text{Ring})$ , 1410 (s)  $\delta(\text{CH}_3)$ ,  $\delta(\text{CH}_2)$ , 1260 (vs)  $\delta_s(\text{SiCH}_3)$ , 1129, 1030 (vs)  $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ , 856, 803 (s)  $\delta(\text{Si-CH}_3)$

**<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  / ppm:** 0 – 2,0 (s, breit) SiCH<sub>3</sub>, 4,5 (m, breit) CH<sub>2</sub>Cl, 7,0 – 7,8 (s, breit) Ar-H

**Tab. 11.3:** Verwendete Monomermengen für die Synthese und theoretische Vernetzergehalte der chlorbenzylfunktionalisierten Pseudohohlkugeln mit PDMS-Kern

| Probe |           | D     |         | T     |         | T-CIBzl |         | Gew.-%           | mol%             |
|-------|-----------|-------|---------|-------|---------|---------|---------|------------------|------------------|
|       |           | m / g | n / mol | m / g | n / mol | m / g   | n / mol | T <sub>ges</sub> | T <sub>ges</sub> |
| PHK4  | Kern      | 8,0   | 0,054   |       |         |         |         |                  |                  |
|       | 1. Schale | 2,0   | 0,014   | 4,0   | 0,029   | 1,0     | 0,004   | 71,5             | 71,2             |
|       | 2. Schale | 3,0   | 0,020   | 7,0   | 0,051   |         |         | 70,0             | 71,7             |
|       | Σ         | 13,0  | 0,088   | 11,0  | 0,080   | 1,0     | 0,004   | 48,0             | 49,1             |
| PHK8  | Kern      | 8,0   | 0,054   |       |         |         |         |                  |                  |
|       | 1. Schale | 2,0   | 0,014   | 3,0   | 0,022   | 2,0     | 0,008   | 71,5             | 69,1             |
|       | 2. Schale | 3,0   | 0,020   | 7,0   | 0,051   |         |         | 70,0             | 71,7             |
|       | Σ         | 13,0  | 0,088   | 10,0  | 0,073   | 2,0     | 0,008   | 48,0             | 48,2             |
| PHK12 | Kern      | 8,0   | 0,054   |       |         |         |         |                  |                  |
|       | 1. Schale | 2,0   | 0,014   | 2,0   | 0,015   | 3,0     | 0,012   | 71,5             | 66,5             |
|       | 2. Schale | 3,0   | 0,020   | 7,0   | 0,051   |         |         | 70,0             | 71,7             |
|       | Σ         | 13,0  | 0,088   | 9,0   | 0,066   | 3,0     | 0,012   | 48,0             | 47,1             |

### 11.2.3.3 Hohlkugeln

Es wurden Hohlkugeln mit unterschiedlichen Anteilen an T-CIBzl und T in der ersten Schale dargestellt.

Zu einer Lösung von 125 g Milli-Q-Wasser, 600 mg 10%iger NaOH (1,5 mmol) und 2,0 g BztCl (4,46 mmol, S = 0,08) werden unter starkem Rühren (KPG-Rührer, 400 U/min) innerhalb einer Stunde 8 g D (0,054 mol) mit einer Dosierpumpe zugegeben. Die entstehende PDMS-Emulsion wird über Nacht gerührt. In zwei Portionen werden insgesamt 200 mg M (1,92 mmol) mit acht Stunden Abstand hinzugefügt. Es wird wiederum über Nacht gerührt. Die Monomere für die erste Schale werden entsprechend Tabelle 11.4 tropfenweise (Dosierpumpe, 7 mL/h) hinzugefügt. Nach einer Woche Rühren wird ein homogenes Gemisch der Monomere für die zweite Schale zudosiert (10 mL/h). Es wird über Nacht gerührt und dann wird die Dispersion entsprechend der Vorschrift in Kapitel 11.2.2 endgestoppert. Die redispergierbaren  $\mu$ -Gele werden nach dem Trocknen an Luft in THF gelöst und in eine Ultrafiltrationszelle überführt, um die PDMS-Ketten aus dem Kugelinneren herauszulösen. Nach ca. fünf Filtrationen wird mittels Toluol-GPC der Erfolg der Trennung überprüft. Sind keine Ketten mehr detektierbar, wird die Lösung der Zelle entnommen, ein Teil des THFs abrotiert und dann das  $\mu$ -Gel mit MeOH ausgefällt

**Tab. 11.4:** Verwendete Monomermengen für die Synthese und theoretische Vernetzergehalte der chlorbenzylfunktionalisierten Hohlkugeln

| Probe |           | D     |         | T     |         | T-CIBzl |         | Gew.-%           | mol%             |
|-------|-----------|-------|---------|-------|---------|---------|---------|------------------|------------------|
|       |           | m / g | n / mol | m / g | n / mol | m / g   | n / mol | T <sub>ges</sub> | T <sub>ges</sub> |
| HK6   | Kern      | 8,0   | 0,054   |       |         |         |         |                  |                  |
|       | 1. Schale | 2,0   | 0,014   | 4,0   | 0,029   | 1,0     | 0,004   | 71,5             | 71,2             |
|       | 2. Schale | 3,0   | 0,020   | 7,0   | 0,051   |         |         | 70,0             | 71,7             |
|       | Σ         | 5,0   | 0,034   | 11,0  | 0,080   | 1,0     | 0,004   | 70,6             | 71,5             |
| HK12  | Kern      | 8,0   | 0,054   |       |         |         |         |                  |                  |
|       | 1. Schale | 2,0   | 0,014   | 3,0   | 0,022   | 2,0     | 0,008   | 71,5             | 69,1             |
|       | 2. Schale | 3,0   | 0,020   | 7,0   | 0,051   |         |         | 70,0             | 71,7             |
|       | Σ         | 5,0   | 0,034   | 10,0  | 0,073   | 2,0     | 0,008   | 70,6             | 70,7             |
| HK18  | Kern      | 8,0   | 0,054   |       |         |         |         |                  |                  |
|       | 1. Schale | 2,0   | 0,014   | 2,0   | 0,015   | 3,0     | 0,012   | 71,5             | 66,5             |
|       | 2. Schale | 3,0   | 0,020   | 7,0   | 0,051   |         |         | 70,0             | 71,7             |
|       | Σ         | 5,0   | 0,034   | 9,0   | 0,066   | 3,0     | 0,012   | 70,6             | 69,8             |

und an Luft getrocknet. Die trockenen  $\mu$ -Gele sind weiße Feststoffe, die PDMS-Ketten sind farblose ölige Flüssigkeiten oder wachsartige Feststoffe.

**Ausbeute:** Ketten 0,3 – 0,5 g, Kugeln 1,2 – 1,5 g

**IR(Film auf NaCl aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $\tilde{\nu}$  /  $\text{cm}^{-1}$ :** 2963, 2907 (s)  $\nu(\text{CH}_3)$ ,  $\nu(\text{CH}_2)$ , 1606 (m)  $\nu(\text{Ring})$ , 1410 (s)  $\delta(\text{CH}_3)$ ,  $\delta(\text{CH}_2)$ , 1263 (vs)  $\delta_s(\text{SiCH}_3)$ , 1096, 1030 (vs)  $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ , 847, 800 (s)  $\delta(\text{Si-CH}_3)$

**$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ ,  $\delta$  / ppm:** 0 – 1,5 (s, breit)  $\text{SiCH}_3$ , 4,5 (m, breit)  $\text{CH}_2\text{Cl}$ , 7,0 – 8,0 (s, breit) Ar-H

#### 11.2.3.4 Vinylfunktionalisierte Vollkugeln

Die Synthese erfolgt analog der in Kapitel 11.2.3.1 beschriebenen, die verwendeten Monomermengen enthält Tabelle 11.5. Die Monomermenge für den Kern wird halbiert und es werden statt dessen ein Kern und eine erste Schale aufkondensiert, wobei sich die Chlorbenzylfunktionalitäten im Kern und die Vinylfunktionalitäten in der ersten Schale befinden. Der Kern wird eine Woche lang gerührt, die beiden Schalen jeweils nur einen Tag. Man erhält ein weißes Pulver.

**Ausbeute:** 1,5 g

**IR(Film auf NaCl aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $\tilde{\nu}$  /  $\text{cm}^{-1}$ :** 3021 (m)  $\nu(\text{C=H})$ , 2965, 2908 (s)  $\nu(\text{CH}_3)$ ,

**Tab. 11.5:** Verwendete Monomermengen für die Synthese und theoretische Vernetzergehalte der funktionalisierten Chlorbenzyl- $\mu$ -Gele

| Probe        |             | D        |            | T        |            | T-CIBzl  |            | T-Vinyl/<br>T-MMA |            | Gew.-%<br>T <sub>ges</sub> | mol%<br>T <sub>ges</sub> |
|--------------|-------------|----------|------------|----------|------------|----------|------------|-------------------|------------|----------------------------|--------------------------|
|              |             | m /<br>g | n /<br>mol | m /<br>g | n /<br>mol | m /<br>g | n /<br>mol | m /<br>g          | n /<br>mol |                            |                          |
| <b>VVK12</b> | <i>Kern</i> | 2,5      | 0,017      | 3,0      | 0,022      | 3,0      | 0,012      |                   |            | 70,6                       | 67,0                     |
|              | 1. Schale   | 2,5      | 0,017      | 3,0      | 0,022      |          |            | 1,0               | 0,007      | 61,6                       | 63,1                     |
|              | 2. Schale   | 3,0      | 0,020      | 7,0      | 0,051      |          |            |                   |            | 70,0                       | 71,7                     |
|              | $\Sigma$    | 8,0      | 0,054      | 13,0     | 0,095      | 3,0      | 0,012      | 1,0               | 0,007      | 68,0                       | 67,9                     |
| <b>VHK12</b> | <i>Kern</i> | 8,0      | 0,054      |          |            |          |            |                   |            |                            |                          |
|              | 1. Schale   | 2,0      | 0,014      | 2,0      | 0,015      | 2,0      | 0,008      | 1,0               | 0,007      | 71,5                       | 68,6                     |
|              | 2. Schale   | 3,0      | 0,020      | 7,0      | 0,051      |          |            |                   |            | 70,0                       | 71,7                     |
|              | $\Sigma$    | 5,0      | 0,034      | 9,0      | 0,067      | 2,0      | 0,008      | 1,0               | 0,007      | 70,6                       | 70,6                     |
| <b>MHK12</b> | <i>Kern</i> | 8,0      | 0,054      |          |            |          |            |                   |            |                            |                          |
|              | 1. Schale   | 2,0      | 0,014      | 2,0      | 0,015      | 2,0      | 0,008      | 1,0               | 0,004      | 71,5                       | 67,0                     |
|              | 2. Schale   | 3,0      | 0,020      | 7,0      | 0,051      |          |            |                   |            | 70,0                       | 71,7                     |
|              | $\Sigma$    | 5,0      | 0,034      | 9,0      | 0,066      | 2,0      | 0,008      | 1,0               | 0,004      | 70,6                       | 69,9                     |

$\nu(\text{CH}_2)$ , 1606 (m)  $\nu(\text{Ring})$ , 1408 (s)  $\delta(\text{CH}_3)$ ,  $\delta(\text{CH}_2)$ , 1270 (vs)  $\delta_s(\text{SiCH}_3)$ , 1128, 1030 (vs)  $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ , 846, 800 (s)  $\delta(\text{Si-CH}_3)$

$^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ ,  $\delta / \text{ppm}$ : - 0,3 – 1,4 (s, breit)  $\text{SiCH}_3$ ,  $\text{SiCH}_2$ ,  $\text{CH}_2$ , 4,4 (m, breit)  $\text{CH}_2\text{Cl}$ , 6,3 (m, breit)  $\text{CH}=\text{CH}_2$ , 7,3 – 8,0 (s, breit) Ar-H

### 11.2.3.5 Funktionalisierte Hohlkugeln

Vinyl- und methacrylfunktionalisierte Hohlkugeln werden nach der in Kap. 11.2.3.3. beschriebenen Vorschrift synthetisiert. Die dazu verwendeten Monomermengen finden sich ebenfalls in Tabelle 11.5.

#### VHK12:

**Ausbeute:** Ketten 0,6 g, Kugeln 1,3 g

**IR(Film auf NaCl aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ :** 3020 (m)  $\nu(\text{C}=\text{H})$ , 2964, 2907 (s)  $\nu(\text{CH}_3)$ ,  $\nu(\text{CH}_2)$ , 1604 (m)  $\nu(\text{Ring})$ , 1406 (s)  $\delta(\text{CH}_3)$ ,  $\delta(\text{CH}_2)$ , 1270 (vs)  $\delta_s(\text{SiCH}_3)$ , 1129, 1030 (vs)  $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ , 848, 802 (s)  $\delta(\text{Si-CH}_3)$

$^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ ,  $\delta / \text{ppm}$ : - 0,5 – 1,3 (s, breit)  $\text{SiCH}_3$ ,  $\text{SiCH}_2$ ,  $\text{CH}_2$ , 4,1 (m, breit)  $\text{CH}_2\text{Cl}$ , 6,0 (m, breit)  $\text{CH}=\text{CH}_2$ , 7,7 – 8,1 (m, breit) Ar-H

MHK12:

**Ausbeute:** Ketten 0,5 g, Kugeln 1,5 g

**IR(Film auf NaCl aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>),  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup>:** 3020 (m)  $\nu$ (C=H), 2964, 2907 (s)  $\nu$ (CH<sub>3</sub>),  $\nu$ (CH<sub>2</sub>), 1721 (s)  $\nu$ (C=O), 1638 (m)  $\nu$ (C=C), 1606 (m)  $\nu$ (Ring), 1400 (s)  $\delta$ (CH<sub>3</sub>),  $\delta$ (CH<sub>2</sub>), 1270 (vs)  $\delta_s$ (SiCH<sub>3</sub>), 1131, 1030 (vs)  $\nu_{as}$ (Si-O-Si), 847, 803 (s)  $\delta$ (Si-CH<sub>3</sub>)

**<sup>1</sup>H-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>),  $\delta$  / ppm:** 0 – 0,8 (s, breit) SiCH<sub>3</sub>, SiCH<sub>2</sub>, 1,4 (m, breit) CH<sub>2</sub>, 2,0 (m, breit) CH<sub>3</sub>, 3,7 (m, breit) CH<sub>2</sub>Cl, 4,3 (m, breit) OCH<sub>2</sub>, 6,3 (m, breit) CH=CH<sub>2</sub>, 8,0 (m, breit) Ar-H

## 11.2.4 $\mu$ -Gele mit $\pi$ -Bindungen

### 11.2.4.1 Vinyl- und allylfunktionalisierte Vollkugeln

Die Synthesen wurden analog der Vorschrift in Kapitel 11.2.3.1 durchgeführt. Für den Kern wurden 5 g D (0,034 mol), 3 g T (0,022 mol) und 2 g T-Vinyl (0,014 mol) bzw. T-Allyl (0,012 mol) und für die Schale 5 g D und 10 g T (0,074 mol) eingesetzt. Kern und Schale werden jeweils nur einen Tag gerührt. Man erhält weiße Pulver, diese werden aus Benzol gefriergetrocknet.

**Ausbeute:** AVK 1,8 g, VVK 2,1 g

**IR(Film auf NaCl aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>),  $\tilde{\nu}$  / cm<sup>-1</sup>:** 3020 (m)  $\nu$ (C=H), 2964, 2907 (s)  $\nu$ (CH<sub>3</sub>),  $\nu$ (CH<sub>2</sub>), 1624 (m)  $\nu$ (C=C), 1400 (s)  $\delta$ (CH<sub>3</sub>),  $\delta$ (CH<sub>2</sub>), 1272 (vs)  $\delta_s$ (SiCH<sub>3</sub>), 1130, 1030 (vs)  $\nu_{as}$ (Si-O-Si), 846, 800 (s)  $\delta$ (Si-CH<sub>3</sub>)

**<sup>1</sup>H-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>),  $\delta$  / ppm:** 0,2 – 1,2 (s, breit) SiCH<sub>3</sub>, SiCH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>, 6,2 (m, breit) CH=CH<sub>2</sub>

### 11.2.4.2 Vinyl- und allylfunktionalisierte Hohlkugeln

Vinyl- (VHK) und allylfunktionalisierte (AHK) Hohlkugeln wurden nach der in Kap. 11.2.3.3. beschriebenen Vorschrift synthetisiert. Für die Herstellung der Allylhohlkugeln (AHK) wurden für den Kern 10 g D (0,068 mol), für die erste Schale 2 g T-Allyl (0,012 mol), 2 g T (0,015 mol) und 2 g D (0,014 mol) und für die zweite Schale 6 g T (0,044 mol) und 3 g D (0,020 mol) verwendet. Die Synthese der Vinylhohlkugeln (VHK) wurde mit einem Kern aus 10 g D (0,068 mol), einer ersten Schale aus 2 g T-Vinyl (0,014 mol), 3 g T (0,022 mol) und 1 g D (0,007 mol) und einer zweiten Schale aus 4 g T (0,029 mol) und 2 g D (0,014 mol) durchgeführt. Die



$\mu$ -Gele werden nach dem Endstoppeln in THF ultrafiltriert, es entstehen weiße Pulver. Diese werden aus Benzol gefriergetrocknet.

**Ausbeute:** AHK Ketten 0,5 g, Kugeln 0,8 g, VHK Ketten 0,6 g, Kugeln 1,0 g

**IR(Film auf NaCl aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $\tilde{\nu}$  /  $\text{cm}^{-1}$ :** 3060 (m)  $\nu(\text{C}=\text{H})$ , 2972, 2910 (s)  $\nu(\text{CH}_3)$ ,  $\nu(\text{CH}_2)$ , 1602 (m)  $\nu(\text{C}=\text{C})$ , 1400 (s)  $\delta(\text{CH}_3)$ ,  $\delta(\text{CH}_2)$ , 1274 (vs)  $\delta_s(\text{SiCH}_3)$ , 1130, 1030 (vs)  $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$ , 823, 783 (s)  $\delta(\text{Si-CH}_3)$

**$^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ ,  $\delta$  / ppm:** 0,3 – 1,2 (s, breit)  $\text{SiCH}_3$ ,  $\text{SiCH}_2$ ,  $\text{CH}_2$ , 5,9 – 6,5 (m, breit)  $\text{CH}=\text{CH}_2$

### 11.2.5 Quaternisierte $\mu$ -Gele

In 100 mL THF p. a. (Riedel de Haën) löst man 1 g chlorbenzylfunktionalisiertes  $\mu$ -Gel. Man hängt die Lösung für ca. 10 min mit Ultraschall und stellt dann eine Ar-Atmosphäre her. Anschließend gibt man anhand der theoretisch im  $\mu$ -Gel vorhandenen Anzahl an Chlorbenzylgruppen Dimethylaminoethanol im stöchiometrischen Verhältnis plus 10% und eine Spatelspitze CsI zu. Man rührt zwei Wochen bei Raumtemperatur. Die Lösung ist nach kurzer Zeit aufgrund der Zugabe des CsI leicht gelb gefärbt.

Zur Durchführung der Phasentransferexperimente muß das Q- $\mu$ -Gel in ein mit Wasser nicht mischbares Lösungsmittel überführt werden. Der Austausch von Toluol gegen THF erfolgt am Rotationsverdampfer bei 40°C, dabei sollte das  $\mu$ -Gel niemals bis zur Trockne eingeeengt sondern das Lösungsmittel sukzessive ausgetauscht werden.

Die Q- $\mu$ -Gele werden in Lösung aufbewahrt, um die Aggregation und damit die Unlöslichkeit der Partikel zu unterdrücken.

### 11.2.6 Farbstoffverkapselung

Es wurden folgende wasserlösliche Farbstoffe verwendet: Brillantsulfaflavin (BSF), Calmagit (CM), Fuchsin Basisch Hydrochlorid (FBH), Pyren-1-sulfonsäure Natriumsalz (PY-1), Pyren-1,3,6,8-tetrasulfonsäure Tetranatriumsalz (PY-4), Sulforhodamin B (SRB) und Thymolblau Natriumsalz (TB).

Ein schematisches Bild der Verkapselungsexperimente (Abbildung 7.1) und der Strukturformeln der einzelnen Farbstoffe sowie deren Wasserlöslichkeiten (Tabelle

7.1) sind in Kapitel 7 zu finden. Zusätzlich wurde jeweils eine Vergleichsprobe mit einem nicht quaternisierten  $\mu$ -Gel (VK12) und eine Blindprobe ohne  $\mu$ -Gel angesetzt.

#### 11.2.6.1 Flüssig/flüssig Phasentransfer

5 mL einer Farbstofflösung in Wasser werden in einem gespülten Rollrandglas (Verunreinigungen, die den pH-Wert beeinflussen, sollten entfernt werden) mit 5 mL einer 2 g/L-Lösung von Q-Kugeln in Toluol überschichtet. Es werden jeweils Wasserphasen mit drei unterschiedlichen Farbstoffkonzentrationen angesetzt.

Man bewahrt die Gläschen im Dunkeln auf und wartet zwei Wochen. Danach kann der Gehalt an Farbstoff in den Kugeln durch die Abnahme in der Wasserphase mittels UV/VIS-Spektroskopie ermittelt werden. Die Konzentrationen der Farbstofflösungen sollten so gewählt werden, daß mehr Farbstoff zur Verfügung steht als verkapselt werden kann. Die Spektren wurden zum Vergleich einmal unter Berücksichtigung der Peakhöhe am Absorptionsmaximum und einmal durch Integration über die Peakfläche ausgewertet. Zuvor müssen Eichgeraden mit Lösungen bekannter Farbstoffkonzentration erstellt werden.

Verwendete Farbstoffkonzentration der Stammlösungen, die für die Experimente unverändert, 1:4 und 3:2 mit Wasser verdünnt, verwendet wurden:  $c(\text{CM}) = 13,7$  mmol/L,  $c(\text{TB}) = 11,4$  mmol/L,  $c(\text{BSF}) = 2,6$  mmol/L,  $c(\text{FBH}) = 4,0$  mmol/L,  $c(\text{PY-1}) = 2,0$  mmol/L,  $c(\text{PY-4}) = 1,6$  mmol/L,  $c(\text{SRB}) = 6,2$  mmol/L

#### 11.2.6.2 Fest/flüssig Phasentransfer

Ca. 10 mg Farbstoff (bezogen auf 100% Farbstoffgehalt) werden in ein gespültes Rollrandglas (Verunreinigungen, die den pH-Wert beeinflussen, sollten entfernt werden) eingewogen. Dazu gibt man 5 mL einer 2 g/L-Lösung von Q-Kugeln in Toluol. Man läßt die Proben zwei Wochen im Dunkeln stehen, kann jedoch bei Calmagit und Thymolblau sofort eine Färbung der Lösung erkennen.

#### 11.2.6.3 Kinetik

3,4 mg TB werden zu einer Lösung von ca. 0,2 mg QPHK12 in 3 ml Toluol ( $c = 0,07$  g/L) in einer UV-Küvette gegeben. Es werden mit Beginn der Zugabe zuerst in kurzen (5 min) später in längeren Zeitabständen UV/VIS-Spektren aufgenommen.

#### 11.2.6.4 pH-Abhängigkeit

Es wurden Lösungen von QPHK12 in Toluol ( $c \approx 2 \text{ g/L}$ ) über Wasser mit den pH-Werten 0, 7, und 14 aufbewahrt. Nach vierzehn Tagen wurden die Toluolphasen abpipettiert und entsprechend den in den Kapiteln 11.2.6.1 und 11.2.6.2 beschriebenen Vorschriften jeweils einem flüssig/flüssig bzw. fest/flüssig Phasentransfer mit TB unterzogen. Nach weiteren zwei Wochen wurden UV/VIS-Spektren der toluolischen Lösungen aufgenommen.

Ein ähnliches Experiment wurde durchgeführt, indem zuerst durch fest/flüssig Transfer eine gelbe QPHK12-TB-Lösung in Toluol hergestellt wurde ( $c \approx 2 \text{ g/L}$ ). Diese wird vom festen Farbstoff abgetrennt. Wasser mit den pH-Werten 0, 7 und 14 wird dann mit dieser Lösung überschichtet und die Farbveränderungen werden beobachtet und UV/VIS-spektroskopisch untersucht.

### 11.2.7 Edelmetallkolloide

Die Verkapselungsexperimente sind in Abbildung 7.1 in Kapitel 7 schematisch dargestellt. Als Metallsalze werden  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ ,  $\text{PdCl}_2$  und  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$  verwendet. Es wird jeweils eine Vergleichsprobe mit einem nicht quaternisierten  $\mu$ -Gel und (VK12) eine Blindprobe ohne  $\mu$ -Gel angesetzt.

#### 11.2.7.1 Flüssig/flüssig Phasentransfer

5 mL einer wässrigen Metallsalzlösung werden in einem gespülten Rollrandglas mit 5 mL einer 2 g/L-Lösung von Q-Kugeln in Toluol überschichtet. Man bewahrt die Gläschen im Dunklen zwei Wochen lang auf. Für die anschließende Reduktion wird die Toluolphase von der Wasserphase mittels Pasteurpipette abgetrennt.

Verwendete Metallionenkonzentration der Stammlösungen, die für die Experimente unverändert und 1:4 mit Wasser verdünnt, verwendet wurden:  $c(\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}) = 35,7 \text{ mmol/L}$ ,  $c(\text{AgNO}_3) = 159,7 \text{ mmol/L}$ ,  $c(\text{PdCl}_2) = 152,1 \text{ mmol/L}$ ,  $c(\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x \text{ H}_2\text{O}) \approx 87,62 \text{ mmol/L}$ .

#### 11.2.7.2 Fest/flüssig Phasentransfer

10 mg Metallionen werden in ein gespültes Rollrandglas eingewogen. Dazu gibt man 5 mL einer 2 g/L-Lösung von Q-Kugeln in Toluol. Man lässt die Proben zwei Wochen

im Dunklen stehen. Nach der Verkapselung trennt man die Lösung von noch vorhandenem Metallsalz als Feststoff mittels Pipette ab.

### 11.2.7.3 Reduktion

Die toluolischen Lösungen der in Q-Kugeln verkapselten Metallionen werden mit 3 – 5 Tropfen Super-Hydride<sup>®</sup> (LiBEt<sub>3</sub>H, 1,0 M Lösung in THF) versetzt. Die Reduktionen setzen sofort ein und können durch Farbveränderungen bei Gold und Silber visuell verfolgt werden.

## 11.2.8 Cobaltkolloide

Cobaltkolloide werden zum einen durch thermische Spaltung von Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> in vinyl-/allylfunktionalisierten  $\mu$ -Gelen, zum anderen in Q- $\mu$ -Gelen durch Verkapselung von Co(II)-Ionen und anschließende Reduktion hergestellt. Dabei muß streng auf Luftausschluß und bei der thermischen Spaltung auch auf Wasserausschluß geachtet werden. Zur Überprüfung der Reaktion werden bei der Synthese mit Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> Vergleichsproben mit DT30/70 und bei der Reaktion mit CoCl<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O Vergleichsproben mit einem unquaternisierten  $\mu$ -Gel und Blindproben ohne  $\mu$ -Gel durchgeführt.

### 11.2.8.1 Thermische Spaltung von Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>

In einen ausgeheizten und mit Ar befüllten Schlenkkolben werden 200 mg gefriergetrocknetes vinyl- oder allylfunktionalisiertes  $\mu$ -Gel eingewogen. Dieses wird in 40 mL über Na getrocknetem, destilliertem und unter Ar aufbewahrt Toluol gelöst. Diese Lösung wird dreimal entgast. Entsprechend dem gewählten Verhältnis von  $\pi$ -Bindungen zu Co (siehe Tabelle 11.6) wird die entsprechende Menge kristallines Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> (kristallisiert aus petanischer Lösung in der Kälte) in den Kolben eingewogen. Die entstehende Lösung ist je nach Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>-Gehalt braun bis hellgelb gefärbt, sie wird zweimal entgast und anschließend mit Ar begast. Der Kolben wird mit einem Dimrothkühler bestückt und unter Ar eine Stunde lang auf 110°C erhitzt. Die abgekühlte Lösung ist je nach Co-Gehalt braun bis hellgelb gefärbt.

Wird anstelle von Toluol Octan als Lösungsmittel verwendet, dann wird dieses zum Trocknen über LiAlH<sub>4</sub> einige Stunden am Rückfluß gekocht, abdestilliert und unter Ar aufbewahrt.

**Tab. 11.6:** Für die thermolytische Spaltung verwendete Mengen an  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  in Abhängigkeit vom verwendeten Verhältnis von Co zu  $\pi$ -Bindungen bezogen auf 200 mg  $\mu$ -Gel

| Co : $\pi$ | 2:1                                  | 1:1               | 1:5              | 1:10 |
|------------|--------------------------------------|-------------------|------------------|------|
| $\mu$ -Gel | m( $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ) / mg |                   |                  |      |
| VVK        | -                                    | 36,8              | 7,4              | 3,7  |
| AVK        | -                                    | 39,5              | 7,9              | -    |
| VHK        | 153,2                                | -                 | -                | 6,5  |
| AHK        | -                                    | 65,3              | -                | 7,7  |
| DT30/70    | -                                    | 36,8 <sup>a</sup> | 7,7 <sup>a</sup> | -    |

<sup>a</sup> : eingesetzte Masse an  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  wurde von VVK-Proben übernommen

### 11.2.8.2 Reduktion von $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Die Verkapselung wird analog der in Kapitel 11.2.7.2 beschriebenen durchgeführt. Allerdings wird der Ansatz mit insgesamt 200 mg  $\mu$ -Gel durchgeführt. Die Lösung von Co(II)-Ionen in Q- $\mu$ -Gelen ist blau gefärbt. Der Rest an nicht gelöstem Co-Salz wird entfernt und die Lösung dreimal entgast und dann mit Ar begast. Anschließend reduziert man die Co(II)-Ionen mit Super-Hydride<sup>®</sup>. Die Blaufärbung verschwindet, die Lösung ist gelb.

## 11.3 Geräte

### 11.3.1 Lichtstreuung

Statische und dynamische Lichtstremessungen erfolgten an Lichtstreuapparaturen bestehend aus einem Kryptonionenlaser (Spectra Physics Stabilite™ 2060-Kr-R,  $\lambda = 647,1$  nm), einem Goniometer SP-86 von ALV mit Lochblendegeometrie und einem ALV-3000 Digital-Korrelator/Strukturator bzw. einem Argonionenlaser (Spectra Physics Stabilite™ 2060-4S,  $\lambda = 514$  nm) mit einem Goniometer SP-125 von ALV mit Lichtleitfaseroptik und einem ALV-5000 Multiple-Tau-Digitalkorrelator. Weiterhin wurden statische Lichtstremessungen auch an einer Vielwinkel-Lichtstreuapparatur durchgeführt, die aus einem Vielwinkel-Lichtstreuphotometer ALV-1800, einem Argonionenlaser (Spectra Physics Stabilite™ 2017,  $\lambda = 514$  nm) mit Remote Control 2670 von Spectra Physics besteht. Der als Index-Matching-Bad verwendete Aluminiumtopf enthält 20 Schlitze, von denen jeder einen Streuwinkel definiert. Die

Streuwinkel liegen im Bereich von  $25,84 - 154,16^\circ$ . Am Ende der Schlitze sind Glasfaserfenster in den Topf eingelassen, die das Streulicht an Photodioden in der Auswerteelektronik weiterleiten.

Die wäßrigen Proben wurden tropfenweise durch Millex™-GS-Filter (Porengröße:  $0,22 \mu\text{m}$ ) oder Millex™-HA-Filter (Porengröße:  $0,45 \mu\text{m}$ ) von Millipore filtriert. Für die organischen Proben wurden entweder Millex™-FG-Filter (Porengröße:  $0,2 \mu\text{m}$ ), DIMEX-25-Filter (Porengröße  $0,2 \mu\text{m}$ ) oder Millex™-SR-Filter (Porengröße:  $0,5 \mu\text{m}$ ) mit PTFE-Membran von Millipore verwendet.

Die Meßtemperatur bei allen Lichtstremessungen betrug  $20^\circ\text{C}$ . Die DLS wurde winkelabhängig von  $50^\circ$  bis  $130^\circ$  in  $10^\circ$ - oder  $20^\circ$ -Schritten gemessen. Der Winkelbereich bei der SLS lag in  $5^\circ$  Schritten zwischen  $30^\circ$  und  $140^\circ$ , der der Vielwinkel-Lichtstreuung zwischen  $25,84^\circ$  und  $154,16^\circ$ .

Die Auswertung der SLS erfolgte gemäß Gleichung 2.8. An die Korrelationsfunktion  $g_1(t)$  der DLS wird, basierend auf einem Simplexalgorithmus, eine biexponentielle Funktion

$$f(t) = a + b \cdot \exp\left(-\frac{t}{c}\right) + d \cdot \exp\left(-\frac{t}{e}\right) \quad (11.1)$$

angepaßt. Aus den Funktionsparametern ergibt sich  $D_{\text{app}}(q)$  als gewichtetes arithmetisches Mittel:

$$D_{\text{app}}(q) = \frac{\frac{b}{cq^2} + \frac{d}{eq^2}}{b + d} \quad (11.2)$$

Die extrapolierten Werte für  $D_{\text{app}}(q)$  gegen  $q = 0$  ergeben  $D_z$  und daraus  $R_h$  nach Gleichung 2.15.

Die Konzentrationen der untersuchten Lösungen sind in den jeweiligen Kapiteln direkt bei den Meßwerten in den Tabellen oder Abbildungen angegeben.

### 11.3.2 Brechungsindexinkremente

Die  $dn/dc$ -Werte für die einzelnen Proben wurden mit einem nach dem interferometrischen Prinzip arbeitenden Gerät an toluolischen Lösungen ( $c = 0,25 - 5 \text{ g/L}$ ) bei  $543 \text{ nm}$  bestimmt.

### 11.3.3 Asymmetrische Fluß Feld-Fluß Fraktionierung

Für die AFFFF-Messungen wurde eine Anlage der CONSENXUS GmbH mit PMMA-Platte verwendet. Diese besteht aus einer constaMETRIC<sup>®</sup> 3200 Flußpumpe, einer Knauer WellChrom Micro-Star K-100 Injektionspumpe, dem Kanal, einem Liqui-Flow<sup>®</sup> von Bronkhorst Hi-Tec, Ventilbox und Controller von CONSENXUS und einem ERC 3114 Degasser. Für die Detektion wurden ein Waters 410-Differentialrefraktometer sowie ein Waters 486-Absorptionsdetektor ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ) verwendet. Als Membranen wurde regenerierte Cellulose mit einem MWCO von 10.000 und 5.000 g/mol eingesetzt. Die Kalibrierung erfolgte mit Polyorganosiloxan- $\mu$ -Gelen unterschiedlicher Größe. Als Eluent dient Milli-Q-Wasser, dem  $\text{NaN}_3$  (200 mg/L) und Tween<sup>®</sup>20 (100 mg/L) beigefügt sind. Die Konzentrationen der vermessenen Lösungen finden sich bei den Meßwerten in den jeweiligen Tabellen oder Abbildungen.

### 11.3.4 Gelpermeationschromatographie

Die Gelpermeationschromatographie in Toluol wurde mit einer Rheos 400-HPLC-Pumpe durchgeführt. Als Degasser wurde ein ERC 3114 verwendet. Die Trennung erfolgte an drei (Porengröße  $10^5$ ,  $10^4$  und  $10^3 \text{ \AA}$ ) hintereinander geschalteten Styragel-Polymersäulen von PSS. Die Detektion erfolgte sowohl mit einem Waters 410-Differentialrefraktometer als auch mit einem Waters 486-Absorptionsdetektor mit variabler Wellenlänge. Die Eichung erfolgte mit Polystyrolstandards von PSS (Molekulargewichtsbereich 18.100 bis 2.470.000 g/mol).

### 11.3.5 UV/VIS-Spektroskopie

UV/VIS-Spektren wurden mit einem Lambda 17 UV/VIS-Spektrometer von Perkin-Elmer in Quarzküvetten ( $d = 1 \text{ cm}$ ) aufgenommen. Probe und Referenz wurden außer bei der Chlorbenzylgehaltsbestimmung separat gemessen und die Spektren wenn erforderlich nachträglich korrigiert.

### 11.3.6 Transmissionselektronenmikroskopie

Die TEM-Aufnahmen wurden mit einem EM 420 ST von Philips bei einer Beschleunigungsspannung von 120 kV angefertigt. Die untersuchten Proben wurden

aus Lösung (0,01 Gew.-%ig) auf ein mit Kohle bedampftes Kupfernetz aufgetropft (Bedampfungsanlage: Balzers BAE 250).

Die TEM-Bilder von J. R. Harris wurden mit einem Zeiss EM900 (80 kV) aufgenommen. Kurze Zeit nach dem Aufbringen der  $\mu$ -Gellösung wird ein Tropfen der Kontrastierungslösung (2 Gew.-%  $\text{UO}_2\text{Ac}_2$  in THF) auf das Kupfernetz aufgebracht und sofort abgezogen.

### **11.3.7 Rasterkraftmikroskopie**

Die Aufnahmen wurden mit einem MMAFM2-Rasterkraftmikroskop von Digital Instruments mit einem Nanoscope IIIa Scanning Probe Microscope Controller aufgenommen. Es wurde ausschließlich im „tapping“-Modus gemessen. Die Proben wurden aus Toluol oder Gemischen von Methanol und Toluol (HK- und QHK-Proben) in Konzentrationen von 0,1 – 0,2 g/L auf Glimmer schleuderbeschichtet.

### **11.3.8 Dichtemessungen**

Dichtemessungen wurden mit einer externen Meßzelle DMA 602 HP und einem Auswertegerät DMA 60 von Anton Paar durchgeführt. Es wurden jeweils Konzentrationsreihen von Dispersionen in unterschiedlich konzentrierten BztCl-Lösungen und von  $\mu$ -Gelen in Toluol oder Cyclohexan vermessen.

### **11.3.9 FTIR-Spektroskopie**

Die FTIR-Spektren wurden mit einem Nicolet 5SXB FTIR-Spektrometer mit Omnic Software aufgenommen. Dazu wurden die  $\mu$ -Gele aus Dichlormethan oder Toluol auf ein NaCl-Plättchen aufgetropft und als Film vermessen.

### **11.3.10 SQUID-Messungen**

Die SQUID-Messungen wurden von Dr. M. Huth, Institut für Physik, Universität Mainz, in diamagnetischen Gelatine kapseln mit einem modifizierten SHE-SQUID-Magnetometer durchgeführt.



### 11.3.11 Chemilumineszenz

Die Stickstoffbestimmung erfolgte von einer toluolischen Lösung der Q- $\mu$ -Gele mit dem Stickstoff-Analysator TN-10 von Abimed. Dazu wurde die toluolische Lösung bei 900°C verbrannt, wobei Stickstoff durch einen Pt-Katalysator zu NO umgewandelt wird. Die Detektion erfolgt durch die Chemilumineszenzreaktion von NO mit Ozon.

### 11.3.12 Ultrafiltration

Die Ultrafiltrationen wurden in THF mit einer Millipore XFUF 076 01 (76 mm  $\varnothing$ ) Ultrafiltrationszelle bei einem Druck von ca. 3 bar durchgeführt, wobei Membranen von Millipore mit 30.000 g/mol NMWL aus regenerierter Cellulose verwendet wurden.

## 12 Literatur

- [1] BASF Aktiengesellschaft (Hrsg.), *Topics in Chemistry: Kolloide - Vorstoß in die Nanowelt*, Ludwigshafen **1993**
- [2] Evans, D. F., Wennerström, H., *The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet*, VCH, New York **1994**
- [3] Weller, H., *Angew. Chem.* **1993**, 105, 43
- [4] Hurd, C. M., *Contemp. Phys.* **1982**, 23, 469
- [5] Langer, R., *Nature* **1998**, 392, 5
- [6] Seregina, M. V., Bronstein, L. M., Platonova, O. A., Chernyshov, D. M., Valetsky, P. M., Hartmann, J., Wenz, E., Antonietti, M., *Chem. Mater.* **1997**, 9, 923
- [7] Klinghöfer, S., Heitz, W., Greiner, A., Oestreich, S., Förster, S., Antonietti, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10116
- [8] Schmid, G., Maihack, V., Lantermann, F., Peschel, S., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 589
- [9] Raj, K., Moskowitz, R., *J. Magn. Magn. Mater.* **1990**, 85, 233
- [10] Antonietti, M., Bremser, W., Schmidt, M., *Macromol.* **1990**, 23, 3796
- [11] Antonietti, M., Bremser, W., Muschenborn, D., Rosenauer, C., Schupp, B., Schmidt, M., *Macromol.* **1991**, 24, 6636
- [12] Funke, W., Okay, O., Joos-Müller, B., *Adv. Polym. Sci.* **1998**, 136, 139
- [13] Van Helden, A. K., Vrij, A., *J. Colloid Interf. Sci* **1980**, 78, 312
- [14] Van Helden, A. K., Jansen, J. W., Vrij, A., *J. Colloid Interf. Sci* **1981**, 81, 354
- [15] Baumann, F., Diplomarbeit, Bayreuth **1993**
- [16] Baumann, F., Schmidt, M., Deubzer, B., Geck, M., Dauth, J., *Macromol.* **1994**, 27, 6102
- [17] Baumann, F., Dissertation, Bayreuth **1995**
- [18] Baumann, F., Deubzer, B., Geck, M., Dauth, J., Sheiko, S., Schmidt, M., *Adv. Mater.* **1997**, 12, 955
- [19] Baumann, F., Deubzer, B., Geck, M., Dauth, J., Schmidt, M., *Macromol.* **1997**, 30, 7568
- [20] Emmerich, O., Dissertation, Mainz **1999**
- [21] Emmerich, O., Hugenberg, N., Schmidt, M., Sheiko, S., Baumann, F., Deubzer, B., Weis, J., Ebenhoch, J., *Adv. Mater.* **1999**, 11, 1299
- [22] Roos, C., Dissertation, Mainz **1999**
- [23] Roos, C., Schmidt, M., Ebenhoch, J., Baumann, F., Deubzer, B., Weis, J., *Adv. Mater.* **1999**, 11, 761
- [24] Graf, C., Diplomarbeit, Mainz **1996**
- [25] Graf, C., Dissertation, Mainz **1999**
- [26] Graf, C., Schärftl, W., Fischer, K., Hugenberg, N., Schmidt, M., *Langmuir* **1999**, 15, 6170
- [27] Schärftl, W., Roos, C., Graf, C., Schmidt, M., *Progr. Colloid Polym. Sci.* **1999**, 112, 214
- [28] Hurd, C. B., *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 364
- [29] Schmidt, M., *Dynamic Light Scattering*, Ed. Brown, W., Clarendon Press,

- Oxford **1993**, 372
- [30] Burchard, W., Schmidt, M., *Macromol.* **1981**, 14, 210
- [31] Rayleigh, J. W. S., *Philos. Mag.* **1899**, 47, 375
- [32] Smoluchowski, M., *Ann. Phys.* **1908**, 25, 205
- [33] Einstein, A., *Ann. Phys.* **1910**, 33, 1275
- [34] Debye, P., *J. Appl. Phys.* **1944**, 15, 338
- [35] Debye, P., *J. Phys. & Colloid. Chem.* **1947**, 51, 18
- [36] Zimm, B. H., *J. Chem. Phys.* **1948**, 16, 1093
- [37] Dörfler, H.-D., *Grenzflächen- und Kolloidchemie*, VCH, Weinheim **1994**
- [38] Kratochvil, P., *Classical Light Scattering from Polymer Solutions*, Polymer Science Library 5, Elsevier, Amsterdam **1987**
- [39] Wiener, N., *Acta Math.* **1930**, 55, 118
- [40] Khintchine, A., *Math. Ann.* **1934**, 109, 604
- [41] Siegert, A. J. F., *MIT Rap. Lab. Rep.* **1943**, 465
- [42] Pecora, R. (Ed.), *Dynamic Light Scattering*, Plenum Press, New York, London **1985**
- [43] Giddings, J. C., *Sep. Sci.* **1966**, 1, 123
- [44] Tank, C., Dissertation, Berlin **1995**
- [45] Giddings, J. C., *Scienc* **1976**, 193, 1244
- [46] Wahlund, K.-G., Giddings, J. C., *Anal. Chem.* **1987**, 59, 1332
- [47] Cölfen H., Antonietti, M., *New Developm. Polym. Anal. I* **2000**, 150, 67
- [48] Cowie, J. M. G., *Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials*, Blackie Academic & Professional, Glasgow **1991**
- [49] Young, R. J., Lovell, P. A., *Introduction to Polymers*, Chapman & Hall, New York **1991**
- [50] Collins, E. A., Bareš, J., Billmeyer Jr., F. W., *Experiments in Polymer Science*, Wiley Interscience, New York **1973**
- [51] Grubisic, Z., Rempp, P., Benoit, H., *Polym. Lett.* **1967**, 5, 753
- [52] Hesse, M., Meier, H., Zeh, B., *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart **1991**
- [53] Galla, H.-J., *Spektroskopische Methoden in der Biochemie*, Thieme, Stuttgart **1988**
- [54] Flegler, S. L., Heckmann, J. W., Komprens, K. L., *Elektronenmikroskopie*, Spektrum Verlag, Heidelberg **1995**
- [55] Binning, G., Quate, C. F., Gerber, C., *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 56, 930
- [56] Kaupp, G., *Chem. Unsere Zeit* **1997**, 31, 129
- [57] Salmeron, M. B., *MRS Bulletin* **1993**, 18, 20
- [58] Gebrauchsanleitung zu DMA Dichtemeßgeräten von Anton Paar
- [59] Moelwyn-Hughes, E. A., *Physikalische Chemie*, Thieme, Stuttgart **1970**
- [60] Guo, J. S., El-Aasser, M. S., Vanderhoff, J. W., *J. Polym. Sci. Chem. Ed.* **1989**, 27, 691
- [61] Wu, C., *Macromol.* **1994**, 27, 298
- [62] Wu, C., *Macromol.* **1994**, 27, 7099
- [63] Brinkner, C. J., Scherer, G. W., *Sol-Gel Science: the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Boston **1990**
- [64] Hench, J. J., West, J. K., *Chem. Rev.* **1990**, 90, 33
- [65] McNeil, K. J., Di Caprio, J. A., Walsh, D. A., Pratt, R. F., *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 1859
- [66] Schmidt, H., Scholze, H., Kaiser, A., *J. Non-Cryst. Sol.* **1984**, 63, 1
- [67] Pohl, E., Proc. 38<sup>th</sup> Annu. Tech. Conf., Reinforced Plastics/Composites Instr., Section 4-B **1983**

- [68] Pope, E. J., Mackenzie, J. D., *J. Non-Cryst. Sol.* **1986**, 87, 185
- [69] Spitzner, H., Wandschneider, S., Lange, D., Kelling, H., *J. prakt. Chem* **1996**, 338, 376
- [70] Sanchez, J., Rankin, S. E., McCormick, A. V., *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 117
- [71] Sanchez, J., McCormick, A. V., *Chem. Process. of Adv. Mater.*, Ed. K. West **1990**
- [72] Flory, P. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 3083
- [73] Flory, P. J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York **1953**
- [74] Stockmayer, W. H., *J. Chem. Phys.* **1943**, 11, 45
- [75] Sugahara, Y., Okada, S., Kuroda, K., Kato, C., *J. Non-Cryst. Sol.* **1992**, 139, 25
- [76] Ng, L. V., Thompson, P., Sanchez, J., Macosko, C. W., McCormick, A. V., *Macromol.* **1995**, 28, 6471
- [77] Sugahara, Y., Okada, S., Kuroda, K., Kato, C., *J. Non-Cryst. Sol.* **1994**, 167, 21
- [78] Schulman, J. E., Stoeckenius, W., Prince, L. J., *J. Phys. Chem.* **1959**, 63, 1677
- [79] Cekada, J., Weyenberg, D. (Dow Corning), U. S. Patent 3433780, **1969**
- [80] Mulvaney, P., *Langmuir* **1996**, 12, 788
- [81] Antonietti, M., Wenz, E., Bronstein, L., Seregina, M., *Adv. Mater.* **1995**, 7, 1000
- [82] Faraday, M., *Phil. Trans. R. Soc. London* **1857**, 147, 145
- [83] Turkevich, J., Stevenson, P. C., Hillier, J., *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, 11, 55
- [84] Enüstün, B. V., Turkevich, J., *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3317
- [85] Toshima, N., Takahashi, T., Hirai, H., *Chem. Lett.* **1985**, 1245
- [86] Bönnemann, H., Brijioux, W., Brinkmann, R., Dinjus, E., Jousen, T., Korall, B., *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1344
- [87] Reetz, M. T., Helbig, W., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7401
- [88] Schmid, G., *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1709
- [89] Schmid, G., Chi, L. F., *Adv. Mater.* **1998**, 10, 515
- [90] Godovski, D. Y., *Adv. Polym. Sci.* **1995**, 119, 79
- [91] Antonietti, M., Förster, S., Hartmann, J., Oestreich, S., Wenz, E., *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1996**, 44, 579
- [92] Förster, S., Antonietti, M., *Adv. Mater.* **1998**, 10, 195
- [93] Ahmadi, T. S., Wang, Z. L., Henglein, A., El-Sayed, M. A., *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1161
- [94] Antonietti, M., Göltner, C., *Angew. Chem.* **1997**, 109, 944
- [95] Bronstein, L. M., Sidorov, S. N., Valetsky, P. M., Hartmann, J., Cölfen, H., Antonietti, M., *Langmuir* **1999**, 15, 6256
- [96] Spatz, J. P., Roescher, A., Möller, M., *Adv. Mater.* **1996**, 8, 337
- [97] Möller, M., Spatz, J. P., Roescher, A., Mößmer, S., Selvan, S. T., Klok, H.-A., *Curr. Opinion Colloid Interface Sci.* **1997**, 2, 177
- [98] Selvan, S. T., Spatz, J. P., Klok, H.-A., Möller, M., *Adv. Mater.* **1998**, 10, 132
- [99] Liz-Marzán, L. M., Giersig, M., Mulvaney, P., *Chem. Commun.* **1996**, 731
- [100] Liz-Marzán, L. M., Giersig, M., Mulvaney, P., *Langmuir* **1996**, 12, 4329
- [101] Giersig, M., Ung, T., Liz-Marzán, L. M., Mulvaney, P., *Adv. Mater.* **1997**, 9, 570
- [102] Ung, T., Liz-Marzán, L. M., Mulvaney, P., *Langmuir* **1998**, 14, 3740

- [103] Stöber, W., Fink, A., Bohn, E., *J. Colloid Interf. Sci.* **1968**, 26, 62
- [104] Kreibig, U., Vollmer, M., *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer, Berlin **1995**
- [105] Mie, G., *Ann. Phys.* **1908**, 25, 377
- [106] Underwood, S., Mulvaney, P., *Langmuir* **1994**, 10, 3427
- [107] Shafi, K. V. P. M., Gedanken, A., Prozorov, R., *Adv. Mater.* **1998**, 10, 590
- [108] Ugelstad, J., Berge, A., Ellingsen, T., Schmid, R., Nilsen, T.-N., Mörk, P. C., Stenstad, P., Hornes, E., Olsvik, Ö., *Progr. Polym. Sci.* **1992**, 17, 87
- [109] Ellingsen, T., Aune, O., Berge, A., Kilaas, L., Schmid, R., Stenstad, P., Ugelstad, J., Hagen, S., Wenig, E., Johansen, L., *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1993**, 70/71, 315
- [110] Weiss, P., *Compt. Rend.* **1906**, 143, 1136
- [111] Interrante, L. V., Hampden-Smith, M. J., *Chemistry of Advanced Materials: an overview*, Wiley-VCH, New York **1998**
- [112] Riedel, E., *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin **1990**
- [113] Cahn, R. W., Haasen, P., Kramer, E. J., *Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment, Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics* (Vol. 3B, Part II), VCH, Weinheim **1994**
- [114] Frenkel, J., Dorfman, J., *Nature* **1930**, 126, 274
- [115] Néel, L., *C. R. Acad. Sci.* **1949**, 228, 664
- [116] Cullity, B. D., *Introduction to Magnetic Materials*, Adison-Wesley, Reading, Mass. **1972**
- [117] Guimarães, A. P., Oliveira, I. S., *Magnetism and Magnetic Resonance in Solids*, Wiley, New York 1998
- [118] Gobe, M., Kigiro, K.-N., Kandori, K., Kitahara, A., *J. Coll. Interf. Sci.* **1983**, 93,293
- [119] Mann, S., Hannington, J. P., Williams, R. J. P., *Nature* **1986**, 324, 565
- [120] Zhao, X. K., Xu, S., Fendler, J. H., *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 2573
- [121] Raymond, L., Revol, J.-F., Ryan, D. H., Marchessault, R. H., *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, 59, 1073
- [122] Ziolo, R. F., Giannelis, E. P., Weinstein, B. A., O'Horo, M. P., Ganguly, B. N., Mehrotra, V., Russell, M. W., Huffman, D. R., *Science* **1992**, 257, 219
- [123] Winnik, F. M., Morneau, A., Ziolo, R. F., Stöver, H. D. H., Li, W.-H., *Langmuir* **1995**, 11, 3660
- [124] Massart, R., *IEEE Trans. Magn.* **1981**, MAG-17, 1247
- [125] Philipse, A. P., van Bruggen, M. P. B., Pathmamanoharan, C., *Langmuir* **1994**, 10, 92
- [126] Vrij, A., Philipse, A. P., *NATO Adv. Res. Workshop on Fine Particles Science and Technology from Micro- to Nanoparticles*, Italien **1995**
- [127] Correa-Duarte M. A., Giersig, M., Kotov, N. A., Liz-Marzán, L. M., *Langmuir* **1998**, 14, 6430
- [128] Aliev, F. G., Correa-Duarte M. A., Mamedov, A., Ostrander, J. W., Giersig, M., Liz-Marzán, L. M., Kotov, N. A., *Adv. Mater.* **1999**, 11, 1006
- [129] Nakatani, I., Furubayashi, T., Takahashi, T., Hanaoka, H., *J. Magn. Magn. Mater.* **1987**, 65, 261
- [130] Thomas, J. R., *J. Appl. Phys.* **1966**, 37, 2914
- [131] Hess, P. H., Parker Jr., P. H., *J. Appl. Polym. Sci.* **1966**, 10, 1915
- [132] Platonova, O. A., Bronstein, L. M., Solodovnikov, S. P., Yanovskaya, I. M., Obolonkova, E. S., Valetsky, P. M., Wenz, E., Antonietti, M., *Coll. Polym. Sci.* **1997**, 275, 426
- [133] Yiping, L., Hadjipanayis, G. C., Sorensen, C. M., Klabunde, K. J., *J. Appl.*

- Phys.* **1990**, 67, 4502
- [134] Petit, C., Taleb, A., Pileni, M.-P., *Adv. Mater.* **1998**, 10, 259
- [135] Osuna, J., de Caro, D., Amiens, C., Chaudret, B., Snoek, E., Respaud, M., Broto, J.-M., Fert, A., *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 14571
- [136] Becker, J. A., Schäfer, R., Festag, R., Wendorff, J. H., Pebler, J., Quaiser, S. A., Helbig, W., Reetz, T., *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 2520
- [137] Paradies, H. H., Hinze, U., Thies, M., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1994**, 98, 938
- [138] Lindenblatt, G., persönliche Mitteilung
- [139] Jungmann, N., Diplomarbeit, Mainz **1997**
- [140] Jungmann, N., unveröffentlichte Ergebnisse
- [141] Rousseau, F., Poinsignon C., Garcia, J., Popall, M., *Chem. Mater.* **1995**, 7, 828
- [142] Zhmud, B. V., Sonnefeld, J., *J. Non-Cryst. Sol.* **1996**, 195, 16
- [143] Gravel, M.-C., Laine, R. M., *Polym. Prepr.* **1999**, 38, 155
- [144] Lindenblatt, G., Diplomarbeit, Mainz **1997**
- [145] Lindenblatt, G., Dissertation, in Vorbereitung
- [146] Donath, E., Sukhorukov, G. B., Caruso, F., Davis, S. A., Möhwald, H., *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2323
- [147] Hotz, J., Meier, W., *Langmuir* **1998**, 14, 1031
- [148] Thurmond, K. B., Kowalewski, T., Wooley, K. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6656
- [149] Regen, J. L., Shin, J.-S., *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5756
- [150] Newkome, G. R., Moorefield, C. N., *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1993**, 34, 75
- [151] Jansen, J. F. G. A., de Brabander-van den Berg, E. M. M., Meijer, E. W., *Science* **1994**, 266, 1226
- [152] Caruso, F., Caruso, R. A., Möhwald, H., *Science* **1998**, 282, 1111
- [153] Moya, S., Sukhorukov, G. B., Auch, M., Donath, E., Möhwald, H., *J. Colloid Interf. Sci* **1999**, 216, 297
- [154] Caruso, F., Caruso, R. A., Möhwald, H., *Chem. Mater.* **1999**, 11, 3309
- [155] Antonietti, M., Gröhn, F., Hartmann, J., Bronstein, L., *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2170
- [156] *Organikum*, 16. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin **1986**
- [157] Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie, Stickstoffverbindungen II/III*, Thieme, Stuttgart **1958**
- [158] March, J., *Advanced Organic Chemistry*, 4<sup>th</sup> Ed., Wiley-Interscience, New York **1992**
- [159] Swain, J. G., Langsdorf, W. P., *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 2813
- [160] Jander, G., Jahr, K. F., *Maßanalyse*, de Gruyter, Berlin **1985**
- [161] Sukhorukov, G., Dähne, L., Hartmann, J., Donath, E., Möhwald, H., *Adv. Mater.* **2000**, 12, 112
- [162] Green, F. J., *The Sigma-Aldrich Handbook of Stains, Dyes and Indicators*, Aldrich Chemical Company, Milwaukee **1990**
- [163] Falbe, J., Regitz, M. (Hrsg.), *Römpp Chemie Lexikon*, Thieme, Stuttgart, **1989 – 1992**
- [164] Chauhan, U. P. S., Ray Sarkar, B. C. R., *Anal. Biochem.* **1969**, 32, 70
- [165] Heinemann, K. L., *Stain Technol.* **1970**, 45, 165
- [166] Chadwick, C. S., McEntegart, M. G., Nairn, R. C., *Lancet* **1958**, 1, 412
- [167] Moore, W. J., Hummel, D. O., *Physikalische Chemie*, de Gruyter, Berlin **1983**

- [168] Dong, D. C., Winnik, M. A., *Can. J. Chem.* **1984**, 62, 2560
- [169] Creighton, J. A., Eadon, D. G., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1994**, 87, 3881
- [170] Henglein, A., Ershov, B. G., Malow, M., *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 14129
- [171] Brauer, G., *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart **1981**
- [172] Bronstein, L. M., Seregina, M. V., Platonova, O. A., Kabachii, Y. A., Chernyshov, M., Ezernitskaya, M. G., Dubrovina, L. V., Bragina, T. P., Valetsky, P. M., *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 1357
- [173] *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Band 6, Kobalt-Organische Verbindungen, Teil II*, Verlag Chemie, Weinheim **1973**
- [174] Harris, R. J., Roos, C., Djalali, R., Rheingans, O., Maskos, M., Schmidt, M., *Micron* **1999**, 30, 289
- [175] Nishikawa, M., Kita, E., Esaka, T., Tasaki, A., *J. Magn. Magn. Mater.* **1993**, 126, 303
- [176] Bücher, J. P., Douglass, D. C., Bloomfield, L. A., *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 66, 3052
- [177] Billas, I. M. L., Châtelain, A., de Heer, W. A., *Science* **1994**, 265, 1682
- [178] *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, System-Nr. 58, Kobalt, Teil B*, Verlag Chemie, Weinheim **1963**
- [179] Hatfield, W. E., Yoke, J. T., *Inorg. Chem.* **1962**, 1, 463

# Anhang

## A Abkürzungen

|       |   |      |   |
|-------|---|------|---|
| Ac    | Acetat  | Ph   | Phenyl                                  |
| AFFFF | asymmetrische Fluß Feld-<br>Fluß-Fraktionierung | PHK  | Pseudohohlkugel                         |
| AFM   | Atomic Force Microscopy                         | PMMA | Polymethylmethacrylat                   |
| BSF   | Brilliant-sulfaflavin                           | Pr   | Propyl                                  |
| CLR   | Chemilumineszenzreaktion                        | PS   | Polystyrol                              |
| CM    | Calmagit  | P2VP | Poly(2-vinylpyridin)                    |
| D     | Diethoxydimethylsilan                           | P4VP | Poly(4-vinylpyridin)                    |
| DBS   | Dodecylbenzolsulfonsäure                        | PY-1 | Pyren-1-sulfonsäure                     |
| DLS   | Dynamische Lichtstreuung                        | PY-4 | Pyren-1,3,6,8-tetrasulfonsäure          |
| EA    | Elementaranalyse                                | RI   | Refractive Index                        |
| Et    | Ethyl   | RKM  | Rasterkraftmikroskopie                  |
| EtOH  | Ethanol   | RT   | Raumtemperatur                          |
| FBH   | Fuchsin Basisch Hydrochlorid                    | SEC  | Size Exclusion<br>Chromatography        |
| FFF   | Feld-Fluß-Fraktionierung                        | SLS  | Statische Lichtstreuung                 |
| GPC   | Gelpermeationschromato-<br>graphie              | SRB  | Sulforhodamin B                         |
| HK    | Hohlkugeln                                      | STM  | Scanning Tunnel Microscopy              |
| HMN   | Hexamethyldisilazan                             | T    | Trimethoxymethylsilan                   |
| HPLC  | High Performance Liquid<br>Chromatographie      | TB   | Thymolblau                              |
| LS    | Lichtstreuung                                   | TEM  | Transmissionselektronen-<br>mikroskopie |
| M     | Methoxytrimethylsilan                           | THF  | Tetrahydrofuran                         |
| Me    | Methyl  | UV   | ultravioletter Bereich des<br>Spektrums |
| MeOH  | Methanol  | VIS  | sichtbarer Bereich des<br>Spektrums     |
| MWCO  | molecular weight cut-off                        | VK   | Vollkugeln                              |
| PE    | Polyelektrolyt                                  |      |   |
| PEO   | Polyethylenoxid                                 |      |   |

## B Symbole

|       |   |       |                                   |
|-------|---|-------|-----------------------------------|
| a     | Mark-Houwink-Parameter                              | $c_i$ | Konzentration der<br>Komponente i |
| A     | experimentell bestimmte<br>Basislinie in der DLS    | c     | Federkonstante                    |
| $A_2$ | zweiter Virialkoeffizient des<br>osmotischen Drucks | C     | Curie-Konstante                   |
| $A_3$ | dritter Virialkoeffizient des<br>osmotischen Drucks | d     | (Stäbchen)durchmesser             |
| B     | Signal-Rausch-Verhältnis                            | d     | Schichtdicke                      |
|       |   | dn/dc | Brechungsindexinkrement           |
|       |   | D     | Diffusionskoeffizient             |



|              |   |                |   |
|--------------|---|----------------|---|
| $D_z$        | z-Mittel des<br>Diffusionskoeffizienten                                     | $N$            | Anzahl der Streuzentren pro<br>Molekül                              |
| $D_{app}$    | scheinbarer<br>Diffusionskoeffizient  | $N_A$          | Avogadro Konstante,<br>$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ |
| DK           | Dielektrizitätskonstante  | $n_i$          | Brechungsindex der<br>Komponente i                                  |
| e            | Elementarladung,<br>$e = 1,60219 \cdot 10^{-19} \text{ C}$                  | p              | Umsatz  |
| $E(\lambda)$ | Extinktion  | $P_i(q)$       | Molekülformfaktor der<br>Komponente i                               |
| f            | Reibungsparameter   | $P_z(q)$       | z-Mittelwert des<br>Molekülformfaktors                              |
| f            | Funktionalität  | q              | Betrag des Streuvektors   |
| F            | Kraft   | r              | Abstand Streuvolumen -<br>Detektor                                  |
| $g_1(t)$     | Autokorrelationsfunktion des<br>Streufeldes                                 | $\vec{r}_{ij}$ | Abstandsvektor der<br>Streuzentren i und j                          |
| $g_2(t)$     | Autokorrelationsfunktion der<br>Streuintensität                             | R              | allgemeine Gaskonstante   |
| H            | magnetische Feldstärke  | R              | Retentionsverhältnis  |
| $H_C$        | Koerzitivfeldstärke   | $R_\Theta$     | Rayleigh Verhältnis   |
| $I_s$        | Exzeßstreuintensität  | $R_g$          | Trägheitsradius   |
| $I_0$        | Intensität des Primärstrahls  | $R_h$          | hydrodynamischer Radius   |
| I            | Intensität der Strahlung nach<br>Durchtritt durch ein Medium                | S              | Flottenverhältnis   |
| k            | Boltzman Konstante,<br>$k = 1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$         | $S(q)$         | statischer Strukturfaktor   |
| k            | Apparatekonstante bei der<br>Dichtemessung                                  | $S(q,t)$       | dynamischer Strukturfaktor  |
| $k(\lambda)$ | Imaginärteil des komplexen<br>Brechungsindex                                | t              | Zeit  |
| K            | Optische Konstante  | $t_R$          | Retentionszeit  |
| K            | Mark-Houwink-Konstante  | $t_0$          | Totzeit   |
| l            | effektive Schichtdicke  | T              | absolute Temperatur   |
| l            | mittlere freie Weglänge der<br>Elektronen                                   | T              | Schwingungsdauer  |
| L            | Stäbchenlänge   | $T_B$          | „blocking“-Temperatur   |
| $m_e$        | effektive Masse des Elektrons,<br>$m_e = 9,10953 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ | $T_C$          | Curie-Temperatur  |
| $m_i$        | Massenanteil der<br>Teilchensorte i   | U              | Absolutwert der<br>Driftgeschwindigkeit                             |
| $m_M$        | Masse des Monomers  | v              | Geschwindigkeit   |
| $m_T$        | Masse des Tensids   | V              | Volumen   |
| M            | Molmasse  | $V_\Theta$     | Streuvolumen  |
| M            | Magnetisierung  | $V_e$          | Elutionsvolumen   |
| $M_R$        | Remanenzmagnetisierung  | $V_h$          | hydrodynamisches Volumen  |
| $M_S$        | Sättigungsmagnetisierung  | $V_R$          | Retentionsvolumen   |
| $M_i$        | Molekulargewicht der<br>Teilchensorte i                                     | $V_0$          | Totvolumen  |
| $M_w$        | Gewichtsmittel des<br>Molekulargewichts                                     | w              | Kanalhöhe   |
|              |   | $w_i$          | Gewichtsbruch der<br>Komponente i                                   |
|              |   | $x_i$          | Gewichtsanteil der<br>Komponente i                                  |

|                        |   |                       |  |
|------------------------|---|-----------------------|--|
| $\alpha$               | Polarisierbarkeit   | $\lambda_0$           | Wellenlänge des Lichts im Vakuum   |
| $\alpha$               | Verzweigungskoeffizient   | $\mu$                 | chemisches Potential   |
| $\alpha(\lambda)$      | linearer Extinktionskoeffizient   | $\mu_i$               | normalisierter i-ter Kumulant der Autokorrelationsfunktion der Streufeldes |
| $\chi$                 | magnetische Suszeptibilität   | $\nu_i$               | Brechungsindexinkrement der Komponente i                                   |
| $\varepsilon(\lambda)$ | molarer dekadischer Extinktionskoeffizient  | $\nu_f$               | Fermi-Geschwindigkeit  |
| $\varepsilon$          | Dielektrizitätskonstante  | $\Pi$                 | osmotischer Druck  |
| $\varepsilon_m$        | Dielektrizitätskonstante des umgebenden Mediums   | $\Theta$              | Streuwinkel  |
| $\varepsilon_0$        | Dielektrizitätskonstante des Vakuums,<br>$\varepsilon_0 = 8,85419 \cdot 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$ | $\Theta$              | paramagnetische Curie-Temperatur   |
| $\gamma(\lambda)$      | Extinktionskoeffizient  | $\rho_i$              | Dichte der Komponente i  |
| $\Gamma$               | Resonanz-/Dämpfungs-frequenz  | $\sigma_{\text{ext}}$ | Extinktionsquerschnitt   |
| $\Gamma_n$             | Kumulant n-ter Ordnung  | $\tau$                | Zeitabstand Meßkanäle des Korrelators                                      |
| $\eta$                 | Viskosität  | $\omega$              | Kreisfrequenz  |
| $[\eta]$               | intrinsische Viskosität   | $\omega_p$            | Plasmafrequenz   |
| $\lambda$              | Retentionsparameter   |                       |  |
| $\lambda$              | Wellenlänge des Lichts im Medium  |                       |  |





## DANKSAGUNG

An dieser Stelle möchte ich Prof. M. Schmidt für die Überlassung des vielseitigen und interessanten Themas, viele Freiheiten bei der Bearbeitung und seine ständige Diskussionsbereitschaft danken. Mein besonderer Dank gilt Michael, meinem „kleinen Chef“, für die Geduld die er mit mir hatte, bis wir eine gemeinsame Basis für unsere Zusammenarbeit gefunden hatten, für sein Interesse, seine Unterstützung und seine stete Bereitschaft zu Diskussionen jeglicher Art, vor allem jedoch für seine Freundschaft.

Dem gesamten Arbeitskreise danke ich für das ständig wiederkehrende Gefühl, Mitglied in einer Daily Soap zu sein. Ganz besonders möchte ich mich bei den ehemaligen Kugelkochern Chris (ich weiß jetzt, was es bedeutet, ein klein wenig unordentlich zu sein), Olaf (Grüße nach Eriskirch), Tina (laß Dich nicht unterkriegen) und unserer Küchenfee Antje für die gute Zusammenarbeit, die gegenseitige Hilfsbereitschaft sowie viele nette Stunden in der Teecke bedanken. In diesem Zusammenhang gilt mein Dank auch Peter (dem Herrscher über den Arzneitempel) für immer neue Tips und Tricks, wie man Geld sparen kann, Wolfgang für seine gerne verwerteten Vorlagen, Karl für seine Hilfsbereitschaft und seinen unerschöpflichen Fundus an Veröffentlichungen und Kopien zu allen erdenklichen Themen sowie Ray (hopp jetzt!) und Michael N. für die abwechslungsreichen Gespräche und einige nette Abende außerhalb des Instituts.

Für die meßtechnische Unterstützung möchte ich ganz besonders Eva für die Aufnahme unzähliger GPCs und ihre stete Bereitschaft, das Arbeitsklima zu verbessern, Robin Harris und Rudolf Würfel für die TEM-Aufnahmen, Norbert für die AFM-Aufnahmen, sein Interesse an den Themen anderer sowie seine und Tims freundliche und prompte Unterstützung bei Computerproblemen aller Art, Michael Huth für die SQUID-Messungen, der Wacker Chemie und Jochen Ebenhoch für die Stickstoff- und Wassergehaltsbestimmungen, meinem Kochstudenten Marcel (Du bist der beste!), der tapfer und ohne Murren hunderte von UVs für mich gemessen hat und zusätzlich stets einige spannende Geschichten auf Lager hatte, und allen anderen, die ihren Beitrag zu dieser Arbeit geleistet haben, danken.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern für ihre Unterstützung, ohne die mein Studium nicht möglich gewesen wäre, und Johannes für seine Geduld, seine Unterstützung und sein Interesse an meiner Arbeit.

