

Synthese organisch-anorganischer Hybridmaterialien in Mehrkomponenten- Lösungsmittelsystemen

Dissertation

zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie und Pharmazie der
Johannes-Gutenberg Universität zu Mainz
vorgelegt von

Simon Stelzig
geboren in Memmingen, Bayern

Mainz 2009

Dekan:

1. Berichtstatter:

2. Berichtstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 22.02.2010

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
1.1	Allgemeines	1
1.2	Grundlegende Überlegungen zu Nanokompositen	4
1.3	Verfahren zur Herstellung von Nanokompositen	8
1.3.1	Oberflächenmodifizierung anorganischer Partikel	8
1.3.2	Einbau funktionalisierter Partikel in Polymermatrizen und Herstellung der Kompositmaterialien	11
2	ZIELSETZUNG DER ARBEIT	15
3	MEHRKOMPONENTEN-LÖSUNGSMITTELSYSTEME	19
3.1	Anwendung latent-biphasischer Systeme	21
3.2	Allgemeine Überlegungen	23
3.2.1	Binäre Systeme	25
3.2.2	Ternäre Systeme	27
3.3	Zusammenfassung	28
4	OBERFLÄCHENMODIFIZIERUNG - SiO₂-PARTIKEL	29
4.1	Verwendung niedermolekularer Tenside	31
4.2	Verwendung hochmolekularer amphiphiler Copolymere	35
4.2.1	Binäre Lösungsmittelgemische	37
4.2.2	Ternäre Lösungsmittelgemische	41
4.2.3	Einfluß des Verhältnisses von amphiphilem Copolymer zu an- organischen Partikeln	54

4.2.4	Untersuchung der einzelnen Schritte des Funktionalisierungsschrittes mittels dynamischer Lichtstreuung	59
4.2.5	Detaillierte Untersuchung des Adsorptionsvorganges der amphiphilen Copolymere	61
4.2.6	Verhalten des amphiphilen Copolymers innerhalb des Lösungsmittelgemisches	68
4.2.7	Hochskalierung dieses Verfahrens	70
4.3	Alternative Lösungsmittelsysteme	70
4.3.1	Lösungsmittelsysteme aliphatisches Alkan/Ethanol/H ₂ O	70
4.4	Variation der amphiphilen Copolymere	74
4.5	Zusammenfassung	77
5	HERSTELLUNG VON NANOKOMPOSITMATERIALIEN	79
5.1	Polymethylmethacrylat-Matrix	80
5.2	Polyurethan-Matrix	83
5.3	Mechanische Eigenschaften der PU-Nanokomposite	107
5.4	Zusammenfassung	110
6	NACHWEIS DER KERN-SCHALE-STRUKTUR	111
6.1	Nachträgliche Markierung der Polymerhülle	113
6.2	Kovalenter Einbau der Markierungssubstanz	115
6.3	Nachweis durch Hypothese der dichtest gepackten Kerne	121
6.4	Zusammenfassung	122
7	VERALLGEMEINERUNG - VERFAHREN DER LÖSUNGSMITTELSYSTEME	123
7.1	Oberflächenmodifizierung von Al ₂ O ₃ -, CeO ₂ - und ZrO ₂ -Partikeln	124
7.2	Sulfonsäuren als hydrophiler Baustein	125
7.3	Phospon- und Phosphorsäurederivate als Ankergruppen	133
7.3.1	Poly(4-Dodecylstyrol-co-4-vinylbenzylphosphonsäure) (PI)	135
7.3.2	Poly(2-ethylhexylmethacrylat-co-2-(Phosphonooxy)-ethylmethacrylat) (PII)	141
7.3.3	Poly(2-ethylhexylmethacrylat-co-2-(Methacryloyloxy)-ethylphosphonsäure) (PIII)	149
7.3.4	Poly(2-ethylhexylmethacrylat-co-5-(Phosphonooxy)-pentylmethacrylat) (PIV)	152

7.3.5	Poly(2-ethylhexylmethacrylat-co-5-(Methacryloyloxy)- pentyolphosphonsäure) (PV)	154
7.3.6	Anwendung der Copolymere PI-PV auf TiO ₂ -, ZnO- und Fe ₃ O ₄ -Partikel	156
7.3.7	Zusammenfassung	160
7.4	Postmodifizierung funktionalisierter Partikel	161
7.4.1	Postmodifizierung funktionalisierter SiO ₂ -Partikel	162
7.4.2	Postmodifizierung von Al ₂ O ₃ -, CeO ₂ -, TiO ₂ - und Fe _x O _y - Partikeln	170
7.4.3	Zusammenfassung	174
8	ANWENDUNG DER LASERABLATION	177
8.1	Herstellung modifizierter Cu- und Ag-Partikel	179
8.2	Einbau der Cu- und Ag-Partikel in perfluorierte Polymere	185
8.3	Antibakterielle Wirkung Ag-haltiger perfluorierter Polymere	187
8.4	Zusammenfassung	189
9	ZUSAMMENFASSUNG	191
10	EXPERIMENTELLER TEIL	197
10.1	Methoden und Materialien	197
10.2	Instrumentelle Analyseverfahren	197
10.2.1	Kernmagnetische Resonanzspektroskopie (NMR)	197
10.2.2	Gelpermeationschromatographie (GPC)	198
10.2.3	Rasterelektronenmikroskopie (SEM)	198
10.2.4	Dynamische Lichtstreuung	198
10.2.5	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	198
10.2.6	Infrarotspektroskopie (FT-IR-Spektroskopie)	198
10.2.7	Thermische Analyse (DSC/TGA)	199
10.3	Synthese der Monomere	199
10.3.1	10-Hydroxydecylmethacrylat (HDMA)	199
10.3.2	4-Dodecylstyrol (DS)	200
10.3.3	4-Vinylbenzylphosphonsäurediethylester (4VBPDEE)	201
10.3.4	2-(Dimethoxyphosphoryl)ethylmethacrylat (MOEPA)	201
10.3.5	5-(Diethoxyphosphoryl)pentylmethacrylat (MOPPA)	202

10.3.6	5-(Phosphonooxy)pentylmethacrylat (PPMA)	203
10.3.7	3-Azidopropylmethacrylat (AzPMA)	203
10.3.8	N-(3-azidopropyl)-5-(dimethylamino)naphthalen-1-sulfonamid (F ^{Azid})	204
10.4	Polymersynthese	205
10.4.1	Synthesevorschrift A	205
10.4.2	Synthesevorschrift B	206
10.4.3	Synthesevorschrift C	207
10.4.4	Esterhydrolyse der Phosphonsäure- und Phosphorsäureester	207
10.4.5	NMR-Daten der Copolymere	207
10.4.6	Poly(1H,1H-heptafluorobutylmethacrylat (PFBMA))	211
10.4.7	Poly(2,3,4,5,6)-pentafluorstyrol	211
10.5	Funktionalisierung der Partikel	211
10.5.1	Funktionalisierungsvorschrift I	212
10.5.2	Funktionalisierungsvorschrift II	212
10.6	Cycloaddition auf der Oberfläche der funktionalisierten Partikel	212

1 EINLEITUNG

1.1 ALLGEMEINES

Unter dem Begriff Hybridmaterialien oder Nanokomposite versteht man oftmals die Vereinigung von organischen und anorganischen Materialien. Die Motivation zur Herstellung solcher Materialien liegt darin, die vorteilhaften Eigenschaften der eingesetzten Stoffe in einem aus ihnen aufgebauten Material zu vereinen. Im gleichen Atemzug möchte man dies für deren negative Eigenschaften vermeiden. Gleichwohl besteht neben der Möglichkeit der Verbesserung bestimmter Merkmale auch die Generierung vollkommen neuartiger Materialeigenschaften durch das Zusammenspiel der verwendeten Komponenten.

Nanokomposite sowie Hybridmaterialien sind jedoch beileibe keine Erfindung der letzten Jahre bzw. Jahrzehnte. Erste wissenschaftliche Arbeiten auf dem Gebiet der Kolloidchemie reichen bis ins 19. Jahrhundert auf Michael Faraday zurück[1]. Hierbei stand vor allem Gold, aufgrund seines farblichen Charakters, im Vordergrund. So wurden Goldkolloide bereits von den Römern zur Rotfärbung von Glas eingesetzt (Lycurgus-Becher)[2, 3].

Eines der bedeutendsten Beispiele innerhalb der Gruppe der Komposite sind jene, die durch den Einbau eines anorganischen Materials in eine zweite Substanz, die sogenannte Matrix, erfolgen, wobei es sich bei der Matrix um organische Materialien wie etwa Polymere handelt[4].

Da reine Polymere für bestimmte Anwendungen häufig unzureichende Eigenschaften, in Bezug auf Härte, Schlagzähigkeit, Kratzfestigkeit, UV-Stabilität, etc. aufweisen, ergibt sich großes Potential zu deren Verbesserung.

Beispiele hierfür sind vielfältig, so ist etwa die Optimierung der mechanischen Eigenschaften von Polymeren von enormer Bedeutung, wie zum Beispiel im Falle

der Polyolefine [5, 6] oder der Polyurethane[7, 8]. Diese beiden Substanzklassen finden Anwendung im industriellen Maßstab, etwa im Automobilbereich, für Beschichtungen oder Baustoffe. Weitere Einsatzgebiete für Komposite sind der Bereich Farben/Pigmente [9] sowie Polymere mit verbessertem Flammenschutz[10] und veränderten optischen[11] bzw. magnetischen Eigenschaften[12] sowie vieles mehr.

Jedoch zeigte sich bei „herkömmlichen“ Kompositmaterialien, bei denen die Dimension der eingesetzten anorganischen Füllstoffe im Mikrometerbereich lag, daß die Verbesserung einer bestimmten Eigenschaft stets mit der Verschlechterung einer anderen einherging[13]. So führte etwa die Erhöhung der Härte von Polymeren durch Einbau eines anorganischen Füllstoffes zu deren Versprödung. Beispielsweise bedingt der Einbau von 40 Gew.-% Wollastonit in ein Nylonharz eine Erhöhung der Bruchfestigkeit um etwa 20%, führt jedoch gleichzeitig zu einer Verringerung der Bruchdehnung von 60% auf 3%[4, 14].

Um dieses Problem zu umgehen, erfolgte der Übergang von herkömmlichen Kompositen hin zu Nanokompositen, bei denen mindestens eine Dimension der eingesetzten Komponenten im Nanometerbereich liegt[15]. Ein Grundproblem hierin bestand jedoch in der Herstellung von anorganischen Materialien im Nanometer- bzw. Subnanometerbereich. Dies änderte sich mit der Entwicklung des Sol-Gel-Prozesses[16], wobei dieser Prozeß zunächst verwendet wurde, um SiO₂ ausgehend von Alkoxysilanen herzustellen[17]. Im Gegensatz zu vielen anderen Prozessen zur Herstellung anorganischer Partikel, wie durch Pyrolyse[18, 19] oder durch Mahlmethode[n] [20], handelt es sich beim Sol-Gel-Prozeß um ein äußerst mildes Verfahren.

Betrachtet man den Übergang von „herkömmlichen“ Kompositen hin zu Nanokompositen, so steigt durch die Verringerung der Größe des Füllstoffes die Grenzfläche zwischen dem anorganischen und organischen Material drastisch an. Auch für den anorganischen Füllstoff selbst ergibt sich eine drastische Änderung: Liegen die Teilchen im Nanometerbereich (Größe < 10 nm) vor, so verfügen diese praktisch über keine Bulkatome mehr, sondern jedes Atom ist *de facto* ein Oberflächenatom. Dies bedeutet aber auch, daß sich diese Teilchen nicht mehr wie ihre entsprechenden Volumenmaterialien verhalten (*Quantum Size Effect*)[21]. Die Grenzfläche hat deshalb einen entscheidenden Einfluß auf die Materialeigenschaften der resultierenden

Komposite[22, 23].

Dieser Effekt auf die Materialeigenschaften kann anhand des folgenden Beispiels gezeigt werden: man benötigt für die Erhöhung des Young'schen Moduls von Polypropylen mittels Talk etwa 10 Gew.-% Teilchen im Nanometerbereich, wohingegen man für dieselbe Steigerung des Young'schen Moduls bei Verwendung von Partikeln im Mikrometerbereich etwa 30 Gew.-% Talk benötigt[24].

Wie bereits zu Beginn erwähnt ist die Verbesserung der Matrix ein Hauptmotiv für die Herstellung von Nanokompositen, d.h. die Verbesserung ihrer Materialeigenschaften durch den Einbau von anorganischen Materialien. Es stellt sich die Frage, worin die Vorteile bzw. Synergieeffekte in der Vereinigung von anorganischen und organischen Spezies liegen. Der wohl offensichtlichste Vorteil liegt in einer Kombination der oftmals ungleichen Eigenschaften (Tabelle 1.1).

Tabelle 1.1: Vergleich der allgemeinen Eigenschaften typischer anorganischer und organischer Materialien.

Eigenschaften	organische Materialien (z.B. Polymere)	anorganische Materialien (SiO ₂ , Metalloxide)
Bindungstypus	kovalent (C-C), v.d.Waals, H-Brücken	ionisch, kovalent (M-O)
T _g	niedrig (-120 °C - 200 °C)	hoch (≥ 200 °C)
therm. Stabilität	niedrig (< 350 °C - 450 °C)	hoch (≥ 100 °C)
Dichte	0,9 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ - 1,2 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	2,0 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ - 4,0 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
Brechungsindex	1,2 - 1,6	1,15 - 2,7
mechan. Eigenschaften	Dehnbarkeit	Härte
	Verformbarkeit	Festigkeit
	gummielastisch	brüchig
Hydrophobie	hydrophob	hydrophil
Permeabilität	± gaspermeabel	schwach permeabel für Gase
elektron. Eigenschaften	isolierend bis leitend	isolierend bis halbleitend
Verarbeitbarkeit	gut	schwierig für Pulver
	(Formpressen, Gießen, Filmbildung)	gut für Sol-Gel-Filme

Tabelle entnommen aus G. Kickelbick, *Hybrid Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany 2007.[4]

Betrachtet man Tabelle 1.1, so sieht man, daß die Kombination von anorganischen und organischen Bausteinen eine Vielzahl von Möglichkeiten zur Verbesserung der Merkmale der organischen Stoffe bietet, aber insbesondere die Erzeugung neuer Eigenschaften eröffnet (optische[25, 26], magnetische[27] oder elektronische[28]).

1.2 GRUNDLEGENDE ÜBERLEGUNGEN ZU NANOKOMPOSITEN

In Kapitel 1.1 wurde bereits erwähnt, daß Nanokomposite basierend auf anorganischen Teilchen, welche homogen in ein Polymer eingebettet werden, von großer Bedeutung sind. Im Folgenden wird speziell auf partikuläre Nanokomposite eingegangen, die auch Hauptbestandteil dieser Arbeit sind. Neben Partikeln kommen allgemein auch Plättchen und Fasern als anorganische Bestandteile zum Einsatz, werden jedoch hier nicht behandelt. Nachfolgend bezeichnet der Begriff Nanokomposite demnach ausschließlich Komposite, welche auf anorganischen Nanopartikeln und polymeren Matrizen beruhen.

Eine Besonderheit von Nanokompositen gegenüber „herkömmlichen“ Kompositen mit anorganischen Teilchen im Mikrometerbereich ergibt sich aus der geringen Größe der Partikel, hängen einige physikalische Eigenschaften doch stark von derselben ab. Ein Beispiel größenabhängiger Eigenschaften ist die elektronische Struktur des Materials und somit auch dessen Farbe[29]. So zeigen etwa CdS-Partikel ein Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge $\lambda = 368$ nm, während das entsprechende Volumenmaterial eine monoton abnehmende Absorption bei $\lambda < 550$ nm zeigt[30, 31]. Dies zeigt den Übergang von diskreten Energieniveaus in Partikelform hinzu Energiebändern im Bulkmaterial an.

Ein weiteres Beispiel ist die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Partikelgröße. Als Beispiel sei hier PbS genannt, welches als Volumenmaterial einen Brechungsindex von ca. 4,3 besitzt, wohingegen dieser auf einen Wert von 2 absinkt, wenn PbS in partikulärer Form mit einem mittleren Partikeldurchmesser von ca. 4 nm vorliegt[32].

Auch hat die Partikelgröße eine Auswirkung auf die Farbe, wie am Beispiel von Gold sehr deutlich beschrieben wurde[33]. So zeigen Goldpartikel bei zunehmender

Größe eine Übergang von rot über blau hin zur typische Farbe des Volumenmaterials.

Ein weiterer wichtiger Punkt im Bereich der Nanokomposite, welcher ebenfalls maßgeblich von der Größe der eingebetteten Partikel beeinflusst wird, ist die Transparenz dieser Materialien. Diese spielt in vielen Stoffen, welche auf Polymeren basieren, eine große Rolle, wie etwa im Bereich der Klarlacke, Verglasungen oder Beschichtungen. Ein klassisches Beispiel hierfür ist Plexiglas®[34] (Polymethylmethacrylat - PMMA), welches als Ersatz für herkömmliches Glas vielfältige Verwendung findet. Will man nun die mechanischen Eigenschaften von PMMA durch den Einbau anorganischer Partikel verbessern, so muss hierbei die Transparenz des PMMA gewahrt bleiben.

Ob ein Komposit transparent ist, hängt von den Parametern Partikelgröße und Brechungsindex der verwendeten Materialien ab. Damit keine Trübungserscheinungen durch Streuung des sichtbaren Lichtes auftreten, müssen die Partikel eine kritische Größe unterschreiten. Diese Grenze für die Partikelgröße wird durch die Differenz der Brechungsindizes der organischen und der anorganischen Materialien bestimmt, wobei diese sich teilweise deutlich unterscheiden[35, 36]. Der Einfluß der Partikelgröße sowie der Differenz der Brechungsindizes auf die Transparenz ist in Abbildung 1.1 dargestellt[37].

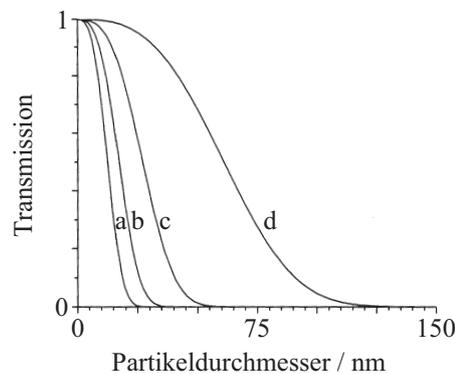


Abb. 1.1: Berechnete Transmission von Kompositen als Funktion des Partikeldurchmessers bei einer Wellenlänge $\lambda = 589,3 \text{ nm}$. Probendicke = 5 mm und einer 10 Vol.-% Beladung an Partikeln. Der Brechungsindex der Matrix beträgt 1,5 und derjenige der Partikel 3,92 (a), 2,62 (b), 2,00 (c) und 1,64(d). Abbildung entnommen aus G. Kikelbick, *Hybrid Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany 2007[4].

Partikel mit einem Durchmesser kleiner als etwa 20 nm führen zu keiner nennenswerten Streuung des Lichtes, unabhängig vom Unterschied der Brechungsindizes zwischen Matrix und anorganischen Teilchen.

Um den Einbau anorganischer Nanopartikel in eine Polymermatrix erfolgreich, d. h. agglomerationsfrei, durchzuführen ist eine Oberflächenmodifizierung der Partikel notwendig. Grund hierfür ist, daß anorganische, insbesondere nanometergroße Partikel, über eine sehr hohe freie Oberflächenenergie verfügen und diese durch Agglomeration zu minimieren versuchen, insbesondere bei Abwesenheit ausreichender Stabilisierung[38]. Dies ist anhand der Schwierigkeit ersichtlich, anorganische Partikel, die in getrocknetem Zustand vorliegen, als isolierte Teilchen zu redispergieren.

Während der Herstellung der Partikel in einem Sol-Gel-Prozeß wird deshalb unter Bedingungen gearbeitet, in denen deren Oberflächen stets elektrisch geladen sind. Die so entstehende elektrostatische Abschirmung garantiert deren Stabilität während der Synthese[39]. Dies trifft jedoch nur dann zu, wenn die Partikel einen ausreichenden Abstand untereinander haben, da die Abstoßung der Teilchen unter einer bestimmten Grenze in eine Anziehung umschlägt (Stern's Modell)[40].

Der Einbau unfunktionalisierter, stark hydrophiler anorganischer Partikel in eine stark unpolare Polymermatrix wirft somit das große Problem der Agglomeration auf, da die Partikel ihre hohe Oberflächenenergie nur dadurch reduzieren können. Ohne ausreichende Veränderung der Oberfläche der Partikel besteht also keine Möglichkeit, diese freie Oberflächenenergie abzubauen und somit einer Agglomeration vorzubeugen. Abhilfe bringt hierbei die Oberflächenmodifizierung durch Substanzen, welche in der Lage sind, stark an die Oberfläche der Partikel zu binden und aufgrund der so entstehenden Kern-Schale-Struktur die freie Oberflächenenergie stark reduzieren. Insbesondere organische Materialien besitzen eine deutlich geringere freie Oberflächenenergie als anorganische Materialien[41]. Durch die verringerte Oberflächenenergie der anorganischen Partikel wie auch durch die sterische Abschirmung durch eine organische Hülle, welche eine direkte Wechselwirkung der anorganischen Kerne verhindert, wird eine ausreichende Stabilisierung der Partikel in der Matrix gewährt (Abb. 1.2). Dies führt wiederum zu einer deutlichen Verringerung der Aggregationstendenz.

Faßt man die oben genannten Punkte zusammen, so bedeutet dies, daß für den

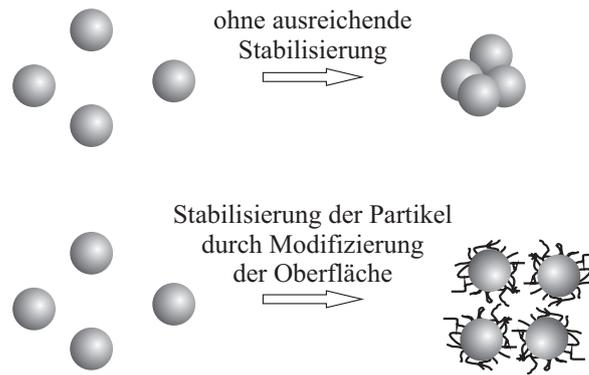


Abb. 1.2: Schematische Darstellung der Stabilisierung anorganischer Partikel durch Modifikation der Oberfläche, welche zu einer sterischen Abschirmung des anorganischen Kerns führt und somit die Aggregationstendenz des anorganischen Materials mindert.

größtmöglichen Synergieeffekt zwischen anorganischen Partikeln und der Polymermatrix möglichst kleine Partikel vorliegen und idealerweise homogen verteilt sein sollten. In diesem Fall erhält man eine größtmögliche Grenzfläche zwischen anorganischem und organischem Material. Um dies zu erfüllen, muss die Oberfläche der Partikel modifiziert werden, um eine Aggregation der Partikel zu unterbinden. Besonders dann, wenn die Oberflächen des anorganischen Materials hoch polar, bzw. ionisch sind (z.B. SiO_2) ist diese von Bedeutung.

Obige Darstellung ist jedoch stark vereinfachend. Eine schlichte Anpassung der Polarität zwischen anorganischen Partikeln und Polymermatrix ist nicht ausreichend. Für einen erfolgreichen Einbau ist eine „Kompatibilisierung“ des anorganischen Materials erforderlich. Unter Kompatibilisierung versteht man, daß beim Einbau der funktionalisierten Partikel in das Matrixpolymer eine Phasenseparation zwischen Matrix- und Hüllenpolymer vermieden werden muss. Besagter Effekt tritt insbesondere dann auf, wenn das Matrix- und das Hüllenpolymer nicht mischbar sind[42]. Ein Beispiel für diese Beobachtung liefert der Versuch, mittels PMMA-Derivaten umhüllte ZnO-Partikel in eine PMMA-, PP- oder PS-Matrix mittels Extrusion einzubauen[43]. Ein homogener Einbau ohne Aggregation oder Separation der Partikel ist nur für den Fall der PMMA-Matrix erkennbar. Ein weiterer wichtiger Punkt für eine homogene Einbettung der Partikel ist, daß die Kompatibilität zwischen der Polymerhülle der Partikel und der Polymermatrix molekulargewichtsabhängig ist, d.h. die Differenz der Molekulargewichte der beiden Polymere sollte nicht zu groß sein[44, 45]. Deshalb ist es notwendig, neben einer „schlichten“ Hy-

drophobisierung, d. h. der Anpassung der Polarität der beiden Komponenten, auch die chemische Natur der Polymermatrix zu berücksichtigen.

1.3 VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON NANOKOMPOSITEN

Die Modifizierung der Oberfläche anorganischer Partikel als Grundvoraussetzung für deren homogenen Einbau in Polymermatrizen kann prinzipiell durch die in Abbildung 1.3 gezeigten Vorgehensweisen erfolgen.

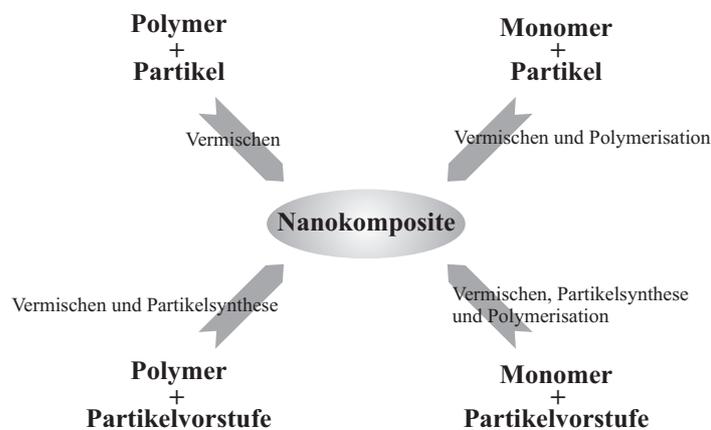


Abb. 1.3: Grundsätzliche Vorgehensweisen zur Herstellung von Nanokompositmaterialien, wobei die eingesetzten Partikel als oberflächenmodifiziert vorausgesetzt werden.

1.3.1 Oberflächenmodifizierung anorganischer Partikel

Wie erläutert ist die Herstellung von Nanokompositen eng mit der Oberflächenmodifizierung der anorganischen Partikel verbunden. Die dahingehenden generellen Methoden werden nachfolgend beschrieben, wobei zunächst auf die reine Oberflächenmodifizierung der Partikel eingegangen wird.

Die Oberflächenmodifizierung anorganischer Partikel lässt sich in zwei Hauptbereiche unterteilen. Der erste Bereich beschreibt die Funktionalisierung der Oberfläche bestehender Partikel z.B. durch Aufpfropfmethode („grafting-from“ und „grafting-onto“)[46, 47, 48], Adsorptionsmethoden[49, 50, 51] oder

in Emulsionsverfahren[52, 53].

Der zweite Bereich beschreibt die Funktionalisierung der Oberfläche der Partikel während ihrer Synthese, wie etwa in Emulsionsverfahren[54, 55]. Alternativ kann dies auch in Gegenwart eines Polymers bewerkstelligt werden, welches über reaktive Gruppen verfügt die in der Lage sind, während der Bildung des Partikel an dessen Oberfläche zu binden; zum Beispiel im Sol-Gel-Prozess durch Trialkoxysilangruppen in der Polymerseitenkette[56].

Beim Schalenmaterial der gebildeten Kern-Schale-Partikel muss es sich nicht zwingend um ein Polymer handeln, sondern es können auch niedermolekulare Verbindungen eingesetzt werden. Die Vorteile hochmolekularer Verbindungen im Vergleich zu niedermolekularen liegen in einer besseren Wechselwirkung mit der Oberfläche der anorganischen Partikel begründet[57]. Eine Zusammenschau dieser Verfahren findet sich in Abbildung 1.4.

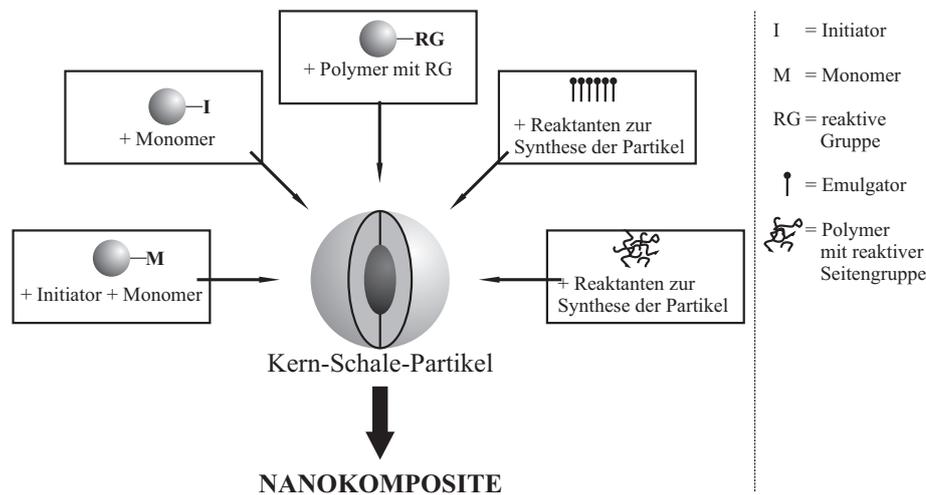


Abb. 1.4: Übersicht über verschiedene Verfahren zur Oberflächenmodifizierung anorganischer Partikel zur Herstellung von Kern-Schale-Strukturen.

So kann zum Beispiel durch das Aufbringen von polymerisierbaren Gruppen auf die Oberfläche der Partikel eine Modifizierung derselben erreicht werden. Anschließend kann ausgehend von dieser Gruppe polymerisiert oder aber die modifizierten Partikel in einem Monomer gleicher chemischer Natur dispergiert werden. Ein Beispiel hierfür ist die Chemisorption von 3-Trimethoxysilylpropylmethacrylat mittels Hydrolyse auf SiO_2 -Partikel, anschließendes Dispergieren in Methylmethacrylat und Polymerisation des Methylmethacrylat[58].

Eine weitere Möglichkeit ist das Aufbringen eines Polymerisationsinitiators (für eine radikalische Polymerisation), wie etwa durch das Aufpfropfen eines ATRP-Initiators und der anschließenden oberflächeninduzierten Polymerisation zur Erzeugung der modifizierten Partikel[59].

Betrachtet man diese Methoden, so lassen sich einige Nachteile erkennen. Die Herstellung der benötigten Agentien für die Aufpfropfung der polymerisierbaren Gruppen oder des Initiators ist oftmals mit hohem synthetischen Aufwand verbunden. Zudem birgt das Aufbringen von Alkoxysilangruppen auf der Oberfläche der Partikel mittels Hydrolyse das Problem in sich, daß es zu einer Vernetzung der Partikel untereinander und somit zur Aggregatbildung kommen kann. Desweiteren ist eine Reaktion der oberflächenmodifizierenden Alkoxysilane mit sich selbst anstelle mit der Oberfläche möglich, was ebenfalls eine unerwünschte Nebenreaktion darstellt. Das Aufpfropfen von polymerisierbaren Gruppen erfordert darüber hinaus einen hohen Bedeckungsgrad, um einen Kontakt der Partikel untereinander zu vermeiden und deren Aggregation zu verhindern.

Die angesprochenen Emulsionsverfahren zur Synthese von Kern-Schale-Partikeln unterscheiden sich voneinander durch den Einsatz bestehender anorganischer Partikel einerseits und durch die *in-situ*-Erzeugung der Partikel andererseits. So erfolgt z.B. die Modifizierung von TiO_2 -Partikeln in einem Zwei-Stufen-Prozeß, in dem die Partikel zunächst in dem Monomer mit Hilfe eines kurzkettigen Emulgators dispergiert werden, das Gemisch anschließend in Wasser dispergiert und nachfolgend das Monomer in einer klassischen Emulsion polymerisiert wird[60].

Ein weiteres emulsionsbasiertes Verfahren zur Modifizierung anorganischer Partikel wurde von Khrenov *et al.* entwickelt. Es verwendet inverse Emulsionen und hochmolekulare Emulgatoren. Die Partikel werden hierbei *in-situ* durch wohlbekannte Fällungsreaktionen oder Reduktionen anorganischer Salze hergestellt[61].

Die Nachteile der soeben genannten Verfahren bestehen, sofern die Partikel *in-situ* wie etwa durch Fällungsreaktionen hergestellt werden, darin, daß dadurch Nebenprodukte in die Kern-Schale-Partikel eingebracht werden, welche die Eigenschaften des späteren Kompositmaterials negativ beeinflussen können oder aber in einem zusätzlichen Schritt entfernt werden müssen. Werden bestehende Partikel verwendet und in Emulsion umhüllt, so haben diese Partikel eine möglicherweise negative Auswirkung auf die Bildung und die Eigenschaften der Emulsion[62, 63].

Dies wiederum erfordert die Anpassung der Reaktionsbedingungen und der verwendeten Emulgatoren. Darüber hinaus stellt sich die Frage, wie gut sich z.B. unmodifizierte Partikel in einem Monomer dispergieren lassen oder ob es zu einem Auswaschen der Partikel in die wässrige Phase kommt.

Eine weiteres Verfahren zur Umhüllung anorganischer Materialien mit einem organischen Material beruht auf der Mikrophasenseparation von Blockcopolymeren[64, 65]. Die eingesetzten Blockcopolymere verfügen dabei über einen Block, welcher koordinative Ankergruppen besitzt, die in der Lage sind, anorganische Vorstufen der Partikel - etwa Metallsalze - zu binden. Durch eine weitere Reaktion, etwa durch Reduktion des Metallsalzes oder eine Fällungsreaktion (Metallsulfide durch Umsetzung mit H_2S), werden die anorganischen Partikel hergestellt[66]. Durch die mizellartige Struktur der Blockcopolymere wird anschließend die Form der Partikel definiert. Nachteilig an dieser Methode sind die oftmals teure Herstellung der Blockcopolymere und die Kontrolle der Mizellenbildung, da diese sowohl Form als auch Größe der Partikel bestimmt.

Diese allgemeine Übersicht über Verfahren zur Oberflächenfunktionalisierung anorganischer Partikel stellt den ersten Schritt zur Herstellung der finalen Komposite dar. Nachfolgend werden die Methoden zum Einbau dieser Partikel in Polymermatrizen beschrieben.

1.3.2 Einbau funktionalisierter Partikel in Polymermatrizen und Herstellung der Kompositmaterialien

Die augenscheinlich einfachste Methode der Kompositherstellung ist das Vermischen der funktionalisierten Partikel mit der Polymermatrix. Dies kann z.B. über Kopräzipitation der Partikel und des Matrixpolymers[67], durch Extrusion[68], durch Schmelzverfahren[69], oder etwa durch ein Diffundieren der Partikel in eine angequollene Polymermatrix erzielt werden (Abb. 1.5)[70].

Die Extrusion bzw. Schmelzverfahren sind nur dann von Erfolg, wenn die funktionalisierten Partikel und die Polymermatrix kompatibel sind[43]. Ist dies nicht der Fall, so kommt es zu einer Phasenseparation zwischen den Komponenten[43]. Bei einem Einbau der Partikel durch Kopräzipitation muss das Fällungsverhalten der beiden Komponenten (Polymermatrix und Partikel) gleich sein, um eine sequenti-

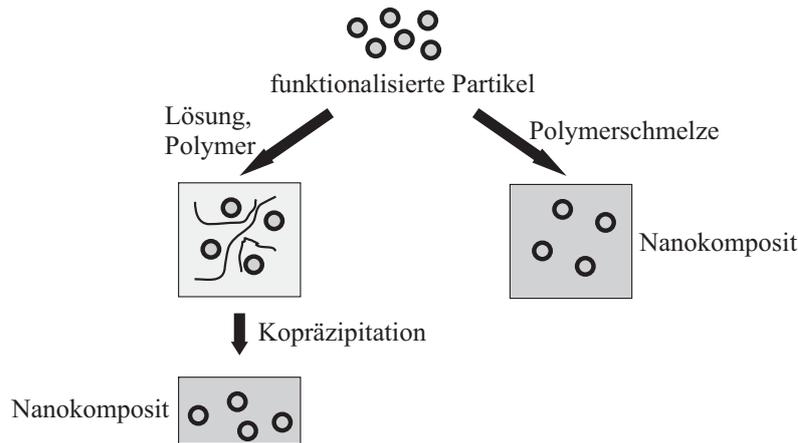


Abb. 1.5: Schematische Darstellung der Herstellung von Nanokompositen mittels Schmelzverfahren/Extrusion und Kopräzipitation.

elle Fällung der Komponenten und somit deren Trennung voneinander zu verhindern. Weitere Verfahren zur Herstellung von Nanokompositen, die auf der Verarbeitung von Lösungen beruhen, welche sowohl die funktionalisierten Partikel als auch die gelöste Matrix enthalten, sind Rotationsbeschichtung (*spin-coating*) und Tropfbeschichtung (*drop-casting*).

Weitere Möglichkeiten zum Einbau funktionalisierter Partikel in eine Polymermatrix beschreiten den Weg, einen der beiden Partner *in-situ* herzustellen. Setzt man fertige Polymermatrizen ein, so bedarf es der *in-situ*-Herstellung der anorganischen Partikel in dieser Matrix. Dies bedeutet, daß die Vorstufen bzw. die Reaktanten für die Synthese der Partikel teilweise oder vollständig in der Polymermatrix vorhanden sein müssen, etwa durch thermische Zersetzung anorganischer, bzw. metallorganischer Verbindungen in Gegenwart des Matrixpolymers. Beispiele hierfür sind die Synthese der Kupfer-, Titan- und Eisenpartikel durch thermische Zersetzung der Vorstufen $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$, $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_4$ oder $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in Polyethylen, Polypropylen, Polyamid, und anderen Polymeren[71, 72]. Eine weitere Vorgehensweise besteht in der Umsetzung anorganischer bzw. metallorganischer Vorstufen mit einem gasförmigen Reaktanten (z.B. H_2S , H_2O , CO)[73]. Hierbei werden die anorganischen Vorstufen in Lösung gebracht und mit dem Matrixpolymer behandelt, worauf die Vorstufe in dieses eindiffundiert. Eine anschließende Reaktion mit einem gasförmigen Reaktant erzeugt die anorganischen Partikel.

Möchte man nun die Polymermatrix anstelle der Partikel *in-situ* erzeugen, so müssen die anorganischen Partikel entsprechend modifiziert sein. Im Falle deren kovalenter Anbindung an die Matrix erfolgt deren Funktionalisierung beispielsweise mit organischen Substanzen, die über polymerisierbare Gruppen verfügen[74]. Ein Beispiel hierfür ist die oben angesprochene Umsetzung von SiO_2 mit 3-Trimethoxysilylpropylmethacrylat und die anschließende Polymerisation mit MMA (Abb. 1.6)[58].

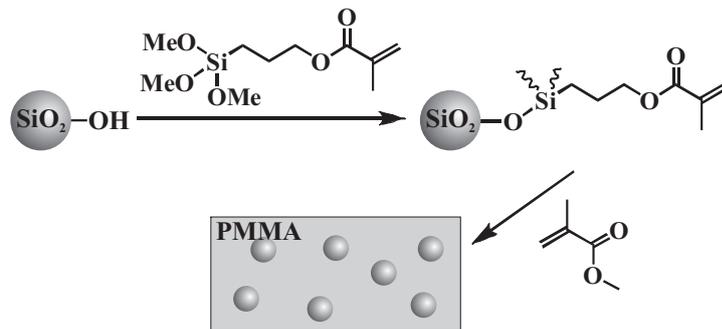


Abb. 1.6: Einbau anorganischer Nanopartikel in eine Polymermatrix durch Aufpropfen polymerisierbarer Gruppen auf die Partikel mit anschließender Polymerisation der Matrix.

Diese Vorgehensweise erfordert jedoch polymerisierbare Gruppen auf der Oberfläche der Partikel, die mit dem Matrixpolymer eine Polymerisation eingehen können. Deshalb sollten die Polymerisationsparameter dieser Gruppen ähnlich demjenigen Monomer, welches die Matrix bildet, sein. Ist dies nicht der Fall, so kommt es möglicherweise zu einem sehr langsamen und somit inhomogenen Einbau der Partikel in die Matrix.

Als Alternative hierzu bietet sich an, sowohl die Polymermatrix als auch die anorganischen Partikel gleichzeitig herzustellen. Hierfür bedarf es jedoch einer Methode, welche die Synthese der Partikel und der Polymermatrix gleichzeitig erlaubt, um eine homogene Verteilung der Partikel zu ermöglichen. Beispiele hierfür sind die Synthesen von Pt über die gleichzeitig thermische Zersetzung von $\text{Pt}(\text{C}_8\text{H}_8)_3$ in Gegenwart von Styrol, welches dadurch thermisch induziert polymerisiert wird[75], oder etwa durch Bestrahlung eines Gemisches aus NiSO_4 oder CoSO_4 und Acrylamid mit γ -Strahlung[76].

2 ZIELSETZUNG DER ARBEIT

Die Herstellung von Nanokompositen durch Einbau anorganischer Partikel in eine Polymermatrix erfordert eine Funktionalisierung der Oberfläche der anorganischen Partikel, um eine Kompatibilisierung der hydrophilen anorganischen Partikel mit der hydrophoben Matrix zu erzielen[37, 38]. Hierzu müssen die Partikel mit einem überwiegend hydrophoben Kompatibilisator versehen werden, wobei der Kompatibilisator auf der Oberfläche des anorganischen Materials chemisch oder physikalisch adsorbiert wird. Bei diese Kompatibilisatoren handelt es sich meist um amphiphile Substanzen wie etwa niedermolekularen Tenside oder hochmolekulare amphiphile Copolymere[4].

Wegen der einfachen Zugänglichkeit anorganischer Partikel als wässrige Dispersion durch den Sol-Gel Prozess[16] stellt sich die Frage ob, man die anorganischen Partikel unter homogenen Bedingungen mit einem amphiphilen Kompatibilisator funktionalisieren kann. Homogene Bedingungen ermöglichen eine schnelle Reaktion des Kompatibilisators mit den anorganischen Partikeln aufgrund der fehlenden Phasengrenze und dem damit einhergehenden langsamen Phasentransfer. Da sowohl der Kompatibilisator als auch die anorganischen Partikel unter homogenen Bedingungen vollkommen statistisch verteilt sind, ist eine Reaktion der Partner untereinander wahrscheinlicher als eine Reaktion der Partikel untereinander. Dies bedeutet, daß die Tendenz zur Agglomeration der Teilchen niedrig sein sollte.

Darüber hinaus würde ein solches Verfahren einen weiteren Vorteil bieten: Es besteht keine Notwendigkeit, einen der beiden Reaktionspartner in einem mehrstufigen Prozeß selbst *in-situ* herzustellen[59, 52, 55, 54]. Beide Reaktanten (Partikel und Emulgator) könnten ohne einschränkende Randbedingungen, wie etwa die Gewährleistung der Stabilität einer Emulsion oder auftretende Löslichkeitsprobleme der Emulgatoren bzw. Dispersionsinstabilitäten der anorganischen Partikel in den

verwendeten Lösungsmitteln, miteinander zur Reaktion gebracht werden.

In zwei- und mehrphasigen Systemen (beispielsweise in Emulsionen) bedarf es für die Reaktion des Kompatibilisators mit den Partikeln eines Phasentransfers, da beide Komponenten in unterschiedlichen Phasen vorliegen. Während des Transfers der Partikel kann es allerdings zu deren Agglomeration kommen, da sie sich dann in einer für sie energetisch ungünstigen Umgebung befinden.

- Im Rahmen dieser Arbeit sollen Systeme entwickelt werden, die eine Funktionalisierung anorganischer Partikel, ausgehend von deren wässriger Dispersion, mit einem amphiphilen Copolymer unter homogenen Bedingungen ermöglichen. Dies entspricht einem Transfer der anorganischen Partikel von deren wässriger Dispersion (allg. in einem stark polaren Lösungsmittel) in eine unpolare Umgebung, in der sich das amphiphile Copolymer befindet. Diese Überführung sollte idealerweise quantitativ und die damit einhergehende Funktionalisierung durch ein einfaches und schnelles Verfahren erfolgen.
- Für die Stabilität der anorganischen Partikel ist es notwendig, deren Oberfläche zu modifizieren. Für die Funktionalisierung der Oberfläche der anorganischen Partikel sollen amphiphile Copolymere entwickelt werden, welche in der Lage sind, unter homogenen Bedingungen auf der Oberfläche der anorganischen Partikel irreversibel zu adsorbieren und somit deren Stabilisierung innerhalb der unpolaren Umgebung ermöglichen.
- Bei den hydrophobisierten Partikeln sollte es sich um Kern-Schale Strukturen handeln. Hierfür soll ein analytischer Nachweis erbracht werden. Dies soll durch selektives Markieren des Hüllenpolymers erfolgen, um die Kern-Schale Struktur mit Hilfe der Elektronenmikroskopie nachzuweisen.
- Die Einarbeitung der modifizierten anorganischen Partikel in Polymermatrizen stellt einen weiteren zentralen Aspekt dieser Arbeit dar. Polyurethane als Matrixmaterial stehen hierbei aufgrund ihrer Bedeutung in der Lackindustrie besonders im Fokus. Es sollen transparente Polyurethanlacke erzeugt werden, welche über eine gesteigerte Kratzfestigkeit verfügen. Dies soll durch den Einbau von SiO_2 -Partikeln erreicht werden. Da Transparenz eine Grundvoraussetzung dieser Lacke/Klarlacke ist, ist neben einer homogenen Verteilung der

Partikel innerhalb der Polyurethanmatrix eine Größe der anorganischen Partikel unterhalb 100 nm erforderlich[4].

- Ein weiterer Aspekt dieser Arbeit behandelt die Postmodifizierung der Kern-Schale-Partikel, welche durch die Adsorption amphiphiler Copolymere auf die Oberfläche anorganischer Partikel entstehen. Hierbei stellt sich die Frage, ob diese Copolymere funktionelle Gruppen tragen können, die für eine Folgereaktion zugänglich sind. Es soll hierbei die Möglichkeit untersucht werden das Schalenpolymer mittels der Azid-Alkin-Cycloaddition („click chemistry“) zu verändern.
- Weiterhin soll die Anwendung amphiphiler Copolymere zur Stabilisierung metallischer Nanopartikel, erzeugt mittels Laserablation, untersucht werden. Das Ziel ist hierbei die Entwicklung amphiphiler Copolymere, die in der Lage sind, diese Partikel in einem organischen Lösungsmittel zu stabilisieren. Insbesondere Silber-Nanopartikel sind aufgrund ihrer antibakteriellen Wirkung von Bedeutung. Diese modifizierten Nanopartikel sollen in einem nächsten Schritt in ein Fluoropolymer eingearbeitet werden.

3 MEHRKOMPONENTEN- LÖSUNGSMITTELSYSTEME ZUR MODIFIZIERUNG DER OBERFLÄCHE ANORGANISCHER PARTIKEL

Wie bereits in der Einleitung und Zielsetzung angedeutet, bietet die Funktionalisierung anorganischer Partikel unter homogenen Bedingungen Vorteile. Homogene Bedingungen und somit das Fehlen einer Phasengrenzfläche ermöglichen eine schnelle Reaktion der beiden Partner, oberflächenmodifizierendes Agens und anorganische Partikel, da kein Phasentransfer einer der beiden Komponenten stattfinden muss.

Desweiteren sind beide Komponenten unter homogenen Bedingungen vollkommen statistisch verteilt. Dadurch ist eine Reaktion der Partner untereinander wahrscheinlicher als eine der Partikel untereinander. Dies würde die unerwünschte Agglomeration der Partikel unterdrücken (siehe hierzu Abbildung 3.1).

Abbildung 3.1 zeigt die Unterschiede zwischen homogenen einphasigen und zweiphasigen Bedingungen. Im Fall der zweiphasigen Bedingungen muss ein Übergang der Partikel in die unpolare Phase erfolgen, um dort mit den amphiphilen Copolymeren zu reagieren. Während dieses Übergangs finden sich jedoch die Partikel in einer für sie energetisch ungünstigen hydrophoben Umgebung wieder. Um diesen Zustand zu überwinden, können die Partikel entweder mit dem oberflächenaktiven Agens reagieren oder aber zu größeren Einheiten aggregieren. Dies führt zu einer drastischen Verringerung der Grenzfläche zur hydrophoben Umgebung. Durch die räumliche Nähe der Partikel untereinander und deren daraus resultierende

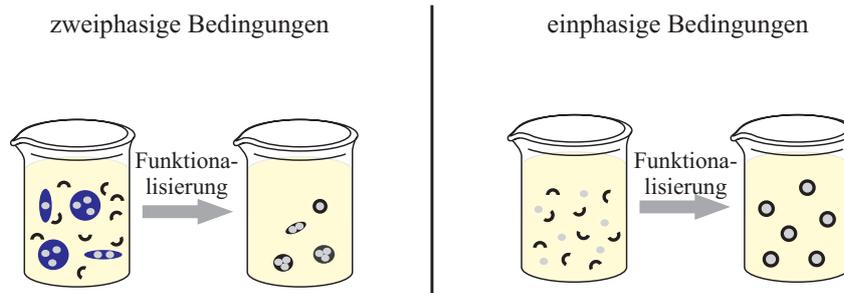


Abb. 3.1: Darstellung des Einflusses homogener einphasiger Bedingungen im Vergleich zu zweiphasigen Bedingungen auf die Funktionalisierung anorganischer Partikel.

lokal hohe Konzentration während des Übergangs sollte die Aggregation deshalb sehr wahrscheinlich sein. Demgegenüber tritt dieses Problem unter homogenen einphasigen Bedingungen nicht auf, und die Aggregationstendenz sollte deutlich geringer sein.

Da das Ziel dieser Arbeit die Funktionalisierung anorganischer Partikel ausgehend von deren wässrigen Dispersionen durch amphiphile, überwiegend unpolare Substanzen war, ergaben sich die folgenden Probleme. Da die Lösungsmittel für diese überwiegend unpolaren Agentien ebenfalls unpolar sein mussten, folgte in vielen Fällen eine Unmischbarkeit mit Wasser, dem Dispersionsmittel der anorganischen Partikel. Dies warf wiederum die Frage auf, wie die vorteilhaften homogenen Bedingungen ausgehend von unmischbaren Lösungsmitteln erzeugt werden.

Ein Möglichkeit hierfür boten latent-biphasische Lösungsmittelsysteme. Diese bestehen aus zwei oder mehreren Lösungsmitteln, deren Mischbarkeit sich durch äußere Einflüsse steuern lässt[77]. Einfach ausgedrückt bedeutet dies, daß normalerweise nicht-mischbare Lösungsmittel unter bestimmten Einflüssen mischbar werden (bsp. *n*-Heptan und DMF[78]). Diese Einflüsse können Änderungen der Konzentration oder der Temperatur sein. Möglich ist aber auch eine Reaktion eines Lösungsmittels, welche zu einer Änderung von dessen Polarität führt (Phan et al.[79]), oder die Zugabe eines Salzes zu mischbaren Lösungsmittel und der daraus resultierenden Phasentrennung[80].

Ein weiterer Charme dieser Art der Lösungsmittelsysteme bestand in der Schaltbarkeit zwischen mischbarem einphasigen und unmischbarem zweiphasigen Zustand.

Hieraus ergab sich die Möglichkeit, nach erfolgter Funktionalisierung der Partikel unter homogenen Bedingungen sämtliche polaren Anteile oder Rückstände abzutrennen. Die nunmehr hydrophobisierten Partikel sollten dabei in der unpolaren Phase verbleiben.

3.1 ANWENDUNG LATENT-BIPHASISCHER SYSTEME IN DER HOMOGENEN KATALYSE

In der Literatur sind latent-biphasische Lösungsmittelsysteme bereits beschrieben, wenn auch in einem völlig anderen Gebiet und unter anderen Gesichtspunkten, nämlich der homogenen Katalyse[77]. Homogen katalysierte Verfahren und Synthesen decken zum heutigen Zeitpunkt etwa 10% aller katalytischen Reaktionen ab[81, 82]. Die industrielle Anwendung homogen katalysierter Reaktionen hängt jedoch aus ökonomischer und ökologischer Sicht stark von der Fähigkeit ab, den oftmals sehr teuren Katalysator (größtenteils Übergangsmetallkatalysatoren) wiederzugewinnen und zu regenerieren. Die Verfahren zur Wiedergewinnung der Katalysatoren beruhen entweder auf einer chemischen oder thermischen Aufarbeitungsmethode (Abdestillieren niedrig-siedender Komponenten mit dem Verbleiben des Katalysators im Sumpf und dessen anschließende Abtrennung und Wiedergewinnung) oder aber durch die Immobilisierung der Katalysatoren auf einem festen oder flüssigen Träger[83]. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Nutzung von flüssigen Mehrphasensystemen wie etwa der Phasentransferkatalyse, der thermoregulierten Phasentransferkatalyse oder der Flüssig-Flüssig-Zweiphasentechnik[84].

Ein neuartiges Konzept zur Katalysatorrückgewinnung besteht in der Verwendung von Temperatur-gesteuerten Mehrkomponenten-Lösungsmittelsystemen (TML)[84]. Dieses Konzept verbindet die Flüssig-Flüssig-Zweiphasentechnik mit der thermoregulierten Phasentransferkatalyse[84]. Der Vorteil dieses Konzeptes gegenüber der Zweiphasentechnik besteht in der Möglichkeit, die eigentliche Reaktion in einem einphasigen System durchzuführen und durch eine induzierte Phasentrennung die Rückgewinnung des Katalysators zu ermöglichen[84]. Das idealisierte Grundprinzip basiert auf der selektiven Löslichkeit des Katalysators in der einen Phase und der Edukte sowie Produkte in der jeweils anderen Phase.

Allgemein bestehen diese Systeme aus einem polaren sowie einem unpolaren

Lösungsmittel, welche eine Mischungslücke aufweisen. Dies bedeutet, daß diese nicht-mischbaren Lösungsmittel unter bestimmten Umständen mischbar werden. Um nun die Vorteile einer homogenen Reaktionsführung[85], wie etwa einer gesteigerten Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber Zweiphasentechniken, da hierbei die Reaktion nicht nur an der Grenzfläche stattfindet sondern im gesamten Reaktionsraum der katalytischen Reaktion, auszunutzen, ist diese Mischungslücke zu schließen. Dies kann prinzipiell durch zwei Möglichkeiten erreicht werden.

Die erste Möglichkeit (nachfolgend als **Weg I** bezeichnet) besteht in der Verwendung von Lösungsmittelgemischen bestehend aus drei Lösungsmitteln. Neben den beiden nichtmischbaren Lösungsmitteln wird ein drittes Lösungsmittel verwendet, dessen Polarität[86] zwischen derjenigen des polaren und unpolaren Lösungsmittels liegt, jedoch gleichzeitig in diesen beiden Lösungsmitteln löslich ist (mittelpolares Lösungsmittel). In Gegenwart dieses mittelpolaren Lösungsmittel kommt es bei einer Temperaturerhöhung zu einem Übergang von einem zweiphasigen zu einem einphasigen System (Abb. 3.2)[84].

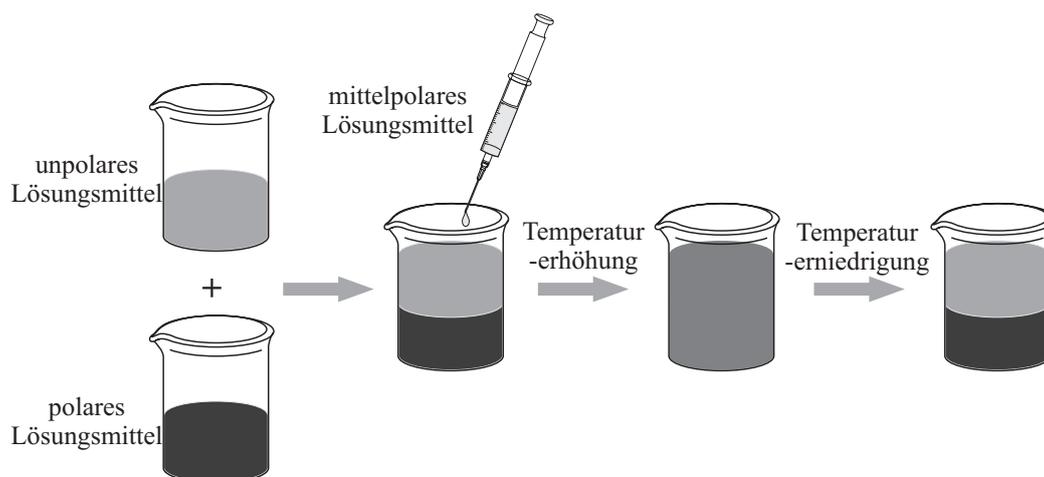


Abb. 3.2: Weg I: TML basierend auf drei Lösungsmitteln.

Das mittelpolare Lösungsmittel nimmt hierbei eine Art Vermittlerfunktion zwischen dem unpolaren und dem polaren Lösungsmittel ein.

Die zweite Möglichkeit (nachfolgend als **Weg II** bezeichnet) besteht in der Verwendung von lediglich zwei Lösungsmitteln, wobei es sich um Lösungsmittelsysteme handelt, welche eine latente Mischungslücke aufweisen[87, 88].

Diese Lösungsmittelpaare müssen folgende Bedingung erfüllen: unterhalb einer bestimmten Temperatur, der sogenannten *critical solution temperature* T_{CST} , sind die beiden Lösungsmittel nicht miteinander mischbar und bilden ein zweiphasiges System, während oberhalb T_{CST} diese mischbar werden und ein einphasiges System bilden (siehe Abb. 3.3)[89].

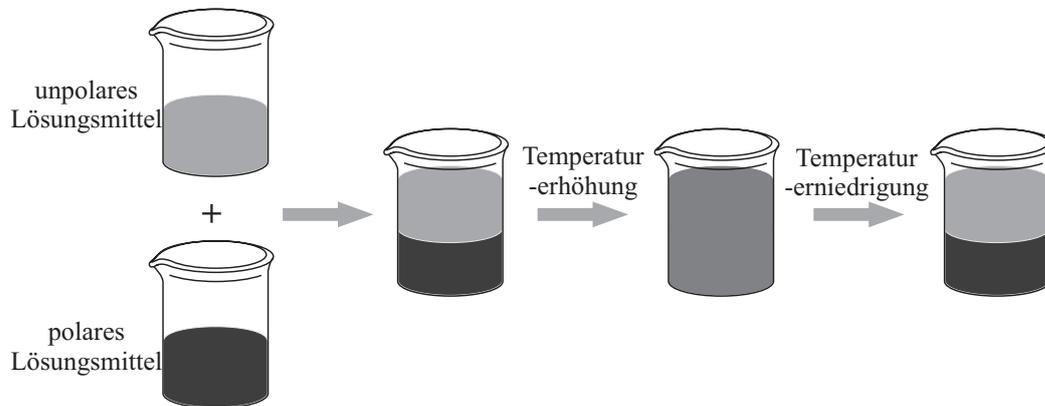


Abb. 3.3: Weg II: TML basierend auf zwei Lösungsmitteln.

Hierbei handelt es sich um einen reversiblen Prozess, d.h. bei nachfolgendem Abkühlen des Lösungsmittelsystems auf eine Temperatur unterhalb T_{CST} erfolgt eine Phasentrennung. Zu beachten ist, daß die Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches einen Einfluß auf T_{CST} hat[90, 91].

3.2 ALLGEMEINE ÜBERLEGUNGEN ZUR ANWENDUNG LATENT-BIPHASISCHER SYSTEME

Wie bereits in Kapitel 3.1 beschrieben, existiert eine Vielzahl binärer und ternärer Lösungsmittelsysteme, die ein temperaturgesteuertes latent-biphasisches Mischungsverhalten aufweisen. Der Schwerpunkt für die Auswahl und Anwendung dieser Lösungsmittelsysteme lag allerdings im Bereich der homogenen Katalyse. Betrachtet man das Gebiet der Nanokomposite und der damit einhergehenden notwendigen Funktionalisierung des anorganischen Füllstoffes, so ergeben sich gänzlich verschiedene Rahmenbedingungen für die Art des latent-biphasischen Lösungsmittelsystems. Ausgehend von wässrigen Dispersionen anorganischer Partikel war ein Lösungsmittel des Systems bereits festgelegt: Wasser.

Für die Funktionalisierung verwendete man amphiphile Agentien mit einem sehr hohen hydrophoben Anteil, um die Anpassung der Polarität an das spätere Matrixmaterial zu gewährleisten. Dies definierte das zweite zu verwendende Lösungsmittel, ein unpolares, um diese Agentien lösen und verarbeiten zu können. Somit stand auf der einen Seite Wasser als Lösungsmittel und auf der anderen Seite ein unpolares organischen Lösungsmittel.

Da diese beiden Lösungsmittel oftmals nicht mischbar sind, ergab sich die Problematik der Erzeugung der gewünschten homogenen Bedingungen zur Funktionalisierung der Partikel.

Zusammengefaßt resultierten daraus die folgenden Voraussetzungen für das Lösungsmittelsystem:

- Erzeugung homogener Bedingungen für die Kontaktierung des amphiphilen Copolymers mit der Oberfläche der anorganischen Partikel, um deren Modifizierung zu ermöglichen.
- Unterdrückung der Aggregation der Partikel während ihrer Reaktion mit den amphiphilen Copolymeren.
- Desweiteren sollte es sich um ein Lösungsmittelgemisch handeln, welches durch Phasentrennung eine Abtrennung aller polaren Komponenten ermöglicht, um in der unpolaren Phase ausschließlich die gewünschten modifizierten Partikel, ohne etwaige Rückstände aus den polaren Lösungsmittelanteilen oder nicht modifiziertem anorganischen Material, zu erhalten. Dies bedeutet, daß diese Lösungsmittelgemische reversibel zwischen einphasigem und zweiphasigem Zustand schaltbar sein müssen.

Bevor diese Punkte jedoch behandelt werden konnten, erfolgte eine Suche nach Lösungsmittelsystemen, die eine latente Biphasizität aufwiesen. Eine Vielzahl potentieller Lösungsmittelsysteme ist bereits in der Literatur beschrieben[89, 92]. Diese Studien betrafen jedoch ausschließlich die Untersuchungen der reinen Lösungsmittel und deren Mischbarkeitsverhalten oder legten das Hauptargument auf die Anwendung als Reaktionsmedium in der homogenen Katalyse. Auf dem Gebiet der Modifizierung anorganischer Partikel gab es jedoch keine Untersuchungen zum Einsatz latent-biphasischer Lösungsmittelsysteme. Somit war auch der Einfluß

der anorganischen Partikel oder der oberflächenmodifizierenden Agentien auf das Mischungsverhalten dieser Lösungsmittelsysteme nicht bekannt.

Die Vielzahl der möglichen und bekannten Lösungsmittelsysteme konnte allerdings durch folgende Überlegungen stark eingeschränkt werden:

1. Der sehr hohe hydrophobe Anteil der einzusetzenden amphiphilen Agentien verlangt die Verwendung eines unpolaren organischen Lösungsmittels (THF, Toluol, lineare und cyclische Aliphaten, DCM, Chloroform, ...), um deren Prozessierbarkeit zu gewährleisten.
2. Aufgrund des Einsatzes wässriger Dispersionen ist eine Komponente des Lösungsmittelsystems Wasser.

Zog man diese beiden Grundbedingungen mit dem Ziel der Schaffung homogener Bedingungen und reversibler Mischbarkeit in Betracht, so schränkte dies die Zahl der verwendbaren organischen Lösungsmittel stark ein, da sie, sofern binäre Lösungsmittelsysteme verwendet werden, mit Wasser (latent) mischbar sein mussten (THF, DMF oder Aceton).

Anders mögen sich Lösungsmittelsysteme verhalten, die über mehr als zwei Komponenten verfügen, da hierbei ein relativ unpolares Lösungsmittel für die amphiphilen Copolymere eingesetzt werden kann, welches nicht mit Wasser mischbar ist. Die Erzeugung eines einphasigen Zustands kann dann möglicherweise durch eine dritte Komponente, den sog. Phasenvermittler, erreicht werden.

3.2.1 Binäre Systeme

Für den Fall der binären Lösungsmittelsysteme waren keinerlei Vorversuche notwendig, da die kritischen Mischtemperaturen T_{CST} bereits literaturbekannt waren [89, 92]. Mögliche Kandidaten für den Einsatz als Reaktionsmedium zur Funktionalisierung anorganischer Partikel sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.

Bei diesen Systemen war jedoch zu beachten, daß Wasser als Lösungsmittel nicht berücksichtigt wurde. Es wurde davon ausgegangen, daß Wasser, sofern es in geringer Konzentration im polaren Lösungsmittel vorkommt, nur einen geringen Einfluß auf die latente Mischbarkeit hat. Um dies zu bestätigen, wurden einige Versuche durchgeführt.

Tabelle 3.1: Binäre Lösungsmittelsysteme - kritische Mischtemperaturen[89, 92].

Binäres Lösungsmittelsystem		T_{CST} $\times \text{K}^{-1}$
unpolares LM	polares LM	
Cyclohexan	Methanol	318
Cyclohexan	Acetonitril	349
Methylcyclohexan	Methanol	320
Methylcyclohexan	Acetonitril	351
Decalin	Methanol	374
Decalin	Acetonitril	379
<i>n</i> -Heptan	Methanol	324
<i>n</i> -Hexan	Methanol	308
<i>n</i> -Heptan	Aceton	245
Cyclohexan	Aceton	244
<i>n</i> -Heptan	DMF	343

Ein Gemisch aus *n*-Heptan und DMF (50/50 Vol.-%) wurde auf die kritische Mischtemperatur von 70 °C erhitzt und hierzu langsam Wasser gegeben. Die damit einsetzende Phasentrennung konnte bis zu einer Menge an Wasser von ca. 3 Vol.-%, bezogen auf den Anteil an DMF, durch Temperaturerhöhung (15 K) ausgeglichen werden. Ähnliche Ergebnisse wurden auch für die anderen Mischungen aus Tabelle 3.1 erhalten. Dies bedeutete, daß Wasser bis zu einem gewissen Anteil in der polaren Komponente enthalten sein konnte, ohne die latente Mischbarkeit zu unterdrücken. Die Gemische aus Tabelle 3.1 waren jedoch nur mögliche Kandidaten für das gewünschte Lösungsmittelsystem zur Funktionalisierung der anorganischen Partikel. Deren tatsächliche Eignung wird in Kapitel 4 diskutiert. Betrachtete man jedoch die kritischen Mischtemperaturen der Systeme Cyclohexan/Aceton und *n*-Heptan/Aceton, so liegen diese deutliche unterhalb von 0 °C. Um in diesen Gemischen eine Phasentrennung zu induzieren, muss somit stark abgekühlt werden. Aufgrund der schwierigen Handhabung und des möglichen Einflusses auf die Löslichkeit und Stabilität der anorganischen Partikel und oberflächenaktiven Agentien wurden diese Lösungsmittel ebenfalls nicht weiter berücksichtigt.

Bis zu diesem Zeitpunkt wurden binäre Systeme betrachtet, bei denen ausgehend von einem zweiphasigen Zustand durch Temperaturerhöhung ein Übergang zu einem einphasigen Zustand erzielt wurde. Ist es demgegenüber auch möglich, zwei

miteinander mischbare Lösungsmittel zu entmischen? Eine solche Möglichkeit bestand für das System THF/H₂O, bei dem die Zugabe von NaCl eine Entmischung hervorrief. Versuche zeigten, daß eine Zugabe von ca. 70 mg NaCl zu einem Gemisch aus 3 mL THF und 1 mL H₂O eine Phasentrennung einleitete. Da THF ein gutes Lösungsmittel für polymere Substanzen ist, ist dieses System ein weiterer potentieller Kandidat zur Funktionalisierung der Partikel.

3.2.2 Ternäre Systeme

Die ternären Lösungsmittelsysteme erforderten die Durchführung einiger Vorversuche. Da die Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches einen entscheidenden Einfluß auf die kritische Mischtemperatur hat, wurden Versuche mit einem festen Anteil an unpolarem Lösungsmittel sowie Wasser durchgeführt. Hierbei wurden die beiden Lösungsmittel vorgelegt und auf eine vorher festgelegte Temperatur erwärmt. Nun wurde in Schritten von ca. 0,1 mL das mittelpolare Lösungsmittel, also der Phasenvermittler, zugegeben. Die Menge an unpolarem Lösungsmittel betrug in allen Versuchen 5 mL und die Menge an Wasser 0,1 mL.

Die nachfolgende Tabelle (Tab. 3.2) listet eine Auswahl der durchgeführten Vorversuche und deren Ergebnisse auf.

Tabelle 3.2: Ternäre Lösungsmittelsysteme - kritische Mischtemperaturen.

Lösungsmittelsystem	Zusammensetzung des Lösungsmittelsystems			$T > T_{CST}$ × K ⁻¹
	unpolares LM × (cm ³) ⁻¹	mittelpolares LM × (cm ³) ⁻¹	polares LM × (cm ³) ⁻¹	
<i>n</i> -Heptan/EtOH/H ₂ O	6	1	0,1	343
<i>n</i> -Heptan/DMF/H ₂ O	6	2	0,2	343
<i>n</i> -Heptan/DMA/H ₂ O	6	2	0,2	343
Toluol/EtOH/H ₂ O	6	0,5	0,1	338

Tabelle 3.2 enthält eine Auswahl ternärer Lösungsmittelgemische die eine latente Mischbarkeit aufweisen. Der Vorteil dieser ternären Gemische lag darin, daß ein wesentlich höherer Anteil an Wasser, und somit anorganischen Partikeln, durch den Anteil an Phasenvermittler ausgeglichen werden konnte, ohne dabei die Mischbarkeit wie im Falle der binären Systeme zu verlieren. Ob jedoch diese Gemische tatsächlich geeignet waren, um anorganische Partikel unter homogenen Bedingungen

zu funktionalisieren, wird in Kapitel 4 dargelegt.

3.3 ZUSAMMENFASSUNG

Es existieren eine Vielzahl an literaturbekannten Lösungsmittelsystemen mit Wasser als einem der Bestandteile, die sowohl in einem einphasigen als auch einem zweiphasigen Zustand vorliegen können. Der Phasenübergang konnte hierbei sowohl durch Änderung der Temperatur als auch durch Zugabe eines Salzes gesteuert bzw. initiiert werden. Desweiteren sollten die in diesen Systemen verwendeten unpolaren Komponenten in der Lage sein, das amphiphile Copolymere zu lösen. Ob die erwähnten Systeme jedoch als Reaktionsmedium für eine Modifizierung anorganischer Partikel unter homogenen Bedingungen geeignet waren, wird im nächsten Kapitel beschrieben.

4 OBERFLÄCHENMODIFIZIERUNG PARTIKULÄRER SiO₂-DISPERSIONEN

Im vorangegangenen Kapitel wurden potentielle Kandidaten (Tabelle 3.1 und 3.2) für das Lösungsmittelsystem vorgestellt, welches als Reaktionsraum zur Funktionalisierung anorganischer Partikel fungieren sollte.

Hinsichtlich der Partikel beschäftigt sich dieses Kapitel ausschließlich mit Siliziumdioxidpartikel, da diese im Bereich der organisch/anorganischen Hybridmaterialien, vor allem im Hinblick auf die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der organischen Komponente, eine herausragende Rolle einnehmen. Kapitel 7 befaßt sich mit der Funktionalisierung weiterer anorganischer Partikel wie etwa Aluminiumoxid. Die, im Rahmen dieser Arbeit, eingesetzten SiO₂-Partikel lagen als wässrige Dispersion mit einem Feststoffanteil von 30 Gew.-% vor. Der mittlere Durchmesser betrug etwa 11 nm.

Um die Modifizierung der SiO₂-Partikel zu erzielen mussten zwei Voraussetzungen zu erfüllt werden. Die erste war die Suche nach oberflächenaktiven Substanzen, welche auf der Oberfläche der anorganischen Partikel adsorbieren und die gesamte Oberfläche der Partikel bedecken. Dies war im Hinblick auf Langzeitstabilität und Dispergierbarkeit bzw. Redispergierbarkeit von großer Bedeutung, da eine Agglomeration der Partikel in einer unpolaren Umgebung nur dadurch verhindert werden konnte, daß die hydrophilen anorganischen Partikel von einer Polymerhülle umgeben waren, somit voneinander abgeschirmt waren und kein direkter Kontakt der anorganischen Kerne untereinander möglich war. Die oberflächenaktiven Substanzen mussten deshalb über einen hydrophilen Anteil verfügen, welcher an die

Oberfläche der Partikel binden konnte, sowie einen hydrophoben Anteil, welcher das anorganische Material hydrophobisierte.

Die zweite Voraussetzung war die Entwicklung des Lösungsmittelsystems, welches diese Adsorption unter homogenen Bedingungen ermöglicht. Dieses System musste das überwiegend hydrophobe oberflächenaktive Agens, welches in Wasser unlöslich ist, mit den anorganischen Partikeln in Kontakt bringen, damit dieses auf deren Oberfläche adsorbieren konnte. Diese Systeme sollten diese Adsorption in einer einphasigen Umgebung ermöglichen, und anschließend sollte die Induzierung einer Phasentrennung in diesem latent-biphasischem System die Isolierung der nunmehr hydrophobisierten Partikel in der unpolaren Phase erlauben (siehe Abb. 4.1). Als Ausgangspunkt dienten die in Tabelle 3.1 und 3.2 erwähnten Systeme unter den in Kapitel 3.2 erwähnten Gesichtspunkten.

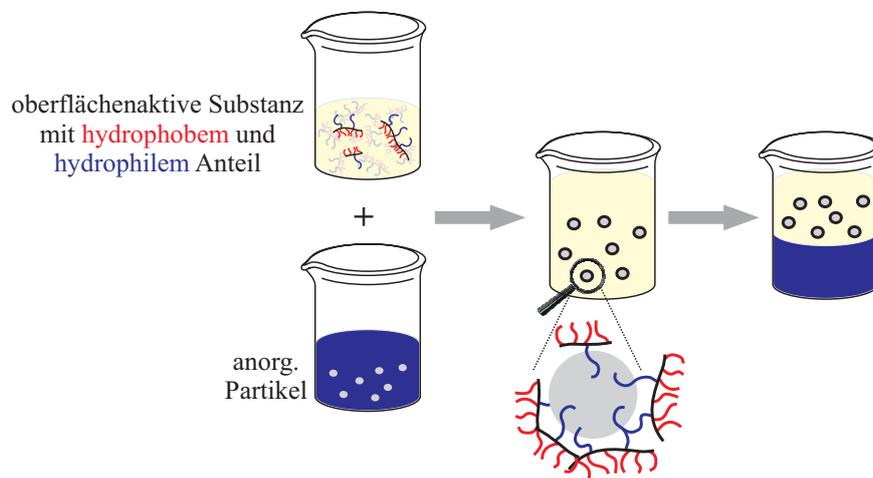


Abb. 4.1: Schematische Darstellung der geplanten Oberflächenfunktionalisierung unter homogenen Bedingungen in latent-biphasischen Lösungsmittelsystemen

Als Basis für die Entwicklung der oberflächenaktiven Substanzen dienten kommerziell erhältliche niedermolekulare Tenside sowie die Arbeiten von Khrenov und Schwager[54, 93]. Dort wurde die Hydrophobisierung anorganischer Partikel mittels amphiphiler Copolymere durch die *in-situ*-Erzeugung des anorganischen Materials in inversen Emulsionen erzielt. Hierfür wurden unter anderem amphiphile Copolymere der in Abbildung 4.2 dargestellten Struktur verwendet.

Die Darstellung der Ergebnisse der Funktionalisierung von SiO_2 -Partikeln in latent-biphasischen Lösungsmittelsystemen wird in zwei Bereiche unterteilt. Es wird hierbei hinsichtlich der oberflächenaktiven Substanzen unterschieden, je nachdem ob

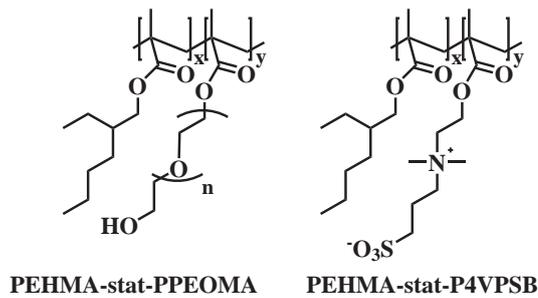


Abb. 4.2: Emulgatoren der Arbeiten von Schwager zur Stabilisierung inverser Emulsionen und zur *in-situ*-Erzeugung anorganischer Partikel

niedermolekulare Tenside (Kapitel 4.1) oder hochmolekulare amphiphile Copolymere (Kapitel 4.2) eingesetzt wurden.

4.1 VERWENDUNG NIEDERMOLEKULARER TENSIDE

Niedermolekulare Tenside sind kommerziell in vielfältigen Varianten erhältlich. Im Hinblick auf die geplante Hydrophobisierung der anorganischen Partikel mussten diese über einen hohen unpolaren Anteil verfügen. Hierfür wurden die Tenside Natriumdodecylsulfat (*SDS*) sowie verschiedene Ethylenoxid-haltige Tenside (EO) der Firma BASF® eingesetzt. Bei den EO-haltigen Emulgatoren handelte es sich um EO-Ketten, welche einseitig mit Alkylketten derivatisiert sind und deren typische Länge zwischen C₁₃ und C₁₈ liegt. Betrachtet man die unpolaren Lösungsmittel aus Tabelle 3.1 und 3.2, so durfte die EO-Kette auch nicht zu lang sein, da ansonsten die Löslichkeit in den unpolaren Lösungsmitteln nicht mehr gegeben war. Auch durfte es zu keiner Bildung von Mizellen kommen, da ansonsten die polaren Ankergruppen abgekapselt wurden und nicht mehr für die Adsorption auf der Partikeloberfläche zur Verfügung stünden.

Es wurden neben *SDS* die EO-haltigen Tenside Lutensol AO3 (3×EO, C₁₃-C₁₅-Alkylkette), Lutensol AO5 (5×EO, C₁₃-C₁₅-Alkylkette), Lutensol TO3 (3×EO, C₁₃-Alkylkette), Lutensol FA12 (12×EO, C₁₈-Alkylkette) sowie Lutensol AT50 (50×EO, C₁₆-C₁₈-Alkylkette) eingesetzt[94].

Binäre Lösungsmittelgemische Untersuchte man die Löslichkeit dieser Tenside in den unpolaren Lösungsmitteln Cyclohexan, Methylcyclohexan, Decalin, *n*-Heptan

und Toluol so waren lediglich die Tenside *AO3*, *AO5*, *TO3* und *SDS* (allerdings nur in Toluol) löslich. Dies erkannte man an der Bildung einer optisch klaren Lösung. Aus Gründen der Löslichkeit wurde somit nur *AO3*, *AO5* und *TO3* eingesetzt.

Die geplanten Funktionalisierungen erfolgten nach den, in Tabelle 4.1 beschriebenen, Methoden **M1** und **M2**:

Tabelle 4.1: Beschreibung der beiden Methoden der experimentellen Durchführung der Partikelfunktionalisierung.

Methode	Durchführung
M1	Das Tensid (50 mg) wurde in dem unpolaren Lösungsmittel (5 mL) gelöst. Die wässrige Dispersion der SiO ₂ -Partikel (80 mg \equiv 67 μ L) wurde in dem polaren Lösungsmittel (5 mL) dispergiert. Diese beiden Gemische wurden zusammen gegeben, jedoch nicht vermischt, d.h. die beiden Phasen wurden so übereinander geschichtet, daß keine Vermischung stattfand. Dieses zweiphasige Gemisch wurde anschließend ohne Rühren auf eine Temperatur oberhalb der kritischen Mischtemperatur ($T = T_{CST} + 5K$) erhitzt und anschließend durchmischt.
M2	Das Tensid (50 mg) wurde in dem unpolaren Lösungsmittel (5 mL) gelöst und auf eine Temperatur oberhalb der kritischen Mischtemperatur ($T = T_{CST} + 5K$) erwärmt. Die anorganischen SiO ₂ -Partikel (80 mg wässrige Dispersion) wurden in dem polaren Lösungsmittel (5 mL) dispergiert, diese Dispersion auf dieselbe Temperatur T erwärmt und in die unpolare Phase überkanüliert.

Im nächsten Schritt wurde die Stabilität der SiO₂-Dispersion in dem jeweiligen polaren Lösungsmittel (Methanol, Acetonitril, DMF) getestet. Hierzu wurden 80 mg der wässrigen SiO₂-Dispersion in 5 mL des polaren Lösungsmittels dispergiert. Im Falle von Acetonitril kam es hierbei zu einer Fällung der anorganischen Partikel. Wegen der resultierenden Instabilität der Partikel in dieser polaren Phase wurden sämtliche Gemische, die Acetonitril als polare Komponente enthalten, verworfen. Bei Methanol und DMF war eine Präzipitation dagegen nicht zu erkennen. Zog man hierzu

noch in Betracht, daß diejenigen Gemische, welche Aceton als polare Komponente enthalten, ebenfalls nicht berücksichtigt wurden (siehe Kapitel 3.2.1), verbleiben lediglich sechs Gemische die für die eigentliche Funktionalisierung eingesetzt werden konnten (Tabelle 4.2).

Tabelle 4.2: Binäre Lösungsmittelsysteme zur Funktionalisierung der SiO₂-Partikel durch niedermolekulare Tenside.

unpolare Komponente	polare Komponente
Cyclohexan	Methanol
Methylcyclohexan	Methanol
Decalin	Methanol
<i>n</i> -Hexan	Methanol
<i>n</i> -Heptan	Methanol
<i>n</i> -Heptan	DMF

Verfuhr man nach den obigen Verfahren **M1** und **M2** für die in Tabelle 4.2 aufgelisteten Lösungsmittelgemische, so ergaben sich in allen Fällen keine einphasigen Lösungen, und es kam zu einer Aggregation und Präzipitation der anorganischen Partikel. Es erfolgte in keinem Falle der Übergang zu einer monophasischen Lösung, sondern es verblieb auch oberhalb der Temperatur $T = T_{CST} + 5K$ ein zweiphasiges Gemisch. Die Fällung der Partikel als große Aggregate zeigte zudem, daß keine Funktionalisierung der Partikel stattfand.

Wiederholte man diese Versuche bei einer um 5 K erhöhten Temperatur $T_1 = T_{CST} + 10K$, so beobachtete man den gleichen Effekt nicht-mischender Phasen.

Um den Grund hierfür festzustellen, wurden die obigen Versuche erneut durchgeführt, jedoch ohne die Zugabe der anorganischen Partikel. Hierbei erfolgte in allen Fällen ein Übergang hin zu einer Monophase, sogar wenn man ca. 60 mg Wasser zu dieser Mischung hinzugab, welches in etwa derjenigen Menge in 80 mg SiO₂-Dispersion entspricht.

Gab man zu diesen homogenen Lösungen, bestehend aus dem polaren und unpolaren Lösungsmittel sowie dem niedermolekularen Tensid, die wässrige Dispersion der SiO₂-Partikel mittels einer Mikroliterspritze zu, kam es unmittelbar nach deren Zugabe zu einer Entmischung der unpolaren und polaren Komponente. Möglicherweise war dies darauf zurückzuführen, daß das Einbringen der stark polaren Parti-

kel die Polarität des polaren Lösungsmittels stark erhöhte und somit das Schließen der Mischungslücke nicht mehr möglich war.

Nachdem die binären Lösungsmittelsysteme keine Erfolge im Hinblick auf die Bildung einer homogenen Phase zur Funktionalisierung der SiO₂-Partikel mittels niedermolekularer Tenside zeigten, wurden die in Tabelle 3.2 aufgelisteten ternären Gemische verwendet.

Ternäre Lösungsmittelgemische Die Durchführung der Versuche zur Funktionalisierung der SiO₂-Partikel mit Hilfe der Tenside AO3, AO5 und TO3 erfolgte nach den Vorgehensweisen **M1** und **M2**. Es wurden dabei jeweils 50 mg Tensid und 80 mg der wässrigen SiO₂-Dispersion eingesetzt. Die Volumina der Lösungsmittelkomponenten entsprechen denjenigen in Tabelle 3.2. Als polare Komponente wurden die vereinigten polaren und mittelpolaren Lösungsmittel bezeichnet.

Setzte man die Gemische *n*-Heptan/DMF/H₂O und *n*-Heptan/DMA/H₂O ein, so beobachtete man, unabhängig von der Art der Durchführung und des eingesetzten Tensids, erneut die Bildung eines zweiphasigen Systems unmittelbar nach Zugabe der SiO₂-Dispersion. Diese Entmischung trat auch bei Erhöhung der Temperatur von 70 °C auf 90 °C auf. Diese Ergebnisse bedeuteten, daß beide Systeme ebenso wie die binären Systeme unter den gewählten Bedingungen nicht für die Funktionalisierung der Partikel geeignet waren.

Ein anderes Ergebnis erhielt man dagegen, wenn man die Lösungsmittelsysteme *n*-Heptan/EtOH/H₂O und Toluol/EtOH/H₂O einsetzte. Hierbei bekam man nach Zugabe der SiO₂-Dispersion jeweils monophasische Lösungen. Allerdings kam es bei Einsatz sämtlicher Tenside zu einer Aggregation und Präzipitation der SiO₂-Partikel. Kühlte man die Gemische ab, so setzte eine Phasenseparation ein, wobei jedoch die Partikel als Bodensatz verblieben. Eine Untersuchung der unpolaren Phase war hinfällig, da die Menge an Bodensatz derjenigen an eingesetztem SiO₂ entsprach.

Somit zeigten zwei Lösungsmittelsysteme (*n*-Heptan/EtOH/H₂O und Toluol/EtOH/H₂O) auch in Gegenwart der anorganischen Partikel ein latent-biphasisches Mischungsverhalten, jedoch waren die niedermolekularen Tenside offenbar nicht in der Lage, die anorganischen Partikel unter diesen unpolaren homogenen Bedingungen zu stabilisieren. Es kam folglich zur Aggregation der Partikel. Darüber hinaus war kein Einfluß der Länge des hydrophilen EO-Blockes

auf die Stabilisierung der SiO₂-Partikel zu erkennen. Sowohl im Falle von AO3 als auch AO5 bildete sich ein flockiger Niederschlag an SiO₂.

Binäre Systeme waren offenbar, unter den gewählten Verhältnissen, nicht für die Erzeugung homogener Bedingungen zur Funktionalisierung von SiO₂-Partikeln geeignet. Ternäre Lösungsmittelgemische waren demgegenüber in der Lage, diese homogenen Bedingungen zu erzeugen. Allerdings erwiesen sich niedermolekulare Tenside, unter den gewählten Bedingungen, als ungeeignet für die Funktionalisierung der SiO₂-Partikel. Im nächsten Kapitel werden deshalb hochmolekulare amphiphile Copolymere betrachtet.

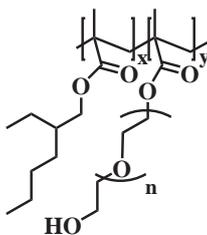
4.2 VERWENDUNG HOCHMOLEKULARER AMPHIPHILER COPOLYMERE

Die Verwendung hochmolekularer Verbindungen anstelle niedermolekularer Tenside beruhte auf der folgenden Überlegung. Hochmolekulare amphiphile Verbindungen verfügen, im Gegensatz zu den niedermolekularen Tensiden, über mehrere Ankergruppen, welche an die Oberfläche der Partikel binden können. Ähnlich dem Chelat-Effekt in der Komplexchemie[95, 96] sollte dies zu einer stärkeren Wechselwirkung zwischen den hochmolekularen amphiphilen Verbindungen und den Partikeln führen. Dies ist möglicherweise der Schlüssel für eine Stabilisierung der anorganischen Partikel unter homogenen Bedingungen und der damit verbundenen Funktionalisierung, nachdem dies bei Anwendung niedermolekularer Tenside nicht gelang.

Die Struktur der zunächst eingesetzten hochmolekularen Substanzen orientierte sich an den Arbeiten von Schwager *et al.*[93] (Abb. 4.3). Es wurden Copolymere dieser Art mit verschiedener Zusammensetzung synthetisiert, wobei der Anteil des Monomers EHMA zwischen 85 und 96 mol.-% lag (siehe hierzu Tabelle 4.3).

Die Zusammensetzung der Copolymere wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Für die Berechnung der Verhältnisse der beiden Monomere dienten die Signale der Methylenprotonen in α -Position zum Ester- bzw. Ethersauerstoff (siehe Abb. 4.4).

Die eindeutige Zuordnung der beiden Signale erfolgte durch Auswertung



PEHMA-stat-PPEOMA

Abb. 4.3: Amphiphile Copolymere zur Hydrophobisierung von SiO_2 -Partikeln.

Tabelle 4.3: Zusammensetzung und Molekulargewichte der verwendeten Copolymere PEHMA-co-PPEOMA.

Copolymer	Zusammensetzung der Copolymere		M_n^1 $\times \frac{\text{mol}}{\text{g}}$	PDI ¹
	EHMA	PEOMA		
I	0,85	0,15	8000	1,47
II	0,90	0,10	8900	1,54
III	0,93	0,07	8200	1,61
IV	0,96	0,04	4100	1,67

¹ Ermittelt mittels GPC gegen einen PMMA-Standard

eines $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spin-echo-NMR-, ^1H - ^{13}C -HMQC-NMR- und ^1H - ^1H -COSY-NMR-Spektrums des Copolymers **II**. Der molare Anteil der Monomere in den Copolymeren errechnete sich aus den, auf die Anzahl der jeweiligen Protonen normierten, Integralen der selektiven Signale. Exemplarisch ist in Abb. 4.4 derjenige Ausschnitt des Spektrums gezeigt, welcher die Signale der Methylenprotonen in α -Position zur Ester- bzw. Ethergruppe enthält. Das Signal bei $\delta = 4,06$ ppm repräsentiert die Methylenprotonen in α -Position zur terminalen Hydroxylgruppe. Die Spektren der Copolymere **I**, **III** und **IV** unterschieden sich lediglich in den Werten der Integrale dieser Signale.

Analog zu den Tensiden aus Kapitel 4.1 galt auch hier, daß die Copolymere aufgrund der verwendeten unpolaren Lösungsmittel (Tabelle 3.1 und 3.2) überwiegend hydrophob sein mussten, um eine ausreichende Löslichkeit hierin zu besitzen. Die Variation des Anteiles an hydrophilem Monomer und somit der Anzahl der Ankergruppen pro Polymerkette war notwendig, da keine Kenntnisse über deren minimale Anzahl zur ausreichenden Stabilisierung der Partikel vorlagen. Die

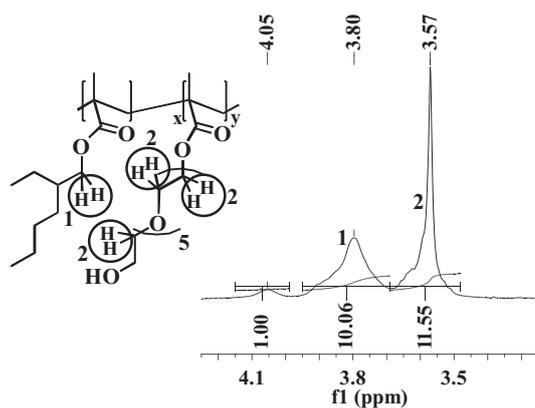


Abb. 4.4: Für die Berechnung des Monomerverhältnisses in den amphiphilen Copolymeren herangezogenen Signale des NMR-Spektrums.

Copolymere I - IV wurden nunmehr für die Funktionalisierung der SiO₂-Partikel in den binären und ternären Lösungsmittelgemischen aus Tabelle 3.1 und 3.2 eingesetzt.

4.2.1 Binäre Lösungsmittelgemische

Wie bereits im Falle der niedermolekularen Tenside wurden zunächst die in Tabelle 3.1 aufgelisteten binären Lösungsmittelgemische zur Funktionalisierung der SiO₂-Partikel betrachtet. Ob auch hier das Problem einer Entmischung bei Zugabe der Partikeldispersion auftritt, war in den folgenden Versuchen festzustellen. Lösungsmittelgemische, die Acetonitril als polare Komponente enthalten, wurden aus den in Kapitel 4.1 genannten Gründen nicht eingesetzt.

Als erster Schritt wurde zunächst die Löslichkeit der Copolymere I bis IV in den unpolaren Komponenten getestet. Hierfür wurde versucht, 100 mg des jeweiligen Copolymers in 5 mL des unpolaren Lösungsmittels zu lösen. Als Kriterium galt hierbei die Bildung einer vollständig klaren Phase. Dieses Kriterium erfüllte das Copolymer I lediglich in Cyclohexan, während in *n*-Hexan und *n*-Heptan eine trübe Phase erhalten wurde. Die Copolymere II, III und IV waren dagegen in all diesen Lösungsmitteln löslich (Tabelle 4.4). Keines der Copolymere erfüllte jedoch das Kriterium für Decalin als unpolare Komponente, weshalb diese Lösungsmittelgemische nicht weiter berücksichtigt wurden (Tabelle 4.5).

Im zweiten Schritt wurde untersucht, ob das amphiphile Copolymer einen negati-

Tabelle 4.4: Löslichkeit der amphiphilen Copolymere **I-IV** in den unpolaren Lösungsmitteln (100 mg Copolymer in 5 mL unpolarem Lösungsmittel).

Copolymer	Löslich in den Lösungsmitteln
I	Cyclohexan
II	Cyclohexan, <i>n</i> -Hexan, <i>n</i> -Heptan
III	Cyclohexan, <i>n</i> -Hexan, <i>n</i> -Heptan
IV	Cyclohexan, <i>n</i> -Hexan, <i>n</i> -Heptan

ven Einfluß auf die latente Biphasizität der binären Gemische hatte, also die Frage, ob durch Erhitzen dieses Gemisches über die kritische Mischtemperatur ein Übergang von einem zweiphasigen in einen einphasigen Zustand auch in Anwesenheit des Copolymers erfolgte. Hierzu wurde die Methode **M1** (Kap. 4.1) angewandt, wobei je 100 mg Copolymer **I-IV** und jeweils 5 mL der unpolaren und polaren Lösungsmittel verwendet wurden.

Tabelle 4.5: Test auf latente Biphasizität der binären Lösungsmittelgemische in Anwesenheit der amphiphilen Copolymere

binäres Lösungsmittelgemisch	Copolymere	latente Biphasizität	$T_{\text{CST}} \times \text{K}^{-1}$
Cyclohexan/Methanol	I-IV	✓	323
<i>n</i> -Hexan/Methanol	I-IV	✓	313
<i>n</i> -Heptan/Methanol	I-IV	✓	329
<i>n</i> -Heptan/DMF	I-IV	✓	348

Die amphiphilen Copolymere hatten keinen Einfluß auf die latente Mischbarkeit der Lösungsmittel. Für alle Lösungsmittelgemische und amphiphilen Copolymere erfolgte bei Erreichen der kritischen Mischtemperatur (Tabelle 4.5) ein Übergang zu einem monophasigen Zustand und während der anschließenden Abkühlung eine Phasentrennung.

Setzte man anstelle des reinen polaren Lösungsmittel die Partikeldispersion ein, so zeigten sich die folgenden Effekte.

Verwendete man die Lösungsmittelgemische Cyclohexan/MeOH, *n*-Heptan/MeOH, *n*-Hexan/MeOH sowie *n*-Heptan/DMF (Methode **M1**), so kam es bei der Zugabe der Partikeldispersion unmittelbar zu einer starken Eintrübung des

Gemisches. Es bildete sich hierbei jedoch kein flockiger Niederschlag aus, und es erfolgte auch keine spontane Entmischung der Phasen, sofern das Gemisch nicht mehr gerührt wurde. Kühlte man die Mischungen auf Raumtemperatur ab, trennten sich die beiden Phasen, wenn auch langsam, auf. Die polaren Phasen verblieben dabei klar, währenddessen die unpolaren Phasen eine schwache Trübung aufwiesen. Eine Untersuchung der unpolaren Phasen mittels IR-Spektroskopie und SEM lieferte keine Anhaltspunkte für ein Vorhandensein anorganischer SiO₂-Partikel.

Aufgrund der starken Eintrübung der Lösung war die Frage, ob ein Übergang zu einem einphasigen Zustand erfolgte, nicht zweifelsfrei zu beantworten, jedoch wurde davon ausgegangen, daß dies nicht der Fall war. Die starke Eintrübung ohne die Bildung eines Niederschlages war möglicherweise ein Hinweis für eine eventuelle temporäre „Emulgierung“ der beiden Phasen. Einen Hinweis hierauf lieferte die nicht unmittelbar stattfindende Entmischung der Phasen, wenn das Gemisch nicht mehr gerührt wurde.

Durch das Nichtvorhandensein anorganischen Materials in der unpolaren Phase, geprüft mittels SEM und IR-Spektroskopie, hatte letztlich auch keine Funktionalisierung des SiO₂ stattgefunden. Dies bedeutete auch, daß keinerlei Kontakt zwischen den Partikeln und den amphiphilen Copolymeren vorhanden war. Dies war ein weiterer Hinweis auf die Emulgierungshypothese, da offensichtlich die Partikel in „Tröpfchen“ aus polarem Lösungsmittel gefangen waren und somit dieser Kontakt nicht zustande kommen konnte.

Diese angenommene „Tröpfchenbildung“ konnte darüber hinaus zwei weitere Aspekte erklären. Zum einen die starke Eintrübung der Lösung und zum anderen, weshalb nach erfolgter Phasentrennung keine sichtbaren Aggregate innerhalb der polaren Phase zu beobachten waren. Nachdem die Partikel die polare Phase niemals verließen und innerhalb der „Tröpfchen“ verweilten, erfolgte auch kein Übergang in eine für sie energetisch ungünstige hydrophobe Umgebung. Dadurch kam es auch zu keiner sichtbaren starken Aggregation der Teilchen.

Obige Versuche wurden wiederholt, jedoch unter Anwendung der Durchführungsmethode **M2**. Da hierbei, im Unterschied zu Methode **M1**, die Partikeldispersion in die erhitzte unpolare Phase gegeben wurde, unterdrückt dies möglicherweise die „Emulgierung“ der beiden Phasen.

Die Wiederholung der Versuche unter Anwendung von **M2** ergab wiederum analoge Ergebnisse zu denjenigen unter Anwendung von **M1**. Auch hier bildeten sich

stark trübe Gemische unmittelbar nach Zugabe des polaren Lösungsmittels, welches die SiO_2 -Partikel enthielt. Kühlte man die Gemische auf Raumtemperatur, so verblieben in allen Fällen trübe unpolare Phasen. Untersuchte man diese mittels SEM, fand man allerdings anorganisches Material in diesen Phasen. Abbildung 4.5 zeigt SEM-Aufnahmen der *n*-Heptanphase des Systems *n*-Heptan/DMF nach Zugabe der Partikeldispersion und Phasentrennung.

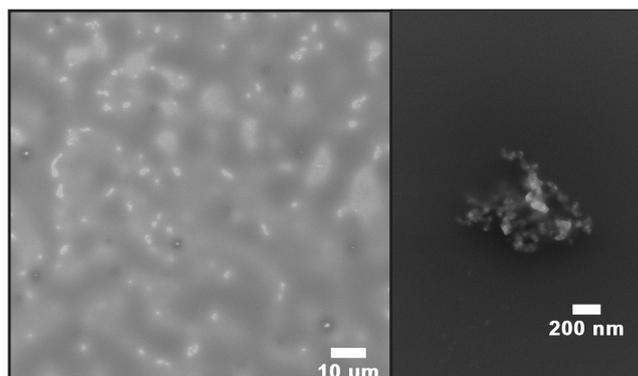


Abb. 4.5: SEM-Aufnahmen der *n*-Heptanphase nach erfolgter Phasentrennung mit Ausschnittsvergrößerung (rechts).

Wie in diesen Aufnahmen zu erkennen, lagen diese Partikel allerdings als große Aggregate vor. Darüber hinaus war dieser Transfer der Partikel in die unpolare Phase nur unvollständig verlaufen. Ein Großteil des anorganischen Materials (ca. 90%) verblieb nach erfolgter Phasentrennung in der polaren Phase.

Im Gegensatz zu den Versuchen mit der Durchführungsmethode **M1** fand ein Transfer der SiO_2 -Partikel, wenn auch nur unzureichend, statt. Desweiteren erfolgte eine starke Agglomeration der SiO_2 -Teilchen während dieses Transfers. Die beobachtete starke Eintrübung der Gemische deutete allerdings erneut auf einen zweiphasigen Zustand hin. Dies würde bedeuten, daß erneut die SiO_2 -Partikel den Übergang hinzu einem einphasigen Zustand verhinderten.

Faßt man die Ergebnisse der Anwendung binärer Systeme zusammen, so zeigte sich analog zu den Ergebnissen der niedermolekularen Tenside praktisch keine Funktionalisierung der Teilchen. Auch war hierbei festzuhalten, daß ein Übergang des Reaktionsmediums von einem zweiphasigen in einen einphasigen Zustand nicht stattgefunden hatte. Ausschlaggebend hierfür waren die SiO_2 -Partikel.

Basierend auf diesen Erkenntnissen wurden ternäre Systeme eingesetzt (Tabelle 3.2).

Da diese bereits bei den niedermolekularen Tensiden einen reversiblen Übergang zwischen einer Bi- und Monophase gezeigt hatten, wurden diese Systeme auf die amphiphilen Copolymere angewendet.

4.2.2 Ternäre Lösungsmittelgemische

Betrachtet man kritisch die bisherigen Ergebnisse der Versuche zur Funktionalisierung der SiO₂-Partikel sowohl durch niedermolekulare Tenside als auch durch amphiphile Copolymere, ergeben sich die folgenden Schlußfolgerungen:

1. Binäre Systeme sind offensichtlich nicht geeignet, um die homogenen Bedingungen für den Funktionalisierungsschritt zu erzeugen. Dies gilt unabhängig davon, ob niedermolekulare Tenside oder hochmolekulare amphiphile Copolymere eingesetzt werden.
2. Ternäre Lösungsmittelsysteme (Toluol/EtOH/H₂O und *n*-Heptan/EtOH/H₂O) sind in der Lage, diese homogenen Bedingungen zu bilden. Jedoch kommt es bei Einsatz der Tenside aus Kapitel 4.1 zur Aggregation und Präzipitation der SiO₂-Partikel.

Ausgehend von diesen beiden Punkten erfolgte eine Fokussierung auf ternäre Lösungsmittelsysteme. Weshalb es bei Verwendung der niedermolekularen Tenside in den ternären Lösungsmittelgemischen Kapitel 4.1 zu einem Ausfallen der SiO₂-Partikeln kam, konnte zwei Gründe haben.

Entweder war die Wechselwirkung zwischen den Tensiden und den Partikeln nicht hoch genug oder aber die hohen Temperaturen, welche für die Bildung des homogenen Zustandes notwendig waren (Tabelle 3.2), führten zu einer verstärkten Desorption bereits adsorbierter Tenside. Bei diesem Adsorptionsprozeß handelte es sich um einen Gleichgewichtsprozeß: $[\text{SiO}_2] + [\text{Tensid}] \rightleftharpoons [\text{SiO}_2 - \text{Tensid}]$ mit $K = \frac{k_{\text{Adsorption}}}{k_{\text{Desorption}}}$. Eine erhöhte Temperatur führte zu einer höheren Desorptionsrate und somit einer Abnahme der Konzentration an funktionalisierten Partikeln. Dies führt möglicherweise zu einer derartigen Destabilisierung der Partikel, daß diese aggregieren und ausfallen.

Abhilfe schafften möglicherweise die amphiphilen Copolymere mit ihren mehrfachen Ankergruppen pro Molekül und die Schaffung homogener Bedingungen bei

niedrigeren Temperaturen. Die Anwendung niedrigerer Temperaturen, wie etwa Raumtemperatur, hätte noch einen weiteren entscheidenden Vorteil. Betrachtet man dieses Verfahren unter industriellen Gesichtspunkten, so ist eine Reaktion die ebenso bei Raumtemperatur abläuft wie bei erhöhter Temperatur, gegenüber derjenigen bei hoher Temperatur aus ökologischer und ökonomischer Sicht deutlich bevorzugt.

Ob hochmolekulare amphiphile Copolymere den niedermolekularen Tensiden hinsichtlich der Adsorptionsstärke tatsächlich überlegen waren, soll der folgende Versuch zeigen.

Es wurde das ternäre Lösungsmittelsystem *n*-Heptan/EtOH/H₂O dazu benutzt, um SiO₂-Partikel (67 µL SiO₂-Dispersion, 30 Gew.-% SiO₂) mit Copolymer II zu modifizieren. Copolymer II wurde verwendet, da es über die höchste Anzahl an PEO Ankergruppen verfügte und trotzdem noch in *n*-Heptan löslich war.

100 mg des Copolymers II wurden hierfür in 15 mL *n*-Heptan gelöst und auf 70 °C erwärmt. Die SiO₂-Partikel wurden in einem Gemisch bestehend aus 10 mL EtOH und 1,0 mL Wasser (dies entsprach einem molaren Verhältnis von 10:1) dispergiert und ebenfalls auf 343 K erwärmt. Der Transfer der EtOH/H₂O-Phase in die *n*-Heptanphase ergab keine Bildung einer Monophase.

Ein weiterer Versuch erfolgte nach demselben Schema, jedoch wurden dabei 10 mL *n*-Heptan, 13 mL EtOH und 1 mL H₂O verwendet. Nach Zugabe von ca. 12 cm³ der Partikeldispersion ergab sich eine monophasische Lösung. Das Gemisch wurde anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt, und nach einer Dauer von ca. 8 h waren zwei Phasen zu erkennen. Hierbei handelte es sich jedoch nicht um zwei scharf voneinander getrennte Phasen, sondern um einen trüben breiteren Grenzbereich zwischen den Phasen.

Es kam bei diesem Versuch, im Gegensatz zu denjenigen aus Kapitel 4.1, auch nicht zu einem Ausfallen der SiO₂-Partikel oder der Bildung trüber Phasen. Untersuchungen der unpolaren Phase mittels SEM zeigten das Vorhandensein von SiO₂-Partikeln in dieser Phase an. Eine gravimetrische Untersuchung der polaren EtOH/H₂O-Phase ergab einen geringen Rückstand von etwa 10 Gew.-% der eingesetzten Menge an SiO₂. Dies bedeutete, daß ein hoher Anteil der SiO₂-Partikel tatsächlich in die unpolare Phase transferiert und gleichzeitig funktionalisiert wurde.

Ein gravierender Nachteil war allerdings die beobachtete extrem lange Zeit, welche für die Phasentrennung benötigt wurde.

Dieses Ergebnis zeigte, daß amphiphile Copolymere offensichtlich mit der Partikeloberfläche deutlich stärker wechselwirken als die niedermolekularen Tenside (Kapitel 4.1). Erstmals konnten SiO₂-Partikel in latent-biphasischen Lösungsmittelgemischen durch amphiphile Copolymere unter homogenen Bedingungen funktionalisiert werden und diese durch Abtrennung aller polaren Bestandteile als Dispersion in einem unpolaren Lösungsmittel isoliert werden.

Bedenkt man jedoch den obig genannten Punkt einer möglichen Durchführung dieses Vorgangs bei Raumtemperatur, so ergibt sich abermals das Problem der Generierung homogener Bedingungen. Die ternären Lösungsmittelsysteme boten hierfür ideale Voraussetzungen, da die Mischbarkeit der polaren und unpolaren Lösungsmittel durch die mittelpolare Komponente gesteuert wird. Beispielsweise konnte das zweiphasige System *n*-Heptan/H₂O durch eine ausreichende Menge an EtOH bei Raumtemperatur in ein einphasiges System überführt werden. So führte die Zugabe von 0,5 mL EtOH zu einem Gemisch aus 6 mL *n*-Heptan und 0,1 mL H₂O zu einer einphasigen Lösung bei Raumtemperatur.

Die Frage, wie bei einem derartigen Gemisch eine erneute Trennung der unpolaren und polaren Phase vorgenommen wird, ließ sich leicht beantworten. Eine erneute Zugabe des polaren Lösungsmittels H₂O ($\approx 0,2$ mL) kompensierte den phasenvermittelnden Effekt des EtOH, und es kam zu einer Abtrennung der polaren Lösungsmittel EtOH und H₂O.

Somit konnte das Lösungsmittelsystem *n*-Heptan/EtOH/H₂O nicht nur einen thermisch induzierten Phasenübergang bewirken, sondern bei einer konstanten Temperatur, etwa bei Raumtemperatur, auch durch Veränderung der Verhältnisse der eingesetzten Lösungsmittel. Hierzu wurden nun Versuche durchgeführt, bei denen das Copolymer **II** in 6,0 mL *n*-Heptan gelöst wurde, 0,05 mL Wasser zugegeben, und anschließend solange Ethanol hierzu getropft wurde, bis sich ein einphasiges System bildete (Abb. 4.6).

Dies geschah bereits bei einer Menge von ca. 0,5 mL Ethanol. Jedoch zeigte sich in weiteren Versuchen, daß bei Zugabe der SiO₂-Partikel die Menge an Ethanol erhöht werden musste. Der Übergang zu einem einphasigen System erfolgte in diesem Falle bei ca. 1,2 mL Ethanol. Der einphasige Zustand konnte durch Zugabe von 0,2 mL H₂O aufgehoben werden. Allerdings kam es bei dieser Art der Durchführung zur Agglomeration der SiO₂-Teilchen innerhalb der Monophase.

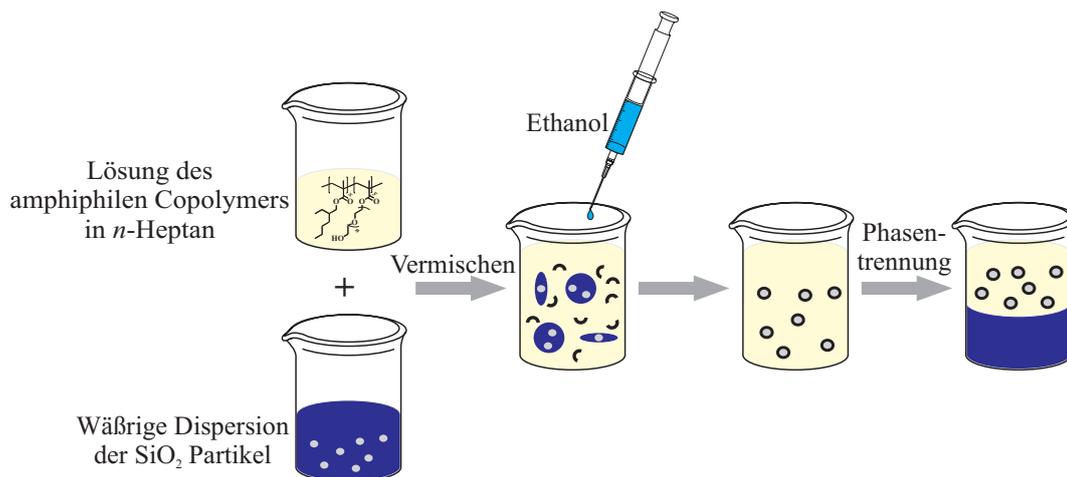


Abb. 4.6: Geplante Funktionalisierung der SiO₂-Partikel durch langsame Zugabe des Vermittlers Ethanol zu dem zweiphasigen Reaktionsgemisch.

Deshalb wurde die folgende Vorgehensweise zur Funktionalisierung der anorganischen SiO₂-Partikel angewandt: das amphiphile Copolymer wurde in dem unpolaren Lösungsmittel (z.B. *n*-Heptan) gelöst und ein Gemisch aus EtOH und der wässrigen Dispersion der SiO₂-Partikel zugegeben. Dabei wurde die Menge an EtOH so gewählt, daß während der gesamten Zugabe ein einphasiger Zustand vorlag.

4.2.2.1 Anwendung des Systems *n*-Heptan/Ethanol/H₂O

Aufgrund der umfangreichen Vorversuche an dem System *n*-Heptan/EtOH/H₂O wird auf dieses System nachfolgend ausführlich eingegangen. Zunächst wurde ein Gemisch bestehend aus 6mL *n*-Heptan, 2 mL Ethanol und 0,26 mL H₂O als Lösungsmittelsystem gewählt. Diese Menge an EtOH von 2 mL war ausreichend, um homogene Bedingungen bei Raumtemperatur zu garantieren. Bei der angegebenen Menge von 0,26 mL H₂O handelte es sich um diejenige Menge an H₂O (0,2 mL), die zu dem einphasigen Gemisch zugegeben wurde, um eine Phasentrennung zu initiieren. Die restliche Menge an H₂O ($\approx 0,6$ mL) resultierte aus der wässrigen Dispersion der SiO₂-Partikel (80 mg Dispersion $\cong 60$ μ L H₂O), welche in den 2 mL EtOH dispergiert wurden.

Die Funktionalisierung wurde wie folgt durchgeführt: Lösen des amphiphilen Copolymers I-IV (100 mg) in *n*-Heptan und der Zugabe der wässrigen SiO₂-Dispersion (80 mg), welche zuvor mit EtOH (2 mL) versetzt wurde. Abbildung 4.7 zeigt die

Funktionalisierung, wie sie idealerweise vor sich gehen sollte.

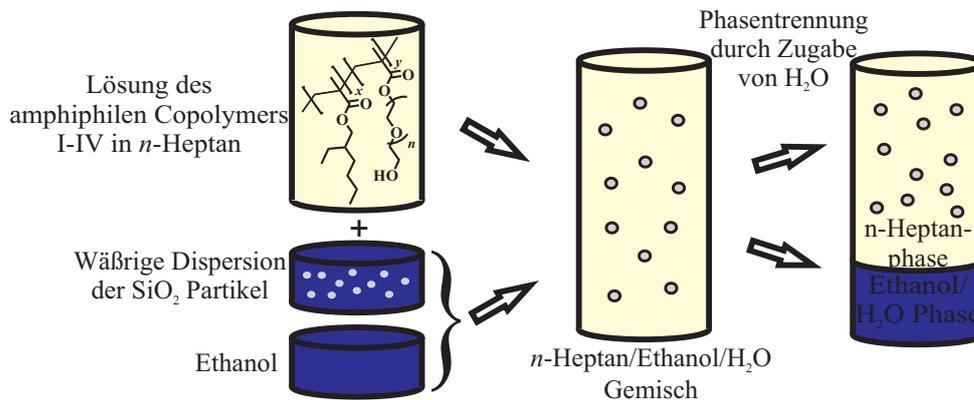


Abb. 4.7: Schematische Darstellung des Transfers und der Funktionalisierung der anorganischen Partikel.

Die Isolierung der funktionalisierten Partikel wurde anschließend durch Zugabe von 0,2 mL H₂O und die daraus resultierende Phasentrennung sowie Abtrennung aller polaren Komponenten, erzielt. Im günstigsten Falle sollte ein vollständiger Transfer der Partikel erreicht werden und als Endprodukt eine Dispersion der funktionalisierten Partikel in *n*-Heptan erhalten werden. Ob dies tatsächlich zutrifft und wird folgend für die einzelnen Copolymere getrennt voneinander beschrieben.

Copolymer II Bei Zugabe der mittels Ethanol verdünnten wässrigen Dispersion der SiO₂-Partikel konnten keine Trübung der Lösung oder die Bildung eines Niederschlages beobachtet werden. Zusätzlich zeigte sich das System optisch als einphasiges System. Nach der Zugabe von 0,2 cm³ H₂O kam es nach kräftigem Durchmischen des Reaktionsgemisches zu einer Eintrübung und der Bildung zweier Phasen. Die vollständige Phasentrennung wurde bereits nach wenigen Minuten erreicht. Dies stellte einen erheblichen Vorteil gegenüber den Versuchen mit einem thermisch induzierten Vorgang (Kapitel 4.2.2) dar, da hierfür mehrere Stunden vonnöten waren.

Als Nachweis einer erfolgreichen Funktionalisierung der Partikel wurden die polare und unpolare Phase mittels DLS, SEM, IR, TGA, NMR sowie Gravimetrie untersucht. Zunächst wurde die abgetrennte unpolare Phase durch DLS charakterisiert, wobei man folgendes Ergebnis erhielt (siehe Abb. 4.8).

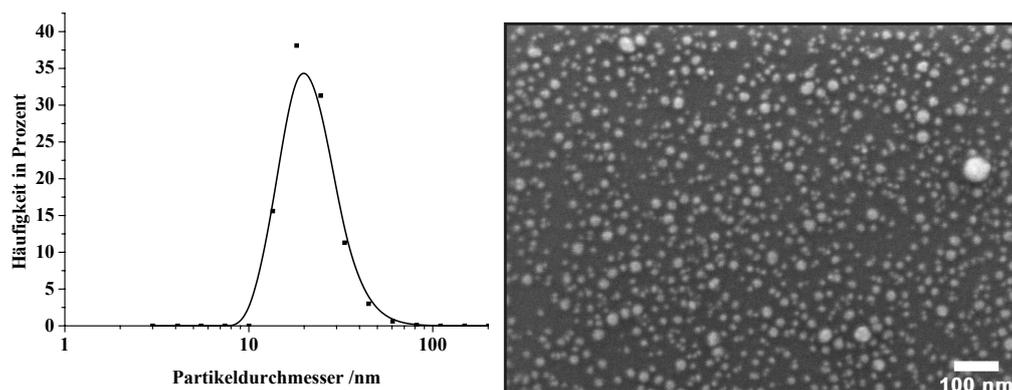


Abb. 4.8: DLS-Messung der *n*-Heptanphase:Größenverteilung (gewichtet nach Anzahl) der SiO₂-Partikel sowie dazugehörige SEM-Aufnahme der Probe.

Die Größenverteilung der Partikel (gewichtet nach Anzahl der Partikel) zeigt ein Maximum bei einer Partikelgröße von ca. 20 nm sowie eine monomodale Verteilung. Zusätzlich waren keine Partikel größer als 100 nm zu erkennen. Die Probe wurde unfiltriert vermessen, um Verfälschung der Partikelgrößenverteilung durch Filtration möglicher Aggregate zu vermeiden. Da die SiO₂-Partikel eine ursprüngliche Größe von ca. 10 nm besaßen, lagen also überwiegend einzelne nicht-aggregierte funktionalisierte Partikel vor. Aus der Zunahme der mittleren Partikelgröße von ca. 10 nm (nicht funktionalisierte SiO₂-Partikel) auf etwa 20 nm (funktionalisierte SiO₂-Partikel) konnte auf eine Polymerhülle mit einer Dicke (d_{Schale}) von etwa $d_{\text{Schale}} \approx \frac{1}{2} (d_{\text{DLS}}^{\text{max}} - d_{\text{SiO}_2}) \approx \frac{1}{2} (20 \text{ nm} - 10 \text{ nm}) \approx 5 \text{ nm}$ geschlossen werden.

Die SEM-Untersuchungen zeigen isolierte, nicht-aggregierte SiO₂ Teilchen (Abb. 4.8). Wurde der mittlere Durchmesser aus den SEM-Aufnahmen errechnet, so erhielt man einen Wert von $\bar{d} \approx 11 \text{ nm}$ (Mittelwert aus 100 Partikel). Berücksichtigte man ferner die Tatsache, daß die Polymerhülle im SEM nicht sichtbar war, stimmte dieser Wert mit der Ausgangsgröße der unfunktionalisierten Partikel überein. Dies verdeutlichte, daß es sich um nicht-aggregierte isolierte SiO₂-Partikel in der unpolaren Phase handelte.

Mittels IR-Spektroskopie erfolgte der Nachweis, daß bei den mittels SEM beobachteten Partikeln tatsächlich SiO₂-Teilchen vorlagen. Hierfür wurden separat das Copolymer und die SiO₂-Partikel, welche zuvor im Vakuum getrocknet wurden, untersucht. Charakteristisch für das Copolymer sind die Signale im Bereich von 2850 bis 3000 cm⁻¹ (C-H Valenzschwingungen) sowie die C=O Bande bei 1725 cm⁻¹. Für

SiO₂ erhält man als charakteristisches Signal die Si-O-Si-Volumenschwingung welche eine sehr starke IR-Bande im Bereich um 1100 cm⁻¹ liefert[97].

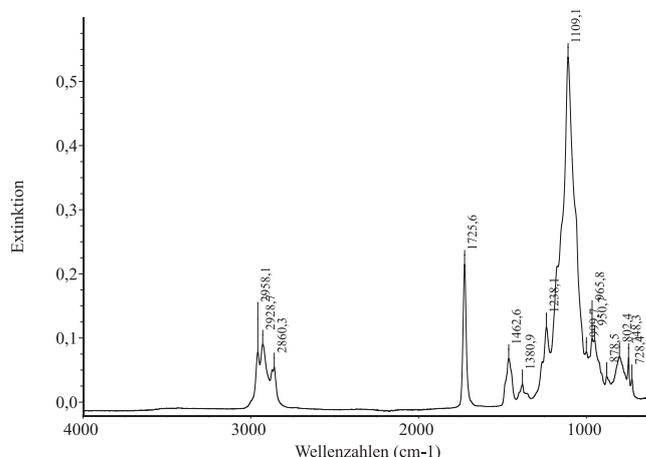


Abb. 4.9: IR-Spektrum der mittels Copolymer II hydrophobisierten SiO₂-Partikel.

Das IR-Spektrum des Rückstandes der eingengten unpolaren Phase (Abb. 4.9) belegt dabei eindeutig das Vorhandensein des Copolymers (2850-3000 cm⁻¹, 1725 cm⁻¹) und des SiO₂ (1109 cm⁻¹), da nur deren charakteristischen Banden sichtbar sind. Es handelte sich bei den partikulären Systemen, die mittels DLS und SEM detektiert wurden, um eine Kombination des Copolymers und der SiO₂-Partikel.

Durch TGA-Analyse der Probe erhielt man die relative Zusammensetzung der Probe, d.h. das Verhältnis von organischem zu anorganischem Material. Hierfür wurde zunächst als Referenzexperiment der Masseverlust des reinen Copolymers und derjenige der getrockneten SiO₂-Partikel beim Erhitzen auf eine Endtemperatur von T = 900 °C gemessen. Die Ergebnisse der TGA sind graphisch in Abbildung 4.10 illustriert.

Im Falle des reinen Copolymers II ergab sich ein Masseverlust von 98,5% und für SiO₂ ein Verlust von 5,9%. Der Masseverlust bei SiO₂ beruhte überwiegend auf dem Entfernen physisorbierten Wassers im Temperaturbereich von 25-100 °C[98]. Zog man diesen Teil hiervon ab, erhielt man einen Masseverlust von lediglich 1,4%. Das Copolymer wurde durch Erhitzen auf Temperaturen größer als 500 °C vollständig zersetzt, während das Gewicht des SiO₂ über den gewählten Temperaturbereich von 25 - 900 °C unverändert blieb. Der Masseverlust der hydrophobisierten Partikel, also des Rückstandes der unpolaren Phase bestehend aus 100 mg Copolymer II und 21

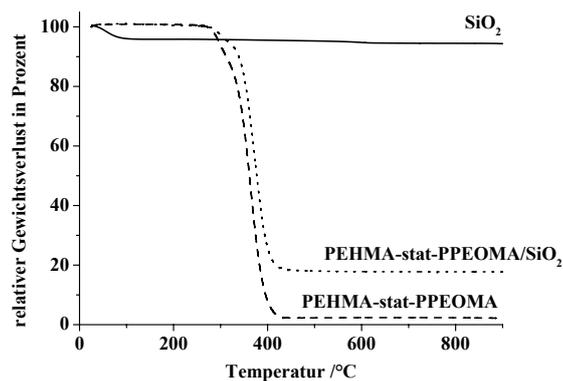


Abb. 4.10: TGA der Probe Copolymer II/SiO₂.

mg SiO₂, betrug 83%.

Bei einem idealerweise vollständigen Transfer der SiO₂-Partikel in die *n*-Heptanphase sowie einem vollständigem Verbleib des Copolymer in dieser Phase würde sich eine Zusammensetzung von 17 Gew.-% SiO₂ und 83 Gew.-% Copolymer ergeben. Diese Werte stimmten exakt mit denjenigen Werten der TGA überein.

Eine gravimetrische Analyse der polaren Phase, d. h. wieviel Rückstand nach Abtrennung der Lösungsmittel verblieb, ergab einen Rückstand von weniger als 1 mg. Dies entsprach weniger als einem Gewichtsprozent der ursprünglichen eingesetzten Menge an SiO₂. Die Resultate sowohl der TGA als auch der gravimetrischen Analyse belegten den quantitativen Transfer der SiO₂-Partikel von der wässrigen in die Alkanphase.

Neben dem Aspekt eines vollständigen Transfers der anorganischen Partikel von der polaren in die unpolare Phase war die Quantifizierung der Phasenseparation im Hinblick auf die Vollständigkeit der Abtrennung der polaren Lösungsmittel EtOH und H₂O von dem unpolaren Lösungsmittel *n*-Heptan von Bedeutung. Dies wurde anhand von NMR-Untersuchungen der beiden Phasen durchgeführt. Hierzu wurde nach erfolgter Phasentrennung von beiden Phasen ein ¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃ vermessen. Aus den Spektren ergab sich eine Löslichkeit von Ethanol innerhalb der *n*-Heptanphase von etwa 4 Vol.-%, während umgekehrt etwa 10 Vol.-% *n*-Heptan innerhalb der Ethanol/H₂O Phase verblieben.

Ein essentieller Punkt für eine erfolgreiche Hydrophobisierung der Partikel war die Möglichkeit, diese Partikel in einem unpolaren Lösungsmittel zu dispergieren, ohne daß es dabei zu einer Aggregation der Partikel kommt. Die

Partikelgrößenverteilung sollte idealerweise vor und nach der Redispergierung deckungsgleich sein. Im Falle einer vollständigen Umhüllung der anorganischen Partikel weist das Produkt eine Kern-Schale-Struktur auf. Diese Struktur würde die Partikel gegen weitere Aggregation beim Trocknen und anschließenden Redispergieren in einem unpolaren Lösungsmittel schützen, da der hydrophile Kern vollständig von der unpolaren Umgebung abgekapselt wäre.

Darüber hinaus erhielt man einen Anhaltspunkt über die Wechselwirkungsstärke der amphiphilen Copolymere mit der Oberfläche der anorganischen Partikel. Eine agglomerationsfreie Redispergierung bedeutete, daß eine stabile, irreversible Adsorption der amphiphilen Copolymere auf der Oberfläche der SiO₂-Partikel vorlag. Wäre dies nicht der Fall und die Polymerhülle könnte vom anorganischen Kern desorbieren, ergäbe sich eine Agglomeration der SiO₂-Kerne während der Redispergierung in einem unpolarem Lösungsmittel.

Abbildung 4.11 zeigt die Partikelgrößenverteilung nach Trocknen und Redispergieren der SiO₂-Partikel in *n*-Heptan im Vergleich zu derjenigen, welche unmittelbar nach der Isolierung der Partikel in der *n*-Heptanphase erhalten wurde.

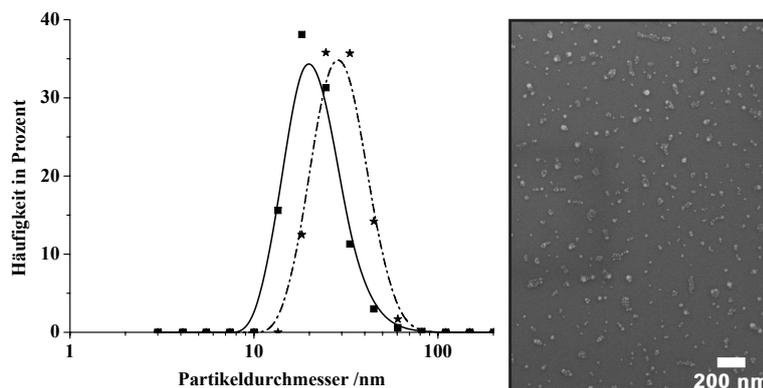


Abb. 4.11: Partikelgrößenverteilung nach erfolgter Redispergierung (★) - als Vergleich dient die Partikelgrößenverteilung unmittelbar nach Isolierung der Partikel (■). SEM-Aufnahme zeigt die Partikel nach Redispergierung.

Der Vergleich der beiden Größenverteilungen zeigt eine Verschiebung nach Redispergierung um ca. 10 nm hin zu größeren Partikeln. Allerdings sind auch nach der Redispergierung keine Partikel größer als 100 nm zu erkennen. Betrachtet man die SEM-Aufnahmen nach erfolgter Redispergierung und errechnet hieraus den mittleren Partikeldurchmesser, so erhält man einen Wert von ca. 13 nm.

Da sowohl die Ergebnisse der Lichtstreuung als auch die Auswertung der SEM-Aufnahmen eine gute Übereinstimmung der Größenverteilung der Partikel bzw. deren mittleren Durchmessers vor und nach Redispergierung aufzeigen, konnte auf eine vollständige Umhüllung des SiO_2 Kerns durch das amphiphile Copolymer geschlossen werden. Dies stellte jedoch keinen Nachweis einer tatsächlichen Kern-Schale-Struktur dar. Dieser Nachweis wird in Kapitel 6 erläutert.

Nachdem nachweislich SiO_2 -Partikel mit Copolymer **II** erfolgreich unter homogenen Bedingungen funktionalisiert werden konnten, stellte sich die Frage nach dem Einfluß der Zusammensetzung des Copolymers. Die Adsorption des Copolymers auf die Oberfläche der SiO_2 -Partikel sollte durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der PEO-Seitenkette des Monomers PEOMA und den Hydroxylfunktionen auf der Oberfläche der SiO_2 -Partikel erfolgen (4.12). Existierte somit eine untere Grenze für den Anteil an PEOMA im Copolymer, um noch eine ausreichende Adsorption zu erzielen?

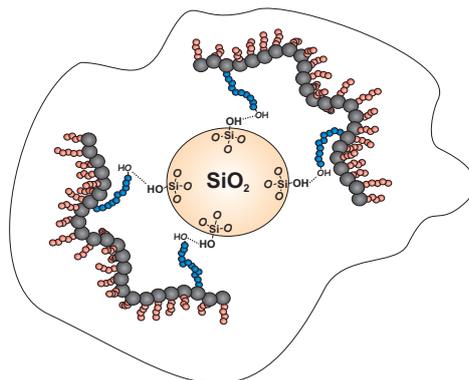


Abb. 4.12: Vereinfachte Vorstellung über den Adsorptionsvorgang des amphiphilen Copolymers auf die Oberfläche der SiO_2 -Partikel

Der Anteil an hydrophilen Seitenketten sollte einen Einfluß haben, da hierdurch die Zahl der potentiellen Bindungsstellen des Copolymers gesteuert wurde. Um eine hinreichend stabile Wechselwirkung des Copolymers mit der Oberfläche der Partikel zu haben, sollte eine ausreichend hohe Anzahl an PEO-Seitenketten vorhanden sein. Da die Anzahl der OH-Gruppen auf der SiO_2 -Oberfläche als zweiter Bindungspartner unveränderbar war, konnte die Gesamtwechselwirkungsstärke nur über die Anzahl der PEO-Ankergruppen beeinflusst werden. Zusätzlich sollte eine

obere Grenze für den Anteil an PEOMA existieren, da der zunehmende hydrophile Charakter des Copolymers zu dessen Unlöslichkeit in dem unpolaren Lösungsmittel führen würde. Um einen Aufschluß über die obere und untere Grenze des Anteils an PEOMA zu erhalten, wurde dessen Anteil in den Copolymeren auf Werte von 0,04, 0,07, 0,10 und 0,15 variiert. Um eine Vergleichbarkeit mit den vorangegangenen Versuchen mit Copolymer II/SiO₂ im System *n*-Heptan/Ethanol/H₂O zu ermöglichen, wurden für die Copolymere I, III und IV die gleichen Reaktionsbedingungen angewandt.

Copolymer I Wendete man Copolymer I, welches einen PEOMA-Anteil von 15 mol.-% hat, zur Hydrophobisierung der SiO₂-Teilchen an (100 mg Copolymer, 80 mg SiO₂-Dispersion) in dem System *n*-Heptan/EtOH/H₂O (6 mL/2 mL/0,2 mL) an, so zeigte sich, daß dieses Copolymer nicht mehr in *n*-Heptan löslich war. Auch eine Reduzierung der Menge an Copolymer um 60% führte zu keinem Erfolg. Somit war dieses Copolymer nicht auf das System *n*-Heptan/EtOH/H₂O anwendbar. Damit sollten allgemein alle linearen Alkane als unpolares Lösungsmittel für dieses Copolymer ausscheiden, da sich deren Polaritäten nur unwesentlich voneinander unterscheiden[86].

Copolymer war allerdings in dem Gemisch aus 6 mL *n*-Heptan und 2 mL EtOH löslich. Löste man das Copolymer I (100 mg) in diesem Gemisch und gab hierzu die wässrige SiO₂-Dispersion (80 mg) mittels einer Mikroliterspritze zu, so erhielt man zunächst eine vollständig klare Monophase, jedoch kam es bei Initiation der Phasentrennung durch Zugabe von H₂O (0,2 mL) zu einer deutlichen Eintrübung und Bildung eines Niederschlages. Hierbei fielen sowohl die anorganischen Partikel als auch das Copolymer aus der unpolaren Phase aus. Versuche, diesen Niederschlag in THF (in welchem das Copolymer I eine gute Löslichkeit zeigte) zu redispergieren, schlugen jedoch fehl. Es verblieb stets ein unlöslicher Rückstand.

Als mögliche Lösung dieses Problems bot sich der Ersatz des Lösungsmittels *n*-Heptan durch ein polareres Lösungsmittel, wie etwa Cyclohexan, an. Copolymer I (100 mg) ließ sich in Cyclohexan (6 mL) lösen. Gab man zu dieser Lösung die mittels EtOH (2 mL) verdünnte SiO₂-Dispersion (80 mg), so bildete sich eine klare einphasige Lösung. Die Zugabe von H₂O führte zur Bildung eines zweiphasigen Gemisches, jedoch benötigte die vollständige Separation der beiden Phasen voneinander deutlich mehr Zeit als im Falle des Systems *n*-Heptan/EtOH/H₂O. Untersuchte man die

Cyclohexanphase mittels DLS/SEM, so erhielt man hydrophobisierte SiO₂-Partikel mit einem mittleren Durchmesser von ca. 40 nm (Abb. 4.13).

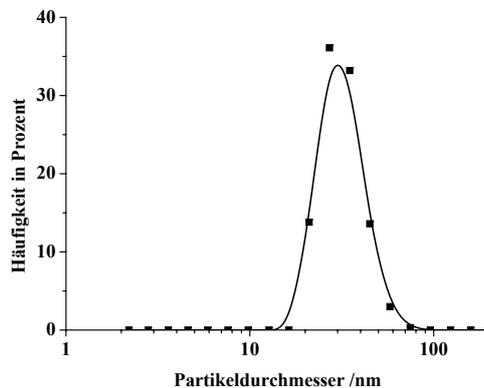


Abb. 4.13: DLS: Größenverteilung (gewichtet nach Anzahl) der Partikel innerhalb der Cyclohexanphase - Copolymer I/SiO₂.

Copolymer III Im Fall des Copolymers **III** (100 mg) führte die Umsetzung mit SiO₂ (80 mg wässrige Dispersion) in dem System *n*-Heptan/EtOH/H₂O (6 mL/2 mL/ 0,2 mL) wie bereits bei Anwendung von Copolymer **II** zu einer klaren Monophase während des Hydrophobisierungsschrittes sowie zu einer klaren polaren und unpolaren Phase nach erfolgter Phasentrennung. Die Untersuchung der *n*-Heptanphase durch DLS zeigte Partikel mit einer Größe im Bereich von 10 bis 90 nm (Abb. 4.14). Dies zeigte, daß unter den gewählten Verhältnissen $\frac{\text{Copolymer}}{\text{SiO}_2}$ auch ein Anteil von 7 mol-% PEOMA für eine erfolgreiche Hydrophobisierung der SiO₂-Partikel ausreichend war.

Copolymer IV Wurde der Anteil an PEOMA weiter auf nurmehr 4 mol-% verringert, kam es während des Vereinsens der Lösung des Copolymers (100 mg in 6 mL *n*-Heptan) und der Partikeldispersion (80 mg wässrige SiO₂-Dispersion verdünnt mit 2 mL EtOH) zu einer Trübung der resultierenden Monophase. Nach erfolgter Phasentrennung erhielt man eine vollkommen klare *n*-Heptanphase und eine trübe EtOH/H₂O Phase. Eine gravimetrische Untersuchung der getrockneten polaren Phase ergab einen Rückstand von ca. 24 mg. Dies entspricht etwas mehr als der eingesetzten Menge an SiO₂. Untersuchte man nach Einengen der getrennten Phasen die Rückstände der unpolaren und polaren Phase mittels IR-Spektroskopie (Abb.

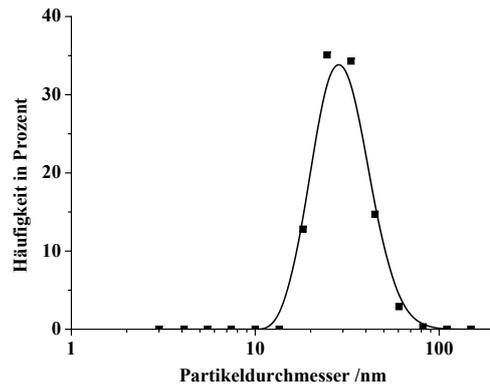


Abb. 4.14: DLS-Messung der *n*-Heptanphase: Größenverteilung (gewichtet nach Anzahl) der SiO₂-Partikel.

4.15), so zeigten die Spektren keinerlei Banden des SiO₂ im Bereich von $\nu \approx 1100 \text{ cm}^{-1}$ für die unpolare Phase. Das IR-Spektrum des Rückstandes der polaren Phase zeigt dagegen fast ausschließlich die Banden des SiO₂ ($\nu = 1049 \text{ cm}^{-1}$) sowie darüber hinaus in relativ geringer Intensität diejenigen des Copolymers ($\nu = 2928 \text{ cm}^{-1}$, 1728 cm^{-1}).

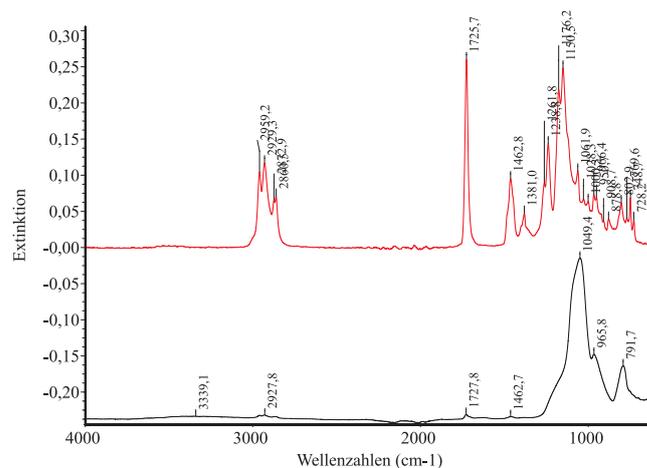


Abb. 4.15: IR-Spektren der *n*-Heptanphase (—) und EtOH/H₂O Phase (—).

War der molare Anteil an hydrophilen Ankergruppen zu niedrig, erfolgte keine Funktionalisierung des SiO₂. Vielmehr aggregierten die Partikel und blieben nach vollzogener Phasentrennung in der polaren Phase zurück. Dabei transferierten sie einen geringen Anteil ($\approx 3 \text{ Gew.-%}$ des eingesetzten Copolymers) in diese Phase. Das restliche Copolymer verblieb dagegen in der unpolaren Phase.

Ein molarer Anteil an PEOMA von 0,04 war demnach für eine erfolgreiche Adsorp-

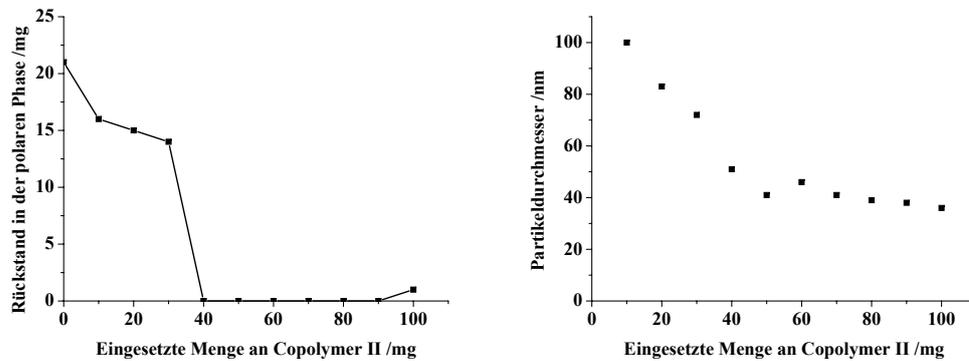
tion des Copolymers auf die Oberfläche der SiO₂-Partikel nicht ausreichend.

Faßt man die Resultate für die Funktionalisierung von SiO₂ durch die Copolymere I-IV zusammen, so ist der Anteil an hydrophilem PEOMA in den Copolymeren von entscheidender Bedeutung für eine erfolgreiche Funktionalisierung: Es bedarf eines minimalen Anteils an PEOMA, um eine ausreichend stabile Adsorption des Copolymers auf die Oberfläche zu erzielen, wobei dieser Anteil im Bereich von etwa 5 mol-% lag. Jedoch existierten für den Anteil an hydrophilem Monomer auch eine obere Grenze, sofern Lösungsmittelsystem des Typs Alkan/EtOH/H₂O verwendet wurden. Diese wurde durch die Löslichkeit des Copolymers in der unpolaren Phase bestimmt und lag im Bereich von 10-15 mol-%. Die Versuche SiO₂-Partikel mit Copolymer I in Cyclohexan/EtOH/H₂O zu funktionalisieren, zeigten aber, daß das Fenster des verwendbaren PEOMA-Anteils durch Verwendung eines geeigneteren Lösungsmittelsystems erweiterbar war. Da jedoch als Endprodukt Partikel mit einer hohen Hydrophobie erzeugt werden sollten, ist eine übermäßige Erhöhung des PEOMA-Anteils nicht erstrebenswert. Der Anteil an PEOMA-Einheiten sollte deshalb in einem Bereich liegen, der eine stabile, irreversible Adsorption der Copolymere auf die Oberfläche der SiO₂-Partikel erzielt. Dies wurde mit einem Anteil an PEOMA von ca. 7-10 mol-% erreicht.

4.2.3 Einfluß des Verhältnisses von amphiphilem Copolymer zu anorganischen Partikeln

Im vorangegangenen Abschnitt wurde der Einfluß der Zusammensetzung des Copolymers, d. h. das Verhältnis von hydrophilem zu hydrophobem Monomer, auf die Funktionalisierung der SiO₂-Partikel diskutiert. Nachfolgend wird die Auswirkung des eingesetzten Mengenverhältnisses zwischen Copolymer und SiO₂-Partikeln näher erläutert. Für diese Experimente wurde das bereits erfolgreich angewandte Lösungsmittelsystem *n*-Heptan/EtOH/H₂O eingesetzt. Copolymer II und III dienten als Funktionalisierungsagentien. Die Durchführung geschah nach dem in Kapitel 4.2.2.1 beschriebenen Schema: Es wurden für sämtliche Versuche 6,0 mL *n*-Heptan, 2,0 mL Ethanol und 0,2 mL H₂O sowie jeweils 80 mg der wässrigen SiO₂-Dispersion verwendet. Die Menge an Copolymer wurde in Schritten von je 10 mg von 0 auf 100 mg erhöht, während die Menge an SiO₂ konstant gehalten wurde. Ziel dieser Ver-

suche war, den Einfluß der Polymermenge sowohl auf den Transfer der Partikel als auch auf die Qualität der Funktionalisierung der Partikel selbst zu quantifizieren. Unter der Qualität der Funktionalisierung versteht man hier vor allem die resultierende Partikelgröße und somit die Tendenz zur Aggregation. Die Hauptergebnisse dieser Versuche sind in Abbildung 4.16 dargestellt.



(a) Einfluss auf Rückstand in der polaren Phase
(b) Einfluss auf den Partikeldurchmesser in der unpolaren Phase

Abb. 4.16: Einfluss des Verhältnisses der Menge an amphiphilem Copolymer zur Menge an SiO₂-Partikeln auf den Partikeldurchmesser und den Rückstand der polaren Phase

Zunächst werden die Resultate für das Copolymer II diskutiert.

Copolymer II Die beiden Graphen in Abb. 4.16 zeigen einerseits den Rückstand in der polaren Phase im Verhältnis zur Menge an eingesetztem Copolymer II. Der rechte Graph zeigt daneben die mittleren Durchmesser der funktionalisierten Partikel in der unpolaren Phase.

Nicht unerwartet erfolgte kein Transfer der Partikel in die unpolare Phase, sofern kein amphiphiles Copolymer eingesetzt wurde. Steigerte man die Menge an Copolymer, so erfolgte zunächst, bis etwa 30 mg, ein partieller Transfer an SiO₂-Partikeln (≈ 20 -30 Gew.-% der eingesetzten Menge) in die unpolare Phase. Setzte man 40 mg Copolymer II ein, so erhielt man einen drastischen Abfall in der Menge an nichtflüchtigem Rückstand in der polaren Phase. Ab dieser Menge, d. h. einem Massenverhältnis $\frac{\text{Copolymer}}{\text{SiO}_2} \approx 1,9$, kam es zu einem vollständigen Transfer der SiO₂-Partikel in die *n*-Heptanphase. Die polare Phase bestand nunmehr lediglich aus den Lösungsmitteln Ethanol und Wasser. Somit resultierte ein quantitativer Transfer nur

dann, wenn ein minimales Verhältnis von Copolymer **II** zu SiO₂ überschritten wurde. Es existierte allerdings kein fließender Übergang hin zu einem kompletten Übergang der SiO₂-Partikel, sondern dieser erfolgte abrupt. Ab diesem Punkt war auch der mittlere hydrodynamische Radius der funktionalisierten Partikel praktisch konstant (Abb. 4.16 (b))

Dieses Verhalten konnte durch den folgenden Umstand erklärt werden: Für einen erfolgreichen Transfer in die unpolare Phase mussten die Partikel derart mit dem Copolymer bedeckt sein, daß ein direkter Kontakt der SiO₂-Kerne untereinander vermieden wurde. War dies nicht der Fall, so kam es durch diesen Kontakt zur Aggregation der Partikel.

Dies bedeutet aber auch, daß bis zu diesem Bedeckungsgrad keine ausreichende Hydrophobisierung der Partikel stattgefunden hatte, wodurch neben deren Aggregation auch ein Verbleib des Großteils des anorganischen Materials in der polaren Phase einhergeht. Betrachtete man die transferierte Menge an SiO₂ bis zu einer Einwaage an Copolymer von 30 mg, so wurden lediglich maximal 30 Gew.-% des anorganischen Materials in die unpolare Phase überführt. Bei den transferierten Partikeln kam es allerdings zu einer teils erheblichen Aggregation, wie an den mittleren hydrodynamischen Radien zu erkennen war (Abb. 4.16). Diese betrugen etwa 100 nm für eine Menge von 10 mg an Copolymer **II** und sanken auf etwa 70 nm für 30 mg Copolymer ab. Im Vergleich zur Ausgangsgröße von 10 nm der unfunktionierten Partikel zeigte dies eindeutig die auftretende Agglomeration. Diese konnte auch visuell eindeutig beobachtet werden. So kam es bis zu einer Menge an Copolymer von 30 mg zur Bildung eines weißen flockigen Niederschlages.

Erreichte der Grad der Bedeckung durch das Copolymer jedoch einen Wert, welcher der Partikeloberfläche eine ausreichende Hydrophobie verlieh, so waren diese Partikel auch bestrebt, in der unpolaren Phase zu verbleiben. Dieser Punkt wurde bei einer Menge von 40 mg Copolymer **II** für 21 mg SiO₂ erreicht. Ab diesem Bedeckungsgrad verringerte sich der hydrodynamische Radius der SiO₂-Partikel nur noch unwesentlich, d. h. eine steigende Menge an Copolymer **II** unterdrückte die Aggregation nur noch unwesentlich.

Versuchte man allerdings sämtliche Proben ab 40 mg Copolymer in *n*-Heptan zu redispergieren, so kam es bei der Probe mit 40 mg Copolymer zur Bildung eines unlöslichen Rückstandes. Ab dieser Polymermenge von 40 mg war zwar die Bedeckung für den Transfer der Partikel in die unpolare Phase ausreichend, jedoch

nicht hoch genug, um eine Redispergierung zu ermöglichen (Abb. 4.17).



Abb. 4.17: *Bedeckungsgrad der Partikel durch das amphiphile Copolymer ausreichend für deren Transfer, jedoch kommt es bei der Redispergierung zur Aggregation.*

Während des Trocknungsprozesses können offenbar die SiO₂-Kerne aufgrund der unzureichenden Bedeckung in direkten Kontakt miteinander treten, was wiederum eine Redispergierung, d. h. deren Trennung voneinander, unmöglich machte. Um diesen Effekt zu unterdrücken, waren eine dickere Polymerhülle und somit eine höhere Menge an amphiphilem Copolymer notwendig. Nur in diesem Falle konnte eine vollständige, aggregatfreie Redispergierung erreicht werden (Abb. 4.18).

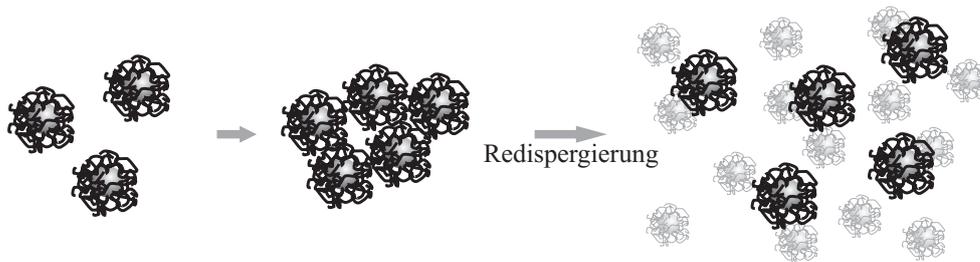


Abb. 4.18: *Eine ausreichende Bedeckung der Partikel durch das amphiphile Copolymer führt zur vollständigen Redispergierbarkeit der Partikel.*

Die Auswertung sämtlicher Versuche ergab, daß eine aggregatfreie Redispergierung erst ab einem Verhältnis $\frac{\text{Copolymer II}}{\text{SiO}_2} \approx 2,8$ (\equiv 60 mg Copolymer II auf 21 mg SiO₂) erreicht wurde. 40, bzw. 50 mg Copolymer II waren ausreichend für den Transfer der Partikel, jedoch war hierbei der Bedeckungsgrad der SiO₂-Kerne zu niedrig, um redispergierbare Partikel zu erhalten.

Die obige Versuchsreihe wurde nochmals mit Copolymer III durchgeführt. Copolymer III enthält, im Vergleich zu Copolymer II, einen geringeren Anteil an PEO-Ankergruppen. Dies sollte eine geringere Wechselwirkung mit der SiO₂-Oberfläche zur Folge haben und sich somit auf den Bedeckungsgrad auswirken.

Falls diese Vorstellung, daß für einen vollständigen Transfer eine bestimmte Bedeckung der Oberfläche notwendig ist, zutrifft und außerdem die Annahme korrekt war, daß der Anteil an hydrophilen Einheiten den Bedeckungsgrad beeinflusste, so sollten sich hier im Gegensatz zu Copolymer II der vollständige Transfer der Partikel und der Erhalt redispergierbarer Partikel erst bei einem höheren Verhältnis $\frac{\text{Menge Copolymer}}{\text{Menge SiO}_2 \text{ Partikel}}$ ergeben. Abbildung 4.19 zeigt die Korrelation des eingesetzten Copolymers III, bei konstanter Menge an SiO₂-Partikeln (21 mg), mit dem nichtflüchtigen Anteil innerhalb der polaren Phase, wobei das Lösungsmittelsystem *n*-Heptan/EtOH/H₂O angewendet wurde.

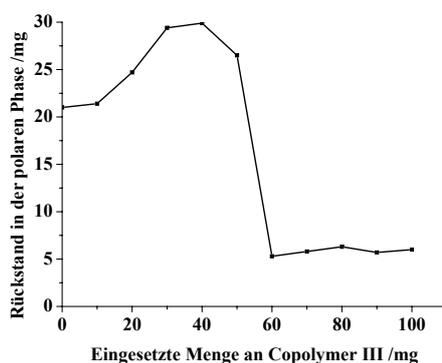


Abb. 4.19: Einfluss auf Rückstand in der polaren Phase.

Der abrupte Übergang hin zu einem vollständigem Transfer fand erst bei einer Polymermenge von 60 mg statt, anstelle der 40 mg bei Copolymer II. Dies entsprach einem Verhältnis $\frac{\text{Menge Copolymer}}{\text{Menge SiO}_2 \text{ Partikel}} \approx 2,8$. Diese Resultate stützten daher die obigen Thesen über den Einfluß der hydrophilen Ankergruppen auf den Bedeckungsgrad. Der Anstieg im Bereich von 20-40 mg an verwendetem Copolymer erfolgte aufgrund eines teilweisen Überganges des Copolymers in die polare Phase. Durch die Adsorption geringer Mengen an Copolymer auf die Oberfläche der SiO₂-Partikel, welche dann aufgrund der unzureichenden Umhüllung agglomerierten, gingen diese Aggregate in die polare Phase über und überführen das teilweise adsorbierte Polymer. Dies war eine weitere Bestätigung der obigen Thesen, da offensichtlich Copolymer II im Gegensatz zu Copolymer III in jeder eingesetzten Menge, aufgrund der höheren Wechselwirkung, zumindest einen gewissen Anteil an SiO₂ transferieren konnte.

Die erzielten Resultate gaben einen ersten Einblick in den Mechanismus der

Funktionalisierung anorganischer Partikel in latent-biphasischen Lösungsmittelsystemen. Um SiO₂-Partikel aus deren wässriger Dispersion in ein unpolares Lösungsmittel, über die Zwischenstufe eines homogenen Zustandes, zu überführen, war ein minimaler Bedeckungsgrad der Partikeloberfläche durch das amphiphile Copolymer notwendig. War dies nicht der Fall, kam es in dem homogenen Zustand zur Aggregation eines Großteils der Partikel. Diese Aggregate verblieben nach erfolgter Phasentrennung in der polaren Phase.

Dieser minimale Bedeckungsgrad hing jedoch nicht nur von der Menge des amphiphilen Copolymers im Verhältnis zur Menge an SiO₂ ab, sondern auch von der Anzahl hydrophiler Ankergruppen innerhalb dieses Copolymers. Ein höherer Anteil an Ankergruppen senkte die Menge an minimal notwendigem Copolymer ab, da offensichtlich eine stärkere Wechselwirkung Copolymer-Partikel (\equiv höhere Zahl an Ankergruppen) zu einer „besseren“ oder „dichteren“ Bedeckung der Partikel führte. Diese ermöglichte wiederum deren verbesserten Transfer.

4.2.4 Untersuchung der einzelnen Schritte des Funktionalisierungsschrittes mittels dynamischer Lichtstreuung

Um die mechanistischen Untersuchungen fortzusetzen, wurden die einzelnen Schritte des Funktionalisierungsprozesses näher untersucht. Hierzu wurde dieser Prozess in drei Teile untergliedert (Abb. 4.20) und jeder dieser Teile mittels DLS analysiert.

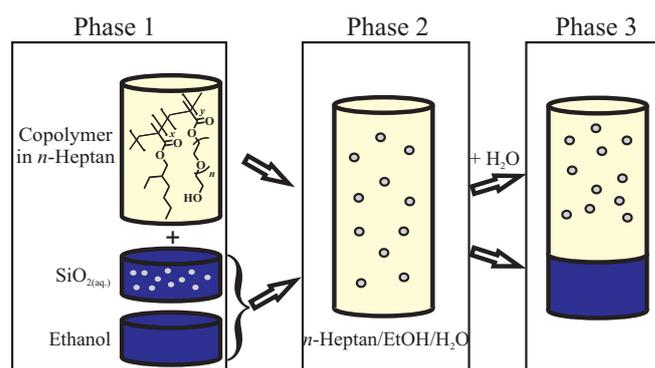


Abb. 4.20: Unterteilung des Funktionalisierung der SiO₂-Partikel in einzelne Prozessphasen.

Der erste Teil bestand in der Charakterisierung der Partikelgröße der SiO₂-Partikel

in der polaren EtOH/H₂O-Phase (**Phase I**), der zweite Teil in der Untersuchung der Partikel in der homogenen Phase *n*-Heptan/EtOH/H₂O (**Phase II**) und der dritte Teil in der Untersuchung der *n*-Heptanphase nach erfolgter Phasentrennung (**Phase III**). Die Ergebnisse der DLS der einzelnen Phasen des Reaktionsfortschrittes sind in Abbildung 4.21 dargestellt.

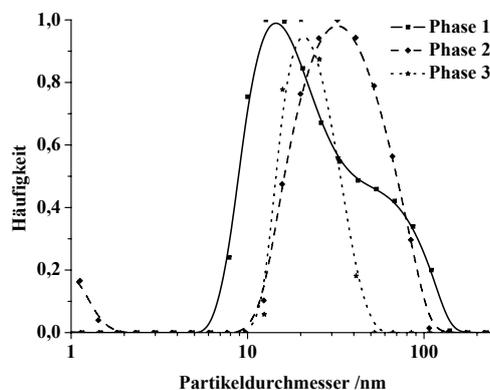


Abb. 4.21: Radienverteilung der Partikel in den einzelnen Teilen der Funktionalisierung.

Phase I: nicht modifizierte SiO₂-Partikel in EtOH/H₂O

Phase II: 50 mg Copolymer II und 35 mg SiO₂-Dispersion in *n*-Heptan/EtOH/H₂O

Phase III: Copolymer I/SiO₂ nach Phasentrennung in *n*-Heptan

Dargestellt sind jeweils die ungewichteten Radienverteilungen.

Die DLS der reinen SiO₂-Partikel zeigte eine Verteilung des Partikeldurchmessers mit einem Peakmaximum bei etwa 10 nm Durchmesser. Diese Verteilung wies jedoch eine Schulter hin zu höheren Durchmessern auf, was zu Durchmessern der SiO₂-Partikel von bis zu 150 nm führte. Laut Herstellerangabe betrug der mittlere Partikeldurchmesser etwa 11 nm, ein Wert der mittels SEM-Aufnahmen verifiziert werden konnte.

Geht man von den jeweiligen Peakmaxima aus, so erkennt man eine Zunahme des Durchmessers von **Phase I** ($d_{h \max} \approx 10$ nm) zu **Phase II** ($d_{h \max} \approx 30$ nm) um einen Faktor von etwa 3. Nach erfolgter Phasentrennung (**Phase III**) erfolgte jedoch eine Reduktion des Durchmessers um ca. $\frac{1}{3}$ auf etwa $d_{h \max} \approx 20$ nm. Diese Abnahme des Partikeldurchmessers war auf eine möglicherweise stärkere Anbindung des Copolymers an die Oberfläche der SiO₂-Partikel, welche durch die Phasenseparation hervorgerufen wird, zurückzuführen. Möglicherweise erfolgte aufgrund der polaren Lösungsmittelanteile innerhalb des ternären Lösungsmittelgemisches eine

weniger starke Anbindung des Copolymers an SiO₂, da durch die polaren Anteile des Lösungsmittelgemisches eine zusätzliche Stabilisierung der Partikel gegeben war. Wurde jedoch die Phasentrennung eingeleitet, erfolgte die vollständige Abtrennung dieser polaren Anteile. Dies führte wiederum zu einer stärkeren Anbindung des Copolymers, um den stabilisierenden Effekt der polaren Lösungsmittel zu kompensieren.

Eine Erklärung für dieses Verhalten lag möglicherweise darin, daß die ternären Lösungsmittelgemische eine nicht unerhebliche Triebkraft für die Adsorption der amphiphilen Copolymere auf die SiO₂-Oberfläche darstellten. Die hydrophilen anorganischen Partikel, befindlich in einem stark polaren EtOH/H₂O-Gemisch, fanden sich durch Zugabe der Polymerlösung (Lösungsmittel = Alkan) plötzlich in einer für sie energetisch ungünstigen unpolaren Umgebung wieder. Diese überwandten sie, indem sie mit dem Copolymer wechselwirkten. Durch die Adsorption und die Bildung einer Kern-Schale-Struktur stieg der Durchmesser (30 nm) an. Da sich allerdings in dieser homogene Phase immer noch etwa 25 Vol.-% stark polarer Lösungsmittel wiederfanden, stellte diese homogene Umgebung eine energetisch günstigere Situation dar als diejenige, in der sich die Partikel nach der Phasentrennung, also in der Alkanphase, befanden. Um diesem Zustand auszuweichen, fand eine Kontraktion der Polymerhülle statt und führte zu dem finalen Produkt mit einem hydrodynamischen Durchmesser von etwa 20 nm.

4.2.5 Detaillierte Untersuchung des Adsorptionsvorganges der amphiphilen Copolymere

In Kapitel 4.2.3 konnte gezeigt werden, daß der Anteil an hydrophilen Ankergruppen ein wichtiger Faktor für die erfolgreiche Funktionalisierung der SiO₂-Partikel war. Da diese PEO-Ankergruppen jedoch über zwei potentielle Gruppen, den Ethersauerstoff und die terminale Hydroxylgruppe, zur Wechselwirkung mit den OH-Gruppen des SiO₂ verfügten, ergab sich die Frage, welche der beiden Gruppen dominant war oder ob beide Gruppen in etwa gleichem Maße zur Wechselwirkung beitrugen.

Es waren prinzipiell drei Möglichkeiten der Wechselwirkung vorstellbar. Erstens, könnte die Wechselwirkung sowohl über den Ethersauerstoff der PEO-Kette als auch die terminale Hydroxylfunktion erfolgen. Zweitens die Wechselwirkung wur-

de fast vollständig durch den Ethersauerstoff erzielt oder aber drittens, für die Wechselwirkung war nur die terminale Hydroxylfunktion verantwortlich. Diese drei Fälle sind schematisch in Abbildung 4.22 dargestellt.

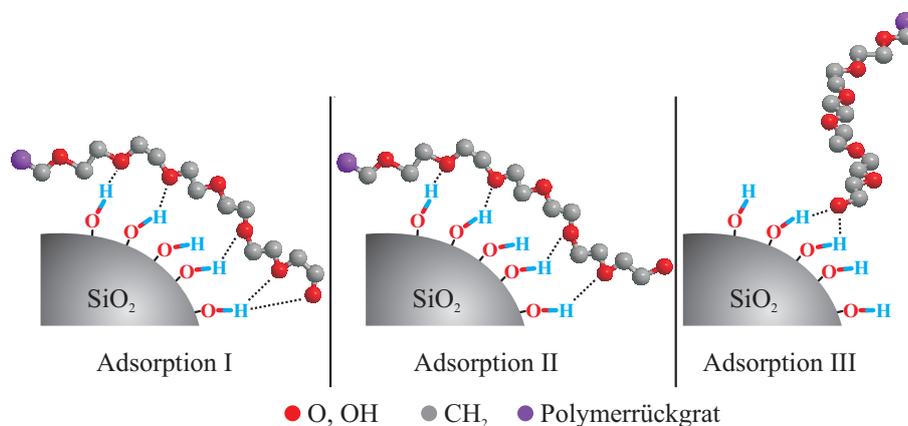


Abb. 4.22: Möglichkeiten der Wechselwirkungen der PEO-Seitenkette mit der Oberfläche der SiO₂-Partikel: *Adsorption I:* Wechselwirkung der Etherfunktionalitäten und der terminalen Hydroxylgruppe; *Adsorption II* Wechselwirkung ausschließlich über die Etherfunktionalitäten; *Adsorption III* Wechselwirkung lediglich über die terminale Hydroxylfunktion.

Die Analyse, welchen Beitrag die zwei verschiedenen Funktionalitäten der PEO-Seitenkette zur Wechselwirkung mit der Oberfläche der SiO₂-Partikel beitragen, erfolgte auf zwei Wegen.

Chemischer Nachweis Der erste Weg bestand in einem „chemischen“ Nachweis, wobei das eingesetzte Copolymer derart modifiziert wurde, daß entweder keine terminale Hydroxylgruppe vorlag oder aber keine Etherfunktionalitäten vorhanden waren. Hierfür wurden die folgenden amphiphilen Copolymere synthetisiert und eingesetzt (Abb. 4.23 - Tabelle 4.6). Die Synthese dieser Copolymere erfolgte durch freie radikalische Copolymerisation (Kapitel 10.3, 10.4) der jeweiligen Monomere. Lediglich das Monomer HDMA war nicht käuflich erhältlich, und wurde nach der Vorschrift von Inaishi et al. hergestellt[99].

Die Zusammensetzung der Copolymere aus Tabelle 4.6 wurde aus deren ¹H-NMR-Spektren bestimmt. Hierzu dienten die Signale der Methylenprotonen in α-Position der Ester- bzw. Ethergruppen. Das ¹H-NMR-Spektrum des Copolymers PEHMA-co-PPEOMMA zeigte diese Signale der Methylenprotonen des Monomers EHMA (COOCH₂CH) bei δ=3,81 ppm (J=1,0) und diejenigen des Monomers PEOM-

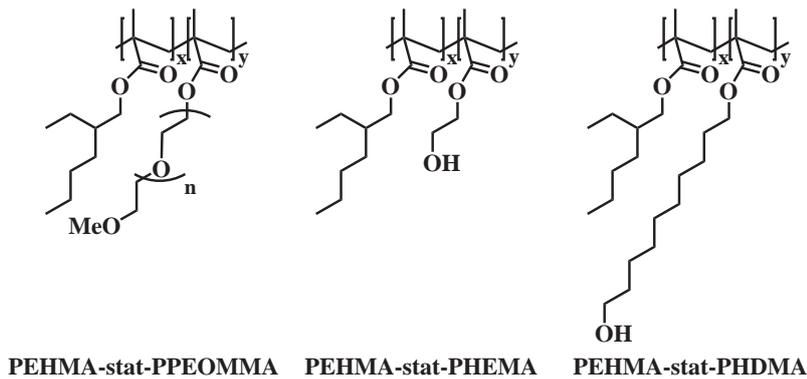


Abb. 4.23: Modellcopolymere zur näheren Untersuchung des Adsorptionsvorganges.

Tabelle 4.6: Zusammensetzung und Molekulargewichte der Copolymere PEHMA-co-PPEOMMA, PEHMA-co-PHEMA und PEHMA-co-PHDMA.

Copolymer	Zusammensetzung der Copolymere		M _n ¹ × $\frac{\text{mol}}{\text{g}}$	PDI ¹
	EHMA	PEOMMA/HEMA/HDMA		
PEHMA-co-PPEOMMA	0,91	0,09	12800	1,5
PEHMA-co-PHEMA	0,88	0,12	6500	1,5
PEHMA-co-PHDMA	0,87	0,13	9300	1,5

¹ Ermittelt mittels GPC gegen einen PMMA-Standard

MA (COO(CH₂CH₂O)_{7,5}CH₂CH₂OCH₃) bei $\delta=3,63$ ppm ($f=1,8$). Betrachtete man das ¹H-NMR-Spektrum des Copolymers PEHMA-co-PHEMA, so lagen die Signale der charakteristischen Methylenprotonen des Monomers EHMA (COOCH₂CH) bei $\delta=3,83$ ppm ($f=1,0$) und diejenigen des Monomers HEMA (COOCH₂CH₂OH) bei $\delta=3,83$ und $3,65$ ppm ($f=0,13$ für $\delta=3,65$ ppm). Das ¹H-NMR-Spektrum des Copolymers PEHMA-co-PHDMA wies diese Signale des EHMA (COOCH₂CH) bei $\delta=3,80$ ppm ($f=1,0$) und diejenigen des HDMA (COOCH₂(CH₂)₉OH) bei $\delta=3,61$ ppm ($f=0,14$) auf. Aus diesen Signalen und deren Integrale errechneten sich die in Tabelle 4.6 angegebenen Verhältnisse.

Um eine Vergleichbarkeit mit den bisherigen Versuchen des Copolymers II zu haben, wurde der Anteil der hydrophilen Monomere PEOMMA, HEMA und HDMA zu ungefähr 10 mol-% gewählt. Diese Copolymere wurden anschließend in einem Lösungsmittelsystem, bestehend aus *n*-Heptan, EtOH und H₂O, zur Funktionalisierung der SiO₂-Partikel eingesetzt. Die Durchführung erfolgte analog zu derjenigen aus Kapitel 4.2.2.1 (Abb. 4.7). Es wurden je 100 mg Copolymer, 80 mg wässrige SiO₂-

Dispersion, 6 mL *n*-Heptan, 2 mL EtOH und 0,2 mL H₂O verwendet.

Im Falle des Copolymers PEHMA-co-PPEOMMA wurden die terminale Hydroxylfunktion mittels einer Methylgruppe geschützt. Die Herstellung des Copolymers erfolgte durch die Copolymerisation von EHMA und PEOMMA. Sollten in diesem Falle ein quantitativer Transfer der Partikel und somit eine Funktionalisierung der Partikel eintreten und diese desweiteren redispergierbar sein, so wäre dies ein Hinweis, daß die terminale Hydroxylgruppe keine oder nur eine untergeordnete Rolle bei der Adsorption und Anbindung des Copolymers an die Oberfläche der SiO₂-Partikel spielte. Traf dies nicht zu, konnte der terminalen Hydroxylfunktion eine signifikante Rolle bei der Adsorption attestiert werden.

Die Copolymere PEHMA-co-PHEMA und PEHMA-co-PHDMA wurden synthetisiert, um den Einfluß der terminalen Hydroxylgruppe im Vergleich zu den Etherfunktionalitäten zu untersuchen. PEHMA-co-PHDMA wurde synthetisiert, um einen möglichen Einfluß der Kettenlänge der Seitenkette im Vergleich zu PEHMA-co-PHEMA auszuschließen und um somit eine möglichst hohe Ähnlichkeit zur PEO-Seitenkette, welche ebenfalls über 10 CH₂ Einheiten verfügt, zu erzielen. Desweiteren besaß die Hydroxylgruppe in HDMA einen räumlich größeren Abstand zu dem unpolaren Polymerrückgrat. Dies war von Bedeutung, da es bei HEMA, wegen der räumlichen Nähe der OH-Gruppe zum hydrophoben Polymerrückgrat, zu einer Kompensation deren Wechselwirkung mit der SiO₂-Oberfläche durch abstoßende Kräfte zwischen dem Polymerrückgrat und der hydrophilen SiO₂-Oberfläche kommen konnte.

Erfolgte in diesen beiden Fällen ein Transfer der Partikel in die unpolare Phase sowie deren Funktionalisierung, so würde dies eindeutig eine dominante Rolle der terminalen Hydroxylgruppe im Adsorptionsprozess des Copolymers aufzeigen.

Führte man die Funktionalisierung durch, so erhielt man bei Zugabe der mittels EtOH verdünnten wässrigen SiO₂-Dispersion zu der Lösung des Copolymers PEHMA-co-PPEOMMA eine optisch klare einphasige Lösung ohne Hinweis auf die Bildung eines Niederschlages. Trennte man die unpolare Phase durch Zugabe von H₂O ab, so erhielt man ebenfalls eine optisch klare *n*-Heptanphase. DLS-Messungen zeigten eine monomodale Partikelgrößenverteilung mit einer Partikelgröße im Bereich von 10 bis 90 nm (Abb. 4.24).

Die Untersuchung der *n*-Heptanphase mittels IR-Spektroskopie (Abb. 4.25) zeigte eindeutig das Vorhandensein des Copolymers ($\nu = 2861 - 2958 \text{ cm}^{-1}$, 1726 cm^{-1})

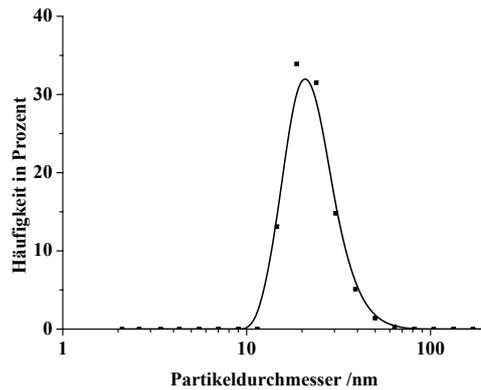


Abb. 4.24: DLS-Messung der *n*-Heptanphase: Größenverteilung (gewichtet nach Anzahl) der SiO₂-Partikel - Copolymer PEHMA-co-PPEOMMA.

und der SiO₂-Partikel ($\nu = 1108 \text{ cm}^{-1}$). Die gravimetrische Analyse des Rückstandes der EtOH/H₂O Phase, welche keinen nichtflüchtigen Rückstand ergab, diente als Nachweis für einen vollständigen Transfer der SiO₂-Partikel in die unpolare Phase.

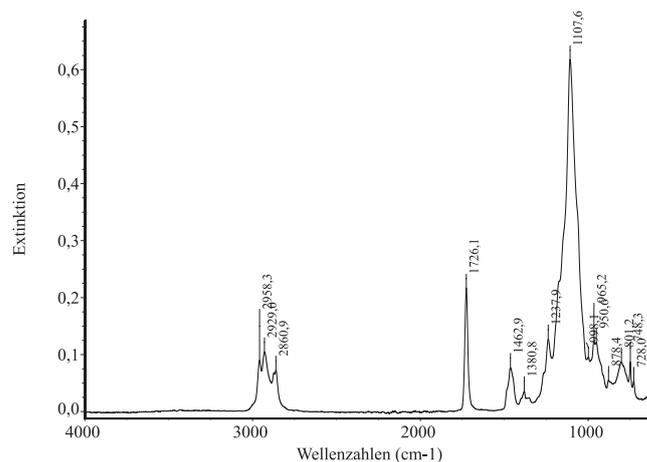


Abb. 4.25: IR-Spektrum der *n*-Heptanphase des Versuches PEHMA-co-PPEOMMA/SiO₂: Man erkennt sowohl die charakteristischen Signale des Copolymers und der SiO₂-Partikel.

Vergleicht man diese Ergebnisse mit denjenigen des Copolymers II (Abb. 4.8, 4.9, Kapitel 4.2.2.1), so ergeben sich keine Unterschiede in Bezug auf Partikelgröße und Größenverteilung. Die erhaltenen Partikel zeigten darüber hinaus eine vollständige Redispersierbarkeit.

Im Gegensatz hierzu erhielt man im Falle der Copolymere PEHMA-co-PHEMA und PEHMA-co-PHDMA bei Zugabe der wässrigen SiO₂-Dispersion einen flockigen weißen Niederschlag in der einphasigen Lösung. Nach erfolgter Phasentrennung

bekam man in beiden Fällen eine klare *n*-Heptanphase sowie eine trübe EtOH/H₂O Phase. Untersuchte man die *n*-Heptanphase mit Hilfe der IR-Spektroskopie, um das Vorhandensein von SiO₂ nachzuweisen, so lieferte das Spektrum in beiden Fällen nur die Signale des jeweiligen Copolymers, jedoch nicht die charakteristisch starke Bande der SiO₂-Volumenschwingung bei ca. 1100 cm⁻¹ (Abb. 4.26).

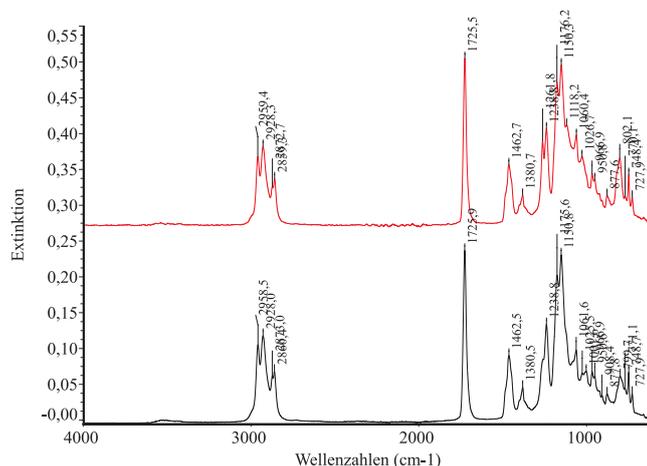


Abb. 4.26: IR-Spektren der *n*-Heptanphase der Proben PEHMA-co-PHEMA/SiO₂ (—) und PEHMA-co-PHDMA/SiO₂ (—).

Die gravimetrische Analyse der EtOH/H₂O-Phase ergab für den Fall PEHMA-co-PHEMA/SiO₂ einen nichtflüchtigen Rückstand von ca. 25 mg und für den Fall PEHMA-co-PHDMA/SiO₂ ca. 26 mg. IR-Spektren der jeweiligen EtOH/H₂O-Phasen zeigten lediglich die charakteristischen Banden der SiO₂-Partikel. Es hatte also keine Funktionalisierung der SiO₂-Partikel stattgefunden, da in der unpolaren Phase lediglich das Copolymer und in der polaren Phase ausschließlich SiO₂ zu finden war.

Diese Versuche zeigten eindeutig, daß die Etherfunktionalitäten die dominante Rolle bei der Adsorption des Copolymers PEHMA-co-PPEOMA einnehmen. Auch in Abwesenheit einer terminalen Hydroxylfunktion (PEHMA-co-PPEOMMA) war eine Funktionalisierung der SiO₂-Partikel erfolgreich und lieferte darüber hinaus analoge Resultate in Bezug auf Partikelgröße und Redispersierbarkeit. Waren jedoch keine Etherfunktionalitäten vorhanden (PEHMA-co-PHDMA und PEHMA-co-PHEMA), so blieb der Versuch einer Funktionalisierung erfolglos.

Physikalischer Nachweis Nachdem der „chemische Nachweis“ bereits auf eine dominante Rolle der Etherfunktionalitäten hindeutete soll eine quantitativere Betrachtung durchgeführt werden. Die folgenden Ergebnisse wurden in Zusammenarbeit mit Khalid Chiad erzielt. Die Wechselwirkungen der amphiphilen Copolymere mit der SiO₂-Oberfläche werden mittels ITC (ITC=Isothermal Titration Calorimetry) untersucht und quantifiziert[57]. Die Analyse der Adsorption durch ITC ergab zunächst, daß diese Wechselwirkung vollständig durch die polaren Seitenketten des Polymers beschrieben werden konnte[57]. Mittels ITC wurden die thermodynamischen Parameter ΔG , ΔH , $T \times \Delta S$, K und n des Adsorptionsprozesses der Monomere PEOMA, PEOMMA, HEMA und HDMA bestimmt. Die Ergebnisse der ITC Messungen sind in Tabelle 4.7 aufgelistet sowie in Abbildung 4.27 graphisch dargestellt.

Tabelle 4.7: Thermodynamische Parameter des Adsorptionsvorganges der PEO Seitenkette.

Substanz	ΔH $\times \frac{\text{mol}}{\text{kcal}}$	$T \times \Delta S$ $\times \frac{\text{mol}}{\text{kcal}}$	ΔG $\times \frac{\text{mol}}{\text{kcal}}$	K_B $\times \frac{\text{l}}{\text{mol}}$
HEMA	-0,5	8,3	-7,7	$2,8 \times 10^6$
HDMA	-2,4	4,0	-6,4	$5,1 \times 10^4$
PEOMA	-9,6	-4,2	-5,4	$9,5 \times 10^3$
PEOMMA	-18,1	-12,9	-5,2	$6,8 \times 10^3$

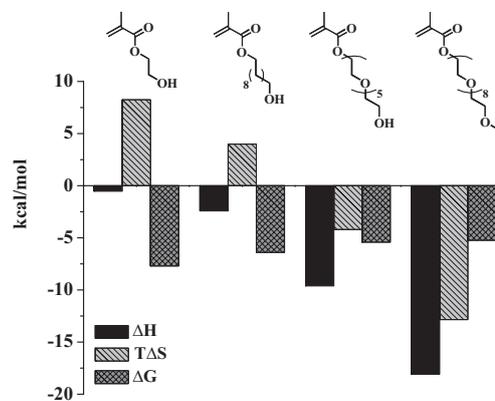


Abb. 4.27: Graphische Auswertung der Ergebnisse der ITC-Messungen.

Eine starke Adsorption eines oberflächenaktiven Agens auf die Oberfläche der Partikel äußert sich zum einen durch einen negativen ΔH -Wert[100, 101], aber auch durch eine Abnahme der Entropie[102, 103, 104], sofern es sich um niedermolekulare Substanzen mit nur einer Ankergruppe, bzw. -kette handelt. Die Adsorption

resultiert in einer Abnahme der „Unordnung“ in dem System und somit in einer Abnahme von ΔS .

Betrachtet man die Werte aus Tabelle 4.7, so erkennt man aus den negativen Werten von ΔH und ΔS , daß sowohl PEOMA als auch PEOMMA eine starke Wechselwirkung mit der SiO_2 -Oberfläche im Vergleich zu HEMA oder HDMA eingehen. Die Ergebnisse der Monomere HDMA und HEMA zeigten allerdings auch, daß es eine Wechselwirkung von deren OH-Gruppen mit den OH-Gruppen des SiO_2 gab, diese jedoch schwach war im Vergleich zu denjenigen der gesamten EO-Einheiten.

So war ΔH im Falle von PEOMMA ca. 36 mal größer als im Falle von HEMA. Wie aus dieser Abbildung 4.27 auch zu erkennen ist, erfolgte die Hauptwechselwirkung über die Ethylenoxideinheiten, da die Stärke der Wechselwirkung von PEOMA zu PEOMMA nochmals zunimmt. Der Unterschied zwischen beiden Monomeren lag in der Länge der Seitenkette, wobei diese im Fall von PEOMMA um 3 EO-Einheiten länger ist. Nimmt man aufgrund der vorherigen Ergebnisse an, daß die terminale Hydroxylfunktion keine Wechselwirkung mit der Oberfläche eingeht, so stieg nicht nur die absolute Stärke der Wechselwirkung pro Monomereinheit, sondern auch die Stärke der Wechselwirkung pro Ethylenoxideinheit. Dieser Effekt ist höchstwahrscheinlich mit dem bekannten Chelat-Effekt[95, 96] verwandt, da sich die längere Kette wie ein mehrzähliger Ligand mit erhöhter Anzahl an Bindungsstellen im Vergleich zu PEOMA verhält.

Zusammengefaßt ergab sich eine dominante Rolle der Etherfunktionalitäten der PEO-Seitenkette für die Anbindung der amphiphilen Copolymere an die SiO_2 -Partikel. Die terminale Hydroxylfunktion lieferte demgegenüber nur einen untergeordneten Beitrag zur Anbindung der amphiphilen Copolymere, war jedoch an der Adsorption beteiligt (Abb. 4.28).

4.2.6 Verhalten des amphiphilen Copolymers innerhalb des Lösungsmittelgemisches

Nachdem die erfolgreiche Funktionalisierung der SiO_2 -Partikel und der damit einhergehende Transfer der Partikel von der wässrigen Phase in die Alkanphase beschrieben wurden, stellte sich die Frage nach dem Verhalten der amphiphilen Copolymere innerhalb des Lösungsmittelgemisches. Da diese Art amphiphiler Copolymere auch als Emulgatoren in inversen Toluol/Wasser Emulsionen eingesetzt

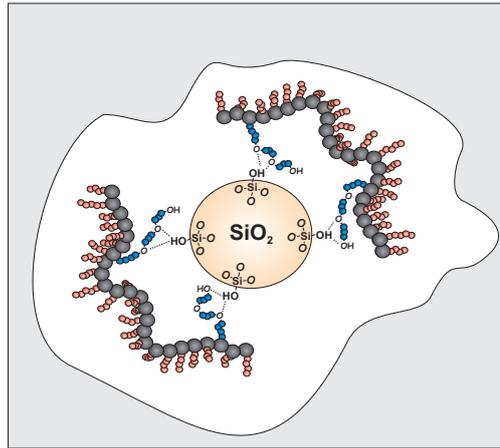


Abb. 4.28: Schematische Darstellung der Anbindung der PEHMA-co-PPEOMA Copolymere an die Oberfläche der SiO₂-Partikel.

wurde[93], war deren Verhalten bezüglich Mizellbildung, Emulsionsbildung, etc. innerhalb des Lösungsmittelgemisches von Bedeutung. Das Verhalten der amphiphilen Copolymere bezüglich Mizellbildung wurde am Beispiel des Copolymers II mittels DLS untersucht. Hierzu wurde das Copolymer in einem Gemisch bestehend aus *n*-Hexan (6 mL), Ethanol (2 mL) sowie H₂O (49 µL) gelöst (Brechungsindex des Lösungsmittelgemisches: $n_D^{20} = 1,381$; Viskosität: $\nu = 0,57 \times 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{m.s}}$). Das Ergebnis der DLS ist in Abbildung 4.29 dargestellt.

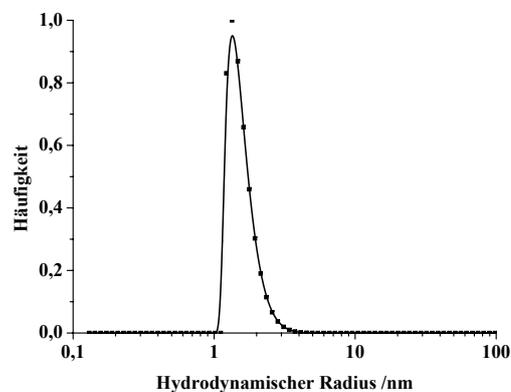


Abb. 4.29: DLS-Untersuchung zum Verhalten des amphiphilen Copolymers PEHMA-co-PPEOMA in *n*-Heptan/EtOH/H₂O - dargestellt ist die nach Anzahl gewichtete Radienverteilung

Das Copolymer II hatte in dem Lösungsmittelgemisch einen hydrodynamischen „Radius“ im Bereich von 1 bis 3 nm. Geht man von einem Molekulargewicht von ca. $10000 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ aus (≈ 45 Monomereinheiten), so würde sich im Falle einer vollstän-

dig gestreckten Konformation eine Länge des Copolymers im Bereich von 10 nm ergeben. Der erhaltene Wert für den hydrodynamischen Radius von ungefähr 2 nm deutete somit auf das Vorliegen einzelner Polymerknäuel hin. Aggregate oder Mizellen konnten nicht erkannt werden.

4.2.7 Hochskalierung dieses Verfahrens

Nachdem dieses Verfahren erfolgreich im Maßstab von mehreren hundert Milligramm angewendet wurde, stellt sich die Frage nach dessen Hochskalierung. Versuche, dieses Verfahren im Gramm-Maßstab anzuwenden, führten durch einfache Skalierung des Ansatzes aus Kapitel 4.2.2.1 um einen Faktor 1000 zu funktionalisierten SiO₂-Partikeln in einer Menge von 100 g. Als Lösungsmittelsystem wurde *n*-Hexan/EtOH/H₂O sowie das amphiphile Copolymer **II** verwendet.

4.3 ALTERNATIVE LÖSUNGSMITTELSYSTEME

In den vorangegangenen Abschnitten erfolgte die Betrachtung des Lösungsmittelsystems *n*-Heptan/EtOH/H₂O als latent biphasisches Reaktionsmedium zur Funktionalisierung von SiO₂-Partikeln. Da sich dieses System hierfür als sehr erfolgreich erwies, wurden im Rahmen dieses Kapitels weitere Lösungsmittelsysteme vorgestellt, die ebenfalls zur Funktionalisierung der SiO₂-Partikel eingesetzt werden können.

4.3.1 Lösungsmittelsysteme aliphatisches Alkan/Ethanol/H₂O

Alternativ zu dem Lösungsmittelsystem *n*-Heptan/EtOH/H₂O wurden allgemein die Lösungsmittelsysteme untersucht, welche auf einem aliphatischen Alkan als unpolarem Medium beruhten. Hierfür wurden als Alkane *n*-Hexan, *n*-Oktan, *n*-Nonan und Cyclohexan verwendet. Auf die Verwendung von Cyclohexan als unpolarer Anteil wurde bereits kurz eingegangen. Die Durchführung der Funktionalisierung erfolgte analog zu derjenigen des Systems *n*-Heptan/EtOH/H₂O. Als amphiphiles Copolymer wurde Copolymer **II** verwendet.

Für die Versuche wurden jeweils 6 mL des Alkans, 2 mL EtOH und 0,2 mL H₂O als latent-biphasisches Lösungsmittelsystem eingesetzt. Desweiteren wurden je 100 mg

Copolymer **II** sowie 80 mg der wässrigen SiO₂-Dispersion verwendet.

Nach der erfolgten Phasentrennung durch Zugabe von H₂O und Abtrennung der polaren Lösungsmittelanteile wurden die unpolaren Phasen mittels DLS untersucht. Hierbei ergaben sich für die funktionalisierten SiO₂-Partikel folgende Radienverteilungen (Abb. 4.30).

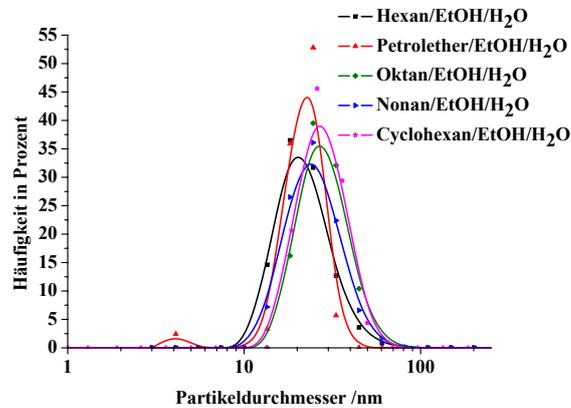


Abb. 4.30: DLS-Messung der unpolaren Phase: durch Copolymer **II** in den Lösungsmittelsystemen Alkan/EtOH/H₂O funktionalisierte SiO₂-Partikel.

Zu erkennen sind nahezu identische monomodale Radienverteilung für alle Lösungsmittelgemische, unabhängig von der unpolaren Komponente. Die Partikelgrößen reichten in allen Fällen von ca. 10 bis 100 nm Durchmesser. Die Maxima der Größenverteilungen liegen erneut im Bereich von 20-30 nm. Ausgehend von der ursprünglichen Größe der SiO₂-Partikel ($\varnothing \approx 10$ nm) zeigt die DLS den Erhalt von isolierten, nicht-aggregierten funktionalisierten Partikeln. Desweiteren war praktisch kein Unterschied zu den Größenverteilungen der funktionalisierten SiO₂-Teilchen, welche mit Hilfe des Systems *n*-Heptan/EtOH/H₂O erhalten wurden, erkennbar (Abb. 4.8). Lediglich im Falle des Systems Petrolether/EtOH/H₂O erhielt man eine leichte Bimodalität sowie einen nicht quantitativen Übergang der anorganischen Partikel in die unpolare Phase. Es verblieben etwa 20 Gew.-% des eingesetzten SiO₂ in der unpolaren Phase. Für *n*-Nonan als unpolare Komponente war festzuhalten, daß für die Erzeugung einer monophasischen Reaktionslösung eine Erwärmung des *n*-Nonan/EtOH/H₂O-Gemisches auf ca. 35 °C notwendig war. Die Phasentrennung erfolgte durch Zugabe von Wasser bei dieser Temperatur.

Alternativ ist auch die Verwendung aromatischer Kohlenwasserstoffe anstelle

von aliphatischen Kohlenwasserstoffen denkbar. Deshalb wurde das System Toluol/EtOH/H₂O sowie das System Toluol/MeOH/H₂O näher untersucht. Die Versuchsbedingungen waren identisch mit denjenigen des Systems *n*-Heptan/EtOH/H₂O.

Die Zugabe der Partikeldispersion in EtOH/H₂O zu der Lösung des Copolymers **II** in Toluol führte zu einer klaren einphasigen Lösung ohne Anzeichen der Bildung eines Niederschlages. Leitete man die Phasentrennung durch Zuführen von 0,2 mL H₂O ein, so bildete sich ein weißlicher Niederschlag aus. Dieser Niederschlag ging vollständig in die polare Phase über, während die Toluolphase optisch klar erschien. Untersuchte man die Toluolphase anschließend auf SiO₂, so zeigte das IR-Spektrum des Rückstandes die Banden des Copolymers, aber nicht die charakteristischen Banden des SiO₂ im Bereich $\nu = 1050-1000 \text{ cm}^{-1}$. Der flockige Niederschlag in der polaren Phase stellte sich nach Analyse mittels IR-Spektroskopie als SiO₂ heraus.

Nachdem offensichtlich mit der Phasentrennung auch eine Trennung der anorganischen Partikel von dem amphiphilen Copolymer einherging, wurde anstelle der Phasentrennung zunächst das Ethanol aus dem einphasigen Gemisch destillativ entfernt, worauf es ebenfalls zu einer Phasentrennung zwischen der Wasser- und Toluolphase kam. Die Toluolphase wurde folglich eingeeengt und der verbleibende Rückstand erneut in Toluol aufgenommen. Untersucht man die daraus erhaltene Dispersion mittels DLS- und SEM-Messungen, zeigen diese eine erkennbare Aggregation der SiO₂-Teilchen an (Abb. 4.31).

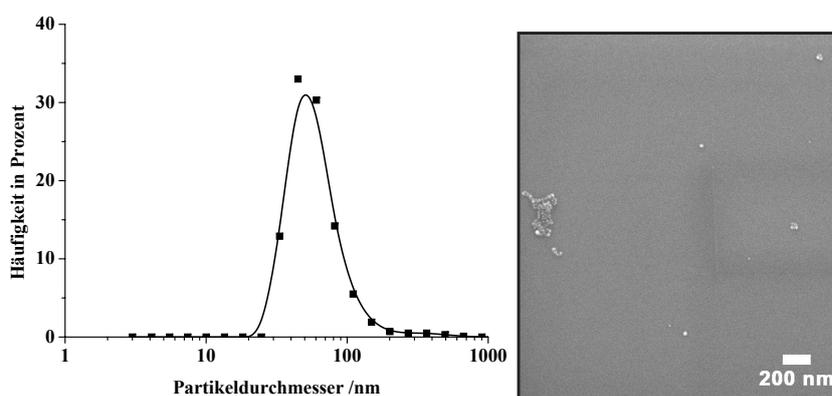


Abb. 4.31: Größenverteilung, erhalten durch DLS, mittels Copolymer **II** funktionalisierter SiO₂-Teilchen - Lösungsmittelsystem Toluol/EtOH/H₂O.

Die Größenverteilung der Partikel (DLS, Abb. 4.31) zeigt ein Maximum bei ca. 50

nm sowie eine Schulter im Bereich von 200-600 nm. Nachdem der Durchmesser der unfunktionalisierten Partikel lediglich 10 nm betrug, zeigte dies die Aggregation der Teilchen.

Eine Erklärung für diesen Sachverhalt ist möglicherweise die höhere Polarität des Toluols gegenüber den Alkanen[86]. Da die gleiche Zusammensetzung des Lösungsmittelsystems gewählt wurde, war möglicherweise die Triebkraft für die Reaktion des Copolymers mit den Partikeln geringer. Diese Triebkraft resultierte daraus, daß sich die hydrophilen Partikel in der Monophase, welche zu 75 Vol.-% aus einem unpolaren Lösungsmittel bestand, in einem energetisch ungünstigen Zustand befanden. Deren Reaktion mit den amphiphilen Copolymeren überwand diesen Zustand. War jedoch die Monophase weniger hydrophob, so war auch diese Triebkraft geringer. Im Falle von Toluol kam es, im Gegensatz zu den Alkanen, möglicherweise nur zur Bildung eines losen Komplexes [Copolymer – SiO₂]. Dieser zerfiel bei der initiierten Phasentrennung, und die hydrophilen Partikel verblieben in der polaren Phase.

Um diese Hypothese zu bestätigen, wurden die folgenden Versuche durchgeführt. Zum einen wurde der obige Versuch wiederholt, jedoch wurde der Anteil an EtOH gesenkt. Dazu wurden 100 mg Copolymer **II** in 6 mL Toluol gelöst und hierzu 80 mg wässrige SiO₂-Dispersion, verdünnt mit lediglich 1 mL EtOH, zugegeben. Man erhielt erneut eine optisch klare Monophase, jedoch kam es unmittelbar nach Zugabe von H₂O, um die Phasentrennung einzuleiten, zur Bildung eines weißen flockigen Niederschlages. Damit hatte auch keine Funktionalisierung des SiO₂ stattgefunden. Insofern brachte auch die Erhöhung der Hydrophobie durch Senkung des EtOH-Anteils keinen Erfolg.

Als weiterer Versuch erfolgte die Anwendung des Lösungsmittelsystems THF/H₂O/NaCl. Anders als bei den vorigen Lösungsmittelsystemen waren die Lösungsmittel THF und H₂O mischbar, können jedoch durch Zugabe von NaCl voneinander getrennt werden. Trifft die obige Hypothese zu, so sollte hier ebenfalls kein Transfer bzw. keine Funktionalisierung der Partikel stattfinden, da durch die deutlich gesteigerte Hydrophilie die Triebkraft für die Adsorption des Copolymers **II** auf SiO₂ noch geringer sein sollte.

Löste man 100 mg Copolymer **II** in 6 mL THF und gab hierzu 80 mg der wässrigen SiO₂-Dispersion, verdünnt in 0,25 mL H₂O, bildete sich eine klare einphasige Lösung. Gab man hierzu ca. 70 mg NaCl, gelöst in 0,5 mL H₂O, initiierte dies eine

Phasentrennung, bei der es erneut zur Bildung eines flockigen Niederschlages kam. Untersuchungen des Rückstandes der THF-Phase mittels IR lieferten keine charakteristischen Banden des SiO_2 (Abb. 4.32).

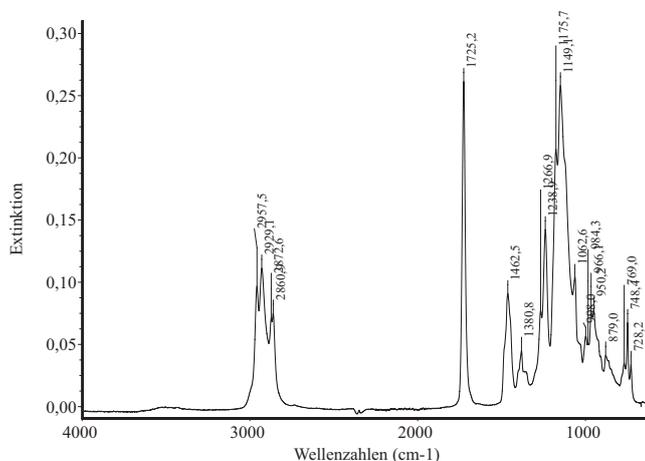
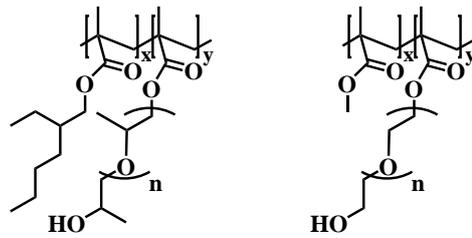


Abb. 4.32: IR-Spektrum des Rückstandes der THF-Phase.

Es hatte somit auch kein Transfer bzw. keine Funktionalisierung des SiO_2 stattgefunden. Offensichtlich eigneten sich zur Funktionalisierung von SiO_2 -Teilchen durch Copolymere der Struktur PEHMA-co-PPEOMA, zumindest unter den gewählten Bedingungen, nur Lösungsmittelsysteme, deren unpolare Komponente ein Alkan war. Verwendete man weniger unpolare Lösungsmittel, wie etwa Toluol, so fand weder ein Transfer noch eine Funktionalisierung der Partikel statt. Eine Lösung dieses Problems stellte möglicherweise die Verwendung amphiphiler Copolymere dar, die anstelle der PEO-Ankergruppen Gruppen tragen, deren Wechselwirkung mit der Oberfläche der anorganischen Partikel stärker ist. Dies wird in Kapitel 7 näher betrachtet.

4.4 VARIATION DER AMPHIPHILEN COPOLYMERE

Im vorangegangenen Abschnitt wurde die Eignung amphiphiler Copolymere bestehend aus den Monomeren EHMA und PEOMA zur Hydrophobisierung von SiO_2 -Partikeln in Mehrkomponenten-Lösungsmittelsystemen ausführlich dargelegt. Im folgenden wird kurz auf Copolymere eingegangen, bei denen entweder der unpolare Anteil oder der polare Anteil variiert wurden. Hierbei wurden die folgenden Copolymere eingesetzt (Abb. 4.33 — Tab. 4.8).



PEHMA-stat-PPPOMA PMMA-stat-PPEOMA

Abb. 4.33: Variationen der amphiphilen Copolymere

Tabelle 4.8: Zusammensetzung und Molekulargewichte der in 4.33 abgebildeten Copolymere

Copolymer	Zusammensetzung der Copolymere		M_n^1 $\times \frac{\text{mol}}{\text{g}}$	PDI ¹
	EHMA	PPOMA		
PEHMA-co-PPPOMA	0,90	0,10	10800	1,6
PMMA-co-PPEOMA	0,89	0,11	3000	2,0

¹ Ermittelt mittels GPC gegen einen PMMA-Standard

Die molaren Anteile der Monomere an den Copolymeren (Tabelle 4.8) wurden aus den Signalen der ¹H-NMR-Spektren errechnet, wobei hierzu die Methylen- bzw. Methylprotonen in α -Position der Ester- und Ethergruppen dienten. Für PMMA-co-PPEOMA ergab sich allerdings die Schwierigkeit der Zuordnung der Signale zu den OCH₃-Gruppen des MMA sowie den OCH₂CH₂-Gruppen des PEOMA. Um dies zu lösen, wurden sowohl ¹³C{¹H}-Spinecho-NMR- als auch ¹H-¹³C-HMQC-NMR-Experimente durchgeführt. Hieraus konnten, über die Zuordnung der Kohlenstoffsignale der Methyl- und Methylenkohlenstoffe (Spinecho), die Protonensignale (HMQC) der Methyl- und Methylengruppen eindeutig identifiziert werden. Die Signale der Methylprotonen (COOCH₃) des MMA lagen im ¹H-NMR-Spektrum bei $\delta=3,63$ ppm ($f=1,0$) und diejenigen der Methylenprotonen des PEOMA (COO(CH₂CH₂O)₅CH₂CH₂OH) bei $\delta=3,58$ ppm ($f=0,98$). Die Auswertung des ¹H-NMR-Spektrums des Copolymers PEHMA-co-PPPOMA ergab eine chemische Verschiebung der Methylenprotonen des Monomers EHMA (COOCH₂CH) von $\delta=3,82$ ppm ($f=1,0$) und der Methylen- bzw. Methinprotonen des Monomers PPOMA (COO(CH₂CHO)₄CH₂CHOH) von $\delta=3,43$ ppm ($f=0,79$). Aus den Verhältnissen

der Integrale dieser Signale errechneten sich die molaren Anteile der Monomere, wie in Tabelle 4.8 angegeben.

PEHMA-co-PPPOMA Das Copolymer PEHMA-co-PPPOMA besaß als hydrophiles Monomer das im Gegensatz zu PEOMA weniger polare PPOMA. Im Gegensatz zu PEOMA sollte bei PPOMA die Stärke der Wechselwirkung des Ethersauerstoffes mit der SiO₂-Oberfläche aufgrund der sterischen Abschirmung der Methylgruppe etwas vermindert sein. In welchem Ausmaße sich diese Abschirmung auf die Funktionalisierung der SiO₂-Partikel auswirkte, sollte der folgende Versuch zeigen: 100 mg Copolymer PEHMA-co-PPPOMA werden in 6 mL *n*-Heptan gelöst und hierzu 80 mg wässrige SiO₂-Dispersion, verdünnt in 2 mL EtOH, zugegeben. Unmittelbar nach Zugabe der SiO₂-Dispersion zur Polymerlösung erfolgte die Bildung eines weißen Niederschlages. Nach Einleitung der Phasentrennung durch Zugabe von 0,2 mL H₂O und Abtrennung der polaren Anteile wurde die unpolare Phase eingengt und mittels IR-Spektroskopie untersucht. Aus dem IR-Spektrum (Abb. 4.34), ist keine Bande für die Si-O-Si-Volumenschwingung bei $\bar{\nu} \approx 1100 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen, lediglich die Signale des Copolymers sind dem Spektrum zuzuordnen.

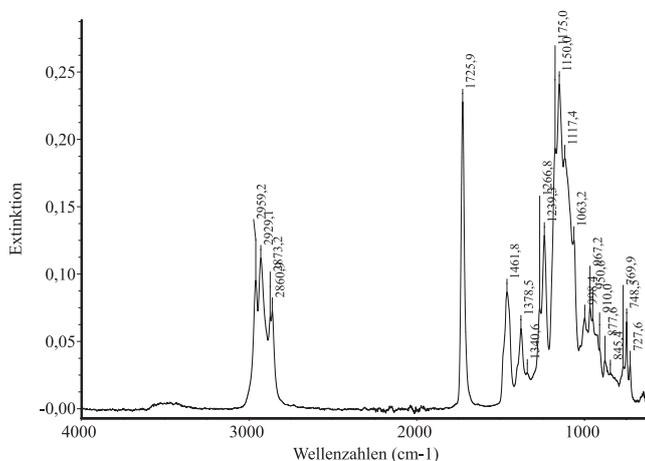


Abb. 4.34: IR-Spektrum der eingengten *n*-Heptanphase: PEHMA-co-PPPOMA/SiO₂

Somit war die sterische Abschirmung der Etherfunktionalitäten durch die Methylgruppe zu hoch um deren ausreichende Wechselwirkung mit den OH-Gruppen der SiO₂-Partikel für eine erfolgreiche Funktionalisierung zu ermöglichen.

Dieses Ergebnis wird auch durch ITC-Messungen bestätigt. Im Gegensatz zu PEO-MA zeigt PPOMA nahezu keine Wechselwirkung mit der SiO₂-Oberfläche. Der Wert

für ΔH betrug für die Wechselwirkung von PPOMA mit SiO₂ $\Delta H \approx 0,05 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$, im Gegensatz zu $\Delta H \approx -43,50 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ für PEOMA.

PMMA-co-PPEOMA Versuchte man das amphiphile Copolymer PMMA-co-PPEOMA in dem Lösungsmittelsystem *n*-Heptan/EtOH/H₂O zur Funktionalisierung der SiO₂-Partikel anzuwenden, so zeigte sich, daß dieses Copolymer in *n*-Heptan, und generell in Alkanen, unlöslich war.

Auch die Verwendung des Systems THF/H₂O/NaCl, da das amphiphile Copolymer PMMA-co-PPEOMA gut in THF löslich war, brachte wenig überraschend keinen Erfolg. Es kam zur Bildung eines Niederschlages während der Zugabe der SiO₂-Dispersion zu der Lösung des amphiphilen Copolymers. Engte man die THF-Phase zur Trockene ein und analysierte den Rückstand mittels IR-Spektroskopie (Abb. 4.35), zeigte das Spektrum keine Signale des SiO₂ ($\nu = 1050-1100 \text{ cm}^{-1}$). Es hatten kein Transfer bzw. keine Funktionalisierung der Teilchen stattgefunden.

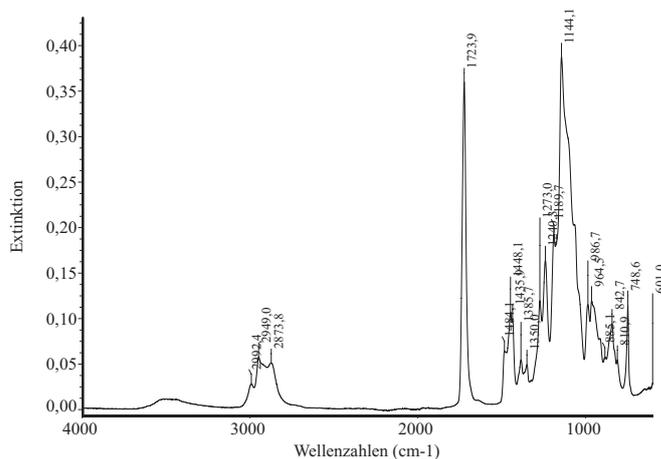


Abb. 4.35: IR-Spektrum der eingetragenen THF Phase: PMMA-co-PEOMA/SiO₂.

4.5 ZUSAMMENFASSUNG

Im zurückliegenden Kapitel wurde ausführlich die erfolgreiche Oberflächenfunktionalisierung anorganischer Partikel (SiO₂) durch amphiphile Copolymere, ausgehend von einer wässrigen Dispersion dieser Partikel, beschrieben. Die Grundidee eines Transfers dieser Partikel von der wässrigen Phase in eine unpolare Umgebung sowie die Funktionalisierung unter homogenen Bedingungen konnte hierbei

mit Hilfe von latent-biphasischen Mehrkomponenten-Lösungsmittelsystemen verwirklicht werden. Es zeigte sich, daß für eine erfolgreiche Funktionalisierung der Partikel, welche eine spätere Redispergierung der Partikel in einem unpolaren Lösungsmittel ohne weitere Aggregation erlaubt, bestimmte Voraussetzungen erfüllt sein müssen. Dies betrifft die Zusammensetzung des Copolymers (Kap. 4.2.2.1), Beschaffenheit des hydrophilen Restes (Kapitel 4.2.5 und 4.4) sowie das Verhältnis amphiphiles Copolymer zu anorganischen Partikeln (Kap. 4.2.3). Sind diese Voraussetzungen erfüllt, erfolgen quantitativ der Transfer und die Funktionalisierung durch das amphiphile Copolymer mittels eines einfachen und schnellen Verfahrens. Darüber hinaus konnte dieses Verfahren problemlos um den Faktor 1000 hochskaliert werden.

Neben dem erfolgreichen Transfer der anorganischen Partikel wurden detailliertere Untersuchungen hinsichtlich des Adsorptionsvorganges durchgeführt. Bei den verwendeten amphiphilen Copolymeren PEHMA-co-PPEOMA zeigten diese Untersuchungen, daß die Etherfunktionalitäten die dominante Rolle bezüglich der Anbindung an die Oberfläche der Partikel übernehmen.

Die Modifizierung der Partikel stellte allerdings nur den ersten Schritt in der Herstellung von Nanokompositen dar. Die eigentliche Herstellung der Komposite wird in nachfolgendem Kapitel 5 beschrieben.

5 HERSTELLUNG VON NANOKOMPOSITMATERIALIEN

Die in Kapitel 4 beschriebenen funktionalisierten SiO_2 -Partikel sollten als Füllstoff in der Herstellung von Nanokompositen dienen. Ist in diesem Kapitel von Nanokompositen die Rede, so bezieht sich dies immer auf Materialien, die aus dem Einbau anorganischer Partikel in eine Polymermatrix entstehen.

Um eine möglichst hohe Synergie in der Vereinigung des anorganischen und organischen Materials zu erzielen, ist die Zielsetzung einerseits die Erzeugung einer größtmöglichen Phasengrenzfläche zwischen diesen beiden Materialien[37] und andererseits die vollständige Transparenz der Nanokomposite. Um diese beiden Ziele zu erreichen, war zunächst ein homogener Einbau der anorganischen Partikel notwendig, und desweiteren musste die Größe der Partikel des anorganischen Füllstoffes kontrolliert werden. Diese durfte eine obere Grenze nicht überschreiten, da es ansonsten zur Trübung der Nanokomposite aufgrund von Streueffekten (Abb. 5.1) käme. Um dies zu vermeiden, sollten die Partikel kleiner als 100 nm sein. Der angesprochene homogene Einbau der Partikel bedurfte allerdings der Modifizierung von deren Oberfläche (Kap. 1)[38], um diese mit dem Matrixpolymer zu kompatibilisieren.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen funktionalisierte SiO_2 -Partikel zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, insbesondere der Erhöhung der Kratzfestigkeit, von Polymermatrizen eingesetzt werden. Als Matrixmaterial dienten Polymethylmethacrylat und Zweikomponenten-Polyurethane.

Polymethylmethacrylat (PMMA) als auch Polyurethane (PU) haben große Bedeutung als Kunststoffe und finden in vielen alltäglichen Bereichen Anwendung.

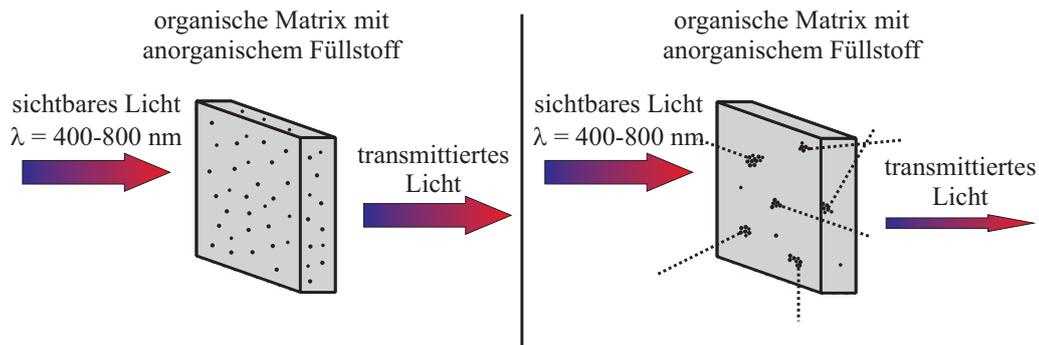


Abb. 5.1: Einfluss der Verteilung des Füllstoffes innerhalb der Matrix auf deren Transparenz.

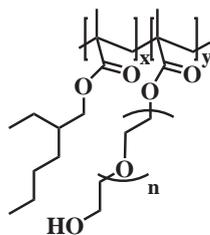
So wird PMMA beispielsweise unter dem Namen Plexiglas[®] vertrieben. PMMA findet desweiteren große Verwendung als leichter und splitterfreier Ersatz von Glas, wie zum Beispiel in der Kraftfahrzeugindustrie (z.B. Blinkerläser, Reflektoren), in der Optik (z.B. Linsen, Brillengläser), der Bauindustrie (Verglasungen), aber auch in medizinischen Anwendung wie etwa Zahnmedizin oder Orthopädie. Polyurethane spielen ebenfalls eine große Rolle als industrielle Kunststoffe. Die Anwendungen reichen hierbei von Matratzen über Dichtungen bzw. Dichtstoffe (PU-Schaum) und Schläuche bis hin zu Lacken.

5.1 POLYMETHYLMETHACRYLAT-MATRIX

Für den homogenen Einbau der SiO₂-Partikel in eine PMMA-Matrix wurden diese mit dem Verfahren der Mehrkomponenten-Lösungsmittelsysteme (Kapitel 4) in Kombination mit dem in Abbildung 5.2 dargestellten Copolymer funktionalisiert, um die essentielle Kompatibilität mit der Matrix zu erreichen. Das Ziel war die Herstellung transparenter Nanokomposite.

Das verwendete Copolymer PEHMA-co-PPEOMA enthielt ca. 10 mol.% PEOMA-Einheiten und besaß ein Molekulargewicht von $M_n \approx 7100 \frac{g}{mol}$ (PDI = 1,7). Das Gewichtsverhältnis von PEHMA-co-PPEOMA zu SiO₂ wurde zu $\approx \frac{2}{1}$ (Film **A**) sowie $\frac{4}{1}$ (Film **B**) gewählt. Da sich durch die Änderung dieses Verhältnisses auch die Dicke der Polymerschale um den SiO₂-Kern verändert (Kap. 4.2.3), sollte durch die Variation dieses Verhältnisses ein möglicher Einfluß auf den Einbau der Partikel untersucht werden.

Das Molekulargewicht der PMMA-Matrix betrug $M_w \approx 35000 \frac{g}{mol}$. Die Einarbei-



PEHMA-stat-PPEOMA

Abb. 5.2: Amphiphiles Copolymer zur Modifizierung der SiO_2 -Partikel zum späteren Einbau in eine PMMA-Matrix.

Die Herstellung erfolgte durch Dispergieren der funktionalisierten SiO_2 -Partikel (50 mg) in Toluol (5 mL) und die Zugabe des PMMA (300 mg) zu dieser Dispersion. Ausgehend von dieser Lösung wurden anschließend Filme mittels Rotationsbeschichtung hergestellt. Die Filmdicke der entstehenden Filme lag im Bereich von 1-2 μm . Die Charakterisierung der Filme erfolgte einerseits durch UV/VIS-Spektroskopie, zur Bestimmung der Transparenz dieser Filme, und andererseits durch Rasterelektronenmikroskopie (SEM) zur Verifizierung der Homogenität der Verteilung der SiO_2 -Partikel innerhalb der Matrix.

Der Anteil an reinem SiO_2 innerhalb der Komposite Film A und Film B betrug ca. 5 Gew.-%. In Abbildung 5.3 sind die UV/VIS-Spektren und SEM-Aufnahmen der Filme A und B dargestellt. Wie in Abbildung 5.3 zu erkennen, zeigten die Filme ei-

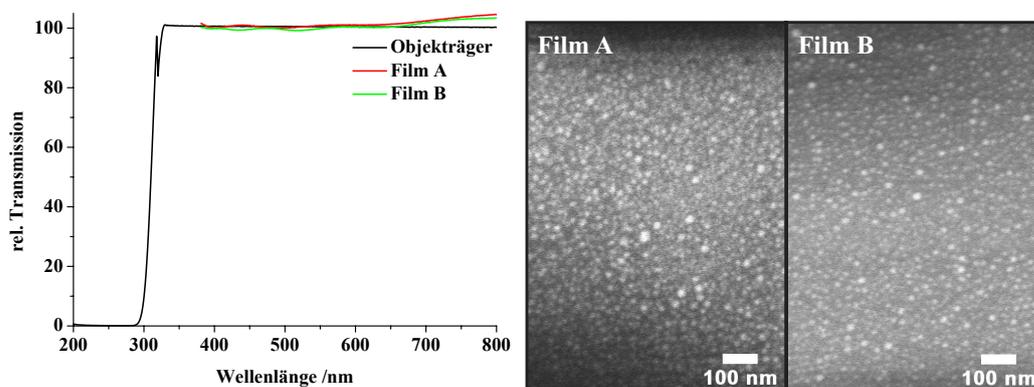


Abb. 5.3: UV/VIS-Spektren sowie SEM-Aufnahmen der PMMA/ SiO_2 -Filme; rote Kurve (—): Film A $\frac{\text{PEHMA-co-PPEOMA}}{\text{SiO}_2} \approx \frac{2}{1}$; grüne Kurve (—): Film B $\frac{\text{PEHMA-co-PPEOMA}}{\text{SiO}_2} \approx \frac{4}{1}$. Als positive Referenz ist das UV/VIS-Spektrum des unbeschichteten Glasobjektträgers abgebildet (—).

ne 100%-ige Transparenz im sichtbaren Bereich ($\lambda = 400\text{-}800\text{ nm}$). Es offenbarte sich dabei keinerlei Differenz zur entsprechenden Blindprobe des reinen, unbeschichteten Objektträgers. Die Homogenität der Verteilung der Partikel innerhalb der Matrix wird anhand der SEM-Aufnahmen für beide Filme deutlich (Abb. 5.3).

Da es während der Herstellung der Filme zu keiner Aggregation der SiO_2 -Partikel in der PMMA-Matrix kam und darüber hinaus diese Filme vollkommen transparent erschienen, mussten die funktionalisierten SiO_2 -Partikel mit PMMA kompatibel sein. Diese Kompatibilität ergab sich aufgrund des analogen Charakters der Polymerhülle, welche die anorganischen SiO_2 -Kerne umgab, und der Polymermatrix, da sowohl die Polymerhülle als auch die Polymermatrix Alkylester der Polymethacrylsäure waren.

Zusätzlich zu der Einbettung der Partikel in eine PMMA-Matrix wurde in einem weiteren Versuch die Fähigkeit der hydrophobisierten Partikel, selbst transparente Filme zu bilden, untersucht. Hierzu wurden je 150 mg der hydrophobisierten Partikel, wobei die Verhältnisse $\frac{\text{PEHMA-co-PPEOMA}}{\text{SiO}_2} \approx \frac{2}{1}$ (**Film C**) sowie $\frac{\text{PEHMA-co-PPEOMA}}{\text{SiO}_2} \approx \frac{4}{1}$ (**Film D**) betragen, in 2 mL *n*-Heptan redispersiert und die Filme mittels Rotationsbeschichtung hergestellt. Diese Filme wurden ebenfalls mittels UV/VIS und SEM (Abb. 5.4) charakterisiert.

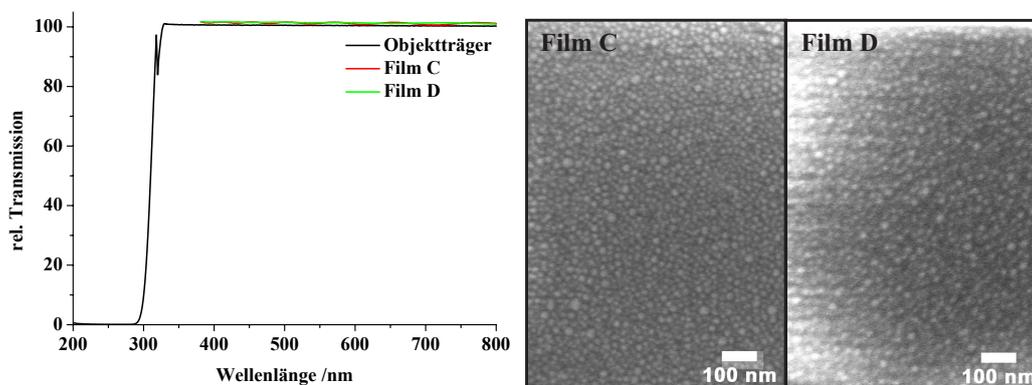


Abb. 5.4: UV/VIS-Spektren sowie SEM-Aufnahmen der Filme **C** und **D**; rote Kurve (—): Film **C** $\frac{\text{PEHMA-co-PPEOMA}}{\text{SiO}_2} = \frac{2}{1}$; grüne Kurve (—): Film **D** $\frac{\text{PEHMA-co-PPEOMA}}{\text{SiO}_2} = \frac{4}{1}$. Als positive Referenz ist das UV/VIS-Spektrum des unbeschichteten Glasobjektträgers abgebildet (—).

Wie aus den UV/VIS-Daten sowie den SEM-Aufnahmen hervorgeht, erzeugten selbst die reinen hydrophobisierten Partikel ebenfalls transparente Filme. Mit bloßem Auge war dabei kein Unterschied zwischen den Filmen A/B (mit PMMA-

Matrix) und C/D (ohne PMMA-Matrix) zu erkennen. Die reinen funktionalisierten Partikel verfügten also selbst über hervorragende filmbildende Eigenschaften. Die Filmdicke betrug im Falle von Film C 0,9 μm und im Falle von Film D 1,45 μm .

Bei näherer Betrachtung der SEM-Aufnahmen zeigt sich, daß die Partikel nicht dicht an dicht lagen, sondern eine dichte Packung funktionalisierter Partikel und somit einen homogenen Film bildeten. Desweiteren erkennt man an diesen Aufnahmen, daß kein direkter Kontakt der SiO_2 -Kerne untereinander bestand. Hierbei ist anzumerken, daß die Polymerhülle selbst in den SEM-Aufnahmen aufgrund ihres schwachen Kontrastes sowie der schnellen Zersetzung im Elektronenstrahl nicht sichtbar war. Nachdem die SiO_2 -Kerne nicht in direktem Kontakt zueinander standen, deutete dies auf eine vollständige Umhüllung der Partikel durch das amphiphile Copolymer hin.

Nachdem gezeigt werden konnte, daß sich die mit Hilfe des Verfahrens der Mehrkomponenten-Lösungsmittelsysteme funktionalisierte SiO_2 -Partikel zum Einbau in eine PMMA Matrix eignen, wurde deren Einbau auch in Polyurethane durchgeführt.

5.2 POLYURETHAN-MATRIX

Polyurethane zeichnen sich durch hohe Haftung auf unterschiedlichen Materialien[105], durch gute mechanischen Eigenschaften[106] sowie durch ihre Chemikalienbeständigkeit[107] aus. Desweiteren zeichnen sich PU-Lacke auch durch eine gesteigerte UV-Beständigkeit gegenüber anderen Lacken, wie z.B. auf Polyester basierenden Lacken, aus[108]. Dies ist vor allem im Bereich von Außenanwendungen, wie etwa Lacken, von großer Bedeutung.

Um die mechanischen Eigenschaften von Polyurethanlacken, vor allem im Hinblick auf deren Kratzfestigkeit, zu verbessern, sollen SiO_2 -Partikel in die Polyurethane eingebettet werden. Da es sich bei SiO_2 um ein sehr hartes Material handelt[109], sollte sich dies positiv auf die Härte der PU-Matrix und somit deren Kratzfestigkeit auswirken.

Um möglichst realitätsnahe Bedingungen zu simulieren, wurden im Rahmen dieser Arbeit kommerziell erhältliche Zweikomponenten-Polyurethane der Firma BayerMaterialScience[®] verwendet. Diese Polyurethane finden bereits als Klarlacke

in der Automobilindustrie Anwendung. Es handelte sich bei den beiden Komponenten um Desmophen und Desmodur. Desmophen war hierbei die Polyolkomponente und Desmodur die Isocyanatkomponente. Das eingesetzte Desmodur bestand zum überwiegenden Teil aus einem Hexamethylendiisocyanat-Trimerisat (HDI) (siehe Abb. 5.5). Die übrigen Bestandteilen waren Pentamere sowie Heptamere[110].

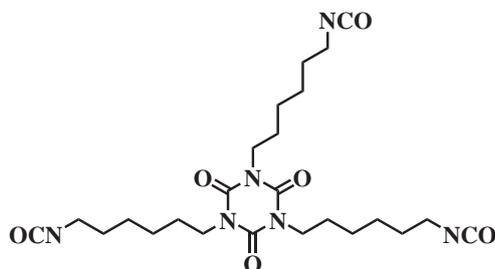


Abb. 5.5: Hexamethylendiisocyanat (HDI) Trimer.

Bei der Desmophenkomponente handelte es sich um verzweigte hydroxylgruppenhaltige Polyester bzw. Polyacrylate. Bedingt durch die sternförmige Struktur des Desmodurs sowie die polymere Struktur des Desmophens ergibt sich bei der Bildung des Polyurethans eine hohe Vernetzung. Die Produktnamen der eingesetzten Komponenten sind nachfolgend aufgeführt in Tabelle 5.1 aufgeführt. Der Zusatz BA bzw. BA/SN bedeutet hierbei, daß diese Komponenten das Lösungsmittel *n*-Butylacetat bzw. ein Gemisch aus *n*-Butylacetat und Solventnaphta 100 enthalten; bei denjenigen Komponenten ohne Zusatz handelt es sich um lösungsmittelfreie Komponenten.

Tabelle 5.1: Liste der verwendeten Desmodur- und Desmophenkomponenten.

Desmodur	DD N 3300	aliphatisches Isocyanat (HDI-Trimerisat)
	DD N 3390 BA/SN	aliphatisches Isocyanat (HDI-Trimerisat)
Desmophen	DP 800	stark verzweigter, hydroxylgruppenhaltiger Polyester
	DP 1100	verzweigter, hydroxylgruppenhaltiger Polyester
	DP 680 BA	verzweigter, hydroxylgruppenhaltiger Polyester
	DP 870 BA	hydroxylgruppenhaltiges Polyacrylat

Die für einen homogenen Einbau der SiO₂-Partikel notwendige Funktionalisierung

wurde erneut nach dem Verfahren der Mehrkomponenten-Lösungsmittelsysteme (Kap. 4) durchgeführt.

Die SiO₂-Partikel wurden zu Beginn mit einem statistischen Copolymer PEHMA-co-PPEOMA funktionalisiert ($M_n \approx 8800 \frac{g}{mol}$; PDI = 1,5; Anteil an EHMA ≈ 89 mol-% - Anteil PEOMA ≈ 11 mol-%). Das Gewichtsverhältnis zwischen dem Copolymer PEHMA-co-PPEOMA und den SiO₂-Partikeln wurde zu $\frac{2}{1}$ und $\frac{4}{1}$ gewählt. Als Matrixpolymer wurden zunächst Polyurethane verwendet, welche auf einem aliphatischen Isocyanat (DD N 3300) sowie einem hydroxylgruppenhaltigen Polyester (DP 800/DP 1100) basierten, wobei nähere Angaben zu diesen Komponenten aufgrund markenschutzrechtlicher Einschränkungen nicht verfügbar waren. Als Lösungsmittel für die Herstellung der PU-Matrizen diente Methylisobutylketon (MIBK), da dieses Lösungsmittels seitens des Herstellers als geeignet deklariert wurde [110]. Da die Polyurethanmatrix in Lösung hergestellt wurde, musste die Dispergierbarkeit der funktionalisierten Partikel in dem verwendeten Lösungsmittel (MIBK) untersucht werden. Hierzu wurden die getrockneten funktionalisierten SiO₂-Partikel in MIBK redispergiert und mittels DLS untersucht. Es ergab sich kein Unterschied zu der bereits erfolgten Redispergierung in *n*-Heptan (Kapitel 4.2.2.1, Abb. 4.11).

Basierend auf der Funktionalisierung mittels PEHMA-co-PPEOMA ergab sich die folgende Fragestellung: Ist die Polymerhülle, welche die SiO₂-Partikel umhüllt kompatibel mit der PU-Matrix? Das Problem bestand somit in einer möglichen Unmischbarkeit der Methacrylathülle und der PU-Matrix.

Die Einarbeitung der mittels PEHMA-co-PPEOMA funktionalisierten Partikel sollte aufgrund der folgenden Überlegung allerdings möglich sein, auch für den Fall einer Unmischbarkeit zwischen Polymerhülle und Matrix: Aufgrund des hohen molaren Anteiles von 10 mol-% PEOMA-Einheiten am Hüllenpolymer sowie der Ergebnisse aus Kapitel 4, welche den OH-Gruppen nur eine untergeordnete Rolle bei der Adsorption des Hüllenpolymers zuschrieben, wurde angenommen, daß nicht alle diese OH-Gruppen auf der Oberfläche der SiO₂-Partikel „adsorbiert“ waren. Zeigten diese „nicht-adsorbierten“ OH-Gruppen von der Oberfläche des SiO₂ weg, so sollten diese möglicherweise in der Lage sein, mit den Isocyanatgruppen des Desmodurs reagieren zu können (Abb. 5.6).

Würde diese Reaktion wie in Abb. 5.6 stattfinden, so würden sich die Partikel idealerweise analog der Desmophenkomponente verhalten und als Teil des PU-Netzwerkes fungieren, was wiederum zur Anbindung der Partikel an die Matrix

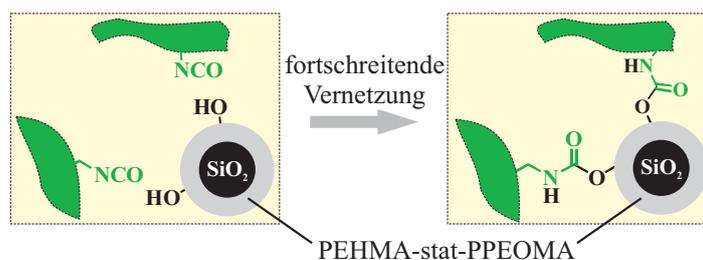


Abb. 5.6: Hypothetische Reaktion freier OH-Gruppen der PEHMA-co-PPEOMA-Hülle mit der Desmodurkomponente.

führen würde. Dies würde wiederum einer möglichen Entmischung des Hüllenspolymers und des Matrixpolymers, aufgrund deren Inkompatibilität, entgegenwirken, und es sollte sich eine homogene Verteilung der Partikel ergeben.

Zuerst wurden die mittels PEHMA-co-PPEOMA funktionalisierten SiO₂-Partikel in MIBK redispergiert. Zu dieser Dispersion wurden die zwei Komponenten des Polyurethans zugegeben und mit dieser gründlich vermischt, so daß eine klare Lösung entstand. Die Einwaagen aller Komponenten sind in Tabelle 5.2 aufgeführt.

Tabelle 5.2: Einwaagen für die Herstellung der Polyurethan-Nanokomposite.

Film	DP 800 × g ⁻¹	DP 1100 × g ⁻¹	DD N 3300 × g ⁻¹	$\frac{\text{PEHMA-co-PPEOMA}}{\text{SiO}_2}$ Verhältnis	× g ⁻¹	MIBK × g ⁻¹
A	0,55		0,53	$\frac{4}{1}$	0,20	0,40
B	0,55		0,53	$\frac{2}{1}$	0,12	0,40
C		0,62	0,46	$\frac{4}{1}$	0,20	0,40
D		0,62	0,46	$\frac{2}{1}$	0,12	0,40
E	0,55		0,53	—	—	0,40
F		0,62	0,46	—	—	0,40

Die klare viskose Lösung wurde anschließend durch *blade coating* oder *drop casting* auf einen Objektträger aufgebracht und der resultierende Film bei 80 °C für ca. eine Stunde ausgehärtet. Die Charakterisierung der Filme erfolgte mittels UV/VIS-Spektroskopie zur Analyse der Transparenz sowie durch SEM/TEM zur Begutachtung der Homogenität der Verteilung der Partikel innerhalb der Matrix.

Nach Aushärtung der Filme ergab sich in allen Fällen, in denen funktionalisierte SiO₂-Partikel eingebaut wurden, eine starke bis sehr starke Trübung des Filmes, wie anhand der UV/VIS-Spektren (Abbildung 5.7) erkennbar ist.

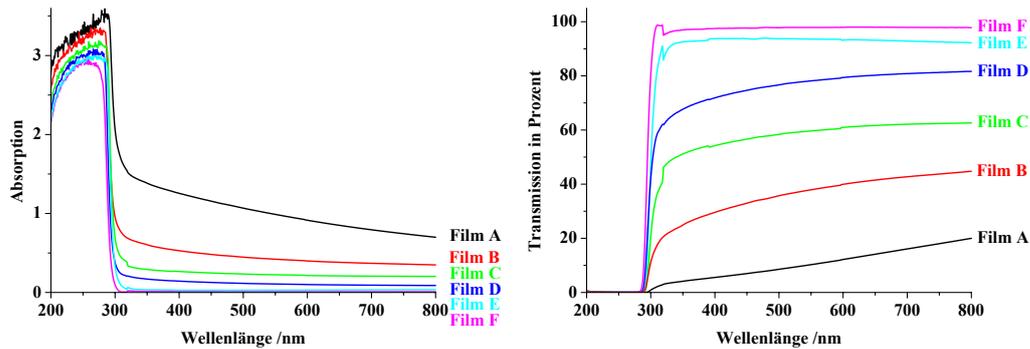


Abb. 5.7: UV/VIS-Spektren der Filme A bis F - Absorptionsspektrum (links) und Transmissionspektrum (rechts).

Die Filme E und F dienten als Referenzproben (ohne Partikel) und wiesen demgegenüber eine nahezu 100%-ige Transparenz über das gesamte Spektrum des sichtbaren Lichtes auf. Die Trübung der Filme A-D spiegelte sich in der starken Absorption im Bereich des sichtbaren Lichtes (400-800 nm) wieder.

Um die Ursache für diese starke Eintrübung zu finden, wurden die Filme A-D mittels SEM näher untersucht. Hierzu wurden aus den Filmen A-D Streifen mit einer Breite von ca. 5 mm geschnitten, diese Streifen auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffes gekühlt und anschließend gebrochen. Die Bruchkanten wurden anschließend mittels SEM betrachtet, um eine Aussage über die Verteilung der SiO₂-Partikel, über den gesamten Querschnitt der Filme, treffen zu können. Repräsentativ seien hier die Aufnahmen des Filmes A (Abb. 5.8) gezeigt.

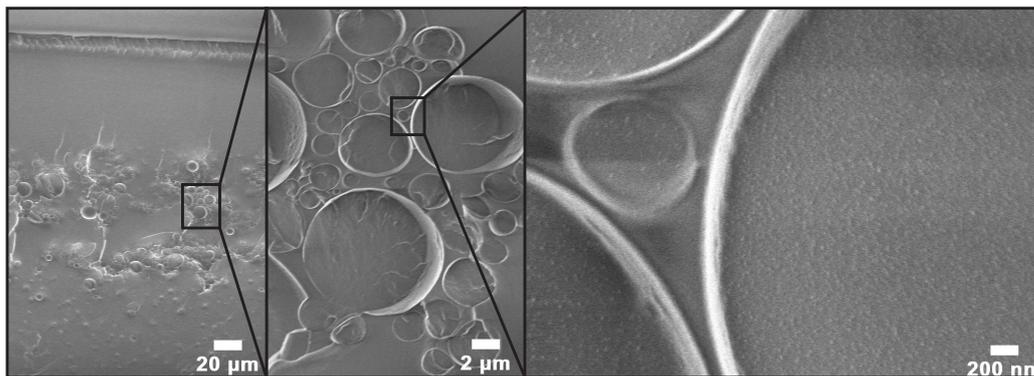


Abb. 5.8: SEM-Aufnahmen der inneren Struktur des Filmes A. Querschnitt des Filmes A über dessen gesamte Breite mit Vergrößerung der mit SiO₂-Partikeln gefüllten Domänen.

Betrachtet man die gesamte Breite des Filmes A (Abb. 5.8 (A)) (Filmdicke \approx 250

μm), so erkennt man zunächst, daß keine homogene Struktur innerhalb des Filmes vorliegt. Es sind blasenartige Strukturen von mehreren Mikrometern Durchmesser zu erkennen. Diese „Blasen“ sind desweiteren nicht homogen innerhalb der Matrix verteilt. So sind im oberen Drittel des Filmes keine „Blasen“ vorhanden, im mittleren und unteren Drittel des Filmes erkennt man dagegen eine ansteigende Zahl. Ein näherer Blick in deren Inneres (Abb. 5.8 (B)) zeigt, daß diese mit den anorganischen Partikeln gefüllt waren.

Die Bildung dieser mit SiO_2 -Partikeln gefüllten Domänen konnte auf folgenden Ursachen zurückgeführt werden. Erstens, die in Abbildung 5.6 illustrierte Anbindung der Partikel an die Matrix fand offenbar nicht statt, da eine Intransparenz des Filmes eintrat und keine homogene Verteilung der Partikel über den Querschnitt des Filmes vorlag. Vielmehr kam es offensichtlich zu einer Separation der funktionalisierten Partikel von der Matrix. Zweitens, waren die funktionalisierten Partikel besser in dem Lösungsmittel (MIBK) „löslich“ als die sich bildende Matrix. Die Partikel würden so auch länger in dem sich langsamen verflüchtigen dem Lösungsmittel (die Aushärtung bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ führt zum langsamen Verdampfen des Lösungsmittel) gelöst bleiben. Dies würde einen langsamen, sequentiellen Fällungsprozess bedeuten, bei dem die Partikel langsam aus der Matrix in diese blasenartigen Strukturen gedrängt wurden (Abb. 5.9).

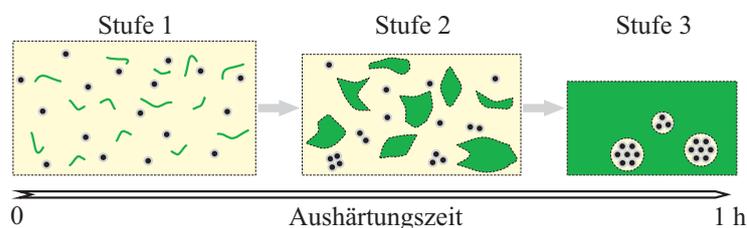


Abb. 5.9: Schematische Darstellung des sequentiellen Fällungsprozesses. Stufe 1: Verhältnisse unmittelbar nach Mischen der dispergierten Partikel mit Desmodur und Desmophen; Stufe 2: langsame Vernetzung der Matrix, wobei die Partikel im langsam verdampfenden Lösungsmittel und dem daraus resultierenden Schrumpfen des Filmes verbleiben; Stufe 3: vollständig vernetzte Matrix und aggregierte Partikel.

Durch das fortschreitende Verdampfen des Lösungsmittels würden die SiO_2 -Partikel zu größeren Strukturen agglomerieren (Stufe 2 in Abb. 5.9), welche dann aufgrund der Schwerkraft langsam in der sich vernetzenden Matrix absanken (Stufe

3 in Abb. 5.9). Dieser Prozeß des Absinkens wurde gestoppt, sobald die Vernetzung hoch genug war, um eine weitere Bewegung der Agglomerate zu verhindern.

Diese beiden Ursachen würden nicht nur die Bildung der blasenartigen Strukturen innerhalb des Filmes erklären, sondern auch die inhomogene Verteilung der „Blasen“ über die gesamte Höhe des Filmes und somit auch das Nichtvorhandensein der blasenartigen Strukturen im oberen Drittel des Filmes.

Erfolgte keine Reaktion freier Hydroxylgruppen der Polymerhülle (um die SiO₂-Kerne), so lag als alternative Ursache möglicherweise eine generelle Unverträglichkeit der funktionalisierten Partikel mit der PU-Matrix vor. Nachdem die SiO₂-Partikel vollkommen mit einer Polymerhülle umgeben waren, „sah“ die PU-Matrix nur die Polymerhülle und nicht den SiO₂-Kern, womit deren Unverträglichkeit auf einer Inkompatibilität der PMMA-basierten Polymerhülle und der PU-Matrix beruhen würde. Die Folge wäre eine Separation der Partikel und Matrix, was zu der Bildung großer Agglomerate führen würde, wie sie Film A zeigte. Auch hierbei würden sich blasenartige Strukturen ergeben, um eine möglichst geringe Grenzfläche zwischen den beiden inkompatiblen Polymeren zu erzeugen. Die Frage nach eventuell vorhandenen OH-Funktionen, welche als Reaktanten in der Reaktion des Isocyanates mit der Polyolkomponente eingreifen können (Abb. 5.6), ist somit ebenfalls beantwortet. Durch die Bildung der Aggregate fand eine solche Reaktion offensichtlich nicht statt, da dies zu einer Anbindung der Partikel an die Matrix führen würde und somit die Bildung von Aggregaten verhinderte. Die Bildung dieser großen Agglomerate war auch die Ursache für die starke Absorption im Bereich von $\lambda < 800$ nm (Abb. 5.8).

Abbildung 5.10 zeigt zum Vergleich die SEM Aufnahmen der inneren Struktur des Filmes C. Auch im Falle von Film C zeigte sich die Bildung derselben blasenartigen Strukturen. In diesem Fall befanden sich die Blasen praktisch nur noch am unteren Ende des Filmes. Dies deutete auf eine schnellere Bildung der Agglomerate hin, die somit mehr Zeit zur Verfügung hatten, um abzusinken, da die Vernetzung der Matrix weniger stark fortgeschritten war als im Falle des Filmes A.

Nachdem die Bildung der Agglomerate innerhalb der Matrix plausibel erklärt werden konnte, erfolgten weitere Versuche, um diese Blasenbildung, sei es durch Separation oder einen sequentiellen Fällungsprozess, zu verhindern. Da zwei

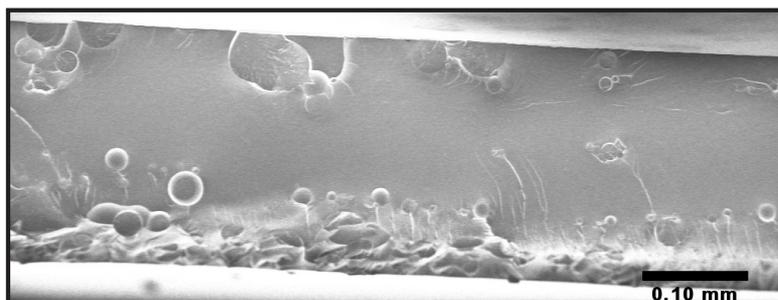


Abb. 5.10: SEM-Aufnahme der inneren Struktur des Filmes C.

verschiedene Ursachen für diese Blasenbildung verantwortlich sein konnten, wurde nachfolgend die Hypothese einer sequentiellen Fällung näher betrachtet. Da ein Grund für diesen Vorgang das langsame Verdampfen des Lösungsmittels war, wurden die vorherigen Versuche wiederholt, jedoch wurde das Abdampfen des Lösungsmittels unterdrückt. Hierfür erfolgte die Aushärtung der Filme in einem verschließbaren, unter gesättigter Lösungsmittelatmosphäre stehenden Gefäß. So traten bei Aushärtung der Filme keinerlei Verdampfung und somit auch keine Verarmung des Lösungsmittels innerhalb der Filme auf. Zusätzlich wurde auf lösungsmittelhaltige PU-Lacke zurückgegriffen, da diese aufgrund ihrer niedrigeren Viskosität besser zu verarbeiten waren. Da diese PU-Lacke bereits *n*-Butylacetat (BA) enthielten, wurde anstelle von MIBK BA verwendet. Auch in diesem Lösungsmittel zeigten die funktionalisierten SiO₂-Partikel eine hervorragende Redispergierbarkeit. Die Zusammensetzung der Filme ist in Tabelle 5.3 aufgelistet. Für die Herstellung der Filme wurden 100 mg der funktionalisierten SiO₂-Partikel in 0,5 g *n*-Butylacetat dispergiert, und zu dieser Dispersion die beiden Komponenten des Polyurethans zugegeben. Das entstandene viskose, klare Gemisch wurde auf einen Glasobjektträger mittels Tropfbeschichtung aufgebracht. Die Filme E bis H wurden in einer Butylacetat-Atmosphäre für eine Dauer von ca. einer Stunde bei 80 °C ausgehärtet. Die erhaltenen PU/SiO₂-Filme zeigten jedoch erneut in allen Fällen eine erhebliche Trübung. SEM-Aufnahmen des Querschnitts des Filmes zeigten abermals die gleichen blasenartigen Strukturen. Die Annahme einer besseren Löslichkeit der Partikel innerhalb des Lösungsmittels als Ursache für die Trübung konnte deshalb vernachlässigt werden. Vielmehr schienen die Partikel eine grundsätzliche Unverträglichkeit mit der Matrix aufzuweisen und offensichtlich keine Hydroxylgruppen des Hüllenpolymers PEHMA-co-PPEOMA

Tabelle 5.3: Herstellung der Polyurethan-Nanokomposite. Die SiO₂-Partikel wurden mit Copolymer II (Tab. 4.3) funktionalisiert. Das Gewichtsverhältnis zwischen dem amphiphilen Copolymer und den anorganischen Partikeln betrug $\frac{4}{1}$. Es wurden für die Kompositbildung je 0,1 g dieser funktionalisierten Partikel eingesetzt.

Film	DP 680 BA	DP 870 BA	DD N 3390 BA/SN	$\frac{\text{PEHMA-co-PEOMA}}{\text{SiO}_2}$		BA
	$\times \text{g}^{-1}$	$\times \text{g}^{-1}$	$\times \text{g}^{-1}$	Probe	$\times \text{g}^{-1}$	$\times \text{g}^{-1}$
E	0,50		0,14	$\frac{4}{1}$	0,10	0,50
F	0,50		0,14	$\frac{2}{1}$	0,10	0,50
G		0,46	0,17	$\frac{4}{1}$	0,10	0,50
H		0,46	0,17	$\frac{2}{1}$	0,10	0,50

für die Reaktion mit dem Isocyanat des Matrixpolymers zugänglich zu sein. Diese Unverträglichkeit führte während der Matrixbildung zu einer Separation des Hüllenpolymers und somit der Partikel von der Matrix, was wiederum die Bildung der blasenartige Strukturen einleitete, um die kleinstmögliche Grenzfläche zwischen diesen beiden Komponenten zu erzielen.

Aus den bisherigen Ergebnissen zum Einbau funktionalisierter SiO₂-Partikel in eine PU-Matrix ließen sich folgende Schlüsse ziehen: eine reine Funktionalisierung der Oberfläche der SiO₂-Partikel mit einem Hydrophob (hier EHMA) war nicht ausreichend. Es wurde zwar eine Hydrophobisierung der SiO₂-Partikel erreicht, und man paßt somit die Polarität der Partikel an diejenige der Matrix an, jedoch zeigten die Ergebnisse, daß es dennoch zu einer Separation der Partikel von der Matrix und somit zu deren Agglomeration führt. Die Ursache hierfür lag vermutlich darin, daß das Hüllenpolymer und das Matrixpolymer chemisch nicht identisch sind und sich somit wie zwei nicht mischbare Polymere verhalten. Um dieses Kompatibilitätsproblem zu beheben, wurden zwei verschiedene Lösungsansätze durchgeführt.

Ersterer beschäftigte sich weiterhin mit statistischen Copolymeren des Typs PEHMA-co-PPEOMA zur Funktionalisierung der Partikel, wobei hier jedoch versucht werden sollte, mittels einer Emulsionspolymerisation die funktionalisierten Partikel in Polyurethanpartikel einzubetten und somit eine Verträglichkeit

zwischen den Partikeln und der Matrix zu erzwingen. Dabei sollten die PU-Partikel aus exakt demselben Polyurethan hergestellt werden wie die spätere Matrix. Idealerweise sollte sich dabei ein einziger funktionalisierter SiO_2 -Partikel in einem Emulsionströpfchen und somit auch in einem PU-Partikel befinden. Da diese PU-Partikel hochvernetzt sind, und diese mit der Matrix, aufgrund der Verwendung des exakt selben Polymers, kompatibel waren, mussten also auch die SiO_2 -Partikel mit der Matrix „kompatibel“ sein.

Der zweite Weg beschäftigte sich mit einer Anbindung der Partikel an die Matrix durch Einbau entsprechender funktioneller Gruppen in das Hüllenpolymer der Partikel. Zu beachten war hierbei, daß es sich um nicht-kovalente Anbindung an die Matrix handelte. Eine kovalente Anbindung, etwa durch Hydroxyl-, Amin-, oder Isocyanatgruppen in den amphiphilen Copolymeren, wurde wegen des folgenden Grundes nicht angewandt. Die exakte Anzahl zugänglicher funktioneller Gruppen auf der Oberfläche der Partikel hätte bestimmt werden müssen, um die für den hohen Vernetzungsgrad optimale Stöchiometrie zwischen der Polyol- und Isocyanatkomponente einhalten zu können. Wäre diese Stöchiometrie aufgrund nicht-reaktiver Gruppen auf der Oberfläche gestört, so ergäbe sich eine Reduktion des Polymerisationsgrades, was sich wiederum negativ auf die mechanischen Eigenschaften des Polymers auswirkte. Deshalb wurde eine nicht-kovalente Anbindung bevorzugt, da diese keinerlei Einfluß auf den Polymerisationsgrad und somit die mechanischen Eigenschaften der Polymermatrix hatte.

Zum anderen bestand die Gefahr, daß OH -, NH_2 - oder NHR-Gruppen auf der Oberfläche des SiO_2 adsorbieren bzw. bei Isocyanatgruppen diese mit den OH-Gruppen der SiO_2 -Oberfläche reagieren und für eine Reaktion mit der Matrix deshalb nicht mehr zur Verfügung stehen. Diese funktionelle Gruppe durfte also nicht mit der Oberfläche der SiO_2 -Partikel in Wechselwirkung treten, musste dies aber mit der Polymermatrix tun.

Einbettung der funktionalisierten SiO_2 -Partikel in PU-Partikel Aufgrund der Arbeiten im Arbeitskreis Müllen [111] konnten erstmals hochmolekulare PU-Partikel in nicht-wässriger Emulsion hergestellt werden. Dabei dienten als kontinuierliche Phase Hexan und als dispergierte Phase N,N-Dimethylformamid (DMF). Als Emulgator wurde ein Blockcopolymer bestehend aus den beiden Blöcken Po-

lyisopren und Polymethylmethacrylat eingesetzt (Zusammensetzung des Blockcopolymer: PI \approx 0,7 — PMMA \approx 0,3)[112]. Aufgrund der sehr guten Löslichkeit der Partikel in der kontinuierlichen Phase *n*-Hexan war dieses Verfahren so nicht anwendbar. Anstelle von *n*-Hexan wurde deshalb Tetradecan als kontinuierliche Phase verwendet. Die Partikel zeigen hierin eine deutlich geringere Löslichkeit als in DMF. Durch die bessere Dispergierbarkeit der funktionalisierten SiO₂-Partikel in DMF sollten diese sich deshalb überwiegend in der dispergierten Phase befinden und somit in den PU-Partikel eingeschlossen werden. Durch die Unlöslichkeit der PU-Komponenten in Tetradecan fand die PU-Bildung ausschließlich in der dispergierten Phase statt. Da sich die SiO₂-Partikel ebenfalls in der dispergierten Phase befanden, sollte es zu deren Einschluß innerhalb der PU-Partikel kommen (Abb. 5.11).

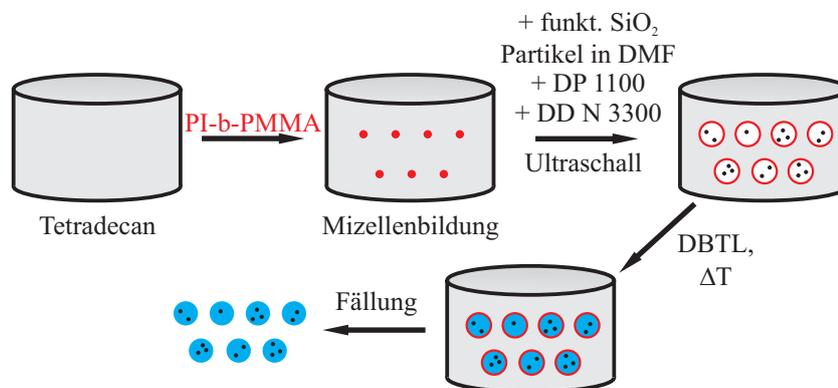


Abb. 5.11: Synthese der SiO₂-haltigen PU-Partikel: Dispergieren des Emulgators \Rightarrow Zugabe der in DMF dispergierten funktionalisierten SiO₂-Partikel \Rightarrow Zugabe des Katalysators für die Polykondensation \Rightarrow Fällung der Partikel und Entfernung des Emulgators.

Zum Nachweis der Kompatibilität der PU-Partikel mit der Matrix wurden zu Beginn PU-Partikel in Abwesenheit funktionalisierter SiO₂-Partikel synthetisiert und diese anschließend in die Matrix eingearbeitet.

Der Emulgator PI-block-PMMA (225 mg) wurde in Tetradecan (12 g) gegeben und über Nacht gerührt. Die PU-Komponenten DD N 3300 (150 mg) und DP 1100 (204 mg) wurden in 1,5 g DMF gelöst und zu der Emulgatorlösung gegeben. Das Gemisch wurde anschließend für zehn Minuten gerührt und für weitere fünf Minuten mit Ultraschall behandelt. Nach der Zugabe des Katalysators Dibutylzinnlaurat (DBTL) wurde die Reaktionslösung für 150 Minuten bei 50 °C gerührt. Nach Fällung

der Partikel in 200 mL Methanol wurde der Emulgator durch Extraktion in *n*-Hexan entfernt und die Partikel mittels SEM untersucht (Abb. 5.12).

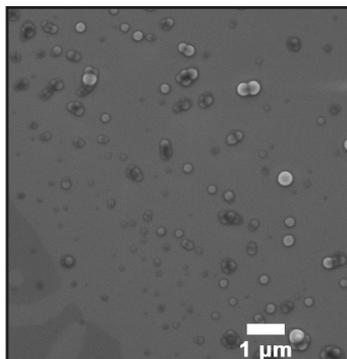


Abb. 5.12: SEM-Aufnahmen der PU-Partikel.

Die Verwendung der lösungsmittelfreien PU-Komponenten erfolgte, da hierbei kein negativer Einfluß der Lösungsmittel, welche in den PU-Komponenten DP 680 BA bzw. DD N 3390 BA/SN enthalten sind, auf die Stabilität der Emulsion zu erwarten war.

Um diese PU-Partikel in die Matrix einzubetten, wurden 150 mg in MIBK (0,4 g) dispergiert und analog Tabelle 5.2 die Komponenten des Polyurethans (DP 1100 und DD N 3300) zugegeben. Nach Herstellung und Aushärtung des Filmes zeigte sich dieser optisch vollkommen durchsichtig.

Eine Analyse dieses Filmes mittels SEM zeigte keinerlei Vorhandensein der PU-Partikel in der Matrix. Die Transparenz des Filmes und die Abwesenheit großer aggregierter Strukturen innerhalb des Filmes wies die Kompatibilität der PU-Partikel mit der Matrix nach, was aufgrund der chemischen Identität zwischen Matrix und Füllstoff zu erwarten war.

Gelingt die Einbettung der funktionalisierten SiO₂-Partikel in diese PU-Partikel, so sollten auch die SiO₂-Partikel homogen in der Matrix eingebaut werden, da diese eine mit der Matrix kompatible Schale aufweisen. Dies setzte jedoch voraus, daß die SiO₂-Partikel nicht während der Synthese ihrer PU-Hülle von dieser separiert werden.

Für die Umhüllung der funktionalisierten SiO₂-Partikel wurde derselbe Syntheseablauf wie für die reinen PU-Partikel gewählt. Anstelle des reinen DMF wurde hier lediglich die Dispersion der mittels PEHMA-co-PPEOMA funktionalisierten

SiO₂-Partikel (100 mg) in 1,5 mL DMF verwendet. Nach Fällung und Entfernen des Emulgators wurden die Partikel in *n*-Hexan dispergiert und mittels SEM untersucht (Abb. 5.13).

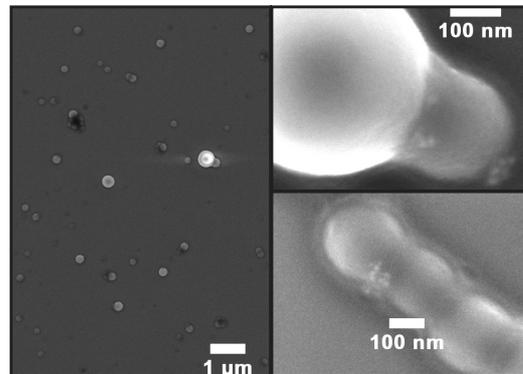


Abb. 5.13: SEM-Aufnahmen der PU-Partikel - sowohl im Inneren der PU-Partikel wie auch an deren Oberfläche sind SiO₂-Partikel zu erkennen.

Die SEM-Aufnahmen zeigen PU-Partikel mit einem mittleren Durchmesser von ca. 200 nm. Nachdem die SEM-Aufnahmen nahezu keine freien SiO₂-Partikel in den Zwischenräumen der PU-Partikel zeigen wurde davon ausgegangen, daß eine erfolgreiche Einbettung der SiO₂-Partikel stattgefunden hatte. Da im Falle der SiO₂ freien PU-Partikel (Abb. 5.12) ähnliche Partikelgrößen erhalten wurden, und dies zu keiner Trübung des resultierenden Filmes geführt hatte, sollte dies auch für den Fall der SiO₂-haltigen PU-Partikel zutreffen.

Der Einbau der Partikel in die PU-Matrix erfolgte analog zum Einbau der funktionalisierten SiO₂-Partikel selbst (Tabelle 5.2). Allerdings ergab sich ein trüber Film. Um die Ursache für die Trübung festzustellen wurde dieser Film mittels SEM untersucht, vor allem im Hinblick auf die Verteilung der SiO₂-Partikel innerhalb der Matrix. In Abbildung 5.14 sind die Aufnahmen des Querschnittes durch den PU-Film dargestellt.

Vergleicht man die SEM-Aufnahmen 5.14 (funkt. SiO₂-Partikel eingebettet in PU-Partikel) mit denjenigen der Filme **A** oder **C** (Abb. 5.8 und 5.10), so erkennt man auf den ersten Blick ein homogeneres Erscheinungsbild. Es sind deutlich weniger große Aggregate bzw. „Blasen“ zu sehen. Jedoch waren die erkennbaren Aggregate erneut vollständig mit SiO₂-Partikeln gefüllt. Es waren jedoch auch vereinzelte, nicht agglomerierte SiO₂-Partikel innerhalb der Matrix zu erkennen. Nachdem der Hauptteil der Partikel erneut große Agglomerate im Bereich von 1-2 µm bildete,

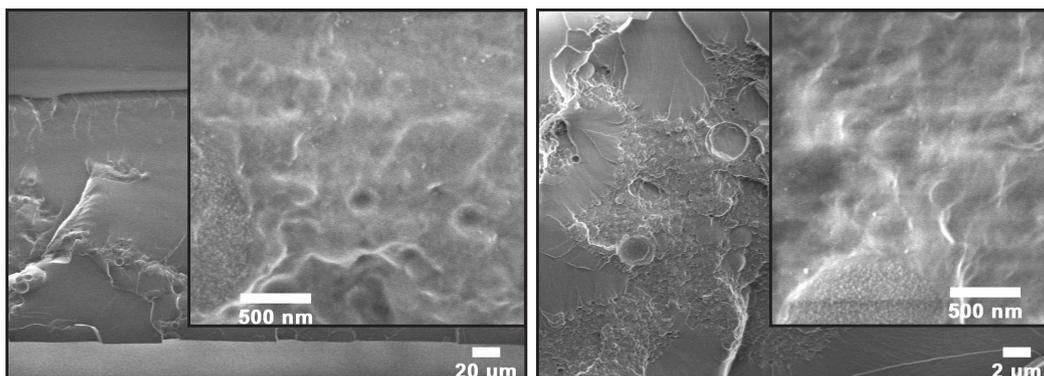


Abb. 5.14: SEM-Aufnahmen der PU-Matrix mit eingebetteten PU/SiO₂-Partikeln. Zu erkennen sind neben großen Agglomeraten auch vereinzelt Partikel innerhalb der Matrix (siehe Ausschnittsvergrößerungen).

war dieser Ansatz nur teilweise erfolgreich. Offensichtlich bedingte die Aushärtung der Polymermatrix bei $T = 80\text{ °C}$ eine schnelle Diffusion der SiO₂-Partikel aus den PU-Partikeln in die PU-Matrix. Dadurch befanden sich die funktionalisierten SiO₂-Partikel erneut in der mit ihnen inkompatiblen PU-Umgebung und lagerten sich deshalb zu großen Aggregaten zusammen. Da dieser Ansatz der Einbettung nicht erfolgreich war, wird im Folgenden die direkte Anbindung der funktionalisierten SiO₂-Partikel an die PU-Matrix betrachtet.

Anbindung der funktionalisierten Partikel an die Polyurethanmatrix Alternativ zur Einbettung der funktionalisierten SiO₂-Partikel in PU-Partikel sollten die Partikel nicht kovalent an die Polymermatrix angebunden werden. Für diese Anbindung bedarf es allerdings Ankergruppen, welche im Hüllpolymer enthalten sein mussten und die überwiegend mit der Matrix und nicht mit der Oberfläche der SiO₂-Partikel wechselwirkten.

Da Polyurethane aufgrund ihrer Urethangruppe starke Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können, wurde vor allem nach Ankergruppen gesucht, die ebenfalls Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden konnten. Amine, in ihrer doppelalkylierten Form, sind hierzu in der Lage, ohne jedoch als Reaktant mit der Isocyanatkomponente eine unerwünschte Nebenreaktion einzugehen.

Um festzustellen, ob Dialkylaminverbindungen mit der Oberfläche der SiO₂-Partikel wechselwirkten, wurde zunächst ein Copolymer bestehend aus EHMA und (2-Dimethylaminoethyl)methacrylat (DMAEMA) hergestellt. Das entstehende Co-

polymer verfügte über ein Verhältnis der Monomere von 92 mol-% EHMA und 8 mol-% DMAEMA sowie ein Molekulargewicht $M_n \approx 5100$ — PDI = 1,3.

Ist dieses Copolymer in der Lage SiO_2 -Partikel nach dem Verfahren der Mehrkomponenten-Lösungsmittelsysteme (Kapitel 4 und 4.2.2.1) zu stabilisieren, wäre die Dimethylaminogruppe auf der SiO_2 -Oberfläche adsorbiert und würde für eine Wechselwirkung mit dem Matrixpolymer nicht zur Verfügung stehen. Erfolgt keine Funktionalisierung der SiO_2 -Partikel, so fand auch keine nennenswerte Wechselwirkung mit der SiO_2 -Oberfläche statt und die Aminogruppe konnte möglicherweise an die Urethangruppen der Matrix über Wasserstoffbrücken binden.

Die Durchführung der Funktionalisierung mittels PEHMA-co-PDMAEMA erfolgte in dem Lösungsmittelgemisch *n*-Heptan/EtOH/ H_2O (analog zu Kapitel 4.2.2.1). 100 mg Copolymer wurden dabei mit 80 mg SiO_2 -Dispersion in 6 mL *n*-Heptan und 2 mL EtOH umgesetzt. Unmittelbar mit der Zugabe der SiO_2 -Dispersion zu der Lösung des PEHMA-co-PDMAEMA Copolymers bildete sich ein weißlicher Niederschlag. Nach erfolgter Phasentrennung durch Zugabe von H_2O (0,2 mL) verblieben als nichtflüchtiger Rückstand in der polaren Phase ca. 28 mg Substanz (eingesetzte Menge an $\text{SiO}_2 \approx 24$ mg). Eine Analyse der Rückstände der *n*-Heptan- als auch der EtOH-Phase durch IR Spektroskopie zeigte, daß sich kein SiO_2 in der Heptanphase befand und die EtOH-Phase fast ausschließlich SiO_2 enthielt (siehe Abbildung 5.15).

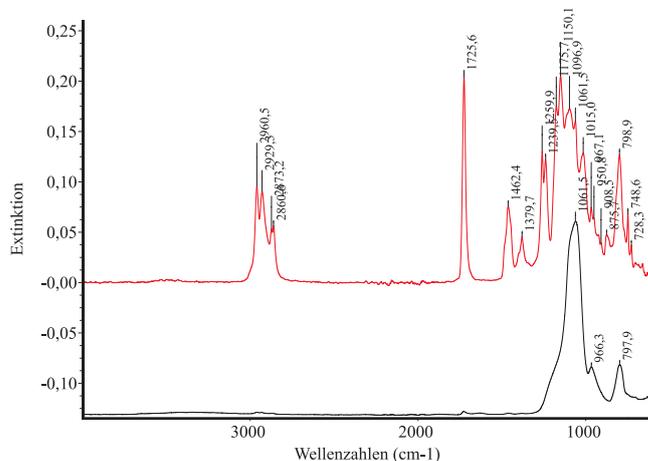


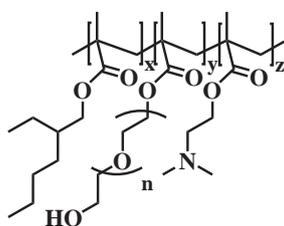
Abb. 5.15: IR-Spektren der *n*-Heptan- und EtOH-Phase des Versuches zur Funktionalisierung von SiO_2 mittels PEHMA-co-PDMAEMA.

Die IR-Spektren (Abb. 5.15) zeigen für den Rückstand der *n*-Heptanphase nur die charakteristischen Banden des Copolymers ($\nu = 2860\text{-}2900 \text{ cm}^{-1}$, 1726 cm^{-1}) und

diejenigen des SiO_2 ($\nu = 1061 \text{ cm}^{-1}$) für den Rückstand der EtOH-Phase.

Dieses Ergebnis zeigte, daß die Wechselwirkung zwischen DMAEMA und der SiO_2 -Oberfläche zu schwach war, um eine stabile Adsorption des Copolymers auf die Oberfläche des SiO_2 zu erreichen. Deshalb bot sich DMAEMA als Monomer an, um selektiv ausschließlich mit der Matrix über Wasserstoffbrückenbindungen zu wechselwirken, ohne dabei auf die Oberfläche der SiO_2 -Partikel zu adsorbieren.

Als Konzept für die Anbindung der funktionalisierten SiO_2 -Partikel an die PU-Matrix wurden folglich Copolymere verwendet, welche über drei Bausteine verfügen. Der erste Baustein (EHMA) diente der Hydrophobisierung der Partikel, der zweite (PEOMA) der Anbindung des Copolymers an die SiO_2 -Partikel und der dritte Bestandteil der Wechselwirkung mit der Matrix (Abb. 5.16). Da der für



PEHMA-stat-PPEOMA-stat-PDMAEMA

Abb. 5.16: Terpolymer bestehend aus EHMA, PEOMA und DMAEMA.

eine erfolgreiche Anbindung der funktionalisierten Partikel an die Matrix benötigte Anteil an DMAEMA unbekannt war, wurden zwei Copolymere mit unterschiedlichen DMAEMA-Anteilen synthetisiert. Der Anteil an DMAEMA-Einheiten im Terpolymer sollte hierbei 0,05 bzw. 0,10 betragen. Ein zu hoher Anteil des zweiten polaren Monomers DMAEMA könnte zu Löslichkeitsproblemen des Copolymers in dem unpolaren Lösungsmittel *n*-Heptan führen. Die Molekulargewichte dieser Terpolymere lagen mit 10600, bzw. 10300 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$ im Bereich der Copolymere aus Kapitel 4.2. Die molaren Anteile der Monomere in den Terpolymeren wurden aus deren $^1\text{H-NMR}$ -Spektren berechnet. Hierzu dienten zur Berechnung der Anteile an EHMA und PEOMA die charakteristischen Signale der Methylenprotonen in α -Position der Ester- und Ethergruppen. Für die Bestimmung des molaren Anteiles an DMAEMA dienten die Signale der Methylprotonen der NMe_2 -Gruppen.

Für das Terpolymer I betragen die chemische Verschiebungen der Methylenpro-

nen des Monomers EHMA (COOCH_2CH) $\delta=3,81$ ppm ($f=1,0$) und des Monomers PEOMA ($\text{COO}(\text{CH}_2\text{H}_2)_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) $\delta=3,62$ ppm ($f=0,92$). Die Methylprotonen der NMe_2 -Gruppe ($\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$) ergaben eine chemische Verschiebung $\delta=2,25$ ppm ($f=0,19$). Für das Terpolymer **II** ergaben sich dieselben chemischen Verschiebungen dieser Signale, jedoch andere Integrale: EHMA (COOCH_2CH) $\delta=3,81$ ppm ($f=1,0$), PEOMA ($\text{COO}(\text{CH}_2\text{H}_2)_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) $\delta=3,62$ ppm ($f=0,93$) und DMAEMA ($\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$) $\delta=2,25$ ppm ($f=0,39$). Aus den Verhältnissen der, auf die Zahl der Protonen normierten, Integrale errechneten sich anschließend die molaren Anteile der Monomere in den Terpolymeren (Tabelle 5.4). Die Zusammensetzung und Molekulargewichte der Terpolymere sind in der nachfolgenden Tabelle 5.4 aufgeführt.

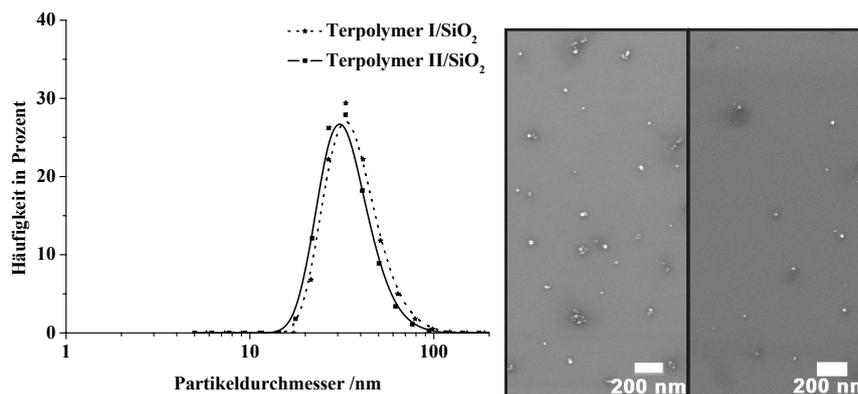
Tabelle 5.4: Zusammensetzung und Molekulargewichte der Terpolymere PEHMA-co-PPEOMA-co-PDMAEMA.

Copolymer	Zusammensetzung der Copolymere			M_n^1 $\times \frac{\text{mol}}{\text{g}}$	PDI ¹
	EHMA	PEOMA	DMAEMA		
I	0,87	0,07	0,06	10600	1,6
II	0,82	0,07	0,11	10300	1,6

¹ Ermittelt mittels GPC gegen einen PMMA-Standard

Die Funktionalisierung der SiO_2 -Partikel durch die Terpolymere erfolgte in dem in Kapitel 4.2.2.1 vorgestelltem Lösungsmittelsystem *n*-Heptan/EtOH/ H_2O . Die SiO_2 -Partikel wurden mit diesen Terpolymeren in dem Lösungsmittelsystem *n*-Heptan/EtOH/ H_2O modifiziert (100 mg Terpolymer, 80 mg SiO_2 Dispersion, 6 mL *n*-Heptan, 2 mL EtOH, 0,2 mL H_2O). Nach erfolgter Abtrennung der polaren Phase erhielt man eine vollkommen klare *n*-Heptanphase. Die gravimetrische Untersuchung der nichtflüchtigen Rückstände der polaren Phase ergaben einen vollständigen Transfer der SiO_2 -Partikel in die unpolare Phase. Nach erfolgter Redispersierung der getrockneten Partikel in *n*-Heptan wurden diese mittels DLS und SEM charakterisiert (Abb. 5.17).

Wie diese Ergebnisse zeigten, resultierten vollständig redispersierbare funktionalisierte SiO_2 -Partikel mit einem mittleren Durchmesser von ca. 30 nm. Die SEM-Aufnahmen zeigen isolierte, nicht-agglomerierte Partikel.



(a) DLS-Messung der in *n*-Heptan redispersierten SiO₂-Partikel. (b) SEM-Aufnahmen der in *n*-Heptan redispersierten SiO₂-Partikel (links: Terpolymer I/SiO₂; rechts: Terpolymer II/SiO₂).

Abb. 5.17: Ergebnisse der Charakterisierung der redispersierten Partikel mittels DLS (a) und SEM (b).

Die hierbei erhaltenen Partikel ließen sich darüber hinaus agglomeratfrei in Butylacetat redispersieren. Dies war von Bedeutung, da für die Herstellung der PU-Lacke *n*-Butylacetat als Lösungsmittel seitens des Herstellers empfohlen wird[110].

Die mittels Terpolymer I und II funktionalisierten SiO₂-Partikel wurden anschließend in eine PU-Matrix basierend auf DP 680 BA und DD N 3390 BA/SN eingebaut (siehe Tabelle 5.5). Hierzu wurden jeweils 100 mg der mittels PEHMA-co-PPEOMA-co-PDMAEMA (Tabelle 5.4) funktionalisierten SiO₂-Partikel in 0,50 g *n*-Butylacetat redispersiert und zu dieser Dispersion die beiden Komponenten DP 680 BA (0,50 g) und DD N 3390 BA/SN (0,14 g) zugegeben. Die sich bildende hochviskose klare Lösung wurde mittels *drop-casting* auf einen Objektträger aufgebracht und diese Filme bei 80 °C für eine Stunde ausgehärtet (siehe Tabelle 5.5).

Der Film J (Terpolymer I/SiO₂) weist nach Aushärtung eine starke Trübung auf. Das UV-Spektrum sowie die TEM-Aufnahmen dieses Filmes sind in Abbildung 5.18 dargestellt.

Die Proben für die Transmissionselektronenmikroskopie wurden mit einem Ultramikrotom hergestellt. Wie aus den TEM-Bildern zu erkennen ist, sind für die starke

Tabelle 5.5: Herstellung der Polyurethannanokomposite. Die SiO₂-Partikel wurden mit den Terpolymeren **I** und **II** (Tab. 5.4) funktionalisiert. Das Gewichtsverhältnis zwischen dem jeweiligen amphiphilen Copolymer und den anorganischen Partikeln betrug $\frac{4}{1}$. Es wurden für die Kompositbildung je 0,1 g dieser funktionalisierten Partikel eingesetzt.

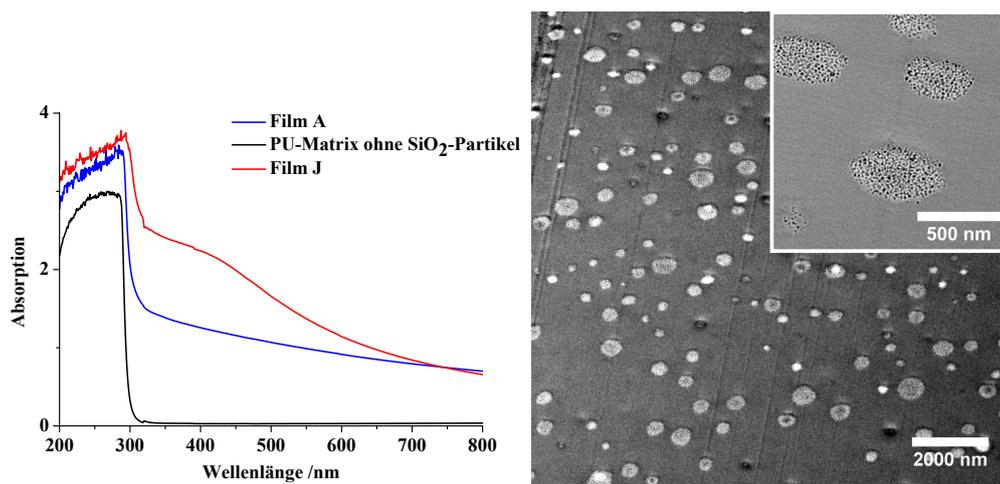
Film	DP 680 BA	DD N 3390 BA/SN	BA	Terpolymer	$\frac{\text{Terpolymer}}{\text{SiO}_2}$	
	$\times \text{g}^{-1}$	$\times \text{g}^{-1}$	$\times \text{g}^{-1}$		Probe	$\times \text{g}^{-1}$
J	0,50	0,14	0,50	I	$\frac{4}{1}$	0,10
K	0,50	0,14	0,50	II	$\frac{4}{1}$	0,10

Trübung der Filme und die daraus resultierende starke Absorption im Bereich $\lambda < 800$ nm Aggregate innerhalb der PU-Matrix verantwortlich. Vergleicht man die UV/VIS-Spektren der Filme **J** und **A**, so zeigt der Film **J** eine deutlich stärkere Absorption für $\lambda < 800$ nm. Dieses Phänomen kann man anhand der TEM-Aufnahmen dieses Filmes erklären. Vergleicht man die Verteilung und Größe der Aggregate in den beiden Filme miteinander, verzeichnet Film **J** keine inhomogene Verteilung der Aggregate über dessen Querschnitt, sondern es lag eine gleichmäßige Verteilung dieser aggregierten SiO₂-Partikel vor. Diese gleichmäßige Verteilung der Aggregate führte zu einer Streuung des Lichtes in dem gesamten Film, im Gegensatz zu der eher lokal auftretenden Streuung der inhomogen verteilten Aggregate des Filmes **A** und damit auch zu dessen stärkerer Trübung und Absorption.

Desweiteren lag die Größe der Aggregate nicht mehr im Bereich von mehreren Mikrometern (Film **A**), sondern im Bereich von ca. 300-500 nm. Diese Abnahme der Aggregatgröße sowie deren gleichmäßige Verteilung über den gesamten Querschnitt des Filmes **J** ließen sich möglicherweise auf eine bessere Kompatibilität der Partikel mit der Matrix zurückzuführen, bedingt durch deren mögliche Anbindung durch die Dimethylaminogruppe.

Allerdings schien die Wechselwirkung der funktionalisierten Partikel mit der Matrix nicht hoch genug zu gewesen zu sein, um eine Aggregation vollkommen zu unterdrücken. Eine Erhöhung des DMAEMA-Anteiles sollte dieses Problem lösen.

Deshalb wurde Terpolymer **II** anstelle des Terpolymers **I** für die Modifizierung der SiO₂-Partikel benutzt. Arbeitete man die so erhaltenen modifizierten SiO₂-Partikel in die PU-Matrix ein (Film **K**, Tab. 5.5), so erhielt man vollständig trans-



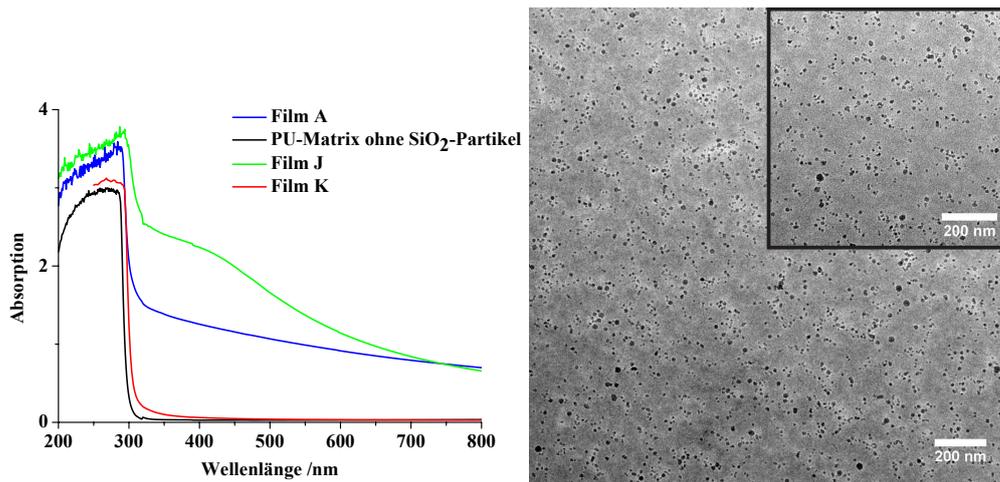
(a) UV-Spektren des Filmes J im Vergleich (b) TEM-Aufnahme des geschnittenen zu einer Blindprobe (ohne SiO₂) sowie zu Filmes J Film A

Abb. 5.18: Film J zeigt eine deutliche Trübung, was sich in einer starken Absorption im sichtbaren Bereich niederschlägt. Die TEM-Aufnahmen zeigen Aggregate im Bereich von ca. 500 nm.

parente Filme, wie aus dem UV/VIS-Spektrum (Abb. 5.19 (a)) ersichtlich ist. TEM-Aufnahmen des Inneren dieses Filmes weisen eine homogene Verteilung isolierter, nicht-aggregierter Partikel auf (Abb. 5.19 (b)).

Über den gesamten Bereich des sichtbaren Lichts ($\lambda = 400-800$ nm) zeigt der Film praktisch keine Absorption und ist nahezu mit der Referenzprobe ohne SiO₂-Partikel identisch. Die Filmdicke für diesen Film betrug etwa 500 μm , womit transparente Filme bis fast in den Millimeterbereich erhalten werden konnten. Ein Anteil an DMAEMA-Einheiten von ca. 10 mol-% war für eine erfolgreiche und stabile Anbindung der funktionalisierten SiO₂-Partikel an die Matrix ausreichend.

Um die Ursache für die Aggregatbildung im Fall des Filmes J (Terpolymer I/SiO₂) näher zu betrachten, insbesondere im Hinblick auf die Aushärtungstemperatur, wurde der obige Versuch wiederholt, jedoch der Film anstelle von einer Stunde bei 80 °C bei Raumtemperatur für ca. 5 Tage ausgehärtet (Film J^{RT}). Dazu wurde der Film für diese Zeit in einer Argonatmosphäre gelagert sowie ein Katalysator für die Polyurethanbildung (DBTL) zugegeben. Im Gegensatz zu Film



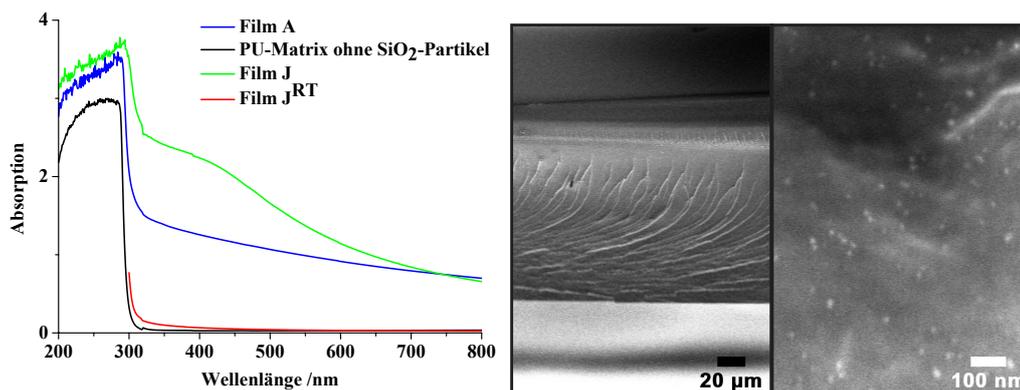
(a) UV-Spektren des Filmes **K** im Vergleich (b) TEM-Aufnahme des geschnittenen zu einer Blindprobe (ohne SiO₂) sowie zu Filmes **K**
Film **A**

Abb. 5.19: *Film K zeigt keinerlei Trübung und somit auch keine Absorption im sichtbaren Bereich. Die TEM-Aufnahmen zeigen homogen verteilte SiO₂-Partikel über den gesamten Querschnitt des Filmes.*

J weist Film **J**^{RT} eine homogene Verteilung der Partikel auf (SEM-Aufnahmen in Abb. 5.20). Darüber hinaus zeigt dieser Film **J**^{RT} keine Absorption im Bereich von $\lambda = 400-800$ nm auf (UV/VIS-Spektrum in Abb. 5.20).

Die Aushärtungstemperatur hatte offensichtlich einen entscheidenden Einfluß auf die Verteilung der funktionalisierten SiO₂-Partikel in der PU-Matrix. Dies war jedoch nur dann der Fall, wenn das amphiphile Copolymer über Gruppen, die zur Anbindung an die PU-Matrix befähigt sind (wie im Falle von Terpolymer **I**) verfügte. Waren diese Gruppen nicht vorhanden, so kommt es auch im Falle einer Aushärtung bei Raumtemperatur zu einer Bildung großer Aggregate sowie zur Bildung trüber Filme (Abb. 5.8). Eine hohe Aushärtungstemperatur wirkte den Wasserstoffbrückenbindungen entgegen und schwächte dadurch die Anbindung der Partikel an die Matrix. Dies konnte nur durch die Erhöhung der Anzahl DMAEMA-Gruppen kompensiert werden, wie erfolgreich für den Film **K** gezeigt wurde.

Wie aus den vorangegangenen Ergebnissen, vor allem denjenigen der Filme



(a) UV-Spektren des Filmes I^{RT} im Vergleich zu einer Blindprobe (ohne SiO_2) sowie zu Film A und I
 (b) SEM-Aufnahme des geschnittenen Filmes I^{RT}

Abb. 5.20: UV/VIS-Spektren der Filme I und I^{RT} sowie SEM-Aufnahme des Filmes I^{RT}

A, J und K, zu erkennen, war eine simple Hydrophobisierung anorganischer Partikel vor dem Hintergrund einer einfachen Anpassung der Polarität zwischen dem anorganischen Füllstoff und der polymeren organischen Matrix generell nicht ausreichend, um anorganische Partikel mit Polymermatrizen zu kompatibilisieren (siehe Film A). Diese Hydrophobisierung war nur dann ausreichend, wenn das Schalenpolymer, mit dessen Hilfe die anorganischen Partikel modifiziert wurden, mit dem Matrixpolymer chemisch verwandt war (wie im Falle einer PMMA-Matrix, Kap. 5.1). War dies jedoch nicht gegeben (wie im Falle einer PU-Matrix, Kap. 5.2), so war dieses simple Konzept der reinen Hydrophobisierung der Oberfläche der anorganischen Partikel nicht mehr anwendbar.

Eine Lösung dieses Problems lag in der Anbindung der Partikel an die Matrix, etwa durch nicht-kovalente Wechselwirkungen des Hüllpolymers mit dem Matrixpolymer, wie die Filme J^{RT} und K zeigen. Dies bedurfte allerdings der Anwendung mehrfunktioneller amphiphiler Polymere. Diese verschiedenen Funktionalitäten ermöglichen die Anbindung des Copolymers an die Oberfläche der Partikel (PEOMA-Einheiten), die Hydrophobisierung, um die Polarität zwischen den Partikeln und der Matrix anzugleichen und deren Verarbeitbarkeit in unpolaren Lösungsmitteln zu gewährleisten (EHMA-Einheiten), und die Anbindung an die Matrix (DMAEMA-Einheiten). Desweiteren zeigten die Ergebnisse der Filme J und J^{RT} , daß die Stärke der Anbindung der Partikel an die Matrix (durch eine zu geringe Anzahl an Bin-

dungsstellen zwischen den Partikeln und der Matrix) ebenfalls von entscheidender Bedeutung war.

Zusammenfassung Die vorangegangenen Ergebnisse zeigten, daß eine simple Hydrophobisierung der Partikel nicht ausreichend war. Wenn sich die Matrix chemisch von dem Hüllenpolymer unterschied, war eine zusätzliche Funktionalität innerhalb des Hüllenpolymers notwendig, um die modifizierten Partikel an die Matrix anzubinden (Abb. 5.21).

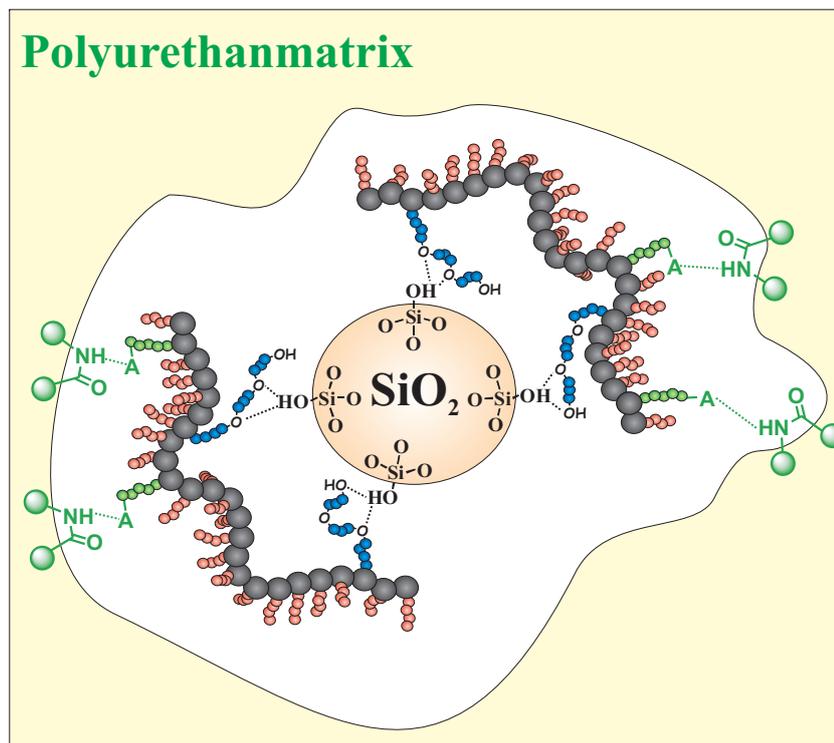


Abb. 5.21: Schema der Funktion des Terpolymers als Vermittler zwischen SiO_2 und der Polyurethanmatrix. Das Terpolymer und die SiO_2 -Partikel bilden hierbei eine Kern-Schale-Struktur aus.

Dies war die Grundvoraussetzung um abschließend transparente organisch-anorganische Hybridmaterialien zu erhalten, in denen das anorganische Material homogen in der Matrix verteilt war.

Dazu musste das Verfahren, welches zur Modifizierung der Partikel verwendet wurde, diese funktionellen Gruppen auch tolerieren. Darüber hinaus durften diese zusätzlichen Gruppen, welche für die Anbindung der Partikel an die Matrix

dienten, keinen negativen Einfluß auf die eigentliche Adsorption des amphiphilen Copolymers auf die Oberfläche der SiO_2 -Partikel haben, d. h. sie durften keinerlei Wechselwirkung mit den hydrophilen Ankergruppen oder der den SiO_2 -Partikeln aufweisen.

Das Verfahren der Mehrkomponenten-Lösungsmittelsysteme tolerierte diese Einführung zusätzlicher Funktionalitäten in die amphiphilen Copolymere wie die erhaltenen und beschriebenen Ergebnisse zeigten. Nachdem die Aminogruppe offensichtlich nicht auf die Oberfläche des SiO_2 adsorbierte, stand sie für die Anbindung an die Matrix zur Verfügung.

Dieses Prinzip der mehrfunktionellen, oberflächenaktiven amphiphilen Copolymere sollte idealerweise nicht nur auf den Einbau funktioneller Gruppen beschränkt sein, die in der Lage sind, nicht-kovalente Wechselwirkungen auszubilden. Auch die Einführung funktioneller Gruppen, die zur Postmodifizierung befähigt sind, d.h. die mit einem anderen Partner nach erfolgter Adsorption des Polymers zur Reaktion gebracht werden können, sollte möglich sein. Allgemein darf diese funktionelle Gruppe den eigentlichen Adsorptionsprozeß nicht beeinflussen und nicht an diesem teilnehmen. Würde die Gruppe in Richtung der Oberfläche des anorganischen Kerns zeigen, d.h. mit der Oberfläche des anorganischen Kerns in Wechselwirkung treten, wäre sie somit für eine weitere Reaktion nicht oder nur schwer zugänglich.

Eine weitere Voraussetzung, welche sämtlichen eingesetzte Copolymere erfüllen mussten, ist die Einsetzbarkeit in dem Verfahren der Mehrkomponenten-Lösungsmittelsysteme. Dies erfordert eine exklusive Löslichkeit der Copolymere innerhalb der unpolaren Lösungsmittel. Darüber hinaus muss das Copolymer eine geeignete funktionelle Gruppe tragen, die dessen irreversible Adsorption auf der Oberfläche der anorganischen Partikel gewährleistet. Sind diese Punkte erfüllt und ein geeignetes Lösungsmittelsystem vorhanden, so sollten eine Reaktion mit einem umgebendem Matrixmaterial bzw. eine Postmodifizierung der Partikel möglich sein. Dies wird in Kapitel 7.4 anhand der Postmodifizierung verschiedener anorganischer Partikel mit Hilfe einer 1,3-dipolaren Cycloaddition beschrieben.

5.3 MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN DER PU-NANOKOMPOSITE

Nachdem erfolgreich transparente Nanokomposite bestehend aus Polyurethan und SiO_2 hergestellt werden konnten, stellte sich die Frage nach deren mechanischer Eigenschaften. Da eine Zielsetzung dieser Arbeit die Herstellung von PU-Lacken mit verbesserter Kratzfestigkeit ist, wurden die transparenten PU/ SiO_2 -Nanokomposite, deren Herstellung in Kapitel 5.2 beschrieben wurde, auf ihre Kratzfestigkeit hin untersucht.

Die Durchführung der Kratzfestigkeitstests wurde seitens des Kooperationspartners — der Firma MERCK KGaA in Darmstadt — durchgeführt. Hierfür wurde eine fertige Richtrezeptur der Firma Bayer für Zweikomponenten-Polyurethanlacke (RR 4202), basierend auf den Komponenten DP 680 BA sowie DD N 3390 BA/SN, verwendet. Diese Rezeptur enthielt neben der Polyolkomponente sowie der Isocyanatkomponente weitere Komponenten, wie z.B. UV Stabilisatoren oder Entschäumungsmittel. Die genaue Zusammensetzung sowie Inhaltsstoffe dieser Rezeptur war nicht bekannt. Ausgehend von dieser Rezeptur wurden transparente PU/ SiO_2 -Filme hergestellt und anschließend Kratzfestigkeitstests an diesen Filmen nach den Vorgaben der DaimlerChrysler-Prüfanweisung Nr. PBODC390 durchgeführt. Die PU/ SiO_2 -Nanokomposite beinhalteten als anorganischen Füllstoff die mittels Terpolymer II modifizierten SiO_2 -Partikel (Tabelle 5.4 und 5.5). Für die Tests wurde ein AATCC CrockmeterTM verwendet. Schematisch ist dies in Abbildung 5.22 dargestellt.

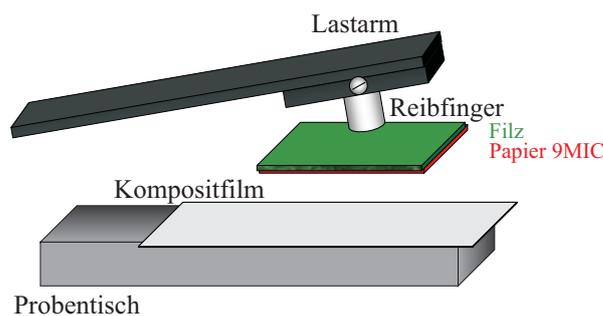


Abb. 5.22: Schematische Darstellung eines Crockmeters.

Die Durchführung der Tests erfolgte durch Aufdrücken des Lastarms auf die Probe mit einer Kraft von 9 N. Auf dem Lastarm ist ein MIC9 Schleifpapier (Hersteller:

3M — 281Q WETORDRY™ PRODUCTION™ Polish Paper Sheets Grade 9MIC) angebracht, welches anschließend mit der angegebenen Kraft auf die Probe gedrückt wurde und zehnmal jeweils 10 cm hin- und wieder zurück bewegt wurde. Die Kratzfestigkeit wurde dabei über den entstehenden Glanzverlust vor und nach Behandlung mit dem Crockmeter analysiert.

Die mittels Terpolymer II modifizierten SiO₂-Partikel (Verhältnis Terpolymer zu SiO₂ $\approx \frac{4}{1}$) wurden in die PU-Matrix eingebracht. Hierfür wurde der Anteil an modifizierten Partikel schrittweise von 2,5 Gew.-% über 5,0 auf 10 Gew.-% erhöht. Zunächst wurde der reine PU-Film ohne SiO₂-Partikel auf seine Kratzfestigkeit hin überprüft und anschließend mit den SiO₂-haltigen Filmen (2,5; 5,0; 10 Gew.-% SiO₂) verglichen. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 5.23 dargestellt.

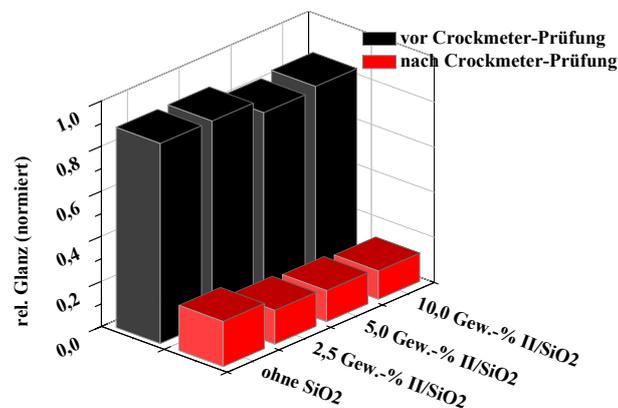


Abb. 5.23: Ergebnisse der Kratzfestigkeitstests.

Die Messung des Glanzes des reinen PU-Lackes zeigt eine Reduzierung (nach 10 Hüben mit dem Crockmeter) von 0,89 auf 0,20 und im Fall von 10 Gew.-% modifizierter Partikel eine Reduzierung auf 0,13. Dies bedeutete, daß der Einbau der SiO₂-Partikel in die PU-Matrix zu einer Abnahme der Kratzfestigkeit führte. Betrachtet man die Ergebnisse verwandter Untersuchungen aus der Literatur zu mechanischen Eigenschaften von PU-Kompositen, so führt der Einbau anorganischer Partikel nicht automatisch zu einer Verbesserung der Kratzfestigkeit[113, 8], selbst wenn die Partikel dabei homogen verteilt in der Matrix vorliegen. Eine Abnahme der Kratzfestigkeit, wie sie für die PU/SiO₂-Filme (Abb. 5.23) beobachtet wurde, ist ebenfalls in der Literatur beschrieben[114]. Sung *et al.*[114] berichteten dabei, daß eine Fülle von Faktoren, wie etwa die Art der Umhüllung der Partikel,

deren Anbindung an die Matrix (kovalent, nicht kovalent) oder die Teilchengröße die Kratzfestigkeit von Kompositmaterialien beeinflusste. Um den Grund für die Erniedrigung der Kratzfestigkeit der in dieser Arbeit hergestellten PU/SiO₂-Komposite herauszufinden, wäre eine Untersuchung dieser Komposite mit Hilfe von Nanoindentations-Kratztests[115, 116] erforderlich.

Speziell die Art der Umhüllung könnte in diesem Falle eine entscheidende Rolle gespielt haben. Zunächst ist festzuhalten, daß die eingebrachten Partikel zu ca. 80 Gew.-% aus Terpolymer II bestanden (siehe Kapitel 5.2 - Tab. 5.5). Dieses Polymer basierte auf Methacrylaten, welche über verzweigte, bzw. langkettige Seitenketten verfügte. Berücksichtigt man die sehr weiche und zähe Konsistenz, so besitzt dieses Terpolymer höchstwahrscheinlich eine sehr niedrige Glasübergangstemperatur T_G (Messungen ergaben keine Glasübergangstemperatur bis 173 K). Aufgrund dieses weichen Charakters der Polymerhülle, welche die anorganischen Partikel umgab, wurde in die hochvernetzte PU-Matrix neben dem sehr harten SiO₂ auch die relativ weiche Polymerschale eingetragen. Offensichtlich führte dies zu einer Erniedrigung der mechanischen Eigenschaften und somit Abnahme der Kratzfestigkeit. Die erhoffte Steigerung der Kratzfestigkeit durch Eintrag des SiO₂ wurde offenbar von deren Polymerhülle überkompensiert.

Als Lösung wäre eine Erniedrigung des Anteiles des Hüllenpolymers relativ zur Masse des anorganischen Kerns vorstellbar, jedoch ist dies ebenfalls aufgrund der eintretenden Agglomeration der Partikel während der Funktionalisierung limitiert (Kap. 4.2.3). Da dieses Limit für die verwendeten Terpolymere im Bereich eines prozentualen Gewichtsanteiles des Hüllenpolymers von ca. 65 bis 70 lag, ergibt sich hier nur ein sehr geringer Optimierungsspielraum. Weitere Möglichkeiten bestehen in der Verwendung vollkommen anderer Hüllenpolymere. Vorstellbar wären hierbei Hüllenpolymere auf Basis von Polyurethanen, welche auch ohne Anbindung an die Matrix mit dieser kompatibel sein sollten. Weiters wären auch Derivat der Methacrylsäure vorstellbar, jedoch sollte es sich bei diesen um Derivate handeln, die zu weniger weichen und zähen amphiphilen Copolymere führen als die bisher verwendeten Hüllenpolymere auf Methacrylatbasis.

5.4 ZUSAMMENFASSUNG

In vorangegangenem Kapitel wurde erfolgreich der homogene Einbau von oberflächenfunktionalisierten SiO_2 -Partikeln in verschiedene Polymermatrizen durchgeführt. Als Matrixpolymere dienten PMMA und PU. Im Falle von PMMA genügte die Hydrophobisierung der SiO_2 -Partikel mittels eines Copolymers PEHMA-co-PPEOMA, wohingegen dies im Falle des PU nicht mehr ausreichend war. Die Verwendung von PU erforderte eine Anbindung der SiO_2 -Partikel an die Matrix, da es aufgrund der Inkompatibilität des Hüllenpolymers PEHMA-co-PPEOMA und der PU-Matrix zu einer Separation der funktionalisierten SiO_2 -Partikel von der Matrix kam. Dies konnte allerdings verhindert werden, wenn multifunktionelle Hüllenpolymere wie etwa PEHMA-co-PPEOMA-co-PDMAEMA verwendet werden, welche aufgrund der Aminfunktionalität in der Lage waren, durch Wasserstoffbrückenbindungen an die Matrix zu binden und somit eine Separation der SiO_2 -Partikel von der Matrix zu verhindern. Betrachtet man die mechanischen Eigenschaften der resultierenden PU/ SiO_2 -Nanokomposite, ergab sich keine Verbesserung der Kratzfestigkeit durch den Einbau der funktionalisierten SiO_2 -Partikel. Allerdings war dies das Resultat weniger Versuche, bei denen keine Optimierung bezüglich Konzentration und Vorhandensein der Inhaltsstoffe der Lackrezeptur, Zusammensetzung oder Molekulargewichte der verwendeten Terpolymere, Größen der SiO_2 -Partikel oder ähnliches erfolgte. Desweiteren führt die Verwendung anderer oberflächenmodifizierender Substanzen, welche nicht auf PMMA-Derivaten basieren, möglicherweise zu vollkommen anderen Ergebnissen.

Eine Optimierung bezüglich verbesserter Kratzfestigkeit würde jedoch aufgrund der Vielzahl der zu verändernder Parameter den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Diese reichen von der chemischen Natur des amphiphilen Polymers über die Art der Anbindung der Partikel an die Matrix (kovalent vs. nicht-kovalent) bis hin zu der Zusammensetzung und Natur des verwendeten Polyurethans.

6 NACHWEIS DER KERN-SCHALE-STRUKTUR

In den Kapiteln 4 und 5 wurde die Funktionalisierung der SiO₂-Partikel in Mehrkomponenten-Lösungsmittelsystemen mittels amphiphiler Copolymere beschrieben. Hierbei wurden auch erste Hinweise auf das Vorhandensein einer Kern-Schale-Struktur der funktionalisierten SiO₂-Partikel erhalten (Kap. 4.2.2.1). Diese ergaben sich durch die Möglichkeit, die funktionalisierten SiO₂-Partikel zu trocknen und vollständig ohne Agglomeration der Teilchen in einem unpolaren Lösungsmittel zu redispergieren (Kap. 4.2.2.1 Abb. 4.11). Die Möglichkeit einer agglomeratfreien Redispergierung war jedoch nur ein Indiz auf das Vorhandensein einer Kern-Schale-Struktur. Für deren Nachweis sind elektronenmikroskopische Verfahren notwendig (TEM).

Da die in Kapitel 4 und 5 eingesetzten Hüllenpolymere auf Methacrylatbasis aufgrund ihrer schwachen Streuintensität sowie ihrer Instabilität im Elektronenstrahl sowohl im Rasterelektronenmikroskop als auch im Transmissionselektronenmikroskop nicht sichtbar waren, ist eine Anfärbung bzw. Markierung der Hülle notwendig. Metalle und insbesondere Schwermetalle eignen sich aufgrund ihrer Streuintensität besonders für diese Markierung [117, 118]. Im Gegensatz zur Polymerhülle zeigten die anorganischen SiO₂-Kerne einen starken Kontrast im TEM und wurden in den TEM-Aufnahmen als schwarze kreisförmige Strukturen abgebildet.

Die Markierung der Hülle konnte prinzipiell über drei unterschiedliche Methoden erfolgen. Der erste Methode bestand in der nachträglichen Markierung der Polymerhülle. Dies bedeutete, daß die anorganischen Partikel mit einem amphi-

philen Copolymer, etwa PEHMA-co-PPEOMA (Kap. 4.2.2), funktionalisiert und die entstehenden „Kern-Schale-Partikel“ mit einer Markierungssubstanz behandelt wurden. Diese Substanz sollte sich an die Polymerhülle anlagern bzw. in diese eindiffundieren und somit deren gewünschten Kontrast erzeugen.

Die zweite Möglichkeit bestand in der Markierung des amphiphilen Copolymers selbst. Hierfür wurde das für die Funktionalisierung der anorganischen Partikel verwendete Copolymer mit einer Gruppe oder weiterem Monomer versehen, welches einen hohen Kontrast in der Elektronenmikroskopie aufweist. Die Markierungssubstanz wäre dabei kovalent in die Polymerhülle eingebunden.

Eine dritte Möglichkeit basierte auf einem Verfahren, welches kein Markieren der Partikel benötigt: die funktionalisierten Partikel wurden mit einer Polymerhülle versehen und aus der entstehenden Dispersion dieser Partikel wurde das Lösungsmittel sehr langsam entfernt. Da es sich bei den anorganischen Partikel um kugelförmige Objekte handelt, sollten sich diese Partikel während des Entfernens des Lösungsmittels in einer dichten Packung anordnen (Abb. 6.1).

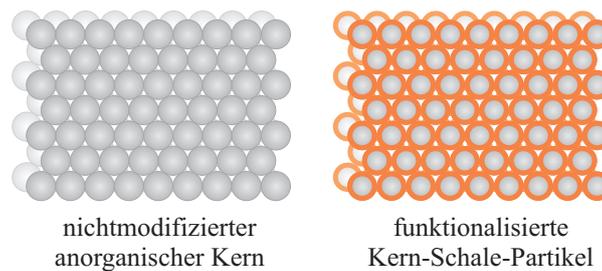


Abb. 6.1: Schematische Darstellung einer idealisierten dichtesten Packung anorganischer Partikel. Ohne Polymerhülle haben die anorganischen Kerne direkten Kontakt, während im Falle einer die Kerne umgebenden Polymerhülle kein Kontakt zwischen den Kernen besteht.

Im Fall der dichten Packung würden sich die anorganischen Partikel und somit die reinen Kerne der späteren Kern-Schale-Partikel gegenseitig berühren. Wären die Kerne jedoch vollständig mit einer Polymerhülle umgeben und wäre diese Polymerhülle im Elektronenmikroskop nicht sichtbar, so umgäbe die anorganischen Partikel ein unsichtbaren „Spacer“. Dieser würde dazu führen, daß sich die anorganischen Partikel in den TEM-Aufnahmen nicht mehr gegenseitig berühren (Abb. 6.1, rechts). Erzeugte man durch langsames Entfernen des Lösungsmittels aus einer Dispersion funktionalisierter Partikel einen Film und fertigte hiervon Schnitte an, die idealerweise nur einer Monolage dieser Partikeln entsprechen, so sollte man im Idealfall

dicht gepackte anorganische Kerne erkennbar sein, die räumlich voneinander getrennt erschienen.

6.1 NACHTRÄGLICHE MARKIERUNG DER POLYMERHÜLLE

Als erste Methode zur Visualisierung der Polymerhülle und somit der Analyse der Morphologie der in Kapitel 4 und 5 vorgestellten funktionalisierten anorganischen Partikel wurde deren nachträgliche Anfärbung mit einer Markierungssubstanz vorgestellt.

Bei diesen Substanzen kann es sich zum Beispiel um Osmium(IV)oxid (OsO_4)[119], RuO_4 [120] oder Wolframatophosphorsäure (PTA)[121] handeln. Die eigentliche Markierung der Partikel erfolgte hierbei durch eine nachträgliche Behandlung der funktionalisierten Partikel mit derartigen Reagentien. Für die Herstellung der funktionalisierten Partikel dienten als anorganisches Material SiO_2 und als Polymerhülle PEHMA-co-PPEOMA-co-PDMAEMA (Kap. 5.2). Die Modifizierung des SiO_2 mit diesem Copolymer wurde in dem Lösungsmittelsystem *n*-Heptan/EtOH/ H_2O , analog der Vorschrift der Kapitel 4.2.2.1 und 5.2 durchgeführt. Das Verhältnis von amphiphilem Copolymer zu anorganischem SiO_2 betrug $\frac{4}{1}$. Als Markierungssubstanz wurde Wolframatophosphorsäure (PTA) verwendet. Der Verwendung des Polymers PEHMA-co-PPEOMA-co-PDMAEMA (Terpolymer III, Tab. 5.4) lag die Überlegung zu Grunde, daß Wolframatophosphorsäure möglicherweise mit den freien Aminogruppen des Monomers DMAEMA in Wechselwirkung tritt, an die Polymerhülle der funktionalisierten Partikel bindet und diese dadurch sichtbar macht. Die Markierung erfolgte nach folgendem Schema: Die in *n*-Heptan dispergierten funktionalisierten SiO_2 -Partikel wurden auf ein TEM-Netz aufgebracht und das Lösungsmittel durch Verdampfen entfernt. Anschließend wurde dieses Netz mit einer 2,5 Gew.-%igen PTA-Lösung in Wasser für 1 Minute behandelt, die verbleibende Markierungslösung vom TEM-Netz durch ein Filterpapier entfernt und die Partikel anschließend mittels TEM untersucht (Abb. 6.2).

Diese Aufnahmen zeigen funktionalisierte SiO_2 -Partikel, bei denen der SiO_2 -Kern mit einem Ring hohen Kontrastes umgeben ist. Desweiteren erkennt man auf der Übersichtsaufnahme, daß auf dem TEM-Netz Stellen hohen Kontrastes vorhanden

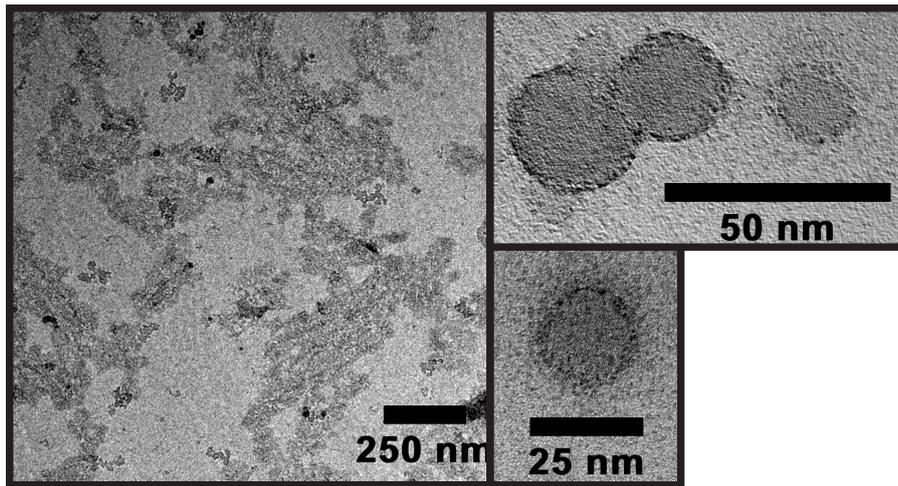


Abb. 6.2: TEM-Aufnahme der mittels PTA angefärbten SiO_2 -Partikel. Sämtliche Partikel weisen eine Ring hohen Kontrastes um den anorganischen Kern auf.

sind (schwarze „Flecken“ im linken Bild), in denen sich jedoch keine Partikel befinden. Dabei handelte es sich vermutlich um überschüssige Markierungssubstanz. Betrachtet man die funktionalisierten SiO_2 -Partikel in Abwesenheit dieser Markierungssubstanz (Abb. 6.3), so ist ein solcher „Ring“, welcher die Partikel umgibt (Abb. 6.2), nicht erkennbar.

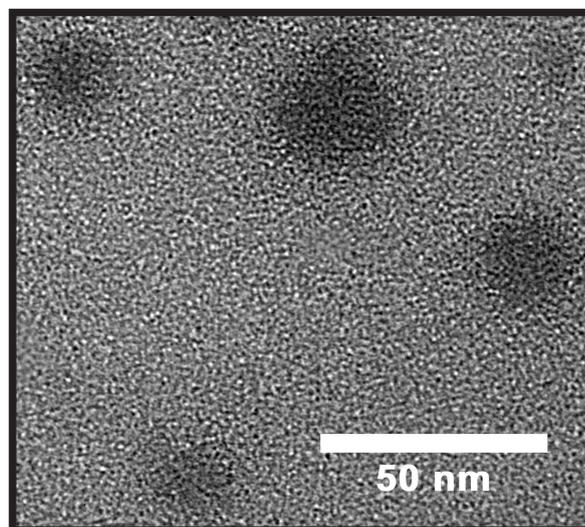


Abb. 6.3: TEM-Aufnahme der nicht markierten SiO_2 -Partikel - im Gegensatz zur Markierung mit PTA sind die anorganischen SiO_2 -Kerne nicht mit einem Ring hohen Kontrastes umgeben.

Die TEM-Aufnahmen aus Abb. 6.2 geben leider keinen Aufschluß über eine mögli-

che Kern-Schale-Morphologie. Nimmt man die Messungen der dynamischen Lichtstreuung dieser mit PEHMA-co-PPEOMA-co-PDMAEMA funktionalisierten SiO₂-Teilchen (Abb. 5.17) und vergleicht diese Daten mit der Größe der unfunktionalisierten Partikel, so sollte sich eine Dicke der Polymerhülle von etwa 10 nm ergeben. Betrachtet man die Strukturen in Abb. 6.2, so beträgt die Dicke der klar erkennbaren schwarzen „Ränder“ um die kreisförmigen Strukturen lediglich 1-2 nm. Auch ist aus diesen Aufnahmen keine klare Trennung zwischen einem Kern und einer Schale erkennbar. Höchstwahrscheinlich handelt es sich bei diesen schwarzen „Ringen“, um ein Artefakt, hervorgerufen durch die Probenpräparation. Beim Auftragen der Markierungssubstanz auf das TEM-Netz kam es während des Verdampfens des Wassers zu einer Anlagerung und Aufkonzentration des PTA vorzugsweise an den Partikeln, wobei diese ähnlich Kristallisationskeimen fungierten. Dies führte zur Bildung der sichtbaren schwarzen Ringe. Die restliche überschüssige PTA verblieb als der erkennbare kontrastierende Hintergrund.

6.2 KOVALENTER EINBAU DER MARKIERUNGSSUBSTANZ IN DIE POLYMERHÜLLE

Da das Anfärben der Polymerhülle durch Umsetzen mit einer Markierungssubstanz keine Hinweise bezüglich der Morphologie der funktionalisierten Partikel lieferte, wurde ein Ansatz, basierend auf einem kovalenten Einbau der Markierungssubstanz in das amphiphile Copolymer, verfolgt.

Da Metalle mit relativ hohen Ordnungszahlen (Übergangsmetalle) einen hohen Kontrast im TEM aufweisen, erfolgte die Suche nach Monomeren, die ein Übergangsmetall enthalten. Copolymerisiert man ein solches Monomer mit EHMA und PEOMA, sollte das entstehende amphiphile Copolymer im TEM sichtbar sein. Es galt jedoch zu beachten, daß das übergangsmetallhaltige Monomer keine negativen Auswirkungen auf den eigentlichen Funktionalisierungsprozeß in den Mehrkomponenten-Lösungsmittelsystemen haben durfte. Die Arbeiten von Baldwin et al. zeigten, daß eine Copolymerisation von Vinylferrocen mit Methylmethacrylat möglich ist.[122, 123, 124] Dadurch konnte Vinylferrocen als Kontrastmittel[125] in das amphiphile Copolymer, welches zur Funktionalisierung der Partikel verwendet wurde, eingebaut werden (Abb 6.4).

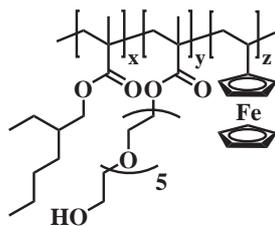


Abb. 6.4: Ferrocenhaltige Copolymere zur Anfärbung der Hülle der funktionalisierten SiO_2 -Partikel.

Der Einbau des Vinylferrocens in das amphiphile Copolymer unterlag jedoch zwei generellen Beschränkungen. Zum einen durfte das Vinylferrocen den eigentlichen Adsorptionsprozeß des amphiphilen Copolymers und somit den Funktionalisierungsprozeß in einem Mehrkomponenten-Lösungsmittelsystem (Kap. 4.2.2) nicht negativ beeinflussen. Zum anderen musste der Anteil an Vinylferroceneinheiten so gewählt werden, daß die Polymerhülle im TEM sichtbar war, jedoch stets ein Kontrastunterschied zum stark kontrastierenden SiO_2 -Kern vorhanden war. Diese Bedingung ist in Abb. 6.5 schematisch dargestellt.

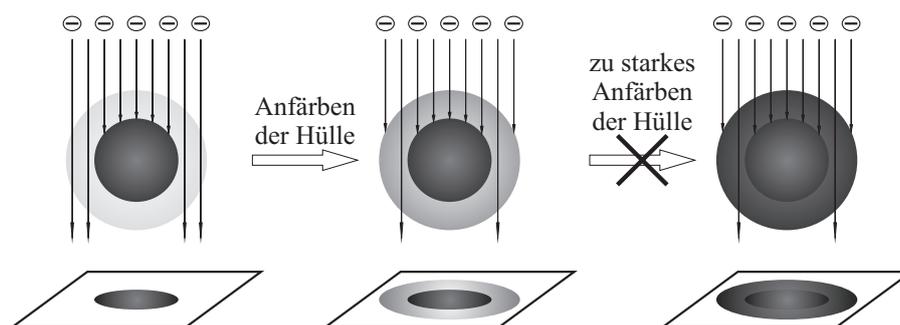


Abb. 6.5: Schematische Darstellung einer geeigneten Anfärbung der Hülle, so daß ein detektierbarer Kontrastunterschied zum stark kontrastierenden Kern existiert.

Wird ein solcher Kontrastunterschied zwischen Kern und Hülle erzielt, so sollten in den TEM-Aufnahmen kreisförmige Strukturen erkennbar sein, in denen ein stark kontrastierender innerer Kreis ($\equiv \text{SiO}_2$ -Kern) von einem schwächer kontrastierenden äußeren Kreis umgeben (\equiv angefärbte Polymerhülle) wäre. Der innere Kreis stellt dabei aufgrund der Draufsicht eine Superposition des Kontrastes des Kerns und desjenigen der angefärbten Polymerhülle dar (Abb. 6.5).

Um dieses Ziel zu erreichen, wurden drei Copolymere mit unterschiedlichem

molaren Anteil an Vinylferrocen (VF) synthetisiert (Tab. 6.1).

Tabelle 6.1: Zusammensetzung und Molekulargewichte der mittels Vinylferrocen markierten Copolymere.

	EHMA	PEOMA	Vinylferrocen	M_n^1 $\times \frac{\text{mol}}{\text{g}}$	PDI ¹
Copolymer VF-I	0,89	0,06	0,05	12900	9,1
Copolymer VF-II	0,86	0,06	0,08	17400	7,5
Copolymer VF-III	0,91	0,06	0,03	14200	5,3

¹ Ermittelt mittels GPC gegen einen PMMA-Standard

Die Molekulargewichte dieser Copolymere bewegten sich im Bereich derjenigen der erfolgreich eingesetzten Copolymere aus Kapitel 4.2 und 5.2, lediglich die Werte der Polydispersitäten waren höher. Die Zusammensetzungen der Copolymere wurden aus deren ¹H-NMR-Spektren bestimmt. Hierzu wurden, wie schon in Kapitel 4.2 und 5.2, für die Bestimmung der Anteile der Monomere EHMA und PEOMA die Signale der Methylenprotonen in α -Stellung der Ester- und Ethergruppen verwendet und für das Monomer VF die Signale der Cyclopentadienylringe. Diese Signale wiesen die folgenden chemischen Verschiebungen auf: EHMA (COOCH₂CH) $\delta=3,81$ ppm; PEOMA (COO(CH₂H₂)₅OCH₂CH₂OH) $\delta=3,64$ ppm; VF (Fe(C₅H₅)(C₅H₄)) $\delta=4,08$ ppm. Die Integrale dieser Signale betrugten: Copolymer **VF-I** EHMA ($f=1,0$), PEOMA ($f=0,80$), VF ($f=0,23$); Copolymer **VF-II** EHMA ($f=1,0$), PEOMA ($f=0,83$), VF ($f=0,44$); Copolymer **VF-III** EHMA ($f=1,0$), PEOMA ($f=0,71$), VF ($f=0,14$). Aus den Verhältnissen der selektiven und normierten Integrale ergaben sich die molaren Anteile der Monomere in den Copolymeren.

Diese Copolymere wurden verwendet, um SiO₂-Partikel in dem Lösungsmittelsystem *n*-Heptan/EtOH/H₂O zu modifizieren. Hierfür wurden 50 mg der Copolymere **VF-I-VF-III** in 3 mL *n*-Heptan gelöst und 40 mg wässrige Dispersion, verdünnt mit 1 mL EtOH, zu dieser Lösung zugegeben. In allen Fällen **VF-I-VF-III** ergaben sich klare einphasige Lösungen. Nach Zugabe von je 0,1 mL H₂O trennten sich die polaren Lösungsmittel ab, und als Produkt verblieben die funktionalisierten vinylferrocenhaltigen SiO₂-Partikel, dispergiert in *n*-Heptan.

Als Beispiel für die erfolgreiche Funktionalisierung ist in Abb. 6.6 die Radienverteilung der mittels **VF-I** modifizierten SiO₂-Partikel abgebildet. Nachdem die Ra-

dienverteilungen analog zu derjenigen des Systems PEHMA-co-PEOMA/SiO₂ war (Kapitel 4.2.2.1, Abb. 4.8), zeigte dies, daß die Vinylferroceneinheiten keinen entscheidenden Einfluß auf die Adsorption des Copolymers auf die Oberfläche der SiO₂-Partikel hatten. Da die Größen der Partikel im Bereich von 10-100 nm, mit einem Maxima bei ca. 30nm, lagen, handelte es sich um größtenteils isolierte, nicht-aggregierte Partikel.

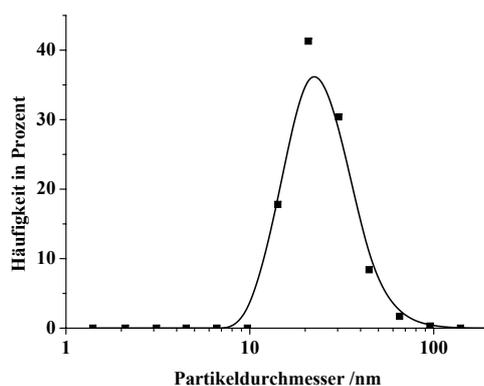


Abb. 6.6: Radienverteilung der mittels VF-I modifizierten SiO₂-Partikel.

Dieser Befund der DLS wurde durch SEM Aufnahmen gestützt, in denen praktisch ausschließlich isolierte Partikel vorlagen. Diese „markierten“ SiO₂-Partikel wurden mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie analysiert, um Aussagen über deren Morphologie zu erhalten.

Im Falle von VF-I/SiO₂ ergeben die Bilder keinen Aufschluss über eine mögliche Kern-Schale-Struktur (Abb. 6.7). Die Aufnahmen des Systems VF-I/SiO₂ zeigen die Partikel, jedoch ist kein Kontrastunterschied zwischen dem anorganischen Kern und der Polymerhülle zu erkennen. Darüber hinaus ist kein Unterschied zu denjenigen Partikeln ohne Anfärbung (Abb. 6.3) sichtbar. Die Ursache lag entweder in einer zu schwachen bzw. zu starken Anfärbung. In beiden Fällen wäre keine sichtbarer Kontrastunterschied zwischen Kern und Polymerhülle erkennbar. Welcher dieser beiden Ursachen zutrifft, sollten die TEM-Aufnahmen der beiden Systeme VF-II/SiO₂ und VF-III/SiO₂ zeigen.

Die TEM-Aufnahmen des Systems VF-II/SiO₂ mit einem hohen Anteil an Vinylferroceneinheiten lieferten analoge Ergebnisse wie diejenigen des Systems VF-I/SiO₂. Auch hierbei war kein Kontrastunterschied zwischen den SiO₂-Kernen und der angefärbten Polymerhülle zu erkennen. Offensichtlich wurde der Anteil an Vinylfer-

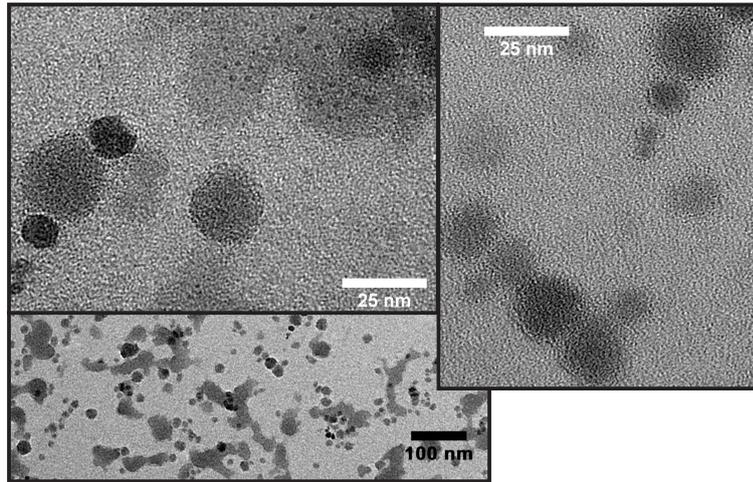


Abb. 6.7: TEM-Aufnahmen des Systems VF-I/SiO₂ — es ist keine Kern-Schale-Struktur aus diesen Aufnahmen ersichtlich.

roceneinheiten mit 5 mol-% bzw. 8 mol-% zu hoch gewählt. Die Polymerhülle wies dabei offenbar einen so hohen Kontrast im TEM auf, daß keine Unterscheidung zum SiO₂-Kern sichtbar war.

Untersuchte man das System VF-III/SiO₂, mit lediglich 3 mol-% VF, so erhielt man die folgenden TEM-Aufnahmen (Abb. 6.8). Diese Aufnahmen zeigten nun erstmals einen Kontrastunterschied zwischen dem anorganischen SiO₂-Kern und der angefärbten Polymerhülle. Zu erkennen war der stark kontrastierende Kern (kreisförmige Struktur in der Mitte der Partikel — Farbe: dunkelgrau-schwarz), welchen eine schwächer kontrastierenden Polymerhülle (Farbe: hellgrau-grau) umgab. Diese Aufnahmen gaben nun einen deutlichen Hinweis auf eine tatsächlich vorhandene Kern-Schale-Struktur der funktionalisierten SiO₂-Partikel. Aus Abbildung 6.8 ist desweiteren zu erkennen, daß die Umhüllung des SiO₂-Kerns mit dem amphiphilen Polymer nicht in allen Fällen zu vollkommen symmetrischen bzw. ideal kugelförmigen Strukturen führte. Die Stärke der Polymerhülle konnte aus diesen Aufnahmen auf eine Dicke von bis zu 20 nm abgeschätzt werden.

Durch eine geeignete Anfärbung (System VF-III/SiO₂) der Polymerhülle mit einem Kontrastmittel (hier Vinylferrocen) gelang ein elektronenmikroskopischer Nachweis für eine Kern-Schale-Struktur der modifizierten SiO₂-Partikel. Zu beachten war hierbei, daß im Falle von zu hohen Konzentrationen an Vinylfer-

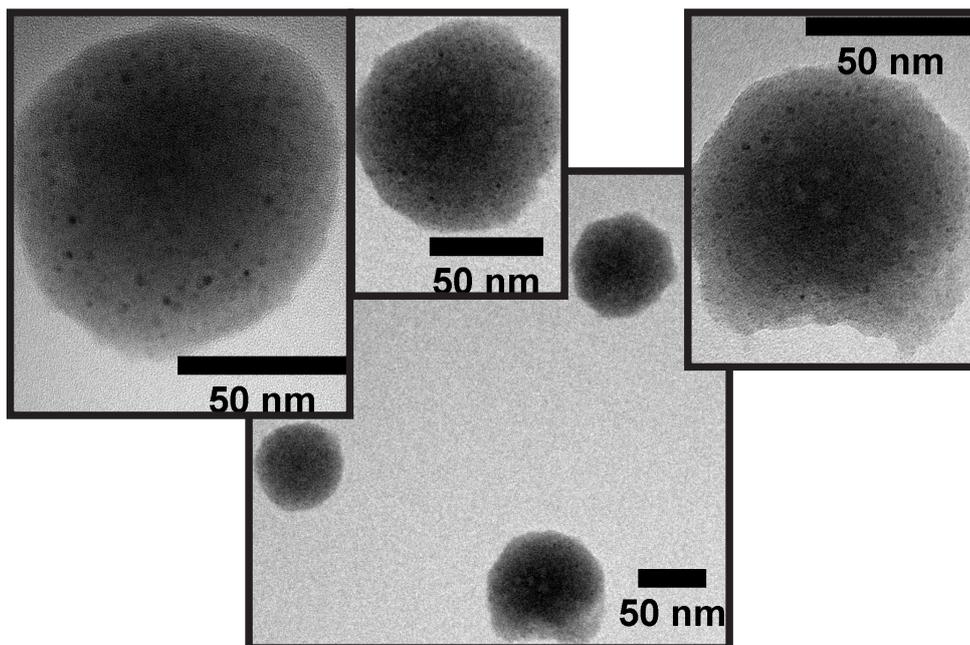


Abb. 6.8: TEM-Aufnahmen des Systems **VF-III/SiO₂** — diese Aufnahmen zeigen einen Kontrastunterschied zwischen den SiO₂-Kernen und der angefärbten Polymerhülle.

rocen die Anfärbung der Hülle so stark war, daß kein Kontrastunterschied zum anorganischen Kern vorhanden war (Systeme **VF-I/SiO₂** und **VF-II/SiO₂**).

Diese starke Anfärbung der Hülle eröffnete allerdings eine weitere Möglichkeit eines Nachweises der Kern-Schale-Struktur. Berechnete man die Partikelradien aus der Fläche der Partikel (\equiv Fläche der Abbildungen der Partikel in den TEM-Aufnahmen) der Systeme **VF-I/SiO₂** oder **VF-II/SiO₂**, so erhielt man daraus den Radius der Kern-Schale-Partikel, also Kern plus Hülle. Vergleich man diese Partikelradienverteilung mit derjenigen, welche sich aus den Aufnahmen der unmarkierten SiO₂-Partikel (Abb. 6.3) errechnete, so sollte man eine Verschiebung dieser Verteilung hin zu größeren Radien sehen, da aufgrund der Visualisierung der Polymerhülle diese nun in die messbare Partikelgröße mit einfloß, wohingegen im Falle der nicht-angefärbten Partikel die Polymerhülle nicht sichtbar war und somit nicht zur messbaren Partikelgröße beitrug. Hierfür wurden in beiden Fällen (angefärbte Hülle sowie nicht angefärbte Hülle) 100 Partikel ausgewertet und die erhaltenen Verteilungen miteinander verglichen (Abb. 6.9).

Die Bestimmung der Partikelradien (r_{Partikel}) erfolgte hierbei durch Bestimmung der Partikelfläche (A_{gemessen}) aus den TEM-Aufnahmen und anschließende Be-

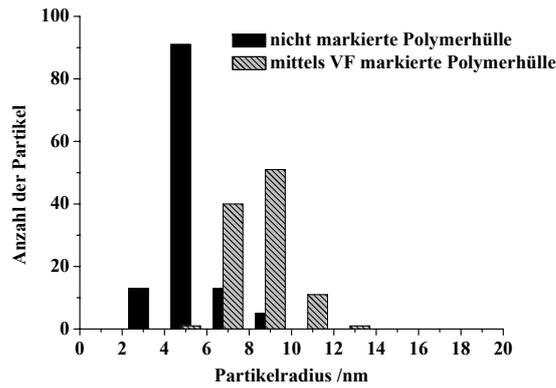


Abb. 6.9: Vergleich der aus den TEM-Aufnahmen errechneten Radienverteilungen der Partikel ohne und mit angefarbter Polymerhülle.

rechnung der Radien unter Voraussetzung einer idealen Kugelform der Partikel:

$$r_{\text{Partikel}} = \sqrt{\frac{A_{\text{gemessen}}}{\pi}}$$

Betrachtet man die Verteilungen der Partikelradien, so erkennt man eine deutliche Verschiebung der Radienverteilung hin zu größeren Partikelradien im Falle der Anfärbung der Polymerhülle mittels Vinylferrocen. Der mittlere Partikelradius betrug im Falle der nicht angefarbten Polymerhülle $\overline{r_{\text{Partikel}}^{\text{nicht angefarbt}}} \approx 5 \text{ nm}$ und $\overline{r_{\text{Partikel}}^{\text{angefärbt}}} \approx 9 \text{ nm}$ für die angefarbte Hülle.

Die Funktionalisierung anorganischer Partikel durch die Methode der Mehrkomponenten-Lösungsmittelsysteme führte nachweislich zur Bildung einer Kern-Schale-Morphologie. Sowohl die selektive Anfärbung der Hülle mit dem einhergehenden Kontrastunterschied zwischen Polymerhülle und anorganischem Kern (Abb. 6.8) als auch die Verschiebung der Partikelradienverteilung zu größeren Partikeln im Falle der Anfärbung der Hülle (Abb. 6.9) wiesen eindeutig das Vorhandensein von Kern-Schale-Partikeln nach.

6.3 NACHWEIS DURCH HYPOTHESE DER DICHTEST GEPACKTEN KERNE

Nachdem die Anfärbung der Hülle den Nachweis einer Kern-Schale-Struktur erbrachte, sollte die Hypothese der dichten Packung der funktionalisierten Partikel verifiziert (Abb. 6.1) werden. Hierfür wurden SiO₂-Partikel verwendet, welche mit

einem Copolymer PEHMA-co-PPEOMA funktionalisiert wurden (Kapitel 4.2.2.1). Diese Partikel wurden in *n*-Heptan dispergiert und das Lösungsmittel über einen Zeitraum von 36 h entfernt, wodurch ein durchsichtiger Film der Partikel entstand (Filmdicke ≈ 3 mm). Dieser Film wurde mit einem Ultramikrotom geschnitten und die erhaltenen Schnitte mittels TEM untersucht (Abb. 6.10).

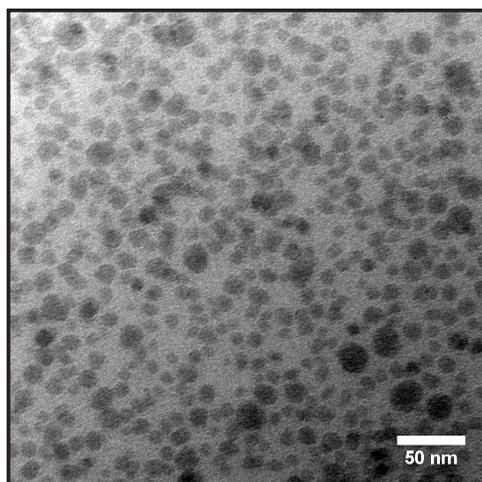


Abb. 6.10: TEM-Aufnahme eines Filmes getrockneter, funktionalisierter SiO_2 -Partikel - erkennbar ist der zwischenpartikuläre Abstand, welcher auf einen Spacer zwischen den Partikeln hindeutet und somit einen Kontakt der SiO_2 -Kerne verhindert.

Diese Aufnahmen zeigen, daß die SiO_2 -Kerne einen gewissen Abstand zueinander einnehmen und nicht in direktem Kontakt stehen. Dies stützte die Hypothese einer Kern-Schale-Struktur, da ansonsten die Kerne in direktem Kontakt zueinander stünden.

6.4 ZUSAMMENFASSUNG

Betrachtet man die in diesem Kapitel zusammengetragenen Ergebnisse, so ergaben diese den Nachweis, daß es sich bei den in Kapitel 4 und 5 beschriebenen funktionalisierten SiO_2 -Partikel um Kern-Schale-Strukturen handelte. Diese Ergebnisse bestätigten die in Kapitel 4.2.2.1 aufgestellte These, daß eine aggregationsfreie Redispersierung dieser modifizierten Partikel in unpolaren Lösungsmittel nur dann möglich ist, wenn die Kerne vollständig von einem Polymer umhüllt sind.

7 VERALLGEMEINERUNG DES VERFAHRENS DER MEHRKOMPONENTEN- LÖSUNGSMITTELSYSTEME

In Kapitel 4 wurde eine neuartige Methode zur Oberflächenfunktionalisierung von SiO_2 -Partikeln vorgestellt. Diese basierte auf einem Mehrkomponenten-Lösungsmittelsystem, welches simultan den Transfer der Partikel aus deren wässriger Dispersion in eine unpolare Umgebung und die Modifizierung der Oberfläche der Partikel durch Adsorption einer oberflächenaktiven Substanz ermöglichte. Bis zu diesem Zeitpunkt wurde als anorganisches Material lediglich SiO_2 verwendet. Es sind jedoch eine Vielzahl wässriger Dispersionen anorganischer Partikel beschrieben[126, 4]. Deshalb wird im folgenden der Versuch das Verfahren der Mehrkomponenten-Lösungsmittelsysteme auf andere partikuläre Systeme zu übertragen beschrieben.

Als anorganische Partikel wurden neben SiO_2 als Referenzmaterial Aluminiumoxid- (Al_2O_3), Ceroxid- (CeO_2) und Zirconiumoxidpartikel (ZrO_2) verwendet. Sowohl Aluminiumoxid[127] als auch Zirconiumoxid[128] finden Anwendung als anorganische Füllstoffe zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, während Ceroxid[129, 130, 131] als mögliche Alternative zu ZnO [54] als UV-Absorber in Nanokompositen dienen kann.

7.1 OBERFLÄCHENMODIFIZIERUNG VON Al_2O_3 -, CeO_2 - UND ZrO_2 -PARTIKELN

Als Ausgangspunkt für die Modifizierung der Al_2O_3 -, ZrO_2 - und CeO_2 -Partikel wurden die für die zur Modifizierung von SiO_2 -Teilchen erfolgreich eingesetzten amphiphilen Copolymere PEHMA-co-PPEOMA (Abb. 4.3, Tab. 4.3 - Copolymer II) verwendet. Als Lösungsmittelsystem diente das ebenfalls für SiO_2 bereits eingeführte System *n*-Heptan/EtOH/ H_2O (Kapitel 4.2.2.1).

Die Durchführung orientierte sich ebenfalls an derjenigen für SiO_2 . Zu einer Lösung aus 100 mg des Copolymers II (Tab. 4.3) in 6 mL *n*-Heptan wurden jeweils die wässrigen Dispersionen der anorganischen Partikel (Einwaagen siehe Tab. 7.1), verdünnt mit 2 mL EtOH, zugegeben.

Tabelle 7.1: Einwaagen der wässrigen Dispersionen der anorganischen Partikel.

Partikel	Gew.-Anteil anorg. Material in Prozent	Partikelgröße $\times \text{nm}^{-1}$	Einwaage je 100 mg Polymer $\times \text{mg}^{-1}$
Al_2O_3	25	20-50	96
CeO_2	20	10-20	120
ZrO_2	20	5-10	120

Unmittelbar nach Zugabe der anorganischen Partikel zu der Lösung der Copolymere trat die Bildung eines flockigen Niederschlages für alle anorganischen Teilchen auf. Nach erfolgter Phasentrennung durch Zugabe von H_2O (0,2 mL) und Abtrennung der polaren Anteile wurden die Rückstände der unpolaren sowie polaren Phasen getrennt voneinander mittels IR-Spektroskopie untersucht. Die Spektren zeigen, daß in allen Fällen keinerlei anorganisches Material in der unpolaren Phase vorhanden war, da deren charakteristische Signale in den Spektren fehlten. Somit erfolgten kein Transfer und keine Funktionalisierung der anorganischen Partikel. Stellvertretend sei hierfür das IR-Spektrum der *n*-Heptanphase der Probe PEHMA-co-PPEOMA/ Al_2O_3 in Abb. 7.1 gezeigt.

Wie aus diesem IR-Spektrum zu erkennen ist, beinhaltet die *n*-Heptanphase nur das Copolymer, jedoch kein Al_2O_3 . Dies ist an den fehlenden Banden des Al_2O_3 ($\nu = 3286 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu = 3085 \text{ cm}^{-1}$) sichtbar. Die IR-Spektren der Systeme PEHMA-co-PPEOMA/ ZrO_2 und PEHMA-co-PPEOMA/ CeO_2 zeichneten ein analoges Bild.

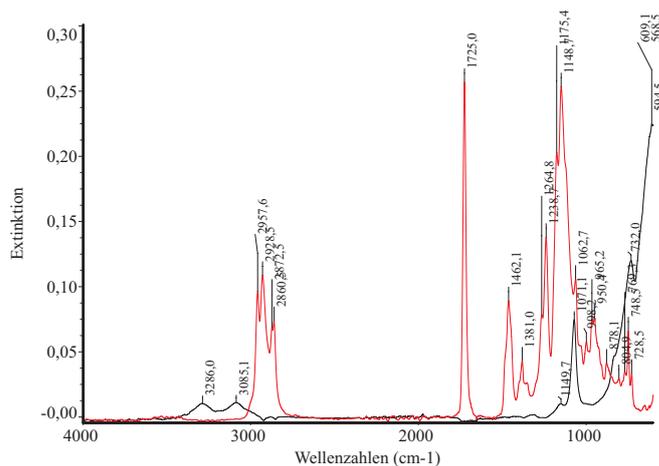


Abb. 7.1: IR-Spektrum der Heptanphase der Probe PEOMA-co-PPEOMA/Al₂O₃; (—) IR-Spektrum der Heptanphase - (---) IR-Spektrum der reinen Al₂O₃-Partikel.

Da die Bedingungen denen der Modifizierung der SiO₂-Partikel (Kap. 4.2.2.1) entsprachen, lag die Ursache für das Scheitern der Modifizierung der Al₂O₃-, ZrO₂ und CeO₂-Partikel bei den Partikeln und ihren spezifischen Oberflächeneigenschaften. Möglicherweise bildeten diese Materialien weniger starke Wasserstoffbrückenbindungen mit den PEO-Seitenketten aus als SiO₂. Dies führte dazu, daß die Wechselwirkung zwischen den beiden Partnern nicht ausreichend war, um eine stabile Adsorption des PEHMA-co-PPEOMA-Copolymers zu erzielen. Als Lösung boten sich amphiphile Copolymere an, deren hydrophiler Teil in der Lage ist, stärker als PEO mit der Oberfläche der anorganischen Partikel in Wechselwirkung zu treten. Als mögliche hydrophile Ankergruppen sollten Sulfonsäuren/Sulfonate [132] bzw. Phosphonsäure/Phosphate[133] dienen, da diese für ihre starke Adsorption auf anorganischen Oberflächen bekannt sind[134, 135, 136].

7.2 SULFONSÄUREN ALS HYDROPHILER BAUSTEIN

In den Arbeiten von Khrenov und Schwager [54, 43] wurden Sulfonatgruppen als hydrophiler Baustein in amphiphilen Copolymeren zur Stabilisierung inverser Emulsionen verwendet (Abb. 7.2).

Die verwendete Sulfobetainstruktur diente dabei als Ankergruppe zur Anbindung dieser Copolymere auf zahlreiche anorganische Oberflächen[137, 43]. Sulfonsäuren bzw. Sulfonate sind generell in der Lage, auf anorganischen Oberflächen zu

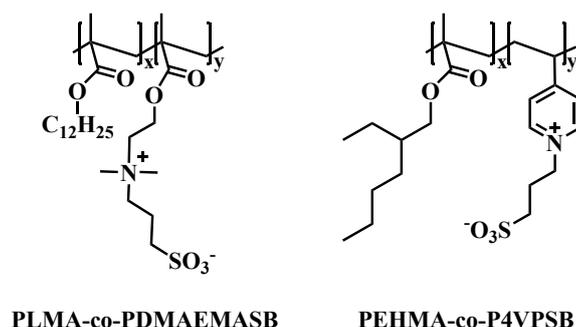


Abb. 7.2: Emulgatoren aus den Arbeiten von Khrenov und Schwager zur Stabilisierung inverser Emulsionen.

binden[138, 139]. Ob diese Wechselwirkung für die Modifizierung der Al_2O_3 -, CeO_2 - und ZrO_2 -Teilchen in Mehrkomponenten-Lösungsmittelsystemen ausreichend ist, wird nachfolgend dargelegt.

Um eine Vergleichbarkeit mit der Modifizierung der SiO_2 -Partikel durch PEHMA-co-PPEOMA (Kapitel 4.2.2) zu erhalten, wurden analoge Reaktionsbedingungen verwendet. Als Lösungsmittelsystem diente *n*-Heptan/EtOH/ H_2O (Kap. 4.2.2.1). Als Grundlage für die Synthese eines sulfonathaltigen Copolymers wurden die Arbeiten von Khrenov und Schwager herangezogen[93]. Es wurde zunächst ein Copolymer bestehend aus EHMA und 4-Vinylpyridin hergestellt und dieses anschließend mit 1,3-Propansulton umgesetzt, um die gewünschte Sulfobetainstruktur zu erhalten (Abb. 7.3).

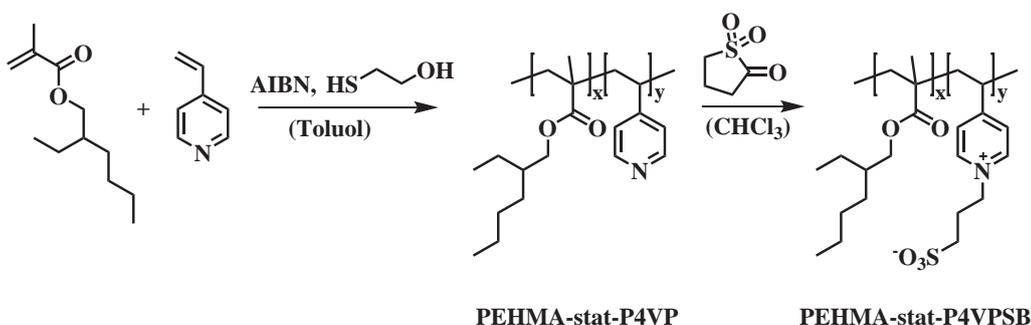


Abb. 7.3: Synthese des Copolymers PEHMA-co-P4VPSB durch Umsetzung von PEHMA-co-P4VP mit 1,3-Propansulton.

Da für die Modifizierung der anorganischen Partikel das System *n*-Heptan/EtOH/ H_2O vorgesehen war, musste zunächst der Anteil an 4-Vinylpyridineinheiten bestimmt werden, welcher die vollständige Löslichkeit

der amphiphilen Copolymere in *n*-Heptan garantierte. Ein Anteil von ca. 15 mol.-% 4-Vinylpyridin zeigte sich hierbei als unproblematisch hinsichtlich der Löslichkeit des resultierenden Copolymers in *n*-Heptan.

Das Molekulargewicht der PEHMA-co-P4VP Vorstufe betrug $M_n \approx 8400 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ (PDI = 1,6), der Anteil an 4-VP Einheiten errechnete sich aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu 15 mol.-%. Für diese Berechnung dienten die Signale der Methylenprotonen des EHMA in α -Stellung zur Estergruppe (COOCH_2CH , $\delta=3,82$ ppm, $\int=1,0$) sowie die Signale des Pyridinringes des 4-VP ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$, $\delta= 6,94$ & $8,40$ ppm, $\int=\text{je } 0,17$). Die Umsetzung dieses Copolymers mit 1,3-Propansulton führte zu einem Funktionalisierungsgrad der 4-Vinylpyridineinheiten von ca. 70%. Daraus resultierte ein Gehalt an Sulfobetaingruppen im Copolymer von etwa 11 mol.-%. Dieser Grad der Umsetzung wurde mittels Elementaranalyse bestimmt, wobei sich die folgenden Werte ergaben (in Gew.-%): C 69,2%, H 10,5%, N 1,2%, S 1,8% (berechnet: C 70,0%, H 10,4%, N 1,2%, S 1,9%).

Die Umsetzung dieses Copolymers in dem Lösungsmittelsystem *n*-Heptan/EtOH/H₂O mit den Partikeln Al₂O₃, Ce₂O und ZrO₂ geschah nach folgendem Schema: 100 mg des Copolymers wurden in 6 mL *n*-Heptan gelöst und hierzu die jeweilige Menge an wässriger Dispersion der anorganischen Partikel (Tab. 7.1), verdünnt mit 2 mL EtOH, zugegeben. In allen Fällen (Al₂O₃, Ce₂O und ZrO₂) erhielt man unmittelbar nach Zugabe der Partikeldispersionen zu der Lösung des Copolymers PEHMA-co-P4VPSB klare monophasische Lösungen. Auch nach erfolgter Abtrennung der polaren Anteile durch Zugabe von H₂O und der resultierenden Phasentrennung ergaben sich klare *n*-Heptanphasen. Untersuchte man die Rückstände der getrockneten *n*-Heptanphasen mittels IR-Spektroskopie, so zeigten die IR-Spektren für die Fälle Al₂O₃ und CeO₂ eindeutig die Signale des Copolymers sowie der anorganischen Partikel. Für den Fall der ZrO₂-Partikel erkannte man allerdings keine Signale des ZrO₂ im IR-Spektrum der *n*-Heptanphase, lediglich diejenigen des Copolymers. Es hatte somit kein Transfer der ZrO₂-Partikel in die unpolare Phase stattgefunden. Eine gravimetrische Analyse der nichtflüchtigen Rückstände der EtOH/H₂O-Phasen zeigte einen quantitativen Transfer im Falle der Al₂O₃- und CeO₂-Partikel. Im Fall der ZrO₂-Partikel ergab diese Analyse einen Rückstand von etwa 30 mg. In Kombination mit den Resultaten der IR-Spektroskopie folgte, daß keine Modifizierung der ZrO₂-Partikel durch das

amphiphile Copolymer stattgefunden hatte.

Zusätzlich zu der Analyse der *n*-Heptanphasen durch IR-Spektroskopie wurden diese in allen Fällen getrocknet und erneut in *n*-Heptan redispersiert und diese Dispersion anschließend mittels SEM und DLS charakterisiert (siehe Abb. 7.4).

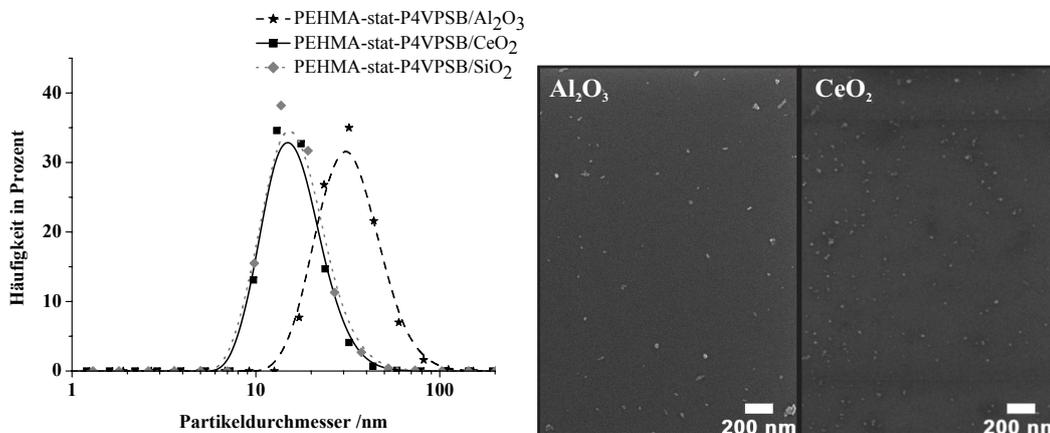


Abb. 7.4: Die Ergebnisse der DLS zeigen in allen Fällen monomodale Verteilungen: (—) PEHMA-co-P4VPSB/ Al_2O_3 -Partikel ($\bar{d} \approx 35 \text{ nm}$) - (—) PEHMA-co-P4VPSB/ CeO_2 -Partikel ($\bar{d} \approx 15 \text{ nm}$) - (—) PEHMA-co-P4VPSB/ SiO_2 -Partikel ($\bar{d} \approx 15 \text{ nm}$) als Referenz.

Betrachtet man die Resultate der DLS sowie der SEM, so ergaben sich monomodale Verteilungen der Partikelgrößen der funktionalisierten Al_2O_3 - und CeO_2 -Partikel. Ausgehend von der ursprünglichen Größe der CeO_2 -Partikel von ca. 10 nm Durchmesser erhielt man nach Adsorption des PEHMA-co-P4VPSB Copolymers Partikel mit einem mittleren Durchmesser im Bereich von 15-20 nm. Es handelte sich um nicht-agglomerierte isolierte Partikel, nach Funktionalisierung und Redispersierung. Dies wurde durch SEM-Aufnahmen (Abb. 7.4, rechts) bestätigt.

Ein ähnliches Ergebnis wurde für die Al_2O_3 -Partikel erzielt. Hier stieg die Größe der Partikel durch die Funktionalisierung von ca. 20 nm Durchmesser auf etwa 30-40 nm an. Auch die funktionalisierten Al_2O_3 -Partikel lagen als isolierte, nicht-aggregierte Partikel vor, wie in den SEM-Aufnahmen zu sehen.

Das verwendete Copolymer PEHMA-co-P4VPSB war darüber hinaus auch in der Lage, SiO_2 -Partikel zu funktionalisieren (Abb. 7.4). Man erhielt hierbei analoge Ergebnisse zu denjenigen mit Copolymer PEHMA-co-PPEOMA (Abb. 4.11). Diese Resultate belegen, daß sich Sulfonate als hydrophile Ankergruppen eignen, um auf Oberflächen anorganischer Partikel zu adsorbieren. Die Redispersierung der Partikel ohne eine weitere Agglomeration zeigt desweiteren, daß die Adsorption des

amphiphilen Copolymers auf der Oberfläche der anorganischen Partikel irreversibel verläuft und es nicht zu einer Desorption des Copolymers von der Oberfläche kommt. Die Möglichkeit, die Partikel agglomerationsfrei zu redispergieren, deutete darüber hinaus auf eine Kern-Schale-Morphologie der Partikel hin.

Da PEHMA-co-P4VPSB, im Gegensatz zu PEHMA-co-PPEOMA, in der Lage ist, auf Al_2O_3 - und CeO_2 -Partikel irreversibel zu adsorbieren, kann angenommen werden, daß die Wechselwirkung des Sulfobetains mit der Oberfläche des Al_2O_3 und CeO_2 stärker war als für PEO-Ankergruppen. Die Ursache lag dabei wahrscheinlich in der Art der Wechselwirkung. Während im Fall der PEO-Ketten lediglich Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden konnten, kann die Sulfobetaingruppe aufgrund ihrer zwitterionischen Struktur zusätzlich ionische Wechselwirkungen ausbilden. Diese sind bekanntermaßen[4] stärker als Wasserstoffbrücken.

Desweiteren war die SiO_2 -Oberfläche offenbar in der Lage, deutlich stärkere Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden als dies bei CeO_2 und Al_2O_3 der Fall war.

Als Kontrollexperiment, ob das Sulfonat die tatsächliche Ankergruppe war, wurde das Copolymer PEHMA-co-P4VP nicht mit 1,3-Propanthion (Abb. 7.3), sondern mit Methyljodid umgesetzt (Abb. 7.5).

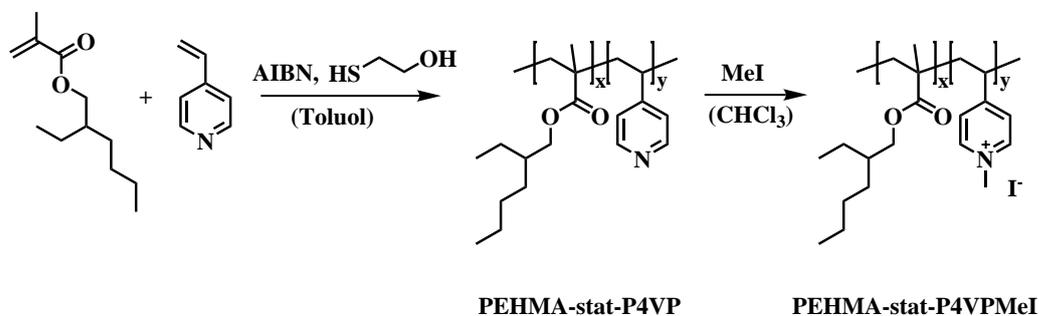


Abb. 7.5: Synthese des Copolymers PEHMA-co-P4VPMel durch Umsetzung von PEHMA-co-P4VP mit Methyljodid.

Setzte man dieses Copolymer PEHMA-co-P4VPMel als Ersatz für PEHMA-co-P4VPSB ein und führte die obigen Versuche nach exakt demselben Schema durch, so erhielt man bei Zugabe der Partikeldispersion zu der Lösung des Copolymers sowohl für Al_2O_3 als auch für CeO_2 einen Niederschlag. Es hatte somit keine Stabilisierung und Funktionalisierung der anorganischen Partikel stattgefunden.

Somit zeichnete nicht der Ammonium-Stickstoff, sondern das Sulfonat als Ankergruppe für die Anbindung des Copolymers auf die anorganischen Oberflächen verantwortlich.

In Kapitel 4.4 wurde als ein mögliches Lösungsmittelsystem THF/H₂O zur Funktionalisierung anorganischer Partikel erwähnt. Die Phasentrennung in diesem System erfolgte durch Zugabe von NaCl. Allerdings erwies sich das hierbei eingesetzte amphiphile Copolymer PEHMA-co-PPEOMA (Copolymer II, Tab. 4.3) als nicht geeignet. Bei dem Versuch, SiO₂-Partikel mit diesem Copolymer zu modifizieren, kam es zur Bildung eines Niederschlages, hervorgerufen durch die Agglomeration der SiO₂-Partikel.

Als mögliche Ursache wurde die in diesem Lösungsmittelgemisch offenbar unzureichende Adsorption des Copolymers genannt. Auch wurde als Lösung die Verwendung eines amphiphilen Copolymers vorgeschlagen, welches über Ankergruppen verfügte, die stärker mit den anorganischen Partikeln wechselwirken als PEO. Die Sulfonatgruppe des Copolymers PEHMA-co-P4VPSB, wie die vorangegangenen Ergebnisse für Al₂O₃ und CeO₂ zeigten, repräsentierte eine solche Gruppe.

Deshalb wurde geprüft, ob das Copolymer PEHMA-co-P4VPSB in dem Lösungsmittelsystem THF/H₂O SiO₂-, CeO₂- und Al₂O₃-Partikel funktionalisieren kann. Löste man das Copolymer PEHMA-co-P4VPSB (100 mg) in THF (6 mL) und gab hierzu die wässrige Dispersion der anorganischen Partikel (80 mg SiO₂ aq./120 mg CeO₂ aq./120 mg Al₂O₃ aq.), verdünnt mit 0,25 mL H₂O, so folgten für SiO₂, Al₂O₃ und CeO₂ einphasige Reaktionsgemische (Abb. 7.6), bei denen keine Niederschlagsbildung zu beobachten war.

Initiierte man die Phasentrennung durch Zugabe von NaCl (40 mg gelöst in 0,5 mL H₂O) so bildet sich im Falle der SiO₂-Partikel ein weißer Niederschlag aus, während bei Al₂O₃ und CeO₂ zwei klare, voneinander getrennte Phasen ohne Niederschlag hervorgingen. Eine Untersuchung des Rückstandes der THF-Phase des Systems PEHMA-co-P4VPSB/SiO₂ mit Hilfe der IR-Spektroskopie erbrachte keine Banden des SiO₂. Es erfolgte kein stabiler Transfer der SiO₂-Partikel in die THF-Phase, und somit auch keine Funktionalisierung der Partikel.

Die Untersuchungen der THF-Phasen für die Al₂O₃- und CeO₂-Partikel mittels SEM, DLS und IR-Spektroskopie zeichneten dagegen ein anderes Bild.

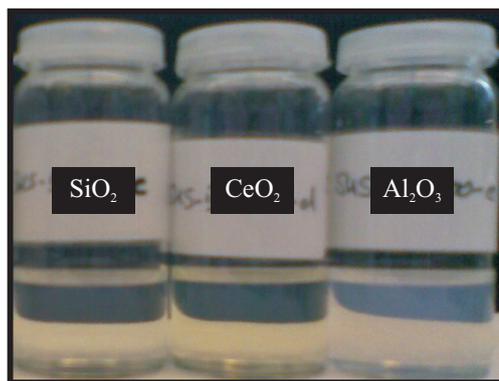


Abb. 7.6: Aufnahme der THF/H₂O-Dispersion nach Zugabe der anorganischen Partikel zur Polymerlösung. Zu erkennen sind einphasige Lösungen ohne sichtbaren Niederschlag.

Nachdem sich kein Niederschlag während der Phasentrennung bildete, wurde dies als ein erstes Zeichen einer erfolgreichen Funktionalisierung der Partikel in dem Lösungsmittelsystem THF/H₂O angesehen. Um dies zu bestätigen, wurden die jeweiligen THF-Phasen mittels DLS und SEM (Abb. 7.7 für CeO₂ und Abb. 7.8 für Al₂O₃) untersucht.

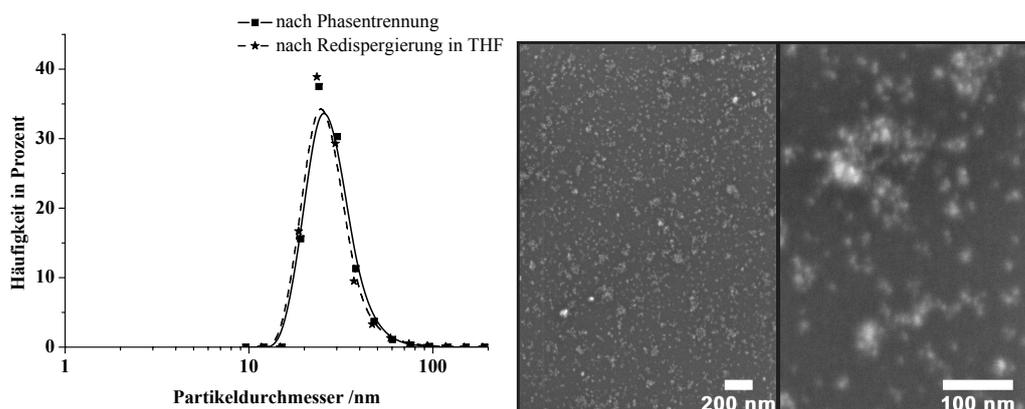


Abb. 7.7: DLS-Messungen der mittels PEHMA-co-P4VPSB funktionalisierten CeO₂-Partikel nach Abtrennung der H₂O-Phase (■) und nach Redispergierung in THF (*). Die SEM-Aufnahmen zeigen die Partikel nach erfolgter Redispergierung.

Die aus der DLS erhaltenen Radienverteilungen, gewichtet nach Anzahl, zeigen im Fall von CeO₂ eine monomodale Verteilung sowohl nach erfolgter Phasentrennung als auch Redispergierung in THF. Die Partikelgrößen lagen im Bereich von 10-80 nm, mit einem Maximum bei etwa 25 nm. Die SEM-Aufnahmen zeigen ebenfalls zum überwiegenden Teil einzelne, isolierte Partikel. Vergleicht man diese Ergebnisse mit

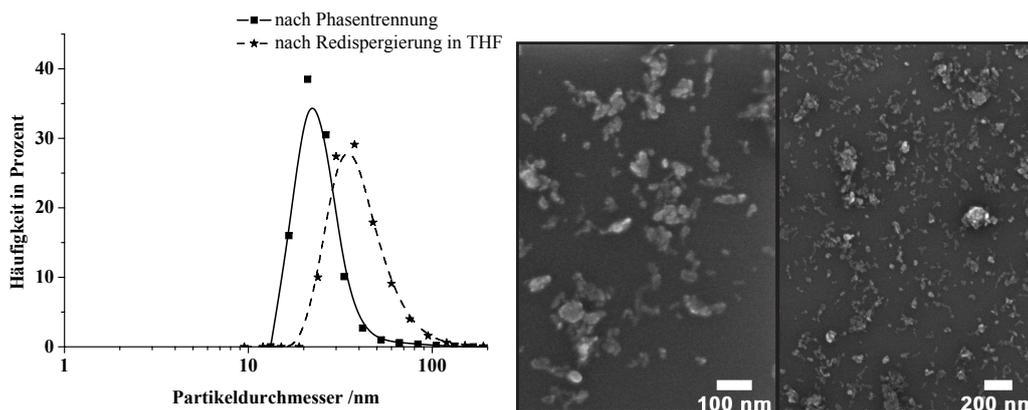


Abb. 7.8: DLS-Messungen der mittels PEHMA-co-P4VPSB funktionalisierten Al_2O_3 -Partikel nach Abtrennung der H_2O -Phase (■) und nach Redispergierung in THF (★). Die SEM-Aufnahmen zeigen die Partikel nach erfolgter Redispergierung.

denen aus Abb. 7.4, so ergaben sich analoge Resultate im Hinblick auf Teilchengröße und Redispergierbarkeit.

Im Fall der Al_2O_3 -Partikel zeigen die Resultate der DLS ebenfalls monomodale Verteilungen des Partikeldurchmessers. Auch hier sind die Ergebnisse mit denen aus Abb. 7.4 vergleichbar. Allerdings war eine Verschiebung der Verteilungskurve hin zu größeren Partikeln nach erfolgter Redispergierung der Partikel in THF zu erkennen. Das Maximum der Verteilung verschob sich hierbei von ca. 20 nm auf etwa 40 nm, und man erhielt eine etwas breitere Verteilung. Dies deutete auf eine nicht vollständig agglomeratfreie Redispergierung hin.

Eine gravimetrische Analyse der nicht-flüchtigen Rückstände der polaren Phase ergab einen quantitativen Transfer der Partikel von der H_2O -Phase in die THF-Phase. Faßt man die obigen Ergebnisse zusammen, so war ein Lösungsmittelgemisch bestehend aus THF/ H_2O zur Funktionalisierung anorganischer Partikel geeignet. Setzte man hierfür jedoch PEHMA-co-PPEOMA Copolymere ein, so kam es in diesem Lösungsmittelsystem zu keinem Transfer und Funktionalisierung der Partikel. Demgegenüber erfolgte im Falle des Copolymers PEHMA-co-P4VPSB ein vollständiger Transfer und somit Funktionalisierung der Partikel, jedoch nur für CeO_2 - und Al_2O_3 -Partikel, nicht aber für SiO_2 -Partikel.

Eine erfolgreiche Funktionalisierung anorganischer Partikel hing somit von vielen Parametern ab. Diese umfassten die chemische Natur der amphiphilen Copolymere bzw. deren hydrophiler Ankergruppen, die Zusammensetzung der Copolymere,

das verwendete Lösungsmittelsystem und die eingesetzten anorganischen Partikel. Auf der Seite der amphiphilen Copolymere war es essentiell, daß deren Wechselwirkung mit der Oberfläche der Partikel stark genug waren, um auf die Partikel zu adsorbieren. Dies hing jedoch nicht nur von den eingesetzten Copolymeren ab, sondern auch von der Beschaffenheit der Oberfläche der anorganischen Partikel, wie die Ergebnisse für die Umsetzung von PEHMA-co-PPEOMA mit SiO_2 , CeO_2 und Al_2O_3 zeigten.

Die Versuche zur Funktionalisierung der SiO_2 -, CeO_2 - und Al_2O_3 -Partikel mit den Copolymeren PEHMA-co-PPEOMA und PEHMA-co-P4VPSB legten dar, daß die Wechselwirkung der Sulfonatgruppe mit den Oberflächen der Partikel offensichtlich stärker ist als diejenige der PEO-Kette. Wäre die Stärke dieser Wechselwirkung gleich, so sollte auch das Copolymer PEHMA-co-PPEOMA in der Lage sein, CeO_2 - und Al_2O_3 -Partikel zu funktionalisieren. Da jedoch außer den hydrophilen Ankergruppen (PEOMA vs. 4VPSB) sämtliche andere Parameter, wie etwa Lösungsmittelsystem, Konzentrationen der Reaktionspartner, hydrophober Anteil des Copolymers, exakt gleich gewählt wurden, ist die hydrophile Ankergruppe entscheidend für die erfolgreiche Adsorption des Copolymers.

7.3 PHOSPHON- UND PHOSPHORSÄUREDERIVATE ALS ANKERGRUPPEN

Nachdem im vorherigen Abschnitt Sulfonate erfolgreich als Ankergruppen in amphiphilen Copolymeren zur Adsorption auf anorganische Partikel und dadurch deren Modifizierung beschrieben wurden, werden im folgenden Kapitel die Phosphate bzw. Phosphonate näher betrachtet. Phosphon- und Phosphorsäuren sind als Substanzen bekannt, die stark auf anorganischen Oberflächen adsorbieren können[140, 134]. Diese Adsorption kann dabei, je nach den verwendeten Reaktionsbedingungen nicht nur durch nicht-kovalente Wechselwirkungen erfolgen, sondern auch durch kovalente Anbindung. Es kommt zur Bildung von M-O-P Bindungen (M = Metall/Halbmetail)[141]. Im Rahmen dieser Arbeit sollten Phosphonsäure- bzw. Phosphorsäuregruppen als Anker amphiphiler Copolymere dienen, um Oberflächen anorganischer Partikel zu modifizieren (Abb. 7.9).

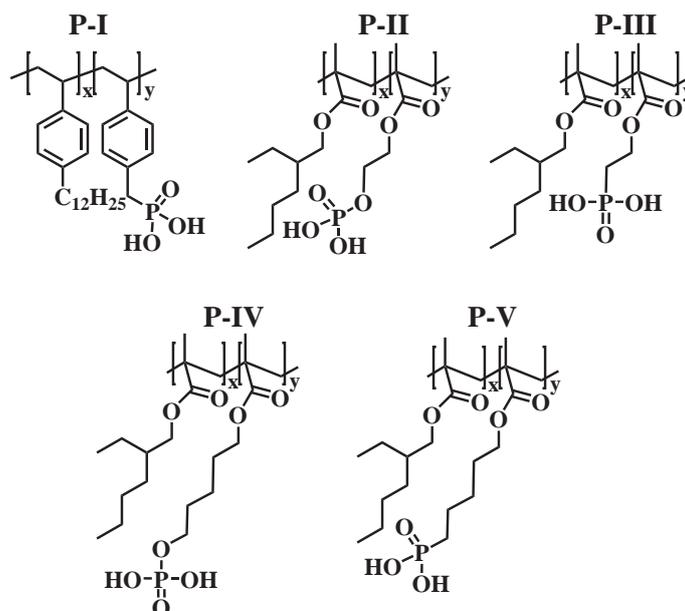


Abb. 7.9: Verschiedene phosphon- und phosphorsäurehaltige Copolymere zur Oberflächenmodifizierung anorganischer Partikel mittels der Mehrkomponenten-Lösungsmittelsysteme.

Die Synthese der Copolymere **PI-PV** erfolgte durch freie radikalische Copolymerisation der jeweiligen Komponenten. Die phosphorhaltigen Monomere waren mit Ausnahme des (Ethylenglycol)methacrylatphosphat (Copolymer **PII**) nicht käuflich erhältlich.

Die Synthese des Copolymers **PI** erfolgte durch freie radikalische Copolymerisation von *p*-Dodecylstyrol [142] und *p*-Vinylbenzylphosphonsäurediethylester[143] (Kap. 10.4). Copolymere **PIII-PV** wurden durch Copolymerisation der jeweiligen Phosphorsäure- bzw. Phosphonsäureester erzeugt. Demgegenüber wurde Copolymer **PII** durch die direkte Copolymerisation der freien Säure synthetisiert, wobei als Lösungsmittel DMF anstelle von Toluol verwendet wurde. Dies geschah aufgrund der schlechten Löslichkeit des Monomers (Ethylenglycol)methacrylatphosphat in Toluol. Die Synthese der phosphonsäure- und phosphorsäurehaltigen Monomere ist in Kapitel 10.3 beschrieben.

Nach erfolgter Copolymerisation der jeweiligen Phosphonsäureester wurden diese anschließend mittels Trimethylsilylbromid umgesetzt, um die freien Säuren zu erhalten[144]. Die Zusammensetzung der Copolymere **PI-PV** ist in Tabelle 7.2

aufgelistet.

Tabelle 7.2: Zusammensetzung der Copolymere **PI-PV**.

	hydrophobes Monomer	hydrophiles Monomer	Abschnitt
PI	0,75-0,86 (DS)	0,14-0,25 (4VBP)	7.3.1
PII	0,83-0,88 (EHMA)	0,12-0,17 (EGMP)	7.3.2
PIII	0,82-0,86 (EHMA)	0,14-0,18 (MOEPA)	7.3.3
PIV	0,91 (EHMA)	0,09 (PPMA)	7.3.4
PV	0,91 (EHMA)	0,09 (MOPPA)	7.3.5
DS	4-Dodecylstyrol		
4VBP	4-Vinylbenzylphosphonsäure		
MOEPA	2-(Methacryloyloxy)ethylphosphonsäure		
PPMA	5-(Phosphonooxy)pentylmethacrylat		
MOPPA	5-(Methacryloyloxy)pentylphosphonsäure		

Diese Copolymere wurden auf ihre Fähigkeit hin untersucht, auf Oberflächen anorganischer Partikel zu adsorbieren. Als anorganisches Material wurden hierbei eingesetzt: Al_2O_3 , CeO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , ZnO und Fe_3O_4 . Die Funktionalisierung der anorganischen Partikel geschah erneut mit Hilfe der Mehrkomponenten-Lösungsmittelsysteme (Kap. 4.2.2). Die Ergebnisse werden getrennt voneinander für die Polymere **PI**, **PII**, **PIII**, **PIV** und **PV** beschrieben.

7.3.1 Poly(4-Dodecylstyrol-co-4-vinylbenzylphosphonsäure) (PI)

Die Synthese der Copolymere **PI^A**, **PI^B** und **PI^C** erfolgte durch freie radikalische Polymerisation von 4-Dodecylstyrol (DS) und 4-Vinylbenzylphosphonsäurediethylester (4VBPDEE) in verschiedenen molaren Verhältnisse (Tab. 7.3). Anschließend wurde mittels Trimethylsilylbromid (TMSBr) die freie Säure quantitativ durch Abspaltung des Esters erzeugt. Diese Copolymere wurden genutzt um Al_2O_3 -, CeO_2 -, ZrO_2 - und TiO_2 -Partikel zu funktionalisieren. Als Reaktionsmedium dienten die in Kap. 4.2.2 vorgestellten Mehrkomponenten-Lösungsmittelsysteme, hierbei erneut *n*-Heptan/EtOH/ H_2O .

Die Zusammensetzung der Copolymere wurde aus den ^1H -NMR-Spektren derjenigen Copolymere bestimmt, welche noch nicht mittels TMSBr umgesetzt wurden, um die freie Säure zu erhalten. Somit konnten für die Berechnung der molaren An-

Tabelle 7.3: Zusammensetzung und Molekulargewichte der Copolymere **PI^A-PI^C**.

	hydrophobes Monomer	hydrophiles Monomer	M_n^1 $\times \frac{\text{mol}}{\text{g}}$	PDI ¹
PI^A	0,75 (DS)	0,25 (4VBP)	27700	3,7
PI^B	0,82 (DS)	0,18 (4VBP)	20000	1,4
PI^C	0,86 (DS)	0,14 (4VBP)	25300	1,5

¹ Ermittelt mittels GPC gegen einen PMMA-Standard; Die Molekulargewichte entsprechen denjenigen der Phosphonsäurediethylester

teile der Monomere die charakteristischen Signale der Methylenprotonen des Phosphonsäurediethylesters ($\text{PO}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, $\delta=3,93$ ppm) herangezogen werden. Die Signale der Phenylringe ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PO}(\text{OEt})_2$) zeigten die chemischen Verschiebungen $\delta=6,85$ und $6,44$ ppm. Da sich die Signale der Protonen der Phenylringe der beiden Monomere überlagerten, wurden die Signale des Monomers 4VBPDEE hiervon abgezogen, um den Anteil an DS zu bestimmen. Da das Signal der Methylenprotonen des Phosphonsäurediethylesters ($\text{PO}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$) eindeutig zugeordnet werden konnte, und dieses Signal ebensoviele Protonen repräsentierte wie dasjenige des Phenylringes des Monomers 4VBPDEE, wurde von dem Gesamtintegral der Signale der Phenylringe der Monomere 4VBPDEE und DS der Wert des Integrals ($\text{PO}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, $\delta=3,93$ ppm) abgezogen. Führt man diese Operation durch, so erhielt man die folgenden Integrale dieser charakteristischen Signale für die Copolymere **PI^A-PI^C**:

- **PI^A**: DS (C_6H_4 , $\int=1,0$); 4VBPDEE ($\text{PO}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, $\int=0,34$)
- **PI^B**: DS (C_6H_4 , $\int=1,0$); 4VBPDEE ($\text{PO}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, $\int=0,22$)
- **PI^C**: DS (C_6H_4 , $\int=1,0$); 4VBPDEE ($\text{PO}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, $\int=0,16$)

Aus den Verhältnissen dieser Integrale ergaben sich folglich die molaren Anteile der Monomere in den Copolymeren.

Der Grund für die verschiedenen Zusammensetzungen der amphiphilen Copolymere lag in der unbekanntenen Löslichkeit dieser Copolymere in *n*-Heptan. Da als Lösungsmittelsystem *n*-Heptan/EtOH/H₂O angewendet werden sollte,

ist deren Löslichkeit in *n*-Heptan essentiell, da dies den unpolaren Teil des Lösungsmittelsystem darstellte. Desweiteren war nicht bekannt, wie hoch der Anteil hydrophiler Ankergruppen für eine irreversible Adsorption des Copolymers auf die anorganischen Partikel sein musste. Die Variation der Zusammensetzung der Copolymere **PI^A** bis **PI^C** sollte über diese beiden Punkte Aufschluss geben.

Für die Umsetzung der Copolymere mit den anorganischen Partikeln wurden die in Kapitel 4.2.2.1 beschriebenen Mengen verwendet. Es wurden je 100 mg Copolymer in 6 mL *n*-Heptan gelöst und hierzu die wässrige Dispersion der anorganischen Partikel, verdünnt mit 2 mL EtOH, zugegeben. Die Menge an wässriger Dispersion wurde dabei so gewählt, daß das Verhältnis Copolymer zu anorganischen Partikeln $\frac{4}{1}$ war. Es wurden also 120 mg Al₂O₃-Dispersion, 120 mg CeO₂-Dispersion, 120 mg ZrO₂-Dispersion und 240 mg TiO₂-Dispersion (10 Gew.-% TiO₂, $\bar{d}_{\text{TiO}_2} \approx 100$ nm) eingesetzt.

Versuche zur Löslichkeit der Copolymere in *n*-Heptan ergaben, daß Copolymer **PI^A** nicht in *n*-Heptan, jedoch in Cyclohexan löslich war. Deshalb wurde für dieses Copolymer das Lösungsmittelsystem Cyclohexan/EtOH/H₂O, aufgrund dessen höherer Polarität gegenüber *n*-Heptan[86], (siehe Kapitel 4.2.2.1 und 4.3) verwendet. Die Copolymere **PI^B** und **PI^C** waren dagegen in *n*-Heptan löslich.

Copolymer PI^A Wie bereits erwähnt, wurde aufgrund der Unlöslichkeit des Copolymers **PI^A** in *n*-Heptan das Lösungsmittelsystem Cyclohexan/EtOH/H₂O (Kap. 4.3) als Medium zur Funktionalisierung der Partikel verwendet. Die Zugabe der Al₂O₃- und CeO₂-Dispersion zur Lösung des Copolymers **PI^A** führte zur Eintrübung der einphasigen Lösung, während es bei der Zugabe der ZrO₂-Dispersion zur Bildung eines feinen Niederschlages kam. Nach erfolgter Phasentrennung wurde die abgetrennte Cyclohexanphase mittels DLS, SEM und IR-Spektroskopie untersucht, um festzustellen, ob ein Transfer der Partikel in die Cyclohexanphase und deren Funktionalisierung stattgefunden hatte (Abb. 7.10).

Eine Betrachtung der Daten der DLS zusammen mit den SEM-Aufnahmen ergab ein Vorhandensein der Partikel in der Cyclohexanphase und somit einen Transfer und eine Funktionalisierung der Al₂O₃-, CeO₂- und ZrO₂-Partikel. Gravimetrische Untersuchungen der Rückstände der polaren Phasen zeigten jedoch, daß dieser Transfer unvollständig verlief. So betrug die Rückstände 3,4 mg (CeO₂), 3,9 mg (Al₂O₃)

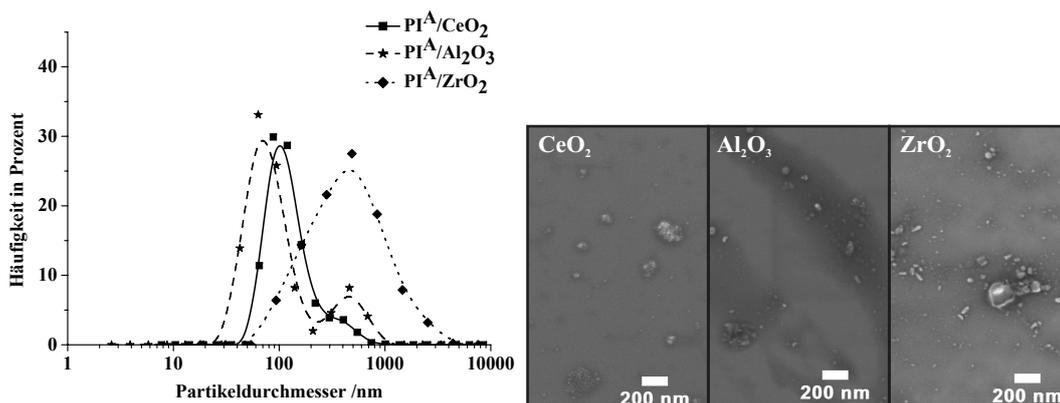


Abb. 7.10: Ergebnisse der DLS-Messungen der redispergierten Cyclohexanphase der Systeme PI^A/CeO_2 , PI^A/Al_2O_3 und PI^A/ZrO_2 und der dazugehörigen SEM-Aufnahmen.

und 5,4 mg ZrO₂. Dies entsprach etwa 14 Gew.-%, 16 Gew.-% bzw. 23 Gew.-% der eingesetzten Menge an anorganischem Material.

Vergleicht man diese Ergebnisse mit denjenigen, welche mit dem Copolymer PEHMA-co-P4VPSB (Kap. 7.2, Abb. 7.4) erzielt wurden, so sind deutliche Unterschiede zu erkennen. Die Partikelgrößen waren bei Einsatz von PI^A deutlich größer und wiesen dadurch auf eine deutliche Aggregation der Teilchen hin. Von der ursprünglichen Größe der CeO₂-Partikel (≈ 10 nm) erhielt man funktionalisierte Partikel mit Durchmessern von ca. 100 nm und etwa 80 nm bei Al₂O₃ (≈ 20 nm). Die funktionalisierten ZrO₂-Teilchen lagen im Bereich von 400-600 nm Durchmesser. Darüber hinaus wiesen die Partikelgrößenverteilungen für CeO₂ und Al₂O₃ eine leichte Bimodalität auf. Die auftretende Aggregation ist deutlich in den SEM-Aufnahmen zu erkennen.

Eine mögliche Ursache für den unvollständigen Transfer der Partikel sowie für die beobachtete Agglomeration lag in einem zu hohen Anteil an hydrophilen Phosphonsäuregruppen. Das in Cyclohexan gelöste Copolymer bildete Aggregate/Mizellen aus, die klein genug waren um eine klare Lösung zu erzeugen. Diese Aggregate bewirkten eine Abkapselung der hydrophilen Phosphonsäuregruppen von der unpolaren Phase. Somit wären diese Gruppen nicht für die Wechselwirkung mit der Oberfläche der anorganischen Partikel verfügbar. Die potentiellen Wechselwirkungsstellen zwischen Polymer und Partikel wären deutlich verringert. Zur Überprüfung dieser Annahme wurden Copolymere mit niedrigerem Anteil an hydrophilen Phosphonsäure-Ankergruppen (PI^B und PI^C) eingesetzt.

Copolymer PI^B Copolymer PI^B , mit einem geringeren Anteil an Phosphonsäuregruppen im Vergleich zu Copolymer PI^A wies eine deutlich bessere Löslichkeit auf. Copolymer PI^B lies sich in *n*-Heptan lösen, womit das in Kapitel 4.2.2.1 erfolgreich eingeführte Lösungsmittelsystem *n*-Heptan/EtOH/H₂O eingesetzt werden konnte. Die Reaktionsbedingungen waren analog derjenigen der Umsetzung von Copolymer PI^A mit CeO₂-, Al₂O₃- und ZrO₂-Partikeln. Wie bereits für Copolymer PI^A erfolgte bei Zugabe der CeO₂- und Al₂O₃-Partikel eine Trübung der Monophase und bei Zugabe der ZrO₂-Partikel die Bildung eines feinen Niederschlages. Nach der eingeleiteten Phasentrennung durch Zugabe von H₂O wurde die *n*-Heptanphase isoliert und mittels DLS, SEM und IR untersucht (Abb. 7.11).

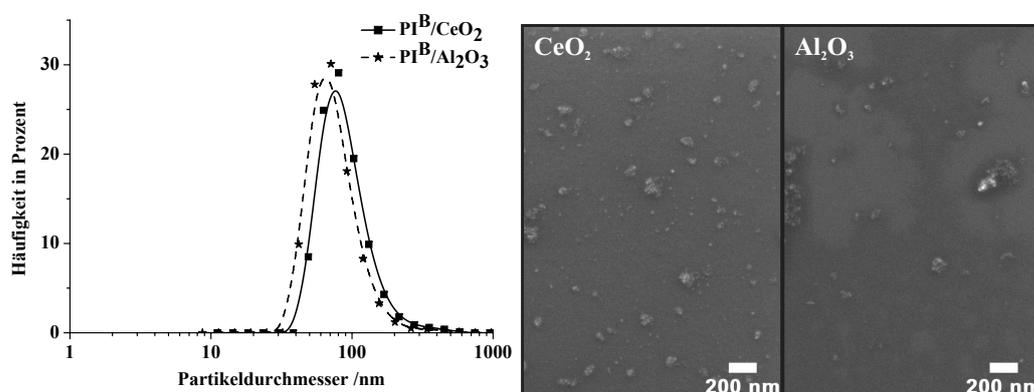


Abb. 7.11: Ergebnisse der DLS-Messungen der redispergierten *n*-Heptanphasen der Systeme PI^B/CeO_2 und PI^B/Al_2O_3 sowie SEM-Aufnahmen dieser Systeme.

Aufgrund der Niederschlagsbildung im Falle der ZrO₂-Partikel wurde auf deren Charakterisierung verzichtet, da keine nennenswerte bzw. erfolgversprechende Funktionalisierung eintrat.

Die Daten der DLS sowie die SEM-Aufnahmen zeigten Partikel im Größenbereich von 30-300 nm, wobei der mittlere Partikeldurchmesser der funktionalisierten CeO₂-Partikel bei ca. 90 nm und derjenige der Al₂O₃-Partikel bei ca. 70 nm lag. Vergleicht man diese Ergebnisse mit denjenigen der Systeme PI^A/CeO_2 und PI^A/Al_2O_3 , so erkennt man, daß zwar immer noch eine Agglomeration der Teilchen (vgl. hierzu Abb. 7.4, Kaptiel 7.2) stattfand, jedoch die gebildeten Aggregate kleiner als im Falle der Verwendung des Copolymers PI^A waren. Während der Einsatz des Copolymers PI^A einen erheblichen Anteil an Aggregaten im Bereich von 200-1000 nm hervorrief, lieferte Copolymer PI^B lediglich einen geringen Anteil an

Aggregaten im Bereich von 100-200 nm. Desweiteren traten keine Partikel größer als 200 nm auf.

Dies war wahrscheinlich auf die bessere Löslichkeit des Copolymers PI^{B} , bedingt durch den niedrigeren Anteil an Phosphonsäuregruppen, zurückzuführen. Der niedrigere Anteil an Phosphonsäuregruppen sollte eine Aggregation der Polymerketten verringern.

Wenn die Phosphonsäuregruppen für eine Aggregation des Copolymer bzw. die Bildung von Mizellen verantwortlich waren und somit die Zahl freier Ankergruppen zur Adsorption auf die anorganischen Partikel nicht ausreichend war, sollte die Verringerung deren Anteils die „Mizellenbildung“ zurückdrängen. Dies wurde bereits für das Copolymer PI^{B} sichtbar.

Wurde der Anteil an Phosphonsäuregruppen nochmals verringert, so sollte sich die Aggregationstendenz der Polymerketten nochmals verringern. Daraus resultieren sollten funktionalisierte Partikel, deren Radienverteilungen zu kleineren Durchmessern hin verschoben ist. Aus diesem Grund wurde Copolymer PI^{C} eingesetzt.

Copolymer PI^{C} Die Umsetzung von Copolymer PI^{C} mit CeO_2 -, Al_2O_3 - und ZrO_2 -Partikeln (Lösungsmittelsystem *n*-Heptan/EtOH/ H_2O) führte für CeO_2 - und Al_2O_3 -Partikel erneut zu einer Eintrübung der monophasischen Lösung, während es bei der Umsetzung mit ZrO_2 -Partikeln erneut zur Bildung eines weißen Niederschlages kam. Untersuchte man die *n*-Heptanphasen der Systeme $\text{PI}^{\text{C}}/\text{Al}_2\text{O}_3$ und $\text{PI}^{\text{C}}/\text{CeO}_2$ mittels DLS und SEM (Abb. 7.12), so ergaben diese erneut die Bildung von Aggregaten der CeO_2 - und Al_2O_3 -Partikel.

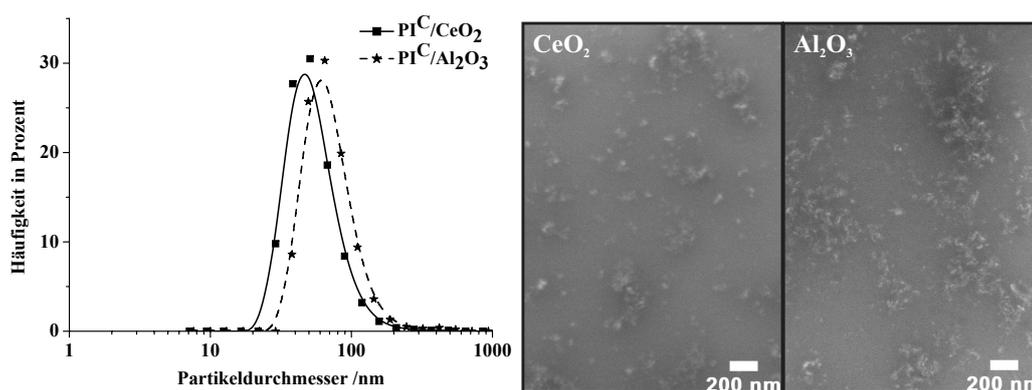


Abb. 7.12: Ergebnisse der DLS-Messungen der redispergierten *n*-Heptanphase der Systeme $\text{PI}^{\text{C}}/\text{CeO}_2$ und $\text{PI}^{\text{C}}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sowie der dazugehörigen SEM-Aufnahmen.

Die Durchmesser der funktionalisierten CeO_2 -Partikel erstreckten sich von 20 bis 200 nm, mit einem mittleren Durchmesser von ca. 40 nm. Die Größen der funktionalisierten Al_2O_3 -Partikel lagen im Bereich von 30 nm bis etwa 250 nm Durchmesser, wobei der mittlere Durchmesser ca. 60 nm betrug.

Vergleicht man diese Werte mit jenen, die durch den Einsatz von Copolymer PI^{A} und PI^{B} erzielt wurden (siehe Abb. 7.10 und 7.11), so erfolgten eine kontinuierlich Abnahme des Partikeldurchmessers und eine Verringerung der Tendenz zur Bildung großer Aggregate während des Transfers und Funktionalisierung der anorganischen Partikel.

Dies bestätigte die obig erwähnte Aussage, daß ein zu hoher Gehalt an Phosphonsäuregruppen zu einer Aggregation der Polymerketten führte, welche wiederum in einer Verringerung der frei zugänglichen Phosphorsäuregruppen mündeten. Diese standen dann für eine Wechselwirkung mit der Oberfläche der anorganischen Partikel nicht mehr zur Verfügung. Die kontinuierliche Verringerung der Phosphonatgruppen bedingte aber nicht eine vollständige Unterdrückung der Aggregationstendenz der Partikel während deren Funktionalisierung. Eine Ursache hierfür lag vermutlich in der Struktur der Copolymere PI . Möglicherweise unterschieden sich die Copolymerisationsparameter der beiden Monomere so stark, daß es zur Bildung eines Gradientenpolymers kam und nicht eines statistischen Copolymers. Die daraus resultierende eher blockartige Struktur würde die Bildung dieser Aggregate bzw. Mizellen fördern.

Um diese These näher zu betrachten, wurden anstelle der styrolbasierten Copolymere Ester der Methacrylsäure eingesetzt. Die Ergebnisse dieser amphiphilen Copolymere werden in den Abschnitten 7.3.2 bis 7.3.5 beschrieben.

7.3.2 Poly(2-ethylhexylmethacrylat-co-2-(Phosphonooxy)-ethylmethacrylat) (PII)

Aufgrund der vorangegangenen Ergebnisse der Copolymere PI wurden phosphorsäurehaltige Copolymere auf Basis von Methacrylsäureestern verwendet. Grundlage hierfür waren die Ergebnisse aus Kapitel 4.2, in denen Copolymere auf Basis von

Methacrylsäureestern erfolgreich zur Funktionalisierung von SiO₂-Partikeln eingesetzt wurden.

Als erstes wurde (Ethylenglycol)methacrylatphosphat als hydrophiles Monomer eingesetzt. Dieses Monomer war von Interesse, da es als freie Säure erhältlich ist und somit eine schnelle Synthese der entsprechenden Copolymere ermöglichte. Dies erlaubte eine rasche Überprüfung methacrylatbasierter Phosphate/Phosphonate bezüglich deren Eignung als Ankergruppe zur Adsorption der amphiphilen Copolymere zu fungieren.

Als potentiell oberflächenaktive Agentien wurden die beiden Copolymere **PII^A** und **PII^B** (siehe Tabelle 7.4) synthetisiert und für die Funktionalisierung von CeO₂- und Al₂O₃-Partikel eingesetzt. Wie bereits für die Copolymere **PI** wurde auch hier der Anteil an hydrophilen Phosphat-Ankergruppen variiert, um den Einfluß der Zusammensetzung auf die Funktionalisierung der Partikel zu untersuchen.

Tabelle 7.4: Zusammensetzung und Molekulargewichte der Copolymere **PII^A** und **PII^B**.

	hydrophobes Monomer	hydrophiles Monomer	M_n^1 $\times \frac{\text{mol}}{\text{g}}$	PDI ¹
PII^A	0,83 (EHMA)	0,17 (EGMP)	20900	68
PII^B	0,88 (EHMA)	0,12 (EGMP)	11200	41

¹ Ermittelt mittels GPC gegen einen PMMA-Standard; Bestimmung von M_n sowie PDI aufgrund möglicher Wechselwirkung des Copolymers mit dem Säulenmaterial ungenau.

Eine Bestimmung der Molekulargewichte der Copolymere **PII^A** und **PII^B** mittels GPC lieferte Werte für M_n von 20900 bzw. 11200 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$, jedoch ergaben sich Dispersitäten von 40 bzw. 68. Eine Betrachtung der Elugramme deutete auf ein „Hängenbleiben“ des Copolymers auf der GPC-Säule hin, weshalb die Werte in Tabelle 7.4 allenfalls als grobe Richtwerte angesehen werden konnten. Die Zusammensetzung der Copolymere errechnete sich aus deren ¹H-NMR-Spektren, wobei hierfür die Signale der Methylenprotonen in α -Stellung zur Estergruppe der Monomere herangezogen wurden. Diese Signale zeigten für EHMA (COOCH₂CH) eine chemische Verschiebung $\delta=3,82$ ppm und für EGMP (COOCH₂CH₂OPO(OH)₂) $\delta=4,22$ ppm. Die Integrale dieser Signale betragen für EHMA $\int=1,0$ (**PII^A** bzw. **PII^B**) und für EGMP $\int=0,2$ (**PII^A**) bzw. $\int=0,14$ (**PII^B**). Aus den Verhältnissen dieser Integrale ergaben sich die molaren Anteile der Monomere in den Copolymeren.

Setzte man Copolymer **PII^A** (100 mg) zur Funktionalisierung der CeO₂-Partikel (120 mg wässrige Dispersion) in einem Lösungsmittelsystem *n*-Heptan/EtOH/H₂O (6 mL/2 mL/0,2 mL) nach exakt derselben Vorschrift wie **PI** (Kap. 7.3.1) ein, ergab sich analog zu den Ergebnissen der Copolymeren **PI** unmittelbar nach Zugabe der anorganischen Partikel eine Eintrübung der einphasigen Gemische. Die Eintrübung der Monophase deutete wie bereits bei den Copolymeren **PI** auf eine Aggregation der Partikel hin. Da somit offensichtlich keinerlei Verbesserung gegenüber den Copolymeren **PI** eintrat, werden die Untersuchungen der Heptanphase lediglich für CeO₂ näher beschrieben.

Die Ergebnisse der DLS und SEM (Abb. 7.13) zeigen Partikeldurchmesser der in die unpolare Phase transferierten CeO₂-Partikel im Bereich von 20-700 nm. Der mittlere Durchmesser lag im Fall von **PII^A**/CeO₂ bei ca. 100 nm und von **PII^B**/CeO₂ bei ca. 70 nm. Die Radienverteilungen der redispergierten **PII^A**/CeO₂-Partikel sind darüber hinaus schwach bimodal.

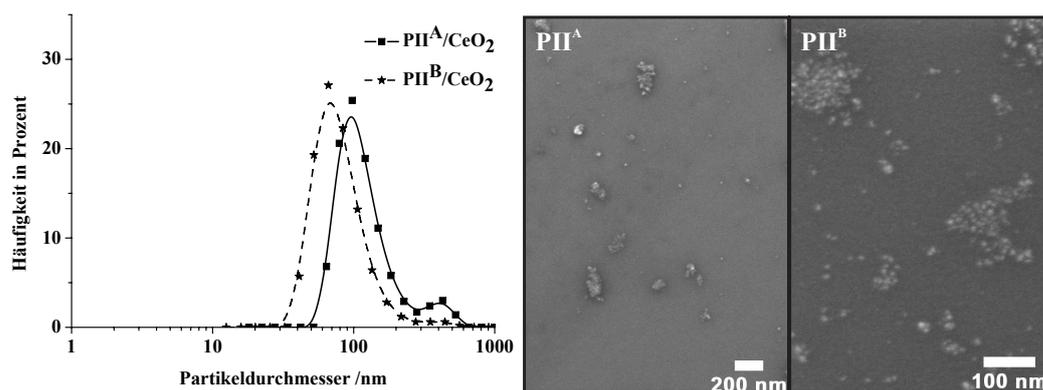


Abb. 7.13: Ergebnisse der DLS-Messungen der redispergierten *n*-Heptanphase der Systeme **PII^A**/CeO₂ und **PII^B**/CeO₂ sowie SEM-Aufnahmen der Partikel.

Vergleicht man dies mit der Größe der unfunktionalisierten CeO₂-Partikel von etwa 10 nm, so trat erneut eine erhebliche Aggregation auf. Auch verglichen mit dem Copolymer PEHMA-co-P4VPSB (Abb. 7.4) schnitten die Copolymeren **PII** deutlich schlechter ab, vor allem im Hinblick auf die Unterdrückung der Bildung von Aggregaten.

Ähnlich den Ergebnissen der Copolymeren **PI** bedingte ein niedrigerer Anteil an Phosphorsäureeinheiten (**PII^A** = 17 mol-% vs. **PII^B** = 12 mol-%) eine Verringerung

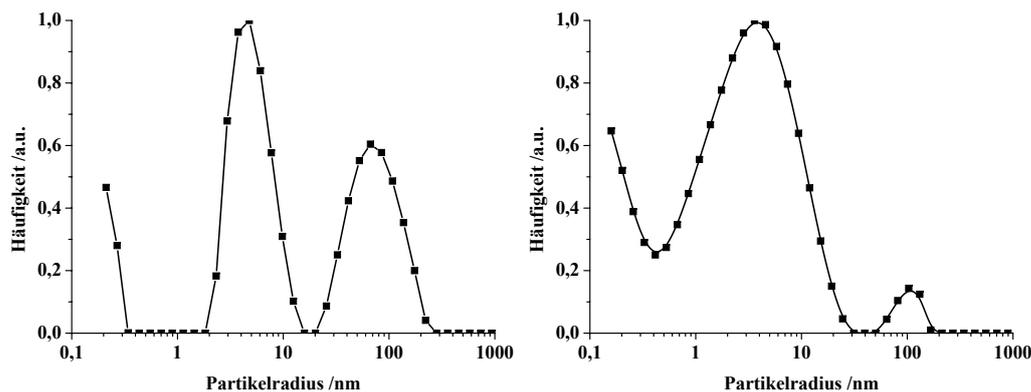
der Aggregation, womit eine Erniedrigung des hydrodynamischen Durchmessers der funktionalisierten Partikel einherging ($\text{PII}^{\text{A}} \approx 100 \text{ nm}$ vs. $\text{PII}^{\text{B}} \approx 70 \text{ nm}$). Analoge Ergebnisse lieferten die Analysen der mittels PII^{A} und PII^{B} funktionalisierten Al_2O_3 -Partikel.

Die in vorigem Abschnitt 7.3.1 geäußerte Vermutung, daß für die Aggregation der Partikel die chemische Natur der Copolymere hauptverantwortlich war, ist somit nicht haltbar. Ein Wechsel der amphiphilen Copolymere auf Styrolbasis zu Derivaten der Methacrylsäure erbrachte keine Unterdrückung der Aggregation.

Vielmehr schien ein grundlegendes Problem in der Umsetzung phosphathaltiger Copolymere mit den anorganischen Partikeln in den verwendeten Mehrkomponenten-Lösungsmittelsystemen vorzuliegen, welches nicht auf der chemischen Natur der eingesetzten Polymere basierte. Der Einsatz von phosphat- bzw. phosphonathaltigen Copolymere führte einerseits zu einem Transfer der Partikel von der wässrigen in die unpolare Phase, andererseits kam es dabei zu deren Aggregation. Prinzipiell adsorbierten die Copolymere auf die Oberfläche der Partikel, allerdings erfolgte diese Adsorption offensichtlich zu langsam um eine schützende Polymerhülle um die Partikel zu bilden. Entweder war die Wechselwirkung der hydrophilen Ankergruppen mit den Partikel generell zu langsam oder aber die hydrophilen Ankergruppen waren bei Zugabe der Partikel aufgrund aggregierter Polymerketten teilweise nicht zugänglich. Möglicherweise führte erst die Einbringung der polaren Lösungsmittel Ethanol und H_2O , durch die Zugabe der Partikeldispersion zur Copolymerlösung zur vollständigen Freisetzung der hydrophilen Ankergruppen.

Um die Hypothese aggregierter Polymerketten in *n*-Heptan zu überprüfen, wurde das Verhalten des Copolymers PII^{B} mittels Lichtstreuung in dem verwendeten Lösungsmittelsystem *n*-Heptan/EtOH/ H_2O untersucht, um daraus die notwendigen Erkenntnisse für die Veränderung des experimentellen Vorgehens zu erhalten. Hierzu wurde das Verhalten des Copolymers in reinem *n*-Heptan als auch in einem *n*-Heptan/EtOH-Gemisch (Verhältnis $\frac{3}{1}$) mittels DLS betrachtet (siehe Abb. 7.14).

Betrachtet man die Daten der DLS, so erkennt man multimodale Radienverteilungen. Geht man von einem Molekulargewicht von ca. $10000 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ aus, so sollte die Größe einzelner Polymerketten bei ca. 1-3 nm liegen (Abb. 4.29). Die Daten der DLS des Copolymers PII^{B} in reinem *n*-Heptan zeigen zwei Maxima, wobei das erste bei



(a) DLS-Messungen des Copolymers **PII^B** in reinem *n*-Heptan
 (b) DLS-Messungen des Copolymers **PII^B** in *n*-Heptan/EtOH Gemisch

Abb. 7.14: Ergebnisse der DLS des in *n*-Heptan (a) sowie *n*-Heptan/EtOH (b) gelösten Copolymers. In reinem *n*-Heptan ist ein deutlicher Anteil an aggregierten Polymerketten zu sehen, während dieser Anteil in einem *n*-Heptan/EtOH-Gemisch deutlich abnimmt.

ca. 3-4 nm isolierte Polymerketten/-knäuel repräsentiert, während das zweite bei ca. 70 nm die aggregierten Polymerknäuel darstellt. Diese aggregierten Polymerknäuel kapselten die Phosphorsäuregruppen in ihrem Inneren aufgrund ihrer Polaritätsdifferenz zum umgebenden Lösungsmittel ab. Desweiteren ist zu erkennen, daß der Anteil dieser Polymeraggregate erheblich war.

Vergleicht man dies mit dem Verhalten des Copolymers **PII^B** in einem Gemisch *n*-Heptan/EtOH = $\frac{3}{1}$, so verringerte sich der Anteil an größeren Aggregaten deutlich. Dies sollte zur Folge haben, daß die Anzahl zugänglicher hydrophiler Ankergruppen deutlich größer ist und somit auch für deren Anbindung an die Oberfläche der anorganischen Partikel zur Verfügung steht.

Nachdem die obigen Versuche zur Funktionalisierung der anorganischen Partikel durch die Copolymere **I** und **II** (Kapitel 7.3.2 und 7.3.2) auf der schnellen Zugabe der Partikeldispersionen zur Copolymerlösung beruhten, erläutern die Ergebnisse der DLS der reinen Copolymere (Abb. 7.14) die Ursache für die Bildung der aggregierten Partikel. Nachdem die phosphon- und phosphorsäurehaltigen Copolymere in *n*-Heptan aggregiert vorlagen, waren die hydrophilen Ankergruppen für eine Anbindung an die anorganischen Partikel nicht zugänglich.

Dies bedeutete jedoch, daß bei schneller Zugabe der Partikeldispersion und somit aller Partikel auf einmal, die Zahl der zur Verfügung stehenden hydrophilen An-

kergruppen zu gering war, um die Bindungsstellen auf der Oberfläche der Partikel ausreichend abzusättigen. Die Absättigung dieser Bindungsstellen erfolgte anschließend durch interpartikuläre Wechselwirkung und somit Agglomeration der Partikel (siehe hierzu Abb. 7.15 links).

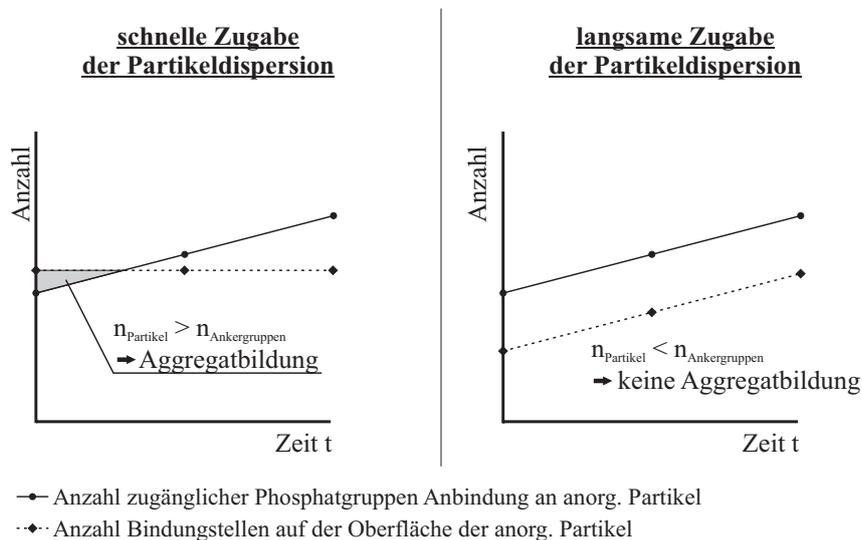


Abb. 7.15: Einfluß der Zugabegeschwindigkeit der Partikeldispersion auf Agglomeration der Partikel während des Funktionalisierungsschrittes.

Gäbe man jedoch die Partikeldispersion langsam zur Lösung der phosphon- und phosphorsäurehaltigen Copolymere, so führte dies zu einer sukzessiven Freisetzung der hydrophilen Ankergruppen (Abb. 7.14). Der Grund läge in dem langsam steigenden Eintrag des polaren Phasenvermittlers Ethanol, welcher das Aufbrechen der Polymeraggregate initiiert (Abb. 7.14). Da durch diese langsame Zugabe auch die Anzahl der Partikel sukzessiv anstiege, sollte idealerweise die Anzahl der hydrophilen Ankergruppen immer hoch genug für eine vollständige Absättigung der Bindungsstellen der Oberfläche der Partikel sein. Dies würde somit deren Absättigung durch interpartikuläre Wechselwirkung verhindern (siehe hierzu Abb. 7.15 rechts). Ein weiterer Punkt wäre, daß eine langsame Zugabe der Partikellösung, und somit des polaren Phasenvermittlers Ethanol, den Polymeraggregaten genügend Zeit geben sollte um aufzubrechen.

Nachdem nun der Grund für die Bildung von Aggregaten während der Funktionalisierung anorganischer Partikel mit phosphorsäurehaltigen Copolymere gefunden war, erfolgte eine Modifizierung der experimentellen Durchführung, welche für die

Modifizierung der SiO_2 -, CeO_2 - und Al_2O_3 -Partikel (Kap. 4.2.2.1 und 7.2) erfolgreich eingesetzt wurde.

Diese Modifizierung betraf die Zugabegeschwindigkeit der Partikeldispersion zu der Lösung phosphon- und phosphorsäurehaltiger Copolymere. Eine stark verlangsamte Zugabe der mittels EtOH verdünnten Partikellösung zur Lösung der amphiphilen Copolymere sollte die Agglomeration der Partikel unterbinden (Abb. 7.16).

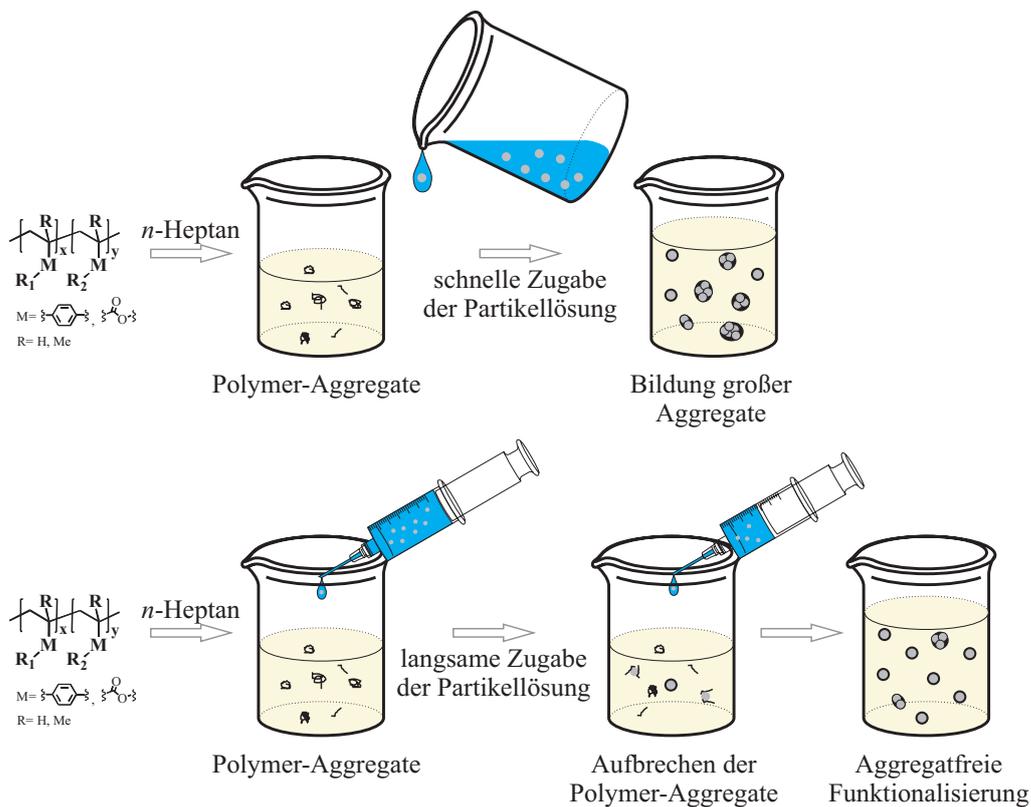


Abb. 7.16: Einfluß der Zugabegeschwindigkeit auf die Bildung von Aggregaten bei der Verwendung phosphon- und phosphorsäurehaltiger Copolymere sowie die daraus resultierende Änderung der experimentellen Durchführung des Funktionalisierungsschrittes.

Deshalb wurde Copolymer **PII^B** für die Modifizierung von Al_2O_3 - und CeO_2 -Partikeln eingesetzt. Hierzu wurden 100 mg **PII** in 6 mL n -Heptan gelöst, und die mittels Ethanol verdünnten Partikellösungen (120 mg wässrige Dispersion in 2 mL EtOH) wurden über eine Spritzenpumpe langsam zu der Polymerlösung zugegeben, wobei die Zugabegeschwindigkeit bei ca. $10 \frac{\text{cm}^3}{\text{h}}$ lag. Die gesamte Zugabe der Partikellösung beanspruchte einen Zeitraum von etwa 15 Minuten.

Für die CeO_2 -Partikel stellte sich nach Zugabe von ca. 0,5 mL des EtOH/CeO_2 aq.-Gemisches eine schwache Eintrübung der Lösung ein. Eine minimale Trübung der einphasigen Lösung ergab sich auch im Falle der Al_2O_3 -Partikel, allerdings erst bei einer Menge an zugegebener Partikellösung von ca. 1,0 mL. Trennte man die polaren Bestandteile durch Initiierung der Phasentrennung (Zugabe von 0,2 mL H_2O) ab und untersuchte die *n*-Heptanphase nach erfolgter Redispersierung mittels DLS und SEM, erhielt man die folgenden Ergebnisse (Abb. 7.17).

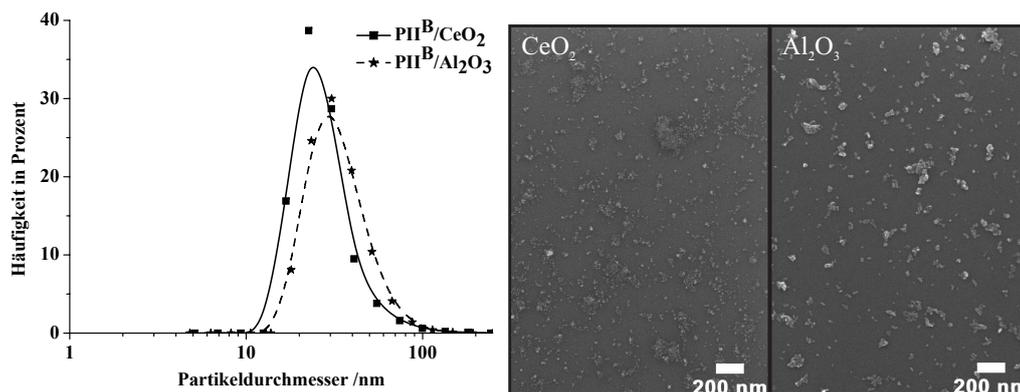


Abb. 7.17: Ergebnisse der DLS-Messungen der redispersierten *n*-Heptanphase der Systeme $\text{PII}^{\text{B}}/\text{CeO}_2$ und $\text{PII}^{\text{B}}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sowie der SEM-Aufnahmen.

Auf den ersten Blick war festzuhalten, daß die stark verlangsamte Zugabe der Partikellösung zu der Lösung der amphiphilen Copolymere in einer deutlichen geringeren Tendenz zur Bildung von Aggregaten resultierte. So ergaben sich bei verlangsamter Zugabe der Partikel (Abb. 7.17) Partikelgrößen im Bereich von 10-100 nm (CeO_2 -Partikel) und 15-120 nm (Al_2O_3 -Partikel). Eine Gegenüberstellung dieser Ergebnisse mit denjenigen einer schnellen Zugabe (Abb. 7.13) erbrachte eine Verschiebung der Verteilungsmaxima hin zu kleineren Partikelgrößen (CeO_2 : 70 nm (schnelle Zugabe) vs. 20 nm (langsame Zugabe)) sowie nur einen minimalen (Al_2O_3) oder keinen (CeO_2) Anteil an Partikeln mit einer Größe über 100 nm Durchmesser.

Diese Resultate belegten, daß phosphorsäurehaltige Copolymere zur Funktionalisierung anorganischer Partikel geeignet sind. Es war jedoch eine Modifizierung der experimentellen Durchführung der Funktionalisierung erforderlich. Diese wurde aufgrund der Aggregationstendenz der Copolymere in Alkanen, welche bei

den PEHMA-co-PPEOMA und PEHMA-co-P4VPSB nicht auftrat, notwendig. Das Verfahren der schnellen Zugabe der Partikellösung zur Lösung des amphiphilen Copolymers, welches im Falle der SiO₂-Partikel (Kap. 4.2.2.1) und auch für CeO₂ und Al₂O₃ in Verbindung mit dem Copolymer PEHMA-co-P4VPSB (Kap. 7.2) so erfolgreich angewendet wurde, konnte nicht mehr angewendet werden. Deshalb wurde für alle nachfolgenden Versuche, in denen phosphon- und phosphorsäurehaltige Copolymere eingesetzt wurden, die Dispersion der anorganischen Partikel langsam über eine Spritzenpumpe zur Lösung der Copolymere zugegeben.

In den Abschnitten 7.3.3-7.3.5 wird der Unterschied zwischen Phosphorsäuregruppen und Phosphonsäuregruppen, als Ankergruppen für die Anbindung der amphiphilen Copolymere an die Oberfläche der anorganischen Partikel, beschrieben. Darüber hinaus wurde die Auswirkung eines Alkylspacers, zwischen der Ankergruppen und dem Polymerrückgrat, auf die Anbindung an die anorganischen Partikel näher betrachtet.

7.3.3 Poly(2-ethylhexylmethacrylat-co-2-(Methacryloyloxy)-ethylphosphonsäure) (PIII)

Copolymer **PIII** (siehe Tabelle 7.5) enthielt als Ankergruppen zur Anbindung an die anorganischen Partikel, anstelle der in den Copolymeren **PII** eingesetzten Phosphorsäuregruppen, Phosphonsäuregruppen. Der Vorteil von Phosphonsäuregruppen ist deren höhere Hydrolysebeständigkeit im Vergleich zu den Phosphorsäuregruppen.[145] Die in Tabelle 7.5 aufgeführten Copolymere wurden synthetisiert und zur Funktionalisierung der CeO₂- und Al₂O₃-Partikel in einem *n*-Heptan/EtOH/H₂O-Lösungsmittelsystem verwendet.

Tabelle 7.5: Zusammensetzung und Molekulargewichte der Copolymere **PIII**^A und **PIII**^B.

	hydrophobes Monomer	hydrophiles Monomer	M_n ¹ $\times \frac{\text{mol}}{\text{g}}$	PDI ¹
PIII ^A	0,82 (EHMA)	0,18 (MOEPA)	33600	2,0
PIII ^B	0,86 (EHMA)	0,14 (MOEPA)	30700	1,9

¹ Ermittelt mittels GPC gegen einen PMMA-Standard

Aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Copolymere **PIII^A** und **PIII^B** errechneten sich die in Tab. 7.5 angegebenen molaren Anteile der Monomere. Hierfür konnten die Signale der Methylenprotonen in α -Position zur Estergruppe nur bedingt verwendet werden. Dieses Signal des Monomers EHMA (COOCH_2CH , $\delta=3,81\text{-}3,74$ ppm) überlagerte sich mit dem Signal der Methylprotonen des Phosphonsäuredimethylsters ($\text{PO}(\text{OCH}_3)_2$). Um die molaren Anteile zu berechnen wurde von diesem Signal ($\delta=3,81\text{-}3,74$ ppm) der Anteil der Methylprotonen ($\text{PO}(\text{OCH}_3)_2$) des Monomers MOEPA abgezogen, wofür das Signal $\delta=4,15$ ppm ($\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OMe})_2$) verwendet wurde. Als Resultat erhielt man die folgenden Integrale, und daraus wiederum die molaren Anteile der Monomere an den Copolymeren:

- **PIII^A** EHMA (COOCH_2CH , $\delta=3,81\text{-}3,74$ ppm, $f=1,0$) und MOEPA ($\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OMe})_2$, $\delta=4,15$ ppm, $f=0,22$)
- **PIII^B** EHMA (COOCH_2CH , $\delta=3,81\text{-}3,74$ ppm, $f=1,0$) und MOEPA ($\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OMe})_2$, $\delta=4,15$ ppm, $f=0,16$)

Aufgrund der vorangegangenen Ergebnisse in Kapitel 7.3.2 wurden die Dispersionen der anorganischen Partikel erneut langsam über eine Spritzenpumpe zur Lösung der amphiphilen Copolymere gegeben. Die Durchführung und die eingesetzten Mengen entsprachen ebenfalls denjenigen aus Kapitel 7.3.2.

Unmittelbar nach Zugabe der CeO_2 -Partikel zu der Lösung des Copolymers **PIII^A** bildete sich ein weißer Niederschlag innerhalb der monophasischen Lösung. Ein Niederschlag ergab sich auch bei Einsatz des Copolymers **PIII^B**. Nach erfolgter Abtrennung der polaren Anteile und Untersuchung der verbleibenden *n*-Heptanphase mittels IR-Spektroskopie konnten keine CeO_2 -Partikel in dieser Phase detektiert werden.

Ein anderes Bild zeichnete die Verwendung von Al_2O_3 -Partikel. Zwar führte die Zugabe der Partikeldispersion zur Lösung der Copolymere **PIII^A** und **PIII^B** zu einer minimalen Trübung der einphasigen Lösung, jedoch kam es nicht zur Bildung eines sich absetzenden Niederschlages. Nach Abtrennung der polaren Phase durch Zugabe von H_2O wurde die verbleibende Heptanphase getrocknet, der Rückstand in *n*-Heptan redispersiert und durch DLS, SEM und IR-Spektroskopie untersucht (DLS und SEM siehe Abb. 7.18).

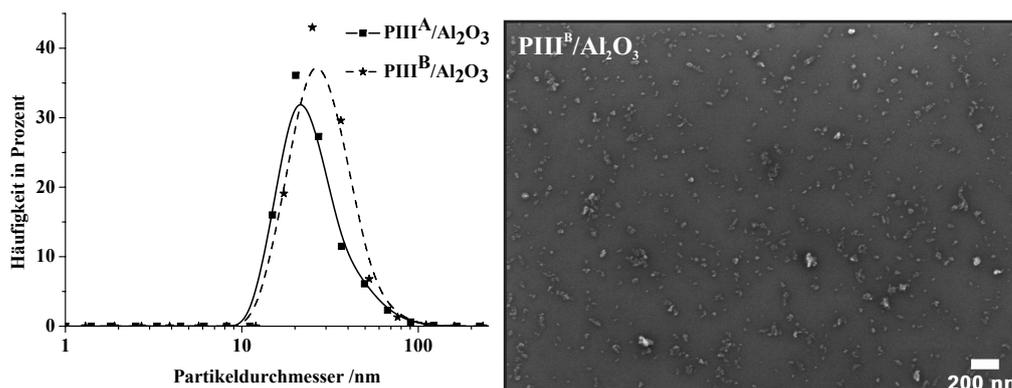


Abb. 7.18: Ergebnisse der DLS-Messungen der redispergierten *n*-Heptanphase der Systeme $\text{PIII}^{\text{A}}/\text{Al}_2\text{O}_3$ und $\text{PIII}^{\text{B}}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sowie der dazugehörigen SEM-Aufnahmen.

Die IR-Spektren der *n*-Heptanphasen der Systeme $\text{PIII}^{\text{A}}/\text{Al}_2\text{O}_3$ und $\text{PIII}^{\text{B}}/\text{Al}_2\text{O}_3$ wiesen eindeutig die charakteristischen Signale des anorganischen Materials ($\nu = 3288 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu = 3084 \text{ cm}^{-1}$) sowie diejenigen der Copolymere ($\nu = 2860\text{-}2959 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu = 1725 \text{ cm}^{-1}$) auf.

Die Daten der DLS und die SEM-Aufnahmen zeigten Partikelgrößen im Bereich von 10 bis 100 nm. Der mittlere Durchmesser betrug ungefähr 20-30 nm, unabhängig von dem eingesetzten Copolymer. Es handelte sich größtenteils um nicht-aggregierte, isolierte funktionalisierte Al_2O_3 -Partikel.

Da die Copolymere PIII^{A} und PIII^{B} Al_2O_3 , jedoch nicht CeO_2 -Partikel funktionalisieren konnten, ist offensichtlich die Wechselwirkung zwischen der Phosphonsäuregruppe und Al_2O_3 stärker als diejenige mit CeO_2 . Vergleicht man die Ergebnisse allerdings mit denjenigen der Copolymere **PII**, so binden Phosphorsäuregruppen stärker als Phosphonsäuregruppen an anorganische Oberflächen. Dies beruhte auf der Tatsache, daß Copolymer **PII** sowohl Al_2O_3 - und CeO_2 -Partikel funktionalisieren konnte, nicht jedoch Copolymer **PIII**, welches lediglich Al_2O_3 modifizieren konnte.

Dies war möglicherweise auf eine höhere Anzahl von Rotationsfreiheitsgraden der Phosphorsäuregruppe gegenüber der Phosphonsäuregruppe zurückzuführen. Ursache hierfür war die Anbindung der hydrophilen Ankergruppen im Monomer über eine *C-O-P*-Bindung anstelle einer *C-P*-Bindung. Diese zusätzliche *O-P*-Bindung verlieh der Phosphorsäuregruppe offenbar eine höhere Beweglichkeit und resultierte somit in einer stärkeren Wechselwirkung mit der Oberfläche der

anorganischen Partikel.

Ein Einfluß der Zusammensetzung der Copolymere **PIII** auf den Transfer der Al_2O_3 -Partikel war nicht zu erkennen, da auch ein erhöhter Anteil der Phosphonsäuregruppen (18 mol-% anstelle von 14 mol-%) zu keiner Änderung in der Partikelgrößenverteilung der Al_2O_3 -Partikel führte.

7.3.4 Poly(2-ethylhexylmethacrylat-*co*-5-(Phosphonoxy)-pentylmethacrylat) (PIV)

Der Einfluß eines Alkylspacers zwischen dem Polymerrückgrat und der hydrophilen Ankergruppe auf die Funktionalisierung anorganischer Partikel sollte durch Einsatz der Copolymere **PIV** (Kap. 7.3.4) und **PV** (Kap. 7.3.5) ermittelt werden. Hierfür wurde Copolymer **PIV** (Tab. 7.6) (100mg) mit je 120 mg wässriger Partikeldispersion ($\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) in dem Lösungsmittelsystem *n*-Heptan/EtOH/ H_2O (6 mL/2 mL/0,2 mL) umgesetzt.

Tabelle 7.6: Zusammensetzung und Molekulargewichte der Copolymere **PIV**.

	hydrophobes Monomer	hydrophiles Monomer	M_n^1 $\times \frac{\text{mol}}{\text{g}}$	PDI ¹
PIV	0,90 (EHMA)	0,10 (PPMA)	30500	1,9

¹ Ermittelt mittels GPC gegen einen PMMA-Standard

Die molaren Anteile des Copolymers **PIV** wurden erneut mittels dessen ¹H-NMR-Spektrums berechnet. Hierzu dienten die Signale der Methylenprotonen in α -Position zu den Estergruppen der Monomere EHMA (COOCH_2CH , $\delta=3,81$ ppm, $f=1,0$) und PPMA ($\text{COOCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OPO}(\text{OH})_2$, $\delta=3,81$ & $3,43$ ppm, $f=\text{je } 0,1$).

Die Partikeldispersion wurde wie bereits für die Copolymere **PII** und **PIII** mittels einer Spritzenpumpe zu der Lösung des amphiphilen Copolymers zugegeben. Nach Zugabe der CeO_2 -Partikel verblieb eine leichte Trübung in der einphasigen Lösung. Im Falle der Al_2O_3 -Partikel ergab sich eine etwas stärkere Trübung der *n*-Heptanphase als im Falle der CeO_2 -Partikel. Nach erfolgter Abtrennung der polaren

Phase durch Zugabe von H_2O wurde die verbleibende *n*-Heptanphase eingengt, in *n*-Heptan redispersiert und diese Dispersion mittels SEM und DLS untersucht (Abb. 7.19).

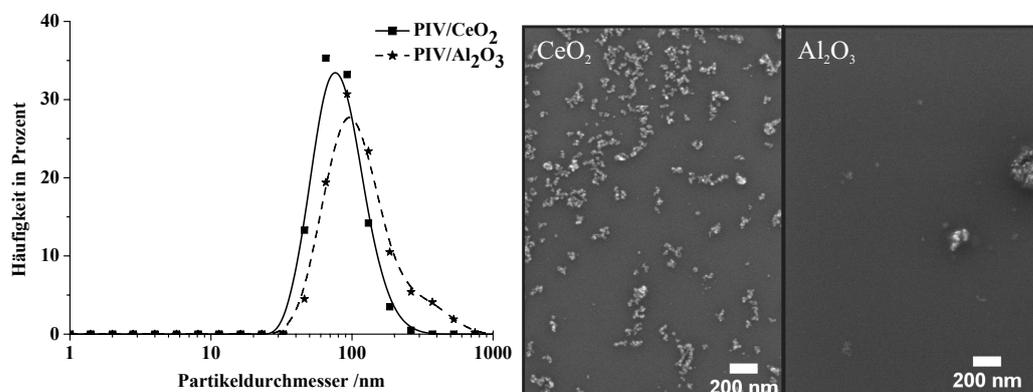


Abb. 7.19: Ergebnisse der DLS-Messungen der redispersierten *n*-Heptanphase der Systeme *PIV/CeO₂* und *PIV/Al₂O₃* sowie der SEM-Aufnahmen.

Die dynamische Lichtstreuung zeigte Al_2O_3 -Partikel mit einem Durchmesser von ca. 50 bis größer 500 nm und CeO_2 -Partikel mit einem Durchmesser im Bereich von 50 nm bis ca. 200 nm Durchmesser. In beiden Fällen lag der mittlere Durchmesser der Partikel bei etwa 100 nm. Die IR-Spektren der Rückstände der *n*-Heptanphasen bestätigten das Vorliegen des Copolymers wie auch des jeweiligen anorganischen Materials. Es hatte eine nicht unerhebliche Aggregation der Teilchen während ihres Transfers in die *n*-Heptanphase stattgefunden.

Vergleicht man diese Ergebnisse nun mit denjenigen des Copolymers **PII** (Kapitel 7.3.2), so wirkte sich ein größerer Abstand zwischen hydrophiler Ankergruppe und Polymerrückgrat, da eine $-(\text{CH}_2)_5-$ Einheit anstelle einer $-(\text{CH}_2\text{CH}_2)-$ Einheit vorlag, negativ auf die Funktionalisierung der anorganischen Partikel aus. Dieser negative Einfluß trat sowohl für die Al_2O_3 - als auch CeO_2 -Teilchen auf.

7.3.5 Poly(2-ethylhexylmethacrylat-co-5-(Methacryloyloxy)-pentyolphosphonsäure) (PV)

Ob sich dieser negative Einfluß eines Alkylspacers (Kap. 7.3.4) auch für die Phosphonsäuren zeigte, wurde durch den Einsatz des Copolymers **PV** (Tabelle 7.7) betrachtet. Die molaren Anteile des Copolymers **PV** wurden mittels dessen

Tabelle 7.7: Zusammensetzung und Molekulargewichte der Copolymeren V.

	hydrophobes Monomer	hydrophiles Monomer	M_n^1 $\times \frac{\text{mol}}{\text{g}}$	PDI ¹
PV	0,91 (EHMA)	0,09 (MOPPA)	26900	2,2

¹ Ermittelt mittels GPC gegen einen PMMA-Standard

¹H-NMR-Spektrums berechnet. Hierzu dienten die Signale der Methylenprotonen in α -Position zu den Estergruppen der Monomere EHMA (COOCH_2CH , $\delta=3,82$ ppm, $f=1,0$) und MOPPA ($\text{COO}(\text{CH}_2)_5\text{PO}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$, $\delta=4,11-4,03$ ppm, $f=0,19$).

Als Lösungsmittelsystem für die Funktionalisierung der CeO_2 - und Al_2O_3 -Partikel fungierte ein Gemisch aus *n*-Heptan/EtOH/ H_2O . Die Partikeldispersion wurde mittels einer Spritzenpumpe zur Lösung des amphiphilen Copolymers zugegeben. Die Zugabe der Partikellösungen zur Lösung des amphiphilen Copolymers führte im Falle der CeO_2 -Partikel zu einer leichten Trübung der monophasischen Lösung, währenddessen bei Zugabe der Al_2O_3 -Partikel eine klare, einphasige Lösung entstand. Nach Initiierung der Phasentrennung durch Zugabe von H_2O wurden die verbleibenden *n*-Heptanphasen abgetrennt, eingengt, die Rückstände erneut in *n*-Heptan redispersiert und diese mittels DLS und SEM analysiert (Abb. 7.20).

Die Ergebnisse der Lichtstreuung erbrachten mittlere Partikeldurchmesser von 30 nm für die CeO_2 -Partikel sowie 60 nm für die Al_2O_3 -Partikel. Ausgehend von Partikelgrößen von 10 nm für CeO_2 bzw. 20 nm für Al_2O_3 zeigte sich lediglich für Al_2O_3 eine gewisse Aggregation der Teilchen. Insbesondere dort kam es zur Bildung funktionalisierter Partikel mit einer Größe im Bereich von 100-200 nm. SEM-Aufnahmen bestätigten diese Funde.

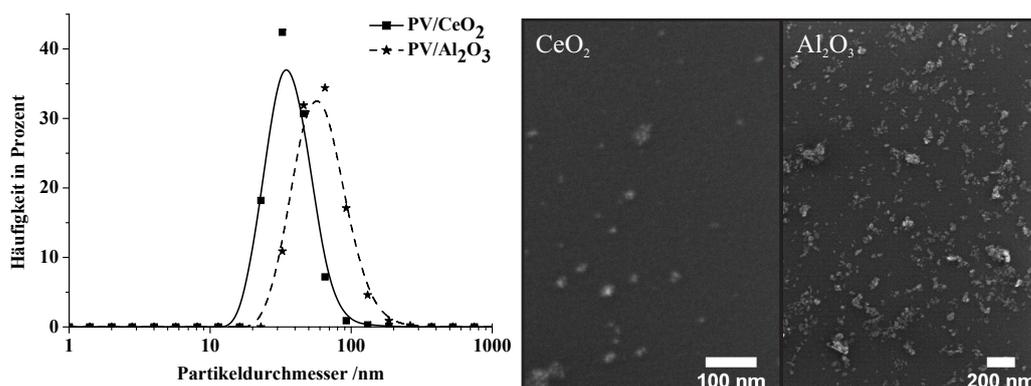


Abb. 7.20: Ergebnisse der DLS-Messungen der redispergierten *n*-Heptanphase der Systeme *PV/CeO₂* und *PV/Al₂O₃* sowie der dazugehörigen SEM-Aufnahmen.

Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit denjenigen des Copolymers **PIII** offenbarte, daß Copolymer **PV** eindeutig besser für die Funktionalisierung anorganischer Partikel geeignet ist als sein Analogon **PIII**. Im Gegensatz zu Copolymer **PIII** war Copolymer **PV** in der Lage CeO₂-Partikel nahezu agglomerationsfrei zu funktionalisieren. Allerdings ist diese Fähigkeit für Al₂O₃ weniger gut ausgeprägt, als dies für Copolymer **PIII** (Abb. 7.3.3) der Fall war. Copolymer **PIII** führte zu funktionalisierten Al₂O₃-Partikeln, deren Größen sämtlich kleiner als 100 nm waren.

Diese Resultate ergaben einen anderen Zusammenhang zwischen dem Abstand der Phosphonsäureankergruppen vom Polymerrückgrat und der Eignung der entsprechenden Copolymere zur Funktionalisierung der anorganischen Partikel als diejenigen der Phosphorsäureankergruppen (Kapitel 7.3.2 und 7.3.4). Offensichtlich bedeutete ein längerer Alkylspacer zwischen Phosphonsäureankergruppe und Polymerückgrat eine bessere Anbindung der hydrophilen Gruppe an die Oberfläche der anorganischen Partikel. Im Gegensatz hierzu zeigten die Phosphorsäureankergruppen dieses Verhalten nicht, was die in Kapitel 7.3.3 geäußerte These unterstützte, wonach die Phosphorsäuregruppen (aufgrund der C-O-P-Bindung) flexibler waren und somit besser mit der Oberfläche der Partikel wechselwirkten. Deshalb war für Phosphorsäuregruppen ein längerer Alkylspacer nicht notwendig (Ergebnisse aus Kapitel 7.3.2 und 7.3.2). Hier führte ein längerer Alkylspacer zu einer erhöhten Flexibilität der Ankergruppen und somit zu deren besserer Eignung zur Funktionalisierung anorganischer Partikel.

7.3.6 Anwendung der Copolymere PI-PV auf TiO₂-, ZnO- und Fe₃O₄-Partikel

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln die Eignung phosphorsäurehaltiger und phosphonsäurehaltiger Copolymere zur Funktionalisierung von Al₂O₃- und CeO₂-Partikeln dargelegt wurde, erfolgte deren Einsatz um TiO₂-, ZnO- und Fe₃O₄-Partikel zu modifizieren.

ZnO kann aufgrund seiner starken Adsorption im UV-Bereich für UV adsorbierende Materialien eingesetzt werden[146]. Fe₃O₄ ist aufgrund seiner magnetischen Eigenschaften für verschiedene Anwendung etwa in der Medizin und Pharmazie geeignet[147]. TiO₂ findet als Pigment Anwendung, etwa im Bereich der Kosmetik, im Energiesektor oder etwa für Solarzellen[148].

Um die Oberfläche dieser Partikel zu modifizieren, wurden die Copolymere **PI** bis **PV** eingesetzt. Als Reaktionsmedium diente das Lösungsmittelsystem *n*-Heptan/EtOH/H₂O. Für alle Experimente wurden 100 mg der amphiphilen Copolymere **PI-PV** in 6 mL *n*-Heptan gelöst. Zu dieser Lösung wurden die wässrigen Partikeldispersionen, verdünnt mit 2 mL EtOH, über eine Spritzenpumpe ($Q = 10 \frac{\text{mL}}{\text{h}}$) zu der Lösung der amphiphilen Copolymere zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde das einphasige Gemisch für ca. 10 Minuten gerührt und eine Phasentrennung durch Zugabe von 0,2 mL H₂O eingeleitet. Die Untersuchungen mittels DLS und SEM fanden an den in *n*-Heptan redispergierten abgetrennten unpolaren Phasen statt. Die Eignung dieser Copolymere zur Funktionalisierung dieser anorganischen Partikel ist in Tabelle 7.8 dargestellt.

Tabelle 7.8: Tabellarische Übersicht ob der Eignung der Copolymere **PI**, **PII**, **PIII**, **PIV** und **PV** zur Funktionalisierung von TiO₂-, ZnO- und Fe₃O₄-Partikeln.

Copolymer	TiO ₂	ZnO	Fe ₃ O ₄
PI ^{A,B,C}	✓	—	—
PII ^{A,B}	✓	—	—
PIII ^{A,B}	✓	—	—
PIV	✓	✗	✓
PV	✓	✗	✓

Die Einträge in Tabelle 7.8 geben hierbei lediglich an, ob mit Hilfe dieser Copolymere **PI** bis **PV** ein Transfer anorganischer Partikel von der polaren in die unpolare

Phase stattgefunden hatte. Im folgenden werden die Ergebnisse für die einzelnen Partikel vorgestellt.

7.3.6.1 Funktionalisierung der Titandioxidpartikel

Wie bereits in Tabelle 7.8 angedeutet, bedingte der Einsatz der Copolymere **PI** bis **PV** einen Transfer der TiO_2 -Partikel von der wässrigen Phase in die unpolare Phase und somit deren Funktionalisierung. Untersucht wurden die unpolare Phase mittels dynamischer Lichtstreuung (Abb. 7.21) und Rasterelektronenmikroskopie (Abb. 7.22). Der Durchmesser der eingesetzten Partikel TiO_2 -Partikel betrug laut Angabe des Herstellers ca. 100 nm.

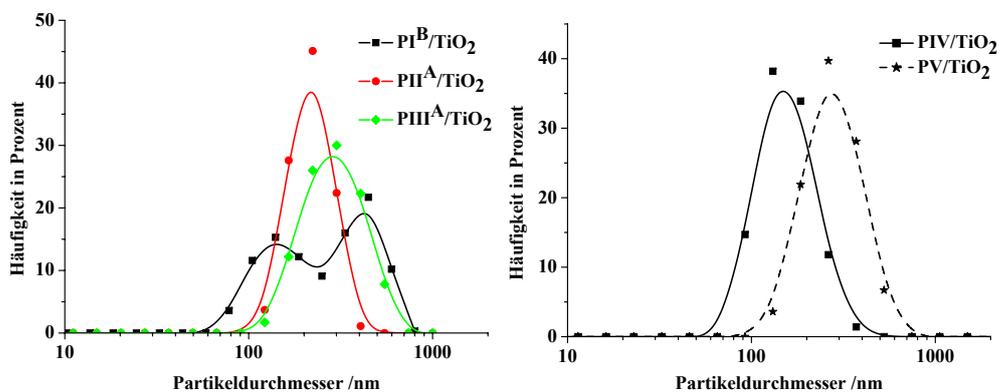


Abb. 7.21: Ergebnisse der DLS der Systeme $\text{PI}^{\text{B}}/\text{TiO}_2$, $\text{PII}^{\text{A}}/\text{TiO}_2$, $\text{PIII}^{\text{A}}/\text{TiO}_2$, PIV/TiO_2 und PV/TiO_2 nach erfolgter Redispergierung der eingegangenen unpolaren Phasen.

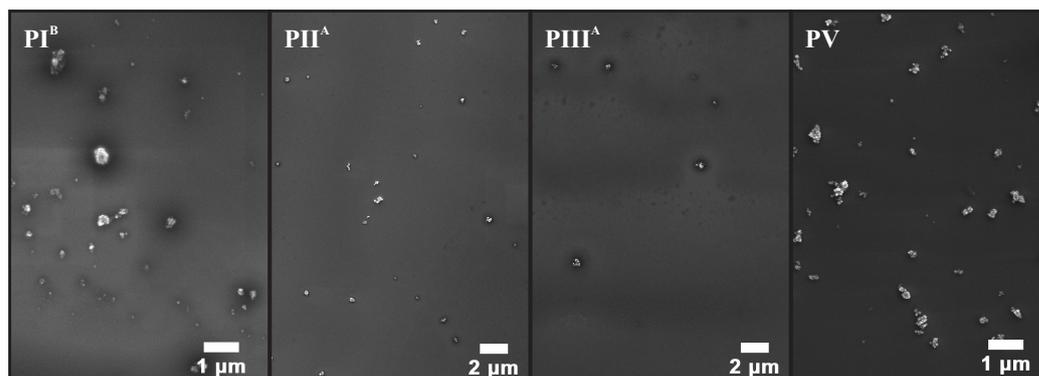


Abb. 7.22: Ergebnisse der SEM-Messungen der Systeme $\text{PI}^{\text{B}}/\text{TiO}_2$, $\text{PII}^{\text{A}}/\text{TiO}_2$, $\text{PIII}^{\text{A}}/\text{TiO}_2$ und PV/TiO_2 nach erfolgter Redispergierung der eingegangenen unpolaren Phasen.

Die DLS ergab eine bimodale Verteilung der Partikeldurchmesser für das System

PI^B/TiO₂. Die funktionalisierten Partikel erreichten hierbei Größen bis zu einem Mikrometer. Der Transfer der TiO₂-Partikel führte somit zu deren Agglomeration. Für die Systeme **PII^A**/TiO₂, **PIII^A**/TiO₂, **PIV**/TiO₂ und **PV^A**/TiO₂ erhielt man demgegenüber monomodale Verteilungen der Partikelgrößen.

Für die Systeme **PII^A**/TiO₂ und **PIV**/TiO₂ war die Tendenz zur Bildung von Aggregaten geringer als für die Systeme **PIII^A**/TiO₂ und **PV**/TiO₂. Die mittleren Durchmesser betragen etwa 200 nm für **PII^A**, 300 nm für **PIII^A** und 150 nm für **PIV^A**. Zieht man in Betracht, daß der Durchmesser der unfunktionalisierten TiO₂-Partikel bereits bei ca. 100 nm betrug, so war die Aggregation der Teilchen bei Verwendung von Phosphorsäuren sehr gering, während die Phosphonsäuren deutlich größere Partikel/Aggregate hervorbrachten. Bildlich betrachtet bestanden die funktionalisierten Partikel des Systems **PII^A**/TiO₂ aus 2-3 TiO₂-Partikeln und diejenigen des Systems **PIV**/TiO₂ im Mittel aus 1-2 TiO₂-Partikeln. Der Transfer der TiO₂-Partikel war somit nur mit einer minimalen Agglomeration der Teilchen verbunden, sofern Phosphorsäuregruppen als Ankergruppen eingesetzt wurden.

7.3.6.2 Funktionalisierung von Zinkoxidpartikel

Nachdem TiO₂-Partikel mit Phosphonsäure- bzw. Phosphorsäurehaltigen Copolymeren funktionalisiert werden konnten, wurde dies auf ZnO übertragen. Für die Funktionalisierung der ZnO-Partikel wurden die Copolymere **PII** bis **PV** eingesetzt. Auf die Verwendung der Copolymere **PI** wurde aufgrund deren bisheriger schlechter Ergebnisse verzichtet.

Der Durchmesser der unfunktionalisierten ZnO-Partikel betrug laut Herstellerangaben etwa 50 nm. Unmittelbar nach Zugabe der ZnO-Dispersion zu den Lösungen der amphiphilen Copolymere kam es in allen Fällen zu einer starken Eintrübung der einphasigen Gemische. Untersuchte man die unpolaren Phasen anschließend mittels DLS, zeigten die Daten eine erhebliche Aggregation der Teilchen mit mittleren Durchmessern im Bereich von 500-1000 nm an. Exemplarisch seien die Größenverteilungen der Systeme **PIV**/ZnO und **PV**/ZnO in Abb. 7.23 gezeigt. Es gilt anzumerken, daß es bei diesen Dispersionen zu einem Absetzen des anorganischen Materials kam.

Die beobachtete erhebliche Aggregation der ZnO-Teilchen (Abb. 7.23) sowie der durch gravimetrische Analyse der nichtflüchtigen Rückstände der polaren Phasen

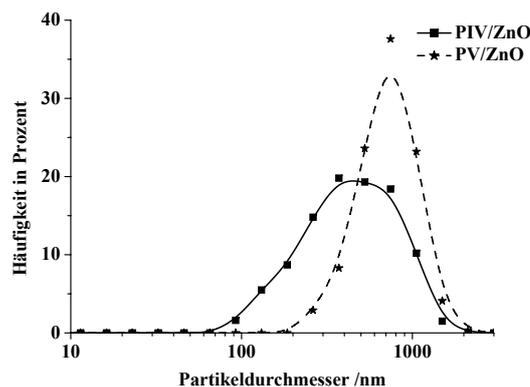


Abb. 7.23: Ergebnisse der DLS der Systeme **PIV/ZnO** und **PV/ZnO** nach erfolgter Redispergierung der eingengten unpolaren Phasen.

detektierte unvollständige Transfer der anorganischen Partikel in die unpolare Phase machten die geringe Eignung dieser Copolymere zur Funktionalisierung der ZnO-Partikel deutlich.

7.3.6.3 Funktionalisierung von Eisen-(II,III)-oxidpartikel

Eisenoxid, insbesondere Magnetit, erweckt aufgrund seiner magnetischen Eigenschaften großes Interesse, etwa in der Medizin, Katalyse oder Biotechnologie[149, 150, 151]. Aufgrund dessen wurde die Eignung des Verfahrens der Mehrkomponenten-Lösungsmittelsysteme, in Kombination mit phosphonsäurehaltigen- bzw. phosphorsäurehaltigen Copolymeren, zur Funktionalisierung von Fe_3O_4 -Partikeln untersucht. Die von der Firma Sigma Aldrich®erworbenen Eisenoxidpartikel hatten laut Herstellerangabe einen mittleren Durchmesser von ca. 100 nm. Es gilt jedoch zu beachten, daß diese Partikel als Feststoff vorlagen, und zunächst durch Behandlung mit Ultraschall in Ethanol dispergiert werden mussten.

Als oberflächenaktive Substanzen zur Modifizierung der Fe_3O_4 -Partikel wurden die Copolymere **PIV** und **PV** eingesetzt (siehe Kapitel 7.3.6.2). Das Mehrkomponenten-Lösungsmittelsystem für die Funktionalisierung der Eisenoxidpartikel bestand aus einem Gemisch aus *n*-Heptan/EtOH. Die Dispersion der Fe_3O_4 -Partikel (in Ethanol) zu den Lösungen der amphiphilen Copolymere wurde mittels einer Spritzenpumpe zugegeben. Die Abtrennung der polaren Phasen erfolgte durch Zugabe von 0,2 mL H_2O und der daraus entstehenden Phasentrennung.

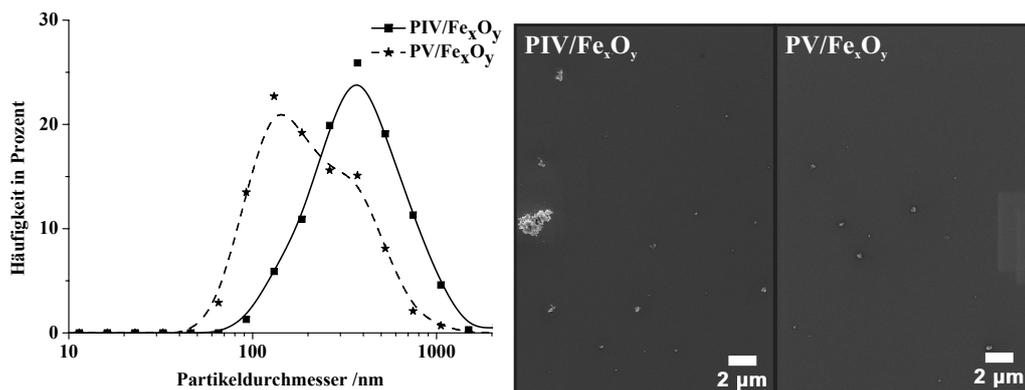


Abb. 7.24: Ergebnisse der DLS der Systeme PIV/Fe_xO_y und PV/Fe_xO_y nach erfolgter Redispergierung der eingeeengten unpolaren Phasen sowie der SEM-Aufnahmen.

DLS und SEM (Abb. 7.24) zeigen, daß für beide Copolymers **PIV** und **PV** eine Aggregation der Teilchen während ihres Transfers in die unpolare Phase eintrat. Die mittleren Partikelgrößen lagen bei etwa 200 nm für **PV** und 400 nm für **PIV**. Es trat eine nicht unerhebliche Aggregation der Partikel ein, insbesondere für **PIV**. Im Fall von **PIV** ergab sich auch eine leicht bimodale Verteilung der Partikelgrößen. Fe_3O_4 -Partikel lassen sich offensichtlich besser mit phosphonsäurehaltigen als mit phosphorsäurehaltigen Copolymeren modifizieren.

Eine mögliche Ursache für die Aggregation der Teilchen lag in der unvollständigen Dispergierung des anorganischen Feststoffes. Untersuchungen dieser in EtOH dispergierten Partikel durch SEM wiesen Aggregate von mehreren hundert Nanometer auf.

7.3.7 Zusammenfassung

Betrachtet man die Resultate der Kapiteln 7.3.1 bis 7.3.6, so erwiesen sich sowohl Phosphorsäuregruppen als auch Phosphonsäuregruppen als geeignete Ankergruppen für die Anbindung an Oberflächen anorganischer Partikel. Amphiphile Copolymere, die diese Gruppen enthielten, wurden erfolgreich für die Funktionalisierung von CeO_2 - und Al_2O_3 -Partikel eingesetzt (Kapitel 7.3.1 bis 7.3.5). Desweiteren sind diese Copolymere auch geeignet, um TiO_2 - und Fe_xO_y -Partikel zu funktionalisieren (Kapitel 7.3.6).

Eine kritische Betrachtung der Ergebnisse aus den Kapiteln 7.3.1 bis 7.3.5 zeigt klar einen Nachteil der Methode der Mehrkomponenten-Lösungsmittelsysteme auf.

Dieses Verfahren erfordert die Anpassung der amphiphilen Copolymere hinsichtlich ihrer hydrophilen Ankergruppen in Bezug auf die jeweiligen anorganischen Partikel und ihrer individuellen Oberflächeneigenschaften. So konnte zum Beispiel ein phosphonsäurehaltiges Copolymer **PIII** Al₂O₃-, jedoch keine CeO₂-Partikel funktionalisieren. Führt man einen Alkylspacer zwischen Polymerrückgrat und Ankergruppe (**PV**, Kap. 7.3.5) ein, so lassen sich auch CeO₂-Partikel modifizieren, jedoch wirkte sich dieser Spacer negativ auf die Funktionalisierung der Al₂O₃-Partikel aus. Somit ergaben sich eine Vielzahl von Faktoren die eine erfolgreiche Modifizierung beeinflussen konnten. Eine Vorhersage, ob eine Modifizierung eines anorganischen Partikels möglich ist, gestaltete sich deshalb sehr schwierig.

7.4 POSTMODIFIZIERUNG FUNKTIONALISierter PARTIKEL

Die Resultate aus Kapitel 4 und Kapitel 7 ergaben die Eignung des Verfahrens der Mehrkomponenten-Lösungsmittelsysteme zur Modifizierung anorganischer Partikel. Es konnten erfolgreich oxidische Nanopartikel (SiO₂, CeO₂, Al₂O₃, TiO₂ und Fe₃O₄) von deren Dispersion in einem polaren Lösungsmittel (Wasser, Ethanol) in ein unpolares Lösungsmittel überführt und gleichzeitig mittels eines amphiphilen Copolymers funktionalisiert werden. Kapitel 5.2 erbrachte den Nachweis, daß dieses Verfahren eine weitere, nicht zur Adsorption auf der Oberfläche des anorganischen Materials befähigte, funktionelle Gruppe innerhalb des amphiphilen Copolymers toleriert. Dort diente ein Amin zur Anbindung dieser Partikel an eine Polyurethanmatrix.

In diesem Kapitel wird die Eignung dieses Verfahrens hinsichtlich dessen Fähigkeit, eine Postmodifizierung der funktionalisierten Partikel auch innerhalb des Mehrkomponenten-Lösungsmittelgemisches durchzuführen, diskutiert. Der Begriff der Postmodifizierung wird nachfolgend für eine Reaktion verwendet, die auf der Oberfläche des anorganischen Partikels stattfand, nachdem das amphiphile Copolymer auf dem anorganischen Material adsorbiert wurde. Um dies durchzuführen, musste das amphiphile Copolymer eine funktionelle Gruppe besitzen, die eine solche Reaktion erlaubte. Als Reaktionstypus für eine solche Postmodifi-

zierung der Partikel wurde die Azid-Alkin-Cycloaddition („click-chemistry“)[152] verwendet, da diese Reaktion selektiv, in hohen Ausbeuten sowie unter äußerst milden Bedingungen abläuft[153, 154].

Die Postmodifizierung der Partikel konnte dabei prinzipiell über zwei verschiedene Wege ablaufen (Abb. 7.25). Der erste Weg bestand im Einbau einer

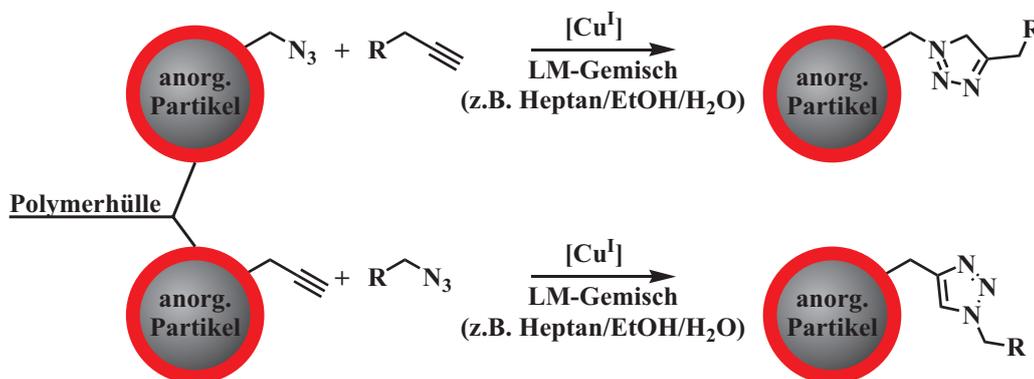


Abb. 7.25: Schematische Darstellung der beiden Vorgehensweisen zur Postmodifizierung der anorganischen Partikel mittels Azid-Alkin-Cycloaddition („click-chemistry“).

Azidfunktionalität in das amphiphile Copolymer, welches zur Funktionalisierung der anorganischen Partikel eingesetzt wurde. Nach erfolgter Adsorption des Copolymers wurden die funktionalisierten Partikel mit einem Alkin unter Cu^{I} -Katalyse umgesetzt. Der zweite Weg erfolgte unter Umkehr der beiden Funktionalität, womit das amphiphile Copolymer die Alkinfunktionalität trug und die hiermit funktionalisierten Partikel mit einem Azid umgesetzt wurden.

7.4.1 Postmodifizierung funktionalisierter SiO_2 -Partikel

Zunächst wurde die Postmodifizierung an funktionalisierten SiO_2 -Partikeln untersucht. Hierfür wurden die folgenden amphiphilen Copolymere eingesetzt (Abb. 7.26, Tab. 7.9). Copolymer VI^{Azid} wurde durch eine radikalische Polymerisation von EHMA, PEOMA und 3-Azidopropylmethacrylat (AzPMA)[155] und Copolymer $\text{VII}^{\text{Alkin}}$ durch eine radikalische Polymerisation von EHMA, PEOMA und Propargylmethacrylat (PgMA) hergestellt (Kap. 10.4).

Die Zusammensetzung der Copolymere wurde aus deren $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bestimmt. Hierfür dienten die Methylenprotonen in α -Stellung zu den Estergruppen

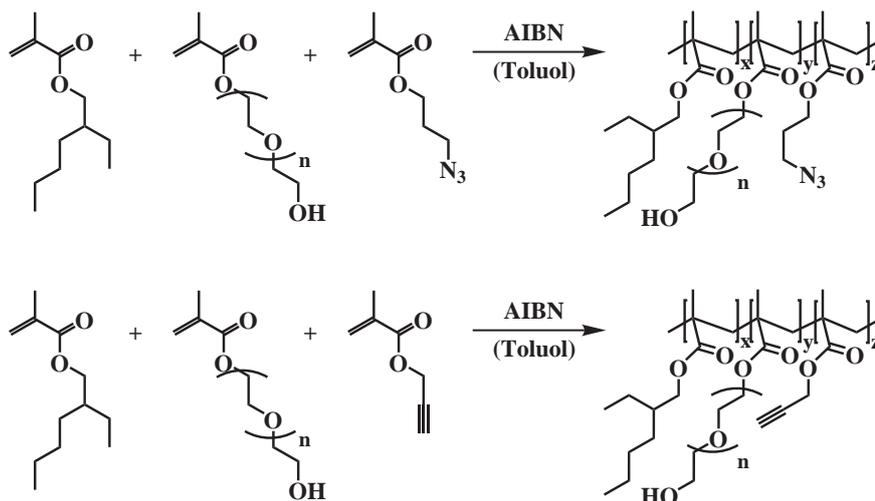


Abb. 7.26: Syntheschema der Copolymere VI^{Azid} und $\text{VII}^{\text{Alkin}}$ durch freie radikalische Copolymerisation der entsprechenden Monomere.

Tabelle 7.9: Zusammensetzung und Molekulargewichte der amphiphilen Copolymere VI^{Azid} und $\text{VII}^{\text{Alkin}}$.

	EHMA	PEOMA	AzPMA	PgMA	M_n^1 $\times \frac{\text{mol}}{\text{g}}$	PDI ¹
Copolymer VI^{Azid}	0,79	0,10	0,11	—	n. d.	n. d.
Copolymer $\text{VII}^{\text{Alkin}}$	0,82	0,08	—	0,10	17200	2,4

¹ Ermittelt mittels GPC gegen einen PMMA-Standard

der jeweiligen Monomere und im Falle von AzPMA dasjenige in α -Stellung zum Azid. Im Falle des Copolymers VI^{Azid} wurden die folgenden Signale verwendet: EHMA (COOCH_2CH , $\delta=3,83$ ppm, $f=1,0$), PEOMA ($\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\delta=3,64$ ppm, $f=1,37$), AzPMA ($\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{N}_3$, $\delta=3,40$ ppm, $f=0,14$); und für das Copolymer $\text{VII}^{\text{Alkin}}$ die Signale: EHMA (COOCH_2CH , $\delta=3,81$ ppm, $f=1,0$), PEOMA ($\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\delta=3,63$ ppm, $f=1,06$), PgMA (COOCH_2CCH , $\delta=4,57$ ppm, $f=0,13$).

Die SiO_2 -Partikel wurden durch die Copolymere VI^{Azid} und $\text{VII}^{\text{Alkin}}$ in dem Lösungsmittelsystem *n*-Heptan/EtOH/ H_2O funktionalisiert. Hierzu wurden je 300 mg des Copolymers (VI^{Azid} und $\text{VII}^{\text{Alkin}}$) in 18 mL *n*-Heptan gelöst und dazu 240 mg wässrige SiO_2 -Dispersion, verdünnt in 6 mL EtOH, zugegeben (Kap. 4.2.2.1).

Es entstand ein einphasiges, klares Gemisch. Die Cycloaddition wurde zum einen direkt in diesem Lösungsmittelgemisch, ohne die Einleitung einer Phasentrennung (nachfolgend Lösungsmittel *n*-Heptan/EtOH/H₂O genannt), und zum anderen in THF durchgeführt. Für die Durchführung in THF wurde durch Zugabe von H₂O (0,6 mL) zu dem *n*-Heptan/EtOH/H₂O-Gemisch eine Phasentrennung eingeleitet, die *n*-Heptanphase abgetrennt und in THF redispergiert. Für die Postmodifizierung wurden die Systeme **VI**^{Azid}/SiO₂ mit Phenylacetylen und **VII**^{Alkin}/SiO₂ mit Benzylazid in äquimolaren Mengen in den beiden Lösungsmitteln THF und *n*-Heptan/EtOH/H₂O umgesetzt.

Als Katalysator wurden 0.1 Äquivalente CuBr bezogen auf die molare Menge an Azid bzw. Alkin eingesetzt. Die Reaktionslösungen wurden nach Zugabe aller Reaktionspartner für drei Tage bei Raumtemperatur unter einer Inertgasatmosphäre gerührt (Kap. 10.6).

Die Reaktionslösungen wurden anschließend mittels IR- und NMR-Spektroskopie untersucht, um den Fortschritt der Reaktion zu untersuchen. Im folgenden werden die Ergebnisse getrennt nach den verwendeten Lösungsmitteln THF und *n*-Heptan/EtOH/H₂O beschrieben.

7.4.1.1 Postmodifizierung in THF

Das IR-Spektrum der Umsetzung der mittels Copolymer **VI**^{Azid} funktionalisierten SiO₂-Partikel mit Phenylacetylen zeigte nach einer Reaktionsdauer von drei Tagen ein vollständiges Verschwinden der Azidbande bei $\nu = 2099 \text{ cm}^{-1}$. Somit hatte eine quantitative Umsetzung des Azides stattgefunden. Die Auswertung des ¹H-NMR-Spektrums (Lösungsmittel: d₈-THF) ergab im Vergleich zum ursprünglichen Spektrum des Copolymers neue Signale im aromatischen Bereich (Phenylring) und bei $\delta = 4.710 \text{ ppm}$ sowie $\delta = 8.06 \text{ ppm}$. Bei diesen beiden Signalen ($\delta = 4.71 \text{ ppm}$ und $\delta = 8.06 \text{ ppm}$) handelte es sich sehr wahrscheinlich um das Alkenproton des Fünfringheterocyclus ($\delta = 8.06 \text{ ppm}$) sowie der Protonen OCH₂CH₂CH₂N ($\delta = 4.71 \text{ ppm}$). Eine Abschätzung des Grades der Umsetzung war aufgrund einer teilweisen Überlagerung der Ausgangssignale durch das NMR-Lösungsmittel sowie der geringen Signalintensität, welche eine Integration stark erschwerten, nicht fehlerfrei möglich. Die Reaktion des Systems **VII**^{Alkin}/SiO₂ mit Benzylazid zeigte nach einer Reakti-

onsdauer von drei Tagen im IR-Spektrum eine schwache Bande bei $\nu = 2092 \text{ cm}^{-1}$. Die Auswertung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums vor und nach der Reaktion ergab eine Abnahme des Signals des Alkinprotons um etwa 50%. Desweiteren tauchte ein Signal mit ähnlicher Intensität im Bereich der Alkenprotonen auf. Somit wurde angenommen, daß eine Cycloaddition stattgefunden hatte, wenn auch lediglich zu einem geschätztem Umsatz von ca. 50%. Es war jedoch durch das Vorhandensein zweier weiterer Peaks im Bereich von 4 bis 6 ppm (möglicherweise waren dies zum einen die benzyllischen Protonen und zum anderen diejenigen in α -Stellung zur Estergruppe des Propargylmethacrylates) sowie bedingt durch die geringe Signalintensität, und die daraus resultierende schlechte Integrierbarkeit der Signale, keine eindeutige Zuordnung der Signale möglich.

7.4.1.2 Postmodifizierung in *n*-Heptan/Ethanol/H₂O

Im folgenden sollen kurz die Ergebnisse der Versuche dargelegt werden, in denen eine direkte Umsetzung der mittels der Copolymere VI^{Azid} und $\text{VII}^{\text{Alkin}}$ hydrophobisierten SiO_2 -Partikel innerhalb des Lösungsmittels *n*-Heptan/Ethanol/H₂O mit Phenylacetylen bzw. Benzylazid erfolgte.

Für die Umsetzung von $\text{VI}^{\text{Azid}}/\text{SiO}_2$ mit Phenylacetylen ergab das IR-Spektrum erneut ein vollständiges Verschwinden der Azidbande. Bezüglich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ergaben sich dieselben Schwierigkeiten aus niedriger Signalintensität der Phenylprotonen und Überlagerung mit dem Lösungsmittelsignal wie bei den Reaktionen in THF als Lösungsmittel. Erkennbar waren auch hierbei neue Signale im aromatischen Bereich bei $\delta \approx 7.50 \text{ ppm}$, $\delta = 4.65$ sowie bei $\delta = 8.01 \text{ ppm}$. Aufgrund dieser Signale wird angenommen, daß eine Cycloaddition stattgefunden hat, jedoch stellt dies keinen eindeutigen Nachweis für eine erfolgreiche Reaktion dar.

Im Fall des Systems $\text{VII}^{\text{Alkin}}/\text{SiO}_2$ umgesetzt mit Benzylazid wies das IR-Spektrum keine Bande nach einer Reaktionszeit von drei Tagen im Bereich von $\nu = 2200$ bis 2000 cm^{-1} auf, was darauf deutete, daß sämtlich vorhandenes Azid reagiert hatte. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte analog hierzu ein komplettes Verschwinden des Signales des Alkinprotons. Desweiteren erschienen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Signale im aromatischen Bereich (pseudo-Singulett) sowie bei $\delta = 5.703$ und 5.185 ppm (hierbei handelte es sich hier sehr wahrscheinlich um die benzyllischen Protonen sowie diejenigen in α -Stellung zur Estergruppe). Aufgrund des Fehlens der Banden

eines Azides im IR-Spektrum sowie das Verschwinden der Signale der Alkinprotonen im NMR-Spektrum wurde von einem vollständigem Umsatz ausgegangen. Dieser Befund unterschied sich deutlich von den Versuchen unter Verwendung von THF als Lösungsmittel, bei denen lediglich ein Umsatz von etwa 50% zu sehen war.

Durch die Schwierigkeiten bei der Zuordnung der Signale im NMR-Spektrum aufgrund der geringen Intensität der Phenylgruppe bzw. Benzylgruppe war kein eindeutiger Nachweis für eine tatsächlich stattgefundenene Cycloaddition erbracht worden. Die Ergebnisse lieferten jedoch erste Hinweise auf eine derartige Cycloaddition.

Um einen eindeutigen Nachweis für eine erfolgreiche Cycloaddition zu erbringen, wurde lediglich ein alkinhaltiges Copolymer eingesetzt und dieses mit einem Farbstoff anstelle des Benzylazids umgesetzt. Dies ermöglichte neben dem Einsatz von IR- und NMR-Spektroskopie zum Nachweis der Cycloaddition zusätzlich die UV/VIS-Spektroskopie.

7.4.1.3 Postmodifizierung mit einem Farbstoff

Als Reaktant in der Cycloaddition wurde wie oben beschrieben neben dem System $\text{VII}^{\text{Alkin}}/\text{SiO}_2$ der folgende Farbstoff (Abb. 7.27) eingesetzt.[156] Dies geschieht aufgrund eines erhofften besseren spektroskopischen Nachweises für die Cycloaddition auf der Oberfläche der funktionalisierten anorganischen Partikel.

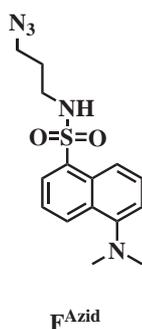


Abb. 7.27: Farbstoff der für die Postmodifizierung des System $\text{VII}^{\text{Alkin}}/\text{SiO}_2$ eingesetzt wird.

Die Umsetzung des Systems $\text{VII}^{\text{Alkin}}/\text{SiO}_2$ mit dem Azid-Farbstoff F^{Azid} erfolgte analog zur Umsetzung mit Benzylazid zum einen in dem *n*-Heptan/EtOH/H₂O-Gemisch, welches zur Funktionalisierung der Partikel verwendet wurde, und zum

anderen in THF.

Nach einer Reaktionsdauer von drei Tagen wurde die Reaktionslösung in Methanol gegeben und der sich bildende Niederschlag abzentrifugiert. Hierbei verblieben überschüssiger Farbstoff und Cu^{I} -Katalysator in dem Zentrifugat, während die postmodifizierten Partikel als Bodensatz anfielen. Diese Fällung wurde nochmals wiederholt, um eventuell verbliebenen Farbstoff abzutrennen. Der erhaltene Bodensatz wurde abgetrennt, getrocknet, anschließend in THF redispergiert und mittels DLS, SEM, NMR, IR- und UV/VIS-Spektroskopie untersucht (Abb. 7.28).

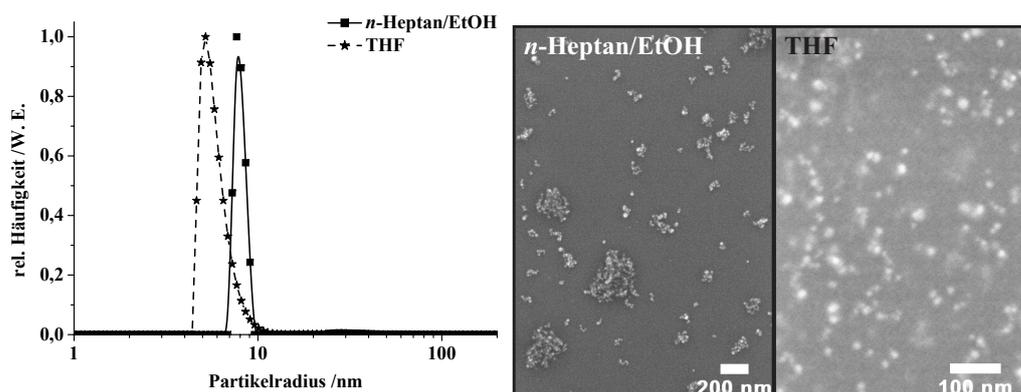


Abb. 7.28: Ergebnisse der DLS (gewichtet nach Anzahl) nach Umsetzung, Aufarbeitung und Isolierung des Systems $\text{VII}^{\text{Alkin}}/\text{SiO}_2$ mit dem Farbstoff F^{Azid} sowie die dazugehörigen SEM-Aufnahmen. Als Reaktionsmedium wurde n -Heptan/EtOH/ H_2O und THF verwendet.

Diese Abbildungen zeigen Radienverteilungen der postmodifizierten SiO_2 -Partikel im Bereich von ca. 10 nm. Wertete man die SEM-Aufnahmen nach der Partikelgröße aus, so erhielt man analoge Werte für die Radienverteilungen. Beide Radienverteilungen weisen jedoch eine leichte Bimodalität mit Partikelradien im Bereich von 20-40 nm auf.

Untersuchte man die redispergierten postmodifizierten SiO_2 -Partikel mittels IR-Spektroskopie und verglich die Spektren vor und nach erfolgter Cycloaddition, so erkannte man eindeutig die Signale des Copolymers $\text{VII}^{\text{Alkin}}$ sowie des SiO_2 (Abb. 7.29). Desweiteren war keinerlei Signal im Bereich von 2100 cm^{-1} zu sehen und somit auch kein Azid mehr vorhanden (Abb. 7.29).

Die Auswertung des ^1H -NMR-Spektrums des Endproduktes und der Vergleich mit den ^1H -NMR-Spektren der Startverbindungen gaben deutliche Hinweise auf eine

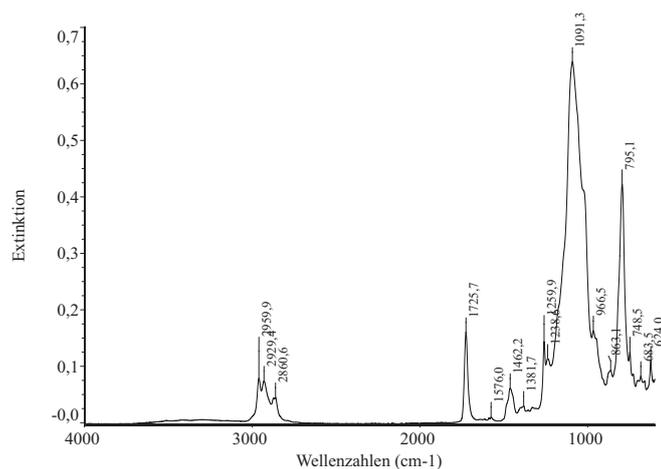


Abb. 7.29: IR-Spektrum der SiO₂-Partikel nach erfolgter Postmodifizierung - Lösungsmittel: *n*-Heptan/EtOH/H₂O.

vollständige Reaktion der Farbstoffes mit den Alkinfunktionalitäten des amphiphilen Copolymers. So waren neben den Signalen des Farbstoffes im aromatischen Bereich ($\delta = 8.72$ ppm, 8.58 ppm, 8.37 ppm, 7.72 ppm, 7.41 ppm) auch die Signale der Methylenprotonen benachbart zu den Esterfunktionen des Copolymers ($\delta = 4.53$ ppm (m, COOCH₂-Triazolyl), 4.24 ppm (m, COOCH₂CH₂O), 4.04 ppm (m, COOCH₂CH)) vorhanden. Insbesondere das Signal der Methylenprotonen des Monomers PgMA wies eine Hochfeldverschiebung von 4.80 ppm (PgMA) zu 4.53 ppm (COOCH₂-Triazolyl) auf. Nachdem kein Signal der Methylenprotonen (in α -Stellung zur Dreifachbindung) des Ausgangsmonomers PgMA sichtbar war, konnte von einem Umsatz der Dreifachbindung zu dem entsprechenden Triazolyl Cycloaditionsprodukt von größer 95% ausgegangen werden (Abb. 7.30).

Als weitere Methode zur Charakterisierung der postmodifizierten Partikel wurde die UV/VIS-Spektroskopie eingesetzt. Nachdem sämtlicher überschüssiger Farbstoff durch das Zentrifugieren abgetrennt wurde, sollten die postmodifizierten Partikel eine ähnliche Adsorption im UV/VIS-Bereich aufweisen wie der reine Farbstoff selbst. Hielt man die Proben nach erfolgter Abtrennung überschüssigen Farbstoffes und Redispersierung in THF unter eine UV-Lampe, so zeigten die Proben eine grüne Fluoreszenz und die UV/VIS-Spektren die Absorptionsbanden des Farbstoffes (Abb. 7.31). Die Absorptionsbanden des reinen Farbstoffes lagen bei $\lambda \approx 330$ nm und 250 nm und diejenigen der postmodifizierten SiO₂-Partikel bei $\lambda \approx 330$ nm, 295 nm sowie 250 .

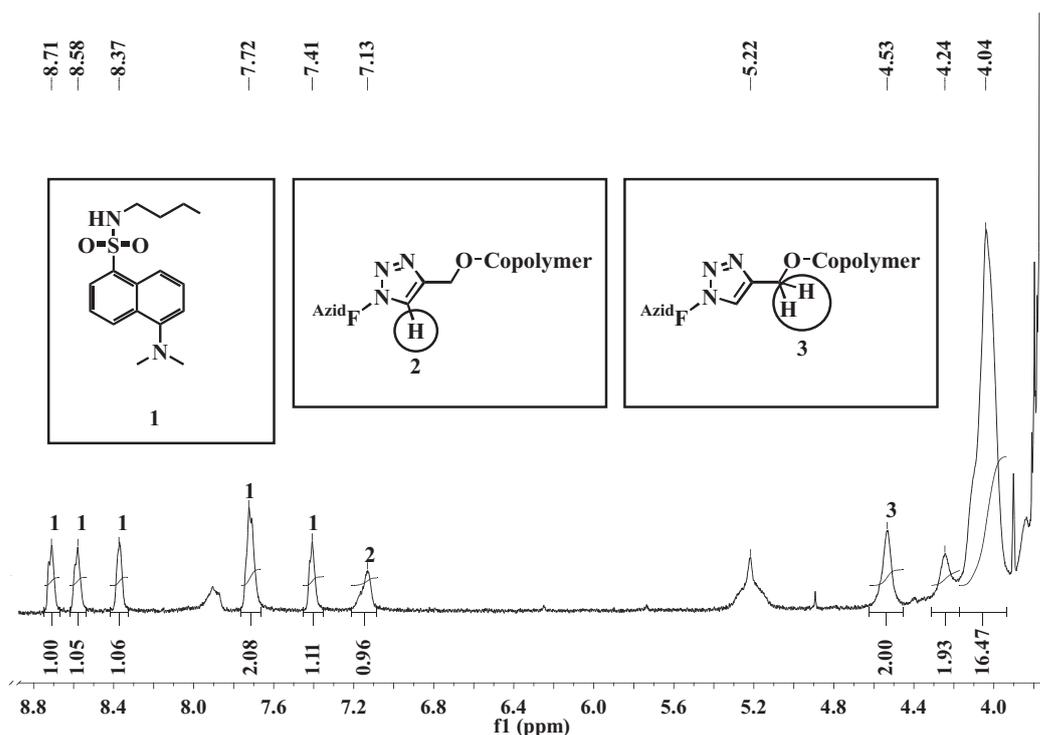


Abb. 7.30: NMR-Spektrum der SiO_2 -Partikel nach erfolgter Postmodifizierung - Lösungsmittel: *n*-Heptan/EtOH/ H_2O .

Nachdem durch Fällung und Zentrifugation sämtlicher unreaktierter Farbstoff abgetrennt wurde, repräsentieren die Absorptionsbanden im UV/VIS-Spektrum der postmodifizierten Partikel diejenigen des auf der Oberfläche der funktionalisierten SiO_2 -Partikel gebundenen Farbstoffes. Zieht man die Ergebnisse der IR- und NMR-Spektroskopie hinzu, so war dies ein eindeutiger Nachweis, daß eine Postmodifizierung der Partikel, hier durch die Anbindung des Farbstoffes F^{Azid} durch eine 1,3-dipolare Cycloaddition, erfolgreich durchgeführt werden konnte.

Wie bereits in Kapitel 5 angedeutet, tolerierte das Verfahren der Mehrkomponenten-Lösungsmittelsysteme Funktionalitäten, die am eigentlichen Adsorptionsprozeß des amphiphilen Copolymers auf die Oberfläche der Partikel nicht teilnehmen und für eine weitere Reaktion zur Verfügung stehen. Dies wurde in Kapitel 5.2 anhand der Wechselwirkung einer Dimethylaminogruppe mit der die Partikel umgebenden Polymermatrix beschrieben (Abb. 5.21). Durch die Reaktion des Farbstoffes F^{Azid} mit der Alkyngruppe des adsorbierten Copolymers über eine 1,3-dipolare Azid-Alkin-Cycloaddition wurde diese Tolerierung erneut bewiesen.

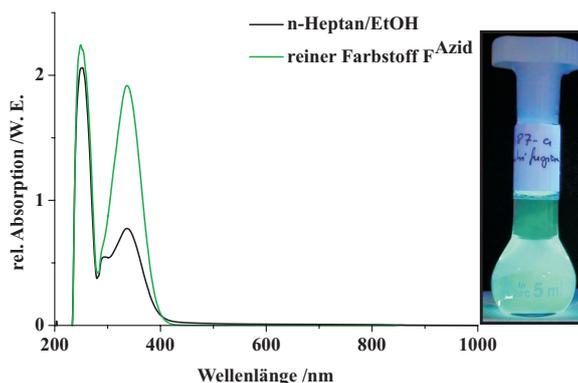


Abb. 7.31: UV/VIS-Spektren der mittels F^{Azid} postmodifizierten Systeme VII^{Alkin}/SiO_2 in dem Reaktionsmedium n -Heptan/EtOH/ H_2O . Eine Foto der Probe unter einer UV-Lampe zeigt die Fluoreszenz der postmodifizierten Partikel.

7.4.2 Postmodifizierung von Al_2O_3 -, CeO_2 -, TiO_2 - und Fe_xO_y -Partikeln

Nachdem die Postmodifizierung an SiO_2 erfolgreich durchgeführt werden konnte, sollte als anorganisches Material Al_2O_3 -, CeO_2 -, TiO_2 - und Fe_xO_y -Partikel eingesetzt werden. Das verwendete amphiphile Copolymere, welches über eine Alkinfunktionalität verfügte, ist in Abb 7.32 dargestellt.

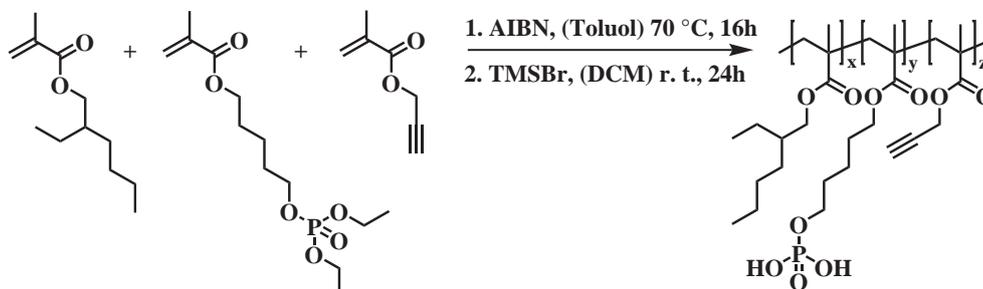


Abb. 7.32: Für die Oberflächenmodifizierung der anorganischen Partikel eingesetztes amphiphiles Copolymer $PVIII^{Alkin}$.

Das Molekulargewicht dieses Copolymers (Abb. 7.32) betrug ca. $44700 \frac{g}{mol}$ (PDI = 1,6) und setzte sich aus etwa 76 mol-% EHMA-, 17 mol-% PPMA- und 7 mol-% PgMA-Einheiten zusammen. Diese Zusammensetzung errechnete sich aus den Verhältnissen der, auf die jeweiligen Protonenzahl normierten, Integrale des 1H -NMR-Spektrums des Copolymers. Hierfür dienten die charakteristischen

Signale der Methylenprotonen in α -Stellung der Ester- und Ethergruppen der Monomere. Die chemischen Verschiebungen und Integrale dieser Signale betragen: EHMA (COOCH_2CH , $\delta=3,83$ ppm, $\int=1,0$); PPMA ($\text{COOCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OPO}(\text{OH})_2$, $\delta=3,72$ & $3,46$ ppm, $\int=0,24$ ($3,46$ ppm)); P g MA (COOCH_2CCH , $\delta=4,58$ ppm, $\int=0,11$).

Zunächst wurden die Partikel über das Verfahren der Mehrkomponenten-Lösungsmittelsysteme funktionalisiert (Kap. 7.3.4 und 7.3.6), wobei das Lösungsmittelsystem *n*-Heptan/EtOH/H₂O verwendet wurde. Die eingesetzten Mengen und Durchführung wurden in Kapitel 7.3.4 und 7.3.6 beschreiben.

Die Umsetzung der funktionalisierten Partikel mit dem Farbstoff F^{Azid} erfolgte wie bereits in Kapitel 7.4.1 in dem *n*-Heptan/EtOH/H₂O-Gemisch sowie in THF. Nach erfolgter Cycloaddition unter Cu¹-Katalyse wurden die postmodifizierten Partikel in Methanol gefällt und durch Zentrifugieren abgetrennt. Der Rückstand wurde anschließend getrocknet, redispersiert und mittels DLS, SEM, IR-, NMR- und UV/VIS-Spektroskopie untersucht.

Die Ergebnisse der DLS (Abb. 7.33) zeigten, bis auf das System $\text{PVIII}^{\text{Alkin}}/\text{Al}_2\text{O}_3$, monomodale Verteilungen sofern die Cycloaddition in dem Lösungsmittelgemisch *n*-Heptan/EtOH/H₂O durchgeführt wurde. Verwendete man THF als Reaktionsmedium, so ergaben sich bimodale Verteilung für die Fälle $\text{PVIII}^{\text{Alkin}}/\text{TiO}_2$ und $\text{PVIII}^{\text{Alkin}}/\text{Fe}_x\text{O}_y$. Die mittleren Partikelradien lagen im Bereich von ca. 100 nm. Die dazugehörigen SEM Aufnahmen bestätigten die Ergebnisse der dynamischen Lichtstreuung (siehe Abb. 7.34). Diese Ergebnisse waren vergleichbar mit denen aus Kapitel 7.3.4 und 7.3.6 und belegten den geringen Einfluß des Alkins auf die Adsorption des Copolymers auf die anorganischen Partikel.

Der Nachweis einer erfolgreichen Postmodifizierung mit dem Azidfarbstoff F^{Azid} erfolgte wie bereits in Kapitel 7.4.1.3 mittels NMR, IR- und UV/VIS-Spektrometrie. Nachdem analog zu den Postmodifizierungen aus Kapitel 7.4.1.3 derselbe Azidfarbstoff bzw. dieselbe funktionelle Gruppe im amphiphilen Copolymer verwendet wurden und die Durchführung der Reaktion gleich verlief, wird im folgenden nur kurz auf die Resultate der analytischen Untersuchungen eingegangen.

Betrachtete man die ¹H-NMR-Spektren der Proben nach erfolgter Postmodifizierung, so erkannte man eine Abnahme des Signal der Protonen in α -Stellung der Estergruppe des P g MA ($-\text{COO}-\text{CH}_2\text{CCH}-$) ($\delta = 4.74$ ppm (s)) (siehe Tabelle 7.10).

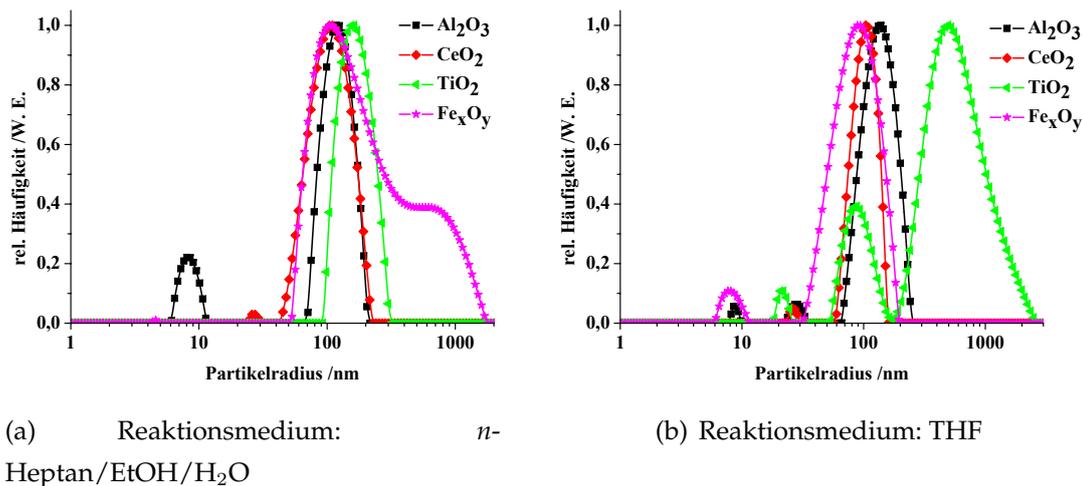


Abb. 7.33: Ergebnisse der dynamischen Lichtstreuung der Systeme $PVIII^{Alkin}/Al_2O_3$, $PVIII^{Alkin}/CeO_2$, $PVIII^{Alkin}/TiO_2$ und $PVIII^{Alkin}/Fe_xO_y$ - die Kurven zeigen die ungewichtete Radienverteilung nach erfolgter Redispersierung in THF.

Tabelle 7.10: Auflistung der Abnahme des Signals der Protonen in α -Stellung zur C-C-Dreifachbindung -COO-CH₂CCH- und des daraus errechneten Umsatzes des Eduktes zum Cycloadditionsprodukt.

System	rel. Abnahme des Integrals und somit Umsatz des Eduktes
$PVIII^{Alkin}/Al_2O_3$	0,35
$PVIII^{Alkin}/CeO_2$	0,80
$PVIII^{Alkin}/Fe_xO_y$	0,30

Aufgrund des ferromagnetischen Charakters der Fe_xO_y -Partikel war keine Analyse der Partikel durch NMR-Spektroskopie möglich, womit sich für dieses System kein Umsatz errechnen lies.

Neben der Abnahme des Integrals der Signale der Protonen in α -Stellung zur terminalen Alkingruppe des Copolymers $PVIII^{Alkin}$ zeigten die ¹H-NMR-Spektren eindeutig die Signale des Azidfarbstoffes F^{Azid} ($\delta = 8.64$ ppm (1H), 8.50 ppm (1H), 8.30 ppm (1H), 7.64 ppm (2H), 7.34 ppm (1H)). Desweiteren tauchte in diesen Spektren ein neues Signal bei $\delta = 6.96$ ppm auf. Dieses Signal war in den Spektren der nicht-postmodifizierten Systeme $PVIII^{Alkin}/Al_2O_3$, $PVIII^{Alkin}/CeO_2$, $PVIII^{Alkin}/TiO_2$ und $PVIII^{Alkin}/Fe_xO_y$ nicht enthalten. Hierbei handelte es sich um das Signal des Protons des Triazolringes, da sowohl die Integrale des Signals mit der Abnahme

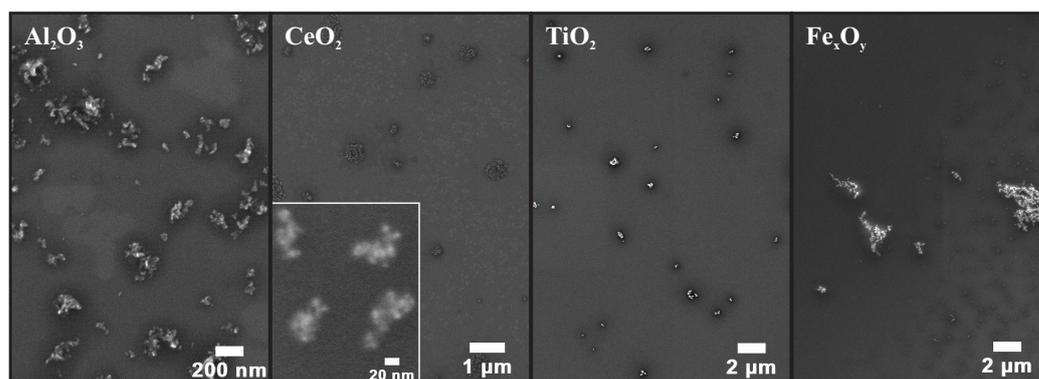


Abb. 7.34: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Systeme $PVIII^{Alkin}/Al_2O_3$, $PVIII^{Alkin}/CeO_2$, $PVIII^{Alkin}/TiO_2$ und $PVIII^{Alkin}/Fe_xO_y$.

der Signale der Protonen in α -Stellung zur terminalen Alkingruppe übereinstimmen und das Signal innerhalb des Bereiches lag, welcher in der Literatur für dieses Proton beschrieben wird [155, 157, 158].

Die IR-Spektren der postmodifizierten Partikel zeigten keinerlei Signale im Bereich von $\nu \approx 2100 \text{ cm}^{-1}$, was die Abwesenheit eines Azides ergab. Zusammen ergaben NMR- und IR-Spektroskopie einen Hinweis darauf, daß tatsächlich eine Postmodifizierung des alkinhaltigen Copolymers $PVIII^{Alkin}$ mit dem Azidfarbstoff FAzid stattgefunden hatte. Es zeigte sich jedoch auch, daß der Umsatz der Reaktion nur im Falle der CeO_2 -Partikel relativ hoch ist, ansonsten jedoch bei ca. 30-35 % lag.

Die UV/VIS-Spektren der in THF-redispergierten postmodifizierten Al_2O_3 -, CeO_2 -, TiO_2 - und Fe_xO_y -Partikel sind in Abbildung 7.35 dargestellt und dienen, sofern die Absorptionsbanden des Farbstoffes vorhanden sind, als Nachweis für eine erfolgreiche Anbindung des Farbstoffes an das auf der Oberfläche der Partikel adsorbierte amphiphile Copolymer $PVIII^{Alkin}$. Hierbei ist zu beachten, daß überschüssiger Farbstoff durch die Aufarbeitung entfernt wurde.

Die UV/VIS-Spektren (Abb. 7.35) zeigen die Banden des Farbstoffes in den Proben. Die Bande bei $\lambda \approx 250 \text{ nm}$ ist dabei unverändert in allen Proben wiederzufinden, während die Bande bei 330 nm in den Proben der postmodifizierten Partikel verschoben vorliegt. Die zweite Absorptionsbande (ähnlich den postmodifizierten SiO_2 -Partikeln in Kapitel 7.4.1.3) liegt bei $\lambda \approx 290 \text{ nm}$. Weiterhin wiesen die Proben bis auf den Fall der postmodifizierten CeO_2 -Partikel eine Schulter bei $\lambda \approx 320 \text{ nm}$ auf. Dies ist in Übereinstimmung mit den Verhältnissen der postmodifizierten SiO_2 -

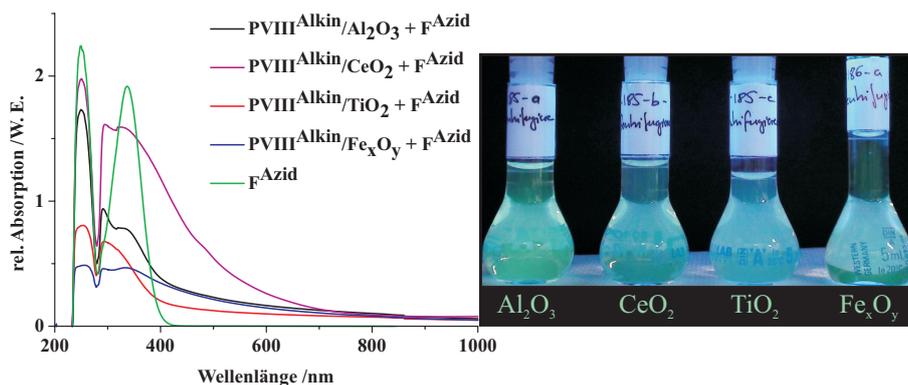


Abb. 7.35: UV/VIS-Spektren der mittels F^{Azid} postmodifizierten Systeme PV_{III}^{Alkin}/Al_2O_3 , PV_{III}^{Alkin}/CeO_2 , PV_{III}^{Alkin}/TiO_2 und PV_{III}^{Alkin}/Fe_xO_y . Eine Foto der Proben unter einer UV-Lampe zeigt die Fluoreszenz der Proben.

Partikel. Die Vergleiche der Ergebnisse der NMR, IR- und UV/VIS-Spektrometrie verdeutlichen, daß eine Postmodifizierung auch auf andere Partikel übertragbar war, wie für die Fälle Al_2O_3 , CeO_2 , TiO_2 und Fe_xO_y gezeigt werden konnte.

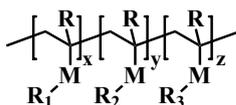
7.4.3 Zusammenfassung

Die Kapitel 7.4.1.3 und 7.4.2 beschäftigten sich mit dem Nachweis, ob eine Postmodifizierung oberflächenfunktionalisierter anorganischer Partikel mit Hilfe einer 1,3-dipolaren Cycloaddition erfolgreich durchgeführt werden konnte. Baute man eine Dreifachbindung in das amphiphile Copolymer, welches zur Funktionalisierung der Partikel verwendet wurde, ein, konnte man diese in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition mit einem Azid zur Reaktion bringen. Die Ursache hierfür bestand in der Tatsache, daß die Dreifachbindung nicht am Adsorptionsprozeß des amphiphilen Copolymers auf die Oberfläche der Partikel teilnahm und vom anorganischen Kern in die Umgebung zeigte und deshalb für diese Cycloaddition zugänglich war. Es konnte jedoch nur für den Fall der SiO_2 -Partikel eine quantitativer Umsatz der Dreifachbindung zum entsprechenden Triazolring beobachtet werden.

Die Postmodifizierung der Partikel war von Interesse, da man hierdurch die Möglichkeit hatte, auf der Oberfläche der Partikel eine Vielzahl funktioneller Gruppen anzubringen[159]. Im Falle der Cycloaddition erfolgte dies unter sehr milden Bedingungen. Setzte man das Verfahren der Mehrkomponenten-Lösungsmittel ein, so konnte diese Postmodifizierung in einer Eintopfreaktion im Zuge der Funktionali-

sierung der Partikel durch Adsorption des mehrfunktionellen amphiphilen Copolymers erfolgen.

Da diese funktionellen Gruppen Teil eines mehrfunktionellen amphiphilen Copolymers sind, welches mindestens über drei Funktionalitäten verfügt (1=Alkylrest: Verarbeitbarkeit in organischem Lösungsmittel; 2=Ankergruppe: Anbindung des Copolymers an anorganischen Partikel; 3=funktionelle Gruppe: Anbindung an Matrix/Postmodifizierung - Abb. 7.36)



R₁ = Alkylrest: Verarbeitbarkeit in organischen Lösungsmittel

R₂ = Ankergruppe: Anbindung des Copolymers auf anorg. Oberfläche

R₃ = funktionelle Gruppe: Anbindung an Matrix / Postmodifizierung

Abb. 7.36: Mehrfunktionelle amphiphile Copolymere für den Einsatz in Mehrkomponenten-Lösungsmittelsystemen.

und sich diese gegenseitig nicht beeinflussen, sollte das hier vorgestellte Konzept nicht nur auf die 1,3-dipolare Cycloaddition beschränkt sein.

Durch diese einfache Reaktion auf der Oberfläche der Partikel hatte man auch die Möglichkeit, die Eigenschaften der Oberfläche zu verändern, sog. „surface engineering“ [160]. In dem hier beschriebenen Ansatz diente das Copolymer lediglich der Anbringung reaktiver Gruppen auf der Oberfläche der Partikel, wobei dieses Anbringen im Falle des Verfahrens der Mehrkomponenten-Lösungsmittel sehr einfach erfolgte.

Nachdem erfolgreich zwei unterschiedliche Arten funktioneller Gruppen auf der Oberfläche der anorganischen Partikel eingeführt werden konnten, die beide in der Lage sind weitere Reaktionen an der Oberfläche der funktionalisierten Partikel durchzuführen (Kapitel 5.2 und 7.4), sollten allgemein funktionelle Gruppen, die nicht am Adsorptionsprozeß teilnehmen, für derartige Reaktionen zugänglich sein.

8 ANWENDUNG DER LASERABLATION

Das Prinzip der mehrfunktionellen amphiphilen Copolymere (Kap. 5.2 und 7.4, Abb. 7.36), bei denen eine Funktionalität für eine Postmodifizierung oder die Anbindung an eine Polymermatrix genutzt wurde, wurde verwendet, um metallische Partikel derart zu modifizieren, daß sie homogen in perfluorierte Polymere eingebaut werden konnten. Die Herstellung der Partikel geschah dabei durch Laserablation.

Laserablation zur Erzeugung von Partikeln hat in den vergangenen Jahren großes Interesse in der Wissenschaft geweckt[161, 162, 163]. Diese Methode ist in der Lage, aus einem Metall Partikel ohne großen synthetischen Aufwand zu erzeugen [164, 165, 166]. Die anfängliche Beschränkung auf die Herstellung von metallischen Partikeln konnte überwunden werden und mündete in der Herstellung von oxidischen Nanopartikel oder auch Carbide und Nitride (Si_3N_4 , SiC , AlN , Al_2O_3)[167]. Somit stellt die Laserablation ein universelles Verfahren zur Herstellung anorganischer Partikel dar. Die charakteristischen Vorteile der Laserablation sind die Universalität der Methode in Kombination mit der Erzeugung sehr kleiner Partikel mit einer engen Größenverteilung[168].

Ein weiterer positiver Aspekt der Laserablation ist, daß während der Partikelsynthese keine Nebenprodukte anfallen, was sich insbesondere im Bereich medizinischer Anwendungen vorteilhaft auswirkt[169].

In den Kapiteln 4, 5 und 7 wurde die Oberflächenfunktionalisierung oxidischer Partikel (SiO_2 , CeO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 und Fe_xO_y) durch Adsorption amphiphiler Copolymere auf deren Oberfläche beschrieben. Hierbei wurden wässrige Disper-

sionen dieser Partikel als Ausgangspunkt verwendet und diese dann in geeignet gewählten Lösungsmittelsystemen mit amphiphilen Copolymeren umgesetzt. Als eine wichtige Erkenntnis hieraus ergab sich, daß Gruppen des amphiphilen Copolymers, welche nicht am Adsorptionsprozeß auf die Oberfläche der Partikel teilnehmen, für weitere Reaktionen zugänglich sind und somit von der Oberfläche der Partikel weg „in die Umgebung“ ragten (Kap. 5.2 und 7.4, Abb. 5.21 und 7.25). Die Erfahrungen aus den dort erzielten Ergebnissen, welche für das Design der amphiphilen Copolymere erhalten wurden, sollten verwendet werden, um amphiphile Copolymere zu entwickeln, um die mittels der Laserablation hergestellten metallischen Partikel[170] zu stabilisieren.

Diese Partikel sollten hierbei in Gegenwart der amphiphilen Copolymere mittels Laserablation in Lösung synthetisiert werden. Die Überlegung war, daß die erzeugten metallischen Partikel durch die in der Reaktionslösung präsenten amphiphilen Copolymere *in-situ* funktionalisiert werden, in dem diese durch ihre hydrophilen Gruppen auf die Oberfläche der Partikel binden. Als Ausgangspunkt für die Entwicklung der amphiphilen Copolymere dienten die PEHMA-co-PPEOMA Copolymere aus Kapitel 4.2.

Die Erzeugung anorganischer Nanopartikel durch Laserablation kann sowohl in wässrigem als auch organischem Milieu durchgeführt werden. Insbesondere in organischen Lösungsmitteln tendieren diese Partikel ohne ausreichende Stabilisierung jedoch zur Agglomeration[4, 171]. Ein weiterer Vorteil des Einsatzes oberflächenaktiver Substanzen resultiert bei der Laserablation in engeren Verteilungen der Partikelgrößen[172]. Die Funktionalisierung dieser Partikel war auch deshalb notwendig, um sie als Füllstoff für perfluorierte Polymermatrizen einzusetzen.

Als Material für die metallischen Nanopartikel sollten Silber und Kupfer dienen, da insbesondere Silber aufgrund seines antibakteriellen Verhaltens großes Interesse erweckt[173, 174]. Die Herstellung antibakterieller Beschichtungen beruht oftmals auf der Verwendung von Silber als Füllstoff in diesen Materialien (z. B. Außenfarben [175])[176]. Diese antibakterielle Wirkung des Silbers ist für eine Vielzahl an Polymeren demonstriert worden[177].

Auf der Seite der Polymere sind perfluorierte Polymere besonders interessant,

da diese aufgrund der hohen Bindungsstärke der C-F-Bindung einzigartige Eigenschaften, wie etwa hohe Chemikalienbeständigkeit, hohe thermische Stabilität und exzellente mechanische Stabilität selbst bei hohen Temperaturen[178, 179] aufweisen. Perfluorierte Polymere finden deshalb Anwendung in vielen Gebieten, wie etwa in mikroelektronischen Bausteinen, als fäulnisverhütende oder beschlag-hemmende Agentien in Beschichtungen oder in medizinischen Anwendungen wie etwa Kontaktlinsen oder Gefäßprothesen[180, 181].

Somit stellte sich die Frage ob antibakterielle perfluorierte Materialien durch den Einbau von Silber-Nanopartikel in perfluorierte Polymere erzeugt werden können. In der Literatur ist dies bis zu diesem Zeitpunkt nur über äußerst aufwendige Coverdampfungen (PVD, CVD) des perfluorierten Polymers und Silbers beschrieben[182, 183].

8.1 HERSTELLUNG OBERFLÄCHENMODIFIZIERTER Cu- UND Ag-NANOPARTIKEL

Um metallische Partikel wie etwa Silber und Kupfer in eine perfluorierte Polymermatrix einzubauen, musste deren Oberfläche modifiziert werden, um eine Kompatibilität der Partikel mit der Matrix zu erzielen. Wird dies nicht getan, so kommt es zur Agglomeration und Separation der Partikel von der Polymermatrix, wie bereits in Kapitel 5.2 gezeigt wurde. Hierfür war es notwendig, speziell auf die Matrix abgestimmte oberflächenaktive Substanzen auf die Partikeloberfläche zu adsorbieren. Da als Polymermatrizen perfluorierte Materialien verwendet wurden, sollten die amphiphilen Copolymere über perfluorierte Seitenketten verfügen, um die Kompatibilität der modifizierten Partikel mit der Matrix zu erhalten. Ob dieses Konzept erfolgreich war, wird in Kapitel 8.2 diskutiert.

Die Synthese der Silber- und Kupferpartikel erfolgte durch Laserablation an festen Silber- und Kupfertargets. Ein Charakteristikum der mittels Laserablation generierten Partikel ist, daß es sich um geladene Lewis-saure Partikel handelt[184]. Aufgrund dieser Tatsache sollte die Anbindung der amphiphilen Copolymere sehr einfach über eine Lewis-Säure-Base Wechselwirkung möglich sein, beispielsweise

durch den Einsatz von PEO-haltigen amphiphilen Copolymeren (siehe Kapitel 4.2). Da die Herstellung der Partikel in einem organischen Lösungsmittel erfolgen sollte, besteht die Möglichkeit, die oberflächenaktiven amphiphilen Copolymere dieser Lösung zuzusetzen und somit eine *in-situ* Funktionalisierung der Partikel zu erzielen (siehe Abb. 8.1).

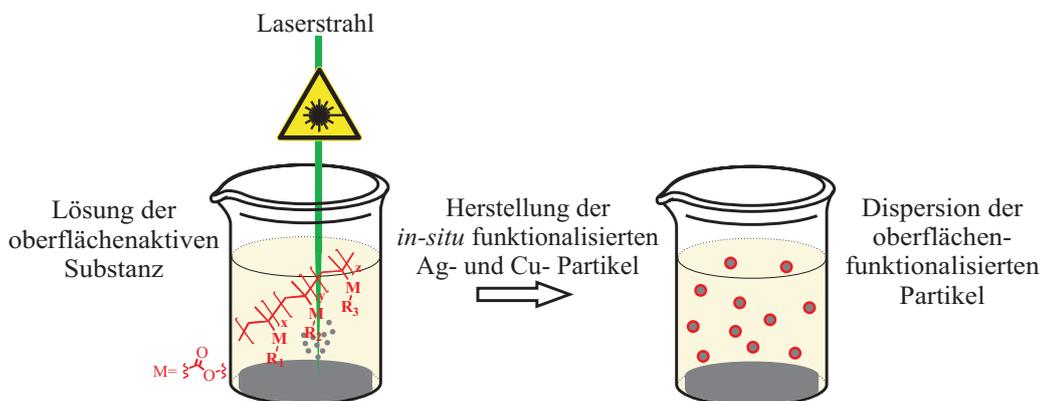


Abb. 8.1: Schematische Darstellung der geplanten Herstellung der Ag- und Cu-Nanopartikel sowie deren *in-situ*-Funktionalisierung durch amphiphile Copolymere — R_1 = hydrophober Rest, R_2 = hydrophiler Rest, R_3 = fluorierter Rest.

Die eigentliche Synthese der Partikel erfolgte durch den Kooperationspartner, die Arbeitsgruppe des Herrn Dr.-Ing. Stephan Barcikowski (Nanomaterials), Department: Nanotechnology am Laserzentrum Hannover. Als Lösungsmittel, bzw. Dispergierungsmittel für die metallischen Partikel diente THF.

Somit galten für die Entwicklung der amphiphilen, oberflächenaktiven Copolymere folgende Voraussetzungen:

- Löslichkeit in THF, da dieses Lösungsmittel zur Synthese der Partikel verwendet wurde.
- Amphiphile Copolymere mussten über eine hydrophile Seitenkette verfügen, die als Ankergruppe zur Adsorption des Copolymers auf der Oberfläche der metallischen Partikel befähigt waren.
- Um die modifizierten Partikel mit einer perfluorierten Matrix kompatibel zu machen, war es notwendig, perfluorierte Reste einzuführen, da diese die Kompatibilität mit der Matrix garantieren sollten [185].

Als hydrophile Ankergruppen für die Anbindung an die Oberfläche der metallischen Cu- und Ag-Partikel wurden eine Hydroxylfunktion und eine PEO-Kette verwendet und die folgenden Copolymere synthetisiert (Abb. 8.2).

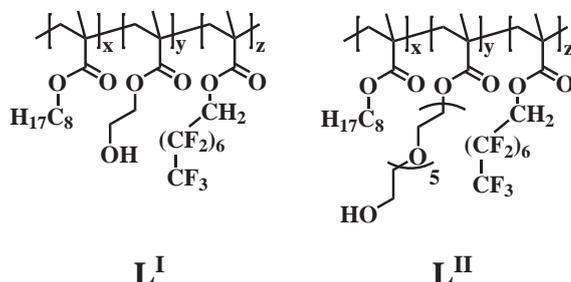


Abb. 8.2: Für die Oberflächenmodifizierung der Ag- und Cu-Partikel synthetisierten amphiphilen, fluorophilen Copolymere.

Da es sich bei den metallischen Partikel um Lewis-Säuren handelte, sollten die Lewis-basischen Seitenketten von HEMA und PEOMA an die Oberfläche der Partikel binden können. Die Synthese dieser Copolymere gelang durch freie radikalische Polymerisation der Monomere EHMA, HEMA, bzw. PEOMA sowie FOMA (1H,1H-perfluorocetylmetacrylat) (Tabelle 4.7).

Tabelle 8.1: Zusammensetzung und Molekulargewichte der verwendeten Copolymere PEHMA-co-PHEMA-co-PFOMA und PEHMA-co-PPEOMA-co-PFOMA.

Copolymer	Zusammensetzung der Copolymere			M_n^1 $\times \frac{\text{mol}}{\text{g}}$	PDI ¹
	EHMA	HEMA/PEOMA	FOMA		
L ^I	0,56	0,08	0,36	42100	1,4
L ^{II}	0,58	0,07	0,35	45900	1,9

¹ Ermittelt mittels GPC gegen einen PMMA-Standard

Die Zusammensetzung der Copolymere L^I und L^{II} wurde mittels derer ¹H-NMR-Spektren bestimmt. Hierfür wurden die Signale der Methylenprotonen in α -Position zu den Estergruppen (sowie Ethergruppen im Fall des PEOMA) der jeweiligen Monomere herangezogen. Die chemischen Verschiebungen δ (in ppm) dieser Signale betragen für Copolymer L^I: EHMA (3,98), HEMA (3,80), FOMA (4,71); und für Copolymer L^{II}: EHMA (3,83), PEOMA (3,64), FOMA (4,39). Die Integrale dieser Verbindungen betragen für Copolymer L^I: EHMA (COOCH₂CH, $\int=1,0$), HEMA

(COOCH₂CH₂OH, $f=0,16$), FOMA (COOCH₂(CF₂)₆CF₃, $f=0,67$); und für Copolymer L^{II}: EHMA (COOCH₂CH, $f=1,0$), PEOMA (COO(CH₂CH₂)₅OCH₂CH₂OH, $f=1,38$), FOMA (COOCH₂(CF₂)₆CF₃, $f=0,62$). Aus den, auf die Anzahl der Protonen normierten, Integralen errechneten sich die molaren Anteile der Monomere in den Copolymeren.

Während HEMA nur eine Bindungsstelle (terminale Hydroxylfunktion) besaß, verfügte PEOMA aufgrund der Etherbrücken über mehrere Bindungsstellen. PEOMA sollte deshalb stärker mit der Oberfläche der Partikel wechselwirken (Kap. 4.2.5, [57]). Da jedoch die Kupfer- und Silberpartikel im Gegensatz den oxidischen Partikeln aus Kapitel 4 und 7 positiv geladen und stark Lewis-sauer waren[184], war die Anbindung des amphiphilen Copolymers über lediglich eine Bindungsstelle (HEMA) vollkommen ausreichend, um die Partikel zu stabilisieren und funktionalisieren. Die folgenden Ausführungen geben darüber Aufschluß.

Die Synthese der Partikel wurde nach dem in Abbildung 8.1 dargestellten Schema unter Verwendung von THF als Lösungsmittel in Gegenwart der Copolymere L^I, bzw. L^{II} durchgeführt. Hierzu wurden die Copolymere L^I und L^{II} in THF gelöst und durch Bestrahlung des Silber-/Kupfertargets durch den Laser die Partikel erzeugt und *in-situ* funktionalisiert[171].

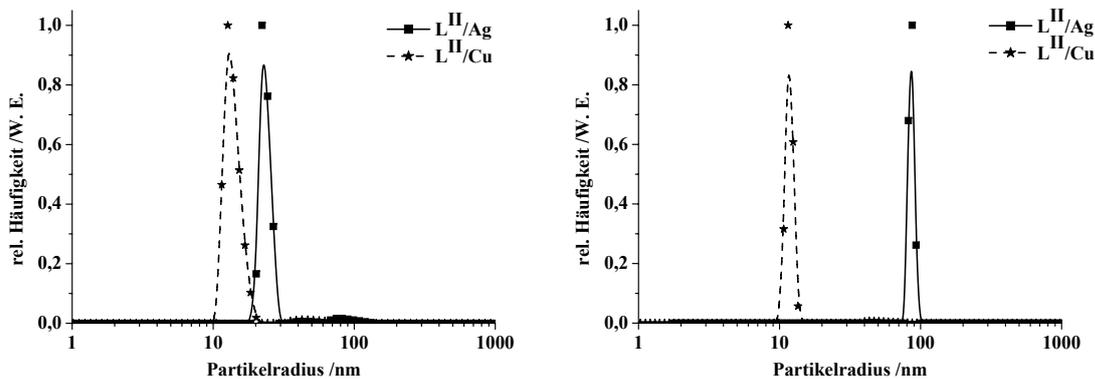
Die Charakterisierung der funktionalisierten Partikel erfolgte durch DLS, TEM, EDX und Röntgenbeugung. Die Konzentrationen der Copolymere in der THF-Lösung betragen 0,1 Gew.-%, 0,05 Gew.-% sowie 0,01 Gew.-%, bezogen auf die Menge an THF. Das Setup für die Herstellung der Partikel wurde für alle Versuche konstant gehalten, womit auch die Menge an erzeugten Partikeln konstant blieb. Die Verringerung der Polymerkonzentration reduzierte dadurch das Verhältnis $\frac{\text{amphiphile Copolymere}}{\text{metallische Partikel}}$. Hieraus sollte sich ein erster Hinweis auf ein möglicherweise minimales Verhältnis von amphiphilem Copolymer zu metallischen Partikeln geben, welches notwendig war, um die Partikel ausreichend zu stabilisieren.

Der Einsatz des Copolymers L^I ergab für Kupfer und Silber die Bildung eines schwarzen Niederschlages. Es setzte keine Funktionalisierung oder Stabilisierung der Partikel ein. Im Fall des Copolymers L^{II} war dies nicht der Fall, und man erhielt klare Lösungen.

HEMA war somit als Ankergruppe ungeeignet, um eine ausreichend stabile Adsorption des Copolymers auf die Oberfläche der Partikel zu erzielen. Dies resultier-

te in der Destabilisierung der Partikel in der THF-Lösung, und es kam zu deren Aggregation und Präzipitation.

Der Einsatz des Copolymers L^{II} , mit PEOMA als Ankergruppe, deutete aufgrund der Bildung einer klaren Lösung eine Stabilisierung der Partikel an. Die THF-Lösungen der Systeme L^{II}/Cu und L^{II}/Ag wurden zunächst mittels DLS und TEM untersucht (siehe Abb. 8.3 und 8.4).



(a) Konzentration des Copolymers $L^{II} = 0,1$
Gew.-%

(b) Konzentration des Copolymers $L^{II} = 0,01$
Gew.-%

Abb. 8.3: Ergebnisse der DLS der, mittels Copolymer L^{II} modifizierten, Ag- und Cu-Partikel in THF. Die Konzentrationen des Copolymers in THF betragen 0,1 Gew.-% bzw. 0,01 Gew.-%. Die Graphen zeigen die nach Anzahl gewichteten Radienverteilungen.

Betrachtet man die Ergebnisse der DLS, so erkennt man, daß im Falle der hohen Konzentration des Copolymers L^{II} (0,1 Gew.-%) praktisch monomodale Verteilungen sowohl für die Silber- als auch die Kupferpartikel vorlagen. Die Konzentration der Copolymere von 0,05 Gew.-% zeigte dazu analoge Ergebnisse, weshalb diese nicht näher erläutert werden. In beiden Fällen waren minimale Anteile an Partikeln mit einem Radius im Bereich von ca. 30-100 nm zu erkennen. Der mittlere Partikelradius betrug im Falle der Silberpartikel ungefähr 25nm, während im Falle der Kupferpartikel deren mittlerer Radius bei ca. 15 nm lag.

Vergleicht man hierzu die Resultate der DLS bei Einsatz des Copolymers L^{II} in einer Konzentration von lediglich 0,01 Gew.-% (bezogen auf die Menge an THF), so erkennt man, daß der mittlere Radius der Silberpartikel deutlich auf ca. 90 nm zunahm. Im Gegensatz hierzu veränderte sich der mittlere Radius der Kupferpartikel nicht und verblieb bei ca. 15 nm. Diese Ergebnisse zeigen, daß eine minimal erforder-

derliche Konzentration an amphiphilem Copolymer offensichtlich von der Natur der metallischen Partikel abhing.

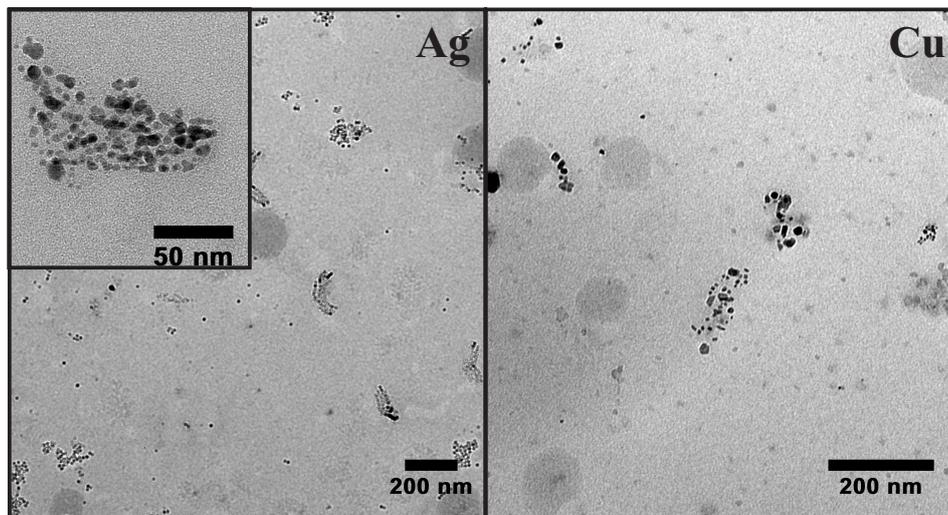


Abb. 8.4: TEM-Aufnahmen der, mittels Copolymer L^{II} modifizierten, Ag- und Cu-Partikel (Polymerkonzentration 0,1 Gew.-%).

Die TEM-Aufnahmen der Silber- und Kupferpartikel (Abb. 8.4) bestätigten die Ergebnisse der DLS. Der mittlere Radius der Silberpartikel betrug ca. 13 nm und der Kupferpartikel ca. 7 nm. Die höheren Werte des mittleren Durchmessers der DLS ergaben sich durch die vorhandene Polymerschale, welche die Partikel umhüllt und die nicht im TEM sichtbar ist.

Zusätzlich zu den TEM-Aufnahmen wurden EDX-Untersuchungen durchgeführt, um festzustellen, ob es sich bei den gebildeten Partikeln tatsächlich um Ag bzw. Cu handelte (siehe Abb. 8.5).

Die EDX-Daten belegten eindeutig die Existenz von Silber und Kupfer und somit deren Vorliegen in partikulärer Form. Desweiteren wurden für die Cu-Partikel Röntgenbeugungsexperimente durchgeführt, um festzustellen, ob es sich bei den Partikeln eventuell um Kupferoxidpartikel handelte. Die Beugungsmuster wiesen jedoch die Existenz von elementarem Kupfer nach.

Faßt man die Ergebnisse der DLS, TEM und EDX zusammen, so war das eingesetzte Copolymer L^{II} in der Lage Silber- und Kupferpartikel, welche durch Laserablation erzeugt wurden, zu stabilisieren. Es war auch ersichtlich, daß hierfür PEO mit multiplen Bindungsstellen als Ankergruppe zur Anbindung der Copo-

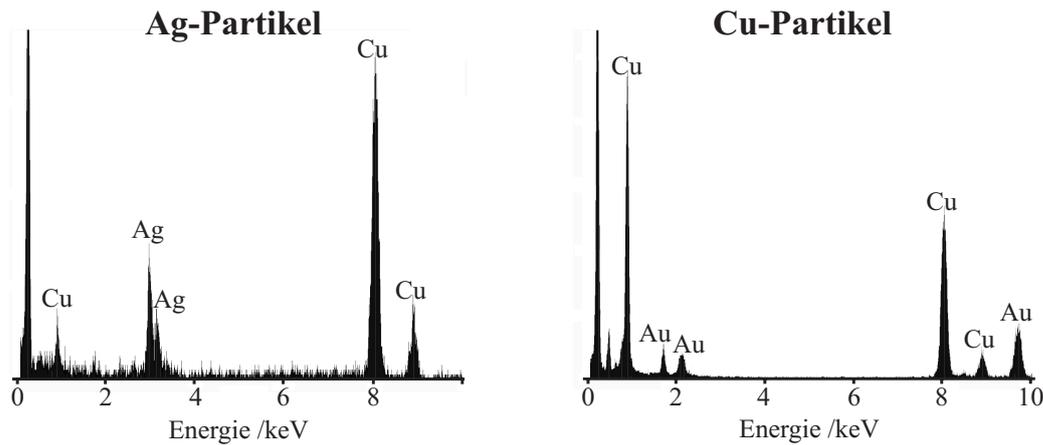


Abb. 8.5: EDX-Untersuchungen der Proben L^{II}/Ag und L^{II}/Cu . Im Falle der Ag-Partikel wurde ein Kupfernetz zur Probenaufnahme verwendet, welches somit für die Cu-Signale verantwortlich ist. Die Cu-Partikel wurden auf einem Goldnetz präpariert, weshalb hierbei die Signale für Gold zu sehen sind.

lymere an die Oberfläche der Partikel eingesetzt werden musste, da HEMA, mit nur einer Bindungsstelle, keine Stabilisierung der Partikel bewirkte. Ein analoges Ergebnis wurde bereits in Kapitel 4.2.5 (Tabelle 4.7) für die Modifizierung der SiO_2 -Partikel erhalten.

8.2 EINBAU DER Cu- UND Ag-PARTIKEL IN PERFLUORIERTE POLYMERE

In diesem Abschnitt wird der Einbau der durch Copolymer L^{II} modifizierten Silber- und Kupferpartikel in perfluorierte Matrizen beschrieben. Ein wissenschaftlich wie industriell nützlich perfluoriertes Polymer ist Polytetrafluorethylene (PTFE)[179]. Nachteilig an PTFE ist jedoch dessen schwere Verarbeitbarkeit. So ist dieses Polymer außer in einer speziellen Form (Teflon AF der Firma DuPont®)[186] in praktisch allen organischen Lösungsmitteln unlöslich.

Aufgrund dieser schlechten Verarbeitbarkeit des PTFE wurden als Matrixmaterialien Poly(2,3,4,5,6-pentafluorstryol) (PFS) ($M_n = 65000 \frac{g}{mol}$) und Poly(heptafluorobutylmethacrylat) (PFBA) ($M_n = 32000 \frac{g}{mol}$) verwendet. Aufgrund von deren Löslichkeit in THF konnte der Einbau der modifizierten Silber- und Kupferpartikel durch einen einfachen Lösungsprozess erfolgen. Da es sich bei die-

sen Matrixpolymeren ebenfalls um perfluorierte Polymere handelte, dienten diese Polymere PFS und PFBA als Modellpolymere für PTFE. Sollten die modifizierten Partikel kompatibel zu PFS und PFBA sein, so sollten sie auch eine grundsätzliche Kompatibilität mit perfluorierten Polymeren aufweisen.

Für den Einbau der mittels L^{II} modifizierten Silber- und Kupferpartikel wurde das Matrixpolymer zu der THF-Dispersion der Partikel gegeben und anschließend das Lösungsmittel durch Verdampfen unter vermindertem Druck entfernt. Das Gewichtsverhältnis von $\frac{\text{Polymermatrix}}{\text{modifizierte Partikel}}$ betrug ungefähr $\frac{10}{1}$.

Die so entstandenen Komposite wurden mittels TEM untersucht, um die Verteilung der Partikel innerhalb der Matrix zu ermitteln. Im Fall einer homogenen Verteilung der modifizierten Partikel wären diese mit den verwendeten Polymermatrizen kompatibel und bestätigten das Konzept der multifunktionalen Copolymeren. Desweiteren würde eine derartige Kompatibilität eine generelle Kompatibilität mit perfluorierten Matrizen andeuten. Für die TEM-Aufnahmen wurden die Proben in eine Matrix eingebettet und ultramikrotomisch geschnitten (siehe Abb. 8.6).

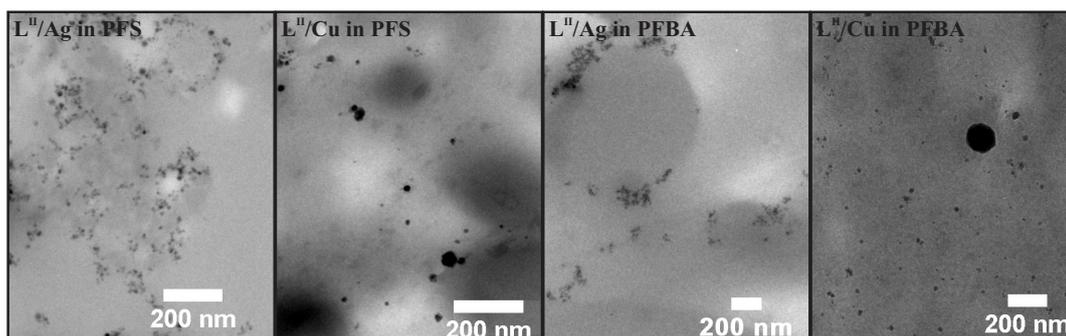


Abb. 8.6: TEM-Schnitte der in PFS, bzw. PFBA eingebetteten Ag- und Cu-Partikel. Zu erkennen ist in allen Fällen eine homogene Verteilung der Partikel.

Wie aus den Aufnahmen zu erkennen, lagen in allen Fällen homogene Verteilungen der Partikel vor. Es gilt jedoch bei den TEM-Aufnahmen zu beachten, daß es während der Aufnahme der Bilder zu einer raschen Zersetzung der Filme durch den Elektronenstrahl kam, wodurch sich Löcher in den Filmen bildeten. Dies führte zu einer Konzentration der Partikel in kreisförmigen Gebilden um diese Löcher. Diese Artefakte waren insbesondere bei der Probe L^{II}/Ag in PFBA zu beobachten.

Da die TEM Aufnahmen eine homogene Verteilung der Partikel innerhalb der per-

fluorierten Polymere PFS und PFBA ergaben, wies dies auf eine generelle Kompatibilität der mittels L^{II} modifizierten Silber- und Kupferpartikel hin. Diese generelle Kompatibilität mit perfluorierten Polymere wurde aus der Tatsache geschlossen, daß sich das oberflächenmodifizierende Polymer L^{II} , basierend auf Methacrylatderivaten, chemisch von der auf Polystyrol basierenden PFS-Matrix unterscheidet, jedoch trotzdem zu einer vollständig homogenen Verteilung der Partikel (L^{II}/Ag und L^{II}/Cu), und somit vollständige Kompatibilität, führte.

Aufgrund dieser Verträglichkeit mit chemisch unterschiedlichen Matrixpolymeren sollte dies auch auf PTFE übertragbar sein. Da PTFE selbst in perfluorierten Lösungsmitteln unlöslich ist, konnte die Einarbeitung der Partikel nicht durch einen Lösungsprozeß erfolgen. Eine Einarbeitung durch Extrusion war aufgrund der geringen Probenmenge nicht realisierbar.

8.3 ANTIBAKTERIELLE WIRKUNG SILBERHALTIGER PERFLUORIERTER POLYMERE

Da silberhaltige Kompositmaterialien (d. h. in eine Polymermatrix eingebettete Silberpartikel) antibakteriell wirken sollten, wurde exemplarisch das System $L^{II}/Ag/PFS$ durch einen qualitativen und einfachen Schnelltest hinsichtlich seiner antibakteriellen Eigenschaft untersucht. Hierfür wurde das Komposit $L^{II}/Ag/PFS$ auf Glasplättchen aufgebracht, separat hierzu eine Zellkultur (Bakterienstamm *E. coli*) auf eine Agarplatte aufgebracht und die beschichteten Glasplättchen mit der beschichteten Seite voran in den Agar-Nährboden gelegt.

Nach einem Verbleib der Proben im Brutschrank für einen Tag erkannte man, daß unter der Blindprobe (reines Matrixpolymer PFS) ein Bakterienwachstum erkennbar war, während dies im Fall $L^{II}/Ag/PFS$ nicht zu erkennen war. (Abb. 8.7).

Abbildung 8.7 zeigt die Agarplatte nach Entfernen der Glasplatten mit den Proben PFS und $L^{II}/Ag/PFS$. Das Wachstum unterhalb der Platten war, bedingt durch die niedrige Versorgung der Bakterien mit Sauerstoff im Vergleich zu den anderen Stellen auf dem Agar-Nährboden, sehr langsam.

Unter der Blindprobe (reines PFS) erfolgte vor allem an den Rändern ein Wachstum der Bakterien auch unterhalb der Glasplatte, was an den unscharfen Rändern im Grenzbereich Agar-PFS-Platte erkennbar ist. Vergleicht man dahingegen

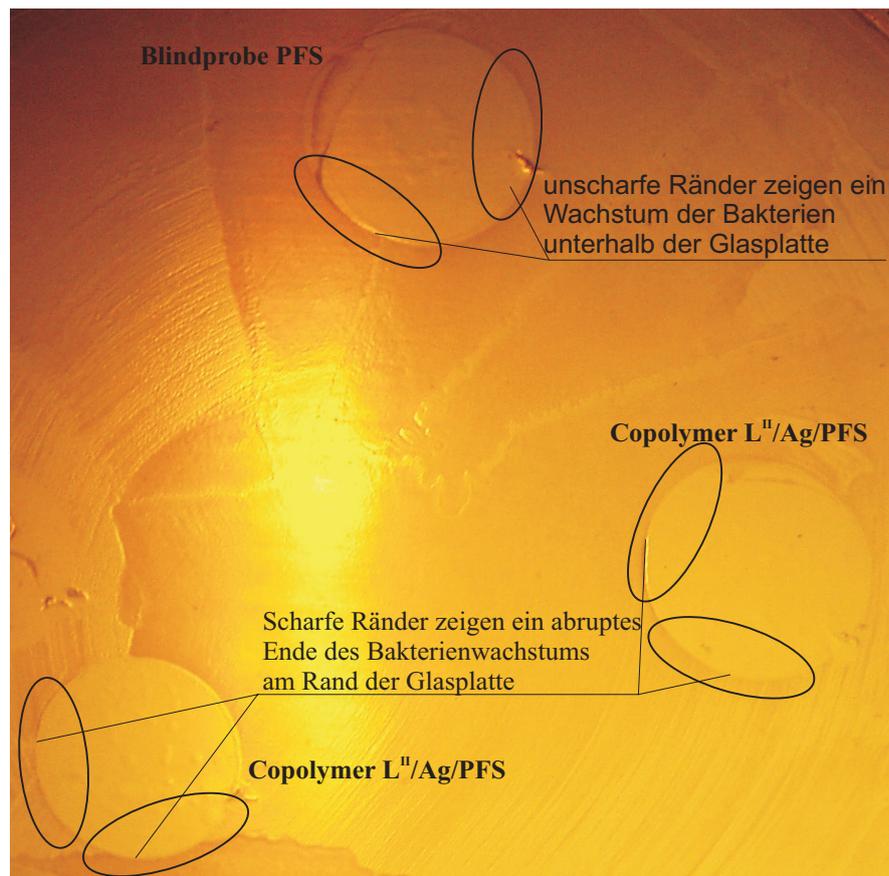


Abb. 8.7: Aufnahme der Auswirkungen der Ag-haltigen Filme sowie der Blindprobe auf das Wachstum der *E.coli* Bakterien.

die Stellen, an denen sich die Glasplatten mit der Probe L^{II}/Ag/PFS befanden, so sind die Ränder dieser Grenzbereiche scharf. Es hatte kein Wachstum der Bakterien unterhalb der Glasplatte (beschichtet mit L^{II}/Ag/PFS) stattgefunden. Diese Hemmung des Bakterienwachstums zeigte klar eine antibakterielle Wirkung des Systems L^{II}/Ag/PFS an. Ein weiterer interessanter Punkt ist, daß Bakterien sehr wohl an die Glasplatten, welche mit dem System L^{II}/Ag/PFS beschichtet waren, heranwuchsen, jedoch dieses Wachstum an der Grenzfläche Agar-Glasplatte abrupt stoppte. Ein schnelles Herausdiffundieren des Silbers aus dem Komposit L^{II}/Ag/PFS hatte nicht stattgefunden, da ansonsten eine Hofbildung erkennbar gewesen wäre. Ein derartiges Verhalten (äußerst langsames Herausdiffundieren) ist vorteilhaft für die Langzeitaktivität eines solchen Materials.

8.4 ZUSAMMENFASSUNG

Das Verfahren der Laserablation war in Verbindung mit geeignet gewählten multifunktionellen Emulgatoren in der Lage, in einem Schritt während der Herstellung der metallische Nanopartikel diese *in-situ* zu funktionalisieren. Die eingesetzten amphiphilen Copolymere verfügten über perfluorierte Seitenketten, welche die funktionalisierten Silber- und Kupferpartikel kompatibel zu perfluorierten Polymermatrizen machten und deren homogene Einbettung in diese Polymermatrizen gewährleisteten. Der erfolgreiche Einbau der mittels Copolymer L^{II} modifizierten Silber- und Kupferpartikel in perfluorierte Polymere zeigt erneut die Notwendigkeit der Verwendung multifunktionaler amphiphiler Copolymere zur Modifizierung der Partikel (siehe Kap. 5.2). Ähnlich dem Einbau eines Amins in das amphiphile Copolymere (Kap. 5.2) zur Anbindung der damit modifizierten SiO₂-Partikel an eine Polyurethanmatrix wurden für die perfluorierten Matrizen perfluorierte Seitenketten in das amphiphile Copolymer eingebaut, welches als Agens zur Funktionalisierung der Silber- und Kupferpartikel diente. Durch den erfolgreichen Einbau dieser Partikel wurde auch das Prinzip der multifunktionellen amphiphilen Copolymere nochmals bestätigt.

Die erzeugten PFS-Ag-Komposite zeigten darüber hinaus ein antibakterielles Verhalten. Sofern diese Eigenschaft auf PTFE-basierte Komposite übertragen wird, ergeben sich hieraus industriell sehr interessante Materialien. Wichtig wären solche Materialien etwa für den Einsatz in medizinischen Implantaten um den damit häufig verbundenen Infektionen vorzubeugen[187, 188].

9 ZUSAMMENFASSUNG

Die Herstellung von Nanokompositen durch den Einbau anorganischer Nanopartikel in eine Polymermatrix setzte die Oberflächenfunktionalisierung der Partikel voraus. Dies ist notwendig, um die Partikel ohne Agglomeration in die Polymermatrix einbauen zu können[4]. Aufgrund des wachsenden industriellen Interesses an Nanokompositmaterialien, etwa im Bereich der Lacktechnologie im Automobilbau[189, 190], ist eine Verfahren von Vorteil, welches eine einfache und effektive Oberflächenfunktionalisierung ermöglicht.

Das Ziel dieser Arbeit bestand in der Entwicklung eines Verfahrens, welches die Funktionalisierung anorganischer Partikel durch einen möglichst einfachen Prozeß erlaubt. Die Anwendung homogener Bedingungen bot einzigartige Voraussetzungen, um anorganische Partikel aus deren wässriger Dispersion in ein unpolares Medium zu überführen und sie dabei simultan mit amphiphilen Copolymeren zu funktionalisieren. Der Charme des direkten Einsatzes wässriger Dispersionen gründet auf deren einfacher Herstellung durch den Sol-Gel-Prozess.

Homogene Bedingungen zur Funktionalisierung anorganischer Partikel haben gegenüber mehrphasigen Systemen, wie etwa bei emulsionsbasierten Verfahren, folgende Vorteile:

- Das Fehlen einer Phasengrenzfläche ermöglicht eine schnelle Reaktion der beiden Partner, oberflächenmodifizierendes Agens und anorganische Partikel, da kein Phasentransfer einer der beiden Komponenten stattfinden muss, welcher meist den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt einer Reaktion darstellt.
- Durch die homogenen Bedingungen und die damit verbundenen statistisch verteilten „Reaktionspartner“ ist eine Wechselwirkung der Partner untereinander sehr wahrscheinlich und sollte der Aggregation der Partikel bevorzugt

sein.

Die Oberflächenfunktionalisierung anorganischer Partikel unter homogenen Bedingungen wurde erfolgreich (Kap. 4) durch ein einfaches Verfahren erreicht. Hierbei dienten speziell entwickelte latent-biphasische Lösungsmittelsysteme (Kap. 4.2 und 4.3) der Erzeugung homogener Bedingungen, welche die oberflächenmodifizierenden Substanzen, amphiphile Copolymere, mit den anorganischen Teilchen in Kontakt brachten (Abb. 9.1). Latent-biphasische Lösungsmittelsystemen können unter Einfluß äußerer Bedingungen sowohl einphasische als auch zweiphasische Zustände annehmen vorliegen, bieten also den Vorteil, durch Aufhebung der einphasigen homogenen Reaktionsbedingungen und den Übergang zu einem zweiphasigen System eine Abtrennung der polaren Anteile zu erreichen.

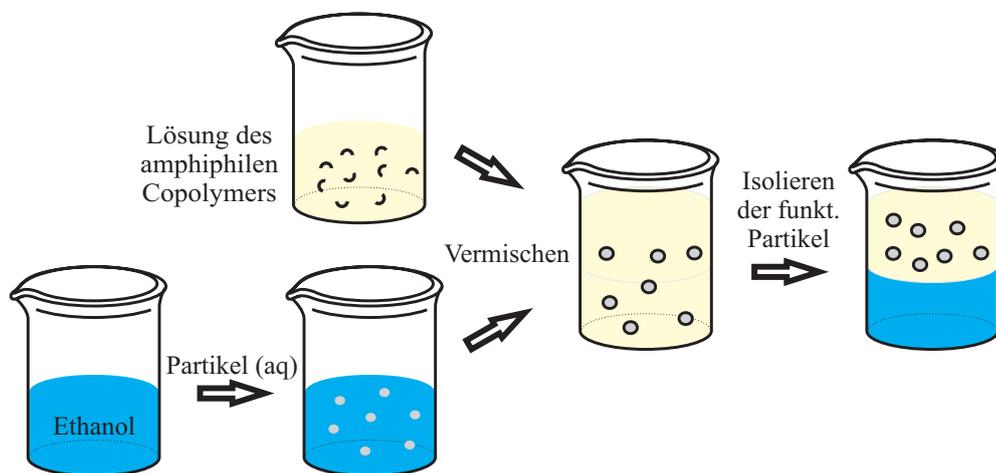


Abb. 9.1: Durchführung der Funktionalisierung anorganischer Partikel mit amphiphilen Copolymeren unter homogenen Bedingungen.

Die Adsorption der amphiphilen Copolymere auf die Oberfläche der Partikel erfolgt dabei unmittelbar bei deren Zugabe. Durch eine einfache Phasentrennung werden die Reinigung, Aufarbeitung und Isolierung der Produkte, der funktionalisierten Partikel, in einem einzigen Schritt erzielt. Einfachheit und Schnelligkeit charakterisieren somit dieses Verfahren.

Es kommt zu einem Transfer der anorganischen Partikel von der wässrigen Phase in ein unpolares Lösungsmittel und simultan zur Funktionalisierung dieser Teilchen (Kapitel 4.2.2.1, Abb. 4.7).

Die Funktionalisierung der Partikel vollzieht sich in einem zweistufigem Eintopf-Prozeß. Die eigentliche Modifizierung der anorganischen Partikel geschieht unter homogenen einphasigen Bedingungen und die Isolierung der Partikel durch den Übergang zu zweiphasigen „heterogenen“ Bedingungen. Die erhaltenen Partikel zeigten Langzeitstabilität sowie agglomerationsfreie Redispergierbarkeit in organischen Lösungsmitteln.

Mit diesem Verfahren konnten SiO_2 , CeO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 und Fe_xO_y als überwiegend isolierte, nicht-aggregierte Partikel funktionalisiert werden. Als oberflächenfunktionalisierende Agentien wurden amphiphile Copolymere auf Basis von Methacrylsäureestern entwickelt. Als deren hydrophile Ankergruppen wurden dabei sowohl nicht-ionische (Polyethylenoxid) und zwitterionische (Sulfonatgruppe) als auch saure Ankergruppen (Phosphorsäure- und Phosphonsäuregruppen) verwendet, entsprechend der Oberfläche und Art der anorganischen Partikel (Abb. 4.3, 7.3, 7.9).

Für die Funktionalisierung von SiO_2 -Partikeln erwiesen sich nicht-ionische PEO-Seitenketten als geeignete Ankergruppen bei der irreversiblen Anbindung der Copolymere auf die Oberfläche (Kapitel 4.2). Demgegenüber waren PEO-Seitenketten für eine irreversible Anbindung der Copolymere an die Oberfläche der CeO_2 -, TiO_2 -, Al_2O_3 - und Fe_xO_y -Teilchen ungeeignet, weshalb hierfür Sulfonat (Kapitel 7.2) bzw. Phosphorsäuren/Phosphonsäuren (Kapitel 7.3) als Ankergruppen verwendet wurden. Dieser Punkt adressiert einen der Hauptprobleme dieser Methode. Die amphiphilen Copolymere müssen speziell auf die charakteristischen Oberflächeneigenschaften des anorganischen Materials angepasst, bzw. optimiert werden. Dies gestaltet eine Voraussage über eine erfolgreiche Modifizierung eines anorganischen Partikels durch ein spezifisches Copolymer eher schwierig.

Die erhaltenen funktionalisierten Partikeln wiesen eine Kern-Schale-Morphologie auf (Kap. 6). Neben der vollständigen Redispergierbarkeit der Partikel, welche ein starkes Indiz für das Vorhandensein einer Kern-Schale-Struktur war (Abb. 4.17 und 4.18), konnte durch Transmissionselektronenmikroskopie anhand markierter amphiphiler Copolymere, welche die SiO_2 -Kerne umhüllten, die Kern-Schale-Morphologie nachgewiesen werden (Kapitel 6.2, Abb. 6.8 und 6.9).

Die durch das Verfahren der Mehrkomponenten-Lösungsmittelsysteme funktionalisierten SiO₂-Partikel konnten erfolgreich als Füllstoff zur Bildung transparenter Nanokomposite eingesetzt werden (Kapitel 5). Neben transparenten PMMA-Kompositen (Kap. 5.1) gelang auch die Herstellung transparenter Polyurethane (Kapitel 5.2).

Da die amphiphilen Copolymere für die Funktionalisierung der SiO₂-Partikel allerdings auf Methacrylaten basierte, musste für deren Einbau in eine Polyurethanmatrix ein Trick angewandt werden. An diesem zeigte sich ein weiterer großer Vorteil der Mehrkomponenten-Lösungsmittelsysteme. Der homogene Einbau (\equiv Voraussetzung für Transparenz) dieser SiO₂-Partikel gelang nur, wenn die amphiphilen Copolymere eine Gruppe trugen, hier ein Amin, welche die Partikel an die Matrix durch nicht-kovalente Wechselwirkung band. Das Resultat war die Herstellung vollkommen transparenter Polyurethan/SiO₂-Nanokomposite (Abb. 5.19). Das Verfahren der Mehrkomponenten-Lösungsmittelsysteme tolerierte diesen Einbau ohne jegliche negative Auswirkungen auf die Funktionalisierung der Partikel (Kap. 5.2, Tab. 5.4, Abb. 5.17).

Ein weiteres wichtiges Resultat des Einbaus der SiO₂-Partikel in Polyurethane war, daß eine simple Hydrophobisierung der Partikel zur Anpassung der Polarität der anorganischen Partikel an die Polymermatrix nicht ausreichte, um eine homogene Verteilung der Partikel in der Matrix zu erzielen (Abb. 5.6, 5.9). Allenfalls wenn die Polymermatrix mit dem oberflächenfunktionalisierenden Agens, und somit der Polymerhülle, von gleicher chemischer Natur und ähnlichem Molekulargewicht war, führte dies zum Erfolg (Kap. 5.1, Abb. 5.3)[45, 44, 185].

Zu sehen war dies am erfolgreichen Einbau auf Methacrylaten basierter hydrophobisierter SiO₂-Partikel in PMMA (Kap. 5.1, Abb. 5.3) und dem Misslingen bei Verwendung einer Polyurethanmatrix (Kap. 5.2, Abb. 5.7 und 5.8).

Testete man die transparenten PU/SiO₂-Komposite hinsichtlich einer Verbesserung der Kratzfestigkeit, so erhielt man das Gegenteil. Der Einbau der SiO₂-Partikel resultierte in einer Abnahme der Kratzfestigkeit (Abb. 5.23). Allerdings muss berücksichtigt werden, daß es sich bei dem verwendeten System um ein Vielparametersystem handelte und eine Optimierung den zeitlichen Rahmen dieser Arbeit gesprengt hätte.

Um eine Optimierung des Systems und somit eine Verbesserung der Kratzfestigkeit zu erreichen, bietet sich die folgenden Möglichkeiten an:

- Verwendung statistischer Methoden zur Optimierung der Zusammensetzung der eingesetzten Komponenten
- Einsatz amphiphiler Copolymere zur Funktionalisierung der Partikel, welche nicht auf Methacrylaten basieren.

Der erfolgreiche homogene Einbau der funktionalisierten Partikel durch die Einführung einer Funktionalität in das amphiphile Copolymere bedeutet darüber hinaus, daß das entwickelte Verfahren der Mehrkomponenten-Lösungsmittelsysteme zur Funktionalisierung anorganischer Teilchen allgemein funktionelle Gruppen in den verwendeten Copolymeren toleriert, die nicht an der Adsorption dieses Copolymeres auf die Oberfläche der Partikel teilnehmen. Prinzipiell erlaubt dieses Verfahren die Verwendung von mehrfunktionellen Copolymeren als oberflächenfunktionalisierende Agentien (Abb. 9.2).

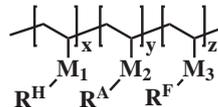


Abb. 9.2: Mehrfunktionelle Copolymere. R^{H} = Gruppen zur Hydrophobisierung; R^{A} = polare Ankergruppen; R^{F} = beliebige Funktionalität.

Das multifunktionelle Copolymer kombiniert dabei drei grundlegende Funktionalitäten: R^{H} , R^{A} und R^{F} (Abb. 9.2).

- R^{H} : Hydrophobisierung der Partikel um die Prozessierbarkeit in organischen Medien zu gewährleisten
- R^{A} : irreversible Adsorption des amphiphilen Copolymeres auf die Oberfläche der Partikel
- R^{F} : beliebige Funktionalität für eine weitere Reaktion, die nicht an der Adsorption teilnimmt

Im Fall der PU/SiO₂-Komposite handelte es sich bei R^{F} um eine Dimethylamino-Gruppe, welche mit der Matrix nicht-kovalent in Wechselwirkung trat und die Anbindung der Partikel an die Matrix eröffnete.

In Kapitel 7.4 wurde das Konzept der mehrfunktionellen amphiphilen Copolymere zur Funktionalisierung anorganischer Partikel erfolgreich erweitert. Exemplarisch diente als Funktionalität R^F ein Alkin (Abb. 7.26, 7.32), die mit einem Azid eine 1,3-dipolare Cycloaddition einging (Abb. 7.25). Dies zeigt eindeutig die Vielseitigkeit des Verfahrens der Mehrkomponenten-Lösungsmittelsysteme. Eine nachträgliche Reaktion auf der Oberfläche der Partikel bietet die Möglichkeit, die Oberfläche der Partikel zu verändern. Das amphiphile Copolymer fungiert als „Anker“, um die funktionelle Gruppen über eine einfache Methode auf der Oberfläche der Partikel anzubringen (Kap. 7.4.1 und 7.4.2).

Das Prinzip der mehrfunktionellen amphiphilen Copolymere (Kapitel 7.4) war dabei nicht auf deren Anwendung in Mehrkomponenten-Lösungsmittelsystemen beschränkt. Mittels Laserablation hergestellte Silber- und Kupferpartikel (Kap. 8 Abb. 8.1) konnten durch mehrfunktionelle amphiphile Copolymere (Abb. 8.2, Tab. 8.1) derart modifiziert werden, daß sie kompatibel mit perfluorierten Matrizen waren. Hierbei wurden die Silber- und Kupferpartikel mit einem amphiphilen Copolymer *in-situ* während der Partikelsynthese funktionalisiert. Dieses amphiphile Copolymer beinhaltete eine perfluorierte Seitenkette, welche die Kompatibilität mit der perfluorierten Matrix bewerkstelligte (Abb. 8.6) Die eingesetzten mehrfunktionellen Copolymere trugen als Rest R^F eine perfluorierte Seitenkette. Die Kompatibilität der „fluorophilen“ Silber- und Kupferpartikel zeigte sich anhand deren homogener Einbettung in die perfluorierten Polymere Poly(2,3,4,5,6)-pentafluorstyrol und Poly(1H,1H-heptafluorobutylmethacrylat. Die erhaltenen Silberkomposite zeigten darüberhinaus deutliche Hinweise auf ein antibakterielles Verhalten (Kap. 8.3, Abb. 8.7).

Das Verfahren der Mehrkomponenten-Lösungsmittelsysteme besticht durch seine Einfachheit, Schnelligkeit und Vielfältigkeit nicht nur gegenüber den einsetzbaren anorganischen Materialien, sondern auch durch die Tolerierung mehrfunktioneller amphiphiler Copolymere zur Modifizierung anorganischer Partikel. Nachteilig ist die Notwendigkeit nach der Suche geeigneter Ankergruppen als Bestandteil des amphiphilen Copolymers je nach eingesetztem anorganischen Material, ebenso wie die Vielzahl an Parametern, welche die Funktionalisierung der Partikel beeinflussen. Dies erschwert eine Optimierung dieses Verfahrens erheblich.

10 EXPERIMENTELLER TEIL

10.1 METHODEN UND MATERIALIEN

Alle Experimente wurden, wenn erforderlich, unter Ausschluß von Sauerstoff sowie Wasser in einer Inertgasatmosphäre durchgeführt. Sämtliche Lösungsmittel wurden direkt, ohne weitere Aufreinigung, in wasserfreier p.a. Qualität von Acros Organics oder Sigma Aldrich verwendet. Die Monomere 2-Ethylhexylmethacrylat (EHMA), 2-Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEMA), 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA), Methylmethacrylat (MMA) und Styrol (S) wurden von Acros Organics oder Sigma Aldrich bezogen und durch Destillation über Calciumhydrid gereinigt. Die Monomere Poly(ethylenoxid)methacrylat (PEOMA), Poly(ethylenoxid)methylmethacrylat (PEOMMA) und Poly(propylenoxid)methacrylat wurden ohne Aufreinigung verwendet.

10.2 INSTRUMENTELLE ANALYSEVERFAHREN

10.2.1 Kernmagnetische Resonanzspektroskopie (NMR)

NMR-Messungen wurden an Avance Spektrometern der Firma Bruker (250 MHz, 300 MHz, 500 MHz und 700 MHz) durchgeführt. Die hierfür notwendigen deuterierten Lösungsmittel wurden von der Firma Deutero GmbH bezogen. Chemische Verschiebung δ sind als ppm (parts per million 10^{-6}) angegeben und auf das jeweilige Signal des deuterierten Lösungsmittels referenziert.

10.2.2 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Sämtliche GPC-Messungen erfolgten unter Verwendung von MZ-Gel SDplus 10E6, 10E4, und 500 Säulen. Zur Detektion wurden sowohl Brechungsindex- als auch UV-Detektoren der Firma Waters, ERC, Rheodyne und Soma eingesetzt. Vor der Chromatographie wurden alle Proben durch 0,2 µm Teflonfilter der Firma Milipore filtriert, um eventuelle unlösliche Rückstände abzutrennen.

10.2.3 Rasterelektronenmikroskopie (SEM)

Die rasterelektronische Charakterisierung erfolgte durch ein Gemini-1530-Mikroskop der Firma Zeiss bei Beschleunigungsspannungen von 0.2 bis 3 kV.

10.2.4 Dynamische Lichtstreuung

Die dynamischen Lichtstreuungsmessungen wurden bei niedrigen Konzentrationen ausgeführt (transparente bzw. nahezu transparente Dispersionen). Als Instrumente dienten ein Malvern Zetasizer 3000 mit einem festen Streuwinkel von 90° oder ein ALV 5000-Korrelator mit einem He/Ne-Laser (Emissionswellenlänge 632.8 nm). Die Auswertung der Partikelgrößen erfolgte zahlengewichtet im kontinuierlichen Auswerteverfahren. Die Interpolation der Messpunkte erfolgte mittels B-Splines[191, 192, 193].

10.2.5 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Für die Transmissionselektronenmikroskopie wurde ein Tecnai-F20-Mikroskop der Firma FEI verwendet. Die Probenpräparation erfolgte bei der Untersuchung von Partikeldispersionen durch drop-casting der Dispersionen auf Kohlenstoffnetze bzw. bei der Charakterisierung von Polymerfilmen durch Anfertigen von dünnen Schnitten dieser Polymerfilme mittels eines Ultramikrotoms.

10.2.6 Infrarotspektroskopie (FT-IR-Spektroskopie)

FT-IR Spektren wurden an einem Nicolet 730 FT-IR-Spektrometer, ausgestattet mit einem single-reflection ATR-Kristall der Firma Thermo-Spectra-Tech, durchgeführt.

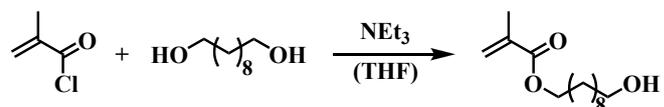
Die Proben wurden zur Messung auf den ATR Kristall gegeben und mittels eines Glasobjektträgers fixiert.

10.2.7 Thermische Analyse (DSC/TGA)

Zur thermischen Charakterisierung der Proben wurden sowohl Analysen mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) auf Geräten der Firma Mettler (Mettler DSC-30, bzw. Mettler DSC-822) als auch Thermogravimetrische Analysen (TGA) (Mettler TGA-851) durchgeführt. Die Proben wurden jeweils unter eine Stickstoffatmosphäre vermessen. Der Temperaturbereich beträgt im Fall der DSC 173 K bis 373 K sowie im Fall der TGA 298 K bis 1273 K.

10.3 SYNTHESE DER MONOMERE

10.3.1 10-Hydroxydecylmethacrylat (HDMA)

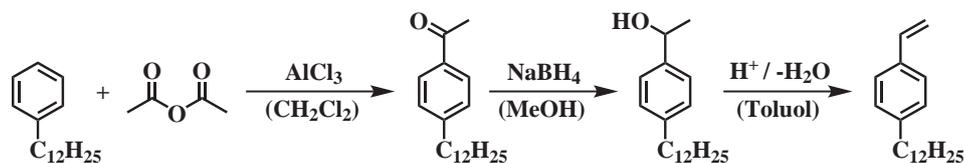


Die Synthese des 10-Hydroxydecylmethacrylates erfolgte durch Umsetzung von $28,7 \times 10^{-3}$ mol Methacrylsäurechlorid mit $29,8 \times 10^{-3}$ 1,10-Dodecandiol in 110 mL THF und unter Zugabe von $42,5 \times 10^{-3}$ Pyridin[99]. 1,10-Dodecandiol wurde in 80 mL THF gelöst und das Pyridin zugegeben. Diese Lösung wurde auf 273 K gekühlt und hierzu langsam (über eine Dauer von ca. 4 h) das Methacrylsäurechlorid (gelöst in 30 cm³ THF) zugetropft. Anschließend wurde das Kältebad entfernt und die Lösung für weitere 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat eingeeengt. Der verbleibende Rückstand wurde säulenchromatographisch über Kieselgel gereinigt, wobei als Eluationsmittel ein Gemisch aus Hexan (80 Vol.-%) und 2-Propanol (20 Vol.-%) verwendet wurde ($R_f \approx 0,64$). Die Ausbeute betrug 3,1 g (44 %).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃) δ = 6,069 (s, 1H), 5,517 (d, 1H, ²J=1,6 Hz), 4,108 (tr, 2H, ³J=6,6 Hz), 3,614 (tr, 2H, ³J=6,3 Hz), 1,917 (s, 3H), 1,274 (m, 16 H) ppm.

10.3.2 4-Dodecylstyrol (DS)

4-Dodecylstyrol[142] wurde in einer dreistufigen Synthese hergestellt.



Es wurden 0,88 mol (89,8 g) Essigsäureanhydrid in 100 mL Dichlormethan gelöst und zu einem Gemisch aus 1,76 mol (227 g) Aluminiumtrichlorid und 800 mL Dichlormethan bei 0 °CD über einen Zeitraum von 30 Minuten zugegeben. Nach weiterem Rühren für 15 Minuten bei 0°C wurde eine Lösung aus 0,4 mol (98,5 g) Dodecylbenzol und 100 mL Dichlormethan langsam über einen Zeitraum von 30 Minuten zugegeben und für fünf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf Eis (1500 mL) gegeben, die organische Phase abgetrennt und zweimal mit je 500 mL 10%-iger HCl-Lösung, zweimal mit je 500 mL gesättigter Na₂CO₃-Lösung und zweimal mit je 500 mL gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und durch Kristallisation aus Methanol gereinigt.

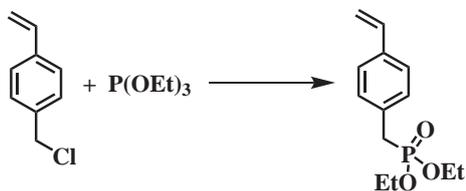
Das erhaltene *p*-Dodecylacetophenon (0,3 mol, 86,5 g) wurde in 1000 mL Methanol gegeben und hierzu langsam bei 0 °C NaBH₄ (0,09 mol, 3,4 g) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für zwei Stunden gerührt. Nach dem Entfernen des Methanols wurden 1000 mL *n*-Hexan zu dem verbleibenden Rückstand gegeben, und die entstehende Lösung wurde zweimal mit je 500 mL 10%-iger HCl-Lösung, zweimal mit je 500 mL gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und die abgetrennte organische Phase über MgSO₄ getrocknet. Nach Einengen der Lösung wurde das Produkt durch Kristallisation aus *n*-Hexan gereinigt.

Im letzten Schritt wurden 0,05 mol (*p*-Dodecylphenyl)methylcarbinol in 500 mL Toluol gelöst und mit 0,26 g (2 mol-%) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat versetzt. Anschließend wurde diese Lösung in Gegenwart eines Wasserabscheiders für zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit 500 mL H₂O gewaschen und die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und mittels Säulenchromatographie (aktiviertes Al₂O₃, Eluationsmittel: *n*-Hexan) gereinigt. Ausbeute 82%.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃) δ = 7,328 und 7,153 (q, 4H), 6,713 (q, 1H), 5,686 (q, 1H),

5,181 (q, 1H), 2,612 (t, 2H), 1,604 (Quintet, 2H), 1,305 (m, 18H), 0,891 (t, 3H) ppm.

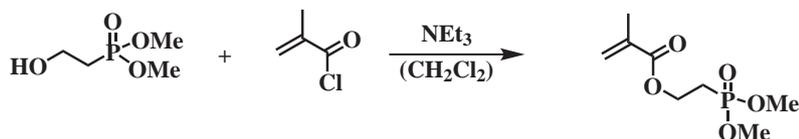
10.3.3 4-Vinylbenzylphosphonsäurediethylester (4VBPDEE)



4-Vinylbenzylchlorid (35 mmol, 5,4 g), Triethylphosphit (0,18 mol, 29,1 g) und 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol (100 mg) wurden für 75 Stunden bei 90 °C gerührt. Nach vollendeter Reaktion wurde das überschüssige Triethylphosphit destillativ entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt. Hierzu wurde zunächst noch vorhandenes Ausgangsprodukt mit reinem Dichlormethan abgetrennt und anschließend als Eluationsmittel reines Ethylacetat verwendet. Ausbeute 63%[194].

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃) δ = 7,167-7,305 (m, 4H), 6,623 (dd, 1H), 5,661 (d, 1H), 5,161 (d, 1H), 3,945 (q, 4H), 3,072 (d, 2H)m 1,177 (tr, 6H) ppm.

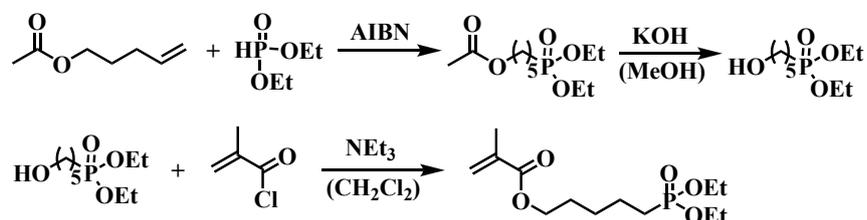
10.3.4 2-(Dimethoxyphosphoryl)ethylmethacrylat (MOEPA)



Dimethyl-(2-hydroxyethyl)phosphonat (0,04 mol, 6,2 g), Trimethylamin (0,04 mol, 4,1 g) und 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol (25 mg) wurden in 65 mL Dichlormethan gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde Methacrylsäurechlorid (0,05 mol, 5,1 g), gelöst in 10 mL Dichlormethan, langsam zu dieser Lösung zugetropft. Nach Erwärmen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur wurde für weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, das Filtrat zweimal mit 25 mL gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und die organische Phase über Na₂SO₄ getrocknet. Die Reinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie (SiO₂, Eluationsmittel: Ethylacetat). Ausbeute 54%[195]

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) $\delta = 6,108$ (s, 1H), 5,572 (s, 1H), 4,301-4,418 (m, 2H), 3,742 (d, 6H), 2,130-2,264 (m, 2H), 1,922 (s, 3H) ppm.

10.3.5 5-(Diethoxyphosphoryl)pentylmethacrylat (MOPPA)



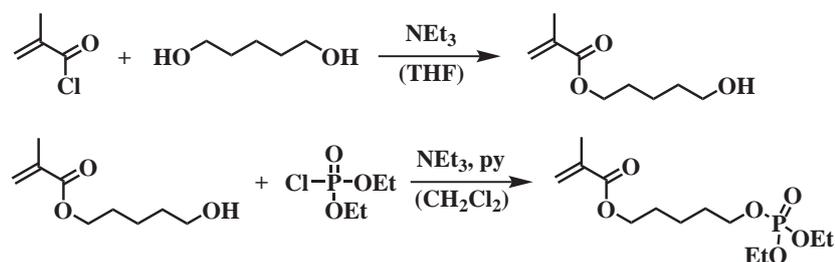
In einen 100 mL Dreihalskolben (Rückflußkühler, Tropftrichter) wurde Diethylphosphit (0,34 mol, 47,4 g) vorgelegt, unter eine Argonatmosphäre gebracht und auf 120 °C erwärmt. Hierzu wurde ein Gemisch aus 4-Pentenyl-1-Acetat (73 mmol, 9,3 g), Diethylphosphit (0,1 mol, 13,4 g) und Azo-bis-(isobutyronitril) (AIBN) (4,9 mmol, 0,8 g) langsam zugetropft. Nach vollendeter Zugabe wurde weitere zwei Stunden bei 120 °C gerührt. Die Reinigung erfolgte durch Destillation, wobei nach erfolgter Abdestillation des Diethylphosphites der verbleibende Sumpf behalten wurde.

5-(Diethoxyphosphoryl)pentylacetat (54 mmol, 14,5 g) wurde in 85 mL Methanol gelöst und hierzu KOH (12 mmol, 0,66 g) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 72 h unter Rückfluß gerührt, das Reaktionsgemisch anschließend eingengt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Die Dichlormethanphase wurde dreimal mit 10%-iger NaCl-Lösung gewaschen und die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet.

In einem 250 mL Dreihalskolben (Rückflußkühler, Tropftrichter) wurden Diethyl-5-hydroxypentylphosphonat (62 mmol, 10,0 g), Triethylamin (62 mmol, 4,5 g) und 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol (25 mg) in 90 mL Dichlormethan gelöst und auf 0 °C gekühlt. Hierzu wurde Methacrylsäurechlorid (75 mmol, 5,6 g), gelöst in 20 mL Dichlormethan, langsam zugetropft und nach vollendeter Zugabe für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, das Filtrat dreimal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und die organische Phase über Na_2SO_4 getrocknet. Die Reinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , Eluationsmittel: Ethylacetat). Ausbeute 40%.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) $\delta = 6,063$ (s, 1H), 5,521 (s, 1H), 4,027-4,137 (m, 6H), 1,908 (s, 3H), 1,367-1,756 (m, 8H), 1,289 (tr, 6H) ppm.

10.3.6 5-(Phosphonoxy)pentylmethacrylat (PPMA)

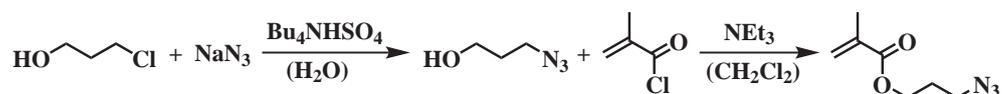


1,5-Pentandiol (0,11 mol, 10,9 g), Triethylamin (0,10 mol, 10,1 g) und 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol (25 mg) wurden in 125 mL THF gelöst, und hierzu wurde langsam bei 0 °C Methacrylsäurechlorid (0,1 mol, 10,5 g), gelöst in 50 mL THF, zugegeben. Nach vollständiger Zugabe wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und bei dieser Temperatur für weitere 16 Stunden gerührt. Nach Entfernen des Niederschlages wurde die verbleibende Lösung eingedunstet, in 100 mL Dichlormethan gelöst und zweimal mit je 60 mL gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet, eingedunstet und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂, Eluationsmittel: $\frac{n\text{-Hexan}}{\text{Ethylacetat}} = \frac{2}{1}$).

5-Hydroxypentylmethacrylat (32 mmol, 6,6 g), Triethylamin (21 mmol, 3,8 g) und Pyridin (12 mmol, 1,0 g) wurden in 39 mL Dichlormethan gelöst und auf 0 °C gekühlt. Hierzu wurde Diethylchlorophosphat (22 mmol, 3,8 g), gelöst in 6 mL Dichlormethan, langsam zugegeben, nach vollendeter Zugabe die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 72 Stunden gerührt. Der entstehende Niederschlag wurde abfiltriert, die organische Phase dreimal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und eingedunstet. Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie auf Silicagel (Eluationsmittel: $\frac{n\text{-Hexan}}{\text{Ethylacetat}} = \frac{2}{1}$). Ausbeute 25 %.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃) δ = 6,067 (s, 1H), 5,529 (s, 1H), 4,011-4,127 (m, 8H), 1,916 (s, 3H), 1,428-1,765 (m, 6H), 1,313 (tr, 6H) ppm.

10.3.7 3-Azidopropylmethacrylat (AzPMA)



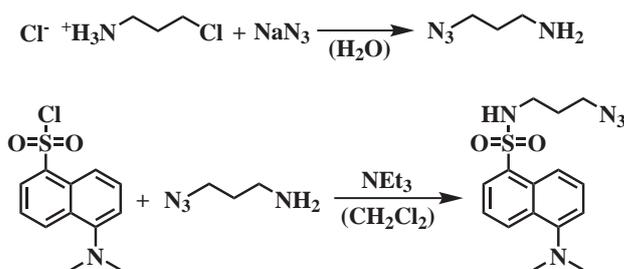
Natriumazid (0,18 mol, 11,3 g) wurde in 10 mL H₂O gelöst und hierzu Tetrabutylammoniumhydrogensulfat (0,25 g) zugegeben. Anschließend wurde bei Raumtemperatur 3-Chlorpropanol (90 mmol, 8,6 g) langsam zugetropft, die Reaktionsmischung auf 80 °C für 24 Stunden erwärmt und anschließend weitere 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurden weitere 15 mL Wasser zugegeben und die wässrige Phase viermal mit je 50 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt, wobei das reine Produkt verblieb.

3-Azidopropanol (89 mmol, 9,0 g), Triethylamin (89 mmol, 9,0 g) und 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol (50 mg) wurden in 120 mL Dichlormethan gelöst, hierzu Methacrylsäurechlorid (0,11 mol, 11,2 g), gelöst in 30 mL Dichlormethan, langsam zugetropft und nach vollendeter Zugabe die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 16 Stunden gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und die organische Phase zweimal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Anschließend wurde einmal mit HCl-Lösung (pH = 1), einmal mit 10%-iger NaHCO₃-Lösung und erneut zweimal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Die abgetrennte Dichlormethanphase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und eingeeengt. Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie auf Silicagel (Eluationsmittel: $\frac{n\text{-Hexan}}{\text{Ethylacetat}} = \frac{3}{1}$). Ausbeute 45 % [155].

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃) δ = 6,088 (s, 1H), 5,562 (s, 1H), 4,223 (tr, 2H), 3,398 (tr, 2H), 1,892-1,991 (m, 5H) ppm.

10.3.8 N-(3-azidopropyl)-5-(dimethylamino)naphthalen-1-sulfonamid (F^{Azid})

1-Chloro-3-aminopropylhydrogenchlorid (50 mmol, 6,5 g) und Natriumazid (0,15 mol, 9,8 g) wurden in 60 mL H₂O für 17 Stunden bei 70 °C gerührt und anschließend auf 0 °C gekühlt und hierzu 60 mL Diethylether zugegeben. Zu diesem Gemisch wurden über einen Zeitraum von einer Stunde 4,0 g KOH-Plättchen zugegeben. Die Etherphase wurde anschließend abgetrennt, die wässrige Phase nochmals zweimal mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und eingeeengt.



3-Azidopropylamin (8,6 mmol, 0,86 g), gelöst in 3 mL Dichlormethan, wurde zu einer Lösung, bestehend aus Dansylchlorid (4,3 mmol, 1,2 g), Triethylamin (4,3 mmol, 0,44 g) und 20 mL Dichlormethan, bei 0 °C langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wurde eine weitere Stunde bei 0 °C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 60 Minuten gerührt. Nach Einengen der Reaktionslösung wurde der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (SiO_2 , Eluationsmittel: $\frac{n\text{-Hexan}}{\text{Diethylether}} = \frac{1}{1}$). Ausbeute 30%[156, 196].

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3) δ = 8,536 (d, 1H), 8,231 (d, 2H), 7,485-7,596 (m, 2H), 7,176 (d, 1H), 4,801 (tr, 1H), 3,248 (tr, 2H), 2,961 (q, 2H), 2,876 (s, 6H), 1,545-1,685 (m, 2H) ppm.

10.4 POLYMERSYNTHESE

Die Herstellung der oberflächenaktiven amphiphilen Copolymere erfolgte durch freie radikalische Polymerisation, wobei je nach Bedarf ein Kettenabbruchreagenz zur Kontrolle des Molekulargewichtes eingesetzt wurde. Nachfolgend werden die Synthesen der amphiphilen Copolymere in Gruppen mit gleicher Synthesevorschrift zusammengefaßt (Tabelle 10.1).

10.4.1 Synthesevorschrift A

Die Synthese der amphiphilen Copolymere erfolgte durch freie radikalische Polymerisation in Gegenwart eines Kettenüberträgers.

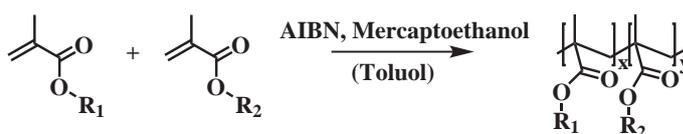


Tabelle 10.1: Zuordnung der Synthesevorschriften

Vorschrift	Copolymer/Terpolymer
A	PEHMA-co-PPEOMA; PEHMA-co-PPPOMA; PEHMA-co-PEOMMA; PEHMA-co-PDMAEMA PEHMA-co-PHEMA; PEHMA-co-PHDMA PMMA-co-PPEOMA; PS-co-PPEOMA PEHMA-co-PPEOMA-PDMAEMA; PEHMA-co-PPEOMA-co-PVF PEHMA-co-PPEOMA-co-PPgMA; PEHMA-co-PPEOMA-co-PAzPMA
B	PEHMA-co-PEGMP; PEHMA-co-PMOEPS; PEHMA-co-PPPMA; PEHMA-co-PMOPPA PEHMA-co-PPPMA-co-PPgMA
C	PEHMA-co-PPEOMA-co-PFOMA; PEHMA-co-PHEMA-co-PFOMA

Die Polymerisationen wurden in Toluol unter Verwendung von AIBN als Initiator bei einer Temperatur von 70 °C für eine Dauer von 18 h durchgeführt. Die Konzentration der Monomere betrug gesamt $2,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$. Das molare Verhältnis von Initiator zur Gesamtmenge an Monomeren betrug 7×10^{-3} und das molare Verhältnis des Kettenabbruchreagenz Mercaptoethanol zur Gesamtmenge an Monomeren 29×10^{-3} . Üblicherweise wurden 12 mL Toluol eingesetzt. Das Polymer wurde anschließend zweimal in der zehnfachen Menge an Methanol, bezogen auf die Menge an Toluol, gefällt. Lediglich im Falle des Copolymers PMMA-co-PPEOMA wurde *n*-Hexan als Fällungsmittel verwendet. Der Rückstand wurde anschließend im Vakuum getrocknet.

10.4.2 Synthesevorschrift B

Die Polymerisationen wurden in Toluol unter Verwendung von AIBN als Initiator bei einer Temperatur von 70 °C für eine Dauer von 18 h durchgeführt. Die Konzentration der Monomere betrug gesamt $0,33 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$. Das molare Verhältnis von Initiator zur Gesamtmenge an Monomeren betrug 7×10^{-3} . Üblicherweise wurden 57 mL Toluol eingesetzt. Das Polymer wurde anschließend zweimal in der zehnfachen Menge an Methanol, bezogen auf die Menge an Toluol, gefällt. Der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet.

10.4.3 Synthesevorschrift C

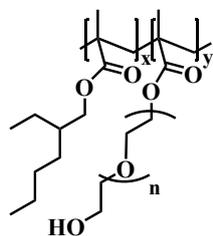
Die Synthese des Copolymers erfolgte durch Lösen von EHMA (2,65 mmol, 0,53 g), PEOMA bzw. TMS-HEMA (0,44 mmol, 0,16 g bzw. 89,2 mg), FOMA (1,32 mmol, 0,62 g) und AIBN (31 μ mol, 5,1 mg) in 1,4-Dioxan (0,14 mol, 11,9 g), Entgasen dieser Lösung für 20 Minuten im Argonstrom und Rühren bei 60 °C für 18 Stunden. Das Copolymer wurde anschließend zweimal in der zehnfachen Menge an Methanol, bezogen auf die Menge an 1,4-Dioxan, gefällt und im Vakuum getrocknet.

10.4.4 Esterhydrolyse der Phosphonsäure- und Phosphorsäureester

Die Ester der Copolymere **PI** (Kap. 7.3.1), **PIII** (Kap. 7.3.3), **PIV** (Kap. 7.3.4), **PV** (Kap. 7.3.5) und **PEHMA-co-PPPMA-co-PPgMA** (Kap. 7.4.2) wurden zur Erzeugung der freien Phosphon- und Phosphorsäuren mit Trimethylsilylbromid hydrolysiert. Hierzu wurden die, mittels Ethyl- bzw. Methylestern, geschützten phosphonsäure- bzw. phosphorsäureesterhaltigen Copolymere in Dichlormethan gelöst (20 mL Lösungsmittel je 1,0 g Copolymer) und hierzu 6 Äquivalente, bezogen auf die Menge an Phosphonsäure- bzw. Phosphorsäureester, Trimethylsilylbromid zugegeben. Die Lösung wurde in einem Glas-Druckgefäß der Firma SigmaAldrich bei 60 °C für 24 h gerührt. Anschließend wurde diese Lösung eingeeengt, der Rückstand in etwas THF aufgenommen und zweimal in Methanol gefällt. Nach Abdekantieren des Methanols wurde der verbleibende Rückstand im Vakuum getrocknet.

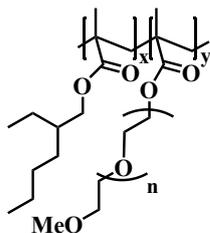
10.4.5 NMR-Daten der Copolymere

Nachfolgend sind die NMR-Daten der Copolymere aus Tab. 10.1 aufgelistet:

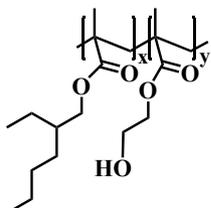


PEHMA-co-PPEOMA (Kap. 4.2, Copolymer **II**) $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 4,054$ (s, $f=0,10$), $3,796$ (s, $f=1,00$), $3,570$ (s, $f=1,15$), $1,919-1,768$ (m, $f=0,89$), $1,518$ (s, $f=0,64$), $1,350-1,273$ (m, $f=4,48$), $0,984-0,876$ ppm (m, $f=4,76$). $^{13}\text{C}^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (75 MHz, CDCl_3): 178,2, 177,8, 72,9, 70,8, 70,5, 67,3,

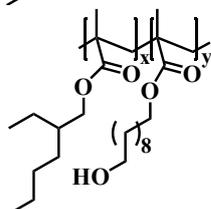
62,0, 45,4, 45,0, 38,7, 29,2, 23,1, 16,3, 14,4, 11,2 ppm. Die Copolymere **I**, **III** und **IV** unterschieden sich hiervon lediglich in den Werten der Integrale.



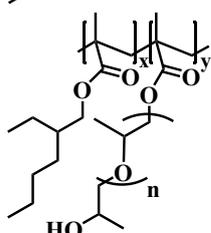
PEHMA-co-PPEOMMA (Kap. 4.2.5) $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 4,062$ (s, $f=0,08$), $3,812$ (s, $f=1,00$), $3,625$ (s, $f=1,80$), $1,878$ - $1,788$ (m, $f=0,92$), $1,524$ (s, $f=0,56$), $1,411$ - $1,278$ (m, $f=4,50$), $1,010$ - $0,884$ ppm (m, $f=4,80$). $^{13}\text{C}^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (75 MHz, CDCl_3): $178,2$, $177,8$, $72,3$, $70,9$, $68,8$, $67,4$, $59,3$, $45,4$, $45,1$, $38,8$, $30,8$, $29,3$, $24,18$, $23,2$, $18,3$, $16,5$, $14,4$, $11,3$ ppm.



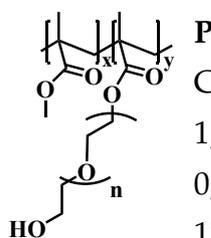
PEHMA-co-PHEMA (Kap. 4.2.5) $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 3,827$ (s, $f=1,00$), $3,647$ (s, $f=0,13$), $1,893$ - $1,807$ (m, $f=0,90$), $1,535$ (s, $f=0,63$), $1,365$ - $1,286$ (m, $f=4,15$), $1,028$ - $0,895$ ppm (m, $f=4,32$).



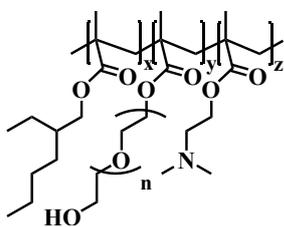
PEHMA-co-PHDMA (Kap. 4.2.5) $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 3,805$ (s, $f=1,00$), $3,613$ (tr, $f=0,14$), $1,870$ - $1,788$ (m, $f=0,93$), $1,524$ (s, $f=0,81$), $1,274$ (s, $f=4,70$), $1,002$ - $0,875$ ppm (m, $f=4,37$).



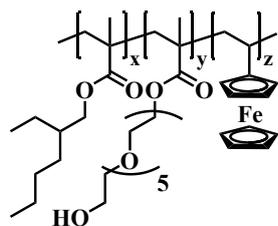
PEHMA-co-PPPOMA (Kap. 4.4) $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 3,821$ (s, $f=1,00$), $3,556$ - $3,361$ (m, $f=0,79$), $1,882$ - $1,795$ (m, $f=0,76$), $1,532$ (s, $f=0,42$), $1,360$ - $1,284$ (m, $f=3,00$), $1,212$ (s, $f=1,14$), $1,022$ - $0,889$ ppm (m, $f=3,23$). $^{13}\text{C}^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (75 MHz, CDCl_3): $178,8$, $177,9$, $76,1$, $75,3$, $68,3$, $67,4$, $45,4$, $45,1$, $38,8$, $30,8$, $29,3$, $24,2$, $23,2$, $18,5$, $17,6$, $14,4$, $11,3$ ppm.



PMMA-co-PPEOMA (Kap. 4.4) $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 4,094$ (s, $f=0,09$), $3,633$ (s, $f=1,00$), $3,577$ (s, $f=0,98$), $1,936$ - $1,793$ (m, $f=0,64$), $1,249$ (s, $f=0,16$), $1,121$ - $1,000$ (m, $f=0,53$), $0,815$ ppm (s, $f=0,73$). $^{13}\text{C}^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (75 MHz, CDCl_3): $178,3$, $178,0$, $72,7$, $70,8$, $68,7$, $61,9$, $52,0$, $45,0$, $18,9$, $16,6$ ppm.

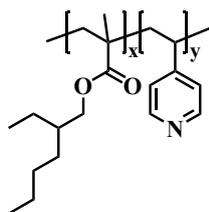


PEHMA-co-PPEOMA-co-PDMAEMA (Kap. 5.2, Terpolymer I) $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 4,062$ (s, $f=0,17$), $3,812$ (s, $f=1,00$), $3,642$ - $3,598$ (m, $f=0,92$), $2,523$ (s, $f=0,07$), $2,244$ (s, $f=0,19$), $1,880$ - $1,788$ (m, $f=0,97$), $1,521$ (s, $f=0,62$), $1,407$ - $1,276$ (m, $f=4,20$), $1,010$ - $0,881$ ppm (m, $f=4,72$). $^{13}\text{C}^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (75 MHz, CDCl_3): $178,3$, $177,9$, $177,1$, $72,9$, $70,9$, $67,4$, $62,0$, $57,4$, $46,0$, $45,4$, $45,0$, $38,7$, $30,7$, $29,2$, $24,1$, $23,2$, $14,4$, $11,3$ ppm. Terpolymer II unterschied sich hiervon lediglich in den Werten der Integrale.



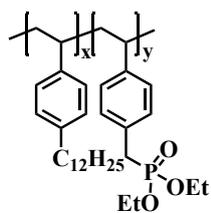
PEHMA-co-PPEOMA-co-PVF (Kap. 6.2, Copolymer **VF-I**) ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 4,085\text{-}4,064$ (m, $f=0,23$), 3,823 (s, $f=1,00$), 3,636 (s, $f=0,80$), 1,934-1,752 (m, $f=0,92$), 1,532 (s, $f=0,57$), 1,423-1,288 (m, $f=3,97$), 1,022-0,894 ppm (m, $f=4,24$). ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3): 178,3, 177,9,

72,9, 70,9, 68,3, 67,4, 62,1, 45,4, 45,1, 38,8, 30,8, 29,3, 25,9, 24,2, 23,2, 18,4, 16,3, 14,4, 11,3 ppm. Die Copolymere **VF-II** und **VF-III** unterschieden sich hiervon lediglich in den Werten der Integrale.



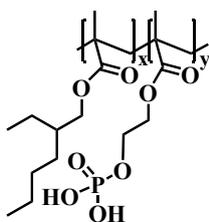
PEHMA-co-P4VP (Kap. 7.2) ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 8,389$ (s, $f=0,17$), 6,936 (s, $f=0,17$), 3,813 (s, $f=1,00$), 1,929-1,803 (m, $f=1,12$), 1,520 (s, $f=0,65$), 1,415-1,277 (m, $f=4,76$), 0,998-0,882 ppm (m, $f=4,64$). ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3): 177,9, 150,1, 124,2, 68,3, 67,4, 45,4, 45,0, 38,8, 30,8, 29,3,

23,3, 18,3, 14,4, 11,3 ppm.



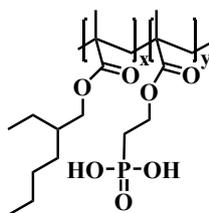
PDS-co-P4VBPDEE (Kap. 7.3.1, Copolymer **PI^A**) ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 6,849$ (s, $f=1,17$), 6,454 (s, $f=1,00$), 3,926 (s, $f=0,55$), 3,047 (s, $f=0,27$), 2,501 (s, $f=0,87$), 1,838-1,153 (m, $f=11,80$), 0,901 ppm (tr, $f=1,55$). ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3): 143,1, 140,0, 137,1, 135,4, 128,9, 128,0, 127,4, 126,4, 68,3, 62,3,

40,3, 36,0, 32,3, 32,0, 31,8, 30,1, 30,0, 29,8, 26,0, 23,1, 16,7, 14,5 ppm. Die Copolymere **PI^B** und **PI^C** unterschieden sich hiervon lediglich in den Werten der Integrale.



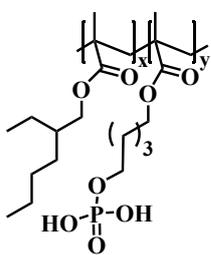
PEHMA-co-PEGMP (Kap. 7.3.2, Copolymer **PII^B**) ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 4,926$ (s, $f=0,13$), 4,218 (s, $f=0,14$), 3,823 (s, $f=1,00$), 1,950-1,799 (m, $f=0,81$), 1,532 (s, $f=0,58$), 1,417-1,282 (m, $f=4,18$), 1,018-0,887 (m, $f=4,62$). ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3): 178,3, 177,9, 67,4, 45,4, 45,1, 38,8, 30,8, 29,3, 24,2,

23,2, 14,4, 11,3 ppm. Copolymer **PII^A** unterschied sich hiervon lediglich in den Werten der Integrale.

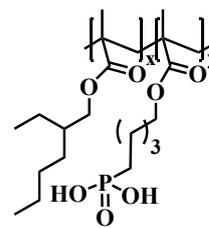


PEHMA-co-PMOEPS (Kap. 7.3.3, Copolymer **PIII^B**) ^1H -NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 4,515$ (s, $f=0,11$), 3,812-3,741 (m, $f=1,00$), 2,189-2,100 (m, $f=0,14$), 1,876-1,795 (m, $f=0,67$), 1,524 (s, $f=0,38$), 1,411-1,279 (m, $f=2,85$), 1,006-0,886 ppm (m, $f=3,16$). ^{13}C -NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl_3): 178,3, 177,9

,67,4, 45,5, 45,1, 38,8, 30,8, 29,3, 24,2, 23,2, 18,6, 16,3, 14,4, 11,3 ppm. Copolymer **PIII**^A unterschied sich hiervon lediglich in den Werten der Integrale.

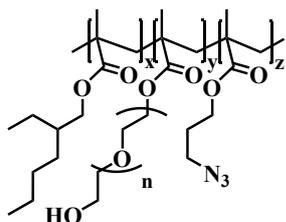


PEHMA-co-PPPMA (Kap. 7.3.4) ¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl₃): δ = 3,940-3,668 (m, *f*=1,00), 3,468-3,381 (m, *f*=0,10), 1,897-1,808 (m, *f*=0,91), 1,543 (s, *f*=0,85), 1,430-1,293 (m, *f*=3,83), 1,030-0,905 ppm (m, *f*=4,12). ¹³C¹H-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₃): 178,1, 177,7, 67,9, 64,0, 55,1, 46,0, 45,7, 39,3, 31,2, 30,5, 29,5, 24,6, 23,3, 22,6, 19,1, 16,4, 14,3, 11,3 ppm.

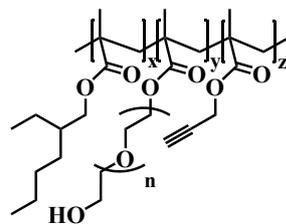


PEHMA-co-PMOPPA (Kap. 7.3.5) ¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl₃): δ = 4,111-4,037 (m, *f*=0,19), 3,820 (s, *f*=1,00), 1,934-1,794 (m, *f*=0,97), 1,529 (s, *f*=0,71), 1,415-1,287 (m, *f*=4,49), 1,015-0,892 ppm (m, *f*=4,67). ¹³C¹H-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₃): 178,0, 177,7, 68,0, 61,7, 55,1, 46,1, 45,7, 39,4, 31,2, 29,5, 24,7, 23,3, 19,2, 17,5,

14,2, 11,3 ppm.

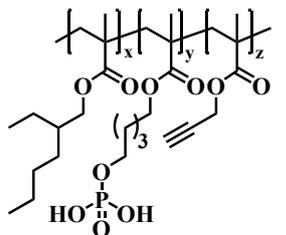


PEHMA-co-PPEOMA-PAzPMA (Kap. 7.4.1) ¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl₃): δ = 4,046 (s, *f*=0,31), 3,837 (s, *f*=1,00), 3,643 (s, *f*=1,36), 3,393 (s, *f*=0,14), 1,944-1,812 (m, *f*=1,85), 1,540 (s, *f*=0,82), 1,292 (s, *f*=4,71), 1,025-0,903 ppm (m, *f*=5,13).

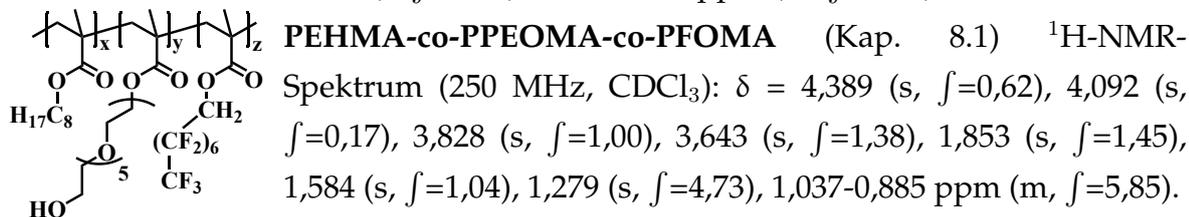
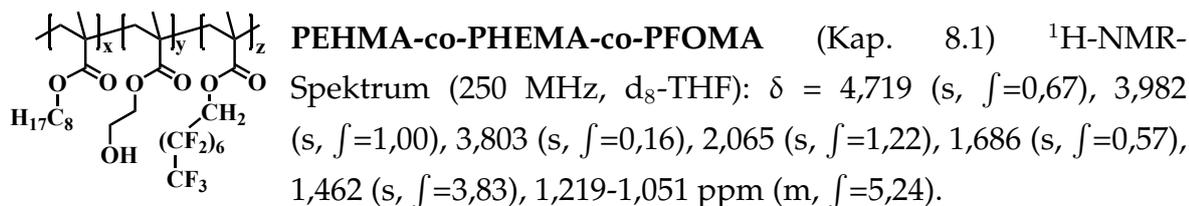


PEHMA-co-PPEOMA-PPgMA (Kap. 7.4.1) ¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl₃): δ = 4,575 (s, *f*=0,13), 4,079 (s, *f*=0,11), 3,822 (s, *f*=1,00), 3,631 (s, *f*=1,06), 1,860-1,816 (m, *f*=1,04), 1,533 (s, *f*=0,73), 1,287 (s, *f*=5,08), 1,204-0,894 ppm (m, *f*=5,78). ¹³C¹H-NMR-Spektrum (75 MHz, CDCl₃): 178,3,

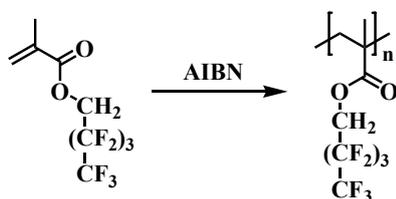
178,0, 177,0, 75,5, 72,8, 70,9, 68,3, 67,4, 62,1, 45,5, 45,1, 38,8, 30,8, 29,3, 25,9, 24,2, 23,2, 14,4, 11,3 ppm.



PEHMA-co-PPPMA-co-PPgMA (Kap. 7.4.2) ¹H-NMR-Spektrum (250 MHz, CDCl₃): δ = 4,584 (s, *f*=0,11), 3,778-3,672 (m), 3,831 (s, *f*=1,00), 3,489-3,433 (m, *f*=0,24), 1,851-1,691 (m, *f*=2,2), 1,536 (s, *f*=0,50), 1,427 (s, *f*=6,14), 1,042-0,881 ppm (m, *f*=7,2).



10.4.6 Poly(1H,1H-heptafluorobutylmethacrylat (PFBMA))



1H,1H-Heptafluorobutylmethacrylat (3,1 mmol, 0,8 g) und AIBN (13,4 μmol , 2,2 mg) wurden in einem Mikrowellenröhrchen vermischt, für 15 Minuten im Argonstrom entgast und für eine Stunde bei 70 °C gerührt. Das entstehende Polymer wurde zweimal in Methanol gefällt und der Rückstand im Vakuum getrocknet.

10.4.7 Poly(2,3,4,5,6)-pentafluorystyrol

Poly(2,3,4,5,6-pentafluorystyrol)[197] wurde mir von Herrn Michael S. Hoffmann zur Verfügung gestellt.

10.5 FUNKTIONALISIERUNG DER PARTIKEL

Die Funktionalisierung der Partikel erfolgte nach zwei unterschiedlichen Vorschriften, wobei in **Funktionalisierungsvorschrift I** die Funktionalisierung der anorganischen Partikel durch Copolymere beschrieben wird, die keine Phosphorsäure- bzw. Phosphonsäuregruppen als hydrophile Ankergruppe enthalten. **Funktionalisierungsvorschrift II** beschreibt dahingegen die Funktionalisierung anorganischer

Partikel mit Copolymeren die Phosphorsäure- bzw. Phosphonsäuregruppen als hydrophile Ankergruppen tragen.

10.5.1 Funktionalisierungsvorschrift I

100 mg des amphiphilen Copolymers wurden in 6 mL des unpolaren Lösungsmittels (*n*-Hexan, *n*-Heptan, THF, etc.) gelöst. Separat hierzu wurde die wässrige Dispersion der anorganischen Partikel mit 2 mL Ethanol verdünnt, wobei die Menge an anorganischen Partikel üblicherweise 20 Gew.-% des eingesetzten Copolymers betrug. Beide Lösungen/Dispersionen wurden anschließend miteinander vermischt, wobei dies durch einfaches Zugießen der Partikeldispersion zur Polymerlösung geschah. Anschließend wurden 0,2 mL H₂O zugegeben und die entstehende Lösung gut durchmischt. Nach erfolgter vollständiger Phasentrennung wurden die beiden Phasen getrennt.

10.5.2 Funktionalisierungsvorschrift II

100 mg des amphiphilen Copolymers wurden in 6 mL des unpolaren Lösungsmittels (*n*-Hexan, *n*-Heptan, THF, etc.) gelöst. Separat hierzu wurde die wässrige Dispersion der anorganischen Partikel mit 2 mL Ethanol verdünnt, wobei die Menge an anorganischen Partikel üblicherweise 20 Gew.-% des eingesetzten Copolymers betrug. Die verdünnte Partikeldispersion wurde anschließend mittels einer Spritzenpumpe zu der Lösung des Copolymers zugegeben, wobei die Zugabegeschwindigkeit von $10 \frac{\text{mL}}{\text{h}}$ gewählt wurde. Nach vollendeter Zugabe wurden 0,2 mL H₂O zugegeben und die entstehende Lösung gut durchmischt. Nach erfolgter vollständiger Phasentrennung wurden die beiden Phasen getrennt.

10.6 CYCLOADDITION AUF DER OBERFLÄCHE DER FUNKTIONALISIERTEN PARTIKEL

Die 1,3-dipolare Cycloaddition auf der Oberfläche der anorganischen Partikel (Kapitel 7.4, Abb. 7.25) erfolgte durch Redispergierung von 150 mg funktionalisierter Partikel in 8 mL THF bzw. in 8,2 mL *n*-Heptan/Ethanol/H₂O (Verhältnis 6/2/0,2 mL).

Im Fall des Lösungsmittelgemisches *n*-Heptan/Ethanol/H₂O erfolgte die Cycloadition direkt in demjenigen Lösungsmittelgemisch, welches für die Funktionalisierung der Partikel verwendet wurde. Die Funktionalisierung der anorganischen Partikel erfolgte nach den Vorschriften **Funktionalisierungsvorschrift I** und **Funktionalisierungsvorschrift II** durch die Copolymere **VI**^{Azid} und **VII**^{Alkin} (Abb. 7.26 und 7.32).

Zu den Partikeldispersionen in THF bzw. *n*-Heptan/Ethanol/H₂O wurde eine äquimolare Menge an Reaktant (Azid bzw. Alkin) zugegeben, bezogen auf die Menge an reaktiver Gruppen (Azid bzw. Alkin) in den amphiphilen Copolymeren. Die Menge an Katalysator CuBr betrug 10 mol-%, bezogen auf die Menge an Reaktant. Die Reaktionsdauer betrug 72 h und als Reaktionstemperatur wurde Raumtemperatur gewählt. Die Reaktion erfolgte unter Ausschluß von Sauerstoff.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Faraday, M. *Philos. Trans.* **1857**, *147*, 145–181.
- [2] Christ, A.; Zentgraf, T.; Kuhl, J.; Tikhodeev, S. G.; Gippius, N. A.; Giessen, H. *Phys. Rev. B* **2004**, *70*(12), 125113.
- [3] Forschungsberichte 200445-36. Christ, A.; Zentgraf, T.; Kuhl, J.; Tikhodeev, S. G.; Gippius, N. A.; Giessen, H.; Max-Planck-Institute für Festkörperforschung, Stuttgart, **2004**.
- [4] Bourgeat-Lami, E.; Carlos, L. A. D.; Caseri, W.; Curie, H. A.; de Zea Bermudez, V.; Hayakawa, S.; Hüsing, N.; Kickelbick, G. *Hybrid Materials*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2007.
- [5] Manias, E.; Touny, A.; Wu, L.; Strawhecker, K.; Lu, B.; Chung, T. C. *Chem. Mater.* **2001**, *13*(10), 3516–3523.
- [6] Usuki, A.; Hasegawa, N.; Kato, M. *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *179*, 135–195.
- [7] Chen, T.-K.; Tien, Y.-I.; Wei, K.-H. *Polymer* **2000**, *41*, 1345–1353.
- [8] Zhou, S.; Wu, L.; Sun, J.; Shen, W. *Prog. Org. Coat.* **2002**, *45*(1), 33–42.
- [9] Zeng, Q.; Yu, A.; Lu, G.; Paul, D. J. *Nanosci. Nanotechnol.* **2005**, *5*(10), 1574–1592.
- [10] Bourbigot, S.; Duquesne, S. J. *Mater. Chem.* **2007**, *17*(22), 2283–2300.
- [11] Caseri, W. *Macromol. Rapid. Commun.* **2000**, *21*(11), 705–722.
- [12] Godovsky, D. Y. *Adv. Polym. Sci.* **2000**, *153*, 163–205.
- [13] Sharp, K. G. *Adv. Mater.* **1998**, *10*(15), 1243–1248.

- [14] Unal, H.; Mimaroglu, A.; Alkan, M. *Polym. Int.* **2004**, 53(1), 56–60.
- [15] Schmidt, D.; Shah, D.; Giannelis, E. P. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, 6(3), 205–212.
- [16] Hench, L. L.; West, J. K. *Chem. Rev.* **1990**, 90(1), 33–72.
- [17] Novak, B. M. *Adv. Mater.* **1993**, 5, 422–433.
- [18] Stark, W. J.; Pratsinis, S. E. *Powder Technol.* **2002**, 126(2), 103–108.
- [19] SH, S. H. K.; BYH, B. Y. H. L.; Zachariah, M. R. *Chem. Mater.* **2002**, 14(7), 2889–2899.
- [20] Matijevic, E. *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses, and Composites*; Wiley: New York, USA, 1984.
- [21] Halperin, W. P. *Rev. Mod. Phys.* **1986**, 58(3), 533–606.
- [22] Roy, M.; Nelson, J.; MacCrone, R.; Schadler, L.; Reed, C.; Keefe, R.; Zenger, W. *IEEE T. DIELECT. EL. IN.* **2005**, 12(4), 629–643.
- [23] Lim, Y. T.; Park, O. O. *Rheol. Acta* **2001**, 40, 220–229.
- [24] Walter, P.; Mäder, D.; Reichert, P.; Mülhaupt, R. *J. M. S. Pure App. Chem.* **1999**, A36(11), 1613–1639.
- [25] Sanchez, C.; Lebeau, B.; Chaput, F.; Boilot, J.-P. *Adv. Mater.* **2003**, 15(23), 1969–1994.
- [26] Beecroft, L. L.; Ober, C. K. *Chem. Mater.* **1997**, 9(6), 1302–1317.
- [27] Berry, C. C.; Curtis, A. S. G. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2003**, 36, R198–R206.
- [28] Gangopadhyay, R.; De, A. *Chem. Mater.* **2000**, 12(3), 608–622.
- [29] Schmid, G. *Nanoparticles: From Theory to Application*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2004.
- [30] Chevreaux, A.; Phillips, B.; Higgins, B. G.; Risbud, S. H. *J. Mater. Chem.* **1996**, 6(10), 1643–1647.

- [31] Herron, N.; Wang, Y.; Eckert, H. J. *Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*(4), 1322–1326.
- [32] Kyprianidou-Leodidou, T.; Caseri, W.; Suter, U. W. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*(36), 8992–8997.
- [33] Steubing, W. *Ann. Phys.* **1908**, *26*(7), 329–371.
- [34] <http://www.plexiglas.de>. Evonik Röhm GmbH, Darmstadt.
- [35] Seferis, J. C. *Polymer Handbook*; Wiley and Sons: New York, USA, 3rd edition ed., 1989.
- [36] Liley, P. E.; Thomson, G. H.; Friend, D. G.; Daubert, T. E.; Buck, E. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*; McGraw-Hill: New York, USA, 7th edition ed., 1997.
- [37] Caseri, W. *Hybrid Materials*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2007.
- [38] Schmidt, H. K. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1997**, *8*(1-3), 557–565.
- [39] Schmidt, H. *Appl. Organometal. Chem.* **2001**, *15*(5), 331–343.
- [40] Stern, O. *Z. Elektrochem.* **1924**, *30*, 508–516.
- [41] Caseri, W. R. *Mater. Sci. Technol.* **2006**, *22*(7), 807–817.
- [42] Brandrup, J., Immergut, E. H., Grulke, E. A., Eds. *Polymer Handbook*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 4th edition ed., 2003.
- [43] Khrenov, V.; Schwager, F.; Koch, M. K. M.; Müllen, K. *Polym. Bull.* **2007**, *58*(5-6), 799–807.
- [44] Schadler, L. S.; Kumar, S. K.; Benicewicz, B. C.; Lewis, L. S.; Harton, S. E. *Mater. Res. Bull.* **2007**, *32*(4), 335–340.
- [45] Schadler, L. S.; Lewis, S. L.; Yang, J. W.; Benicewicz, B. C. *Polymer nanocomposites with designed interfaces*, Vol. 334-335 of *Advances in Composite Materials and Structures, Pts 1 and 2*; Trans. Tech. Publications LTD: Zürich, Switzerland, 2007.

- [46] Bauer, F.; Glasel, H. J.; Decker, U.; Ernst, H.; Freyer, A.; Hartmann, E.; Sauerland, V.; Mehnert, R. *Prog. Org. Coat.* **2003**, 47(2), 147–153.
- [47] Flesch, C.; Delaite, C.; Dumas, P.; Bourgeat-Lami, E.; Duguet, E. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, 42(23), 6011–6020.
- [48] Tsubokawa, N.; Ishida, H. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1992**, 30(10), 2241–2246.
- [49] Castelvetro, V.; Vita, C. D. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2004**, 108, 167–185.
- [50] Korley, L. T. J.; Liff, S. M.; Kumar, N.; McKinley, G. H.; Hammond, P. T. *Macromolecules* **2006**, 39(20), 7030–7036.
- [51] Litvinov, V. M.; Barthel, H.; Weis, J. *Macromolecules* **2002**, 35(11), 4356–4364.
- [52] Luna-Xavier, J.-L.; Guyot, A.; Bourgeat-Lami, E. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, 250(1), 82–92.
- [53] Landfester, K. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2006**, 36, 231–279.
- [54] Khrenov, V.; Klapper, M.; Koch, M.; Müllen, K. *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, 206(1), 95–101.
- [55] Landfester, K. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, 22(12), 896–936.
- [56] Coltrain, B. K.; Landry, C. J. T.; O'Reilly, J. M.; Chamberlain, A. M.; Rakes, G. A.; Sedita, J. S.; Kelts, L. W.; Landry, M. R.; Long, V. K. *Chem. Mater.* **1993**, 5(10), 1445–1455.
- [57] Chiad, K.; Stelzig, S. H.; Gropeanu, R.; Weil, T.; Klapper, M.; Müllen, K. *Macromolecules* **2009**, 42(19), 7545–7552.
- [58] Sunkara, H. B.; Jethmalani, J. M.; Ford, W. T. *Chem. Mater.* **1994**, 6(4), 362–364.
- [59] von Werne, T.; Patten, T. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123(31), 7497–7505.
- [60] Erdem, B.; Sudol, E. D.; Dimonie, V. L.; El-Aasser, M. S. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, 38(24), 4419–4430.

- [61] Nanoparticles. Koch, M.; Khrenov, V.; Klapper, M.; Müllen, K. **WO 2005/070820A1**.
- [62] Erdem, B.; Sudol, E. D.; Dimonie, V. L.; El-Aasser, M. S. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, 38(24), 4431–4440.
- [63] Erdem, B.; Sudol, E. D.; Dimonie, V. L.; El-Aasser, M. S. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, 38(24), 4441–4450.
- [64] Wang, Q. Q.; Fu, S. K.; Yu, T. Y. *Prog. Polym. Sci.* **1994**, 19(4), 703–753.
- [65] Halperin, A. *J. Phys.* **1988**, 49(1), 131–137.
- [66] Mayer, A. B. R. *Mater. Sci. Eng. C* **1998**, 6(2-3), 155–166.
- [67] Godovsky, D. Y.; Varfolomeev, A. E.; Zaretsky, D. F.; Chandrakanthi, R. L. N.; A, A. K.; Weder, C.; Caseri, W. *J. Mater. Chem.* **2001**, 11(10), 2465–2469.
- [68] Kaempfer, D.; Thomann, R.; Mülhaupt, R. *Polymer* **2002**, 43(10), 2909–2916.
- [69] Zanetti, M.; Kashiwagi, T.; Falqui, L.; Camino, G. *Chem. Mater.* **2002**, 14(2), 881–887.
- [70] Gaponik, N. P.; Talapin, D. V.; Rogach, A. L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1(8), 1787–1789.
- [71] Lyons, A. M.; Nakahara, S.; Marcus, M. A.; Pearce, E. M.; Waszczak, J. V. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95(3), 1098–1105.
- [72] Gubin, S. *Colloids Surf., A* **2002**, 202(2-3), 155–163.
- [73] Kyprianidou-Leodidou, T.; Margraf, P.; Caseri, W.; W.Suter, U.; Walther, P. *Polym. Adv. Technol.* **1997**, 8(8), 505–512.
- [74] Hirai, T.; Miyamoto, M.; Komasa, I. *J. Mater. Chem.* **1999**, 9(6), 1217–1219.
- [75] Gianini, M.; Caseri, W. R.; Suter, U. W. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105(31), 7399–7404.
- [76] Sarkar, A.; Kapoor, S.; Yashwant, G.; Salunke, H. G.; Mukherjee, T. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109(15), 7203–7207.

- [77] Bergbreiter, D. E. *Chem. Rev.* **2002**, *102*(10), 3345–3383.
- [78] Bergbreiter, D. E.; Sung, S. D.; Li, J.; Ortiz, D.; Hamilton, P. N. *Org. Process Res. Dev.* **2004**, *8*(3), 461–468.
- [79] Phan, L.; Chiu, D.; Heldebrant, D. J.; Huttenhower, H.; John, E.; Li, X.; Pollet, P.; Wang, R.; Eckert, C. A.; Liotta, C. L.; Jessop, P. G. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 539–545.
- [80] Quing-Zhi, Z.; Jian-Ji, W.; Yan, L.; Jin-Suo, L.; Kato, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*(11), 4157–4159.
- [81] Behr, A. *Chem. Ing. Tech.* **1998**, *70*, 685–695.
- [82] Weissermel, K.; Arpe, H.-J. *Industrielle Organische Chemie: Bedeutende Vor- und Zwischenprodukte*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 6th edition ed., 1998.
- [83] Behr, A.; Keim, W. *Erdöl Erdgas Kohle* **1997**, *103*, 126–130.
- [84] Behr, A.; Fängewisch, C. *Chem. Ing. Tech.* **2001**, *73*(7), 874–878.
- [85] B. Cornils, W. A. H. *Catalysis from A to Z*; Wiley-VCH, Weinheim: Weinheim, 3rd edition ed., 2007.
- [86] Reichardt, C. *Chem. Rev.* **1994**, *94*(8), 2319–2358.
- [87] Bergbreiter, D. E.; Osburn, P. L.; Wilson, A.; Sink, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*(38), 9058–9064.
- [88] Datta, A.; Plenio, H. *Chem. Commun.* **2003**, (13), 1504–1505.
- [89] Francis, A. W. *Ind. Eng. Chem.* **1944**, *36*(8), 764–771.
- [90] Bergbreiter, D. E.; Osburn, P. L.; Smith, T.; Li, C.; Frels, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*(20), 6254–6260.
- [91] Köllhofer, A.; Plenio, H. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*(6), 1416–1425.
- [92] Francis, A. W. *Ind. Eng. Chem.* **1944**, *36*(8), 1096–1104.
- [93] Schwager, F. PhD thesis, Max-Planck-Institut für Polymerforschung, **2009**.

- [94] <http://www.performancechemicals.basf.com>. **Care chemicals - Detergents, cleaners, formulators - products.**
- [95] Adamson, A. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76(6), 1578–1579.
- [96] Breslow, R.; Belvedere, S.; Gershell, L.; Leung, D. *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72(3), 333–342.
- [97] Morrow, B. A.; Gay, I. D. *Adsorption on Silica Surfaces*, Vol. 90 of *Surfactant Science Series*; Marcel Dekker Inc.: New York, USA, 1st edition ed., 2000.
- [98] Zhuravlev, L. *Colloids Surf., A* **2000**, 173(1-3), 1–38.
- [99] Inaishi, K.; Nakaya, T.; Imoto, M. *Macromol. Chem. Phys* **1975**, 176(8), 2473–2478.
- [100] Frank, H. S.; Evans, M. W. *J. Chem. Phys.* **1945**, 13(11), 507–532.
- [101] Leavitt, S.; Freire, E. *Curr. Opin. Struct. Biol.* **2001**, 11(5), 560–566.
- [102] Haq, I.; Ladbury, J. E.; Chowdhry, B. Z.; Jenkins, T. C.; Chaires, J. B. *J. Mol. Biol.* **1997**, 271(2), 244–257.
- [103] Privalov, P. L.; Gill, S. J. *Pure Appl. Chem.* **1989**, 61(6), 1097–1104.
- [104] Silverstein, K. A. T.; Haymet, A. D. J.; Dill, K. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120(13), 3166–3175.
- [105] Sanchez-Adsuar, M. S.; Pastor-Blas, M. M.; Martin-Martinez, J. M. *J. Adhes.* **1998**, 67(1-4), 327–345.
- [106] Petrovic, Z. S.; Ferguson, J. *Prog. Polym. Sci.* **1991**, 16(5), 695–836.
- [107] Blank, W. J.; Tramontano, V. J. *Prog. Org. Coat.* **1996**, 27(1-4), 1–15.
- [108] <http://www.bayercoatings.de>. **CASPortal-Fahrzeug.**
- [109] Kallingal, C. G.; Tomozawa, M.; Murarka, S. P. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, 145(5), 1790–1794.
- [110] www.bayermaterialsscience.com.

- [111] Müller, K.; Klapper, M.; Müllen, K. *Colloid Polym. Sci.* **2007**, 285(10), 1157–1161.
- [112] Müller, K.; Klapper, M.; Müllen, K. *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, 27(8), 586–593.
- [113] Zhou, S.; Wu, L.; Shen, W.; Gu, G. *J. Mater. Sci.* **2004**, 39(5), 1593–1600.
- [114] Sung, L.-P.; Comer, J.; Forster, A. M.; Hu, H.; Floryancic, B.; Brickweg, L.; Fernando, R. H. *J. Coat. Technol. Res.* **2008**, 5(4), 419–430.
- [115] Oliver, W. C.; Pharr, G. M. *J. Mater. Res.* **1992**, 7(6), 1564–1583.
- [116] Benítez, F.; Martínez, E.; Galán, M.; Serrat, J.; Esteve, J. *Surf. Coat. Technol.* **2000**, 125(1-3), 383–387.
- [117] Trent, J. S.; Scheinbeim, J. I.; Couchman, P. R. *Macromolecules* **1983**, 16(4), 589–598.
- [118] Ferguson, C. J.; Russell, G. T.; Gilbert, R. G. *Polymer* **2002**, 43(24), 6371–6382.
- [119] He, Y.; Daniels, E. S.; Klein, A.; El-Aasser, M. S. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 65(3), 511–523.
- [120] Chen, Y. C.; Dimonie, V.; EL-Aasser, M. S. *Macromolecules* **1991**, 24(13), 3779–3787.
- [121] Chen, W.; Zhu, M.; Song, S.; Sun, B.; Chen, Y.; Adler, H.-J. P. *Macromol. Mater. Eng.* **2005**, 290(7), 669–674.
- [122] Baldwin, M. G.; Johnson, K. E. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1967**, 5, 2091–2098.
- [123] Lai, J. C.; Ronsfell, T.; Pittman, C. U. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1971**, 9, 651–662.
- [124] Saito, T.; Watanabe, M. *React. Funct. Polym.* **1998**, 37, 263–269.
- [125] Higashihara, T.; Faust, R. *Macromolecules* **2007**, 40(21), 7453–7463.
- [126] Caruso, F. *Adv. Mater.* **2001**, 13(1), 11–22.

- [127] Wetzel, B.; Hauptert, F.; Zhang, M. Q. *Compos. Sci. Technol.* **2003**, 63(14), 2055–2067.
- [128] Zhou, S.; Wu, L. *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, 209(11), 1170.
- [129] Tessier, F.; Chevire, F.; f. Munoz.; Merdrignac-Conanec, O.; Marchand, R.; Bouchard, M.; Colbeau-Justin, C. *J. Solid State Chem.* **2008**, 181(5), 1204–1212.
- [130] Gabbitas, N.; Thompson, J. G.; Withers, R. L.; Rae, A. D. *J. Solid State Chem.* **1995**, 115(1), 23–26.
- [131] Li, J.-G.; Ikegami, T.; Wang, Y.; Mori, T. *J. Solid State Chem.* **2002**, 168(1), 52–59.
- [132] Gill, C. S.; Price, B. A.; Jones, C. W. *J. Catal.* **2007**, 251, 145–152.
- [133] Nair, C. P. R.; CLOUET, G.; BROSSAS, J. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1988**, 26(7), 1791–1807.
- [134] Adden, N.; Gamble, L. J.; Castner, D. G.; Hoffmann, A.; Gross, G.; Menzel, H. *Langmuir* **2006**, 22(19), 8197–8204.
- [135] Kar, S.; Durand, J.-O.; Granier, M.; Jolyb, P.; Melnyk, O. *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 5617–5619.
- [136] Hoque, E.; DeRose, J. A.; Kulik, G.; Hoffmann, P.; Mathieu, H. J.; Bhushan, B. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110(22), 10855–10861.
- [137] Khrenov, V.; Schwager, F.; Klapper, M.; Koch, M.; Müllen, K. *Colloid. Polym. Sci.* **2006**, 284, 927–934.
- [138] Wong, M. S.; Ying, J. Y. *Chem. Mater.* **1998**, 10(8), 2067–2077.
- [139] Moujahid, E. M.; Inacio, J.; Besse, J.-P.; Leroux, F. *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, 57(1), 37–46.
- [140] Mutin, H. P.; Guerrero, G.; Vioux, A. *J. Mater.Chem.* **2005**, 15, 3761–3768.
- [141] Forget, L.; Wilwersa, F.; Delhalle, J.; Mekhalif, Z. *Appl. Surf. Sci.* **2003**, 205, 44–55.
- [142] Quirk, R. P.; Ok, M.-A. *Macromolecules* **2004**, 37(11), 3976–3982.

- [143] Yu, Z.; Zhu, W.-X.; Cabasso, I. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1990**, *28*(1), 227–230.
- [144] Avci, D.; Albayrak, A. Z. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2003**, *41*(14), 2207–2217.
- [145] Paciorek, K. J. L.; Lin, W.-H.; Masudaa, S. R. *J. Fluorine Chem.* **1998**, *88*, 55–61.
- [146] Iwasaki, T.; Satoh, M.; Masuda, T.; Fujita, T. *J. Mater. Sci.* **2000**, *35*(16), 4025–4029.
- [147] Lu, A.-H.; Salabas, E. L.; Schüth, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 1222–1244.
- [148] Chen, X. B.; Mao, S. S. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2006**, *6*(4), 906–925.
- [149] Pankhurst, Q. A.; Connolly, J.; Jones, S. K.; Dobson, J. J. *Phys. D: Appl. Phys.* **2003**, *36*, 167–181.
- [150] Tartaj, P.; del Puerto Morales, M.; Veintemillas-Verdaguer, S.; González-Carreno, T.; Serna, C. J. *Phys. D: Appl. Phys.* **2003**, *36*, 182–197.
- [151] Berry, C. C.; Curtis, A. S. G. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2003**, *36*, 198–206.
- [152] Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004–2021.
- [153] Lutz, J. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 1018–1025.
- [154] Binder, W. H.; Sachsenhofer, R. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 15–54.
- [155] Sumerlin, B. S.; Tsarevsky, N. V.; Louche, G.; Lee, R. Y.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2005**, *38*, 7540–7545.
- [156] Deiters, A.; Cropp, T. A.; Mukherji, M.; Chin, J. W.; Anderson, J. C.; Schultz, P. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*(39), 11782–11783.
- [157] Jim, C. K. W.; Qin, A.; Lam, J. W. Y.; Häußler, M.; Tang, B. Z. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2007**, *17*(1), 289–293.
- [158] Munteanu, M.; Choi, S.; Ritter, H. *Macromolecules* **2008**, *41*(24), 9619–9623.
- [159] Evans, C. E.; Lovell, P. A. *Chem. Commun.* **2009**, *17*, 2305–2307.

- [160] Nandivada, H.; Jiang, X. W.; Lahann, J. *Adv. Mater.* **2007**, *19*(17), 2197–2208.
- [161] Mafuné, F.; y. Kohno, J.; Takeda, Y.; Kondow, T.; Sawabe, H. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*(39), 9111–9117.
- [162] Mafuné, F.; y. Kohno, J.; Takeda, Y.; Kondow, T. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*(38), 9050–9056.
- [163] Dolgaev, S. I.; Simakin, A. V.; Voronov, V. V.; Shafeev, G. A.; Bozon-Verduraz, F. *Appl. Surf. Sci.* **2002**, *186*, 546–551.
- [164] Becker, M. F.; Brock, J. R.; Cai, H.; Henneke, D. E.; Keto, J. W.; Lee, J.; Nichols, W. T.; Clicksman, H. D. *Nanostructured materials* **1998**, *10*(5), 853–863.
- [165] Sylvestre, J.-P.; Poulin, S.; Kabashin, A. V.; Sacher, E.; Meunier, M.; Luong, J. H. T. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*(43), 16864–16869.
- [166] Barcikowski, S.; Hustedt, M.; Chichkov, B. *Polimery* **2008**, *53*(9), 657–662.
- [167] Moreno, P.; Méndez, C.; García, A.; Torchia, G.; Delgado, D.; de Aldana, J. R. V.; Arias, I.; Roso, L. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2006**, *6*, 1961–1967.
- [168] Hahn, S. B. A.; Kabashin, A. V.; Chichkov, B. N. *Appl. Phys. A* **2007**, *87*(1), 47–55.
- [169] Hahn, A.; Barcikowski, S.; Chichkov, B. N. *J. Laser Micro/Nanoeng.* **2008**, *3*(2), 73–77.
- [170] Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*(32), 7729–7744.
- [171] Stelzig, S. H.; Menneking, C.; Hoffmann, M. S.; Barcikowski, S.; Klapper, M.; Müllen, K. **2009**, page in preparation.
- [172] Mafuné, F.; Kondow, T. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *372*, 199–204.
- [173] Panáček, A.; Kvítek, L.; Pucek, R.; Kolár, M.; Vecerová, R.; Pizúrová, N.; Sharma, V. K.; Nevecná, T.; Zboril, R. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*(33), 16248–16253.
- [174] Loher, S.; Schneider, O. D.; Maienfisch, T.; Bokorny, S.; Stark, W. J. *Small* **2008**, *4*(6), 824–832.

- [175] Aqueous composition for external, internal, fronts and roof coverings. Knoll, S.; Schmid, H. **WO 2007/025914 A1**.
- [176] Morones, J. R.; Elechiguerra, J. L.; Camacho, A.; Holt, K.; Kouri, J. B.; Ramírez, J. T.; Yacaman, M. J. *Nanotechnology* **2005**, *16*, 2346–2353.
- [177] Thomas, V.; Namdeo, M.; Mohan, Y. M.; Bajpai, S. K.; Bajpai, M. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **2008**, *45*(1), 107–119.
- [178] Scheirs, J. *Modern Fluoropolymers: High Performance Polymers for Diverse Applications*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 1999.
- [179] Johns, K.; Stead, G. *J. Fluorine Chem.* **2000**, *104*, 5–18.
- [180] Anton, D. *Adv. Mater.* **1998**, *10*(15), 1197–1205.
- [181] Carvable polytetrafluoroethylene implant material. Sharber, N. J.; Moll, K. W.; Schwarz, K. E.; Sparling, C. M. **US 6075180**.
- [182] Mishra, Y.; Chakravadhanula, V.; Schürmann, U.; Kumar, H.; Kabiraj, D.; Ghosh, S.; Zaporojtchenko, V.; Avasthi, D.; Faupel, F. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* **2008**, *266*(8), 1804–1809.
- [183] Schürmann, U.; Hartung, W.; Takele, H.; Zaporojtchenko, V.; Faupel, F. *Nanotechnology* **2005**, *16*, 1078–1082.
- [184] Petersen, S.; Barcikowski, S. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*(8), 1167–1172.
- [185] Stelzig, S. H.; Klapper, M.; Müllen, K. *Adv. Mater.* **2008**, *20*(5), 929–932.
- [186] Jr., D. D. E.; Zimmerman, P.; Chumanov, G. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1905–1908.
- [187] Gollwitzer, H.; Meyer, H.; Stemberger, A. *Trauma Berufskrankh.* **2003**, *5*(2), 347–352.
- [188] Schmidt, T.; Kohler, W. *Ophthalmologe* **1997**, *94*, 321–323.
- [189] <http://www.handelsblatt.com/technologie/technik/>. **Kleine Teile - große Wirkung.**
- [190] www.daimler.com/. **Nano-Lack-Technologie.**

- [191] Schoenberg, I. J. *Quart. Appl. Math.* **1946**, *4*, 112–141.
- [192] de Boor, C. *A practical guide to splines*, Vol. 27 of *Applied Mathematical Sciences*; Springer-Verlag: New York, USA, revised ed., 2001.
- [193] Schumaker, L. L. *Spline functions: basic theory*, Cambridge Mathematical Library; Cambridge University Press: Cambridge, UK, third ed., 2007.
- [194] Frantz, R.; Durand, J.-O.; Carré, F.; Lanneau, G. F.; Bideau, J. L.; Alonso, B.; Massiot, D. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*(3), 770–775.
- [195] Derouet, D.; Intharapat, P.; Tran, Q. N.; Gohier, F.; Nakason, C. *Eur. Polym. J.* **2009**, *45*(3), 820–836.
- [196] Carboni, B.; Benalil, A.; Vaultier, M. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*(14), 3736–3741.
- [197] Pryor, W. A.; Huang, T.-L. *Macromolecules* **1969**, *2*(1), 70–77.