

**Synthese und Analytik**  
**von sauer katalysiert dargestellten**  
**Polyorganosiloxan-Nanokugeln**  
**mit Kern-Schale-Architektur**

**Dissertation**

zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“  
am Fachbereich Chemie und Pharmazie  
der Johannes Gutenberg-Universität  
in Mainz

Stephanie Alexandra Scholz  
geboren in Offenbach a. Main  
Mainz 2005

Dekan: Prof. Dr. Langguth

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 09.12.05

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 2002 bis November 2005 am Institut für Physikalische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz unter wissenschaftlicher Betreuung von HD Dr. M. Maskos angefertigt.

Meiner Familie

<b>1 EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG</b>	<b>1</b>
1.1 Einleitung	1
1.2 Problemstellung	2
1.3 Nomenklatur	4
<b>2 POLYORGANOSILOXAN-<math>\mu</math>-GELE</b>	<b>5</b>
2.1 Allgemeines	5
2.2 Polyorganosiloxan- $\mu$ -Gele	5
2.3 Der Sol-Gel-Prozess	7
2.3.1 Hydrolyse und Kondensation von Alkoxysilanen	8
2.3.1.1 Hydrolyse von Alkoxysilanen	8
2.3.1.2 Kondensation von Alkoxysilanen	10
2.3.1.3 Vergleich zwischen sauer und basisch katalysierter Polykondensation	12
2.4 Topologie von $\mu$ -Gelen	13
2.4.1 Allgemeines Syntheseprinzip von Polyorganosiloxan-Nanokontainern mit Kern-Schale-Architektur	14
2.5 Redispergierbare $\mu$ -Gele	15
<b>3 CHARAKTERISIERUNGSMETHODEN</b>	<b>17</b>
3.1 Feld-Fluss-Fraktionierung	17
3.1.1. Fluss-FFF (FI-FFF)	19
3.1.1.1 Symmetrische FI-FFF (S-FI-FFF)	20
3.1.1.2 Asymmetrische FI-FFF (A-FI-FFF)	21
3.2 Lichtstreuung	27
3.2.1 Statische Lichtstreuung	27
3.2.1.1 Vielwinkellichtstreuung	34
3.2.2 Dynamische Lichtstreuung	39
3.2.3 Das $\rho$ -Verhältnis	42
3.3 Größenausschlusschromatographie	43

<b>3.4 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)</b>	<b>46</b>
<b>3.5 Rasterkraftmikroskopie</b>	<b>47</b>
<b>4 EINFLUSS DER MESSBEDINGUNGEN IN DER FL-FFF AUF DIE ERHALTENEN GRÖßENVERTEILUNGEN</b>	<b>49</b>
<b>5 DARSTELLUNG VON POLYORGANOSILOXAN-NANOKUGELN MIT KERN-SCHALE-ARCHITEKTUR</b>	<b>52</b>
<b>5.1 Synthesestrategie</b>	<b>52</b>
<b>5.2 Nomenklatur der synthetisierten Polyorganosiloxan-Nanokugeln</b>	<b>54</b>
<b>5.3 Besonderheiten der sauer katalysierten Polykondensation</b>	<b>55</b>
<b>6 UNTERSUCHUNG DES EINFLUSSES DER SYNTHESPARAMETER AUF DIE BIMODALE GRÖßENVERTEILUNG DER SAUER KATALYSIERT DARGESTELLTEN POLYORGANOSILOXAN-NANOKUGELN</b>	<b>58</b>
<b>6.1 Kondensationszeit der ersten Schale</b>	<b>58</b>
<b>6.2 Synthese des Referenzsystems</b>	<b>67</b>
6.2.1 Analyse mittels A-FI-FFF-UV, A-FI-FFF-MALLS	67
6.2.2 Lichtstreuung	69
6.2.3 Analyse mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	70
6.2.4 Zusammenfassung	71
<b>6.3 Reaktionstemperatur</b>	<b>72</b>
<b>6.4 Endcapping des Kerns</b>	<b>76</b>
<b>6.5 Funktionelles Monomer ClBz-T im Vergleich zu reinem T</b>	<b>77</b>
<b>6.6 Rührergeschwindigkeit</b>	<b>80</b>
6.6.1 Erhöhung der Rührergeschwindigkeit	80
6.6.1.1 Analyse mittels A-FI-FFF-UV und A-FI-FFF-MALLS	81
6.6.2 Zusammenfassung	85
<b>6.7 Flottenverhältniss S</b>	<b>86</b>
6.7.1 Analyse von C-S3-S <sub>300 rpm, S</sub> mittels A-FI-FFF-UV und A-FI-FFF-MALLS	88

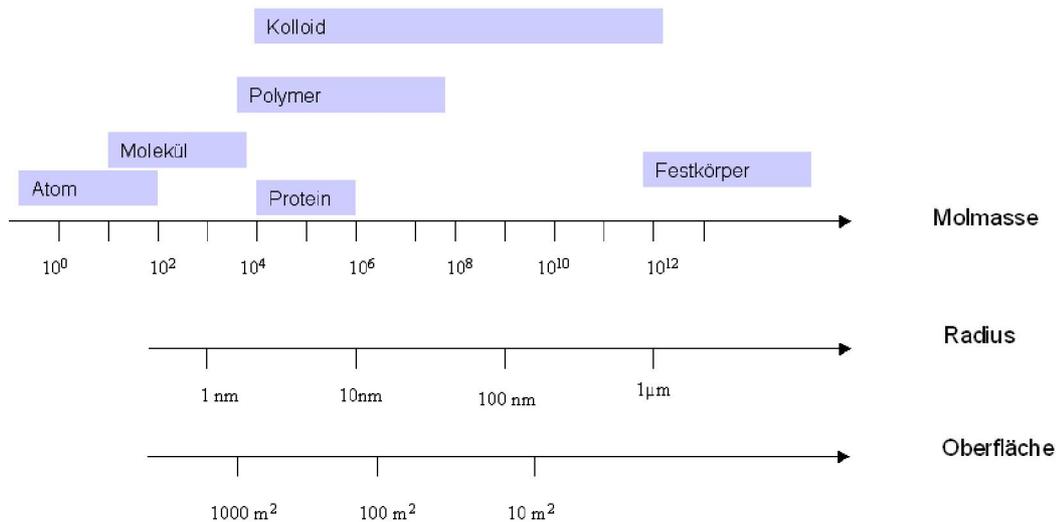
<b>7 CHARAKTERISIERUNG UND UNTERSUCHUNG DER EIGENSCHAFTEN VON NANOKUGELN MIT EINER MONOMODALEN GRÖßENVERTEILUNG</b>	<b>94</b>
<b>7.1 Charakterisierung von C-S3<sub>300 rpm, S=0.001</sub> und C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.001</sub></b>	<b>94</b>
7.1.1 Analyse mittels A-FI-FFF-MALLS, A-FI-FFF-UV, DLS und SLS	94
7.1.2 Untersuchung mittels Rasterkraftmikroskopie	100
7.1.2.1 Rasterkraftmikroskopie unter Wasser	100
7.1.2.2 Rasterkraftmikroskopie an Luft	102
7.1.3 Untersuchung mittels TEM	103
<b>7.2 Nanomanipulationsexperimente mit C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.001</sub></b>	<b>105</b>
<b>7.3 Charakterisierung von C-S3<sub>14000 rpm, S=0.02</sub> und C-S3-S<sub>14000 rpm, S=0.02</sub></b>	<b>106</b>
7.3.1 Analyse mittels A-FI-FFF-MALLS, A-FI-FFF-UV, DLS und SLS	106
7.3.2 Untersuchung mittels TEM	108
<b>8 ANALYSE DER KERNDISPERSION MITTELS <sup>29</sup>SI-NMR</b>	<b>110</b>
<b>8.1 Untersuchung des Kerns von Nanokugeln mit bimodaler Größenverteilung</b>	<b>110</b>
<b>8.2 Untersuchung des Kerns von Nanokugeln mit monomodaler Größenverteilung</b>	<b>116</b>
8.2.1 Erhöhung der Rührergeschwindigkeit	116
8.2.2 Erniedrigung des Flottenverhältnisses	117
<b>8.3 Zusammenfassung</b>	<b>119</b>
<b>9 SYNTHESE VON WASSERLÖSLICHEN NANOKONTAINERN</b>	<b>121</b>
<b>10 EXPERIMENTELLER TEIL</b>	<b>124</b>
<b>10.1 Chemikalien und Lösungsmittel</b>	<b>124</b>
<b>10.2 Synthesen</b>	<b>124</b>
10.2.1 Synthese der Polyorganosiloxan-Nanokugeln in wässriger Dispersion	124
10.2.2 Synthese redispergierbarer Polyorganosiloxan-Nanokugeln	126
10.2.2.1 Funktionalisierung der Oberfläche mit Trimethylsilylgruppen	126
10.2.2.2 Funktionalisierung der Oberfläche mit Dimethylsilylhydridgruppen	127
10.2.2.3 Funktionalisierung der Oberfläche von C-S3-S <sub>300 rpm, S= 0.001</sub> mit Dimethylsilylhydridgruppen	128

10.2.3 Graften von allylterminiertem Polyethylenoxid auf hydrid-funktionalisierte Polyorganosiloxan-Nanokugeln	129
<b>10.3 Geräte</b>	<b>130</b>
10.3.1 Fluss Feld-Fluss Fraktionierung	130
10.3.2 Lichtstreuung	131
10.3.3 Transmissionselektronenmikroskopie	131
10.3.4 Rasterkraftmikroskopie	132
10.3.5 FTIR-Spektroskopie	132
10.3.6 $^{29}\text{Si}$ -NMR/ $^1\text{H}$ -NMR	132
<b>11 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</b>	<b>133</b>
11.1 Zusammenfassung	133
11.2 Ausblick	135
<b>12 ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE</b>	<b>137</b>
12.1 Abkürzungen	137
12.2 Symbole	141
<b>13 DANKSAGUNG</b>	<b>142</b>
<b>14 LITERATUR</b>	<b>144</b>

# 1 Einleitung und Problemstellung

## 1.1 Einleitung

In den letzten Jahrzehnten hat sich kaum ein anderes Gebiet der Chemie so rasant entwickelt, wie das der Polymer- und Kolloidchemie. Polymere Materialien sind gegenwärtig so unverzichtbar für unsere moderne Gesellschaft, wie zu keinem anderen Zeitpunkt zuvor. Produkte, die auf Polymeren basieren, sind in unserem Alltag weit verbreitet: sei es als Verpackungsmaterial in der Lebensmittelindustrie, als Additive zur Verbesserung der Fließeigenschaften von Beton in der Bauindustrie oder als Tablettencoatings in der pharmazeutischen Industrie, wo sie die kontrollierte Wirkstoffabgabe im menschlichen Körper ermöglichen. Die Dimensionen der Polymere und Kolloide liegen zwischen denen der Moleküle und der Festkörper (Abbildung 1.1).



**Abb. 1.1: Schematische Einteilung der Substanzklassen**

Während sich die organische Chemie mit kleinen Molekülen mit Molmassen bis ungefähr 10<sup>4</sup> g/mol beschäftigt, untersuchen die Polymer- und Kolloidchemiker Moleküle deren Molmassen bis zu mehreren Mio g/mol reichen (Abbildung 1.1). Der Begriff „Kolloide“ wurde 1860 von Thomas Graham geprägt, und umfasst Teilchen in der Größenordnung von 1 nm bis 1  $\mu\text{m}$ .<sup>[1]</sup> Die besonderen physikalischen und chemischen Eigenschaften der kolloidalen Nanopartikel

ergeben sich direkt aus ihren Abmessungen, insbesondere aus ihrem Oberflächen- zu Volumenverhältnis. Dies macht sie sowohl als Modellsysteme, als auch für potentielle Anwendungen interessant. Ein Beispiel für ein solches Modellsystem sind Polyorganosiloxan- $\mu$ -Gele, deren Eignung als Nanoreaktor und Nanokontainer bereits demonstriert werden konnte.<sup>[2,3,4]</sup>

## 1.2 Problemstellung

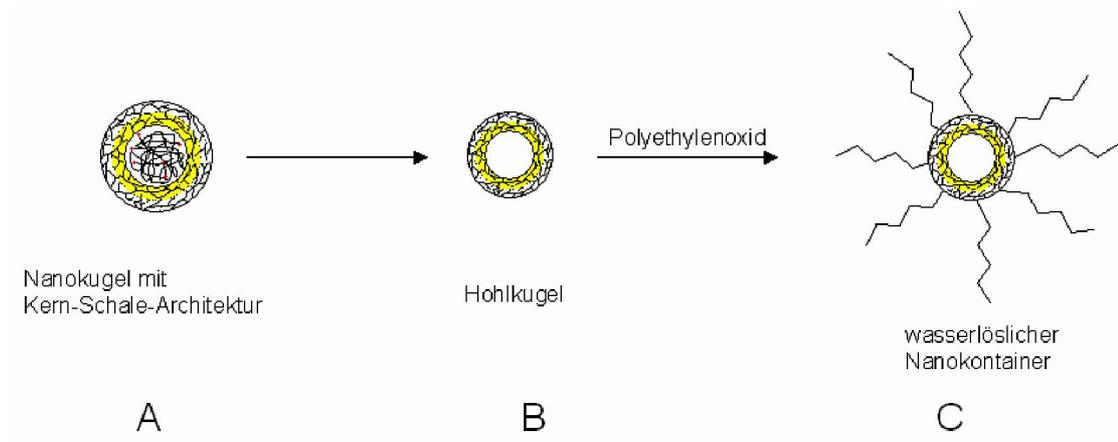
Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die sauer katalysierte Synthese von sphärischen Polyorganosiloxan-Nanopartikeln mit Kern-Schale-Architektur.

Polyorganosiloxan-Nanopartikel entstehen durch Hydrolyse und Kondensation von Alkoxysilanen in wässriger Dispersion. Während der Reaktion können die Monomere kontinuierlich nachdosiert werden, was den einfachen Aufbau von Kern-Schale-Architekturen (Abbildung 1.2 A) erlaubt. Die Sättigung der reaktiven Oberflächengruppen führt zur Bildung von sphärischen Nanopartikeln, die isoliert und partikulär in organischen Lösungsmitteln redispergiert werden können. Gleichzeitig wird die Einführung von funktionellen Gruppen auf der Kugeloberfläche ermöglicht, wodurch die entstandenen Nanopartikel für weitere chemische Reaktionen zur Verfügung stehen.

Besteht der Kern aus hydrophoben Polydimethylsiloxanketten, die nicht an die äußeren Schalen gebunden sind, können diese aus dem Kugellinneren entfernt werden, wenn die Maschenweite des Netzwerkes dies zulässt. Hierdurch können die Nanokugeln in Hohlkugeln umgewandelt werden (Abbildung 1.2 B).

Diese Strukturen konnten mittels basischer Polykondensation bereits dargestellt werden.<sup>[2,3,4]</sup> Ihre Synthese mittels sauer katalysierter Polykondensation ist

jedoch besonders interessant, da sie den Einbau von basenlabilen Funktionalitäten, wie z.B. von Hydridgruppen erlaubt. Wird die Kugeloberfläche mit Hydridgruppen funktionalisiert, kann mittels einer Hydrosilylierungsreaktion Polyethylenoxid auf die Nanokugeln gegrattet werden. Dies hat zur Folge, dass die Nanokontainer wieder in wässrigen Medien löslich werden (Abbildung 1.2 C).



**Abb. 1.2: Allgemeines Schema zur Darstellung von wasserlöslichen Nanokontainern auf der Basis von Polyorganosiloxanen**

Vorangegangene Untersuchungen haben gezeigt, dass die sauer katalysierte Darstellung von engverteilten Polyorganosiloxan-Nanokugeln mit Kern-Schale-Architektur vermehrt zu Sekundärnukleation bzw. breiten Größenverteilungen führt.<sup>[3,4,5]</sup>

Zur Analyse der Größenverteilung der Polyorganosiloxan-Nanokugeln und der während der sauer katalysierten Polykondensation auftretenden Sekundärnukleation wird eine größenselektive Separierungsmethode benötigt. Für wässrige, kolloidale Systeme ist die Fluss Feld-Fluss-Fraktionierung (FI-FFF) in besonderer Weise geeignet. Die Elutionszeit in der FI-FFF ist umgekehrt proportional zum Diffusionskoeffizienten  $D$  der in der Probe enthaltenen Makromoleküle. Aufgrund der Beziehung  $1/D \propto R_h$  trennt die FI-FFF damit nach dem hydrodynamischen Radius der in der Probe enthaltenen Moleküle. Wird die FI-FFF mit einem Vielwinkellichtstreuer gekoppelt, kann zusätzlich der Trägheitsradius der eluierenden Fraktionen bestimmt werden.

Als ergänzende analytische Methoden werden die Transmissionselektronen- und Rasterkraftmikroskopie verwendet. Mit diesen bildgebenden Methoden werden sowohl die Radien, als auch die Radienverteilung der Nanokugeln bestimmt.

### 1.3 Nomenklatur

Die Nomenklatur der in dieser Arbeit verwendeten Silanmonomere erfolgt gemäß den in der Silikonchemie üblichen Abkürzungen M, D und T für mono-, bi- und trifunktionelle Silanverbindungen (Abbildung 1.3).<sup>[6]</sup>

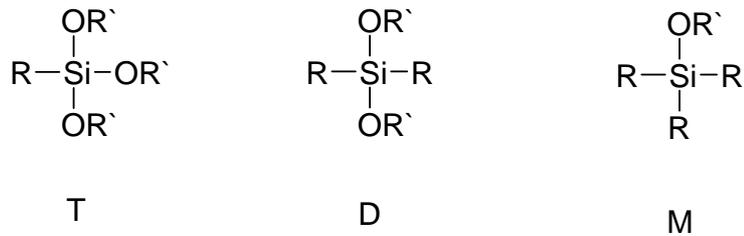


Abb. 1.3: Mono-, bi- und trifunktionelle Silanverbindungen und die in dieser Arbeit verwendeten Abkürzungen (R: Alkyl-, Phenyl-, Vinylgruppen, R': Alkylgruppen)

Unfunktionalisierte Monomere, wie z.B. Methyltrimethoxysilan, werden nur mit dem entsprechenden Buchstaben benannt, funktionalisierte Monomere enthalten zusätzlich eine Abkürzung für die funktionelle Gruppe. So steht z.B. ClBz-T für das verwendete p-Chlormethylphenyltrimethoxysilan (Abbildung 1.4).

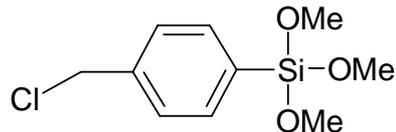


Abb. 1.4: p-Chlormethylphenyltrimethoxysilan (ClBz-T)

## 2 Polyorganosiloxan- $\mu$ -Gele

### 2.1 Allgemeines

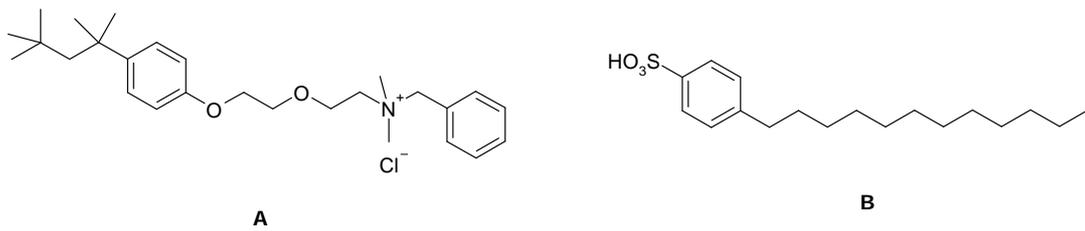
$\mu$ -Gele sind kugelförmige Mikronetzwerke in einem Größenbereich zwischen 5 und 100 nm.<sup>[7]</sup> Die Synthese dieser Mikronetzwerkstrukturen erfolgt durch Polymerisation in  $\mu$ -Emulsion. Diese sind nach Schulmann et al. optisch klare, isotrope Dispersionen aus Wasser, Öl und einem Tensid.<sup>[8]</sup> Die Größe der in der  $\mu$ -Emulsion entstehenden Partikel hängt theoretisch nur vom Verhältnis der eingesetzten Tensid- ( $m_T$ ) zu Monomermenge ( $m_M$ ), dem sogenannten Flottenverhältnis  $S$ , ab.<sup>[9,10]</sup>

$$S = \frac{m_T}{m_M} \quad (\text{Gl. 2.1})$$

### 2.2 Polyorganosiloxan- $\mu$ -Gele

Eine Möglichkeit der Synthese von definierten Polyorganosiloxan- $\mu$ -Gelen wurde 1993 von Baumann et al. beschrieben.<sup>[11,12]</sup>

Als Monomere wurden Trimethoxymethylsilan (T) als Netzwerk- und Diethoxydimethylsilan (D) als Kettenbildner verwendet. Es ist möglich, diese Reaktion sowohl sauer als auch basisch katalysiert durchzuführen. Für die basisch katalysierte Reaktion wurde Benzoldimethyl-[2-[2-(*p*-1,1,3,3 tetramethylbutylphenoxy)-ethoxy]-ethyl]-ammoniumchlorid (Benzethoniumchlorid, BztCl, Abbildung 2.1 A) als Tensid und NaOH als Katalysator verwendet. Bei der sauren Katalyse diente Dodecylbenzolsulfonsäure (DBS, Abbildung 2.1 B) sowohl als Tensid als auch als Katalysator.



**Abb. 2.1 : Benzethoniumchlorid (A) und Dodecylbenzolsulfonsäure (B)**

Die Synthese der Polyorganosiloxan- $\mu$ -Gele im basischen Milieu wurde bisher eingehender untersucht als die Darstellung der  $\mu$ -Gele im sauren Milieu.<sup>[2,3,4,5,13,14,15]</sup> Im Folgenden werden die grundlegenden Erkenntnisse bezüglich des Reaktionsverlaufes der basischen Synthese und der Eigenschaften der erhaltenen Partikel vorgestellt.

Die Polykondensation der Alkoxysilane in  $\mu$ -Emulsion verläuft zu Beginn vergleichbar der klassischen Polykondensation in Lösung. Nach der Hydrolyse der Monomere bilden sich hydrophile Dimere, die zu hydrophoben Oligomeren bzw. trimeren und tetrameren Zyklen reagieren. Mit zunehmendem Polymerisationsgrad werden die Teilchen hydrophober, ihre Wasserlöslichkeit nimmt ab, und das Tensid wird zur Partikelstabilisierung benötigt.

Dynamische Lichtstreuungsmessungen bei fortschreitendem Umsatz ergeben eine lineare Beziehung zwischen dem hydrodynamischen Radius der Teilchen und der dritten Wurzel des zudosierten Monomervolumens.<sup>[13]</sup> Aus dieser linearen Beziehung lässt sich ableiten, dass nach einer gewissen Induktionsphase die Nukleation der Teilchen abgeschlossen ist, und sie danach einheitlich wachsen. Somit bleibt die Zahl der wachsenden Teilchen während der gesamten Monomierzugabe konstant.

Durch die Variation verschiedener Syntheseparameter, wie etwa der Katalysatormenge, des Flottenverhältnisses S und der Temperatur lassen sich die Partikeleigenschaften beeinflussen. Einen maßgeblichen Einfluss auf die Größe der entstehenden Teilchen hat hierbei die Katalysatormenge. Eine Erhöhung des Katalysatorgehaltes führt bei konstantem Flottenverhältnis zu einer Zunahme der Partikelgröße. Dies ist auf eine „Ionenpaarbildung“ des kationischen Tensids mit den anionischen Silikatgruppen auf der Partikel-

oberfläche zurückzuführen. Durch die Erhöhung der Katalysatormenge wird somit der Gehalt an freien Tensidmolekülen in der Lösung reduziert, was eine Zunahme der Partikelgröße zur Folge hat.

Die Teilchengröße ist bei konstantem Katalysatorgehalt zusätzlich vom eingestellten Flottenverhältnis  $S$  abhängig. Dies weist darauf hin, dass die Polykondensation der Alkoxysilane in formaler Analogie zu einer Polymerisation in  $\mu$ -Emulsion steht. Während die Polymerisation in  $\mu$ -Emulsion sehr gut mit Modellvorstellungen beschrieben werden kann, weicht die Polykondensation der Alkoxysilane von diesen Modellen ab.<sup>[9]</sup> Dies gibt Grund zu der Annahme, dass sich die Partikelstabilisierung erheblich von der Stabilisierung klassischer  $\mu$ -Gele, wie z.B. von Polystyrol- $\mu$ -Gelen unterscheidet.<sup>[16]</sup> Im Gegensatz zur komplett hydrophoben Partikeloberfläche der Polystyrol- $\mu$ -Gele ist ein Teil der Polyorganosiloxan- $\mu$ -Geloberfläche aufgrund von Silanol- und Silikatgruppen hydrophil und wirkt selbststabilisierend.

Die gewählte Reaktionstemperatur beeinflusst direkt die Partikelgröße. Optimal für die Synthese ist eine Reaktionstemperatur zwischen 20 und 60 °C, da die Polykondensation in diesem Bereich nahezu temperaturunabhängig ist.<sup>[13]</sup> Oberhalb von 80 °C bricht die wässrige Dispersion, und es werden keine stabilen Nanopartikel erhalten. Unterhalb von 20 °C nehmen der Radius und das Molekulargewicht der Partikel mit abnehmender Temperatur zu.

## **2.3 Der Sol-Gel-Prozess**

Der Sol-Gel-Prozess ist eine flexible Synthesetechnik zur Herstellung nichtmetallischer anorganischer Werkstoffe (Glas oder Keramik), sowie organisch modifizierter anorganischer Kompositwerkstoffe. Durch gezielte Reaktionsführung können Produkte mit speziellen Eigenschaften bezüglich der Topologie, der chemischen Homogenität und mechanischem Verhalten hergestellt werden. Die relativ niedrigen Prozesstemperaturen beim Sol-Gel-Verfahren erlauben, im Gegensatz zu den klassischen Methoden der

Herstellung anorganischer Werkstoffe (Schmelzen, Brennen), den Einbau von organischen Stoffen in die anorganische Matrix.<sup>[17]</sup>

Ausgangsstoffe für den Sol-Gel-Prozeß sind z.B. Metall-Alkoxyverbindungen, die durch Hydrolyse und Kondensationsreaktionen ein Netzwerk aufbauen können.

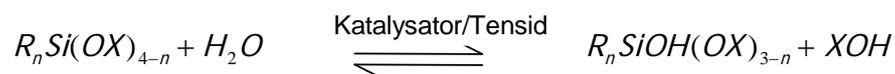
### 2.3.1 Hydrolyse und Kondensation von Alkoxysilanen

Die Polykondensation der Alkoxysilane in  $\mu$ -Emulsion verläuft nach einem Sol-Gel-Prozeß, dessen Ablauf sich in zwei Schritte untergliedert:

1. Die säure- oder basenkatalysierte Hydrolyse bzw. Teilhydrolyse der Monomere, und
2. die Kondensation von Alkoxysilanen und Silanolen zu Siloxanverbindungen.

#### 2.3.1.1 Hydrolyse von Alkoxysilanen

Die Hydrolyse von Alkoxysilanen lässt sich mit folgender Reaktionsgleichung beschreiben:



$$n = 0, 1, 2, 3$$

$$X = CH_3, C_2H_5, C_3H_8, \dots$$

$$R = \text{Methyl, Vinyl, Phenyl, } \dots$$

**Abb. 2.2:** allgemeiner Ablauf der Hydrolyse der Alkoxysilane

Untersuchungen der pH-Abhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit von Pratt et al. ergaben ein Minimum der Geschwindigkeit bei pH 6 - 7, während sich bei höheren bzw. niedrigeren pH-Werten die Hydrolysegeschwindigkeit erhöht.<sup>[18]</sup> Hieraus folgt, dass sowohl Säuren als auch Basen als Katalysatoren eingesetzt werden können.

Der Mechanismus der Hydrolysereaktion ist ebenfalls abhängig vom pH-Wert. Während im Basischen die Hydrolyse gemäß einer nukleophilen Substitution der Alkoxygruppe durch eine Hydroxygruppe am Silicium ( $S_{N2}$ ) abläuft, wird im Sauren die Substitution durch einen elektrophilen Angriff eines Protons auf ein Sauerstoffatom der Alkoxygruppe eingeleitet. Durch Anlagerung eines Wassermoleküls entsteht das Silanol und der entsprechende Alkohol.

Aufgrund der unterschiedlichen Hydrolysemechanismen beeinflusst der Hydrolysegrad, d.h. die Zahl der freien Hydroxygruppen am Silizium, maßgeblich die Geschwindigkeit der nachfolgenden Hydrolyseschritte. Die positive Partialladung am Silizium nimmt im Verlauf der Hydrolyse zu, da eine Hydroxygruppe einen größeren -I-Effekt, verglichen mit einer Alkoxygruppe, aufweist. Aus diesem Grund ist die Geschwindigkeit des ersten Hydrolyseschrittes im basischen am langsamsten und nimmt mit steigendem Hydrolysegrad zu. Bei der sauer katalysierten Reaktion ist die Reihenfolge umgekehrt.

Bei der Hydrolysereaktion muss des weiteren beachtet werden, dass es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt. Sanchez et al. wiesen im sauren Medium nach, dass die Geschwindigkeitskonstante der Hydrolyse mit fortschreitendem Hydrolysegrad zunimmt. Allerdings nimmt mit fortschreitendem Hydrolysegrad auch die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion zu.<sup>[19]</sup>

Die Hydrolysegeschwindigkeit wird des weiteren von sterischen und elektronische Effekte beeinflusst. Allgemein gilt, dass je länger und sterisch anspruchsvoller die Alkoxygruppe ist, umso kleiner ist die Geschwindigkeitskonstante der Hydrolyse. Unabhängig vom pH-Wert des Reaktionsmediums beschleunigen elektronenziehende Gruppen die Reaktion.<sup>[20]</sup>

### 2.3.1.2 Kondensation von Alkoxysilanen

Auf die Hydrolyse der Monomere folgt als nächster Reaktionsschritt die Kondensation der Alkoxysilane mit den gebildeten Silanolen zu Siloxanverbindungen. Der Ablauf dieser Kondensation ist in Abbildung 2.3 exemplarisch dargestellt.<sup>[13]</sup>



$$n = 0, 1, 2, 3$$

$$X = CH_3, C_2H_5, C_3H_8, \dots$$

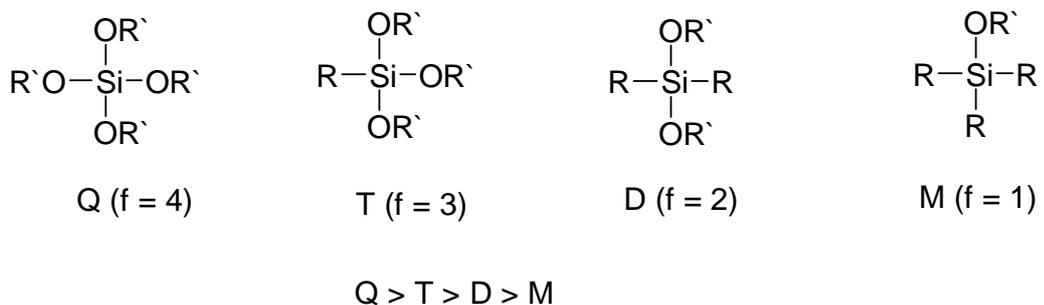
$$R = \text{Methyl, Vinyl, Phenyl, } \dots$$

**Abb. 2.3: allgemeiner Ablauf der Kondensation der Alkoxysilane**

Ebenso wie die Hydrolyse, ist die Kondensation der Alkoxysilane eine vom pH-Wert abhängige Gleichgewichtsreaktion. Sowohl die Lage des Gleichgewichtes, als auch die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung wird vom pH-Wert des Reaktionsmediums beeinflusst. Das Minimum der Kondensationsgeschwindigkeit liegt bei einem pH-Wert von 4.<sup>[21]</sup> Die Kondensationsreaktion verläuft sowohl im Basischen als auch im Sauren nach einem  $S_N2$ -Mechanismus.

Außer dem pH-Wert beeinflussen noch verschiedene andere Faktoren die Kondensationsgeschwindigkeit. So wird die Kondensationsgeschwindigkeit von der Funktionalität des Monomeren, d.h. von der Anzahl der Alkoxygruppen, beeinflusst. Vergleicht man die Kondensationsgeschwindigkeiten von Monomeren unterschiedlicher Funktionalität  $f$  (Abbildung 2.4), so kann aufgrund

des durch die Alkylgruppen verursachten +I-Effekts und des -I-Effekts der Alkoxy- bzw. Hydroxygruppen eine Reihenfolge in der Kondensationsgeschwindigkeit abgeleitet werden. Mit abnehmender Anzahl an Alkoxy- bzw. zunehmender Anzahl an Alkylgruppen im Molekül wird die Elektronendichte am Silizium erhöht, und somit der nukleophile Angriff erschwert. Die Reaktivität der Silanmonomere nimmt demnach in folgender Reihenfolge ab:



**Abb. 2.4: Silanmonomere mit unterschiedlicher Funktionalität f (R: z.B. Alkyl, Phenyl, Vinyl,... ; OR' : Alkylgruppen)**

Am Beispiel der M-Monomere kann der Einfluss des Restes R auf die Kondensationsgeschwindigkeit veranschaulicht werden: Im basischen Milieu erfolgt die Kondensation von Trimethylsilanol mit Trimethylmethoxysilan etwa doppelt so schnell wie die Kondensation von p-Chlorphenyldimethylsilanol mit Trimethylmethoxysilan. Die Kondensation im Säuren folgt dem gleichen Trend, die Unterschiede sind hier allerdings viel stärker ausgeprägt.<sup>[22]</sup>

Die Kondensationsgeschwindigkeit unterliegt des weiteren der Diffusionskontrolle, und wird ebenfalls von sterischen Effekten beeinflusst. Die Reaktion zwischen zwei Monomeren erfolgt auf Grund von sterischen, als auch diffusiven Effekten schneller als die Reaktion zwischen zwei Oligomeren.

$k(\text{Monomer} + \text{Monomer}) > k(\text{Monomer} + \text{Dimer}) > k(\text{Monomer} + \text{Oligomer}) \gg k(\text{Dimer} + \text{Dimer}) > k(\text{Oligomer} + \text{Oligomer})$

### 2.3.1.3 Vergleich zwischen sauer und basisch katalysierter Polykondensation

Die zu Beginn der Polykondensation entstehenden Dimere unterscheiden sich bei der basischen und sauren Kondensation. Im Basischen entstehen hauptsächlich Hexaalkoxysiloxane  $(RO)_3SiOSi(OR)_3$ , während im Sauren Hexahydroxysiloxane  $(HO)_3SiOSi(OH)_3$  gebildet werden.<sup>[23]</sup> Dies lässt sich durch die unterschiedlichen geschwindigkeitsbestimmenden Schritte der beiden Katalysearten erklären. Die Kondensation verläuft im Basischen schneller als die Hydrolyse, während sie im Sauren den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt, und somit für die Reaktion fast ausschließlich Silanole vorliegen.<sup>[23]</sup> Die sauer katalysierte Polykondensation führt aufgrund von schneller Hydrolyse und langsamer Kondensation bevorzugt zur Bildung von linearen Ketten. Langsame Hydrolyse und schnelle Kondensation führen in der basischen Polykondensation zu großen, stark verzweigten Polymeren.<sup>[24]</sup> Daraus folgt für die jeweiligen Polyorganosiloxan- $\mu$ -Gele folgendes: Bei der sauer katalysierten Polykondensation sind die Silanmonomere zu Beginn der Reaktion fast vollständig hydrolysiert und wachsen gleichmäßig, wodurch sehr homogene Gele entstehen. Aufgrund der langsamen Hydrolyse verbleiben bei der basischen Polykondensation viele Alkoxyfunktionen im wachsenden Makromolekül, wodurch stark verzweigte Strukturen entstehen.

Weitere Unterschiede zwischen beiden Kondensationsarten werden im Wachstumsprozess der Partikel deutlich. Zu Beginn der Reaktion ist unter basischen Bedingungen, wie im letzten Abschnitt bereits angesprochen, die Kondensation von Oligomeren mit Monomeren im Vergleich zur Kondensation zwischen zwei Oligomeren bevorzugt. Dies hängt damit zusammen, dass sich zwischen pH 4 und 7 die Geschwindigkeitskonstante der Hydrolyse von Siloxanbindungen um drei Größenordnungen erhöht. Da die Hydrolyse bevorzugt an weniger stark verzweigten Stellen des Polymers stattfindet, werden bei der Hydrolyse der Siloxanbindungen bevorzugt Monomere gebildet. Hierdurch wird ein Monomerreservoir bereitgestellt.<sup>[25,26]</sup> Diese Hydrolyse von Siloxanbindungen ist unter sauren Bedingungen ( $pH < 3$ ) vernachlässigbar

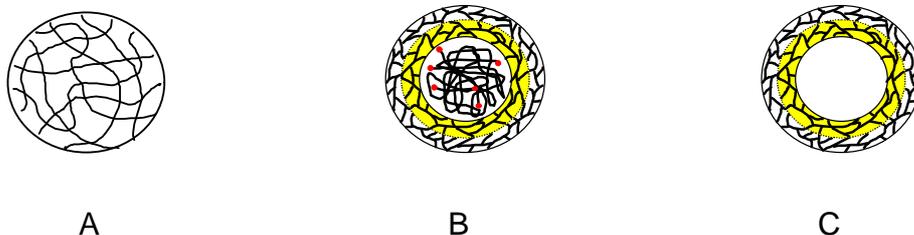
gering, so dass nachdem das Monomerreservoir erschöpft ist die Kondensation zwischen zwei Oligomeren bevorzugt wird.<sup>[26]</sup>

## 2.4 Topologie von $\mu$ -Gelen

Mikronetzwerke, die durch Polymerisation in  $\mu$ -Emulsion dargestellt werden, bieten nur wenige Möglichkeiten zur Variation der Topologie. Durch eine Variation des Verhältnisses zwischen Vernetzer und Kettenbildner können unterschiedlich stark quellbare Netzwerke erhalten werden.<sup>[9]</sup> Kern-Schale-Architekturen können in der Polymerisation in  $\mu$ -Emulsion prinzipiell durch Pfropfung realisiert werden.<sup>[27]</sup>

Der große Vorteil der Polykondensation in  $\mu$ -Emulsion im Vergleich zur Polymerisation in  $\mu$ -Emulsion ist, dass die Monomere kontinuierlich nachdosiert werden können, ohne dass ein Abbruch der Reaktion erfolgt. Hierdurch wird neben der Synthese von homogenen Vollkugeln (Abbildung 2.5 A) der Aufbau von Kern-Schale-Architekturen (Abbildung 2.5 B) ermöglicht, die gegebenenfalls in Hohlkugeln (Abbildung 2.5 C) umgewandelt werden können.<sup>[2,28]</sup> Ebenso ist die gezielte Einführung funktioneller Gruppen in alle Bereichen der  $\mu$ -Gele (Kern, Schale, Kugeloberfläche) möglich.

Eine kontinuierliche Veränderung des Verhältnisses von Vernetzer zu Kettenbildner über den Radius der Teilchen führt schließlich zu Gradientennetzwerken.<sup>[2]</sup>

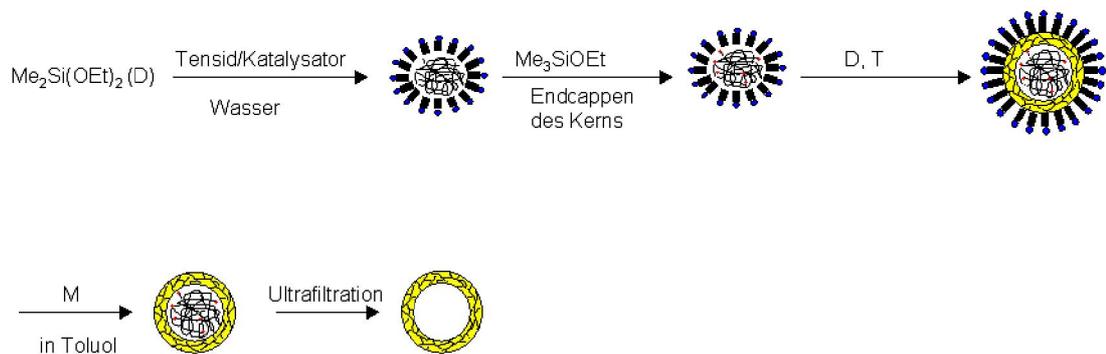


**Abb. 2.5: Beispiele für unterschiedliche Topologien von  $\mu$ -Gelen**  
**A** homogene Vollkugel  
**B** Vollkugel mit Kern-Schale-Architektur  
**C** Hohlkugel mit Doppelschale

### 2.4.1 Allgemeines Syntheseprinzip von Polyorganosiloxan-Nanokontainern mit Kern-Schale-Architektur

Die Eigenschaften der Polyorganosiloxan-Nanopartikel, wie z.B. die Netzwerkdicke oder die Amphiphilie lassen sich durch die Synthese über einen weiten Bereich steuern.

Im Abbildung 2.6 wird das allgemeine Syntheseprinzip von Polyorganosiloxan-Nanopartikel mit Kern-Schale-Architektur dargestellt.



**Abb. 2.6: Synthese von Nanokontainern auf der Basis von Polyorganosiloxanen (Endcappen: Sättigung reaktiver OH-Gruppen)**

Aus dem in Abbildung 2.6 dargestellten Syntheschema geht hervor, dass der Kern dieser Nanopartikel aus hydrophoben Polydimethylsiloxan-(PDMS)-Ketten besteht. Um diesen Kern wird in einem zweiten Schritt eine vernetzte Schale aus verschiedenen Silanmonomeren geformt. Die Sättigung der reaktiven Oberflächengruppen mit monofunktionellen Silanen führt zur Bildung von sphärischen Nanopartikeln, die isoliert und partikulär in organischen Lösungsmitteln redispergiert werden können. Die sphärischen Nanopartikel besitzen einen Kern, der aus (PDMS)-Ketten besteht, die nicht an die äußere Schale gebunden sind. Wenn die Maschenweite des Netzwerkes groß genug ist, können diese Ketten aus der Nanokugel heraus diffundieren und mittels Ultrafiltration abgetrennt werden. Hierdurch entstehen Hohlkugeln.<sup>[2,28]</sup>

Die Polarität der einzelnen Schalen einer Polyorganosiloxan-Nanokugel kann durch die Verwendung von unterschiedlichen Silanmonomeren eingestellt werden. So ist es z.B. möglich, amphiphile Partikel zu synthetisieren, indem man die verwendeten Monomere so wählt, dass eine innere hydrophile und eine äußere hydrophobe Schale entsteht.

Die Amphiphilie kann als Triebkraft zur Verkapselung von Gastmolekülen verwendet werden - an Farbstoffen wurde dies bereits erprobt.<sup>[29,30]</sup> Über die Variation der Amphiphilie lässt sich hierbei die Menge an verkapselten Gastmolekülen variieren.<sup>[29]</sup> Beschränkungen in der Variation der Amphiphilie ergeben sich aus der Stabilität der wässrigen Dispersion während der Synthese. Die Größe der Gastmoleküle in bezug auf die Maschenweite des Polyorganosiloxan-Netzwerkes ist ebenfalls von erheblicher Bedeutung für die Verkapselung, da die Gastmoleküle durch das äußere Netzwerk diffundieren müssen.<sup>[28,31]</sup> Die Maschenweite kann durch die verwendeten Monomere variiert, und nach Bedarf eingestellt werden. Begrenzt wird die Variation der Maschenweite ebenfalls durch die Stabilität der wässrigen Dispersion während der Synthese.

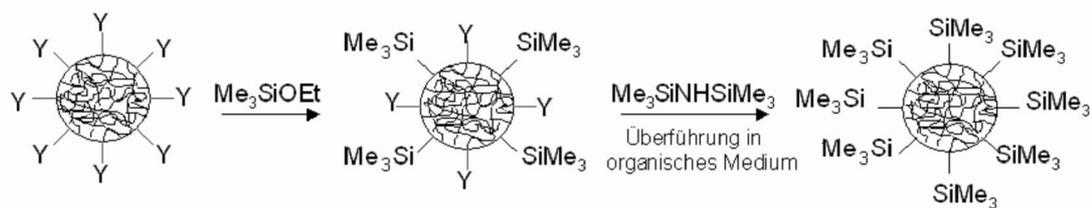
Ein weiterer Vorteil dieser Synthese ist, dass der Kern sehr schonend aus dem Nanopartikel entfernt werden kann. Es müssen hierbei keine Chemikalien eingesetzt werden, die eventuell das äußere Netzwerk schädigen könnten. Hiermit ist die gezielte Synthese von Hohlkugeln möglich. Des Weiteren kann die Oberfläche der Nanopartikel gezielt funktionalisiert werden, wodurch die Nanokugeln für weitere chemische Reaktionen zur Verfügung stehen.

## **2.5 Redispergierbare $\mu$ -Gele**

Die in wässriger Dispersion dargestellten Polyorganosiloxan- $\mu$ -Gele enthalten auf ihrer Oberfläche noch kondensationsfähige Gruppen. Die sie umgebende Tensidhülle verhindert interpartikuläre Kondensation und damit die Bildung von unlöslichen Aggregaten.

Zur Isolation der Nanokugeln müssen diese funktionellen Gruppen über eine spezielle Endcapping-Prozedur zu unreaktiven Gruppen umgesetzt werden. Diese Prozedur muss quantitativ alle kondensationsfähigen Gruppen zu unreaktiven Gruppen umsetzen, da bei diesem Vorgang das Tensid entfernt wird. Bei einem nicht quantitativen Endcapping würde beim Ausfällen, Trocknen und Redispersieren der Partikel interpartikuläre Vernetzung auftreten.

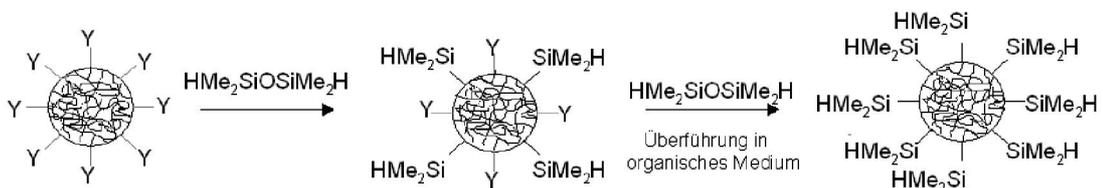
Die noch kondensationsfähigen Gruppen werden daher zuerst, wie in Abbildung 2.7 beschrieben, in wässriger Dispersion, und da dieser Schritt nicht quantitativ ist, in einem zweiten Schritt in organischem Medium zu unreaktiven Trimethylsilylgruppen umgesetzt. Die zweifach endgecappten Polyorganosiloxan- $\mu$ -Gelpartikel sind danach in organischen Lösungsmitteln wie z.B. Tetrahydrofuran, Toluol oder Chloroform löslich.



$Y = OR, OH, O^-$  (kondensationsfähige Gruppen)

**Abb. 2.7: Schematische Darstellung der Endcapping-Prozedur**

Die Endcapping-Prozedur ermöglicht ebenso die gezielte Funktionalisierung der Kugeloberfläche, wodurch die Nanokugeln für weiterführende chemische Reaktionen zugänglich werden (Abbildung 2.8). Es ist mit dieser Methode z.B. möglich, die Oberfläche der Nanokugeln mit Silylhydridgruppen zu funktionalisieren, wodurch die Nanokugeln für Hydrosilylierungsreaktionen zur Verfügung stehen.



$Y = OR, OH, O^-$  (kondensationsfähige Gruppen)

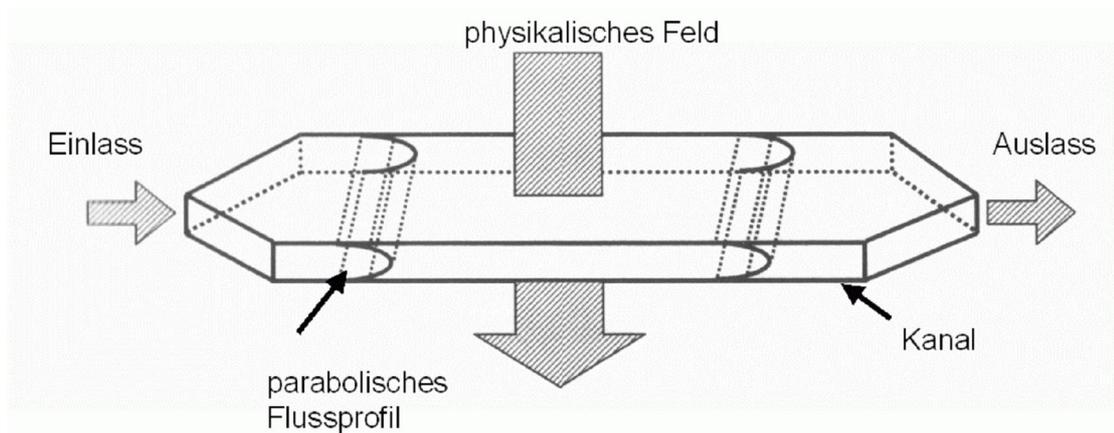
**Abb. 2.8 : Schematische Darstellung der Oberflächenfunktionalisierung**

## 3 Charakterisierungsmethoden

### 3.1 Feld-Fluss-Fraktionierung

Die Feld-Fluss-Fraktionierung (FFF) ist eine analytische Methode, die es ermöglicht Polymere, Partikel und Kolloide zu separieren. Die Größe der Analyten kann hierbei von wenigen nm bis zu etwa 100  $\mu\text{m}$  reichen.<sup>[32,33]</sup>

Die Grundlagen der Feld-Fluss-Fraktionierung wurden bereits in den 60er Jahren des letzten Jahrhunderts von J. C. Giddings gelegt.<sup>[34,35]</sup> Seit dieser Zeit sind eine Reihe von Varianten der FFF entstanden, welche die Probenmoleküle nach den unterschiedlichsten physikalischen Eigenschaften auftrennen. Hierauf wird im Folgenden noch näher eingegangen.



**Abb. 3.1: Schematische Darstellung eines FFF-Kanals**

Zwischen allen FFF-Varianten gibt es einige grundlegende Gemeinsamkeiten. Zum einen findet die Trennung der Probenmoleküle in einem Flusskanal statt, der ohne stationäre Phase auskommt, zum anderen bildet der axiale Kanalfluss ein parabolisches Flussprofil aus (Abbildung 3.1).

Wie in der klassischen Chromatographie werden Probenkomponenten zu bestimmten Retentionszeiten aus dem Kanal eluiert. Im Gegensatz zur Chromatographie kommt die Retention der Probenmoleküle nicht aufgrund von

Wechselwirkungen mit einer stationären Phase zustande, sondern aufgrund von Wechselwirkungen mit einem angelegten physikalischen Feld. Dies kann z.B. ein Temperaturgradient oder ein zweiter Lösungsmittelfluss sein, der senkrecht zum laminaren Fluss im Kanal wirkt.

Es ist charakteristisch für die FFF, dass ein Zusammenhang zwischen den Retentionszeiten und den physikalischen Parametern der analysierten Makromoleküle, wie z.B. dem Diffusionskoeffizienten, der Molmasse, dem Radius oder der Dichte besteht. Je nach Wahl der FFF-Variante ist die Bestimmung von verschiedenen Parametern möglich, welche in Tabelle 3.1. zusammengestellt sind.<sup>[36,37]</sup>

**Tabelle 3.1.: Parameter, die mittels der wichtigsten FFF-Varianten bestimmt werden können**

FFF-Variante	Physikalischer Parameter
Thermische-FFF (Th-FFF)	$\alpha, D_T$
Fluss-FFF (FI-FFF)	$D, d$
Sedimentations-FFF (Sd-FFF)	$M, s, D, \rho$
Elektrische-FFF (EI-FFF)	$D, \mu$

$\alpha$ : thermischer Expansionskoeffizient,  $D_T$ : thermischer Diffusionskoeffizient,  $D$ : Diffusionskoeffizient,  $d$ : Durchmesser,  $s$ : Sedimentationskoeffizient,  $\rho$ : Dichte,  $M$ : Molmasse,  $\mu$ : elektrophoretische Mobilität

Bei der Th-FFF ist ein Temperaturgradient zwischen den beiden Kanalplatten die Triebkraft für die Separation von Makromolekülen. Die Fraktionierung kommt durch die unterschiedlichen Soret-Koeffizienten ( $D/D_T$ ), d.h. dem Verhältnis des Diffusionskoeffizienten  $D$  zum thermischen Diffusionskoeffizienten  $D_T$ , der Probenkomponenten zustande. In der Literatur ist die Trennung von organischen und wässrigen Dispersionen, sowie von Mischungen von Polymeren und Partikeln mittels Th-FFF beschrieben.<sup>[38]</sup> Sie wird überwiegend zur Trennung von Polymeren verwendet, die in organischen Eluenten löslich sind. Ein Hinderungsgrund für die breite Anwendung auf dem Gebiet der

wässrigen Systeme ist der kleine thermische Diffusionskoeffizient von z.B. Biopolymeren in wässrigen Medien.

Die Sd-FFF benutzt ein Sedimentationsfeld zwischen den beiden Kanalplatten um die Probenkomponenten gemäß ihrer Masse und Dichte zu separieren. Der Kanal kann bei verschiedenen Geschwindigkeiten rotiert werden, wodurch sich die Stärke des Sedimentationsfeldes variieren lässt.

Diese FFF-Variante findet Anwendung in der biologischen und biochemischen Forschung bei der Separierung von Proteinen<sup>[39,40]</sup>, Liposomen<sup>[41]</sup> oder DNA.<sup>[42]</sup> Die Sd-FFF ist ebenfalls zur Auftrennung von Kolloiden geeignet.<sup>[43]</sup>

Die EI-FFF benutzt ein elektrisches Feld zwischen den Kanalplatten, um Makromoleküle gemäß unterschiedlicher elektrophoretischer Mobilitäten und hydrodynamischer Durchmesser aufzutrennen. Sie wurde bereits u.a. zur Auftrennung von Proteinen eingesetzt.<sup>[44]</sup>

### **3.1.1. Fluss-FFF (FI-FFF)**

Die FI-FFF ist die universellste und am weitesten verbreitete Variante der FFF. Die untere Kanalwand ist mit einer semipermeablen Membran bedeckt, deren Porengröße die untere Ausschlussgrenze der FI-FFF bestimmt. Die obere Ausschlussgrenze wird durch die Kanalhöhe limitiert, sie liegt im allgemeinen bei etwa 20% der Kanalhöhe. Die Höhe des Kanals beträgt meist 200 bis 350  $\mu\text{m}$ , d.h. die obere Ausschlussgrenze der FI-FFF liegt bei ungefähr 50  $\mu\text{m}$ .<sup>[45]</sup>

Das externe Feld wird in der FI-FFF durch einen zweiten Lösungsmittelstrom, dem sogenannte Querfluss, erzeugt. Er wirkt senkrecht zum Eluentenstrom im Kanal und transportiert alle Moleküle in seiner Richtung zur sogenannten Akkumulationswand. Die FI-FFF separiert Probenkomponenten bis zu etwa einem  $\mu\text{m}$  auf der Basis ihres Diffusionskoeffizienten  $D$ . Aufgrund der Beziehung  $D \propto 1/R$  erfolgt die Trennung indirekt nach der Größe der Moleküle. Größere

Moleküle werden nach anderen Mechanismen getrennt, auf die später eingegangen wird.

Das Kanaldesign in der FI-FFF ist sehr flexibel - es existieren 3 verschiedene Subvarianten der FI-FFF (Abbildung 3.2): die Asymmetrische FI-FFF, die Symmetrische FI-FFF und die Hohlfaser FI-FFF. Im Folgenden werden die ersten beiden Varianten beschrieben, für die Hohlfaser FI-FFF sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen.<sup>[46]</sup>

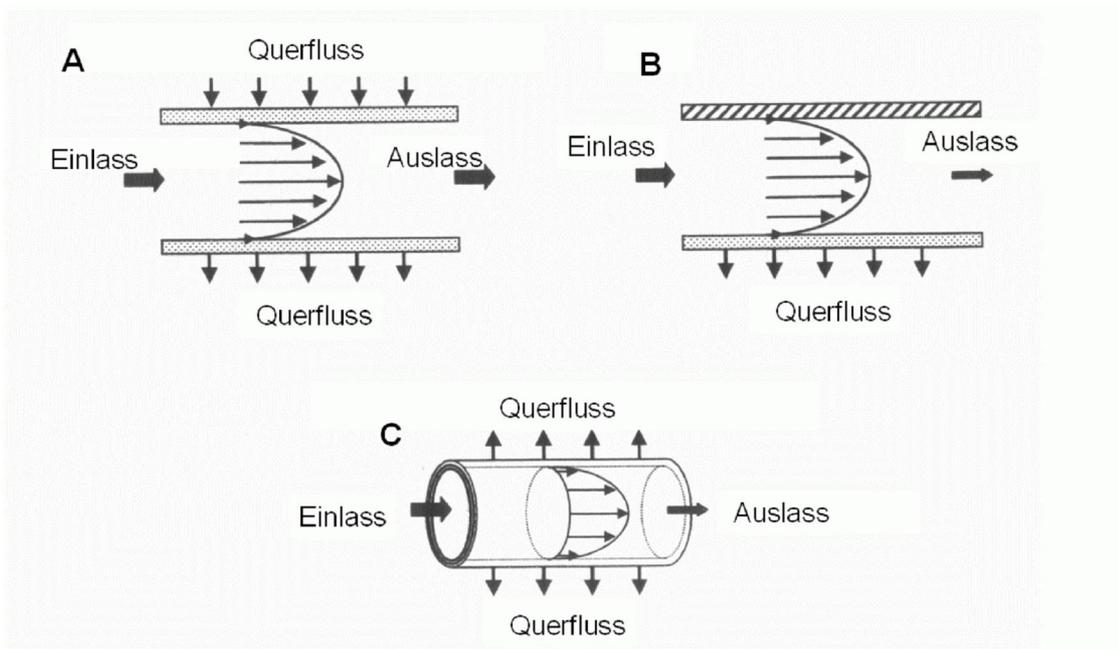


Abb. 3.2: Symmetrische (A), Asymmetrische (B) und Hohlfaser (C) FI-FFF

### 3.1.1.1 Symmetrische FI-FFF (S-FI-FFF)

Bei der S-FI-FFF bestehen sowohl die obere als auch die untere Kanalwand aus einem porösen Material. Die untere Kanalwand ist zusätzlich mit einer semipermeablen Membran bedeckt. Der sogenannte Querfluss wird durch die obere Wand in den Kanal gepumpt. Durch die entgegengesetzte Wand, der sogenannten Akkumulationswand, wird der gleiche Betrag entnommen.

Der Ablauf eines S-FI-FFF-Experimentes lässt sich in verschiedene Phasen einteilen. Zunächst wird die Probe in den symmetrischen Kanal injiziert, wobei unmittelbar nach der Injektion der Kanalfluss abgestellt wird, so dass

nur noch der Querfluss im Kanal wirksam ist. Diese Abschaltung des Kanalfusses erfolgt, um eine Bandenverbreiterung der Probe zu verhindern. Der Querfluss transportiert die Probenmoleküle zur Akkumulationswand, wodurch ein Konzentrationsgradient aufgebaut wird. Aufgrund dieses Konzentrationsgradienten diffundieren die Moleküle in die entgegengesetzte Richtung (Relaxation). Kleinere Moleküle haben einen größeren Diffusionskoeffizienten als größere Moleküle, und entfernen sich deshalb weiter von der Akkumulationswand. Das sich bildende Konzentrationsprofil kann durch Gleichung 3.1 beschrieben werden:<sup>[47]</sup>

$$c(x) = c(0) \exp\left(\frac{-x|U|}{D}\right) \quad (\text{Gl. 3.1})$$

$c(x)$  : Probenkonzentration im Abstand  $x$  von der Akkumulationswand

$c(0)$  : Probenkonzentration an der Wand

$|U|$  : Absolutwert der Driftgeschwindigkeit

$D$  : Diffusionskoeffizient

$w$  : Kanalhöhe

$x$  : Abstand der Probenmoleküle von der Akkumulationswand

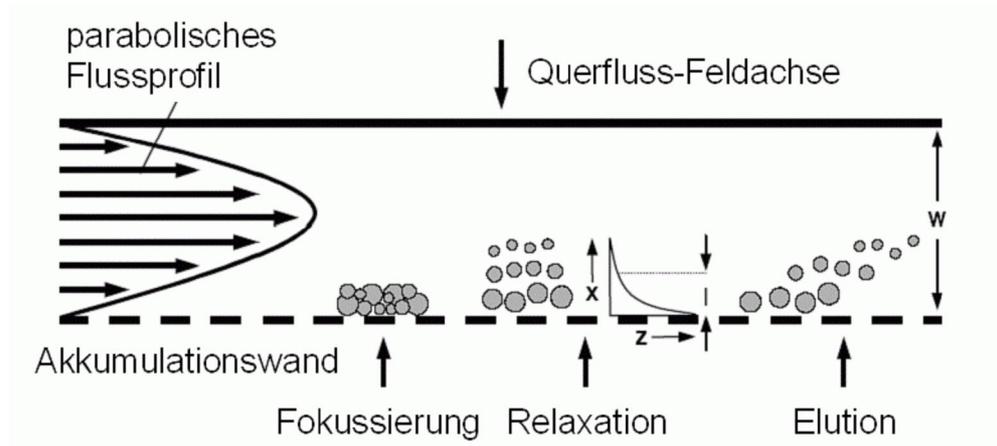
Nach der Relaxation wird der Kanalfluss wieder eingeschaltet, so dass sich das parabolische Flussprofil im Kanal wieder ausbildet. Diejenigen Moleküle mit dem größeren Abstand zur Akkumulationswand gelangen in Regionen mit schnelleren Geschwindigkeiten des parabolischen Flussprofils. Sie eluieren früher aus dem Kanal als Moleküle, deren Abstand zur Akkumulationswand kleiner ist.

### 3.1.1.2 Asymmetrische FI-FFF (A-FI-FFF)

Die asymmetrische Variante der FI-FFF wurde erstmals 1986 eingeführt, und in den späten 80er und am Anfang der 90er Jahre des letzten Jahrhunderts weiterentwickelt.<sup>[47,48,49]</sup> Im Gegensatz zur S-FI-FFF, wird in der asymmetrischen Variante eine nicht poröse obere Kanalwand verwendet. Bei der A-FI-FFF

entsteht der Querfluss aufgrund des kontrollierten Lösungsmittelverlustes des Eluentenstromes durch die semipermeable Membran.

Der Ablauf eines A-FI-FFF-Experimentes lässt sich in 3 verschiedene Phasen unterteilen. Wie in Abbildung 3.3 dargestellt, handelt es sich hierbei um die Fokussierung, die Relaxation und die Elution.



**Abb. 3.3: Trennmechanismus in der FI-FFF**

Während der sogenannten Fokussierungsphase wird die Probe durch den Probeneinlass, der sich in Flussrichtung neben dem Kanaleingang befindet, in den Kanal injiziert. Gleichzeitig wird der Eluent sowohl durch den Kanaleingang, als auch durch den Kanalausgang in den Kanal gepumpt. Hierbei werden beide Kanalströme so reguliert, dass sie sich etwa 1-2 mm neben dem Probeneinlass in Elutionsrichtung treffen. An dieser Stelle ist die Flussgeschwindigkeit  $v=0$ , dies ist der sogenannte Fokussierungspunkt. Die Lösungsmittelströme verlassen den Kanal nur durch den Querflussausgang. Aufgrund der beiden oben genannten Faktoren werden die Probenmoleküle zum Fokussierungspunkt transportiert und in der Nähe der Akkumulationswand konzentriert (Fokussierung).

Der erzeugte Konzentrationsgradient bewirkt ebenso wie bei der S-FI-FFF einen Diffusionsprozess in die entgegengesetzte Richtung, bis zur Gleichgewichtseinstellung (Relaxation). Für dieses Konzentrationsprofil gilt Gleichung 3.2,

wobei es sich hierbei um eine Näherung handelt, da die Reihenentwicklung nach dem dritten Term abgebrochen wird.<sup>[47]</sup>

$$\alpha(x) = \alpha(0) \exp\left(\frac{-x|U|}{D} \left[1 - \frac{x^2}{w^2} + \frac{x^3}{2w^3}\right]\right) \quad (\text{Gl. 3.2})$$

In der Praxis vereinfacht sich Gleichung 3.2 zu Gleichung 3.1, da die Trennung in der FI-FFF bei kleinen  $x/w$  erfolgt. Dies bedeutet, dass sowohl die Asymmetrische wie auch die Symmetrische FI-FFF näherungsweise durch das gleiche Konzentrationsprofil beschrieben werden können.

$$\alpha(x) = \alpha(0) \exp\left(\frac{-x|U|}{D}\right) \quad (\text{Gl. 3.1})$$

Der mittlere Abstand des Probenmoleküls von der Akkumulationswand, der sich während der Relaxation ausbildet, lässt sich durch die effektive Schichtdicke  $l$  beschreiben:

$$l = \frac{D}{|U|} \quad (\text{Gl. 3.3})$$

Nach der Relaxation erfolgt die Elutionsphase. In dieser Phase wird der Eluent nur durch den Eingang in den Kanal gepumpt, so dass im Kanal sowohl das parabolische Kanalfflussprofil, als auch der Querfluss ausgebildet wird. Die Probenmoleküle werden, entsprechend ihrem Abstand von der Akkumulationswand, zu unterschiedlichen Zeiten zum Kanalausgang transportiert und dort detektiert. Dieser Trennmechanismus, in dem die kleineren vor den größeren Molekülen aus dem Kanal eluieren, wird als Normal-Modus oder „Brownian“-Modus bezeichnet. Er ermöglicht die Trennung von Teilchen mit Durchmessern bis zu etwa einem  $\mu\text{m}$ . Proben, die größere Partikel enthalten, können mit der Sterischen- oder Hyperschicht-FFF getrennt werden. Hier ist die Intensität des angelegten Feldes so groß, dass die Brownsche Molekularbewegung vernachlässigbar wird, und die Moleküle sich so nahe wie

möglich an der Akkumulationswand befinden. Die größeren Partikel werden vor den kleineren eluiert, da sie weiter in den Kanal hineinragen, und damit aufgrund des parabolischen Flussprofils den schnelleren Flussgeschwindigkeiten ausgesetzt sind.

Die Verweilzeit der einzelnen Probenkomponenten im Trennkanal wird durch das sogenannte Retentionsverhältnis  $R$  beschrieben:

$$R = \frac{t_0}{t_R} = \frac{V_0}{V_R} = \frac{\langle v_s \rangle}{\langle v(x) \rangle} \quad (\text{Gl. 3.4})$$

$t_0$  : Totzeit

$t_R$ : Retentionszeit

$V_0$ : Totvolumen

$V_R$ : Retentionsvolumen

$v_s$ : mittlere Geschwindigkeit der Probe

$v(x)$ : mittlere Geschwindigkeit des Elutionsmittels in der Höhe  $x$  des Kanals

In seiner Integralform kann  $R$  wie folgt beschrieben werden:

$$R = \frac{\int_0^w c(x) v(x) dx}{\int_0^w c(x) dx \int_0^w v(x) dx} \quad (\text{Gl. 3.5})$$

Das Retentionsverhältnis  $R$  steht mit dem dimensionslosen Retentionsparameter  $\lambda$  in Zusammenhang:

$$\lambda = \frac{l}{w} = \frac{DV_0}{V_c w^2} \quad (\text{Gl. 3.6})$$

$V_c$ : Querfluss

Um die Beziehung zwischen  $R$  und  $\lambda$  abzuleiten, geht man von einer isoviskosen Flüssigkeit zwischen zwei parallelen unendlichen Platten aus. Hierdurch ergibt sich für  $v(x)$  folgender Ausdruck:<sup>[50]</sup>

$$v(x) = \frac{\Delta P}{2\eta L} x(w-x) \quad (\text{Gl. 3.7})$$

$\eta$ : Viskosität des Eluenten

$\Delta P$ : Druckverlust entlang des Kanals

$L$ : Länge des Kanals

$v(x)$ : Geschwindigkeit im Abstand  $x$  von der Akkumulationswand

Für ein parabolisches Flussprofil ist die mittlere Geschwindigkeit  $\langle v(x) \rangle = 2/3$  der maximalen Geschwindigkeit im Zentrum des Kanals. Gleichung 3.7 kann in Gleichung 3.8 überführt werden:

$$\langle v(x) \rangle = \frac{\Delta P w^2}{12\eta L} \quad (\text{Gl. 3.8})$$

Mit Gleichung 3.7 und 3.8 kann das Integral in Gleichung 3.5 gelöst, und eine Beziehung zwischen  $R$  und  $\lambda$  hergestellt werden:<sup>[51]</sup>

$$R = 6\lambda \left[ \coth\left(\frac{1}{2\lambda}\right) - 2\lambda \right] \quad (\text{Gl. 3.9})$$

Für kleine  $\lambda$  wird  $\coth(2\lambda)^{-1} = 1$  und Gleichung (3.9) ergibt sich zu:

$$R = 6(\lambda - 2\lambda^2) \quad (\text{Gl. 3.10})$$

Für  $\lambda \rightarrow 0$  kann das Retentionsverhältnis durch Gleichung 3.11 beschrieben werden:

$$R_{\lambda \rightarrow 0} = 6\lambda \quad (\text{Gl. 3.11})$$

Durch die Kombination von Gleichung 3.4 und 3.11 kann ein direkter Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten und der Elutionszeit hergestellt werden. In Verbindung mit der Stokes-Einstein-Beziehung lässt sich der hydrodynamischen Radius der Probenkomponenten direkt bestimmen.

$$R_h = \frac{kTV_0}{\pi\eta t_0 W^2 \dot{V}_c} t_R \quad (\text{Gl. 3.12})$$

Es ist somit möglich, den Diffusionskoeffizienten bzw. den hydrodynamischen Radius einer Probe direkt zu bestimmen. Dies gilt unter der Voraussetzung, dass die Totzeit, das Totvolumen und die Höhe des Kanals bestimmt sind.

Die Bestimmung der Höhe ist keine triviale Aufgabe, da die Membran, welche die untere Kanalwand bedeckt, flexibel ist, und sich in den Kanal hineinwölbt. Des weiteren ist die Höhe aufgrund der trapezoidalen Kanalform eine Funktion der Kanallänge, da die Membran sich an verschiedenen Punkten des Kanals unterschiedlich stark in den Kanal hineinwölbt.

Eine prinzipielle Möglichkeit zur Bestimmung der Höhe wäre die Messung einer monodispersen Probe mit bekanntem Diffusionskoeffizienten bei hoher Retention ( $\lambda \rightarrow 0$ ). Über die Retentionszeit dieser monodispersen Probe lässt sich mittels Gleichung 3.12 die Höhe des Kanals bestimmen.<sup>[52]</sup>

Diese Form der Radienbestimmung wird in dieser Arbeit nicht verwendet, da die Höhe des Kanals wie bereits oben angesprochen nicht exakt bestimmt werden kann. Stattdessen erfolgt die Bestimmung des hydrodynamischen Radius der Probenkomponenten durch eine Kalibrierung mit Polystyrolatex-Standards, deren hydrodynamische Radien mittels Lichtstreuung bestimmt wurden.

Durch Verwendung von molmassenspezifischen Detektoren, wie z.B. eines Vielwinkel-Lichtstreuers ist es allerdings möglich, den Trägheitsradius und die absolute gewichtsmittlere Molmasse der einzelnen Fraktionen direkt und absolut zu bestimmen.

## 3.2 Lichtstreuung

Die Lichtstreuung ist eine wichtige Methode in der Analytik von Polymeren in Lösung. Mit ihrer Hilfe ist es möglich, Informationen über strukturelle und dynamischen Eigenschaften von Makromolekülen in Lösung zu erhalten.

In der statischen Lichtstreuung (SLS) wird die zeitlich gemittelte Streuintensität bei verschiedenen Winkeln aufgenommen, wodurch es möglich ist, das Gewichtsmittel des Molekulargewichts  $M_w$ , das z-Mittel des Trägheitsradienquadrats  $\langle R_g^2 \rangle_z$  sowie den zweiten Virialkoeffizienten des osmotischen Drucks  $A_2$  zu bestimmen.

Bei der dynamischen Lichtstreuung (DLS) wird die zeitliche Veränderung der Streuintensität beobachtet, wodurch das z-Mittel des Diffusionskoeffizienten bestimmt und mit Hilfe der Stokes-Einstein-Beziehung der kugeläquivalente hydrodynamische Radius  $R_h$  berechnet werden kann.

### 3.2.1 Statische Lichtstreuung

Die grundlegende Theorie für die Streuung von sichtbarem Licht an Gasen entwickelte Lord Rayleigh in der Kontinuumstheorie.<sup>[53]</sup> Smoluchowski und Einstein erweiterten diese Theorie auf Flüssigkeiten und Lösungen zur Fluktuationstheorie.<sup>[54,55]</sup> Debye übertrug diese Theorie schließlich auf Makromoleküle, also auf Moleküle, deren Dimension gegenüber der Wellenlänge des Lichtes nicht vernachlässigbar ist.<sup>[56,57]</sup>

In einem Lichtstreuexperiment induziert das oszillierende elektrische Feld eines Primärstrahles (meist ein Laserstrahl) in den Elektronenhüllen der Makromoleküle oszillierende Dipole. Diese strahlen daraufhin ihrerseits elektromagnetische Strahlung, das sogenannte Streulicht, ab. Der weitaus größte Teil des Streulichtes stimmt in Phase und Frequenz mit der anregenden Strahlung überein.

Als experimentelle Größe wird der sogenannte Reighleigh-Faktor  $R(\theta)$  betrachtet. Er ist definiert als das Verhältnis der Intensität des einfallenden Primärstrahles zur Intensität des unter dem Winkel  $\theta$  gestreuten Lichtes. Für ein System ungeordneter, nicht wechselwirkender Teilchen (ideales Gas), gilt folgender Zusammenhang:

$$R(\Theta) = \frac{I(\Theta)}{I(0)} r^2 = \frac{\pi^2}{\lambda_0^4} \sum_{k=0}^{\infty} N_k \alpha_k (1 + \cos^2 \Theta) \quad (\text{Gl. 3.13})$$

$R(\Theta)$ : Reighleigh-Faktor

$I(\Theta)$ : Intensität des unter dem Winkel  $\theta$  gestreuten Lichtes

$I(0)$ : Intensität des Primärlichtes      $r$ : Abstand des Streuvolumens zum Detektor

$\lambda_0$ : Wellenlänge des Primärlichtes im Vakuum

$\alpha_k$ : Polarisierbarkeit des Streuzentrums  $k$

$N_k$ : Anzahl der Streuzentren      $\theta$ : Streuwinkel

Der Polarisationsfaktor  $(1 + \cos^2 \theta)$  gilt für unpolarisiertes Primärlicht und reduziert sich für linear polarisiertes Licht auf den Faktor zwei.

Aus Gleichung 3.13 ist ersichtlich, dass Lichtstreuung die Folge von Schwankungen der Polarisierbarkeit ( $\alpha$ ) im Streumedium ist. In verdünnten Polymerlösungen werden diese Schwankungen durch die thermische Bewegung der Moleküle in der Flüssigkeit erzeugt. Durch die thermische Bewegung kommt es zu Dichte- und Konzentrationsschwankungen in der Polymerlösung.

In der Fluktuationstheorie von Smoluchowski und Einstein werden diese Schwankungen der Polarisierbarkeit durch Schwankungen des Brechungsindex ausgedrückt.

$$R(\Theta) = \frac{4\pi}{N_A \lambda_0^4} \left[ \rho n_0^2 \left( \frac{dn}{d\rho} \right)^2 RT\beta + n_0^2 \left( \frac{dn}{dc} \right)^2 RTM_0 \frac{c}{\rho_0(-d\Delta\mu/dc)} \right] \quad (\text{Gl. 3.14})$$

$N_A$ : Avogadro-Konstante

$\lambda_0$ : Wellenlänge des Primärlichtes

$\rho, \rho_0$ : Dichte der Lösung, Dichte des Lösungsmittels

$n, n_0$ : Brechungsindex der Lösung, Brechungsindex des Lösungsmittels

$dn/dc$ : Änderung des Brechungsindex mit der Konzentration

$dn/d\rho$ : Änderung des Brechungsindex mit der Dichte

$\Delta\mu$ : Differenz des chemischen Potentials von Lösung und Lösungsmittel

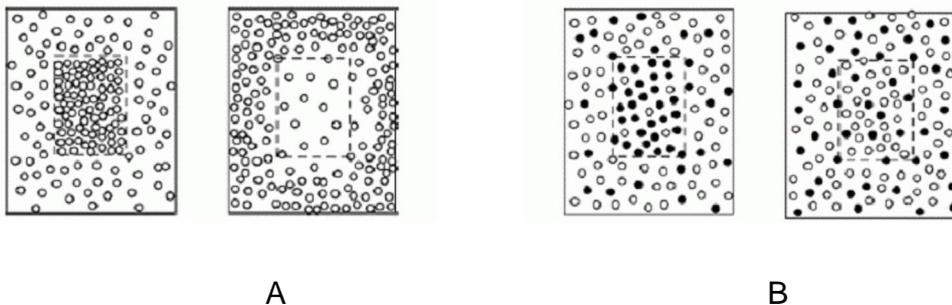
$\beta$ : isotherme Kompressibilität

$M_0$ : Molmasse des Lösungsmittels

$R$ : allgemeine Gaskonstante

$T$ : absolute Temperatur

In Gleichung 3.14 beschreibt der erste Summand den Beitrag der Dichteschwankungen (Abbildung 3.4 A), der zweite Summand den Beitrag der Konzentrationsschwankungen (Abbildung 3.4 B).



**Abb. 3.4 : Darstellung der Dichte- (A) und Konzentrationsschwankungen (B)**

In verdünnten Lösungen kann in guter Näherung davon ausgegangen werden, dass sich die Dichteschwankungen nicht von den Dichteschwankungen des reinen Lösungsmittels unterscheiden. Dies bedeutet, dass in Gleichung 3.14 nur noch der Beitrag der Konzentrationsschwankungen zu berücksichtigen ist, womit sich Gleichung 3.14 wie folgt vereinfacht:

$$R(\Theta) = R(\Theta)_{Lsg} - R(\Theta)_0 = Kc \frac{M_0 RT}{\rho_0 (-d\Delta\mu / dc)} \quad (\text{Gl. 3.15})$$

$R(\Theta)_0$ : Rayleigh-Verhältnis des reinen Lösungsmittels

$K$ : optische Konstante

$$K = \frac{4\pi^2}{N_A \lambda_0^4} n_0^2 \left( \frac{dn}{dc} \right)^2 \quad (\text{Gl. 3.16})$$

In Gleichung 3.15 ist eine physikalische Messgröße, die Streuintensität, über das chemische Potential direkt mit einer thermodynamischen Größe, dem osmotischen Druck  $\Pi$ , verknüpft. Für die Änderung des chemischen Potentials  $\Delta\mu$  mit der Konzentration gilt folgender Zusammenhang:

$$-\left( \frac{d\Delta\mu}{dc} \right) = \left( \frac{M_0}{\rho_0} \right) \left( \frac{d\Pi}{dc} \right) \quad (\text{Gl. 3.17})$$

Unter Berücksichtigung von

$$\frac{d\Pi}{dc} = RT \left( \frac{1}{M} + 2A_2c + \dots \right)$$

lässt sich Gleichung 3.15 wie folgt umformen;

$$\frac{Kc}{R(\Theta)} = \frac{1}{M} + 2A_2c + \dots \quad (\text{Gl. 3.18})$$

$M$ : Molekulargewicht des gelösten Polymeren

$A_2$ : zweiter Virialkoeffizient

Für das Rayleigh-Verhältnis  $R(\Theta)$  folgt aus Gleichung 3.13 und 3.15:

$$R(\Theta) = \frac{(I(\Theta)_{Lsg} - I(\Theta)_0)^2}{I(0)} \quad (\text{Gl. 3.19})$$

I: Streuintensität

Da die Bestimmung der Intensität des Laserstrahles und des Abstandes zwischen Detektor und Streuzentrum nicht trivial ist, werden Lichtstremessungen mit einem Standard bekannter Lichtstreuintensität, in der Regel Toluol, kalibriert. Mithilfe dieser Kalibrierung ist es möglich, das Rayleigh-Verhältnis ausschließlich über experimentell bestimmbare Größen auszudrücken:

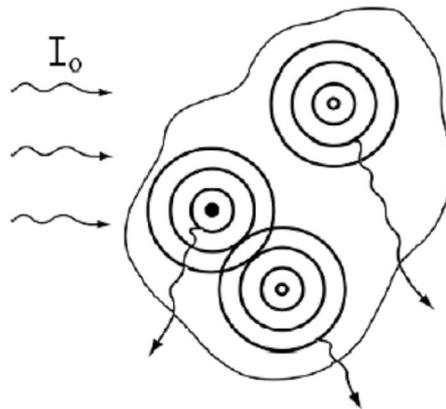
$$R(\Theta) = \frac{I(\Theta)_{Lsg} - I(\Theta)_0}{I_{st}} I_{abs} \quad (\text{Gl. 3.20})$$

$I_{st}$ : gemessene Streuintensität des Standards

$I_{abs}$ : absolute Streuintensität des Standards

Die bisherige Ableitung von Gleichung 3.18 gilt nur für regellos im Lösungsmittel verteilte Moleküle, deren Durchmesser viel kleiner als die Wellenlänge des eingestrahlten Laserlichtes ist ( $d < \lambda / 20$ ).

Wenn die Teilchengröße in der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts liegt, kann ein Molekül mehrere Streuzentren besitzen (Abbildung 3.5) und es kommt zu Interferenzerscheinungen (intramolekulare Interferenz).



**Abb. 3.5 : Intramolekulare Interferenz**

Bei zu hohen Partikelkonzentrationen kann zusätzlich intermolekulare Interferenz auftreten.

Das Rayleigh-Verhältnis ist aus diesem Grund abhängig vom sogenannten Streuvektor  $q$ . Seinen Betrag erhält man mit der folgenden Beziehung:

$$q = \left| \vec{q} \right| = \frac{4\pi n_0}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) \quad (\text{Gl. 3.21})$$

Mit dem Strukturfaktor lässt sich die  $q$ -Abhängigkeit der Streuintensität, die durch die Interferenzen verursacht wird, beschreiben

$$S(q) = \sum_i^N \sum_j^N \left\langle \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_{ij}) \right\rangle \quad (\text{Gl. 3.22})$$

$N$ : Anzahl der Streuzentren pro Molekül

$r_{ij}$ : Abstandsvektor der Streuzentren  $i$  und  $j$

$q$ : Streuvektor

Wird Lichtstreuung an stark verdünnten Lösungen durchgeführt, kommt es nur noch zur intramolekularen Interferenz. Der Strukturfaktor geht in den sogenannten Formfaktor  $P(q)$  über:

$$P(q) = \frac{S(q)}{S(0)} = \frac{1}{N^2} \sum_i^N \sum_j^N \left\langle \exp(i \vec{q} \cdot \vec{r}_{ij}) \right\rangle \quad (\text{Gl. 3.23})$$

Durch Kombination von Gleichung 3.18 und 3.23 erhält man für polydisperse Systeme folgenden Ausdruck:

$$\frac{Kc}{R(\Theta)} = \frac{1}{M_w P_z(q)} + 2A_2 c \quad (\text{Gl. 3.24})$$

Der Formfaktor  $P(q)$  weist eine Abhängigkeit von der Geometrie der streuenden Teilchen auf. Für kleine Werte von  $q$  kann er durch Gleichung 3.25 beschrieben werden.

$$P_z(q) = 1 - \frac{1}{3} q^2 \langle R_g^2 \rangle_z + \dots \quad (\text{Gl. 3.25})$$

Durch Kombination von Gleichung 3.24 und 3.25 wird die bekannte Zimm-Gleichung erhalten:

$$\frac{Kc}{R(\Theta)} = \frac{1}{\langle M \rangle_w} \left( 1 + \frac{1}{3} q^2 \langle R_g^2 \rangle_z + \dots \right) + 2A_2 c \quad (\text{Gl. 3.26})$$

Zur Bestimmung der Molmasse, des Trägheitsradius und des zweiten Virialkoeffizienten wird das doppelte Extrapolationsverfahren nach Zimm angewandt (Abbildung 3.6). Es werden hierbei Polymerlösungen verschiedener Konzentration bei verschiedenen Winkeln vermessen. Die Messwerte werden in der Form  $K \cdot c / R_\theta$  gegen  $\sin^2(\theta/2) + k'c$  aufgetragen. Das  $k$  steht lediglich für einen Spreizungsfaktor, um den Maßstab optimal auszunutzen. Anschließend werden die Messwerte sowohl auf die Konzentration  $c=0$  als auch auf den Winkel  $\Theta=0$  extrapoliert. Aus der Extrapolation auf den Winkel  $\Theta=0$  kann aus dem Ordinatenabschnitt das Gewichtsmittel der Molmasse und aus der Steigung der zweite Virialkoeffizient bestimmt werden. Das  $z$ -Mittel des

Trägheitsradienquadrates kann aus der Extrapolationsgeraden für  $c=0$  bestimmt werden.<sup>[58,59]</sup>

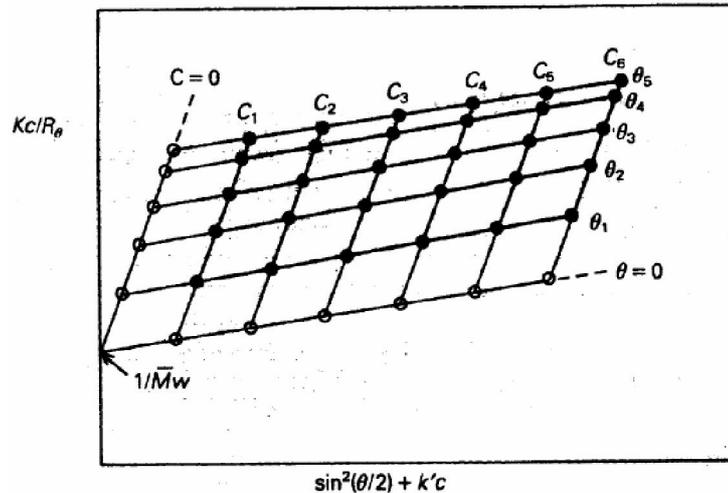


Abb. 3.6: beispielhafte Darstellung der Zimm-Auftragung  
 •: experimentelle Werte, ◦: extrapolierte Werte

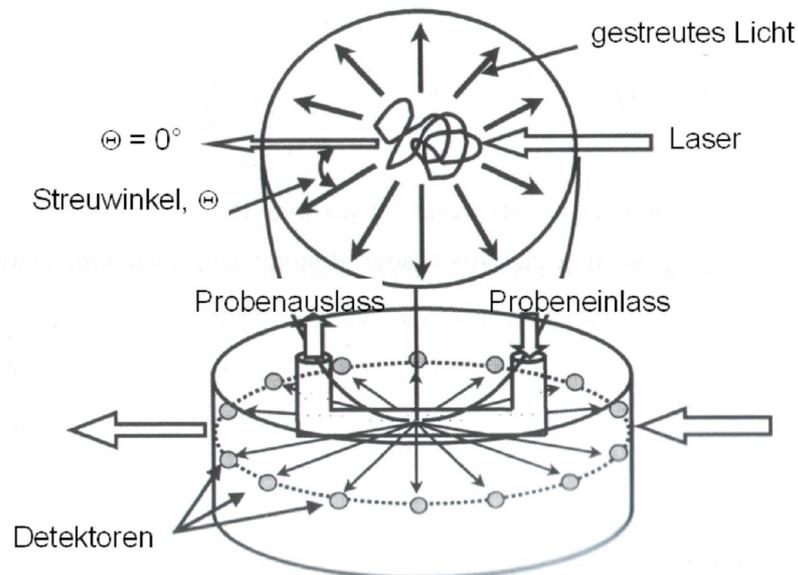
### 3.2.1.1 Vielwinkellichtstreuung

(Multi Angle Laser Light Scattering, MALLS)

Die statische Lichtstreuung ermöglicht, wie im vorangegangenen Abschnitt dargelegt, die Bestimmung der gewichtsmittleren Molmasse  $M_w$  und des z-Mittel des Trägheitsradienquadrates. Diese Ergebnisse sind bei polydispersen Proben aber immer mittlere Werte, so lange der Lichtstreuung keine Fraktionierungsmethode wie z.B. eine Größenausschlusschromatographie oder eine Feld-Fluss Fraktionierung (FFF) vorgeschaltet ist.

Die Molekulargewichts- und Größenverteilung von polydispersen Proben ist häufig von sehr großem Interesse, da bei vielen technischen Anwendungen diese Verteilungen die Verarbeitungsbedingungen und die resultierenden Produkteigenschaften wesentlich beeinflussen. Hochmolekulare Anteile in der Molmassenverteilung von z.B. Blutverdünnungsmitteln können lebensbedrohliche Auswirkungen in der Form eines anaphylaktischen Schocks haben.<sup>[60]</sup>

Durch die Kopplung der FFF mit einem Vielwinkellichtstredetektor ist es allerdings möglich, den Verlauf des Molekulargewichts und des Trägheitsradius mit der Elutionszeit zu verfolgen.



**Abb. 3.7 : schematische Darstellung der Probenzelle eines Vielwinkellichtstreuers (Multi Angle Laser Light Scattering, MALLS): von der Seite und von oben**

Engverteilte Fraktionen der Probe werden nach der Separierung im FFF-Kanal durch den Vielwinkellichtstreur geleitet. Ein in die Zelle eintretender Laserstrahl wird in der Probenzelle des MALLS an den Probenmolekülen in alle Richtungen gestreut. Die Intensität des gestreuten Lichtes wird bei verschiedenen Streuwinkeln, die gleichmäßig um die Zelle verteilt sind, detektiert (siehe hierzu Abbildung 3.7). Wie in Kapitel 3.2.1 dargestellt, können aus der Streuintensität bei verschiedenen Winkeln Informationen über das Molekulargewicht, den Trägheitsradius und den zweiten Virialkoeffizienten der einzelnen Fraktionen der analysierten Probe erhalten werden.

Die erste erfolgreiche Kopplung zwischen der FI-FFF und einem MALLS-Detektor gelang 1994 zur Analyse von Polystyrolpartikeln und dem Polysaccharid Dextran.<sup>[61]</sup> Seit dieser Zeit wurde die FI-FFF-MALLS-Kopplung zur Charakterisierung einer Vielzahl von kolloidalen Partikeln und Polymeren

eingesetzt, wobei hier insbesondere die Analyse von Cellulose und ihrer Derivate zu nennen ist, deren hochmolekulare Anteile in der Grössenausschlusschromatographie nicht analysiert werden können.<sup>[62-64]</sup>

Die Auswertung der Messdaten kann prinzipiell nach drei Verfahren erfolgen: nach Zimm, nach Debye oder nach Berry. Die Auswertung der Lichtstreuungsergebnisse erfolgt meist nach dem Zimm-Verfahren. Wie in Kapitel 3.2.1 dargelegt werden die Messdaten in der Form  $y=Kc/R_{\theta}$  gegen  $x=\sin^2(\theta/2)$  linearisiert. Dieses Verfahren ist allerdings nur im Bereich  $q R_g \ll 1$  exakt. Übersteigt  $q R_g$  den Wert 1, dann weist der Zimm-Plot eine Krümmung auf, so dass die Anfangssteigung nicht exakt bestimmt werden kann. Für größere Moleküle ist der Debye-Fit eher geeignet. Das Debye-Verfahren linearisiert die Messdaten gemäß  $y=R_{\theta}/Kc$  gegen  $x=\sin^2(\theta/2)$ . Weisen beide Graphen eine Krümmung auf, so wird häufig der Berry-Fit verwendet. Er linearisiert die Messdaten gemäß  $y=(Kc/R_{\theta})^{1/2}$  gegen  $x=\sin^2(\theta/2)$ , um dem Einfluss des dritten Virialkoeffizienten Rechnung zu tragen.<sup>[65]</sup>

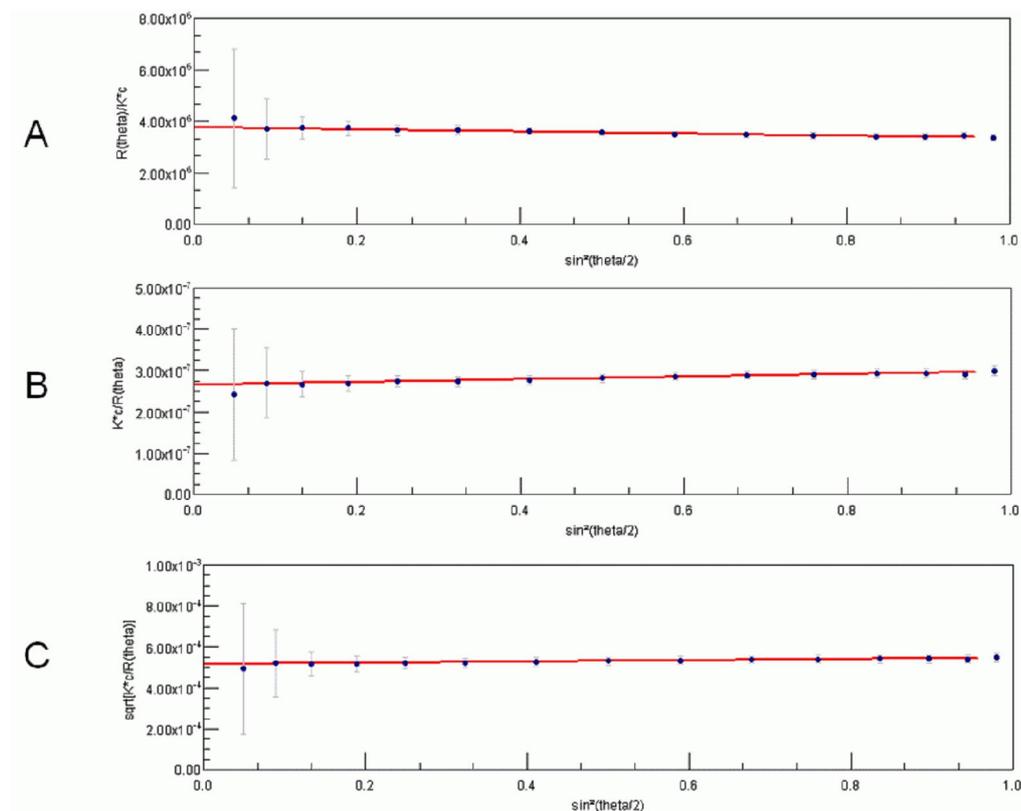
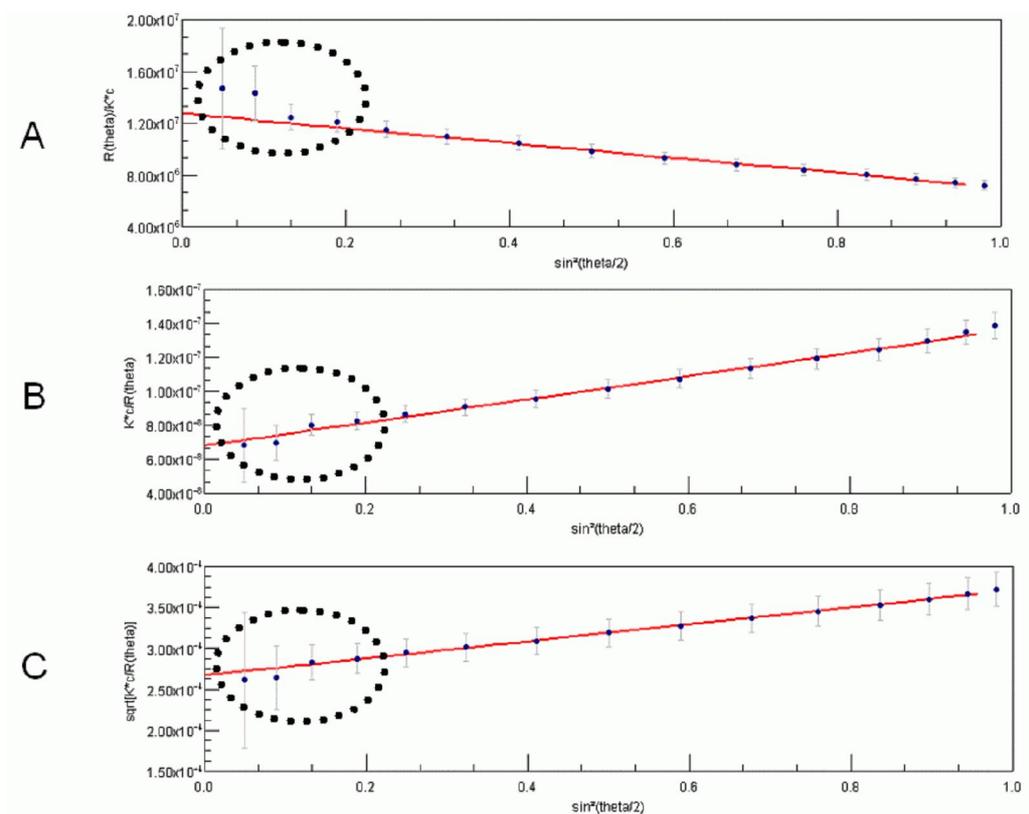


Abb. 3.8: Debye- (A), Zimm- (B) und Berry- (C) Plot für Nanopartikel mit einem Trägheitsradius von 22 nm

In den Abbildungen 3.8 und 3.9 sind die drei Auswertemethoden jeweils für kleine Partikel mit einem Trägheitsradius von 22 nm und für große Partikel mit einem Trägheitsradius von 58 nm gezeigt.

Für die Nanopartikel mit einem Trägheitsradius von 22 nm bestimmt der Debye-Fit den Trägheitsradius zu 21.0 nm, das Ergebnis des Zimm-Fits beträgt 22.6 nm und das des Berry-Fits 22.2 nm (Abbildung 3.8). Die Ergebnisse der drei unterschiedlichen Fits stimmen demnach für kleine Partikel im Rahmen des Messfehlers überein.<sup>[66]</sup>



**Abb. 3.9: Debye- (A), Zimm- (B) und Berry- (C)-Plot für Nanopartikel mit einem Trägheitsradius von 58 nm**

Für die großen Nanopartikel mit einem Trägheitsradius von 58 nm liefert der Debye-Fit einen Trägheitsradius von 43.7 nm, während der Zimm-Fit einen  $R_g$  von 65.6 nm und der Berry-Fit den  $R_g$  zu 57.9 nm bestimmt.

Aus Abbildung 3.9 ist zu erkennen, dass der Debye-Plot die Lichtstreuendaten nicht gut linearisieren kann, dies gelingt besser mit dem Zimm- und dem Berry-Verfahren. Wie oben angesprochen ist der Zimm-Plot eher für kleinere Partikel

geeignet ( $qR_g \ll 1$ ). Aus diesem Grund werden die Lichtstreuerggebnisse für die in dieser Arbeit behandelten großen Nanokugeln nach dem Berry-Verfahren linearisiert. Der Berry-Fit wurde auch für die Auswertung der Lichtstreuendaten von kleinen Nanokugeln verwendet. Prinzipiell wäre auch die Auswertung nach Zimm für die kleineren Partikel möglich. Im Rahmen des Messfehlers liefern beide Verfahren, wie in Abbildung 3.8 beschrieben, jedoch die gleichen Werte für den Trägheitsradius.

Um die Molmasse der eluierenden Probenfraktionen zu bestimmen, muss der Vielwinkellichtstreuier mit einem Konzentrationsdetektor kombiniert werden. Dies ist nötig, da die Konzentration zur Berechnung der Molmasse bekannt sein muss (siehe Kapitel 3.2.1). In der Regel wird als Konzentrationsdetektor ein RI-Detektor verwendet. Für die in dieser Arbeit untersuchten Nanokugeln ist dieser Detektor ungeeignet, da sie nur ein geringes Brechungsindexinkrement in Wasser aufweisen (abgeschätzt 0.05)<sup>[67]</sup> was unter zusätzlicher Berücksichtigung der in der FI-FFF verwendeten geringen Konzentrationen dazu führt, dass die Polyorganosiloxane in Wasser nicht mittels RI-Detektion analysiert werden können.

Eine andere Möglichkeit wäre der Einsatz eines UV-Detektors als Konzentrationsdetektor. Dies ist allerdings bei den in dieser Arbeit untersuchten Polyorganosiloxan-Nanokugel ebenfalls nicht möglich. Die synthetisierten Nanokugeln sind zwar UV-aktiv, allerdings ist hierfür nicht nur das einkondensierte CIBz-T-Monomer verantwortlich, sondern auch das Tensid DBS. Der Anteil des Tensids ist allerdings nicht exakt bestimmbar.<sup>[68]</sup>

Somit ist es im Falle der Polyorganosiloxan-Nanokugeln vorerst nur möglich, den Trägheitsradius der einzelnen Fraktionen mittels FI-FFF-MALLS zu bestimmen, da ein geeigneter Konzentrationsdetektor nicht verfügbar ist.

### 3.2.2 Dynamische Lichtstreuung

Bei der dynamischen Lichtstreuung werden, wie bereits erwähnt, Intensitätsschwankungen des Streulichts als Funktion der Zeit verfolgt. Ursache für diese Streulichtschwankungen ist die thermische Bewegung der Moleküle in Lösung.

Die gelösten Makromoleküle bewegen sich regellos in alle Richtungen und mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten im Streuvolumen relativ zum Detektor. Diese Bewegungen führen nicht wie beim Doppler-Effekt zu einer Frequenzverschiebung des eingestrahlten Lichtes, sondern zu einer Verbreiterung der spektralen Intensitätsverteilung. Die Diffusionsprozesse von Makromolekülen sind im allgemeinen zu langsam, als dass sie experimentell auflösbare Frequenzverbreiterungen hervorrufen können.

Nach dem Wiener-Khintchine-Theorem gibt es zu jedem Intensitätsspektrum im Frequenzraum eine fouriertransformierte Funktion im Zeitraum, mit der sich die durch die Bewegung der Teilchen hervorgerufene Intensitätsschwankung des Streulichtes im Zeitmaßstab beobachten lässt.<sup>[69,70]</sup>

Durch die Korrelation der Streuintensität zu verschiedenen Zeiten kann man die Autokorrelationsfunktion der Streuintensität  $g_2(t)$  erhalten.<sup>[71]</sup>

Aus  $g_2(t)$  lässt sich die Autokorrelationsfunktion des Streufeldes  $g_1(t)$  berechnen.<sup>[72]</sup>

$$g_1(t) = \sqrt{\frac{g_2(t) - A}{A}} \quad (\text{Gl. 3.27})$$

A: experimentell bestimmte Basislinie

Für kleine, monodisperse, harte kugelförmige Teilchen fällt  $g_1(t)$  monoexponentiell ab:

$$g_1(t) = B e^{-q^2 D t} \quad (\text{Gl. 3.28})$$

D: Translationsdiffusionskoeffizient

B: Signal-Rausch-Verhältnis

Gleichung 3.28 ist nur unter Vernachlässigung der Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen gültig. Dies ist für Makromoleküle gerechtfertigt, da ihre Diffusionsprozesse in Lösung im allgemeinen sehr langsam sind.

Für polydisperse kleine Teilchen ergibt sich  $g_1(t)$  aus der Summe der Exponentialfunktionen der einzelnen Komponenten.

$$g_1(t) = B \frac{\sum_i m_i M_i \exp(-q^2 D_i t)}{\sum_i m_i M_i} \quad (\text{Gl. 3.29})$$

Für große, polydisperse Teilchen muss - wie auch in der statischen Lichtstreuung - der Formfaktor  $P(q)$  berücksichtigt werden:

$$g_1(t) = B \frac{\sum_i m_i M_i P_i(q) \exp(-q^2 D_i t)}{\sum_i m_i M_i P_i(q)} \quad (\text{Gl. 3.30})$$

Aus der Anfangssteigung einer logarithmischen Auftragung von  $g_1(t)$  gegen  $q^2$  erhält man den scheinbaren Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{app}}$ . Durch Extrapolation von  $D_{\text{app}}$  für  $q \rightarrow 0$  wird das z-Mittel des Diffusionskoeffizienten erhalten.

Über die Stokes-Einstein-Beziehung kann man nun den kugeläquivalenten hydrodynamischen Radius  $R_h$  berechnen:

$$R_h \equiv \left\langle \frac{1}{R_h} \right\rangle^{-1} = \frac{kT}{6\pi\eta_0 D_z} \quad (\text{Gl. 3.31})$$

$\eta_0$ : Viskosität des Lösungsmittels

Ist der Verlauf von  $g_1(t)$  nicht mehr monoexponentiell sondern multiexponentiell, werden die Messdaten häufig durch eine Kumulantenreihe (siehe Gleichung 3.32) angepasst.

$$\ln g_1(t) = -\Gamma t + \frac{\Gamma_2}{2!} t^2 - \frac{\Gamma_3}{3!} t^3 + \dots - \frac{\Gamma_i}{i!} t^i \quad (\text{Gl. 3.32})$$

$\Gamma_i$ : Kumulant i-ter Ordnung

Mit der Anfangssteigung  $\Gamma$  dieser Näherung definiert man den apparenten Diffusionskoeffizienten  $D_{app}$ , woraus über eine Extrapolation auf  $q=0$  das z-Mittel des Diffusionskoeffizienten erhalten wird.

Aus dem reduzierten zweiten Kumulanten  $\mu_2$  ist es möglich Aussagen über die Radienpolydispersität der Probe zu treffen. Er ist gemäß Gleichung 3.33 wie folgt definiert:

$$\mu_2 = \frac{\Gamma_2}{\Gamma_1^2} \quad (\text{Gl. 3.33})$$

Dieser  $\mu_2$ -Wert ermöglicht qualitative Aussagen über die Polydispersität der hydrodynamischen Radien der in der Probe enthaltenen Makromoleküle. Voraussetzung ist, dass innere Segmentbewegungen vernachlässigt werden können, was für kugelsymmetrische, harte Teilchen erfüllt ist. Für monodisperse Proben ergeben sich  $\mu_2$ -Werte kleiner 0.05,  $\mu_2$ -Werte kleiner 0.1 weisen auf eine

signifikante aber geringe Polydispersität hin, Werte größer 0.1 lassen auf stark polydisperse Proben schließen.

Die Radienpolydispersitäten  $\sigma_R$  können für harte Kugeln auch direkt aus Gleichung 3.34 berechnet werden:

$$\sigma_R = \sqrt{\mu_2} \quad (\text{Gl. 3.34})$$

Zu beachten ist, dass  $\mu_2$  die Verteilung der hydrodynamischen Radien wiedergibt, d.h. relativ geringe Polydispersitäten bezüglich der hydrodynamischen Radien können aufgrund der Beziehung  $M \propto r^3$  erhebliche Uneinheitlichkeiten bezogen auf die Molmasse bedeuten.<sup>[71,73]</sup>

### 3.2.3 Das $\rho$ -Verhältnis

Das  $\rho$ -Verhältnis ist definiert als der Quotient der Quadratwurzel des z-Mittels des Trägheitsradienquadrates und des inversen z-Mittels des kugeläquivalenten hydrodynamischen Radius.<sup>[74]</sup>

$$\rho = \frac{\left( \langle R_g^2 \rangle_z \right)^{\frac{1}{2}}}{\left( \langle R_h^{-1} \rangle_z \right)^{-1}} \quad (\text{Gl. 3.35})$$

Es ist möglich, Aussagen über die Geometrie der untersuchten Makromoleküle zu treffen, indem man die durch statische und dynamische Lichtstreuung ermittelten  $\rho$ -Werte mit den berechneten Werten vergleicht.

In der nachfolgenden Tabelle werden berechnete und experimentell bestimmte  $\rho$ -Verhältnisse für die in dieser Arbeit wichtigsten Teilchengometrien aufgeführt:

**Tabelle 3.2: Vergleich der berechneten und experimentell bestimmten  $\rho$ -Verhältnisse für verschiedene Teilchengemetrien**

	Berechnetes $\rho$ -Verhältnis	Experimentelles $\rho$ -Verhältnis
Harte Kugel	0.775	+
Hohlkugel	1	+
Ellipsoid	0.775 – 4	+
Gequollenes $\mu$ -Gel	> 0.8	< 0.8
Sternpolymere	$\geq 1.2$	0.8-1.4

+: gute Übereinstimmung zwischen berechnetem und experimentell bestimmtem  $\rho$ -Verhältnis

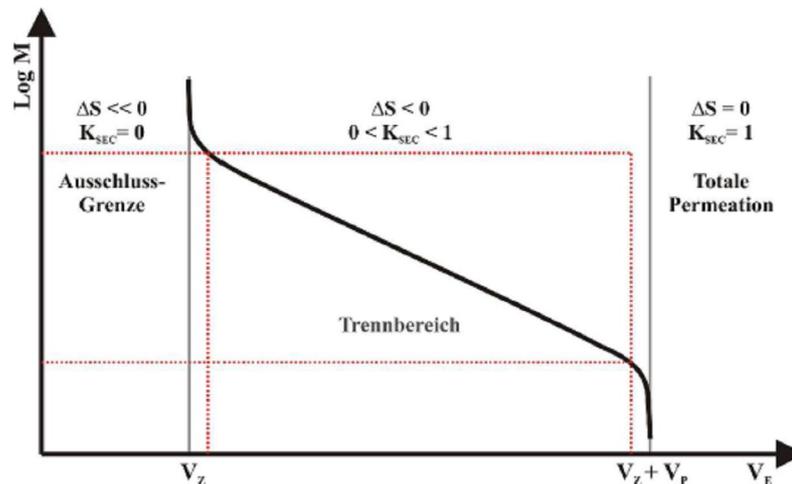
### 3.3 Größenausschlusschromatographie

Die Größenausschlusschromatographie (Size Exclusion Chromatography, SEC) ist die am meisten verwendete Variante der Flüssigchromatographie.<sup>[75]</sup> Ihr Prinzip beruht auf der Trennung der Moleküle nach ihrem hydrodynamischen Volumen. Als stationäre Phase dient ein hochporöses Material, das abhängig vom untersuchten Polymer z.B. aus vernetztem Styrol-Divinylbenzol, Polyacrylamid, Polysacchariden oder aus anorganischen Silikapartikeln bestehen kann. Das Gesamtvolumen einer SEC-Säule setzt sich aus dem Volumen der stationären Phase  $V_s$ , dem Zwischenkornvolumen  $V_z$  und dem Porenvolumen  $V_p$  zusammen. Die Trennung erfolgt in den Poren der stationären Phase nach dem Größenausschlussverfahren.

In der SEC werden thermodynamisch gute Lösungsmittel, wie z.B. Toluol oder THF als Eluenten verwendet, so dass idealerweise keine enthalpischen Wechselwirkungen zwischen gelöstem Polymer und stationärer Phase auftreten. Der Verteilungskoeffizient im idealen SEC-Modus  $K_{SEC}$  kann daher durch Gleichung 3.36 beschrieben werden:

$$K_{SEC} = \exp(\Delta S/R) \quad (\text{Gl. 3.36})$$

Anhand von Gleichung 3.36 können, wie in Abbildung 3.10 zu sehen ist, drei Fälle unterschieden werden.



**Abb. 3.10: Molmassenabhängigkeit des Elutionsvolumens**

Sind die gelösten Polymermoleküle zu groß, um überhaupt in die Poren diffundieren zu können, eluieren sie ungetrennt von der Säule ( $K_{SEC} = 0$ ). Diesen Makromolekülen steht nur das Zwischenkornvolumen zur Verfügung, so dass ihre Elution sehr schnell erfolgt (Ausschlussgrenze).

Sind die Polymere so klein, dass sie ungehindert in alle Poren eindringen können, eluieren sie ebenfalls ohne Auftrennung von der Säule ( $K_{SEC} = 1$ ). Ihnen steht das Zwischenkornvolumen und das Porenvolumen zur Verfügung, so dass ihre Elution sehr langsam erfolgt (Totale Permeation).

Zwischen diesen beiden Extremen liegt der Trennbereich der Säule. Moleküle mit großem hydrodynamischen Volumen können nur in die größeren Poren der stationären Phase diffundieren. Molekülen mit kleinem hydrodynamischem Volumen stehen mehr Poren zur Verfügung, da sie sowohl in die Poren mit großem als auch mit kleinem Durchmesser eindringen können. Kleine Moleküle haben daher eine längere Verweilzeit in der Säule und eluieren später als Moleküle mit größerem hydrodynamischem Volumen ( $0 < K_{SEC} < 1$ ).

Um die Molmassenverteilung der Polymermoleküle zu bestimmen, muss ein Zusammenhang zwischen dem Retentionsvolumen und der Molmasse hergestellt werden. Die SEC ist eine Relativmethode, d.h. zur Ermittlung der Molmassenverteilung wird entweder eine Kalibrierung oder ein molmassensensitiver Detektor benötigt. Steht kein molmassensensitiver Detektor zur Verfügung, erfolgt die Kalibrierung durch kommerziell erhältliche Standards mit bekannten, engverteilten Molmassen. Werden nun unterschiedliche Molmassen  $M$  eines Kalibrierstandards logarithmisch gegen die Elutionsvolumina  $V_R$  aufgetragen, so wird eine Kalibrierkurve erhalten. Diese Kurve ist aber nur für das verwendete Polymer gültig, da unterschiedliche Polymere bei gleicher Molmasse unterschiedliche hydrodynamische Volumina besitzen.

In vielen Fällen ist keine substanzspezifische Kalibrierung möglich, da die entsprechenden SEC-Standards meist nicht verfügbar sind. Die Molmassen der Polymere werden dann mit Polystyrol- oder Polymethylmethacrylat-Kalibrierungen bestimmt, wobei zu beachten ist, dass nur apparente Molmassen erhalten werden.

In der Praxis bereitet die Analyse einiger Polymerklassen, wie z.B. der Polyelektrolyte und sehr hochmolekularer Polymere mittels der SEC Probleme. Die Probenkomponenten können zum einen auf dem Säulenmaterial adsorbiert werden, zum anderen kann es zum Ionenausschluss kommen. Das Phänomen des Ionenausschlusses beruht auf der Abstoßung gleichartiger Ladungen von Probe und Säulenfüllmaterial. Dadurch wird das effektiv zur Verfügung stehende Porenvolumen scheinbar kleiner und verhindert die Fraktionierung von Molekülen, die unter idealen Bedingungen aufgrund ihrer Größe in die Poren diffundieren könnten.

Bei sehr hochmolekularen Polymeren besteht die Gefahr der Degradation der Polymerprobe. Dies geschieht, wenn das Polymer beim Durchströmen des Säulenmaterials gestreckt wird. Die Charakterisierung von wässrigen Kolloiden bereitet ebenfalls Probleme. Aufgrund der großen Salzkonzentration, die in der wässrigen SEC dem Eluenten zugesetzt werden muss, neigen Kolloide zur

Präzipitation auf dem Säulenmaterial. Bei den letzten beiden Problemen bietet sich die Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung als Alternative an, da sie zum einen kein gepacktes Säulenbett verwendet und zum anderen die dem Eluenten zugesetzte Salzkonzentration wesentlich geringer ist als in der SEC.

### **3.4 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)**

Die Grundzüge der Elektronenmikroskopie wurden bereits 1931 von E. Ruska und M. Knoll entwickelt (E. Ruska: Nobel-Preis 1986).<sup>[76]</sup>

Mit Hilfe der Elektronenmikroskopie ist es möglich, Strukturen bis hinab in den Größenbereich von 0.1 bis 0.2 nm vergrößert abzubilden. Das Elektronenmikroskop macht sich hierbei zunutze, dass das Auflösungsvermögen, d.h. die Fähigkeit zwischen zwei nahe beieinander liegenden Punkten zu unterscheiden, mit abnehmender Wellenlänge der für das Mikroskop verwendeten Strahlung zunimmt. Durch die Verwendung von Elektronenstrahlung ist es deshalb möglich, eine um das 100 -1000fache bessere Auflösung im Vergleich zu einem Lichtmikroskop zu erreichen.

In der Transmissionselektronenmikroskopie wird eine dünne Probe von hochbeschleunigten Elektronen durchstrahlt. Der Elektronenstrahl wird an den Atomkernen der Probenmoleküle elastisch und an den Elektronenhüllen inelastisch gestreut. Elektronen mit sehr großen Streuwinkeln werden von einer Blende abgefangen, die verbleibenden Elektronen werden mittels einer magnetische Linse fokussiert und erzeugen ein Bild der Probenmoleküle auf einem Fluoreszenzschirm.<sup>[77]</sup>

### 3.5 Rasterkraftmikroskopie

Zur Charakterisierung von Oberflächentopologien und Strukturen im Nanometer- bis Mikrometerbereich hat sich in den letzten Jahren die Rasterkraftmikroskopie (RKM, AFM Atomic Force Microscopy oder SFM scanning force microscopy) als Methode etabliert. Sie wurde in den 80er Jahren von Binning, Gerber und Quate entwickelt.<sup>[78]</sup>

Die zu untersuchende Probe wird auf einen glatten Probenträger (z.B. Mica) aufgebracht. Dieser Probenträger kann mit Hilfe einer piezoelektrischen Positioniereinheit in alle drei Raumrichtungen bewegt werden. Über dem Piezoelement befindet sich eine „atomare“ Spitze, die an einer Tastfeder (engl. Cantilever) von nur einigen Mikrometern Länge befestigt ist.

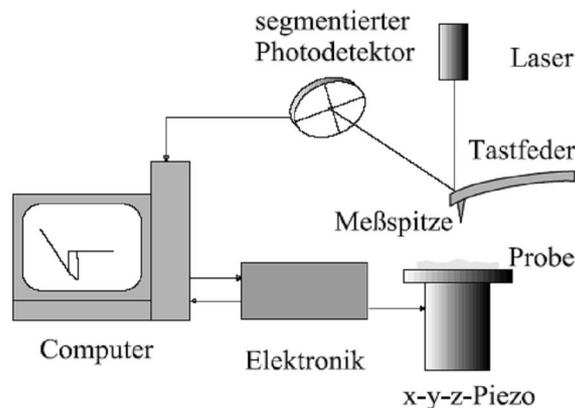


Abb. 3.11: Schematischer Aufbau eines AFM

Bei der RKM wird prinzipiell zwischen statischen und dynamischen Betriebsmodi unterschieden:

Im statischen Betriebsmodus, dem sogenannten Kontakt-Modus, wird die atomare Spitze so nahe an die Probenoberfläche herangeführt, dass repulsive Kräfte zwischen Spitze und Probenoberfläche zum Tragen kommen. Die direkte Messgröße ist die Auslenkung des Cantilevers, die z.B. nach dem sogenannten Lichtzeigerprinzip bestimmt werden kann. Hierbei wird die Ablenkung eines auf die Spitze gerichteten Laserstrahls mit Hilfe einer 4-Quadranten-Photodiode detektiert. Die Oberfläche wird linienweise in der xy-Ebene abgerastert, so dass ein Bild von der Oberflächenstruktur der Probe erhalten wird.<sup>[79]</sup> Der Nachteil

dieses Betriebsmodus ist, dass die Probenmoleküle dabei zerstört werden können.

Zu den dynamischen Betriebsmodi gehört der sogenannte Tapping-Modus bei dem kein ständiger Kontakt zwischen Spitze und Probe besteht. Ein großer Vorteil ist die Verringerung der Wechselwirkung mit der Probenoberfläche, so dass auch sehr weiche Oberflächen zerstörungsfrei untersucht werden können. Der Cantilever wird im Tapping-Modus sinusförmig im Bereich seiner eigenen Resonanzfrequenz angeregt, so dass die Spitze die Oberfläche nur in periodischen Intervallen berührt. Während die Probenoberfläche abgerastert wird, werden die Störungen der Schwingungsfrequenz, die zu einer Amplitudenveränderung und Phasenverschiebung des von der Photodiode detektierten sinusförmigen Signals führen, registriert. Aus der Amplitudenveränderung erhält man Informationen über die topographischen Änderungen der Probenoberfläche, während es möglich ist, aus der Phasenverschiebung Aussagen über die elastischen Eigenschaften der Probe zu treffen.

## 4 Einfluss der Messbedingungen in der FI-FFF auf die erhaltenen Größenverteilungen

Die in der A-FI-FFF erhaltenen Größenverteilungen werden sowohl von der injizierten Probenmenge, als auch von den gewählten Messbedingungen, insbesondere von der Injektions- und Relaxationszeit, beeinflusst.

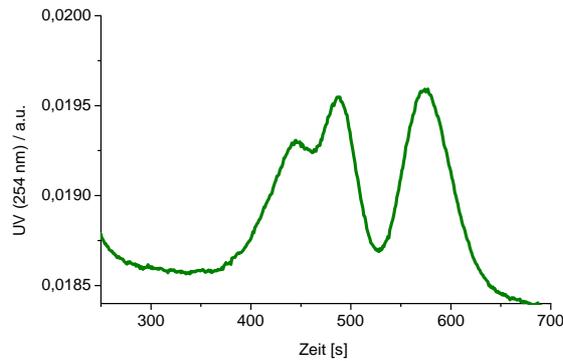
Es ist bekannt, dass die Injektion einer zu großen Probenmenge zu einer Überladung des Kanals führt.<sup>[48]</sup> Dies kann sich in verschiedener Art und Weise auswirken. Zum einen ist eine Verschiebung der Elutionszeiten, aufgrund von Adsorptions- oder Repulsionseffekten zwischen Probe und Membran oder aufgrund von Wechselwirkungen der Probenmoleküle untereinander, möglich. Zum anderen kann eine Überladung des Kanals Peaks mit Schultern oder sogar multimodale Verteilungen eigentlich monomodaler Standards hervorrufen.

Die Injektions- und Relaxationszeiten müssen auf das verwendete FFF-System optimiert werden. Für die verwendete A-FI-FFF der Firma Consensus wurde eine Injektionszeit von 70 s und eine Relaxationszeit von 0.1 s bestimmt. Auf die Relevanz der Verwendung optimaler Messparameter wird im Folgenden kurz eingegangen

Eine zu kurze Injektionszeit hat zur Folge, dass Probenreste in der Injektionsschleife zurückbleiben und erst bei der nächsten Messung in den Kanal injiziert werden. Dies kann bei einer Spülmessung mit reinem Eluenten (in diesem Fall Wasser) nach einer erfolgten Probenmessung beobachtet werden. Bei einer zu kurz gewählten Injektionszeit tritt in der Spülmessung ein Peak geringerer Intensität, aber mit gleicher Retentionszeit wie in der vorhergehenden Probenmessung, auf.

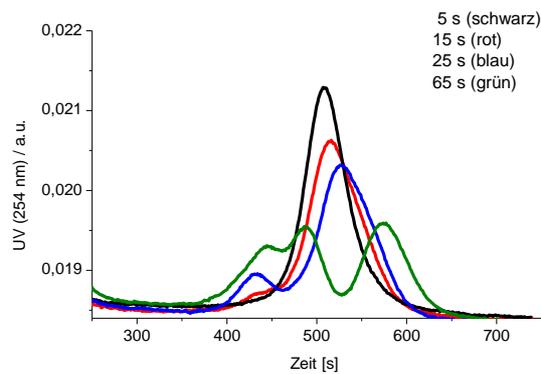
Eine zu lang gewählte Relaxationszeit kann zu multimodalen Größenverteilungen von eigentlich monomodalen Standards führen. Dies lässt

sich deutlich am Beispiel eines Polystyrol-Latexstandards mit einem Durchmesser von 100 nm (PS 100) erkennen (siehe Abbildung 4.1).



**Abb. 4.1: A-FI-FFF-UV-Messung von PS 100 (Injektionszeit: 70 s, Relaxationszeit: 65 s)**

Die Messbedingungen in diesem Beispiel betragen 70 s für die Injektionszeit und 65 s für die Relaxationszeit. Diese Bedingungen führen zu einem multimodalen Elutionsverlauf von PS 100. Die Beeinflussung des Elutionsverhaltens des PS 100 durch die Relaxationszeit ist in Abbildung 4.2 dargestellt.



**Abb. 4.2: A-FI-FFF-UV von PS 100 (Injektionszeit: 70 s, Relaxationszeit wurde zwischen 5 s und 65 s variiert)**

Die Injektionszeit wurde im obigen Beispiel konstant bei 70 s belassen. Bei einer Relaxationszeit von 65 s weist PS 100 eine multimodale Größenverteilung auf (grünes Elugramm in Abbildung 4.2). Diese wird mit sinkender Relaxationszeit immer enger, wobei bei einer Relaxationszeit von 5 s schließlich eine

monomodale Größenverteilung des PS 100 erhalten wird (schwarzes Elugramm in Abbildung 4.2).

Wird die Fokussierung mit einem Farbstoff durchgeführt, so kann man erkennen, dass sich mit steigender Relaxationszeit Inhomogenitäten in der Verteilung der Probe am Fokussierungspunkt ausbilden. Es entstehen somit Konzentrationsmaxima entlang des Fokussierungspunktes, die beim Starten der Elutionsphase zu unterschiedlichen Zeiten den Detektor erreichen und so scheinbare multimodale Verteilungen von eigentlich monodispersen Standards erzeugen. Diese Inhomogenitäten am Fokussierungspunkt können durch sehr kurze Relaxationszeiten minimiert werden.

## 5 Darstellung von Polyorganosiloxan-Nanokugeln mit Kern-Schale-Architektur

Das Ziel ist die sauer katalysierte Darstellung von monomodalen, möglichst engverteilten Polyorganosiloxan-Nanokugeln mit Kern-Schale-Architektur. Der Kern dieser Nanokugeln wird aus D-Monomeren aufgebaut. Die erste Schale besteht aus einem Monomergemisch von D und T sowie dem funktionellen Monomer CIBz-T. Zur Vermeidung von interpartikulären Wechselwirkungen und zur Redispergierbarkeit der Kugeln in Lösung besteht die zweite Schale der Nanokugeln aus einem Copolymer von D und T.

### 5.1 Synthesestrategie

In einem ersten Schritt (Abbildung 5.1) wird in wässriger, saurer Dispersion ein Kern aus Polydimethylsiloxan-Ketten (PDMS) kondensiert. Die freien Hydroxy- und Alkoxygruppen der PDMS-Ketten werden anschließend mit Trimethylethoxysilan abgesättigt.

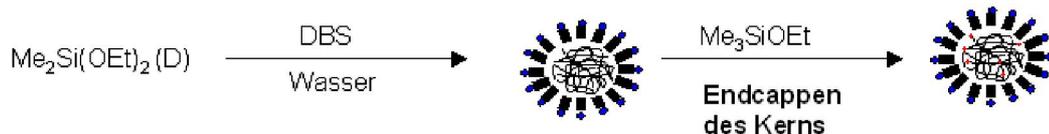
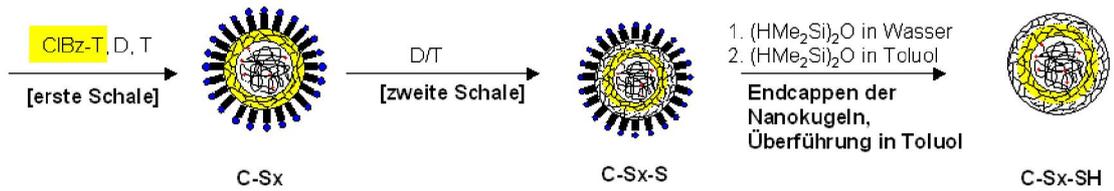


Abb. 5.1: Darstellung der Kerndispersion (DBS: Dodecylbenzolsulfonsäure)

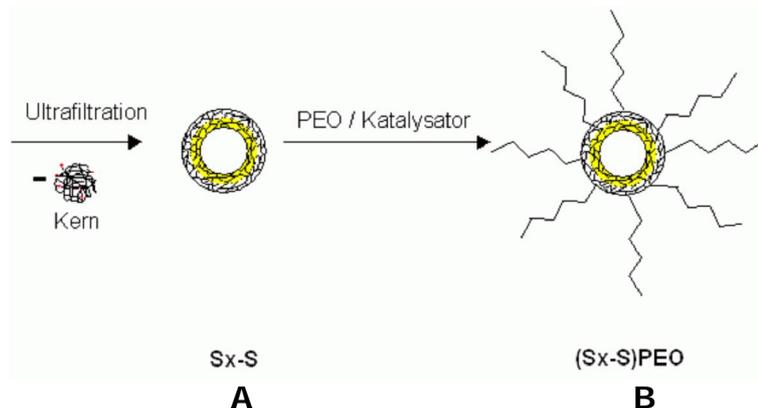
Im nächsten Schritt (Abbildung 5.2) wird eine Schale aus einem Monomergemisch von Dimethyldiethoxysilan (D), Trimethoxymethylsilan (T) und p-Chlormethylphenyltrimethoxysilan (CIBz-T) geformt (C-Sx). Die zweite Schale besteht aus einem Copolymer von D und T (C-Sx-S). Im nächsten Schritt werden die auf der Kugeloberfläche vorhandenen kondensationsfähigen Gruppen einmal in wässrigem Medium und anschließend in Toluol mit Tetramethyldisiloxan zu Dimethylsilylhydridgruppen umgesetzt. Das Resultat sind mit Hydridgruppen oberflächenfunktionalisierte Nanokugeln (C-Sx-SH), die in organischen Lösungsmitteln redispergierbar sind.



**Abb. 5.2: Bildung der ersten und zweiten Schale**

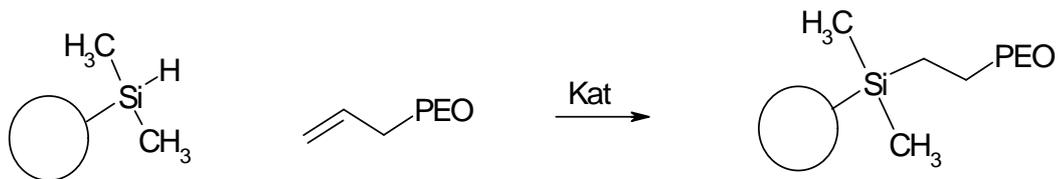
Diese Endcapping-Prozedur wird hierbei aus zwei Gründen durchgeführt. Zum einen eröffnet die Hydridfunktionalisierung die Möglichkeit zu weiteren chemischen Reaktionen, wie z.B. der im folgenden beschriebenen Hydrosilylierung. Zum anderen verhindert das Umsetzen der kondensationsfähigen Oberflächengruppen zu unreaktiven Gruppen ein makroskopisches Vernetzen der Nanokugeln beim Ausfällen, Trocknen und Redispersieren der Partikel.

Sobald die Nanokugeln in organisches Lösungsmittel überführt worden sind, können die PDMS-Ketten, wenn die Maschenweite des Siloxannetzwerkes es erlaubt, aus den Nanokugeln heraus diffundieren. Dies ist möglich, da die endgecappten PDMS-Ketten nicht an die Schalen angebunden sind. Die PDMS-Ketten werden mittels Ultrafiltration von den Nanopartikeln abgetrennt (Sx-S, Abbildung 5.3 A).



**Abb. 5.3: A Umwandlung in Hohlkugeln (Sx-S) mittels Ultrafiltration  
B Graften von PEO auf die Nanohohlkugel**

Da die Oberfläche der Nanokugeln mit Hydridgruppen funktionalisiert ist, können mittels einer Hydrosilylierungsreaktion allyl-terminierte Polyethylenoxidketten auf die Nanokugeln grafted werden (Sx-S)PEO (Abbildung 5.3 B und 5.4), wodurch erreicht werden soll, dass die Nanokugeln in wässrigem Medium löslich werden.<sup>[5]</sup>



**Abb. 5.4:** Schematische Darstellung des Graftens von Polyethylenoxid auf eine hydridfunktionalisierte Kugeloberfläche

## 5.2 Nomenklatur der synthetisierten Polyorganosiloxan-Nanokugeln

Für die in dieser Arbeit synthetisierten Polyorganosiloxan-Nanokugeln mit Kern-Schale-Architektur wird folgende Nomenklatur verwendet:



Die Kerndispersion nach der Sättigung der freien OH-Gruppen wird mit C bezeichnet, S wird für die einzelnen Schalen verwendet und x bezeichnet den Gehalt an p-Chlormethylphenyltrimethoxysilan (ClBz-T) in der ersten Schale.

Um die Polyorganosiloxan- $\mu$ -Gele in organisches Lösungsmittel überführen zu können, müssen die kondensationsfähigen Gruppen in einem sogenannten Endcapping-Prozess (siehe Kapitel 2.5) mit monofunktionellen Silanen umgesetzt werden. Durch den Buchstaben Y wird die Funktionalisierung der Kugeloberfläche gekennzeichnet. Bei Y=M sind die kondensationsfähigen Gruppen mit Trimethylsilylgruppen abgesättigt, im Falle von Y=H ist die

Oberfläche der Nanokugeln mit Dimethylsilylhydrid-Gruppen funktionalisiert. Das während der Synthese verwendete Flottenverhältnis wird mit S bezeichnet, während die Rührergeschwindigkeit in der ersten Stunde der Kondensation des Kerns mit R gekennzeichnet ist. Nach dieser ersten Stunde wird während der weiteren Synthese standardmäßig eine Rührergeschwindigkeit von 300 rpm verwendet.

### 5.3 Besonderheiten der sauer katalysierten Polykondensation

In vorangegangenen Arbeiten wurde eine Synthesestrategie zur Darstellung von Polyorganosiloxan-Kern-Schale-Partikeln durch basisch katalysierte Polykondensation erarbeitet.<sup>[2,3]</sup> Es wurden monomodale Nanokugeln mit niedriger Polydispersität erhalten. Ihre Anwendung als Nanokontainer und Nanoreaktor wurde eingehend untersucht.<sup>[2,3,30,80]</sup>

Wie in Kapitel 5.1 dargestellt, soll die Oberfläche der  $\mu$ -Gele mit Hydridgruppen funktionalisiert werden. Aus diesem Grund muss die Synthese unter sauer katalysierten Bedingungen stattfinden. Die Synthese von Polyorganosiloxan-Kern-Schale-Partikeln im sauren Milieu wurde bereits in vorangegangenen Arbeiten durchgeführt.<sup>[3,4,5,6]</sup> Im Gegensatz zur basisch katalysierten Polykondensation wurden in der Regel breitere Größenverteilungen und vermehrte Sekundärnukleation bei der Synthese beobachtet. Als Modellsysteme zur Untersuchung der Eigenschaften sind Nanokugeln mit einheitlicher Größenverteilung erstrebenswert. Das Ziel dieser Arbeit ist daher zunächst die Untersuchung der auftretenden Sekundärnukleation und die Synthese von Nanokugeln mit einer monomodalen Größenverteilung.

Zum Vergleich der durch basisch und sauer katalysierten Polykondensation entstehenden Kondensationsprodukte dienen die in Tabelle 5.1 zusammengestellten Reaktionsparameter.

Tabelle 5.1: Reaktionsparameter für die saure und basische Polykondensation

Reaktionsparameter	
Temperatur	Raumtemperatur
Rührergeschwindigkeit	300 rpm
Kern	5 g D
Endcapping: Kern	Ja
Flottenverhältnis	0.08 <sup>a</sup> , 0.02 <sup>b</sup>
1. Schale	3 g ClBz-T, 7 g D, 2 g T
2. Schale	2 g D, 6 g T

<sup>a</sup>: Tensid bei der basischen Polykondensation: Benzethoniumchlorid, Katalysator: 60.0 mg Natriumhydroxid

<sup>b</sup>: Tensid und Katalysator bei der sauren Polykondensation: DBS

Wird die Synthese gemäß Tabelle 5.1 unter basischen Bedingungen durchgeführt, werden Nanokugeln mit einer monomodalen Größenverteilung erhalten (siehe FFF-Elugramm in Abbildung 5.5).

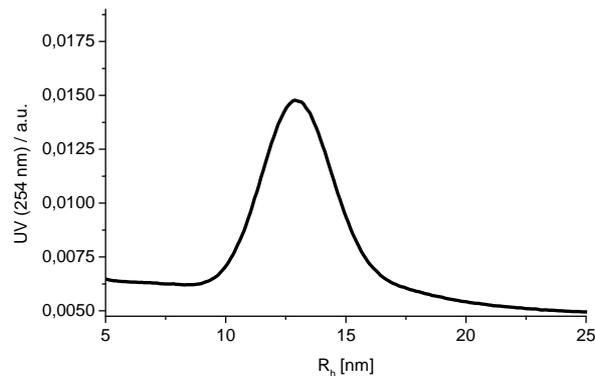
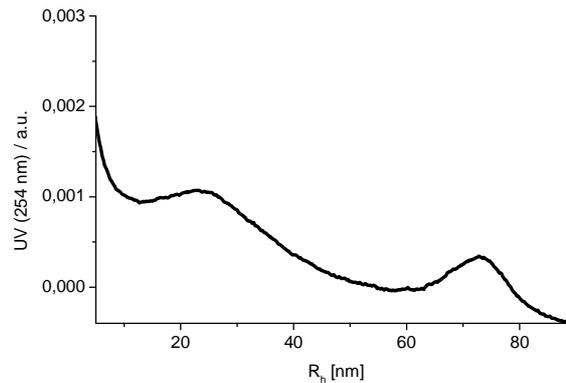


Abb. 5.5: A-FI-FFF-UV-Elugramm von C-S3-S<sub>300 rpm</sub>, S=0.08 (basisch katalysierte Polykondensation:  $R_{h, app} = 12.9$  nm)

Unter sauer katalysierten Bedingungen werden Nanokugeln mit bimodaler Größenverteilung erhalten (Abbildung 5.6). Im folgenden wird die erste Fraktion in einem FFF-Elugramm als kleine Kugeln bezeichnet und ihre physikalischen Parameter, wie z.B. der hydrodynamische Radius oder der Trägheitradius

werden mit 1 indiziert. Die zweite Fraktion wird als große Kugeln bezeichnet, und ihre physikalischen Größen werden mit 2 indiziert.



**Abb. 5.6: A-FI-FFF-UV-Eluogramm von C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.02</sub> (sauer katalysierte Polykondensation:  $R_{h, app} (1) = 23.1 \text{ nm}$ ,  $R_{h, app} (2) = 72.7 \text{ nm}$ )**

Aus Tabelle 5.1 ist ersichtlich, dass die Reaktionsparameter für beide Synthesen sich in dem verwendeten Tensid-/Katalysatorsystem unterscheiden. Bei der basischen Polykondensation wurde Benzethoniumchlorid als Tensid und Natriumhydroxid als Katalysator verwendet. Dodecylbenzolsulfonsäure dient in der sauren Polykondensation sowohl als Tensid als auch als Katalysator.

In den folgenden Kapiteln wird eingehend untersucht, welche Parameter für die bimodale Größenverteilung von C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.02</sub> verantwortlich sind und wie diese Parameter die Partikeleigenschaften beeinflussen.

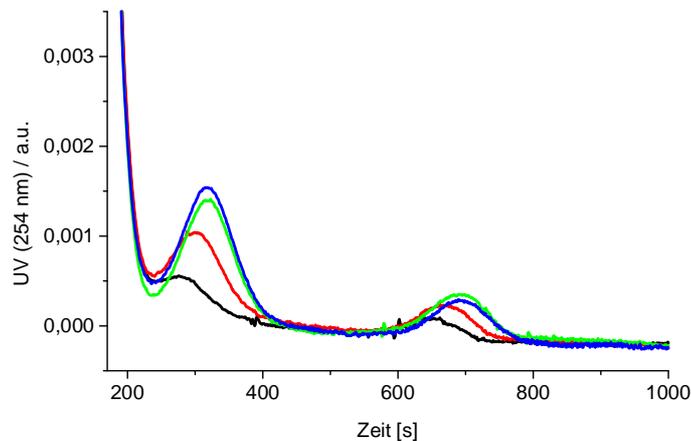
## **6 Untersuchung des Einflusses der Syntheseparameter auf die bimodale Größenverteilung der sauer katalysiert dargestellten Polyorganosiloxan-Nanokugeln**

### **6.1 Kondensationszeit der ersten Schale**

Die beobachtete Bimodalität kann durch Hetero- oder Zweitnukleationen während der Synthese sowohl der Kerndispersion als auch der ersten bzw. zweiten Schale hervorgerufen werden.

Die Analytik der Kerndispersion ist nicht trivial. Sie kann nicht mittels A-FI-FFF untersucht werden, da die PDMS-Ketten durch die Poren der semipermeablen Membran diffundieren. Es ist prinzipiell möglich, die Kerndispersion mittels statischer und dynamischer Lichtstreuung zu untersuchen. Durch Lichtstreuung werden allerdings nur Mittelwerte des hydrodynamischen Radius bzw. Trägheitsradius erhalten. Zur Analyse der Kerndispersion werden demnach analytische Methoden benötigt, deren Ergebnisse unabhängig von der Größenverteilung sind. Auf die Analyse der Kerndispersion wird in Kapitel 8 eingegangen.

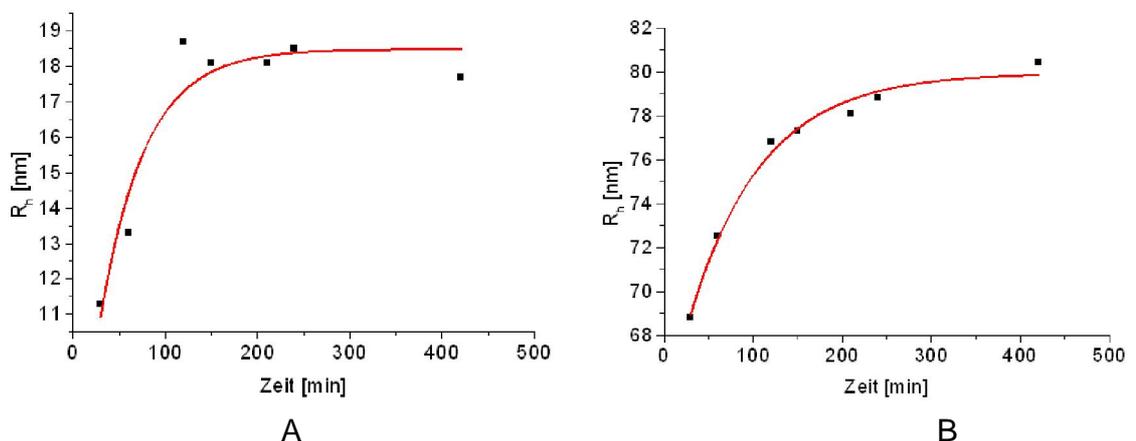
Die Größenausschlusschromatographie kann aufgrund der im Eluenten enthaltenen hohen Salzkonzentration nicht zur Charakterisierung der Nanopartikel nach der Synthese der ersten Schale eingesetzt werden (siehe Kapitel 3.3). Hierfür eignet sich stattdessen die A-FI-FFF. Zur PDMS-Kerndispersion wurde die Monomermischung der ersten Schale kontinuierlich über einen Zeitraum von 40 Minuten zugegeben. Für die Untersuchung des zeitlichen Ablaufs der Reaktion wurden in Abständen von 30 min Proben aus der wässrigen Dispersion entnommen und die Größenverteilung der Kondensationsprodukte mittels A-FI-FFF-UV untersucht. Der hydrodynamische Radius der einzelnen Fraktionen wurde durch Kalibrierung mit Polystyrol-Latexstandards bestimmt.



**Abb. 6.1: A-FI-FFF-UV-Messungen während der Kondensation der ersten Schale (C-S3<sub>300 rpm, S=0.02</sub>), nach 30 min (schwarz), nach 60 min (rot), nach 120 min (grün), nach 150 min (blau)**

Die bimodale Größenverteilung wird bereits nach 30 Minuten ab Start der Zugabe der Monomermischung für die erste Schale nachgewiesen (schwarze Kurve, Abbildung 6.1). Die Existenz der Bimodalität kann daher nicht auf eine zu lange Kondensationszeit der ersten Schale zurückgeführt werden. Mit zunehmender Kondensationszeit bzw. Monomerzugabe verschieben sich die Signale entsprechend dem Wachstum der Partikel zu höheren Elutionszeiten und werden intensiver (Abbildung 6.1).

In Abbildung 6.2 ist der hydrodynamische Radius der einzelnen Fraktionen als Funktion der Zeit aufgetragen.



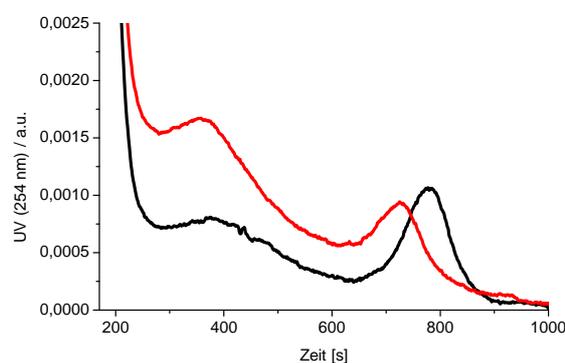
**Abb. 6.2: Verlauf des hydrodynamischen Radius mit der Zeit für die kleinen Kugeln (A) und für die großen Kugeln (B)**

Aus den Abbildungen 6.2 A und 6.2 B kann man erkennen, dass das Wachstum der kleinen Kugeln nach 180 Minuten und das Wachstum der großen Kugeln nach 240 Minuten im wesentlichen beendet ist. Die Größenzunahme der Nanokugeln, d.h. die Kondensation der Nanokugeln mit weiterem Monomer, ist demzufolge nach 240 Minuten beendet.

Aus der Extrapolation des  $R_h$  gegen Zeit-Verlaufes für die großen bzw. kleinen Kugeln auf  $t=0$  min, kann man eine Näherung für den hydrodynamischen Radius der Partikel in der Kerndispersion erhalten. Es ergibt sich ein Wert von 63.7 nm bzw. 4.0 nm. Dies deutet auf eine Uneinheitlichkeit der Kerndispersion hin, hierauf wird in einem späteren Kapitel näher eingegangen.

Im Folgenden wurde untersucht, ob sich der innere Aufbau als Funktion der Kondensationszeit ändert, d.h. ob die Kondensation zwischen den einzelnen Monomereinheiten im Copolymeren der Nanokugel abgeschlossen ist.

Hierzu wurde die Synthese gemäß Tabelle 5.1 im sauren Milieu durchgeführt. Die synthetisierten Nanokugeln unterscheiden sich nur in der Dauer der Kondensationszeit für die erste Schale. Die Größenverteilung dieser Polyorganosiloxan-Nanokugeln wurde sowohl nach der Kondensation der ersten als auch nach der Kondensation der zweiten Schale mittels A-FI-FFF-UV analysiert.



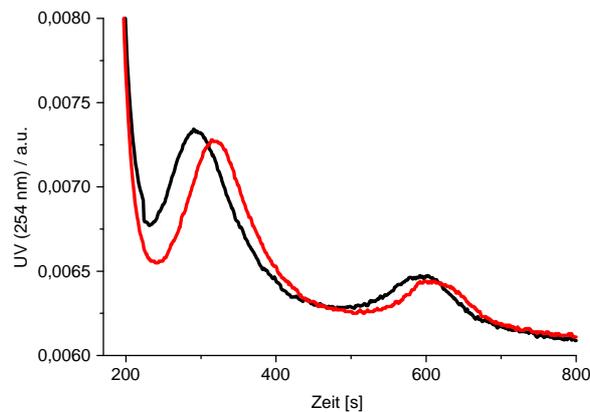
**Abb. 6.3: Überlagerung der A-FI-FFF-UV-Eluogramme von C-S3<sub>300 rpm, S=0.02</sub> (schwarz) und C-S3-S3<sub>300 rpm, S=0.02</sub> (rot), die Kondensationszeit für die erste Schale beträgt 240 Minuten**

In Abbildung 6.3 sind die A-FI-FFF-UV-Messungen von C-S3<sub>300 rpm, S=0.02</sub> (schwarz) und C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.02</sub> (rot) abgebildet, wobei die Kondensationszeit für die erste Schale 240 Minuten beträgt. Man kann erkennen, dass die Elutionszeit der Nanokugeln nach der Kondensation der zweiten Schale zu kürzeren Elutionszeiten verschoben ist, wenn man sie mit dem Elutionsprofil nach der Kondensation der ersten Schale vergleicht. Die mittels einer Polystyrolatex-Kalibrierung erhaltenen hydrodynamischen Radien sind in Tabelle 6.1 zusammengestellt.

**Tabelle 6.1: A-FI-FFF-UV-Ergebnisse (Kalibrierung Polystyrolatex-Standards) von C-S3<sub>300 rpm, S=0.02</sub> und C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.02</sub> (Kondensationszeit der ersten Schale beträgt 240 Minuten)**

	<b>R<sub>h, app</sub> [nm]</b>	
	<b>1</b>	<b>2</b>
C-S3 <sub>300 rpm, S=0.02</sub>	25.5	79.6
C-S3-S <sub>300 rpm, S=0.02</sub>	23.1	73.7

Aus Tabelle 6.1 geht hervor, dass die hydrodynamischen Radien der Nanokugeln nach der Kondensation der ersten Schale größer sind, als nach der Kondensation der zweiten Schale. Dies ist sehr ungewöhnlich, da man erwarten würde, dass die Kugeln bei Zugabe der Monomermischung für die zweite Schale einen Größenzuwachs erfahren. Die vermeintliche Größenabnahme von der ersten zur zweiten Schale ist zudem reproduzierbar. Auf die dabei beobachteten relativen Größenschwankungen wird in Kapitel 6.2 näher eingegangen. Bevor die mögliche Ursache für die Größenabnahme diskutiert wird, sollen zunächst diese Ergebnisse mit den A-FI-FFF-UV-Ergebnissen von C-S3<sub>300rpm, S=0.02</sub> und C-S3-S<sub>300rpm, S=0.02</sub> verglichen werden, wobei nun die Kondensationszeit für die erste Schale eine Woche beträgt.



**Abb. 6.4:** Überlagerung der A-FI-FFF-UV-Elugramme von C-S3<sub>300 rpm, S=0.02</sub> (schwarz) und C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.02</sub> (rot) , die Kondensationszeit für die erste Schale beträgt 1 Woche

In Abbildung 6.4 sind die A-FI-FFF-Elugramme von C-S3<sub>300 rpm, S=0.02</sub> und C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.02</sub> abgebildet, wobei die Kondensationszeit für die erste Schale diesmal eine Woche beträgt. Der Elutionsverlauf nach der Kondensation der ersten Schale ist schwarz, der Elutionsverlauf nach der Kondensation der zweiten Schale ist rot markiert. Verglichen mit den Elutionszeiten nach der Kondensation der ersten Schale, erhöht sich die Elutionszeit nach der Kondensation der zweiten Schale sowohl für die kleinen als auch für die großen Kugeln.

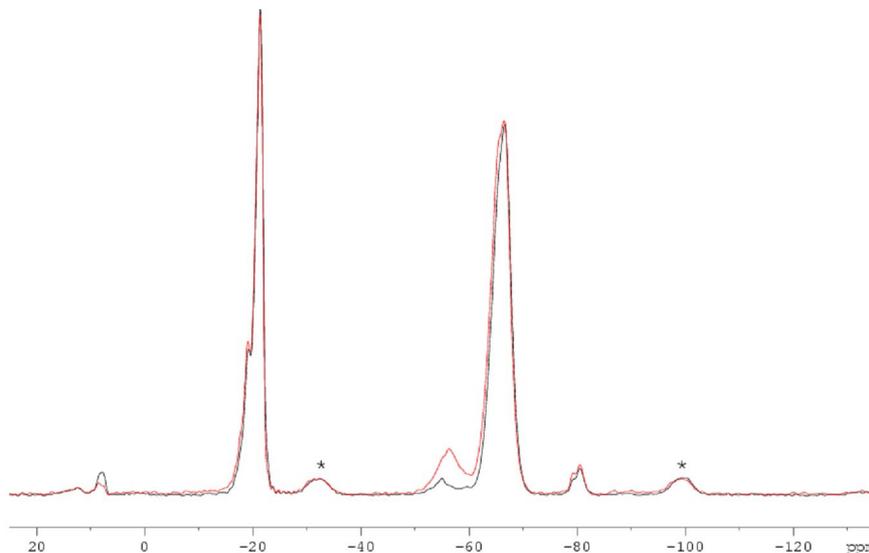
Die mittels Polystyrollatex-Kalibrierung erhaltenen Ergebnisse für die hydrodynamischen Radien der kleinen und großen Nanokugeln nach der Kondensation der ersten bzw. zweiten Schale sind in Tabelle 6.2 zusammengestellt.

**Tabelle 6.2: A-FI-FFF-UV-Ergebnisse (Kalibrierung Polystyrolatex-Standards) für C-S3<sub>300 rpm, S=0.02</sub> und C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.02</sub> (die Kondensationszeit der ersten Schale beträgt 1 Woche)**

	<b>R<sub>h, app</sub> [nm]</b>	
	<b>1</b>	<b>2</b>
C-S3 <sub>300 rpm, S=0.02</sub>	16.5	57.2
C-S3-S <sub>300 rpm, S=0.02</sub>	19.7	59.4

Aus Tabelle 6.2. ist ersichtlich, dass bei einer Kondensationszeit von einer Woche für die erste Schale sowohl die kleinen als auch die großen Kugeln nach der Kondensation der zweiten Schale in ihrer Größe zugenommen haben.

Um weitere Informationen über den inneren Aufbau der beiden Proben zu erhalten, wurden diese nach Aufbringen der zweiten Schale mit Trimethylethoxysilan endgecappt und mittels Festkörper-<sup>29</sup>Si-NMR analysiert (Abbildung 6.5). Eine Aufarbeitung nach der Synthese der ersten Schale würde leicht zur irreversiblen Aggregation der Nanokugeln führen.



**Abb. 6.5: Überlagerung der <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren von C-S3-SM<sub>300 rpm, S=0.02</sub> mit 1 Woche (schwarz) Kondensationszeit für die erste Schale und C-S3-SM<sub>300 rpm, S=0.02</sub> mit 4 h (rot) Kondensationszeit für die erste Schale**

Tabelle 6.3. : Zuordnung der  $^{29}\text{Si}$ -NMR Signale aus Abbildung 6.5 [2]

Signal [ppm]	strukturelle Zuordnung
7	$\text{SiMe}_3\text{O}$
-19	Vierringe
-23	$\text{SiMe}_2\text{O}$
-57	$\text{MeSi}(\text{OH})\text{O}_{2/2}$ und $\text{MeSi}(\text{OH})_2\text{O}$
-67	$\text{MeSiO}_{3/2}$
-80	$\text{ClCH}_2\text{PhSiO}_{3/2}$
-100, -30	MAS-Seitenbande des Peaks -67

Aus dem  $^{29}\text{Si}$ -NMR in Abbildung 6.5 kann man erkennen, dass die unterschiedlich lange Kondensationszeit der ersten Schale keine Auswirkungen auf die Lage oder Anzahl der detektierten Signale hat, beide Proben liefern identische Signale im  $^{29}\text{Si}$ -NMR. Der einzige signifikante Unterschied ist die Intensität der Signale bei  $-57$  ppm und bei  $7$  ppm.

Bei  $-57$  ppm werden nicht voll auskondensierte  $\text{MeSi}(\text{OH})\text{O}_{2/2}$  und  $\text{MeSi}(\text{OH})_2\text{O}$  –Einheiten detektiert. Der Gehalt an nicht voll einkondensiertem Monomer ist bei einer Kondensationszeit von  $4$  h für die erste Schale deutlich größer als bei einer Kondensationszeit von  $1$  Woche.

Bei  $7$  ppm werden Trimethylsilylgruppen detektiert. Dieses Signal kann sowohl auf die Oberflächenfunktionalisierung der Nanokugeln mit Trimethylethoxysilan, als auch auf die Absättigung des PDMS-Kerns mit Trimethylethoxysilan zurückgeführt werden.

Aus der Kombination der A-FI-FFF-UV- und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Messungen lassen sich folgende Hypothesen aufstellen:

Bei der kurzen Kondensationszeit bildet die erste Schale nur ein vergleichsweise lockeres Netzwerk aus, da nicht alle funktionellen Gruppen einer Monomereinheit im Copolymeren eine Kondensationsreaktion eingegangen sind (siehe Abbildung 6.5 bei  $-57$  ppm). Dies lässt sich darauf zurückführen, dass im sauren Milieu die Geschwindigkeit der

Kondensationsreaktion im Vergleich zur Hydrolyse klein ist. Wenn die Monomermischung für die zweite Schale zur wässrigen Dispersion gegeben wird, führt dies zu Nanokugeln deren hydrodynamischer Radius kleiner ist als nach der Kondensation der ersten Schale (siehe Abbildung 6.3). Dieser Effekt kann in mehreren Ursachen begründet liegen.

Die Monomere der Mischung für die zweite Schale können mit den reaktiven Alkoxygruppen aus der ersten Schale reagieren. In Anbetracht der Tatsache, dass die Monomermischung für die zweite Schale einen hohen Anteil an Vernetzer aufweist, könnte dies dazu führen, dass das ursprünglich lockere Netzwerk stärker vernetzt wird. Eine Abnahme des hydrodynamischen Radius nach der Kondensation der zweiten Schale wäre allerdings nur dann zu erklären, wenn das Kompaktieren des Netzwerkes den Massenzuwachs durch die Zugabe der Monomermischung der zweiten Schale überkompensiert. Die Topologie dieser Nanokugel würde dann einem Kern-Schale-Aufbau mit diffuser Grenzschicht oder im Grenzfall einem Gradientennetzwerk entsprechen.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, dass die Oberflächeneigenschaften der Nanokugeln sich von der ersten zur zweiten Schale verändern. Nach der ersten Schale weist die Nanokugel aufgrund der freien Alkoxy- und Hydroxygruppen im Siloxannetzwerk eine starke Hydrophilie auf. Die stark vernetzte, hydrophobe zweite Schale könnte ein Kompaktieren der Nanokugeln erzwingen.

Bei einer langen Kondensationszeit haben mehr funktionelle Gruppen eines Monomeren die Möglichkeit eine Kondensationsreaktion einzugehen (siehe Abbildung 6.5), so dass davon ausgegangen werden kann, dass sich ein engmaschigeres, stärker vernetztes Netzwerk ausbildet. Wenn die Monomermischung für die zweite Schale zur wässrigen Dispersion gegeben wird, führt dies zu Nanokugeln, die in ihrer Größe zunehmen (siehe Abbildung 6.4). Die Monomere der Mischung für die zweite Schale reagieren dann im Extremfall nur mit den freien funktionelle Gruppen an der Oberfläche der ersten Schale, sie bilden aber primär eine zweite Schale aus. Hierdurch erfolgt eine Größenzunahme von der ersten zur zweiten Schale (Abbildung 6.4 und Tabelle 6.2).

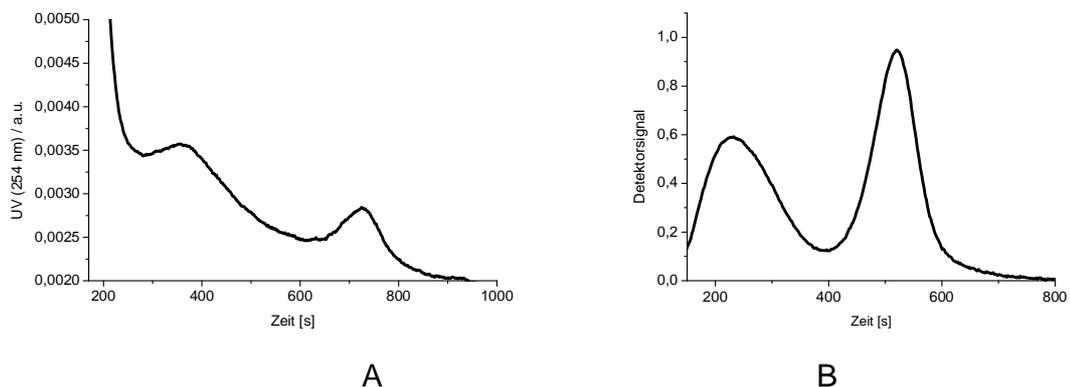
Die Kondensationszeit der ersten Schale ist hiermit nicht für die Bimodalität der Nanokugeln verantwortlich, wohl aber für eine veränderte Topologie. Die Kondensationszeit der ersten Schale wurde im folgenden zu 240 min gewählt, da dies die Möglichkeit eröffnet in möglichst kurzer Zeit die anderen Syntheseparameter zu variieren, um ihre Auswirkung auf die Größenverteilung der Polyorganosiloxan-Nanokugeln zu untersuchen.

## 6.2 Synthese des Referenzsystems

Unter Berücksichtigung der verkürzten Reaktionszeit wurden die Polyorganosiloxan-Nanokugeln nach der in Tabelle 5.1 beschriebenen Methode mit einem Flottenverhältnis von  $S=0.02$  und einer Rührergeschwindigkeit, die während der gesamten Synthese 300 rpm betrug, synthetisiert. Die mittels dieser Bedingungen synthetisierten Nanokugeln dienen als Referenzsystem für die nachfolgenden Untersuchungen.

### 6.2.1 Analyse mittels A-FI-FFF-UV, A-FI-FFF-MALLS

Die wässrige Dispersion der zweiten Schale (C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.02</sub>) wurde mittels A-FI-FFF-UV und A-FI-FFF-MALLS untersucht (Abbildung 6.6 A und 6.6 B). Für alle weiteren Untersuchungen sei angemerkt, dass es sich bei dem A-FI-FFF-UV- bzw. A-FI-FFF-MALLS-System um zwei verschiedene A-FI-FFF-Kanäle handelt (siehe Kapitel 10.3). Die A-FI-FFF-UV-Messungen (A) erfolgten mit einem Kanal der Firma Consensus, die A-FI-FFF-MALLS-Messungen (B) wurden mit einem Kanal der Firma Wyatt (Kanal B) durchgeführt. Die Flussbedingungen wurden auf den jeweiligen Kanal optimiert. Für den Consensus-Kanal betrug  $V_c=2$  ml/min und  $V=1$  ml/min, für den Wyatt-Kanal betrug  $V_c=1.3$  ml/min und  $V=1$  ml/min .



**Abb. 6.6:** A: A-FI-FFF-UV von C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.02</sub>; B: A-FI-FFF-MALLS von C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.02</sub>

Die bimodale Größenverteilung der Nanokugeln kann deutlich aus Abbildung 6.6 A und 6.6 B erkannt werden. Aus der A-FI-FFF-UV-Messung wurden mit Hilfe einer Polystyrollatex-Kalibrierung der hydrodynamische Radius der einzelnen Fraktionen bestimmt. Mittels A-FI-FFF-MALLS kann der Trägheitsradius der Teilchen bestimmt werden. Die aus Abbildung 6.6 A und 6.6 B bestimmten hydrodynamischen Radien und Trägheitsradien sind in Tabelle 6.4 zusammengestellt.

**Tabelle 6.4: A-FI-FFF-UV-Ergebnisse (Kalibrierung Polystyrollatex-Standards) und A-FI-FFF-MALLS-Ergebnisse (Berry-Fit) für C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.02</sub>**

Parameter	kleine Kugeln	große Kugeln
$R_{h, app}$ [nm]	23.1	72.7
$R_{g, app}$ [nm]	22.2	57.9
$\rho$	0.96	0.80
Massenanteil [%]	94.0	6.0

Aus den in Tabelle 6.4 enthaltenen Ergebnissen lässt sich ableiten, dass es sich bei den untersuchten Teilchen um Kugeln handelt. Der  $\rho$ -Faktor für eine homogene Kugel beträgt  $\rho=0.775$ . Der etwas höhere experimentelle Wert kann durch verschiedene Effekte hervorgerufen werden. Zum einen kann eine Erhöhung des  $\rho$ -Faktors auf eine kleine, aber signifikante Polydispersität zurückzuführen sein. Zum anderen ist es möglich, dass der leicht erhöhte  $\rho$ -Faktor durch unterschiedliche  $dn/dc$ -Werte des Kerns, der ersten und der zweiten Schale hervorgerufen wird. Dieser Effekt wird an einem konkreten Beispiel in Kapitel 7.1 näher erläutert.

Aus dem A-FI-FFF-MALLS-Elugramm lassen sich die Anteile der einzelnen Kugelfraktionen bestimmen. Die Fläche unter dem Detektorsignal ist proportional zu  $cM$  bzw.  $cR^3$ . Jeder einzelne „Slice“ des Elugramms wird durch  $R_g^3$  geteilt und so die Massenanteile der einzelnen Kugelfraktionen bestimmt.

Der Massenanteil der kleinen Kugeln in C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.02</sub> ergibt sich hierdurch zu 94%, derjenige der großen Kugeln zu 6%.

### 6.2.2 Lichtstreuung

Um eine Aussage über die Radiendispersität der großen und der kleinen Kugeln treffen zu können, wurde die Probe mit der FI-FFF fraktioniert und mittels DLS bei 90° der reduzierte zweite Kumulant  $\mu_2$  der jeweiligen Fraktionen bestimmt. Wie bereits in Kapitel 3.2.1 erwähnt, weisen  $\mu_2$ -Werte kleiner 0.05 auf monodisperse Proben hin, während  $\mu_2$ -Werte kleiner 0.1 auf kleine Radienpolydispersitäten der Probe schließen lassen. Polydisperse Proben haben  $\mu_2$ -Werte größer als 0.1.

Nach Gleichung 3.34 in Kapitel 3.2.2 kann aus dem  $\mu_2$ -Wert der jeweiligen Fraktionen die Breite der Radienverteilung bestimmt werden.

**Tabelle 6.5: durch DLS bestimmte  $\mu_2$ - Werte der kleinen und großen Kugeln von C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.02</sub>**

	kleine Kugeln	große Kugeln
$\mu_2$	0.093	0.005

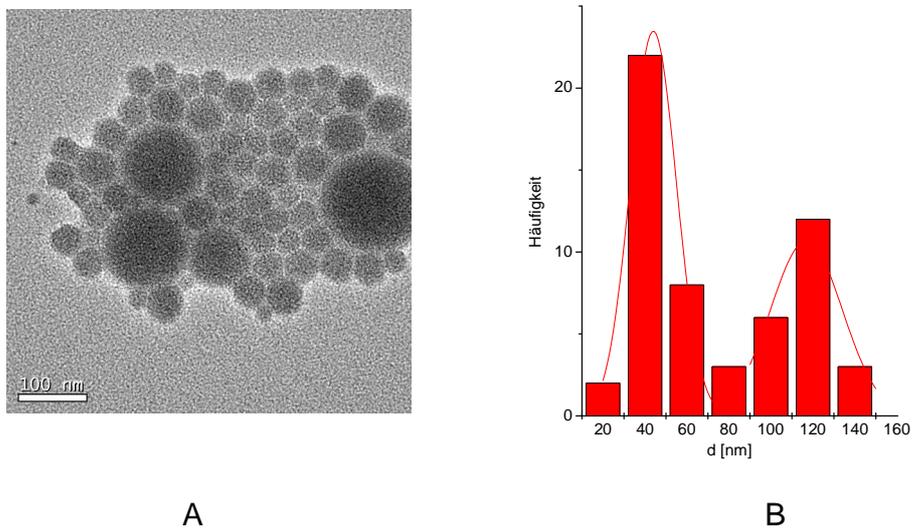
Aus diesen  $\mu_2$ -Werten lässt sich die Breite der Radienverteilung für die erste Fraktion zu R (FI-FFF-UV)=23.1 nm +/- 30%, und für die zweite Fraktion zu R (FI-FFF-UV)=72.7 nm +/- 7% berechnen. Dies bedeutet, dass die kleinen Kugeln eine größere Radienpolydispersität aufweisen, als die großen Kugeln, was aus dem Mechanismus der Polykondensation zu erwarten ist.

Aussagen über die Radienpolydispersität der einzelnen Fraktionen lassen sich qualitativ aus der A-FI-FFF-UV treffen. Um die Breite der Radienverteilung zu bestimmen wurden die einzelnen Peaks mit einer Gaußfunktion angepasst. Die Breite der ersten bzw. zweiten Fraktion beträgt 210 s bzw. 121 s. Die instrumentelle Verbreiterung ist nicht bekannt, daher lässt sich nur ableiten, dass die kleineren Kugeln eine größere Radiendispersität aufweisen, als die

großen Kugeln. Prinzipiell liefern DLS und A-FI-FFF demnach die gleichen Trends bezüglich der Radiendispersitäten.

### 6.2.3 Analyse mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Um die in der A-FI-FFF gefundene bimodale Größenverteilung zu bestätigen, wurde die wässrige Dispersion von C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.02</sub> mittels Transmissionselektronenmikroskopie untersucht (Abbildung 6.7 A und 6.7 B).



**Abb. 6.7:** A: TEM der wässrigen Dispersion von C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.02</sub> auf einem mit Kohle bedampften Kupfernetz; B: Größenverteilung von C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.02</sub> (Histogramm von 41 Nanokugeln)

Auf den TEM-Aufnahmen von C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.02</sub> ist klar zu erkennen, dass die Probe eine bimodale Größenverteilung aufweist. Die Größen der beiden Fraktionen sind getrennt auswertbar. Somit ist ein Vergleich mit den A-FI-FFF-UV/-MALLS-Ergebnissen möglich (Tabelle 6.6).

**Tabelle 6.6: Vergleich der durch A-FI-FFF-UV, A-FI-FFF-MALLS und TEM erhaltenen Größen für C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.02</sub>**

	<b>kleine Kugeln</b>	<b>große Kugeln</b>
R <sub>h</sub> (A-FI-FFF-UV) [nm]	23.1	72.7
R <sub>g</sub> (A-FI-FFF-MALLS) [nm]	22.2	57.9
R (TEM) [nm]	24.5	59.0

Die mittels TEM bestimmten Radien der Polyorganosiloxan-Nanokugeln bestätigen die A-FI-FFF-Ergebnisse, die mit UV bzw. MALLS-Detektion erhalten wurden. Die geringen Unterschiede in den bestimmten Radien sind darauf zurückzuführen, dass zum einen die verschiedenen analytischen Methoden unterschiedliche Radienmittelwerte bestimmen. Zum anderen werden die Radien in der A-FI-FFF-UV bzw. A-FI-FFF-MALLS in Lösung bestimmt, während in der TEM die Abbildung der Nanokugeln erst nach Aufbringen auf ein mit Kohle bedampftes Kupfernetz und anschließender Trocknung erfolgt.

#### **6.2.4 Zusammenfassung**

Die Synthese unter Standardbedingungen (S=0.02, R=300 rpm) liefert Nanokugeln mit einer bimodalen Größenverteilung. Dies wird durch A-FI-FFF mit MALLS- wie auch UV-Detektion, sowie mittels TEM bestätigt. Sowohl die A-FI-FFF-UV, als auch die nach einer Fraktionierung der Probe erfolgte Lichtstreuung liefern übereinstimmend eine größere Radienpolydispersität für die kleinen Kugeln.

Die Reproduktion der Synthese unter Standardbedingungen ergibt eine Größenvariation von R= 22.9 +/- 15% für die kleinen Nanokugeln und R= 70.4 +/- 15% für die großen Nanokugeln.

### 6.3 Reaktionstemperatur

Die Synthese der Polyorganosiloxan-Nanokugeln erfolgte analog der Synthese des Referenzsystems (C-S3-S<sub>300</sub> rpm, s=0.02), allerdings nicht bei Raumtemperatur, sondern bei 5°C, 50°C und 80°C, um den Effekt der Temperatur auf den Ursprung der bimodalen Größenverteilung zu untersuchen. Die wässrigen Dispersionen wurden nach der Kondensation der zweiten Schale mittels A-FI-FFF-UV bzw. A-FI-FFF-MALLS untersucht. Die durch diese Methoden bestimmten hydrodynamischen Radien bzw. Trägheitsradien der großen und der kleinen Kugeln sind in Tabelle 6.7 zusammengestellt.

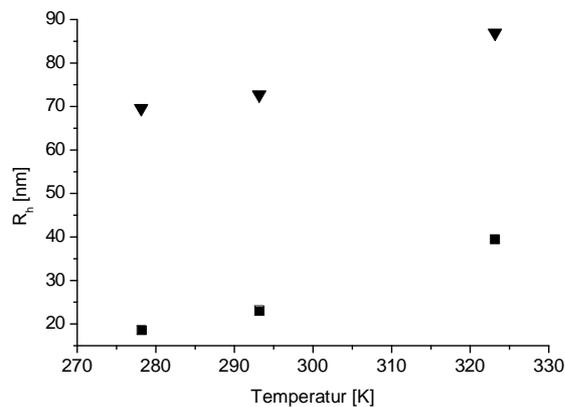
**Tabelle 6.7: Abhängigkeit des hydrodynamischen Radius und Trägheitsradius der großen und der kleinen Kugeln nach der Kondensation der zweiten Schale von der Reaktionstemperatur**

Temperatur	R <sub>h, app</sub> [nm]		R <sub>g, app</sub> [nm]		ρ	
	1	2	1	2	1	2
5°C	18.6	69.6	15.1	60.3	0.81	0.86
20°C	23.1	72.7	22.2	57.9	0.96	0.80
50°C	39.5	86.9	29.4	75.6	0.74	0.87

Bei der basisch katalysierten Polykondensation ist die Bildung der Polyorganosiloxan-Nanokugeln zwischen 20°C und 60°C kaum von der Temperatur abhängig.<sup>[13]</sup> Bei einer Erniedrigung der Reaktionstemperatur nehmen die hydrodynamischen Radien der Nanokugeln zu. Erhöht man hingegen die Reaktionstemperatur auf 80°C, ist die Stabilitätsgrenze des Systems erreicht.

Im Gegensatz dazu vergrößern sich die hydrodynamischen Radien der durch sauer katalysierte Polykondensation dargestellten Polyorganosiloxan-Nanokugeln, wenn die Temperatur von 20°C auf 50°C erhöht wird (siehe Tabelle 6.7). Wie bei der basisch katalysierten Polykondensation bricht die wässrige Dispersion, wenn die Synthese bei 80°C durchgeführt wird. Es werden

keine stabilen Nanokugeln erhalten. Erniedrigt man hingegen die Reaktionstemperatur von 20°C auf 5°C nehmen die hydrodynamischen Radien der Nanokugeln bei der sauer katalysierten Polykondensation ab. Die Abhängigkeit der hydrodynamischen Radien von der Temperatur ist graphisch in Abbildung 6.8 dargestellt.



**Abb. 6.8: Abhängigkeit des hydrodynamischen Radius nach der Kondensation der zweiten Schale von der Temperatur (■ kleine Kugeln, ▼ große Kugeln)**

Sowohl die Geschwindigkeitskonstante der Hydrolyse als auch die Geschwindigkeitskonstante der Kondensationsreaktion sind abhängig von der Temperatur.

Sanchez et al. fanden für die sauer katalysierte Hydrolyse von Tetraethoxysilan, das sich bei einer Erhöhung der Reaktionstemperatur von 10°C auf 25°C die Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse nahezu verdreifachen.<sup>[19]</sup> Für Tetramethoxysilan wurde bei einer Erhöhung der Reaktionstemperatur von 10°C auf 20°C eine Zunahme der Hydrolysegeschwindigkeit um etwa 35% gefunden. Es kann vermutet werden, dass die Temperaturabhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeiten der Monomere Diethoxydimethylsilan, p-Chlormethylphenyltrimethoxysilan (ClBz-T) und Trimethoxymethylsilan mehr oder weniger stark dem gleichen Trend folgt. Die Hydrolysegeschwindigkeit wird allerdings ebenfalls von sterischen Effekten beeinflusst, so dass davon ausgegangen werden kann, dass Trimethoxymethylsilan schneller hydrolysiert als ClBz-T.<sup>[19]</sup>

Die Temperaturabhängigkeit der Kondensationsreaktion wird von verschiedenen Faktoren beeinflusst:

Zum einen ist die Kondensationsgeschwindigkeit selbst gemäß Arrhenius von der Temperatur abhängig. Zum anderen unterliegt die Kondensationsreaktion der Diffusionskontrolle und damit der Viskosität des Reaktionsmediums. Die Viskosität des Wassers hängt stark von der Temperatur ab. Ihr Verlauf im betrachteten Temperaturbereich ist in Tabelle 6.8 dargestellt.

**Tabelle 6.8: Abhängigkeit der Viskosität des Wassers von der Temperatur**

Temperatur	Viskosität [cP] <sup>a</sup>
5°C	1.20
20°C	1.01
50°C	0.77

<sup>a</sup>: Die Berechnung der Viskosität erfolgte gemäß Gleichung 6.1<sup>[81]</sup>

$$\log \frac{\eta_{20}}{\eta} = \frac{A}{B} \quad (\text{Gl. 6.1})$$

$$A = 1.37023(t - 20) + 8.36 \cdot 10^{-4} (t - 20)^2$$

$$B = 109 + t$$

$$t: \text{Temperatur} / ^\circ\text{C}$$

Im Bereich von 5°C bis 50°C unterscheiden sich die Werte für die Viskosität des Wassers um 35%. Durch eine Erniedrigung der Reaktionstemperatur erhöht sich die Viskosität des Wassers, was zu einer Verlangsamung der intermolekularen Kondensationsgeschwindigkeit führt. Hierdurch würde der Radius der Nanokugel, wie beobachtet, kleiner. Bei einer Erhöhung der Reaktionstemperatur würde der umgekehrte Effekt auftreten. Aufgrund der erniedrigten Viskosität wird die intermolekulare Kondensation beschleunigt, wodurch die Nanoteilchen größer werden (siehe Tabelle 6.7).

Der gegenläufige Verlauf der hydrodynamischen Radien mit der Temperatur bei der sauren und basischen Polykondensation deutet auf den Einfluss der

Temperatur auf die Kondensationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit des Substitutionsgrads hin.

Bei alkylsubstituierten Silanverbindungen wird bei der sauer katalysierten Polykondensation eine Verzögerung der Kondensationsreaktion bei einer Erhöhung der Reaktionstemperatur von 25°C auf 50°C beobachtet. Bei arylsubstituierten Verbindungen erhöht sich hingegen die Kondensationsgeschwindigkeit mit der Temperatur.<sup>[82]</sup> Dies könnte bei erhöhter Reaktionstemperatur, zu einem verstärkten Einbau von ClBz-T, relativ zum unfunktionalisierten T-Monomer bzw. D-Monomer führen.

Aus den A-FI-FFF-MALLS-Messungen lassen sich des weiteren in Abhängigkeit der Temperatur die relativen Massenanteile der großen und der kleinen Kugeln bestimmen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.9 zusammengestellt.

**Tabelle 6.9: Massenanteile der großen und kleinen Kugeln nach der Kondensation der zweiten Schale in Abhängigkeit von der Temperatur**

<b>Temperatur</b>	<b>Anteil (kleine Kugeln) [%]</b>	<b>Anteil (große Kugeln) [%]</b>
5°C	91.8	8.2
20°C	94.0	6.0
50°C	94.5	5.5

Die relativen Massenanteile der beiden Kugelfractionen sind zwischen 20°C und 50°C nur geringfügig von der Temperatur abhängig. Bei einer Temperaturerniedrigung von 20°C auf 5°C nimmt der Massenanteil der großen Kugeln zu. Dies deutet daraufhin, dass die Temperatur neben der Größe der Nanokugeln auch die relativen Massenanteile der Nanokugeln beeinflusst.

## 6.4 Endcapping des Kernes

Der Einfluss des Endcappings des Kernes auf die Größenverteilung der Polyorganosiloxan-Nanokugeln wurde im Folgenden untersucht. Die Synthese erfolgte analog dem Referenzsystem (C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.02</sub>). Der PDMS-Kern lag allerdings einmal endgecappt und einmal nicht endgecappt vor.

Im Falle der nicht endgecappten Kerndispersion besteht die Möglichkeit, dass das PDMS an die folgenden zwei Schalen gebunden ist. Der Kern aus endgecappten PDMS-Ketten sollte nicht mit den Schalen verbunden sein, und kann somit, falls es die Maschenweite des Polyorganosiloxan-Netzwerkes ermöglicht, aus der Nanokugel entfernt werden. Um den Einfluss des Endcappings des Kernes auf die Größenverteilung der Polyorganosiloxan-Nanopartikel zu untersuchen, wurden die wässrigen Dispersionen nach der Kondensation der zweiten Schale mittels FI-FFF-UV bzw. A-FI-FFF-MALLS untersucht. Die bestimmten hydrodynamische Radien bzw. Trägheitsradien der großen und der kleinen Kugeln nach der Kondensation der zweiten Schale sind in Tabelle 6.10 zusammengestellt.

**Tabelle 6.10: Ergebnisse der FI-FFF-UV (Polystyrolatex-Kalibrierung) bzw. FI-FFF-MALLS (Berry-Fit) für C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.02</sub> mit und ohne Endcapping des Kernes**

C-S3-S <sub>300 rpm, S=0.02</sub>	R <sub>h, app</sub> [nm]		R <sub>g, app</sub> [nm]		ρ	
	1	2	1	2	1	2
Kern endgecappt	23.1 <sup>a</sup>	72.7 <sup>a</sup>	22.6	57.9	0.97	0.80
Kern nicht endgecappt	21.0 <sup>b</sup>	67.8 <sup>b</sup>	16.5	54.2	0.79	0.80

a: A-FI-FFF-UV, b: S-FI-FFF-UV

Aus Tabelle 6.10 kann man erkennen, dass die bimodale Größenverteilung der Nanokugeln nicht auf das Endcappen des Kernes zurückzuführen ist. Der Trägheitsradius und der hydrodynamische Radius der großen wie auch der kleinen Kugel nimmt allerdings ab, wenn der Kern nicht endgecappt wird.

Die beobachtete Größenabnahme ist allerdings nur gering ( $\approx 10\%$ ) und liegt damit innerhalb der Ansatzbedingten Größenvariation, die etwa 15% beträgt (siehe Kapitel 6.2).

Die Abnahme des hydrodynamischen Radius und des Trägheitsradius, wenn der Kern von C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.02</sub> nicht endgecappt ist, könnte allerdings auch auf die oben besprochene Bindung der Schalen an den Kern zurückzuführen sein, Dies hätte einen kompakteren Aufbau der Kugeln zur Folge. In Kombination mit diesem Effekt kann vermutet werden, dass sich die Oberflächeneigenschaften der Kerndispersion durch die Endcapping-Prozedur verändern, und somit ein kompakterer Aufbau der Nanokugeln begünstigt wird.

## 6.5 Funktionelles Monomer ClBz-T im Vergleich zu reinem T

Wie bereits in Kapitel 2 beschrieben, wird die Kondensationsgeschwindigkeit eines Silanmonomeren durch seine funktionellen Gruppen maßgeblich beeinflusst. In dem in dieser Arbeit behandelten System werden neben dem Kettenbildner Diethoxydimethylsilan (D) die Netzwurkbildner Trimethoxymethylsilan (T) und p-Chlormethylphenyltrimethoxysilan (ClBz-T) eingesetzt.

Aus der Literatur ist bekannt, dass elektronenziehende Gruppen, wie z.B. eine p-Chlorphenylgruppe, die Kondensationsgeschwindigkeit eines Silanmonomeren im Vergleich zu Alkylsilanmonomeren verlangsamen.<sup>[22]</sup>

Somit kann davon ausgegangen werden, dass ClBz-T eine langsamere Kondensationsgeschwindigkeit, verglichen mit T, aufweist. Um zu untersuchen, ob diese unterschiedlichen Kondensationsgeschwindigkeiten für die Bildung der bimodalen Größenverteilung verantwortlich sind, wurde während der Synthese ClBz-T gegen T ausgetauscht (C-S0-S<sub>300 rpm, S=0.02</sub>) und diese Probe mit dem Referenzsystem (C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.02</sub>) verglichen.

Die wässrigen Dispersionen der zweiten Schalen wurden hierzu mittels FI-FFF-UV bzw. FI-FFF-MALLS untersucht. Die aus diesen Messungen bestimmten hydrodynamischen Radien bzw. Trägheitsradien der großen und der kleinen Kugeln sind in Tabelle 6.11 zusammengestellt.

**Tabelle 6.11: Ergebnisse der FI-FFF-UV- (Polystyrollatex-Kalibrierung) bzw. FI-FFF-MALLS-Messungen (Berry-Fit) für C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.02</sub> und C-S0-S<sub>300 rpm, S=0.02</sub>**

	<b>R<sub>h, app</sub> [nm]</b>		<b>R<sub>g, app</sub> [nm]</b>		<b>ρ</b>	
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>2</b>
C-S3-S <sub>300 rpm, S=0.02</sub>	23.1	72.7	22.6	57.9	0.97	0.80
C-S0-S <sub>300 rpm, S=0.02</sub>	20.3	61.5	22.0	64.9	1.08	1.06

Aus Tabelle 6.11 ist ersichtlich, dass sowohl der hydrodynamische Radius, wie auch der Trägheitsradius der kleinen Kugeln bei Cokondensation mit CIBz-T größer ist als bei Verwendung von T. Diese Größendifferenz ist allerdings nicht sehr ausgeprägt, und liegt prinzipiell, wie bereits in Kapitel 6.2 bzw. 6.4 angesprochen innerhalb der Reproduzierbarkeit der einzelnen Synthesen.

Der größere hydrodynamischen Radius und Trägheitsradius der kleinen Kugeln mit CIBz-T kann allerdings, wie am Beginn dieses Abschnittes dargestellt, mit der geringeren Kondensationsgeschwindigkeit von CIBz-T im Vergleich zum unfunktionalisierten T interpretiert werden. Kugeln mit CIBz-T weisen aufgrund dieses Effektes eine geringere Vernetzungsdichte auf, wodurch ihr hydrodynamischer Radius größer wird, als wenn statt dessen ausschließlich T als Vernetzer in die Nanokugel einkondensiert worden wäre.<sup>[13]</sup>

Wie bei den kleinen Kugeln ist der hydrodynamische Radius der großen Kugeln bei Cokondensation mit CIBz-T größer. Der Trägheitsradius verhält sich allerdings umgekehrt. Bei Cokondensation mit CIBz-T ist der Trägheitsradius kleiner, als wenn CIBz-T gegen T ausgetauscht wurde. Dies deutet darauf hin, dass neben den unterschiedlichen Kondensationsgeschwindigkeiten von CIBz-T und T noch andere Einflussfaktoren eine Rolle spielen, wie z.B. unterschiedliche dn/dc-Werte (siehe Kapitel 7.1).

Aus den A-FI-FFF-MALLS-Messungen kann noch bestimmt werden, ob die Cokondensation mit CIBz-T einen Einfluss auf den relativen Massenanteil der großen und der kleinen Kugeln hat (Tabelle 6.12).

**Tabelle 6.12: Anteile der großen und der kleinen Kugeln bei C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.02</sub> und C-S0-S<sub>300 rpm, S=0.02</sub>**

	Massenanteile [%]	
	1	2
C-S3-S <sub>300 rpm, S=0.02</sub>	94.0	6.0
C-S0-S <sub>300 rpm, S=0.02</sub>	92.3	7.7

Der Anteil der großen Kugeln wird bei der Cokondensation mit CIBz-T geringfügig kleiner - dieses Monomer ist aber nicht für die Bimodalität der Größenverteilung verantwortlich.

## 6.6 Rührergeschwindigkeit

In vorangegangenen Arbeiten kam es bei der Synthese von homogenen Polyorganosiloxan-Netzwerken mit niedrigem Vernetzeranteil zur Bildung von unterschiedlichen, nicht getrennt isolierbaren Spezies.<sup>[2]</sup> Dies wurde auf einen anfänglich zu geringen Umsatz zurückgeführt. Durch die Verwendung einer Ultraschallsonde anstatt eines KPG-Rührers in der Anfangsphase der Reaktion konnten Netzwerke mit einer engeren Größenverteilung erhalten werden.

Diese Vorgehensweise wurde auf das in dieser Arbeit bearbeitete System übertragen. Aus experimentellen Gründen wurde anstatt einer Ultraschallsonde ein Ultrathorax verwendet, der zu Rührergeschwindigkeiten zwischen 6000 rpm und 26000 rpm in der Lage ist.

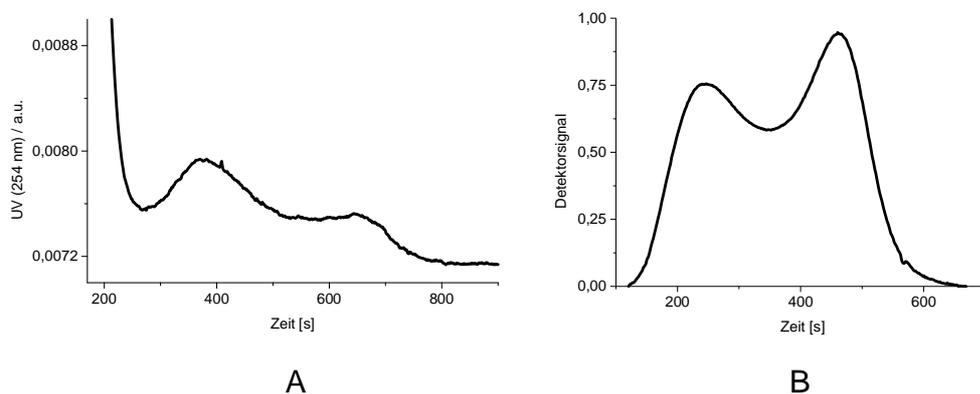
### 6.6.1 Erhöhung der Rührergeschwindigkeit

Die Rührergeschwindigkeit wurde während der ersten Stunde ab Start der Zugabe des Kernmonomeren zur wässrigen Dispersion variiert. Dies bedeutet, dass die wässrige Dispersion während der 40 Minuten dauernden Monomerzugabe und noch zwanzig Minuten darüber hinaus mit 6000 rpm, 10000 rpm und 14000 rpm gerührt wurde, um den Einfluss der Rührergeschwindigkeit auf die auftretende Bimodalität zu untersuchen. Nach einer Stunde wurde die Rührergeschwindigkeit für den Rest der Synthese auf 300 rpm erniedrigt. Dies entspricht der Rührergeschwindigkeit die während der gesamten Synthese des Referenzsystems (C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.02</sub>) verwendet wird.

### 6.6.1.1 Analyse mittels A-FI-FFF-UV und A-FI-FFF-MALLS

a) 6000 rpm

Die wässrige Dispersion von C-S3-S<sub>6000 rpm, S=0.02</sub> wurde mittels A-FI-FFF-UV und A-FI-FFF-MALLS untersucht. Die Elugramme sind in Abbildung 6.9 zusammengestellt.



**Abb. 6.9: A: A-FI-FFF-UV von C-S3-S<sub>6000 rpm, S=0.02</sub>; B: A-FI-FFF-MALLS von C-S3-S<sub>6000 rpm, S=0.02</sub>**

Man kann sowohl in der A-FI-FFF-UV, als auch in der A-FI-FFF-MALLS weiterhin eine bimodale Größenverteilung der Nanokugeln erkennen. Aus den Messungen wurden die Trägheitsradien und hydrodynamischen Radien der großen und der kleinen Kugeln bestimmt und mit den Radien des Referenzsystems verglichen (Tabelle 6.13).

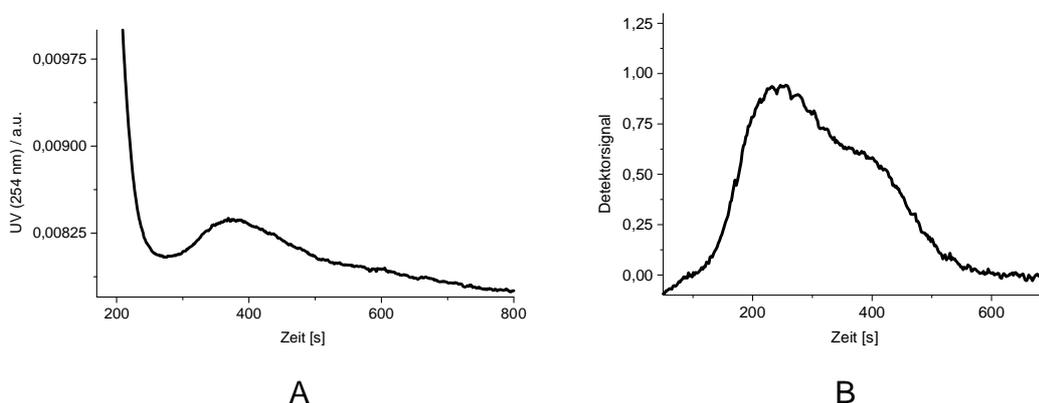
**Tabelle 6.13: A-FI-FFF-UV-Ergebnisse (Polystyrolatex-Kalibrierung) und A-FI-FFF-MALLS-Ergebnisse (Berry-Fit) für C-S3-S<sub>6000 rpm, S=0.02</sub> im Vergleich mit den Ergebnissen für C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.02</sub>**

Parameter	C-S3-S <sub>6000 rpm, S=0.02</sub>		C-S3-S <sub>300 rpm, S=0.02</sub>	
	1	2	1	2
R <sub>g, app</sub> [nm]	21.9	46.5	22.2	57.9
R <sub>h, app</sub> [nm]	24.5	58.3	23.1	72.7
ρ	0.89	0.80	0.96	0.80

Vergleicht man C-S3-S<sub>6000 rpm, S=0.02</sub> mit dem Referenzsystem (C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.02</sub>), so ist zu erkennen, dass die Größe der kleinen Kugeln von der Erhöhung der Rührergeschwindigkeit nahezu unbeeinflusst ist, während der Radius der großen Kugeln durch die Erhöhung der Rührergeschwindigkeit während der ersten Stunde abnimmt. Da die beiden Fraktionen von C-S3-S<sub>6000 rpm, S=0.02</sub> in der FI-FFF nicht ausreichend separiert sind, wird auf eine Auswertung des Anteils der großen und der kleinen Kugeln verzichtet.

b) 10000 rpm

Um die weitere Abhängigkeit der Radien von der Rührergeschwindigkeit zu untersuchen wurde sie auf 10000 rpm erhöht. Die wässrige Dispersion von C-S3-S<sub>10000 rpm, S=0.02</sub> wurde mittels A-FI-FFF-UV und A-FI-FFF-MALLS untersucht. Die hierdurch erhaltenen Eluogramme sind in Abbildung 6.10 dargestellt.



**Abb. 6.10: A-FI-FFF von C-S3-S<sub>10000 rpm, S=0.02</sub>; A: A-FI-FFF-UV B: A-FI-FFF-MALLS**

Wie aus Abbildung 6.10 A hervorgeht, werden Kugeln mit einer monomodalen Größenverteilung erhalten, die allerdings ein ausgeprägtes Tailing aufweist. In der A-FI-FFF-MALLS-Messung (Abbildung 6.10 B) wird eine hochmolekulare Schulter in der Größenverteilung sichtbar.

Aus dem A-FI-FFF-UV- bzw. A-FI-FFF-MALLS-Eluogramm wurde der hydrodynamische Radius und der Trägheitsradius der synthetisierten Nanokugeln bestimmt. Diese Ergebnisse wurden mit der Referenzprobe (C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.02</sub>) verglichen. Die für die hochmolekularen Teilchen von C-S3-S<sub>10000 rpm, S=0.02</sub> bestimmten Größen sind in Tabelle 6.14 kursiv gesetzt.

**Tabelle 6.14: A-FI-FFF-UV-Ergebnisse (Polystyrolatex-Kalibrierung) und A-FI-FFF-MALLS-Ergebnisse (Berry-Fit) für C-S3-S<sub>10000 rpm, S=0.02</sub> im Vergleich zu C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.02</sub>**

Parameter	C-S3-S <sub>10000 rpm, S=0.02</sub>		C-S3-S <sub>300 rpm, S=0.02</sub>	
	1	2	1	2
R <sub>g, app</sub> [nm]	21.7	<i>42.8</i>	22.2	57.9
R <sub>h, app</sub> [nm]	22.8	<i>52.7</i>	23.1	72.7
ρ	0.95	<i>0.81</i>	0.96	0.80

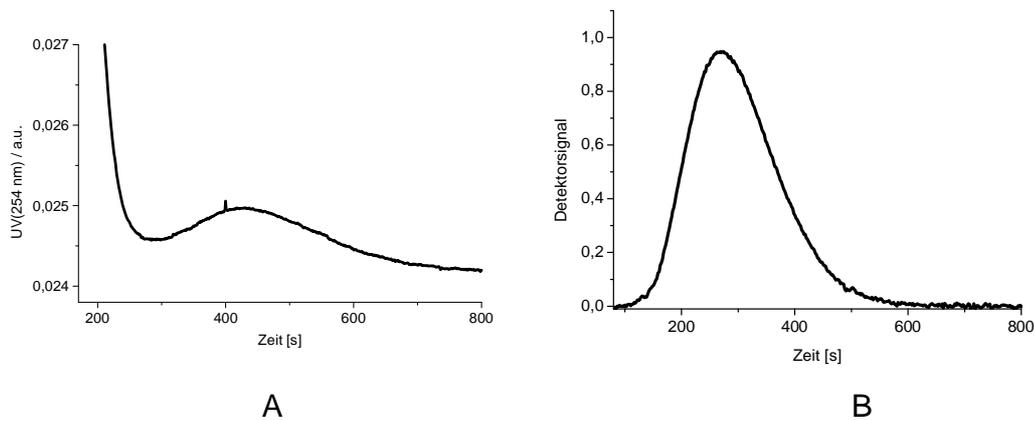
Wie man aus Tabelle 6.14 erkennen kann, hat die Erhöhung der Rührergeschwindigkeit von 300 rpm auf 10000 rpm während der ersten Stunde der Kondensation des Kernes nahezu keine Auswirkung auf die Größe der kleinen Nanokugeln. Der Trägheitsradius und der hydrodynamische Radius der großen Nanokugeln nimmt allerdings mit der Erhöhung der Rührergeschwindigkeit ab.

c) 14000 rpm

Mit einer Rührergeschwindigkeit von 10000 rpm während der ersten Stunde der Kondensation des Kernes werden Kugeln mit einer monomodalen Größenverteilung erhalten. Die Größenverteilung weist allerdings noch eine hochmolekulare Schulter auf. Um die Bildung dieser hochmolekularen

Nanoteilchen zu verhindern, wurde die Rührergeschwindigkeit auf 14000 rpm erhöht.

Die wässrige Dispersion von C-S3-S<sub>14000 rpm, S=0.02</sub> wurde mittels A-FI-FFF-UV bzw. A-FI-FFF-MALLS untersucht.



**Abb. 6.11: A: A-FI-FFF-UV von C-S3-S<sub>14000 rpm, S=0.02</sub>; B: A-FI-FFF-MALLS von C-S3-S<sub>14000 rpm, S=0.02</sub>**

Bei einer Rührergeschwindigkeit von 14000 rpm während der ersten Stunde der Kondensation des Kernes werden Nanokugeln mit monomodaler Größenverteilung erhalten. Auch in der A-FI-FFF-MALLS ist keine hochmolekulare Schulter detektierbar. Die Auswertung der Ergebnisse bezüglich des hydrodynamischen Radius und Trägheitsradius ist in Tabelle 6.15 zusammengestellt.

**Tabelle 6.15: A-FI-FFF-UV-Ergebnisse (Polystyrolatex-Kalibrierung) und A-FI-FFF-MALLS-Ergebnisse (Berry-Fit) für C-S3-S<sub>14000 rpm, S=0.02</sub> im Vergleich zu den kleinen Kugeln von C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.02</sub>**

Parameter	C-S3-S <sub>14000 rpm, S=0.02</sub>	C-S3-S <sub>300 rpm, S=0.02</sub> (kleine Kugeln)
R <sub>g, app</sub> [nm]	25.2	22.2
R <sub>h, app</sub> [nm]	30.3	23.1
ρ	0.83	0.96

Der Trägheitsradius und der hydrodynamische Radius von C-S3-S<sub>14000 rpm, S=0.02</sub> ist etwas größer als der Radius der kleinen Kugeln des Referenzsystems (C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.02</sub>).

### 6.6.2 Zusammenfassung

Die Rührergeschwindigkeit während der ersten Stunde ab Zugabe des Kernmonomeren zur wässrigen Dispersion hat maßgeblichen Einfluss auf die Größenverteilung der gebildeten Nanokugeln. Eine Erhöhung der Rührergeschwindigkeit auf 14000 rpm führt zu monomodalen Kugeln. Die Bildung der großen Kugeln wird durch die Erhöhung der Rührergeschwindigkeit unterdrückt, während die Größe der kleinen Kugeln kaum beeinflusst wird.

Die in diesem Abschnitt gewonnenen Erkenntnisse deuten darauf hin, dass die Ursache der Bimodalität in der Kerndispersion zu suchen ist. Diese Bimodalität muss in der Anfangsphase der Polykondensation des Kernmonomeren entstehen, da die Erhöhung der Rührergeschwindigkeit während der ersten Stunde der Kondensation des Kernes die Bimodalität in den synthetisierten Nanokugeln zunächst verringert und bei weiterer Erhöhung schließlich ganz unterdrückt. Es kann vermutet werden, dass die Erhöhung der Rührergeschwindigkeit einen starken Einfluss auf die Reaktionskinetik der bei der Kondensation ablaufenden Reaktionen hat. Der Einfluss in der Kerndispersion wird in Kapitel 8 detailliert untersucht.

## 6.7 Flottenverhältniss S

Es hat sich bereits bei den durch basische Polykondensation dargestellten Polyorganosiloxan-Nanokugeln gezeigt, dass das Flottenverhältnis S Einfluss auf den Partikelradius hat. Das Flottenverhältnis S ist wie folgt definiert:

$$S = \frac{m_{Tensid}}{m_{Monomer}} \quad (\text{Gl. 6.2})$$

Für die Polymerisation in  $\mu$ -Emulsion werden in der Literatur zwei Modelle zur Beschreibung der Abhängigkeit der Teilchengröße vom Flottenverhältnis vorgeschlagen.

Bei dem von Antonietti et al. vorgeschlagenen Modell sind die hydrophoben Alkylketten des Tensids nicht im Nanoteilchen integriert, sondern befinden sich auf seiner Oberfläche.<sup>[16]</sup> Das Tensid bildet eine Monoschicht um die Nanokugel und vergrößert den hydrodynamischen Radius  $R_h$  um einen konstanten Wert, die sogenannte Tensidschichtdicke.

Wenn man die berechneten mit den experimentellen Werten vergleicht, so ergeben sich allerdings zu große Werte für die Tensidschichtdicke und zu kleine Werte für den Platzbedarf der Kopfgruppe des Tensids.<sup>[83]</sup>

Die Modellvorstellungen von Antonietti wurden von Wu modifiziert.<sup>[83]</sup> In diesem Modell sind die Alkylketten des Tensidmoleküls im Nanoteilchen integriert, so dass nur noch die Kopfgruppe des Tensidmoleküls einen Beitrag zum hydrodynamischen Radius der Nanoteilchen liefert. Das Modell von Wu liefert eine lineare Beziehung zwischen dem inversen Flottenverhältnis und dem hydrodynamischen Radius (Gleichung 6.3), wobei es realistische Werte für den Platzbedarf der Tensidkopfgruppe und für die Tensidschichtdicke liefert.

$$S^{-1} = \frac{N_{AP} a_0}{3M_T} R + C \quad (\text{Gl. 6.3})$$

C ist von der Schichtdicke b des Tensids auf dem Partikel abhängig und kann durch Gleichung 6.4 beschrieben werden.

$$C = a_0 \frac{N_A \rho_P}{3M_T} 2b^{-1} \quad (\text{Gl. 6.4})$$

$N_A$ : Avogadro-Konstante

$M_T$ : Molmasse des Tensids

$\rho_P$ : Partikeldichte in Lösung

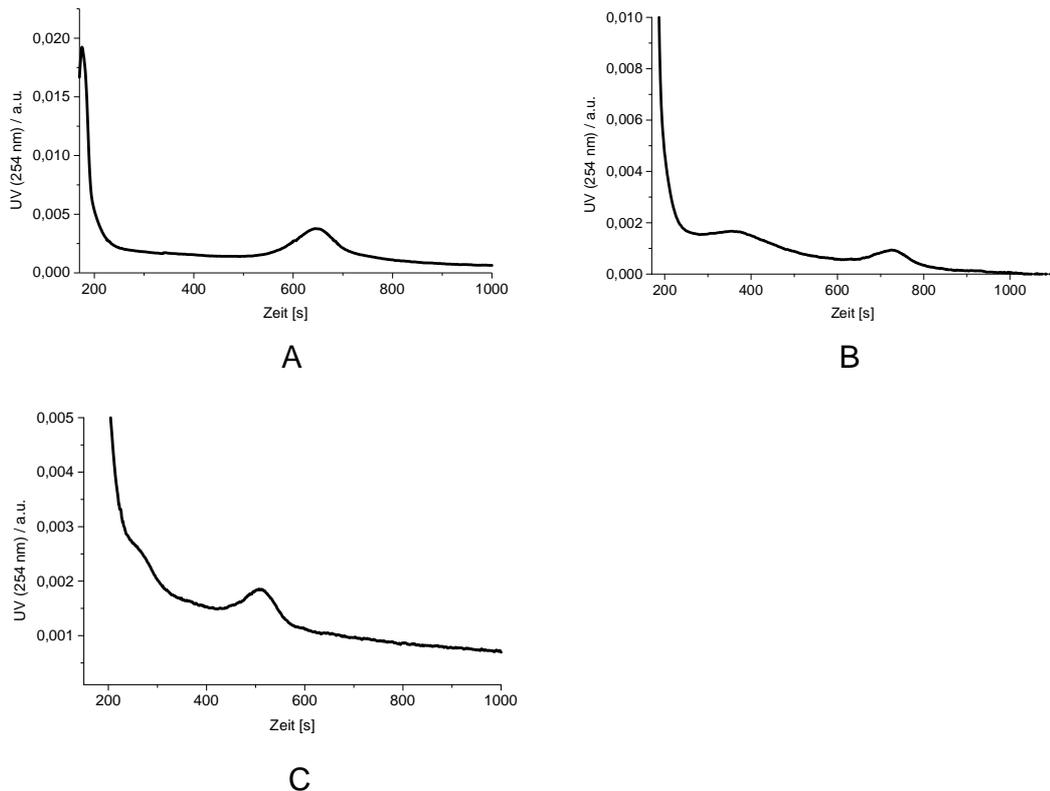
$a_0$ : Platzbedarf der Tensidkopfgruppe

R: Radius

Um den Einfluss des Flottenverhältnisses auf die Größenverteilung der Polyorganosiloxan-Nanokugeln zu untersuchen, wurde bei der in Kapitel 5 beschriebenen Synthese das Flottenverhältnis zwischen  $S=0.001$  und  $S=0.07$  variiert.

### 6.7.1 Analyse von C-S3-S<sub>300 rpm, S</sub> mittels A-FI-FFF-UV und A-FI-FFF-MALLS

Die wässrigen Dispersionen nach der zweiten Schale wurden mittels A-FI-FFF-UV und A-FI-FFF-MALLS untersucht. Die FFF-Elugramme einiger ausgewählter Nanokugeln sind in Abbildung 6.13 dargestellt.

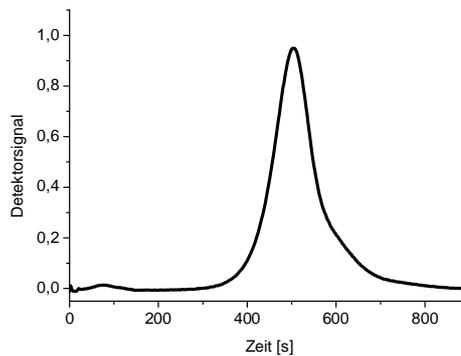


**Abb. 6.13: A-FI-FFF-UV-Elugramme von C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.001</sub> (A), C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.02</sub> (B) und C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.07</sub> (C)**

Wie man aus Abbildung 6.13 erkennen kann, werden bei einem Flottenverhältnis von  $S=0.02$  Nanokugeln mit einer bimodalen Größenverteilung erhalten, während bei einer Erniedrigung des Flottenverhältnisses auf  $S=0.001$  Nanokugeln mit monomodaler Größenverteilung entstehen. Wird das Flottenverhältnis auf  $S=0.0004$  erniedrigt, bricht die Dispersion und es werden keine stabilen Nanokugeln erhalten. Bei einer Erhöhung des Flottenverhältnisses auf  $S=0.07$  bleibt die bimodale Größenverteilung zwar

bestehen, allerdings nimmt die Größe sowohl der kleinen als auch der großen Nanokugeln im Vergleich zu  $S=0.02$  ab.

Die monomodalen Nanokugeln aus Abbildung 6.13 A (C-S3-S<sub>300 rpm</sub>,  $S=0.001$ ) wurden mittels A-FI-FFF-MALLS untersucht, um eventuell bei der Synthese auftretende Zweitnukleation zu erkennen.



**Abb. 6.14:** A-FI-FFF-MALLS-Elogramm von C-S3-S<sub>300 rpm</sub>,  $S=0.001$

Die Überprüfung von C-S3-S<sub>300 rpm</sub>,  $S=0.001$  mittels A-FI-FFF-MALLS ergibt nur einen marginalen Anteil an Zweitnukleation. Diese ist in Abbildung 6.14 bei einer Elutionszeit von 75 s schwach zu erkennen. Zukünftige Untersuchungen müssen zeigen, ob es sich hierbei um Nanokugeln oder Oligomerfraktionen handelt.

Die Ergebnisse einer systematischen Untersuchung der Abhängigkeit der Radien vom Flottenverhältnis liegen in Tabelle 6.17 vor.

Tabelle 6.17: Auswirkung von S auf  $R_h$ ,  $R_g$  und  $\rho$  der großen und der kleine Kugeln nach der Kondensation der zweiten Schale

S	S <sup>-1</sup>	R <sub>h, app</sub> [nm]		R <sub>g, app</sub> [nm]		ρ	
		1	2	1	2	1	2
0.001	1000	59.7		45.9		0.77	
0.002	500	40.6		*		*	
0.01	100	31.7	70.8	30.3	63.7	0.96	0.89
0.02	50	23.1	72.7	22.2	57.9	0.96	0.80
0.03	33.3	12.5	50.5	*	45.5	*	0.91
0.07	14.3	11.6	41.6	< 10	35.1	-	0.84

\* wurde nicht bestimmt  
 - Bestimmung nicht möglich

Wie man aus Tabelle 6.17 erkennen kann, ist die Größenverteilung der Nanokugeln bei sehr kleinen Flottenverhältnissen monomodal. Mit steigendem Flottenverhältnis wird die bimodale Größenverteilung der Nanokugeln beobachtet. Der hydrodynamische Radius  $R_h$  wie auch der Trägheitsradius  $R_g$  nehmen sowohl bei den kleinen als auch bei den großen Kugeln mit steigendem Flottenverhältnis ab (siehe Abbildung 6.15).

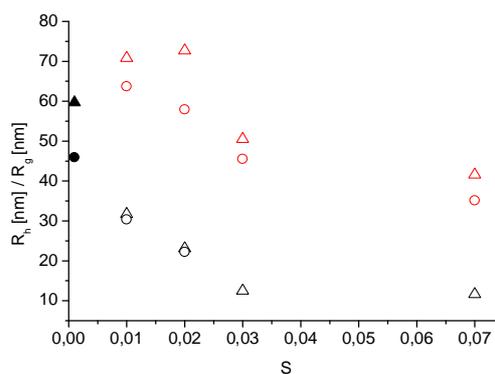
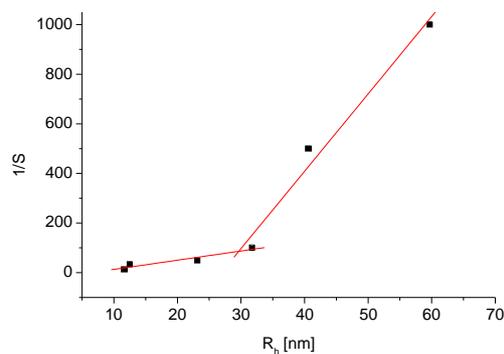


Abb. 6.15: Abhängigkeit des  $R_h$  bzw.  $R_g$  der kleinen und großen Kugeln nach der Kondensation der zweiten Schale vom Flottenverhältnis ( $R_h$  der kleine Kugeln: offenes schwarzes Dreieck,  $R_h$  der großen Kugeln: offenes rotes Dreieck,  $R_g$  der kleinen Kugeln: offener schwarzer Kreis,  $R_g$  der großen Kugeln: offener roter Kreis,  $R_h$ (C-S3-S<sub>300</sub> rpm, S=0.001): gefülltes schwarzes Dreieck,  $R_g$ (C-S3-S<sub>300</sub> rpm, S=0.001): gefüllter schwarzer Kreis)

Zur Beschreibung der Abhängigkeit des hydrodynamischen Radius vom Flottenverhältnis wurde das Modell von Wu angewandt.

In Abbildung 6.16 ist das inverse Flottenverhältnis  $1/S$  gegen den hydrodynamischen Radius  $R_h$  für die kleinen Kugeln nach der Kondensation der zweiten Schale aufgetragen.



**Abb. 6.16:  $1/S$  gegen  $R_h$  für die kleinen Kugeln nach der Kondensation der zweiten Schale**

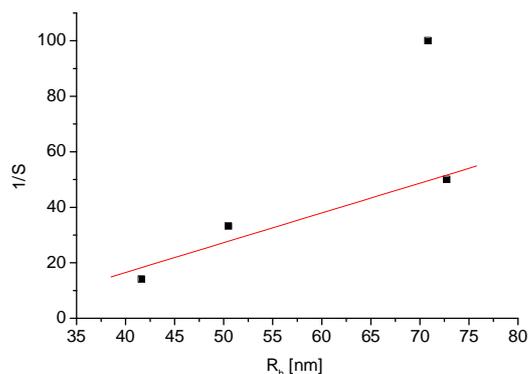
Eine lineare Abhängigkeit von  $1/S$  mit  $R_h$  wird zwischen  $14.3 \leq S^{-1} \leq 50$  beobachtet. In diesem Bereich würde die Reaktion gemäß Wu einer Polymerisation in  $\mu$ -Emulsion entsprechen. Wenn man diesen Bereich linear fittet, erhält man einen Achsenabschnitt von  $A=-6.2$  und die Steigung ergibt sich zu  $B=2.5$ . Der Achsenabschnitt korreliert nach dem Modell von Wu mit der Tensidschichte  $b$  und muss Werte  $> -1$  annehmen. Bei Werten kleiner  $-1$  würden sich aus Gleichung 6.3 negative Tensidschichtdicken ergeben. Dies spricht dafür, dass sich das betrachtete System nicht ausschließlich mit dem Modell von Wu beschreiben lässt, sondern noch andere Effekte, wie z.B. Selbststabilisierung eine Rolle spielen.

Wenn man die größeren  $1/S$ -Werte ebenfalls linear anpasst, ergibt sich ein Schnittpunkt bei  $1/S=65$ . Dies entspricht einem Flottenverhältnis von  $S=0.015$  und damit einem pH-Wert zu Beginn der Polykondensation von  $\text{pH}=2.05$ . Bei  $\text{pH}=2$  liegt der isoelektrische Punkt von Polysiloxanen, d.h. unterhalb von  $\text{pH}=2$  sind die Partikel positiv, oberhalb von  $\text{pH}=2$  sind sie negativ geladen.<sup>[26]</sup> Es kann daher vermutet werden, dass sich in diesem Bereich der Mechanismus der

Partikelstabilisierung ändert und neben dem Modell von Wu andere Modellvorstellungen Berücksichtigung finden müssen.

F. Baumann hat gezeigt, dass der hydrodynamische Radius bei den durch basisch katalysierte Polykondensation dargestellten Polyorganosiloxanen bei konstantem Flottenverhältnis noch abhängig vom Katalysatorgehalt ist.<sup>[13]</sup> Im Gegensatz zu den durch basisch katalysierte Polykondensation synthetisierten  $\mu$ -Gelen ist es im sauren Medium nicht einfach möglich, den Katalysatorgehalt unabhängig vom Flottenverhältnis zu variieren. Die verwendete Dodecylbenzolsulfonsäure wirkt sowohl als Tensid als auch als Katalysator. Hierdurch ist es nicht möglich, den Verlauf des inversen Flottenverhältnisses mit dem hydrodynamischen Radius nur mit dem Einfluss des Tensids zu interpretieren, da in diesem Fall auch der Katalysatorgehalt die Abhängigkeit von  $R_h$  mit  $S^{-1}$  beeinflussen kann.

Abbildung 6.17 zeigt das inverse Flottenverhältnis  $1/S$  gegen den hydrodynamischen Radius  $R_h$  für die großen Kugeln nach der Kondensation der zweiten Schale.



**Abb. 6.17:**  $1/S$  gegen  $R_h$  für die großen Kugeln nach der Kondensation der zweiten Schale

Es wird eine lineare Abhängigkeit von  $S^{-1}$  mit  $R_h$  zwischen  $S^{-1}=14.3$  und  $S^{-1}=50$  beobachtet. Die lineare Anpassung dieser Punkte liefert einen Achsenabschnitt

von  $-26.4$  was für die großen Kugeln ebenfalls dafür spricht, dass das Modell von Wu das vorliegende System nicht vollständig beschreiben kann.

Der Punkt bei  $S^{-1}=100$  wurde nicht mehr berücksichtigt, er entspricht einem pH-Wert am Beginn der Polykondensation von  $\text{pH}=2.2$ , d.h. nahe am isoelektrischen Punkt der Siloxane.

Der Abbruch der Linearität von  $1/S$  mit  $R_h$  tritt sowohl für die kleinen als auch für die großen Kugeln konsistent bei einem pH zwischen 2 und 2.2 auf. Dies spricht für eine Änderung der Partikelstabilisierung nahe dem isoelektrischen Punkt der Polysiloxane.

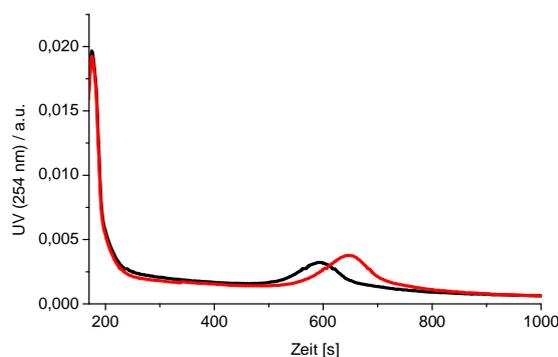
## 7 Charakterisierung und Untersuchung der Eigenschaften von Nanokugeln mit einer monomodalen Größenverteilung

Wie in Kapitel 6.6 und 6.7 beschrieben, werden durch eine Erniedrigung des Flottenverhältnis auf  $S=0.001$  oder durch eine Erhöhung der Rührergeschwindigkeit auf 14000 rpm während der ersten Stunde der Kondensation des Kernes Kugeln mit einer monomodalen Größenverteilung erhalten. Hierbei ist zu beachten, dass die Kondensationszeit der ersten Schale 4 h beträgt. Der Aufbau und die Eigenschaften dieser Nanokugeln sollen im folgenden mit verschiedenen analytischen Methoden näher untersucht werden.

### 7.1 Charakterisierung von C-S3<sub>300 rpm, S=0.001</sub> und C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.001</sub>

#### 7.1.1 Analyse mittels A-FI-FFF-MALLS, A-FI-FFF-UV, DLS und SLS

Die wässrigen Dispersionen von C-S3<sub>300 rpm, S=0.001</sub> und C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.001</sub> wurden mit A-FI-FFF-UV untersucht (Abbildung 7.1) um das Größenwachstum der Nanokugeln von der ersten zur zweiten Schale zu untersuchen.



**Abb. 7.1: Überlagerung von A-FI-FFF-UV-Messungen von C-S3<sub>300 rpm, S=0.001</sub> (schwarz) und C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.001</sub> (rot)**

Wie man aus Abbildung 7.1 entnehmen kann, ist von der ersten (schwarz markiert) zur zweiten Schale (rot) eine Erhöhung der Elutionszeit zu erkennen. Dies ist gleichbedeutend mit einem Größenzuwachs, der in diesem Fall der Dicke der zweiten Schale entspricht.

In Kapitel 6.1 wurde dargelegt, dass der Radius der Nanokugeln nach der zweiten Schale kleiner ist als nach der ersten Schale, wenn die Kondensationszeit der ersten Schale 240 Minuten beträgt. In dem in Abbildung 7.1 dargestellten Beispiel erfolgt hingegen ein Größenzuwachs von der ersten zur zweiten Schale. Der pH-Wert zu Beginn der Polykondensation beträgt in diesem Beispiel 3.2, d.h. der pH-Wert liegt über dem isoelektrischen Punkt der Polysiloxane. Es kann vermutet werden, dass der Größenzuwachs von der ersten zur zweiten Schale auf veränderte Kondensations- und Hydrolyseeigenschaften zurückzuführen ist.

Aus den A-FI-FFFF-UV-Messungen kann mit Hilfe einer Polystyrolatex-Kalibrierung der hydrodynamische Radius der Nanokugel nach der ersten und der zweiten Schale bestimmt werden. Im folgenden werden die Ergebnisse der A-FI-FFF-UV- mit den Ergebnissen der A-FI-FFF-MALLS-Messungen, sowie mit den Resultaten der dynamischen und statischen Lichtstreuung verglichen, um Rückschlüsse auf den Aufbau der erhaltenen Nanopartikel ziehen zu können.

**Tabelle 7.1: Ergebnisse der DLS und SLS für C-S3<sub>300 rpm, S=0.001</sub> und C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.001</sub> im Vergleich mit den Ergebnissen aus der A-FI-FFF-UV/MALLS**

<b>Methode</b>	<b>C-S3<sub>300 rpm, S=0.001</sub></b>	<b><math>\rho</math></b>	<b>C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.001</sub></b>	<b><math>\rho</math></b>
$R_{h, app}$ (DLS) [nm]	44.6 <sup>a</sup>		48.1 <sup>a</sup> 54.2 <sup>b</sup>	
$R_{g, app}$ (SLS) [nm]	38.2 <sup>a</sup>	0.86	37.9 <sup>a</sup>	0.79
$R_{h, app}$ (FI-FFF-UV) [nm]	52.4		59.4	
$R_{g, app}$ (FI-FFF-MALLS) [nm]	*		45.9	0.77

\* Wert wurde nicht bestimmt

<sup>a</sup> Filter: 0.2  $\mu$ m Porengröße

<sup>b</sup> Filter: 0.45  $\mu$ m Porengröße

In Tabelle 7.1 ist deutlich zu erkennen, dass die durch FI-FFF-UV bzw. FI-FFF-MALLS bestimmten Radien für C-S3<sub>300 rpm, S=0.001</sub> bzw. C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.001</sub> um 10 bis 20 % höher liegen, als die durch DLS bzw. SLS bestimmten Radien.

Prinzipiell liefert die SLS das z-Mittel des Trägheitsradius und die DLS das z-Mittel des inversen hydrodynamischen Radius. Die Erfahrung hat gezeigt, wie auch in dieser Arbeit immer wieder bestätigt wurde, dass die SLS und DLS größere Radien bestimmt, wenn man sie mit den Ergebnissen der FI-FFF-UV bzw. FI-FFF-MALLS vergleicht. Dies deutet an, dass die niedrigeren Werte der DLS und SLS in diesem Fall auf probenspezifische Eigenschaften zurückzuführen sind.

Für die Lichtstreuung werden die Probenlösungen vor der Messung filtriert. Aus Tabelle 7.1 kann man für C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.001</sub> erkennen, dass durch die Verwendung eines Filters mit größerer Porengröße der hydrodynamische Radius zunimmt, was dafür sprechen könnte, dass größere Partikel herausfiltriert worden sind. Der neu bestimmte hydrodynamische Radius übersteigt allerdings nicht den mittels FI-FFF-UV bestimmten Wert. Dies könnte auf Adsorptionsverluste während der Filtration der Probe zurückzuführen sein. Um zu unterscheiden, ob aufgrund der Probenpräparation größere Partikel aus der Probe herausfiltriert werden oder ob es zu Adsorption von Probenbestandteilen auf dem Filtermaterial kommt, müssen bildgebende Methoden, wie Rasterkraft- und Transmissionselektronenmikroskopie eingesetzt werden.

Ein weiterer Grund dafür, dass die A-FI-FFF höhere Werte liefert als die DLS könnte in einer leichten Asymmetrie des Elutionspeaks liegen, was bewirkt, dass der hydrodynamische Radius geringfügig zu hoch bestimmt wird.

Um Aussagen über die Radienpolydispersität von C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.001</sub> treffen zu können wurde in der DLS der reduzierte zweite Kumulant bei 90° bestimmt. Er beträgt 0.04, dies entspricht einer Radienpolydispersität von 54.4 nm +/- 20%.

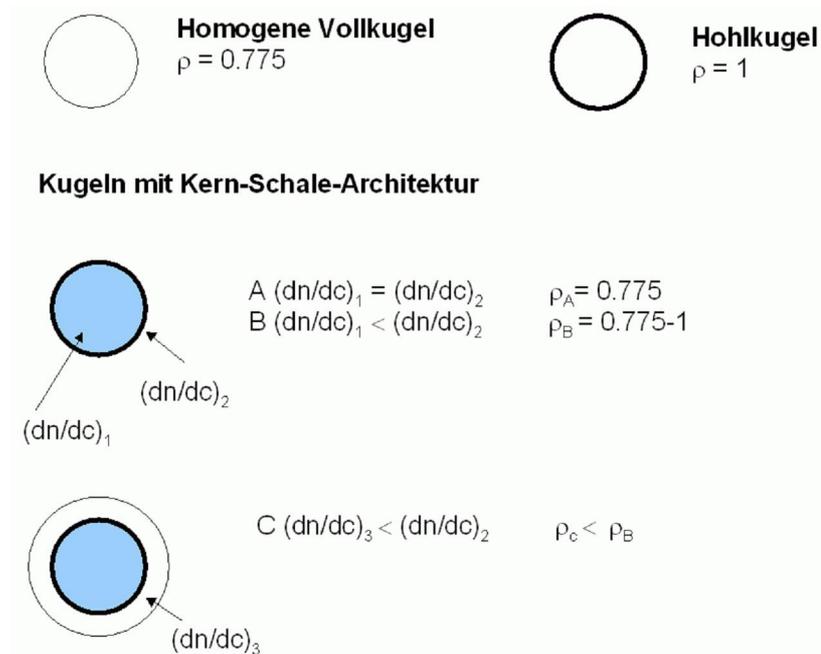
Des Weiteren ist aus Tabelle 7.1 zu entnehmen, dass der  $\rho$ -Wert von der ersten zur zweiten Schale abnimmt. Dies kann auf mehrere Einflüsse zurückzuführen

sein. Wie bereits in Kapitel 6.1 angesprochen, sind die Nanokugeln nach der ersten Schale aufgrund der kurzen Kondensationszeit nicht vollständig vernetzt. Dies bedeutet, es handelt sich nicht um hochvernetzte, harten Kugel sondern - hervorgerufen durch den niedrigen Vernetzungsgrad - um vergleichsweise weiche Nanokugeln.

Antonietti et al. beobachteten, dass derartige Strukturen einen  $\rho$ -Wert kleiner 0.775 aufweisen.<sup>[9]</sup> Dies bedeutet, dass C-S3<sub>300 rpm, S=0.001</sub> einen  $\rho$ -Wert kleiner 0.775 aufweisen sollte. Der  $\rho$ -Wert nach der ersten Schale beträgt allerdings 0.86. Dies könnte durch die unterschiedlichen dn/dc-Werte des Kerns und der jeweiligen Schale hervorgerufen werden.

In Abbildung 7.2 sind die  $\rho$ -Faktoren für verschiedenen Kugeltopologien dargestellt. Eine homogene Vollkugel hat einen  $\rho$ -Faktor von  $\rho=0.775$ , bei einer Hohlkugel mit unendlich dünner Schale beträgt  $\rho=1$ . Für eine Kugel mit Kern-Schale-Architektur können mehrere Fälle unterschieden werden (siehe Abbildung 7.2):

- Eine Kugel, deren Kern den gleichen dn/dc-Wert wie die Schale aufweist, verhält sich wie eine Vollkugel mit einem  $\rho$ -Faktor von 0.775.
- Ist der dn/dc-Wert der Schale sehr viel größer als das dn/dc des Kernes, dann nähert sich der  $\rho$ -Faktor dem einer Hohlkugel an.
- Wird um diese Kugel eine Schale mit einem niedrigeren dn/dc gebildet, dann sinkt ihr  $\rho$ -Faktor.



**Abb. 7.2:**  $\rho$ -Faktoren bei verschiedenen Kugelarchitekturen

Die in Abbildung 7.2 beschriebenen Fälle B und C könnten für die Erniedrigung des  $\rho$ -Faktors von C-S3<sub>300 rpm, S=0.001</sub> zu C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.001</sub> verantwortlich sein. Um dies zu überprüfen, werden die  $dn/dc$ -Werte des Kerns, der ersten und der zweiten Schale für C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.001</sub> berechnet.

Hierzu geht man von den  $dn/dc$ -Werten von reinen T-Nanokugeln ( $dn/dc = -0.0540$ ), von reinem PDMS ( $dn/dc = -0.0930$ ) und von reinen CIBz-T-Nanokugeln ( $dn/dc = 0.0789$ ) für 20°C in Toluol aus. Der  $dn/dc$ -Wert der CIBz-T-Nanokugeln wurde durch Extrapolation der  $dn/dc$ -Werte von CIBz-T/T-Nanokugeln mit unterschiedlichem CIBz-T-Gehalt bestimmt.<sup>[3]</sup>

Ausgehend von den bekannten  $dn/dc$ -Werten für Toluol kann man gemäß Gleichung 7.1

$$\frac{dn}{dc} = \sum_i w_i \left( \frac{dn}{dc} \right)_i \quad (\text{Gl. 7.1})$$

die  $dn/dc$ -Werte der einzelnen Schalen im Lösungsmittel Toluol bestimmen, um dann die  $dn/dc$ -Werte für das Lösungsmittel Wasser abzuschätzen.

Hieraus ergibt sich das in Tabelle 7.2 dargestellte Ergebnis für die  $dn/dc$ -Werte des Kerns, der ersten und der zweiten Schale in Wasser.

**Tabelle 7.2: Abschätzung der  $dn/dc$ -Werte des Kerns, der ersten und der zweiten Schale von C-S3-S<sub>300 rpm, S= 0.001</sub>**

	<b><math>dn/dc</math>-Wert</b>
Kern	0.0701
1. Schale	0.1201
2. Schale	0.0994

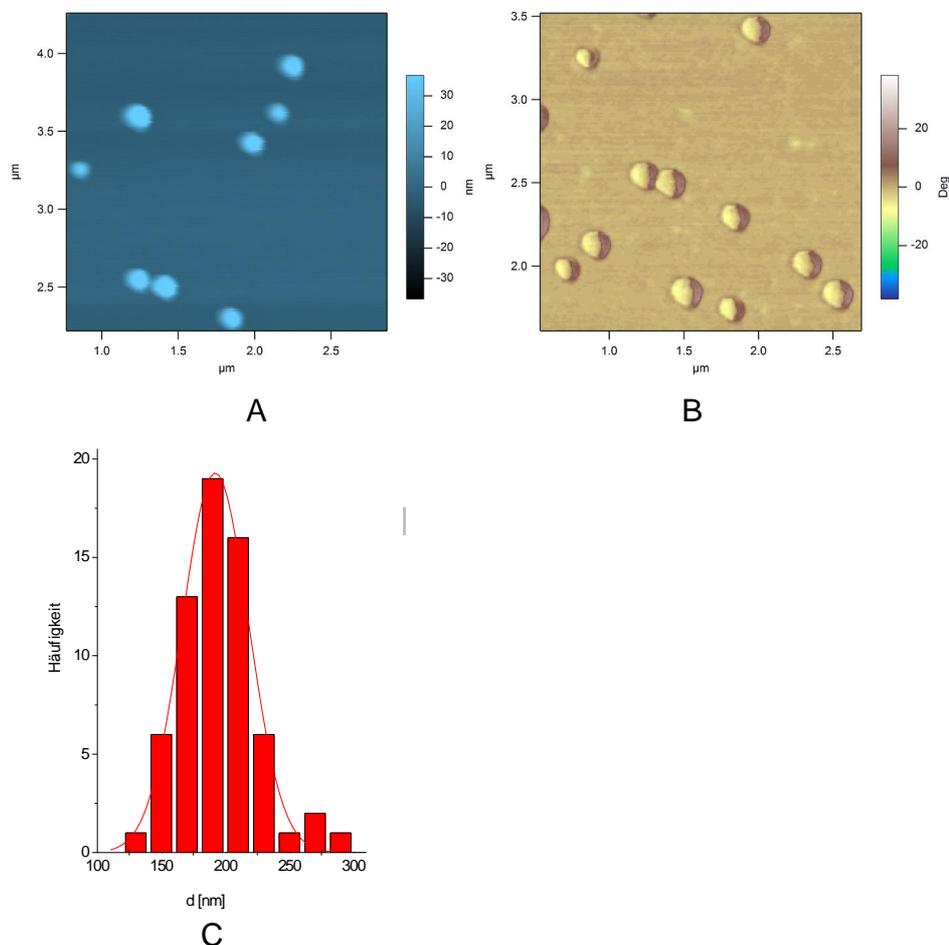
Die Berechnungen bestätigen das postulierte Modell aus Abbildung 7.2. Es ergibt sich ein  $dn/dc$ -Wert von 0.0701 für den Kern und ein Wert von 0.1201 für die erste Schale. Dies entspricht Fall B in Abbildung 7.2, was durch den bestimmten  $\rho$ -Wert von 0.86 bestätigt wird. Der  $dn/dc$ -Wert für die zweite Schale errechnet sich zu 0.0994. Dies entspricht Fall C in Abbildung 7.2, und erklärt damit die Abnahme des  $\rho$ -Faktors auf 0.79.

## 7.1.2 Untersuchung mittels Rasterkraftmikroskopie

### 7.1.2.1 Rasterkraftmikroskopie unter Wasser

Um die Größenverteilung der Probe an Oberflächen zu untersuchen und eventuell vorhandene größere Partikel zu detektieren, wurden sowohl C-S3<sub>300 rpm, S=0.001</sub>, als auch C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.001</sub> mittels Rasterkraftmikroskopie unter Wasser untersucht.

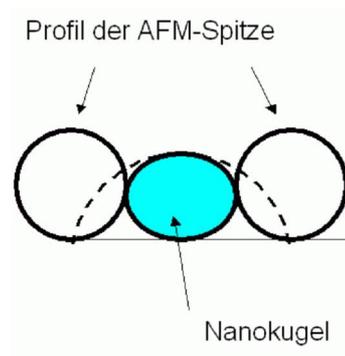
#### a) C-S3<sub>300 rpm, S=0.001</sub>



**Abb. 7.3: AFM – Aufnahme im Tapping-Modus von C-S3<sub>300 rpm, S=0.001</sub> (unter Wasser, auf Mica); Höhen-Bild (A), Phasen-Bild (B), Größenverteilung (C) von C-S3<sub>300 rpm, S=0.001</sub> (Histogramm von 65 Nanokugeln)**

Die AFM-Aufnahme in Abbildung 7.3 A und 7.3 B zeigt jeweils eine sehr einheitliche Größenverteilung der Probe. Durch Auszählung und Radienbestimmung der abgebildeten Nanopartikel ergibt sich ein Radius von  $R=96\text{ nm}$  und eine Breite der Radienverteilung von  $R=96\text{ nm} \pm 14\%$ . Die Höhe der Nanokugeln wurde zu  $45\text{ nm}$  bestimmt.

Der Radius ist um 55% größer als der mittels A-FI-FFF-UV bestimmte Radius. Diese großen Abweichungen kommen weitestgehend durch den Eigendurchmesser der AFM-Spitze zustande. Der Spitzenradius beträgt zwischen  $15\text{ nm}$  und  $20\text{ nm}$ . Wenn die AFM-Spitze die Nanokugel abtastet (gestrichelte Linie in Abbildung 7.4), kann sie nicht den tatsächlichen Durchmesser der Nanokugel bestimmen, sondern der bestimmte Wert ist abhängig vom Eigenradius der AFM-Spitze. Wenn man nun den in der A-FI-FFF bestimmten Radius für C-S3-S<sub>300 rpm, S= 0.001</sub> (Tabelle 7.1) zugrunde legt, kann man aus der bestimmten Höhe und dem Spitzenradius ableiten, dass der in der AFM bestimmte Radius von  $96\text{ nm}$  aufgrund des in Abbildung 7.4 dargestellten Spitzeneffektes zu erwarten ist.



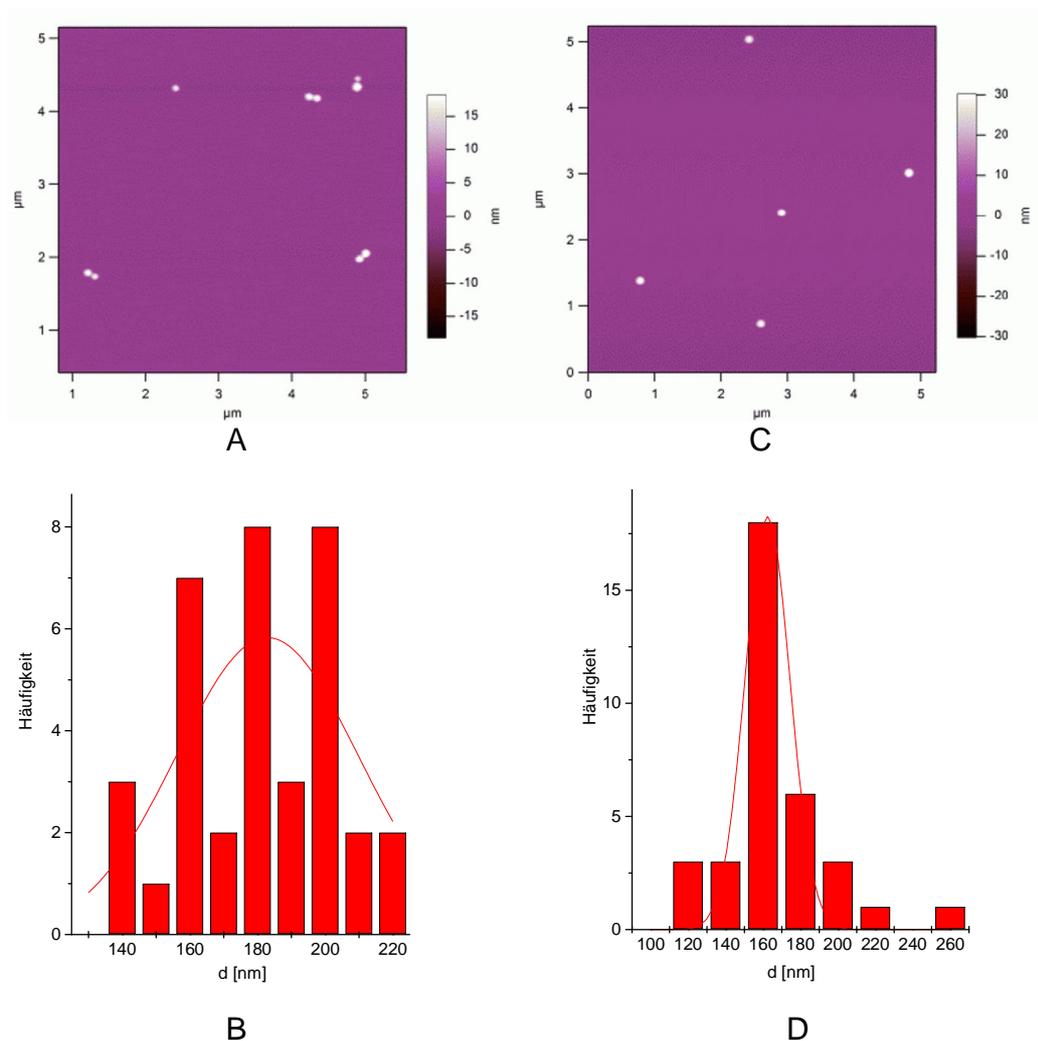
**Abb. 7.4: Der Spitzeneffekt in der AFM**

b) C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.001</sub>

Aufnahmen von C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.001</sub> waren unter Wasser im Tapping-Modus nicht erfolgreich.

### 7.1.2.2 Rasterkraftmikroskopie an Luft

Aufnahmen im Tapping-Modus waren unter Wasser nicht für beide Proben erfolgreich. Aus diesem Grund wurden AFM-Aufnahmen an Luft durchgeführt. Die AFM-Aufnahmen dieser beiden Proben an Luft, sowie die hieraus bestimmten Größenverteilungen für C-S3<sub>300 rpm, S=0.001</sub> und C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.001</sub> sind in Abbildung 7.5 dargestellt.



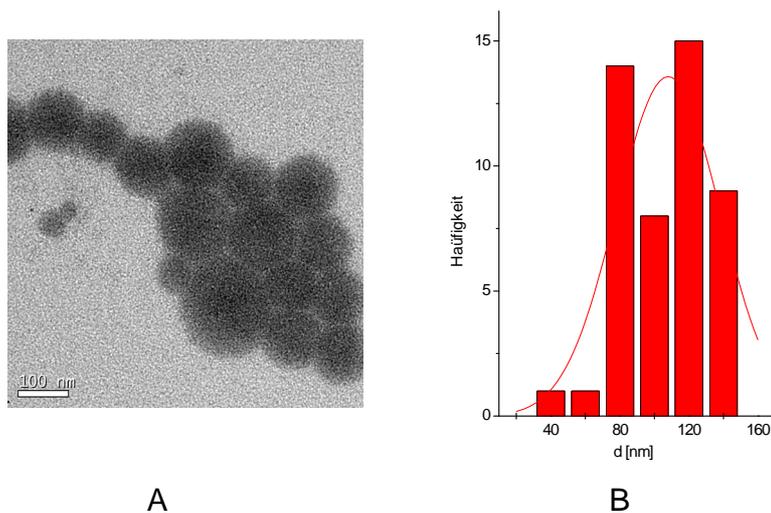
**Abb. 7.5:** **A:** AFM-Aufnahme von C-S3<sub>300 rpm, S=0.001</sub> im Tapping-Modus (an Luft, auf Mica)  
**B:** Größenverteilung von C-S3<sub>300 rpm, S=0.001</sub> (Histogramm aus 36 Nanokugeln)  
**C:** AFM-Aufnahme von C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.001</sub> im Tapping-Modus (an Luft, auf Mica)  
**D:** Größenverteilung von C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.001</sub> (Histogramm aus 35 Nanokugeln)

Für C-S3<sub>300 rpm, S=0.001</sub> wurde der Radius zu  $R=91.5 \text{ nm} \pm 15 \%$  bestimmt. Der Radius nach der zweiten Schale beträgt  $R=81.2 \text{ nm} \pm 7 \%$ . Der aus der AFM-Aufnahme bestimmte Radius für C-S3-S<sub>300rpm, S=0.001</sub> ist kleiner als von C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.001</sub>, was den Ergebnissen der Lichtstreuung und der FI-FFF scheinbar widerspricht. Allerdings wurde die Höhe von C-S3<sub>300 rpm, S=0.001</sub> zu 23 nm und von C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.001</sub> zu 33 nm bestimmt, was darauf hindeutet, dass die AFM die Größenzunahme von der ersten zur zweiten Schale bestätigen kann.

### 7.1.3 Untersuchung mittels TEM

Die AFM ist somit für eine Radienbestimmung der Nanokugeln nur bedingt geeignet. Aus diesem Grund wurden die wässrigen Dispersionen von C-S3<sub>300 rpm, S=0.001</sub> und C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.001</sub> mittels Transmissionselektronenmikroskopie untersucht.

#### a) C-S3<sub>300 rpm, S=0.001</sub>

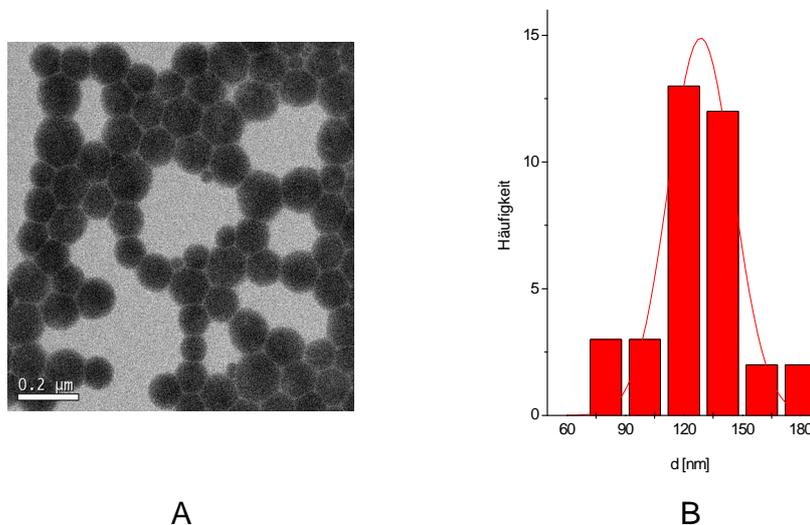


**Abb. 7.6: A: TEM –Aufnahme von C-S3<sub>300 rpm, S=0.001</sub> auf einem mit Kohle bedampften Kupfernetz; B: Größenverteilung von C-S3<sub>300 rpm, S=0.001</sub> (Histogramm von 48 Nanokugeln)**

Aus der TEM-Aufnahme von C-S3<sub>300 rpm, S=0.001</sub> (Abbildung 7.6) ist zu erkennen, dass die Größenverteilung der enthaltenen Nanokugeln einheitlich ist. Es ergibt

sich ein Radius von  $R=54$  nm für die Polyorganosiloxan-Nanoteilchen. Die Breite der Radienverteilung beträgt  $R=54$  nm  $\pm$  27%. Der in der TEM bestimmte Radius von 54 nm steht in guter Übereinstimmung zu dem Ergebnis aus der A-FI-FFF-UV ( $R_{h,app}=52.4$  nm), wenn man berücksichtigt, dass die A-FI-FFF-UV den Radius der Partikel in Lösung bestimmt, während dies in der TEM erst nach Adsorption und Trocknung auf einem mit Kohle bedampften Kupfernetz möglich ist. Die Nanokugeln neigen dazu, auf der Oberfläche abzuflachen, wodurch ein leicht größerer Radius erklärbar ist.

b) C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.001</sub>



**Abb. 7.7: A: TEM-Aufnahme von C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.001</sub> auf einem mit Kohle bedampften Kupfernetz; B: Größenverteilung von C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.001</sub> (Histogramm von 35 Nanokugeln)**

Auch nach dem Aufkondensieren der zweiten Schale weist die Probe eine enge Größenverteilung auf (Abbildung 7.7). Es ergibt sich ein Radius von  $R=64.4$  nm  $\pm$  13%. Der bestimmte Wert von 64.4 nm steht ebenfalls in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der A-FI-FFF-UV ( $R_{h,app}=59.7$  nm). In den TEM-Aufnahmen von C-S3<sub>300 rpm, S=0.001</sub> und C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.001</sub> sind keine großen Partikel zu erkennen. Die Diskrepanz zwischen A-FI-FFF-UV bzw. A-FI-FFF-MALLS und SLS bzw. DLS in Tabelle 7.1 kann daher nur in einem stark untergeordneten Maße auf das Herausfiltrieren von sehr großen

Nanokugeln zurückzuführen sein. Dies spricht für die oben angesprochenen Adsorptionsverluste während der Filtration.

## 7.2 Nanomanipulationsexperimente mit C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.001</sub>

AFM-Aufnahmen von C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.001</sub> waren im Tapping-Modus nur an Luft erfolgreich. Bei dieser Probe ist es gelungen, die Nanokugeln mit der AFM-Spitze auf der Oberfläche zu manipulieren (siehe Abbildung 7.8).

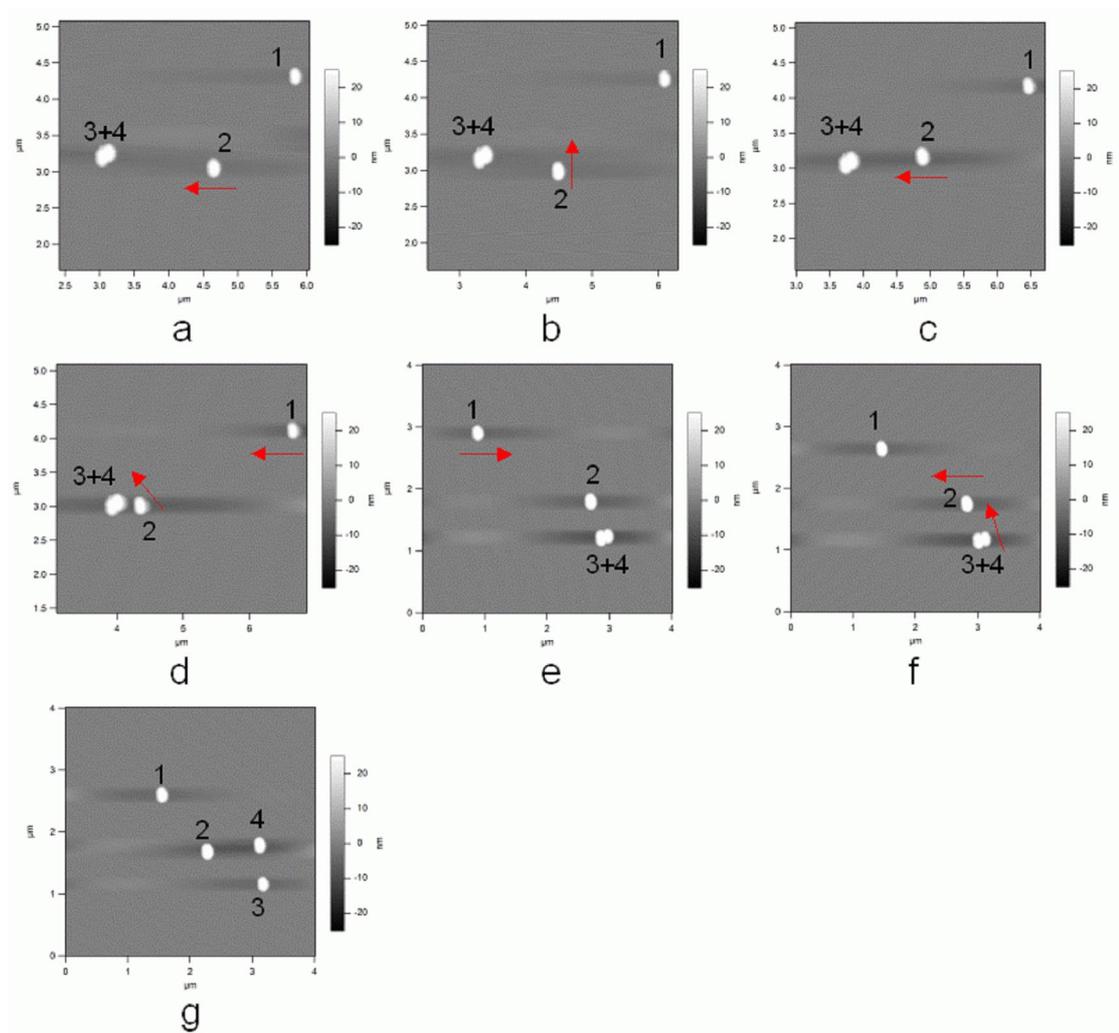


Abb. 7.8: Nanomanipulationsexperimente mit C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.001</sub> (an Luft, auf Mica)

Es konnten sowohl einzelne Nanokugeln auf der Oberfläche bewegt, als auch nahe beieinander liegende Nanokugeln voneinander getrennt werden (Abbildung 7.8 f).

Dies deutet darauf hin, dass die Nanokugeln zwar auf der Oberfläche adsorbiert vorliegen, die Adsorptionsenergie aber so schwach ist, dass sie leicht auf der Oberfläche bewegt werden können. Diese Manipulationen können hierbei ohne Degradation der Nanokugeln durchgeführt werden.

### 7.3 Charakterisierung von C-S3<sub>14000 rpm, S=0.02</sub> und C-S3-S<sub>14000 rpm, S=0.02</sub>

#### 7.3.1 Analyse mittels A-FI-FFF-MALLS, A-FI-FFF-UV, DLS und SLS

Die wässrigen Dispersionen von C-S3<sub>14000 rpm, S=0.02</sub> und C-S3-S<sub>14000 rpm, S=0.02</sub> wurden mit A-FI-FFF-UV untersucht (Abbildung 7.9) um das Größenwachstum der Nanokugeln von der ersten zur zweiten Schale zu untersuchen.

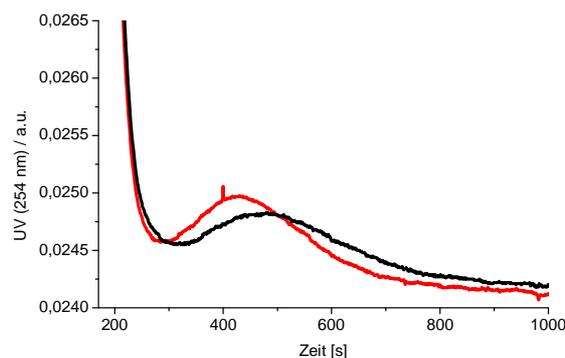


Abb. 7.9: Überlagerung der A-FI-FFF-UV-Messungen von C-S3<sub>14000 rpm, S=0.02</sub> (schwarz) und C-S3-S<sub>14000 rpm, S=0.02</sub> (rot)

Aus Abbildung 7.9 ist zu erkennen, dass die Elutionszeit von C-S3-S<sub>14000 rpm, S=0.02</sub> kleiner ist als von C-S3<sub>14000 rpm, S=0.02</sub>. Der Radius der Polyorganosiloxan-Nanokugeln nimmt nach der Kondensation der zweiten Schale im Vergleich zur ersten Schale ab. Dies wurde bereits in Kapitel 6.1 für ein Flottenverhältnis von S=0.02 und einer Kondensationszeit von 240 Minuten für die erste Schale

dargestellt. Über eine Polystyrolatex-Kalibrierung wurden die hydrodynamischen Radien der ersten und zweiten Schale erhalten und diese Ergebnisse mit denen aus der A-FI-FFF-MALLS, DLS, SLS und TEM verglichen.

**Tabelle 7.3: Ergebnisse der DLS und SLS für C-S3<sub>14000 rpm, S=0.02</sub> und C-S3-S<sub>14000 rpm, S=0.02</sub> im Vergleich mit den Ergebnissen aus der A-FI-FFF-UV-MALLS**

<b>Methode</b>	<b>C-S3<sub>14000 rpm, S=0.02</sub></b>	<b><math>\rho</math></b>	<b>C-S3-S<sub>14000 rpm, S=0.02</sub></b>	<b><math>\rho</math></b>
R <sub>h, app</sub> (DLS) [nm]	35.4		33.1	
R <sub>g, app</sub> (SLS) [nm]	26.4	0.75	25.7	0.78
R <sub>h, app</sub> (FI-FFF-UV) [nm]	36.9		30.3	
R <sub>g, app</sub> (FI-FFF-MALLS) [nm]	*		25.2	0.83

\* wurde nicht bestimmt

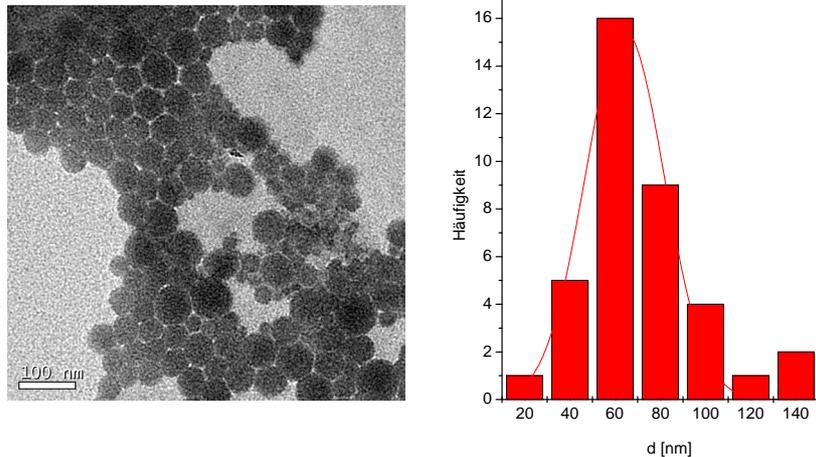
Die Ergebnisse der dynamischen und statischen Lichtstreuung stehen in guter Übereinstimmung zu den gekoppelten Methoden.

Nach der Kondensation der zweiten Schale wurde mit der dynamischen Lichtstreuung der reduzierte zweite Kumulant bei 90° bestimmt. Er beträgt 0.05, wodurch sich eine Breite der Verteilung von 33.1 nm (DLS) +/- 22 % für C-S3-S<sub>14000 rpm, S=0.02</sub> ergibt.

### 7.3.2 Untersuchung mittels TEM

Die wässrigen Dispersionen von C-S3<sub>14000 rpm, S=0.02</sub> und C-S3-S<sub>14000 rpm, S=0.02</sub> wurden mittels Transmissionselektronenmikroskopie untersucht.

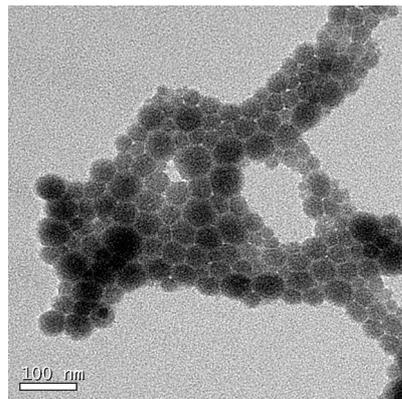
a) C-S3<sub>14000 rpm, S=0.02</sub>



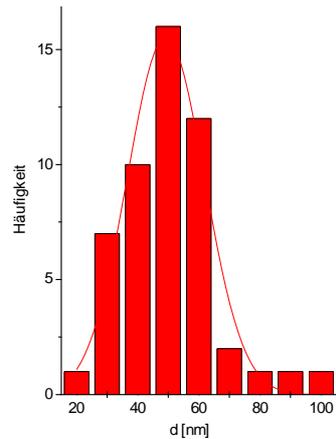
**Abb. 7.10: A: TEM-Aufnahme von C-S3<sub>14000 rpm, S=0.02</sub> auf einem mit Kohle bedampftem Kupfernetz  
B: Größenverteilung von C-S3<sub>14000 rpm, S=0.02</sub> (Histogramm von 33 Nanokugeln)**

Aus der TEM-Aufnahme von C-S3<sub>14000 rpm, S=0.02</sub> (Abbildung 7.10) ist zu erkennen, dass die Größenverteilung der enthaltenen Nanokugeln einheitlich ist. Es ergibt sich ein Radius von  $R=32.1 \text{ nm} \pm 27\%$ .

b) C-S3-S<sub>14000 rpm, S=0.02</sub>



A



B

**Abb. 7.11: A: TEM-Aufnahme von C-S3-S<sub>14000 rpm, S=0.02</sub> auf einem mit Kohle bedampftem Kupfernetz  
B: Größenverteilung von C-S3-S<sub>14000 rpm, S=0.02</sub> (Histogramm von 51 Nanokugeln)**

Aus Abbildung 7.11 ergibt sich für C-S3-S<sub>14000 rpm, S=0.02</sub> ein Radius von  $R=24.6$  nm +/- 26%.

Die TEM bestätigt damit die in der FI-FFF-UV und DLS beobachtete Radienabnahme von der ersten zur zweiten Schale. Des weiteren liefert sie vergleichbare Radienpolydispersitäten wie die DLS (+/- 22%). Die Unterschiede in den durch TEM bzw. DLS bestimmten Radien sind, wie bereits besprochen, auf mehrere Ursachen zurückzuführen. Zum einen bestimmen DLS und TEM verschiedene Radienmittelwerte, zum anderen wird der Radius in der DLS in Lösung bestimmt, während die Nanokugeln in der TEM nach Adsorption und Trocknung auf einem kohlebeschichteten Kupfernetz abgebildet werden.

## 8 Analyse der Kerndispersion mittels $^{29}\text{Si}$ -NMR

### 8.1 Untersuchung des Kerns von Nanokugeln mit bimodaler Größenverteilung

Nach den bisherigen Ergebnissen scheint die Kerndispersion einen entscheidenden Einfluss auf das Auftreten der bimodalen Größenverteilung der Nanokugeln zu haben. Die Synthese der Kerndispersion wurde daher mittels  $^{29}\text{Si}$ -NMR untersucht.<sup>[84]</sup> Diese Untersuchungen konnten allerdings nicht unter den Konzentrationen des Standardansatzes - 125 g Wasser, 5 g Diethoxydimethylsilan (D) und 5 g Dodecylbenzolsulfonsäure (DBS, 10 Gew.%) - durchgeführt werden, da die Si-Konzentration in diesem Ansatz unterhalb der Nachweisgrenze des NMR liegt, und somit keine aussagekräftigen Spektren erhalten werden können. Deshalb wurde der Ansatz in folgender Weise abgewandelt: Es wurden 5 g D, 1.25 g Wasser und 0.05 g DBS (10 Gew.%) verwendet. Die Komponenten wurden in einem NMR-Röhrchen gemischt und die Reaktion mittels  $^{29}\text{Si}$ -NMR verfolgt. Tetramethylsilan (TMS) wurde als externer Standard verwendet.

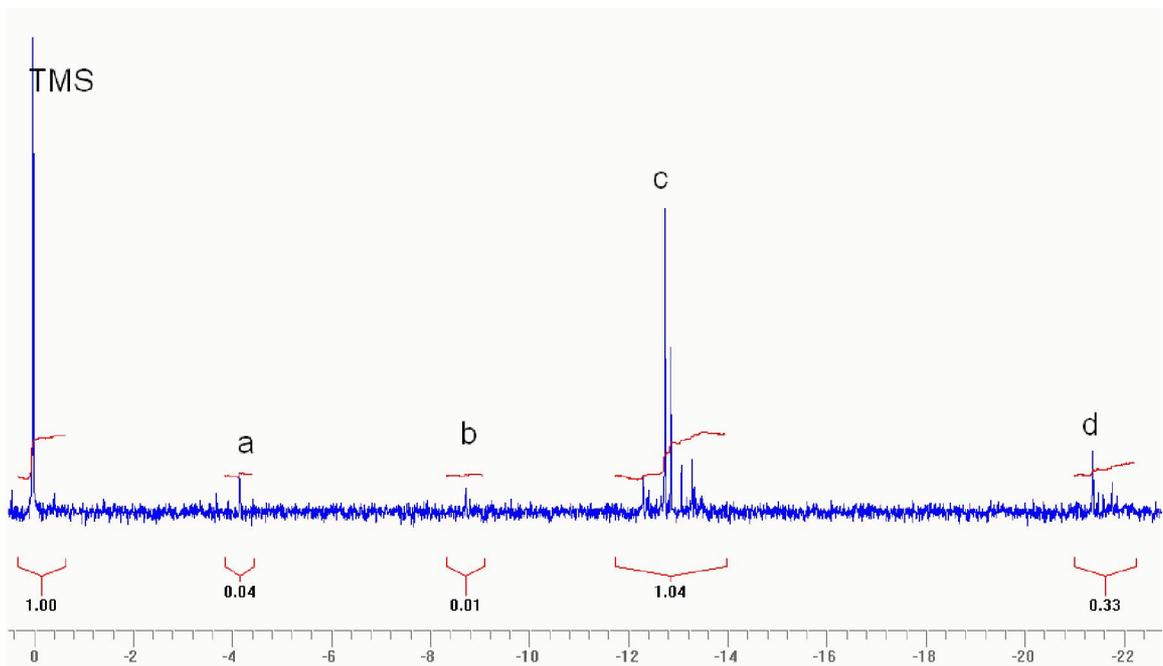


Abb. 8.1:  $^{29}\text{Si}$ -NMR 6 min nach Start der Reaktion

Tabelle 8.1: Zuordnung der Signale aus Abbildung 8.1

Signale (experimentell) [ppm]	Signale <sup>[84,85]</sup> [ppm]	Zuordnung
-4.2 <b>a</b>	-3.6	Me <sub>2</sub> Si(OH) <sub>2</sub>
-8.8 <b>b</b>	-8.9	(Me <sub>2</sub> SiO) <sub>3</sub>
-12.3 bis –13.5 <b>c</b>	-12.2	Me <sub>2</sub> (HO)SiOSi(OH)Me <sub>2</sub>
	-12.4	Me <sub>2</sub> (OH) <u>Si</u> O <u>Si</u> Me <sub>2</sub> O <u>Si</u> (OH)Me <sub>2</sub>
	-12.5	Me <sub>2</sub> (OEt)SiO <u>Si</u> (OH)Me <sub>2</sub>
	-12.8	Me <sub>2</sub> (HO) <u>Si</u> O(SiMe <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> Si(OH)Me <sub>2</sub>
	-12.8	Me <sub>2</sub> (EtO)SiOSiMe <sub>2</sub> O <u>Si</u> (OH)Me <sub>2</sub>
-21.4 bis – 21.8 <b>d</b>	-20.7	Me <sub>2</sub> (HO)SiO <u>Si</u> Me <sub>2</sub> O <u>Si</u> (OH)Me <sub>2</sub>
	-21.0	Me <sub>2</sub> (OEt)SiO <u>Si</u> Me <sub>2</sub> O <u>Si</u> (OH)Me <sub>2</sub>
	-21.3	Me <sub>2</sub> (OH)SiO( <u>Si</u> Me <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> Si(OH)Me <sub>2</sub>
	-21.7	(Me <sub>2</sub> SiO) <sub>5</sub>

Im <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum, welches nach 6 Minuten Reaktionszeit aufgenommen wurde (Abbildung 8.1), ist zu erkennen, dass zu diesem frühen Zeitpunkt der Reaktion das Edukt Me<sub>2</sub>Si(OEt)<sub>2</sub> nicht mehr vorliegt. Allerdings sind noch Spuren Me<sub>2</sub>Si(OH)<sub>2</sub> (**a**) bei – 4.2 ppm zu erkennen. Aus dem Spektrum geht hervor, dass das Edukt zu geringen Anteilen zu Dreiringen (Me<sub>2</sub>SiO)<sub>3</sub> (**b**) reagiert hat, welche bei -8.8 ppm detektiert werden können. Als Hauptprodukte der Kondensation entstehen hydrolysierte bzw. teilweise hydrolysierte offenkettige Kondensationsprodukte. Diese sind bei -12.3 bis –13.5 ppm (**c**) und bei -21.4 bis –21.8 ppm (**d**) zu erkennen. Zu geringen Anteilen werden Fünfringe gebildet.

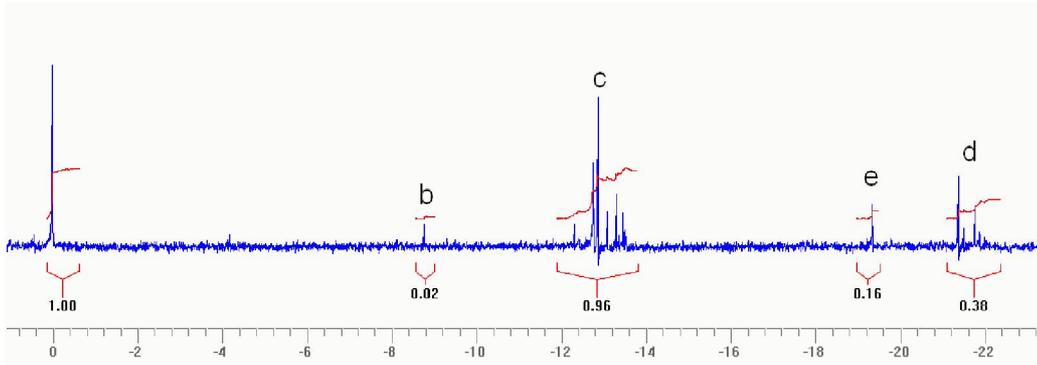


Abb. 8.2:  $^{29}\text{Si}$ -NMR 36 min nach Start der Reaktion

Nach 36 min (Abbildung 8.2) wird das hydrolysierte Edukt nicht mehr detektiert (kein Signal bei - 4.2 ppm). Der Anteil an Dreiringen (**b**, -8.8 ppm) in der Reaktionslösung ist geringfügig gestiegen, während der Anteil der offenkettigen, hydrolysierten bzw. teilhydrolysierten Kondensationsprodukte leicht gesunken ist (**c** und **d**). Weiterhin kann die Bildung von Vierringen, die bei - 19.4 ppm (**e**) detektiert werden, sowie von Fünfringen (-21.7 ppm) beobachtet werden.

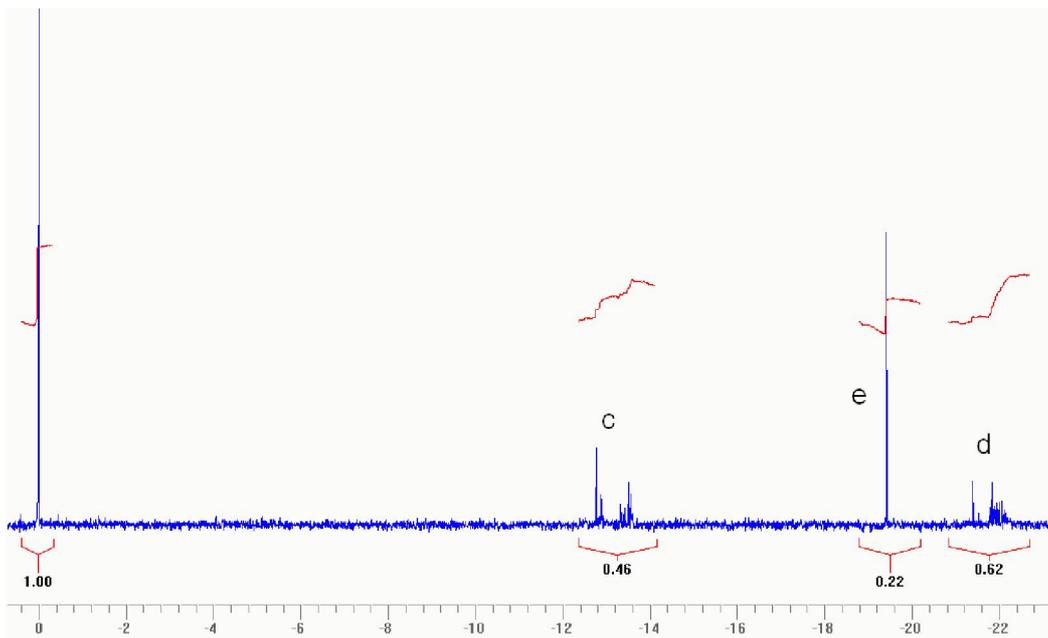
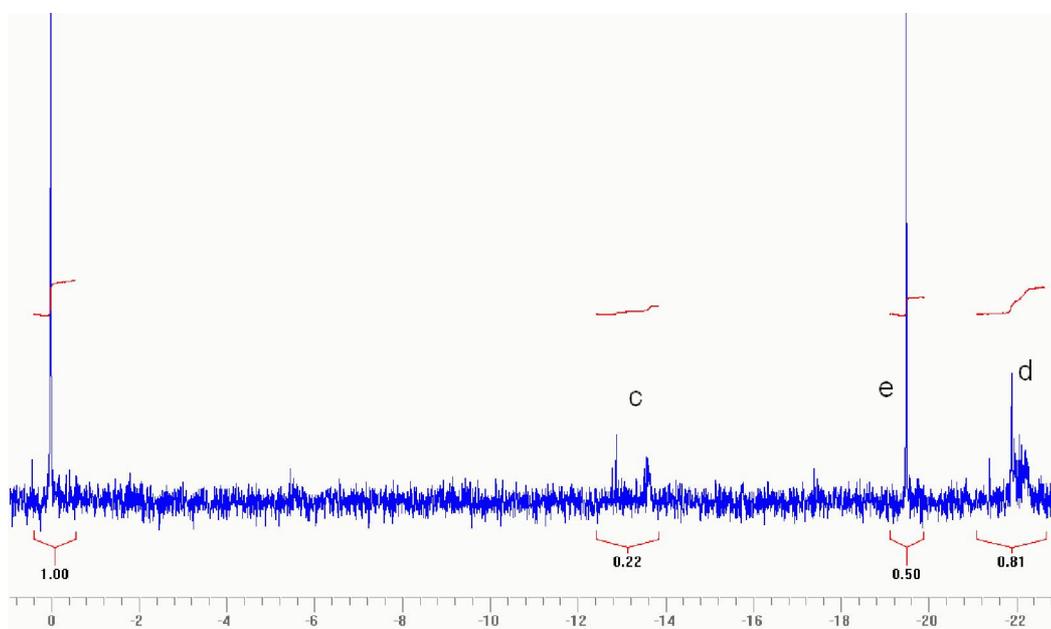


Abb. 8.3:  $^{29}\text{Si}$ -NMR 310 min nach Start der Reaktion

310 min nach Starten der Reaktion sind schließlich keine Dreiringe mehr im NMR-Spektrum (Abbildung 8.3) zu erkennen - es wird kein Peak bei  $-8.8$  ppm detektiert. Der Anteil an Vierringen hat weiter zugenommen (**e**), während der Anteil an hydrolysierten bzw. teilhydrolysierten offenkettigen Kondensationsprodukten (**c** und **d**) weiter abgenommen hat. Im Bereich (**d**) ab  $-21.5$  ppm werden die Signale intensiver, was auf die vermehrte Bildung von Fünf- ( $-21.7$  ppm) und Sechsringen ( $-22.5$  ppm), sowie auf die Bildung von höheren Ringen ( $-22.0$  ppm) hindeutet.



**Abb. 8.4:**  $^{29}\text{Si}$ -NMR 860 min nach Start der Reaktion

Nach 860 Minuten ist sowohl der Anteil an Vierringen (**e**), als auch der Anteil an Fünf- und Sechsringen (ab  $-21.7$  ppm, **d**) auf Kosten der offenkettigen Kondensationsprodukte weiter gestiegen (**c** und **d**, bis  $-21.7$  ppm).

Nach dieser Messung wurde die Untersuchung beendet. Die Lösung im NMR-Röhrchen war nach erfolgter Reaktion nicht mehr homogen. Die vermehrte Bildung der zyklischen Kondensationsprodukte führte zur Ausbildung zweier Phasen.<sup>[84]</sup> Das Volumenverhältnis der einzelnen Phasen beträgt ungefähr

70:30 (obere Phase : untere Phase). Die beiden Phasen wurden daraufhin getrennt und einzeln mittels  $^{29}\text{Si}$ -NMR untersucht. Bei dieser Messung konnte aufgrund der geringen Probenmenge kein externer Standard verwendet werden. Die Messung erfolgte ohne Standard. Das Spektrum wurde anschließend auf das Spektrum der oberen Phase (Abbildung 8.6) normiert.

In Abbildung 8.5 ist das Si-NMR der unteren Phase abgebildet. Die einzelnen Signale sind in Tabelle 8.2 den Struktureinheiten zugeordnet.

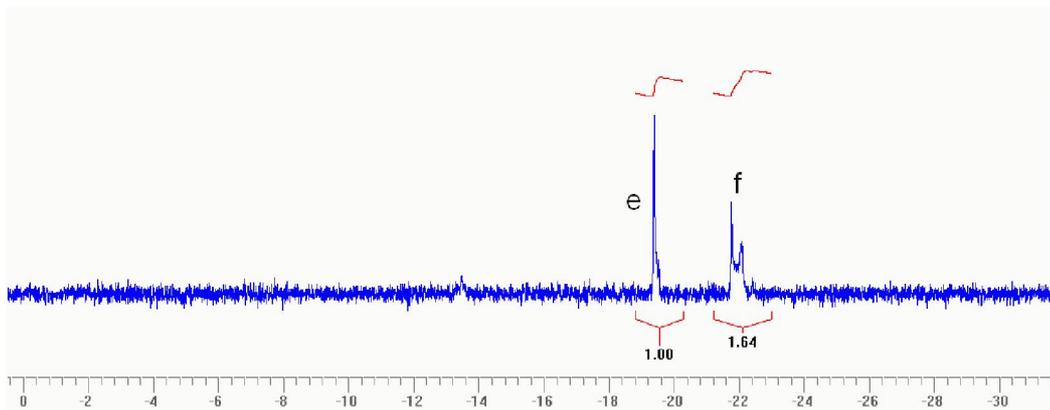
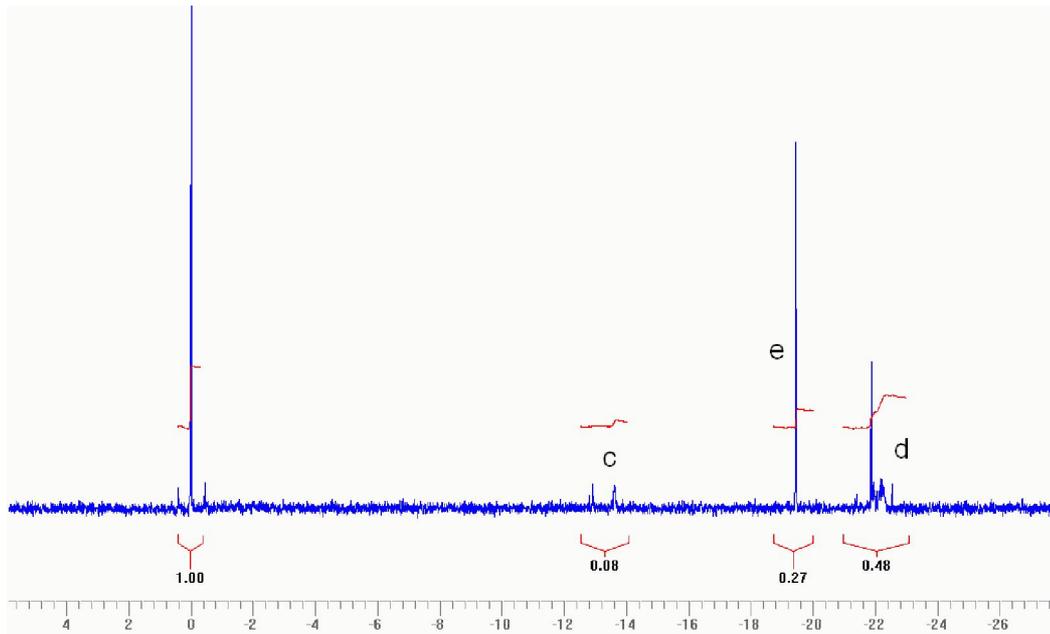


Abb. 8.5:  $^{29}\text{Si}$ -NMR der unteren Phase der Kerndispersion mit 0.05 g DBS (10 Gew.%)

Tabelle 8.2: Zuordnung der NMR-Signale aus Abbildung 8.5

Signale (experimentell) [ppm]	Signale <sup>[84,85]</sup> [ppm]	Zuordnung
-19.5 e	-19.4	(Me <sub>2</sub> SiO) <sub>4</sub>
-21.8 bis - 22.6 f	-21.7	(Me <sub>2</sub> SiO) <sub>5</sub>
	-22.0	(Me <sub>2</sub> SiO) <sub>n</sub>
	-22.5	(Me <sub>2</sub> SiO) <sub>6</sub>

In der unteren Phase im NMR-Röhrchen, die bei der Synthese der Kerndispersion entstanden ist, werden ausschließlich Vier-, Fünf- und Sechsringe, sowie Ringe höherer Ordnung detektiert.



**Abb. 8.6:**  $^{29}\text{Si}$ -NMR der oberen Phase der Kerndispersion mit 0.05 g DBS (10 Gew.%)

Währenddessen wird bei der NMR-Untersuchung der oberen Phase der Kerndispersion (Abbildung 8.6) ein Gemisch aus offenkettigen Kondensationsprodukten (c und d, bis  $-21.7$  ppm), sowie Ringen (e und d, ab  $-21.7$  ppm) detektiert.

Die beiden getrennten Phasen wurden zur Darstellung von Polyorganosiloxan-Nanokugeln, analog der in Kapitel 5 und 6 vorgestellten Synthese, verwendet. Zu der unteren und der oberen Phase der Kerndispersion wurde jeweils die Hälfte der Monomermischung (siehe Tabelle 5.1) für die erste Schale gegeben. Nach 4h Rühren wurde zu jeder der beiden Dispersionen die Hälfte der Monomermischung für die zweite Schale hinzugefügt. Nach weiteren 12 h Rühren wurde aus der unteren Phase Nanokugeln mit einem hydrodynamischen Radius von 36.4 nm und aus der oberen Phase Nanokugeln mit einem hydrodynamischen Radius von 12 nm erhalten. Nimmt man diese beiden Ergebnisse zusammen, so werden, analog der Referenzsynthese (C-S3-S<sub>300 rpm</sub>,  $s=0.02$ ), Nanokugeln in zwei verschiedenen Größenregionen erhalten.

Trotz der nicht optimierten Reaktionsbedingungen lässt sich hieraus der Schluss ziehen, dass die Kerndispersion, und hier insbesondere die Bildung von offenkettigen und zyklischen PDMS-Produkten und deren Phasenseparation die mögliche Ursache für die bimodale Verteilung der Referenzkugeln (C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.02</sub>) ist.

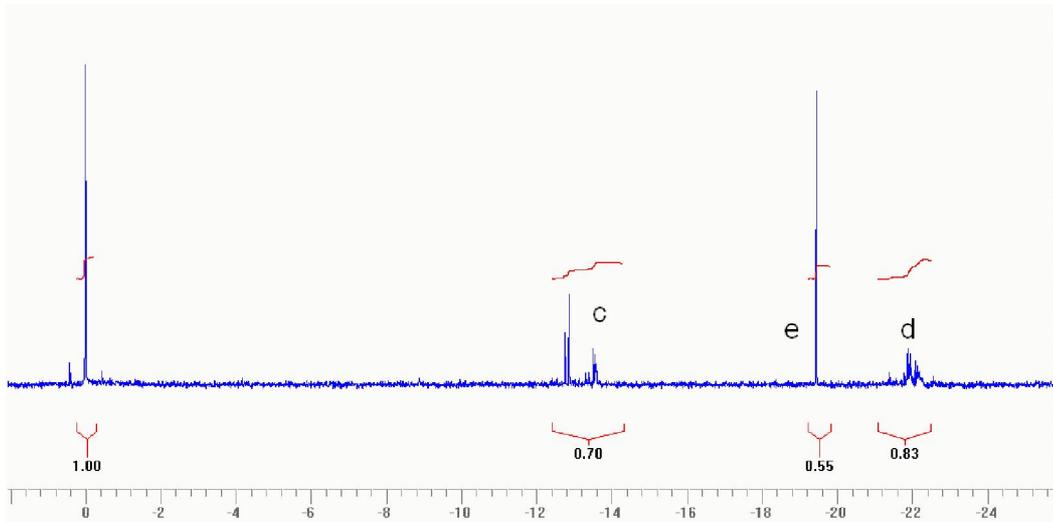
## **8.2 Untersuchung des Kerns von Nanokugeln mit monomodaler Größenverteilung**

Wie in Kapitel 6 ausgeführt, existieren zwei Wege zur Synthese von monomodalen Nanokugeln. Zum einen führt eine Erhöhung der Rührergeschwindigkeit auf 14000 rpm während der ersten Stunde der Kondensation des Kernes, zur Bildung von Nanokugeln mit einer monomodalen Größenverteilung. Zum anderen führt eine Reduktion des Flottenverhältnisses von S=0.02 auf S=0.001 zu Nanokugeln mit einer engen Größenverteilung. Zum Verständnis der in den beiden Kerndispersionen ablaufenden Prozesse wurden diese mittels <sup>29</sup>Si-NMR untersucht.

### **8.2.1 Erhöhung der Rührergeschwindigkeit**

Der in Kapitel 8.1 entwickelte Ansatz für die Kerndispersion (1.25 g Wasser, 0.05 g DBS (10 Gew.%) und 5 g D wird zuerst eine Stunde mit 14000 rpm und anschließend 12 h mit 300 rpm gerührt. Dieser Ansatz weist keine erkennbare Phasenseparation auf. In der folgenden Abbildung ist das <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum der Kerndispersion nach 13 h dargestellt.

Die Erhöhung der Rührergeschwindigkeit fördert die Bildung der offenkettigen Kondensationsprodukte (c und d, bis -21.7 ppm) und drängt die Ringbildung so stark zurück, dass keine Phasenseparation der Kerndispersion auftritt.

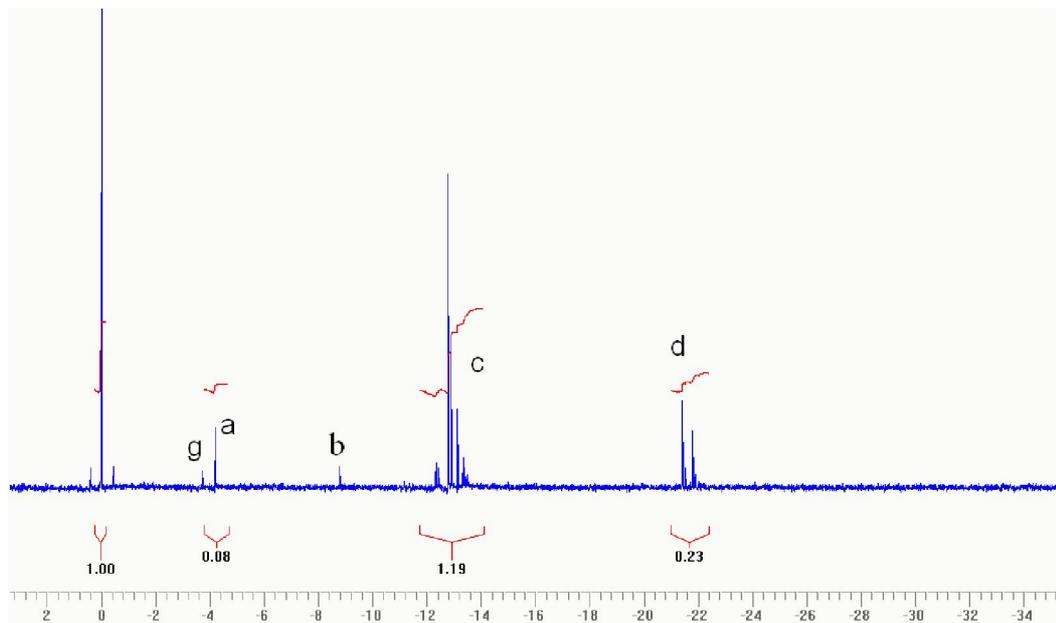


**Abb. 8.7:**  $^{29}\text{Si}$ -NMR der Kerndispersion mit 0.05 g DBS (10 Gew.%) und 14000 rpm nach 780 min

Die hohen Rührergeschwindigkeiten während der ersten Stunde der Kondensation des Kerns führen zu einer besseren Durchmischung der Dispersion, was augenscheinlich das Wachstum der Ketten relativ zur Ringbildung begünstigt.

### 8.2.2 Erniedrigung des Flottenverhältnisses

Für die Untersuchung der Auswirkungen der Erniedrigung des Flottenverhältnisses wurde die Kerndispersion wie folgt modifiziert: 5 g D, 1.25 g Wasser und 0.0025 g DBS (10 Gew.%). Dies ist äquivalent zu einer Tensidreduktion von  $S=0.02$  auf  $S=0.001$ , und entspricht damit dem Übergang von der Kerndispersion, bei der bimodale Nanokugeln entstehen, zur Kerndispersion, bei der monomodale Nanokugeln entstehen. Der Ansatz wurde 12 h bei 300 rpm gerührt, wobei keine Phasenseparation der Lösung beobachtet wurde.



**Abb. 8.8:**  $^{29}\text{Si}$ -NMR der Kerndispersion mit 0.025 g DBS (10 Gew.%) nach 720 min

Aus dem  $^{29}\text{Si}$ -NMR in Abbildung 8.8 geht hervor, dass bei niedrigem Tensidgehalt keine Vierringe (kein Signal bei  $-19.5$  ppm) und nur sehr wenige Dreiringe entstehen. Neben den bekannten Signalen der offenkettigen Kondensationsprodukte (c) und (d, bis  $-21.7$  ppm) sowie geringen Anteilen an Fünfringen (d,  $-21.7$  ppm) kann weiterhin das Edukt Dimethyldiethoxysilan (g) bei  $-3.8$  ppm und das vollständig hydrolysierte Edukt (a) bei  $-4.2$  ppm detektiert werden.

Der Tensidgehalt wurde in diesem Ansatz gegenüber der Kerndispersion aus Kapitel 8.1 deutlich reduziert, und damit der pH-Wert der Lösung erhöht. Bei basischeren pH-Werten über dem isoelektrischen Punkt von  $\text{pH} = 2$  spielen Disproportionierungsreaktionen eine größere Rolle. Chojnowski et al. konnten am Beispiel von Decamethylpentasiloxan-1,9-diol zeigen, dass unter diesen Bedingungen anstatt des Kondensationsproduktes mehrheitlich das Tetramer und Hexamer gebildet wird.<sup>[86,87]</sup>

Diese Disproportionierungsreaktionen finden nicht wahllos in den gebildeten Ketten statt, da durch Deprotonierung der endständigen Hydroxygruppen das Siloxan destabilisiert wird. So werden einzelne Monomereinheiten zwischen den Ketten ausgetauscht. Nach Rankin et al. können bei dieser Reaktion Ringe nicht

gebildet werden, da zum einen die Disproportionierungsreaktion am Ende der Kette stattfindet und zum anderen die Konzentration der Tetrameren und Pentameren, die bevorzugt Ringe bilden, durch Disproportionierungsreaktionen verringert wird.<sup>[88]</sup>

### 8.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Ursachen für die bimodale Größenverteilung der Polyorganosiloxan-Nanokugeln untersucht. Der bei der Synthese der Referenzkugeln verwendete Ansatz (5 g DBS (10 Gew.%), 5 g D und 125 g Wasser) musste an die Nachweisgrenze des <sup>29</sup>Si-NMR angepasst werden. Der Ansatz wurde daher wie folgt modifiziert: 0.05 g DBS (10 Gew.%), 5 g D und 1.25 g Wasser.

Mittels der NMR konnten neben offenkettigen auch zyklische Kondensationsprodukte nachgewiesen werden. Bei fortschreitender Reaktion bildet die Dispersion beim modifizierten Ansatz zwei Phasen aus. Die einzelnen Phasen wurde separat mittels <sup>29</sup>Si-NMR untersucht. Die untere Phase wies ausschließlich zyklische Kondensationsprodukte auf, während in der oberen Phase neben zyklischen auch offenkettige Kondensationsprodukte detektiert wurden.

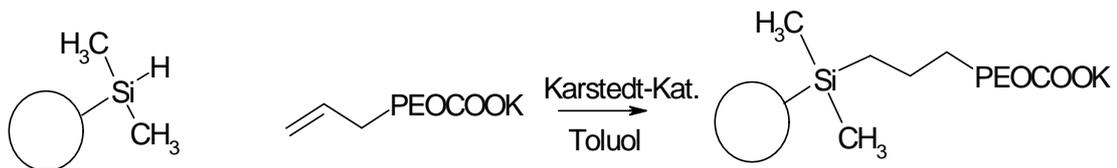
Die Bedingungen der NMR-Kerndispersion stimmen zwar nicht exakt mit den Bedingungen des Referenzansatzes überein, allerdings kann angenommen werden, dass auch der Original-Ansatz unterschiedliche Mizellen ausbildet und hierdurch die beobachtete bimodale Größenverteilung der Polyorganosiloxan-Nanokugeln hervorgerufen wird.

Eine Erhöhung der Rührergeschwindigkeit führt zur besseren Durchmischung der Dispersion wodurch es bevorzugt zum Kettenwachstum und damit zur verminderten Bildung von zyklischen PDMS-Produkten kommt, so dass die Dispersion keine zwei Phasen ausbildet. Dies kann der Grund für die im Originalansatz beobachtete monomodale Größenverteilung der Polyorganosiloxan-Nanokugeln sein.

Eine Erniedrigung des Flottenverhältnisses, und damit eine Erhöhung des pH-Wertes, führt bevorzugt zur Bildung von offenkettigen PDMS-Produkten und unterdrückt weitestgehend die Bildung von Zyklen. Es werden insbesondere keine Vierringen gebildet. Bei dieser Synthese erfolgt ebenfalls keine Phasenseparierung, wodurch die Hypothese unterstützt wird, dass die Bimodalität der Nanokugeln auf eine Phasenseparierung der Kerndispersion zurückzuführen ist.

## 9 Synthese von wasserlöslichen Nanokontainern

Wie in Kapitel 5 beschrieben, besteht die Möglichkeit, die synthetisierten monomodalen Polyorganosiloxan-Nanokugeln in wasserlösliche Nanokontainer umzuwandeln. Ausgegangen wird hierbei von in Toluol redispergierbaren Polyorganosiloxan-Nanokugeln. In die zweite Schale der Nanokugeln wurde hierbei Trimethoxysilan einkondensiert und die Oberfläche der Nanokugeln über den Endcapping-Prozess zusätzlich mit Hydridgruppen funktionalisiert. Über eine Hydrosilylierungsreaktion wird unter Verwendung des Katalysatorkomplexes Platin-Divinyltetramethyldisiloxan (Karstedt-Katalysator) allylterminiertes Polyethylenoxid ( $M_n=1600$  g/mol, Polydispersität 1.03) auf die Nanokugeln grafted (Abbildung 9.1). Das Reaktionsprodukt wird in Wasser überführt und dialysiert, um die nicht grafted Polyethylenoxid-Ketten abzutrennen. Das Reaktionsprodukt wird im folgenden als Kopplungsprodukt bezeichnet.



**Abb. 9.1:** schematische Darstellung des Graftens von allylterminiertem PEO auf hydridfunktionalisierte Polyorganosiloxan-Nanokugeln

Das Kopplungsprodukt wurde mittels FTIR-Spektroskopie (siehe Abbildung 9.2), sowie statischer und dynamischer Lichtstreuung untersucht.

Durch statische und dynamische Lichtstreuung des Kopplungsprodukts in Wasser wird ein hydrodynamischer Radius von 38.2 nm, und ein Trägheitsradius von 34.0 nm erhalten. Hieraus ergibt sich ein  $\rho$ -Faktor von 0.89, was bedeutet, dass wasserlösliche Nanokugeln synthetisiert wurden. Der hydrodynamische Radius hat sich während der Reaktion von  $R_h(\text{hydridfunktionalisierte Nanokugel})=43.4$  nm auf  $R_h(\text{Kopplungsprodukt})=38.2$  nm erniedrigt, was für eine Größenfraktionierung während der Reaktion oder der

Probenvorbereitung für die Lichtstreuung sprechen würde. Dies müsste in Zukunft eingehender untersucht werden.

Sowohl die hydridfunktionalisierten Nanokugeln als auch das Kopplungsprodukt wurden mittels FTIR-Spektroskopie untersucht. Eine Überlagerung der beiden Spektren ist in Abbildung 9.2 zu erkennen. Die Zuordnung der Struktureinheiten erfolgt in Tabelle 9.1.

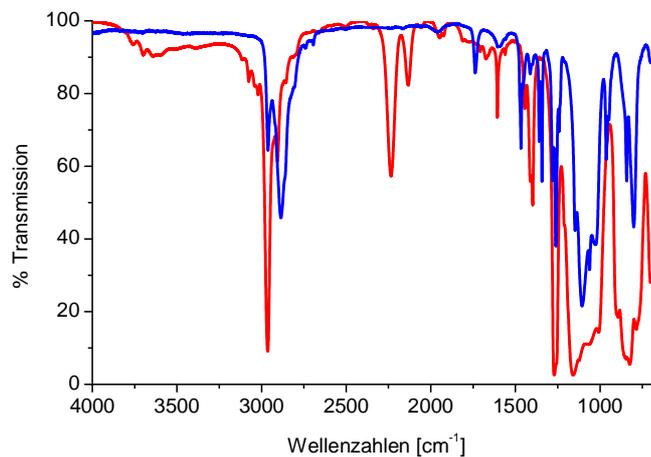


Abb. 9.2: Überlagerung des FTIR-Spektrums der hydridfunktionalisierten Polyorganosiloxan-Nanokugel (rot) mit dem Kopplungsprodukt (blau)

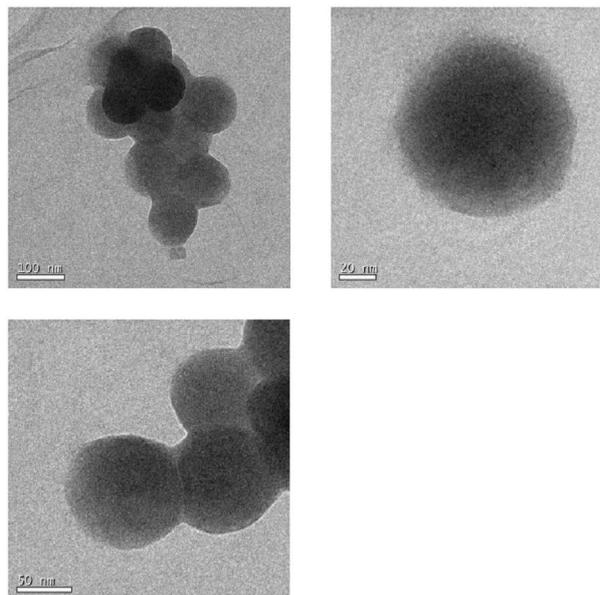
Tabelle 9.1: Zuordnung der wichtigsten Banden in Abbildung 9.2

Signale [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Struktureinheiten
2962, 2884	$\text{CH}_3, \text{CH}_2$
<b>2235, 2133</b>	<b>SiH</b>
<b>1737</b>	<b>COO</b>
1605	Phenylring
<b>1467</b>	<b>CH</b>
1260	$\text{SiCH}_3$
<b>1147, 1106, 1061</b>	<b>COC</b>
1028	SiOSi
856, 803	$\text{SiCH}_3$

In der Überlagerung der FTIR-Spektren der hydridfunktionalisierten Nanokugel (rot) mit dem Kopplungsprodukt (blau) ist eindeutig zu erkennen, dass die Banden der Polyorganosiloxan-Nanokugeln ebenfalls im Kopplungsprodukt detektiert werden. Sie sind in der Tabelle 9.1 schwarz markiert. Des Weiteren wird die Carboxylgruppe des Polyethylenoxids (in Tabelle 9.1 blau markierte Banden) bei  $1737\text{ cm}^{-1}$ , die C-H-Deformationsschwingungen bei  $1467\text{ cm}^{-1}$ , sowie die COC-Struktureinheit bei  $1147\text{ cm}^{-1}$ ,  $1106\text{ cm}^{-1}$  und  $1061\text{ cm}^{-1}$  detektiert. Weitere Banden des PEO werden von den Banden der Polyorganosiloxan-Nanokugeln überlagert.

Die Hydridfunktionalisierung der Nanokugeln ( $2235\text{ cm}^{-1}$  und  $2133\text{ cm}^{-1}$ , in Tabelle 9.1 rot markiert) ist im Kopplungsprodukt nicht mehr vorhanden, was den Erfolg der Hydrosilylierungsreaktion ebenfalls bestätigt.

Die wässrige Lösung des Kopplungsproduktes wurde mit Transmissionselektronenmikroskopie untersucht (siehe Abbildung 9.3). Es zeigen sich auch hierbei die Nanokugeln, die dem Kopplungsprodukt zugeordnet werden können.



**Abb. 9.3: TEM-Aufnahmen des Kopplungsproduktes auf einem mit Kohle bedampften Kupfernetz**

## 10 Experimenteller Teil

### 10.1 Chemikalien und Lösungsmittel

Die folgenden Chemikalien und Lösungsmittel wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Die Siliziumverbindungen Trimethoxymethylsilan, Diethoxydimethylsilan, Ethoxytrimethylsilan und Tetramethyldisiloxan, sowie Dodecylbenzolsulfonsäure wurden von der Wacker Chemie GmbH Burghausen zur Verfügung gestellt. p-Chlormethylphenyltrimethoxysilan (97%) und die Komplexverbindung Platin-Divinyltetramethyldisiloxan (Karstedt-Katalysator, 3-3.5% Pt) wurden von der Firma ABCR, Natriumazid und Tween 20 von Fluka bezogen.

Die in den Synthesen eingesetzten organischen Lösungsmittel Toluol und Methanol wurden in p.a. Qualität von Merck, Acros oder Fluka bezogen.

Das für die Synthesen benötigte Wasser wurde in einer Milli-Q-Anlage (Millipore) entionisiert.

### 10.2 Synthesen

#### 10.2.1 Synthese der Polyorganosiloxan-Nanokugeln in wässriger Dispersion

Der in vorangegangenen Arbeiten verwendete Ansatz zur basisch katalysierten Synthese von Polyorganosiloxan-Nanokugeln mit Kern-Schale Architektur wurde auf die sauer katalysierte Polykondensation übertragen.<sup>[3]</sup>

Zu 125 g Milli-q-Wasser und 5 g Dodecylbenzolsulfonsäure (10 Gew.%) werden bei Raumtemperatur und einer Rührergeschwindigkeit von 300 rpm 5 g D (33.6 mmol) mit 8 ml/h zugefügt. Die Dispersion wird 12 h gerührt und im Abstand von 5 h werden zweimal 0.1 g (1 mmol) Trimethylethoxysilan zur wässrigen Dispersion gegeben. Nach 12 h Rühren wird mit 8 ml/h eine Mischung von 3 g ClBz-T (12 mmol), 2 g T (15 mmol) und 7 g D (47 mmol) der wässrigen Dispersion zugefügt. Anschließend wird die Dispersion weitere 4 h gerührt und

eine Mischung von 6 g T (44 mmol) und 2 g D (13 mmol) mit 8 ml/h zugesetzt. Nach 12 h Rühren werden feste Bestandteile der Dispersion abfiltriert.

Folgende Variationen des oben beschriebenen Ansatz wurden durchgeführt:

1. Das Flottenverhältnis wurde zwischen  $0.001 \leq S \leq 0.07$  variiert.
2. Die Rührergeschwindigkeit während der ersten Stunde ab Zugabe des Kernmonomeren zur wässrigen Tensidlösung wurde zwischen 300 rpm und 14000 rpm variiert.
3. Die Reaktionstemperatur wurde zwischen 5°C und 80°C variiert.
4. Die kondensationsfähigen Gruppen der PDMS-(Kern)-Ketten wurden nicht durch das monofunktionelle Monomer Trimethylethoxysilan abgesättigt.
5. Das in der ersten Schale einkondensierte funktionelle Monomer CIBz-T wurde gegen Trimethoxymethylsilan ausgetauscht.
6. Die Kondensationszeit für die erste Schale wurde auf 1 Woche verlängert.

Bei der Anwendungen von hohen Rührergeschwindigkeiten (Variation 2) müssen allerdings einige experimentelle Schwierigkeiten überwunden werden. Es kommt zu einer starken Wärmeentwicklung, die den zeitlichen Einsatz des Ultrathorax begrenzt. Somit müssen während des Einsatzes des Ultrathorax die wässrigen Dispersionen indirekt mit Eis gekühlt werden, da die Bildung der Nanokugeln, wie in Kapitel 6.3 beschrieben, von der Reaktionstemperatur beeinflusst wird. Des weiteren kommt es aufgrund der Anwesenheit des Tensids in der Reaktionslösung zu einer starken Schaumbildung. Die Schaumbildung kann minimiert werden, wenn zwischen dem Starten des Ultrathorax und dem Starten der Monomerzugabe möglichst wenig Zeit vergeht. Bei fortschreitender Monomerzugabe wird das Tensid verbraucht, so dass die Schaumbildung zurückgeht.

## 10.2.2 Synthese redispergierbarer Polyorganosiloxan-Nanokugeln

### 10.2.2.1 Funktionalisierung der Oberfläche mit Trimethylsilylgruppen

Zu 12.5 g der wässrigen Dispersion werden 2.5 g Trimethylethoxysilan (24 mmol) und nach 12 h Rühren nochmals 1.25 g (12 mmol) Trimethylethoxysilan zugefügt. Die wässrige Dispersion wird weitere 5 h gerührt und anschließend mit 100 ml Methanol gebrochen. Der entstandene Niederschlag wird abzentrifugiert und 3 mal mit je 100 ml Methanol gewaschen. Der Niederschlag wird in 50 ml Toluol gelöst. Bei 40°C werden i. Vak. die letzten Spuren Wasser und Methanol entfernt. Zur toluolischen Lösung werden 0.8 g Trimethylethoxysilan (8 mmol) zugefügt und die Lösung 12 h gerührt.

Anschließend wird die Lösung mit 400 ml Methanol gebrochen und der entstandene Niederschlag abfiltriert. Der entstandene Feststoff wird 3 mal mit je 50 ml Methanol gewaschen und 12 h an der Luft getrocknet.

Ausbeute: 600 mg (45 %, bezogen auf 100% Kondensationsumsatz)

IR (C-S3-SM<sub>300 rpm, S=0.04</sub>, Film auf Germaniumscheibe aus Toluol),  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 2964, 2906 (s)  $\nu$  (CH<sub>3</sub>),  $\nu$ (CH<sub>2</sub>); 1606 (m)  $\nu$  (Ring); 1398 (s)  $\delta$  (CH<sub>3</sub>),  $\delta$ (CH<sub>2</sub>); 1271 (vs)  $\delta_s$  (SiCH<sub>3</sub>); 1150  $\nu_{\text{as}}$  (SiOSi) ; 820  $\delta$ (SiCH<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H-NMR (C-S3-SM<sub>300 rpm, S=0.04</sub>, CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz),  $\delta/\text{ppm}$ : -0.2-0.3 (s, breit) SiCH<sub>3</sub>, 1.5 (s) SiOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 2.4 (s) SiOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 4.4-4.6 (s, breit) CH<sub>2</sub>Cl, 7.1-7.7 (m) ArH

#### 10.2.2.2 Funktionalisierung der Oberfläche mit Dimethylsilylhydridgruppen

Die aus der Optimierungsprozedur für das Endcappen mit Trimethylethoxysilan erhaltenen Endstoppermengen konnten auf den Endcappingprozess mit Tetramethyldisiloxan übertragen werden.

Zu 12.5 g der wässrigen Dispersion werden 2.5 g Tetramethyldisiloxan (18 mmol), sowie nach 12 h Rühren nochmals 1.25 g Tetramethyldisiloxan (9 mmol) zugefügt. Die wässrige Dispersion wird weitere 5 h gerührt und anschließend mit 100 ml gesättigter Natriumchloridlösung gebrochen. Der sich an der Oberfläche bildende ölige Film wird mit Pressluft angeblasen und die sich bildende Haut mit einem Spatel beiseite geschoben. Bildet sich kein Film mehr, wird die Mischung filtriert und der Filterkuchen mit destilliertem Wasser gewaschen bis im Waschwasser mit Silbernitrat kein Chlorid mehr nachzuweisen ist. Der Rückstand wird in 100 ml Toluol gelöst und die Lösung mit Magnesiumsulfat getrocknet. Bei 40°C werden i. Vak. die letzten Spuren Wasser entfernt. Zur toluolischen Lösung werden 0.6 g Tetramethyldisiloxan (4 mmol) gegeben und die Lösung 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Vakuum wird bei 40°C das Toluol entfernt, entstanden ist ein durchsichtiges Gel.

Ausbeute: 650 mg (49%)

IR (C-S3-SH<sub>18000 rpm</sub>, S=0.02, Film auf Germaniumscheibe aus Toluol),  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 2964, 2907 (s)  $\nu(\text{CH}_3)$ ,  $\nu(\text{CH}_2)$ ; 2130  $\nu(\text{SiH})$ , 1606 (m)  $\nu(\text{Ring})$ ; 1398 (s)  $\delta(\text{CH}_3)$ ,  $\delta(\text{CH}_2)$ ; 1269 (vs)  $\delta_s(\text{SiCH}_3)$ ; 1150  $\nu_{\text{as}}(\text{SiOSi})$ ; 817  $\delta(\text{SiCH}_3)$

<sup>1</sup>H-NMR (C-S3-SH<sub>18000 rpm</sub>, S= 0.02, Cyclohexan-d<sub>11</sub>, 300 MHz),  $\delta/\text{ppm}$ : 0.4-1 (s, breit) SiCH<sub>3</sub>, 2.1 (s) SiOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 3 (s) SiOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 5-5.5 (m, breit) CH<sub>2</sub>Cl/SiH, 7.8-8.5 (m) ArH

### 10.2.2.3 Funktionalisierung der Oberfläche von C-S3-S<sub>300 rpm, S= 0.001</sub> mit Dimethylsilylhydridgruppen

Endcappen von C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.001</sub> nach der in Kapitel 10.2.2.2 dargestellten Prozedur führte zu unlöslichen Gelen. Die Mengen an Endcapping-Reagenz mussten auf C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.001</sub> neu optimiert werden.

Zu 12.5 g der wässrigen Dispersion werden 7.5 g Tetramethyldisiloxan (55 mmol) zugefügt. Nach 12 h Rühren werden 3.75 g Tetramethyldisiloxan (28 mmol) zugegeben, die wässrige Dispersion für weitere 5 h gerührt und anschließend wird die Dispersion mit 100 ml gesättigter Natriumchloridlösung gebrochen. Der sich an der Oberfläche bildende ölige Film wird mit Pressluft angeblasen und die sich bildende Haut mit einem Spatel beiseite geschoben. Bildet sich kein Film mehr, wird die Mischung filtriert und der Filterkuchen solange mit destilliertem Wasser gewaschen bis im Waschwasser kein Chlorid mehr nachzuweisen ist. Der Rückstand wird in 100 ml Toluol gelöst, die Lösung mit Magnesiumsulfat getrocknet und bei 40°C werden i. Vak. die letzten Spuren Wasser entfernt.

Zur toluolischen Lösung werden 3.4 g Tetramethyldisiloxan (25 mmol) gegeben und die Lösung 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wird bei 40°C i. Vak. entfernt, entstanden ist ein durchsichtiges Gel.

Ausbeute: 550 mg (41 %)

IR (C-S3-SH<sub>300 rpm, S=0.001</sub>, Film auf Germaniumscheibe aus Toluol),  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 2963, 2907 (s)  $\nu$  (CH<sub>3</sub>),  $\nu$ (CH<sub>2</sub>); 2130  $\nu$ (SiH), 1606 (m)  $\nu$ (Ring); 1397 (s)  $\delta$  (CH<sub>3</sub>),  $\delta$ (CH<sub>2</sub>); 1264 (vs)  $\delta_s$ (SiCH<sub>3</sub>); 1141  $\nu_{as}$ (SiOSi) ; 813  $\delta$ (SiCH<sub>3</sub>)

<sup>1</sup>H-NMR (C-S3-SH<sub>300 rpm, S=0.001</sub>, Cyclohexan-d<sub>11</sub>, 300 MHz),  $\delta$ /ppm: 0.5-1 (s, breit) SiCH<sub>3</sub>, 2.2 (s) SiOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 3 (s) SiOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 5-5.5 (m, breit) CH<sub>2</sub>Cl/SiH, 7.8-8.5 (m) ArH

### 10.2.3 Graften von allylterminiertem Polyethylenoxid auf hydrid-funktionalisierte Polyorganosiloxan-Nanokugeln

Das Graften des Polyethylenoxid auf eine Polyorganosiloxan-Nanokugel wurde exemplarisch an C-S3-S<sub>300 rpm, S=0.001</sub> durchgeführt. Die Nanokugel wurde allerdings geringfügig modifiziert. Die Kondensationszeit für die erste Schale betrug eine Woche und die Monomermischung für die zweite Schale setzte sich anstatt aus 2 g D und 6 g T, aus 2 g D, 3 g T und 3 g T-H zusammen. Dies diente dazu, die Menge an Hydridfunktionalitäten auf der Kugeloberfläche zu erhöhen. Diese Nanokugel wurde analog Kapitel 10.2.2.3 endgecappt.

In 20 ml Toluol werden 1.9 g allylterminiertes, carboxylatfunktionalisiertes Polyethylenoxid ( $M_n=1600$  g/mol, 1.2 mmol) gelöst und 6 ml einer toluolischen Lösung von C-S3-SH<sub>300 rpm, S=0.001</sub> ( $c=22$  mg/ml) zugegeben. Zu der Lösung werden 10 Tropfen Platin-Divinyltetramethyldisiloxan beigelegt. Die Lösung wird unter Stickstoff 72 h bei 50 °C gerührt, wobei sich die Lösung gräulich verfärbt. Das Toluol wird bei 40°C i. Vakuum entfernt und der zurückgebliebene Feststoff in 30 ml Wasser gelöst. Die staubfeinen, unlöslichen Bestandteile werden abfiltriert. Anschließend wird die wässrige Lösung in einen Dialyseschlauch überführt (regenerierte Cellulose, MWCO 5000 g/mol, Volumen 5 ml) und gegen Milli-q-Wasser dialysiert. Nach einer Woche wird die Dialyse beendet, und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt.

Ausbeute: 120 mg

IR (Film auf Germaniumscheibe aus Toluol),  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 2962, 2884  $\nu(\text{CH}_3)$ ,  $\nu(\text{CH}_2)$ ; 1737  $\nu(\text{COO})$ ; 1605 (m)  $\nu(\text{Ring})$ ; 1467  $\delta(\text{CH})$ ; 1260 ( $\nu_s$ )  $\delta_s(\text{SiCH}_3)$ ; 1147, 1106, 1061  $\nu(\text{COC})$ , ; 1028  $\nu_{as}(\text{SiOSi})$ ; 856, 803  $\delta(\text{SiCH}_3)$

## 10.3 Geräte

### 10.3.1 Fluss Feld-Fluss Fraktionierung

Die FI-FFF-Messungen wurden an drei unterschiedlichen Anlagen durchgeführt. Es wurden Anlagen der Firmen Consensus, Wyatt und FFFractionation verwendet.

Als semipermeable Membran wurde jeweils regenerierte Cellulose mit einem Molmassen Cut-off von 10 kg/mol oder 30 kg/mol eingesetzt. Die Bestimmung der hydrodynamischen Radien erfolgte durch Kalibrierung mit Polystyrolatex-Standards zwischen 20 und 200 nm im Durchmesser. Als Eluent diente Milli-q-Wasser, dem  $\text{NaN}_3$  (200 mg/L) und Tween 20 (100mg/L) zugesetzt wurden.

Für die A-FI-FFF-UV-Messungen wurde eine Anlage der Consensus GmbH mit PMMA-Platte verwendet. Diese besteht aus einer constaMETRIC® 3200 Flusspumpe, einer Knauer WellChrom Micro-Star K-100 Injektionspumpe, dem Kanal, einem Liqui-Flow® von Bronkhorst Hi-Tec, Ventilbox und Controller von Consensus und einem ERC3114 Degasser. Die Detektion erfolgte durch einen Waters 486-Absorptionsdetektor bei der Wellenlänge  $\lambda = 254$  nm. Der Querfluss betrug 2 ml/min und der Kanalfluss 1 ml/min. Die Höhe des Kanals betrug nominal 190  $\mu\text{m}$ . Die wässrigen Dispersionen der Polyorganosiloxan-Nanokugeln wurden 1 zu 640 mit Milli-q-Wasser verdünnt.

Für die A-FI-FFF-MALLS-Messungen wurde eine Anlage der Firma Wyatt verwendet. Diese besteht aus einer Q-1002 (WEG Dr. Burges) Flusspumpe, der Eclipse F Separation und einem PN 7505 Vaccum Degasser (postnova analytics). Die Detektion erfolgte mit einem Dawn DSP Laser Photometer (Wyatt Technology Corporation). Die nominale Höhe des Systems betrug 250  $\mu\text{m}$ . Der Querfluss betrug 1.3 ml/min und der Kanalfluss 1 ml/min. Die wässrigen Dispersionen der Polyorganosiloxan-Nanokugeln wurden 1 zu 4000 mit Milli-q-Wasser verdünnt. Alle Messungen wurden im Arbeitskreis von Prof. Burchard in Freiburg durchgeführt.

Für S-FI-FFF-UV-Messungen wurde eine Anlage der Firma FFFractionation verwendet. Diese besteht aus der LC Pump 410 (Kontron Analytics) als Pumpe für den Querfluss, aus der Series II Digital HPLC Pump als Pumpe für den Kanalffluss und aus dem Universal Fractionation Model F-1000. Die Detektion erfolgte durch einen 757 Absorbance Detector (Applied Biosystems) bei der Wellenlänge  $\lambda=254$  nm. Die nominale Höhe des Kanals betrug 210  $\mu\text{m}$ . Der Querfluss betrug 1 ml/min und der Kanalffluss 2 ml/min. Die wässrigen Dispersionen der Polyorganosiloxan-Nanokugeln wurden 1 zu 100 mit Milli-q-Wasser verdünnt. Alle Messungen wurden im Arbeitskreis von Dr. Williams in Golden/Colorado durchgeführt.

### **10.3.2 Lichtstreuung**

Statische und dynamische Lichtstremessungen erfolgten an einer Lichtstreuapparatur bestehend aus einem Kryptonionenlaser (Spectra Physics Stabilité™ 2060-Kr-R,  $\lambda = 647.1$  nm), einem Goniometer SP-86 von ALV mit Lochblendengeometrie und einem ALV-3000 Digital-Korrelator/Strukturator. Die wässrigen Proben wurden durch Millex™-GS-Filter (Porengröße: 0.22  $\mu\text{m}$ ) oder Millex™-LCR-Filter (Porengröße: 0.45  $\mu\text{m}$ ) von Millipore filtriert. Für die organischen Proben wurden Millex™-LG-Filter (Porengröße: 0.2  $\mu\text{m}$ ), verwendet. Die Messtemperatur bei allen Lichtstremessungen betrug 20°C. Die DLS wurde winkelabhängig von 50° bis 150° in 20°-Schritten vorgenommen. Der Winkelbereich bei der SLS lag in 5° Schritten zwischen 30° und 150°.

### **10.3.3 Transmissionselektronenmikroskopie**

Die TEM-Aufnahmen wurden mit einem EM 420 ST von Philips bei einer Beschleunigungsspannung von 120 kV angefertigt. Die untersuchten Proben wurden aus Lösung auf ein mit Kohle bedampftes Kupfernetz aufgetropft.

#### **10.3.4 Rasterkraftmikroskopie**

Die Aufnahmen wurden mit einem MMAFM2-Rasterkraftmikroskop von Digital Instruments mit einem Nanoscope IIIa Scanning Probe Microscope Controller auf Mica durchgeführt.

#### **10.3.5 FTIR-Spektroskopie**

Die FTIR-Spektroskopie der Polyorganosiloxan-Nanokugeln wurde am Deutschen Kunststoff-Institut (Darmstadt) durchgeführt. Die Nanokugeln wurden aus toluolischer Lösung auf eine Germaniumscheibe aufgetropft, getrocknet und anschließend mit einem Optikmodul der Firma Electron in einem FTIR-Spektrometer Nicolet Protege 460 (Firma Thermo Electron GmbH) abgerastert. Zur Datenaufnahme und Auswertung wurde für alle Messungen die Software Omnic des Spektrometerherstellers verwendet.

#### **10.3.6 $^{29}\text{Si-NMR}/^1\text{H-NMR}$**

Die  $^{29}\text{Si-NMR}$ -Messungen in wässriger Dispersion sowie die  $^1\text{H-NMR}$ -Messungen in Chloroform bzw. Cyclohexan wurden an einem Bruker Advance 300 MHz am MPI für Polymerforschung durchgeführt.

# 11 Zusammenfassung und Ausblick

## 11.1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden zwei Wege zur sauer katalysierten Synthese von Polyorganosiloxan-Kern-Schale-Nanopartikeln mit monomodaler Größenverteilung erarbeitet. Zum einen führt eine Erhöhung der Rührergeschwindigkeit auf 14000 rpm unter Verwendung eines Ultrathorax, während der ersten Stunde der Kondensation des Kernes zu Nanokugeln mit einer monomodalen Größenverteilung mit einem hydrodynamischen Radius von 33.1 nm +/- 22%. Zum anderen eröffnete die Reduktion des Flottenverhältnisses  $S$ , d.h. des Verhältnisses von Tensid- zu Monomermenge, von  $S=0.02$  auf  $S=0.001$  einen zweiten Weg zur Synthese von Nanokugeln mit monomodaler Größenverteilung. Der Radius dieser Kugeln beträgt 54.2 nm +/- 20%. Durch diese beiden Synthesewege sind Polyorganosiloxan-Nanokugeln in zwei verschiedenen Größen zugänglich.

Durch  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Messungen der Kerndispersion konnte gezeigt werden, dass die Ursache der bimodalen Größenverteilung der Polyorganosiloxan-Nanokugeln in der Synthese der Kerndispersion zu finden ist. Aus den hieraus ermittelten Ergebnissen geht hervor, dass sich während der sauer katalysierten Kondensation von Diethoxydimethylsilan neben den PDMS-Ketten auch zyklische Kondensationsprodukte bilden. Die während der Reaktion fortschreitende Bildung von Zyklen - insbesondere von Vierringen - bewirkt eine Phasenseparation der Dispersion. Dies führt zur beobachteten Bildung der bimodalen Größenverteilung der Polyorganosiloxan-Nanokugeln.

Wird die Rührergeschwindigkeit auf 14000 rpm während der ersten Stunde der Kondensation des Kernes erhöht, wird eine verminderte Ringbildung gefunden. Der erhöhte Energieeintrag und die damit verbundene bessere Durchmischung der Dispersion während der ersten Stunde der Kondensation des Kernes führt bevorzugt zum Kettenwachstum, so dass die Tendenz zur Ringbildung

verringert wird. Es tritt keine Phasenseparation auf, wodurch die beobachtete monomodale Größenverteilung der Nanokugeln erklärt wird.

Wird das Flottenverhältnis reduziert und somit der pH-Wert der Lösung erhöht, werden bevorzugt offenkettige PDMS-Produkte gebildet. Die Bildung von Vierringen erfolgt nicht, Ringe höherer Ordnung werden nur in untergeordneter Menge gebildet. Es erfolgt keine Phasenseparation der Dispersion und eine monomodale Größenverteilung der Polyorganosiloxan-Nanokugeln wird erhalten.

Die durch Erniedrigung des Flottenverhältnisses synthetisierten Polyorganosiloxan-Nanokugeln zeigten in AFM-Experimenten interessante Eigenschaften. So ist es möglich, die Nanokugeln auf einer Mica-Oberfläche mittels der AFM-Spitze zu manipulieren, ohne sie hierbei zu degradieren.

Die sauer katalysierte Synthese ermöglicht die Einführung von basenlabilen Hydridgruppen in die Polyorganosiloxan-Nanokugeln. Ausgehend von in organischen Lösungsmitteln redispergierbaren Polyorganosiloxan-Nanokugeln, deren Oberfläche mit Hydridgruppen funktionalisiert wurde, konnten durch Hydrosilylierung mit allylterminiertem Polyethylenoxid wasserlösliche potentielle Nanokontainer synthetisiert werden.

## 11.2 Ausblick

Um die einzelnen Fraktionen der durch sauer katalysierte Polykondensation dargestellten bimodal verteilten Ursprungsprobe weiter zu untersuchen (z.B. in Bezug auf die Monomerverteilung, Dichte, usw.) muss die Probe im präparativen Maßstab fraktioniert werden. Besonders geeignet wäre dafür ein halbpräparativer A-FI-FFF-Kanal (CAFFFE-Kanal), der im Zeitrahmen dieser Arbeit allerdings noch nicht zur Verfügung stand.

Um die Molmassen sowohl der kleinen als auch der großen Kugeln zu bestimmen, wird ein Konzentrationsdetektor benötigt. Hierfür bietet sich z.B. der Verdampfungslichtstredetektor (Evaporative Light Scattering Detector, ELSD) an. Da der ELSD nicht direkt massensensitiv ist, muss eine Kalibration zwischen injizierter Probenmenge und resultierendem Detektionssignal durchgeführt werden.

Der verwendete FFF-Eluent darf nur leicht verdampfbare Salze enthalten, da der ELSD den Eluenten verdampft. Erste Versuche mit Ammoniumformiat im Eluenten verhinderten die Elution der Polyorganosiloxan-Nanopartikel in der FI-FFF. Daher müssten in diesem Fall andere leicht verdampfbaren Salze verwendet werden (z.B. Oxalate oder Citronensäurederivate).

Wird während der Synthese der Polyorganosiloxan-Nanokugeln nach einer Kondensationszeit von 4 h für die erste Schale bereits die Monomermischung für die zweite Schale zur wässrigen Dispersion gegeben, weist die Nanokugel nach der Kondensation der zweiten Schale einen geringeren Radius als nach der Kondensation der ersten Schale auf. Der Mechanismus dieser Kompaktierung ist noch nicht völlig verstanden. Eine genauere Untersuchung der Kinetik der Kondensation der ersten Schale an einer monomodal verteilten Polyorganosiloxan-Nanokugel, z.B. durch eine Kombination von sowohl statischer und dynamischer Lichtstreuung, als auch  $^{29}\text{Si}$ -NMR könnte hier Aufschluss geben.

Die sauer katalysierte Synthese von Polyorganosiloxan-Nanokugeln mit enger Größenverteilung ist insbesondere für funktionelle Gruppen interessant, die im basischen Milieu labil sind und eröffnet damit weitere Variationen in der Chemie und Anwendung der Polyorganosiloxan-Nanokugeln.

## 12 Abkürzungen und Symbole

### 12.1 Abkürzungen

#### A

A-FI-FFF	Asymmetrische Fluss Feld-Fluss-Fraktionierung
AFM	Atomic Force Microscopy
A	experimentell bestimmte Basislinie in der DLS
$A_2$	zweiter Virialkoeffizient des osmotischen Drucks

#### B

B	Signal-Rausch-Verhältnis
---	--------------------------

#### C

CIBz-T	p-Chloromethylphenyltrimethoxysilan
$c_i$	Konzentration der Komponente i

#### D

$dn/dc$	Brechungsindexinkrement
D	Diffusionskoeffizient
$D_z$	z-Mittel des Diffusionskoeffizienten
$D_{app}$	scheinbarer Diffusionskoeffizient
DBS	Dodecylbenzolsulfonsäure
DLS	Dynamische Lichtstreuung
D	Diethoxydimethylsilan
d	Schichtdicke

#### E

EI-FFF	Elektrische-FFF
EtOH	Ethanol

## **F**

FFF	Feld-Fluss-Fraktionierung
f	Funktionalität
FI-FFF	Fluss Feld-Fluss-Fraktionierung

## **G**

$g_1(t)$	Autokorrelationsfunktion des Streufeldes
$g_2(t)$	Autokorrelationsfunktion der Streuintensität

## **H**

HPLC	High Performance Liquid Chromatography
------	--

## **I**

$I_s$	Exzeßstreuintensität
$I(0)$	Intensität des Primärstrahls
$I$	Intensität der Strahlung nach Durchtritt durch ein Medium

## **K**

k	Boltzmann Konstante
K	Optische Konstante

## **L**

LS	Lichtstreuung
----	---------------

## **M**

$m_i$	Massenanteil der Teilchensorte i
$m_M$	Masse des Monomers
$m_T$	Masse des Tensids
M	Molekulargewicht
$M_i$	Molekulargewicht der Teilchensorte i

$M_w$	Gewichtsmittel des Molekulargewichts
MALLS	Multi Angle Laser Light Scattering (Vielwinkellichtstreuung, VWL)
MeOH	Methanol
MWCO	molecular weight cut-off
M	Methoxytrimethylsilan
<b>N</b>	
N	Anzahl der Streuzentren pro Molekül
$N_A$	Avogadro-Konstante
$n_i$	Brechungsindex der Komponente i
NMR	Kern-Resonanz-Spektroskopie
<b>P</b>	
PS	Polystyrol
PEO	Polyethylenoxid
Ph	Phenyl
$P_i(q)$	Molekülformfaktor der Komponente i
$P_z(q)$	z-Mittelwert des Molekülformfaktors
<b>Q</b>	
q	Streuvektor
<b>R</b>	
r	Abstand Streuvolumen-Detektor
$r_{ij}$	Abstandsvektor der Streuzentren i und j
R	allgemeine Gaskonstante
R	Retentionsverhältnis
$R_\Theta$	Rayleigh Verhältnis
$R_g$	Trägheitsradius
$R_h$	hydrodynamischer Radius

RKM	Rasterkraftmikroskopie
RI	Refractive Index
RT	Raumtemperatur
<b>S</b>	
S-FI-FFF	Symmetrische Fluss Feld-Fluss-Fraktionierung
Sd-FFF	Sedimentations-Feld-Fluss-Fraktionierung
S	Flottenverhältnis
S(q)	statischer Strukturfaktor
SLS	statische Lichtstreuung
<b>T</b>	
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
Th-FFF	Thermische-FFF
THF	Tetrahydrofuran
T	Trimethoxymethylsilan
T-H	Trimethoxysilan
t	Zeit
t <sub>R</sub>	Retentionszeit
t <sub>0</sub>	Totzeit
T	absolute Temperatur in Kelvin
<b>U</b>	
UV	ultravioletter Bereich des Spektrums
<b>V</b>	
V	Volumen
V <sub>e</sub>	Elutionsvolumen
V <sub>h</sub>	hydrodynamisches Volumen
V <sub>R</sub>	Retentionsvolumen
V <sub>0</sub>	Totvolumen
VIS	sichtbarer Bereich des Spektrums

**W**

w

Kanalhöhe

w<sub>i</sub>

Gewichtsbruch der Komponente i

## 12.2 Symbole

$\alpha$

Polarisierbarkeit

$\beta$

isotherme Kompressibilität

$\delta$

Chemische Verschiebung

$\rho$

Verhältnis  $R_g/R_h$

$\Gamma_i$

Kumulant i-ter Ordnung

$\eta$

intrinsische Viskosität

$\lambda$

Wellenlänge des Lichts im Medium

$\lambda_0$

Wellenlänge des Lichts im Vakuum

$\mu$

chemisches Potential

$\Pi$

osmotischer Druck

$\Theta$

Streuwinkel

## 13 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich Herrn HD Dr. M. Maskos für die Überlassung des interessanten Forschungsthemas, der völligen Freiheit bei der Bearbeitung, und für anregende Diskussionen danken.

Ebenso möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Schmidt für seine stetige Unterstützung, die er mir in allen Belangen zukommen ließ, bedanken.

Ich möchte beiden dafür danken, dass sie mir die Möglichkeit eröffnet haben, in anderen Arbeitskreisen Erfahrungen zu sammeln.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Burchard für sein unermüdliches Interesse an meiner Arbeit, für anregende Diskussionen und die Möglichkeit in seinem Labor zu arbeiten und von ihm zu lernen.

Dr. Kim Williams möchte ich ganz herzlich für die dreimonatige Aufnahme in ihre Arbeitsgruppe, die herzliche Atmosphäre sowie für das touristische Programm danken. Bei Dr. Dean Lee möchte ich mich an dieser Stelle für die angenehme Arbeitsatmosphäre und für seine Hilfs- und Diskussionsbereitschaft bedanken.

Allen Mitgliedern des Arbeitskreises möchte ich ganz herzlich danken, sie haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Insbesondere möchte ich mich bei meinen Kollegen Xiaofeng und Mark aus dem „Erdgeschosslabor“ für die gute Zusammenarbeit und gegenseitige Hilfsbereitschaft bedanken.

Dr. Karl Fischer danke ich für die Einführung in die Geheimnisse der Lichtstreuung, und seine Bereitschaft sein schier unerschöpfliches Wissen zu teilen.

Für die messtechnische Unterstützung möchte ich mich ganz besonders bei Eva, Sandra und Hans-Michael für die Aufnahme unzähliger GPCs, bei Michael Stepputat, Heike Christ und Soongard Hartmann für die TEM-, sowie Nikhil für

die unzähligen AFM-Experimente bedanken. Michael Groß danke ich für die Einweihung in die Geheimnisse der Anionik und die Synthese des Polyethylenoxids, Peter für die Unterstützung bei der Optimierung der Messbedingungen für die FFF, sowie Hans-Michael für die Synthese einiger Nanokugeln.

Mein ganz besonderer Dank gilt Georg für die Unterstützung bei allen Computer- sowie sonstigen elektronischen und gerätetechnischen Problemen, insbesondere bei Laserproblemen aller Art.

Dr. Wolfgang Schupp sei für die stets prompte und exzellente Unterstützung bei FFF-Problemen aller Art, sowie der Unterstützung bei der Finanzierung meines Aufenthaltes in Brno gedankt.

Mein ganz besonderer Dank gilt Petra Kindervater und Herrn Dr. Robert Graf vom MPI für Polymerchemie für die unzähligen  $^{29}\text{Si}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie für ihre Unterstützung, ohne die mein Studium nicht möglich gewesen wäre, sowie Christian für das endlose Korrekturlesen, seine bedingungslose Unterstützung und nie endende Geduld.

## 14 Literatur

- [1] Holleman Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York **1995**.
- [2] O. Emmerich, *Dissertation*, Mainz **1999**.
- [3] N. Jungmann, *Dissertation*, Mainz **2000**.
- [4] C. Roos, *Dissertation*, Mainz **1999**.
- [5] G. Lindenblatt, *Dissertation*, Mainz **2000**.
- [6] C. B. Hurd, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 364.
- [7] W. Funke, O. Okay, B. Joos-Müller, *Adv. Polym. Sci.* **1998**, *136*, 139.
- [8] J. E. Schulmann, W. Stoeckenius, L. Prince, *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 1677.
- [9] M. Antonietti, W. Bremser, M. Schmidt, *Macromol.* **1990**, *23*, 3796.
- [10] J. S. Guo, M. S. El-Aasser, J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci. Chem. Ed.* **1989**, *27*, 691.
- [11] F. Baumann, *Diplomarbeit*, Bayreuth, **1993**.
- [12] F. Baumann, M. Schmidt, B. Deubzer, M. Geck, J. Dauth, *Macromol.* **1994**, *27*, 6102.
- [13] F. Baumann, *Dissertation*, Bayreuth **1995**.
- [14] C. Graf, *Dissertation*, Mainz **1999**.
- [15] X. Yuan, *Dissertation*, Mainz **2005**.
- [16] M. Antonietti, W. Bremser, M. Schmidt, *Macromol.* **1991**, *24*, 6636.
- [17] M. Schneider, *Dissertation*, Mainz **1998**.
- [18] R. Pratt, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1859.
- [19] J. Sanchez, A. Mc Cormick, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 8973.
- [20] L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 33.
- [21] W. Grubb, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 3408.
- [22] H. Spitzner, S. Wandschneider, D. Lange, H. Kelling, *J. Prakt. Chemie* **1996**, *338*, 376.
- [23] J. Sanchez, S. E. Rankin, A. V. McCormick, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 117.

- [24] C. J. Brinker, K. D. Keefer, D. W. Schaefer, C. S. Ashley, *J. Non-Cryst. Solids* **1982**, 48, 47.
- [25] R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York, **1979**.
- [26] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press **1990**.
- [27] E. Bartsch, V. Frenz, S. Möller, H. Silescu, *Physica A* **1993**, 201, 363.
- [28] O. Emmerich, N. Hugenberg, M. Schmidt, S. Sheiko, F. Baumann, B. Deubzer, J. Weis, J. Ebenhoch, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 1299.
- [29] N. Jungmann, M. Schmidt, J. Ebenhoch, J. Weis, M. Maskos, *Angew. Chemie* **2003**, 115, 1753.
- [30] M. Maskos, N. Jungmann, M. Schmidt, *Polym. Prepr.* **2001**, 42, 90.
- [31] C. Roos, M. Schmidt, J. Ebenhoch, F. Baumann, B. Deubzner, J. Weis, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 761.
- [32] R. E. Peterson, II, M. N. Myers and J. C. Giddings, *Sep. Sci. Technol.* **1984**, 19, 4.
- [33] R. E. Peterson, II, M. N. Myers and J. C. Giddings, *Sep. Sci. Technol.* **1984**, 19, 307.
- [34] J. C. Giddings, *J. Chem.* **1973**, 50, 667.
- [35] J. C. Giddings, *Sep. Sci.* **1966**, 1, 123.
- [36] H. Coelfen, M. Antonietti, *Advances in Polymer Science* **2000**, 150, 67.
- [37] *Field-Flow Fractionation Handbook*, Edited by M. Schimpf, K. Caldwell, J. C. Giddings, Wiley Interscience, New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto **2000**.
- [38] G. Liu and J. C. Giddings, *Chromatographia* **1992**, 34, 485.
- [39] J. Kirkland, C. H. Dilks Jr., W. W. Yau, *J. Chromatogr.* **1983**, 255, 255.
- [40] K. D. Caldwell, G. Karaiskakis, M. N. Meyers, J. C. Giddings, *J. Pharm. Sci.* **1981**, 70, 1350.
- [41] J. J. Kirkland, W. W. Yau, F. C. Szoka, *Science* **1982**, 215, 296.
- [42] L. E. Schallinger, J. E. Gray, L. W. Wagner, S. Knowlton, J. J. Kirkland, *J. Chromatogr.* **1985**, 342.
- [43] J. C. Giddings, M. N. Meyers, M. H. Moon, B. N. Barman, ACS Symp. Series No. 472, American Chemical Society, Washington, DC **1991**, 198.

- [44] K. D. Caldwell, L. F. Kesner, M. N. Myers, J. C. Giddings, *Science* **1972**, *176*, 296.
- [45] S. K. Ratanathanawongs, I. Lee, J. C. Giddings, Separation and characterization of 0.01–50  $\mu\text{m}$  particles using flow field-flow fractionation, In: T. Provder (ed) Particle size distribution II. American Chemical Society, Washington, DC **1991**, 229.
- [46] P. Reschiglian, A. Zattoni, B. Roda, L. Cinque, D. Parisi, A. Roda, F. Dal Piaz, M. H. Moon, B.-R. Min, *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 47.
- [47] K.-G. Wahlund, J. C. Giddings, *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 1332.
- [48] A. Litzén, K.-G. Wahlund, *J. Chromatogr.* **1991**, *548*, 393.
- [49] A. Litzén, K.-G. Wahlund, *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 1001.
- [50] M. Martin, *Adv. Chromatogr. (N.Y.)* **1998**, *39*, 1.
- [51] M. E. Hovingh, G. H. Thompson, J. C. Giddings, *Anal. Chem.* **1970**, *42*, 195.
- [52] A. Litzén, *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 461.
- [53] J. W. S. Rayleigh, *Philos. Mag.* **1899**, *47*, 375.
- [54] M. Smoluchowski, *Ann. Phys.* **1908**, *25*, 205.
- [55] A. Einstein, *Ann. Phys.* **1910**, *33*, 1275.
- [56] P. Debye, *J. Appl. Phys.* **1944**, *15*, 338.
- [57] P. Debye, *J. Phys. & Colloid. Chem.* **1947**, *51*, 18.
- [58] B. Zimm, *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 12, 1093.
- [59] B. Zimm, *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 12, 1099.
- [60] W.-M. Kulicke, D. Roessner, W. Kull, *Starch* **1993**, *45*, 445.
- [61] D. Roessner, W.-M. Kulicke, *J. Chromatogr. A*, **1994**, *687*, 249.
- [62] M. Anderson, B. Wittgren, K.-G. Wahlund, *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 4852.
- [63] B. Wittgren, K.-G. Wahlund, *J. Chromatogr. A* **1997**, *760*, 205.
- [64] H. Thielking, D. Roessner, W.-M. Kulicke, *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 3229.
- [65] G. C. Berry, *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 12, 4550.
- [66] M. Anderson, B. Wittgren, K.-G. Wahlund, *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 4279.
- [67] persönliche Mitteilung Prof. Burchard, Freiburg.
- [68] N. Jungmann, M. Schmidt, M. Maskos, *Macromol.* **2001**, *34*, 8347.
- [69] N. Wiener, *Acta Math.* 1930, *55*, 118.

- [70] A. Khintchine, *Math. Ann.* **1934**, *109*, 604.
- [71] M. Schmidt, *Dynamic Light Scattering*, W. Brown (Ed.), Clarendon Press, Oxford **1993**, 372.
- [72] J. F. Siegert, *MIT Rap. Lab. Rep.* **1943**, 465.
- [73] R. Pecora (Ed.), *Dynamic Light Scattering*, Plenum Press, New York, London **1985**.
- [74] W. Burchard, M. Schmidt, *Macromol.* **1981**, *14*, 210.
- [75] S. Mori, H. G. Barth, *Size Exclusion Chromatography*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg **1999**.
- [76] M. Knoll, E. Z. Ruska, *Physik* **1932**, *78*, 31.
- [77] S. L. Flegler, J. W. Heckmann, K. L. Komparens, *Elektronenmikroskopie*, Spektrum Verlag, Heidelberg **1995**.
- [78] G. Binning, C. F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930.
- [79] G. Kaupp, *Chem. Unserer Zeit* **1997**, *31*, 129.
- [80] N. Jungmann, M. Schmidt, M. Maskos, *Macromol.* **2003**, *36*, 3974.
- [81] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [82] S. Bilda, D. Lange, E. Popowski, H. Kelling, *Z. anorg. All. Chemie* **1987**, *550*, 186.
- [83] C. Wu, *Macromol.* **1994**, *27*, 298.
- [84] Y. Sugahara, S. Okada, K. Kurada, C. Kato, *J. Non-Cryst. Solids* **1992**, *139*, 25.
- [85] H. Marsman, J.-P. Kintziner, *NMR Basic Principles and Progress, Band 17 Oxygen-17 and Silicon-29*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York.
- [86] J. Chojnowski, S. Rubinsztajn, W. Stanczyk, M. Scibiorek, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* **1983**, *4*, 703.
- [87] J. Chojnowski, K. Kazmierski S. Rubinsztajn, W. Stanczyk, *Makromol. Chem.* **1986**, *187*, 2093.
- [88] S. E. Rankin, A. V. McCormick, *Magn. Reson. Chem.* **1999**, *3*, 27.