

Herstellung
hydrophiler Polyurethanpartikel
und anisotroper Polymerpartikel

Dissertation

zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften

der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Christine Herrmann

geboren in Überlingen

Mainz 2012

Amtierender Dekan:

1. Gutachterin:

2. Gutachter:

Tag der mündlichen Prüfung: 28.01.2013

Inhaltsverzeichnis

1. Einführung und Motivation.....	1
2. Theorie und Grundlagen.....	3
2.1. Stufenwachstumsreaktionen	3
2.2. Synthese von Polyurethanen mittels Polyadditionsreaktion.....	5
2.2.1. Reaktionen zur Herstellung von Polyurethanen	5
2.2.2. Mögliche Nebenreaktionen	9
2.2.3. Organozinnverbindungen als Katalysatoren für die Polyurethansynthese	12
2.3. Emulsionen	14
2.3.1. Herstellung und Stabilisierung von Miniemulsionen	15
2.3.2. Direkte und inverse Miniemulsionen.....	17
2.3.3. Bildung von Kapseln.....	18
2.3.4. Polyurethansynthese in dispersen Systemen.....	19
2.4. Anisotrope Partikel und deren Herstellung	21
2.4.1. Chemische Methoden.....	22
2.4.2. Lithographie	25
2.4.3. Mikrofluidik.....	27
2.4.4. Mechanische Dehnung von sphärischen Kolloiden.....	29
2.4.5. Elektrospinnen	34
3. Charakterisierungsmethoden	35
3.1. Dynamische Lichtstreuung (DLS).....	35
3.2. Elektronenmikroskopie.....	36
3.2.1. Rasterelektronenmikroskopie (REM)	36
3.2.2. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	37
3.3. Stimulated Emission Depletion (STED) Mikroskopie	38
3.4. Zetapotentialmessungen	40
4. Experimenteller Teil.....	42
4.1. Herstellung von Polyurethanpartikeln	42
4.1.1. Synthese in inverser Miniemulsion.....	42
4.1.2. Synthese in direkter Miniemulsion	43
4.2. Herstellung verstreckter Partikel über die Film-Dehnungs-Methode.....	45
4.2.1. Eigenschaften der verwendeten sphärischen Partikel	45
4.2.2. Uniaxiale Dehnung	47

4.2.3. Biaxiale Dehnung.....	49
4.2.4. Adsorption von fluoreszenzmarkiertem menschlichem Serumalbumin	50
4.3. Herstellung verstreckter Partikel über Elektrosinnen	50
4.4. Charakterisierung der Proben	53
5. Ergebnisse und Diskussion.....	56
5.1. Herstellung von Polyurethanpartikeln	56
5.1.1. Synthese in inverser Miniemulsion.....	56
5.1.2. Synthese in direkter Miniemulsion	69
5.2. Herstellung verstreckter Partikel über die Film-Dehnungs-Methode.....	73
5.2.1. Charakterisierung der verstreckten Partikel	73
5.2.1.1. Aspektverhältnis der verstreckten Partikel in Abhängigkeit von der Dehnung des Films (Charakterisierung mittels REM).....	74
5.2.1.2. In situ Charakterisierung mittels STED-Mikroskopie	79
5.2.1.3. DDLS-Messungen	81
5.2.1.4. Bestimmung der PVA-Schicht über Zetapotentialmessungen	84
5.2.2. Redispergierbarkeit in Wasser	87
5.2.3. Verstreckte Multikompartment-Partikel	91
5.2.3.1. Uniaxiale Dehnung von PS/Magnetit-Partikeln.....	91
5.2.3.2. Dehnung von Kern-Schale-Partikeln	92
5.2.4. Rückverformung verstreckter Partikel	94
5.2.5. Adsorption von fluoreszenzmarkiertem menschlichem Serumalbumin	96
5.2.6. Wechselwirkung ellipsenförmiger Sulfonat-funktionalisierter PS-Nanopartikel mit mesenchymalen Stammzellen	100
5.3. Herstellung verstreckter Partikel über Elektrosinnen.....	101
6. Zusammenfassung	115
7. Abkürzungen und Symbole.....	119
8. Literaturverzeichnis.....	121
Danksagung.....	127
Lebenslauf.....	129
Erklärung.....	130

1. Einführung und Motivation

Die Miniemulsionspolymerisation ermöglicht die Herstellung einer Vielzahl von Materialien. Unter Verwendung unterschiedlicher Polymerisationsarten, wie beispielsweise der radikalischen Polymerisation, können polymere Nanopartikel hergestellt werden. Auch Polykondensationsreaktionen und Polyadditionsreaktionen können in Miniemulsion durchgeführt werden. In der Regel werden sphärische Partikel erhalten, da so die Grenzflächenenergie minimiert werden kann. In der Natur lassen sich jedoch viele Objekte mit einer nicht-sphärischen Form finden. Dies trifft zum Beispiel auf viele Bakterien und auf rote Blutkörperchen zu. Um solche Strukturen nachzuahmen, können unterschiedliche, chemisch und physikalisch basierte, Methoden eingesetzt werden. Zu den physikalisch basierten Methoden zählt unter anderem die sogenannte Film-Dehnungs-Methode, bei der ursprünglich sphärische Partikel mechanisch zu prolaten oder oblaten ellipsenförmigen Partikeln verformt werden können. Anisotrope Partikel besitzen interessante und besondere Eigenschaften. Im Gegensatz zu sphärischen Partikeln ist bei anisotropen Partikeln das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen größer. Ellipsenförmige Partikel können zur Stabilisierung von Emulsionen eingesetzt werden, da ihre Perkolationsrate kleiner als die ihrer sphärischen Pendanten mit demselben Volumen ist.¹ Geng et al. stellten fest, dass Nanopartikel mit einem sehr hohen Aspektverhältnis eine wesentlich längere Verweildauer im Blutkreislauf als ihre sphärischen Pendanten haben.² Ferner wird die Wechselwirkung anisotroper Partikel mit Zellen durch deren Form und Aspektverhältnis beeinflusst. Auch für Anwendungen wie Beschichtungen sind anisotrope Partikel sehr vielversprechend. So zeigten Yunker et al. vor kurzem, dass durch die Verwendung von Dispersionen ellipsoidaler Partikel der sogenannte Kaffee-Ring-Effekt unterbunden werden kann.³

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei unterschiedliche Themen behandelt. Es wurden zum einen hydrophile Polyurethanpartikel und zum anderen anisotrope Polystyrolpartikel hergestellt. Zur Herstellung hydrophiler Polyurethanpartikel wurde die Synthese in inverser Miniemulsion durchgeführt. Da hier wasserfrei gearbeitet werden kann, können Nebenreaktionen, welche sich nachteilig auf das Molekulargewicht des Polymers auswirken, vermieden werden. Ziel war es dabei, durch Veränderung der Reaktionsparameter, Polyurethane mit einem möglichst hohen Molekulargewicht herzustellen. Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung anisotroper Polystyrolpartikel über die Film-Dehnungs-Methode. Die hierfür verwendeten sphärischen Partikel wurden mittels

radikalischer Polymerisation in direkter Miniemulsion hergestellt. Der Schwerpunkt der durchgeführten Versuche lag dabei auf der Herstellung anisotroper Partikel, welche sich möglichst gut wieder in Wasser redispergieren lassen. Ferner wurde untersucht, ob es möglich ist, über Elektrospinnen ellipsenförmige Polymerpartikel herzustellen. Elektrospinnen ist im Gegensatz zur Film-Dehnungs-Methode eine kontinuierliche Methode und würde daher leicht die Herstellung einer größeren Menge an Material ermöglichen.

2. Theorie und Grundlagen

2.1. Stufenwachstumsreaktionen

Polyreaktionen können in zwei Kategorien unterteilt werden: Kettenwachstumsreaktionen und Stufenwachstumsreaktionen.⁴ Zu den Kettenwachstumsreaktionen gehören die radikalische, kationische, anionische und koordinative Polymerisation. Die Polyaddition ist eine Stufenwachstumsreaktion. Polykondensationen können ebenfalls Stufenwachstumsreaktionen sein. Unter einer Kondensationsreaktion versteht man allgemein eine Reaktion, bei der zwei Moleküle unter Abspaltung niedermolekularer Verbindungen miteinander verknüpft werden. Bei der Polykondensation können nicht nur Monomere, sondern auch bereits gebildete Dimere oder n-Mere an der Reaktion teilnehmen. Es ist für jeden Kondensationsschritt dieselbe Aktivierungsenergie notwendig. Ein Beispiel für eine Polykondensationsreaktion ist die Bildung eines Polyesters aus einer Dicarbonsäure und einem Diol. Findet die Stufenwachstumsreaktion ohne Abspaltung niedermolekularer Verbindungen statt, so spricht man von einer Polyaddition. Sowohl bei der Polykondensation als auch bei der Polyaddition müssen die Monomere über mindestens zwei reaktionsfähige Gruppen verfügen. Die reaktionsfähigen Gruppen A und B an einem Monomer können dabei gleichartig oder verschieden sein, so dass im ersten Fall ein sogenanntes A-A-Monomer mit einem B-B-Monomer zu einem A-A-B-B-Polymer reagiert. Im zweiten Fall entsteht ein A-B-A-B-Polymer aus einem A-B-Monomer. In beiden Fällen werden lineare Polymere erhalten. Der Zusammenhang zwischen dem Zahlenmittel des Polymerisationsgrades X_n und dem Umsatz p wird durch die Carothers-Gleichung beschrieben.⁵ Ist N_0 die ursprüngliche Anzahl an Molekülen in einem A-B-System und N_t die Anzahl der Moleküle, die nach der Zeit t noch vorhanden sind, dann ist die Gesamtzahl der funktionellen Gruppen A oder B, die reagiert haben, $N_0 - N_t$. Der Umsatz der Reaktion p zum Zeitpunkt t der Reaktion entspricht somit:

$$p = \frac{N_0 - N_t}{N_0} \text{ oder } N_t = N_0(1 - p)$$

Da

$$X_n = \frac{N_0}{N_t}$$

ist, ist die Carothers-Gleichung wie folgt definiert:

$$X_n = \frac{1}{1-p} \quad (\text{Gl. 1})$$

Bei einer Stufenwachstumsreaktion kann ein hohes Molekulargewicht nur durch einen hohen Umsatz erzielt werden. Erst beim Annähern an $p = 1$, steigt X_n steil an (siehe Abbildung 1).⁶ Um hohe Umsätze beziehungsweise Polymerisationsgrade zu erhalten, ist die Abwesenheit von Nebenreaktionen und Äquivalenz der Endgruppen erforderlich (siehe Abbildung 1).⁷ Bei A-A/B-B-Systemen kann eine nicht stöchiometrische Zusammensetzung vorliegen. Daher wird ein Parameter r ($r < 1$) eingeführt:

$$r = \frac{N_A}{N_B}$$

N_A entspricht der Anzahl an Molekülen A und N_B der Anzahl an Molekülen B. Die ursprünglich vorhandene Anzahl an Molekülen N_0 ist daher gegeben durch:

$$N_0 = N_A + N_B = rN_B + N_B$$

Zum Zeitpunkt t beträgt die Anzahl der bereits umgesetzten A-A-Moleküle pN_A ; die Summe der bereits umgesetzten A-A- und B-B-Moleküle beträgt $2pN_A = 2rpN_B$. Für die Anzahl der zum Zeitpunkt t noch vorhandenen Moleküle N_t ergibt sich folglich:

$$N_t = N_0 - 2rpN_B = rN_B + N_B - 2rpN_B$$

Somit gilt:

$$X_n = \frac{N_0}{N_t} = \frac{rN_B + N_B}{rN_B + N_B - 2rpN_B}$$

Daraus ergibt sich für die Carothers-Gleichung:

$$X_n = \frac{1+r}{1+r-2rp} \quad (\text{Gl. 2})$$

Ist $r = 1$, so erhält man wieder (Gl. 1).⁶

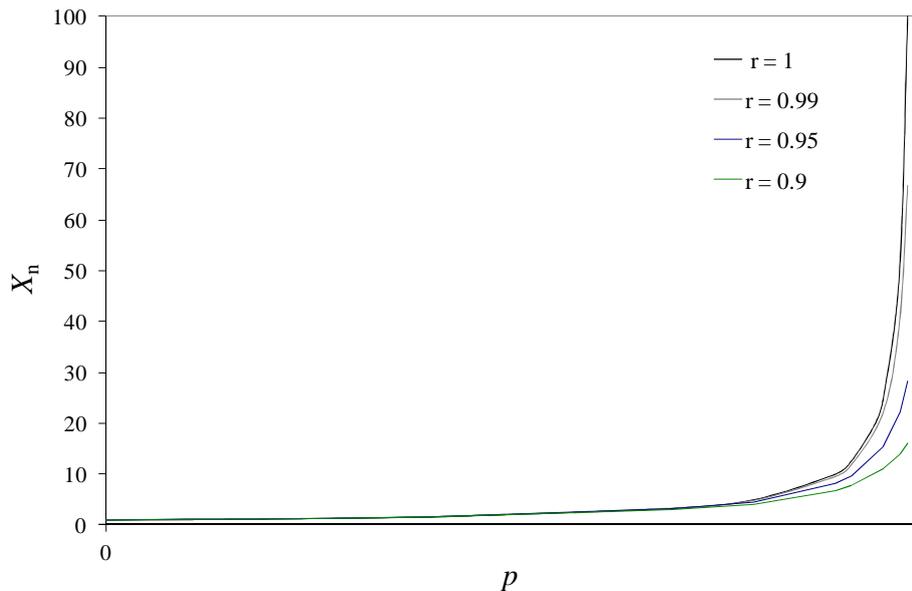


Abbildung 1: Polymerisationsgrad X_n in Abhängigkeit vom Umsatz p : Einfluss von r auf den Polymerisationsgrad.

Beispiele für Polyadditionsverbindungen sind Polyepoxide, Poly-2-oxazolidone, Polysulfide, Polyammoniumhalogenide, Polyamide, Polyharnstoffe, Polythioharnstoffe und Polyurethane, auf welche im folgenden Kapitel näher eingegangen wird.⁷

2.2. Synthese von Polyurethanen mittels Polyadditionsreaktion

2.2.1. Reaktionen zur Herstellung von Polyurethanen

Die ersten Polyurethane durch Reaktion von Hexamethylendiisocyanat mit Glykolen, wie beispielsweise 1,4-Butandiol, wurden 1937 von Otto Bayer hergestellt.⁸ Heute sind Polyurethane ein sehr vielseitiges Material mit verschiedensten Anwendungen. Sie lassen sich unter anderem in Matratzen, Polstermöbeln, Autositzen, Schuhsohlen, Lacken und Klebstoffen finden. Polyurethane können als Beschichtungsmaterial für Textilien, Metalle und Holz verwendet werden.⁹ Polyurethane werden auch häufig für biomedizinische Anwendungen, wie Katheter, Arterienprothesen, künstliche Organe und Gewebezüchtung, eingesetzt.¹⁰ Hydrophile Polyurethane sind für die Herstellung potentiometrischer Biosensor-Membranen interessant. Auf solchen Membranen können Enzyme immobilisiert werden, um Ionen-selektive Elektroden zu erhalten.^{11,12} Polyurethane können dann auch als äußere Membran von Glucose-Sensoren verwendet werden.¹³

Lineare Polyurethane werden hauptsächlich mittels Polyadditionsreaktion aus Dialkoholen und Diisocyanaten hergestellt.¹⁴ Andere Methoden, auf die hier zunächst kurz eingegangen werden soll, besitzen zurzeit, kommerziell gesehen, keine große Bedeutung. So können lineare Polyurethane zum Beispiel auch über kationische Polymerisation, durch Ringöffnung cyclischer Urethane wie zum Beispiel Trimethylenurethan (Tetrahydro-2*H*-1,3-oxazin-2-on)¹⁵ oder Tetramethylenurethan (Hexahydro-1,3-oxazepin-2-on)¹⁶ (siehe Abbildung 2) hergestellt werden. Die Ringöffnungspolymerisationen wurden typischerweise in der Schmelze bei 100 °C¹⁵ beziehungsweise 67 °C¹⁶ durchgeführt.

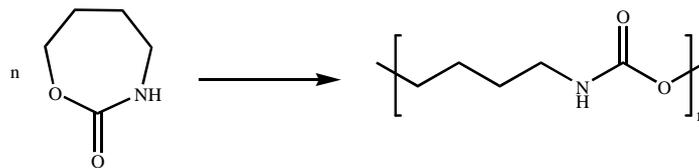


Abbildung 2: Kationische Ringöffnungspolymerisation von Tetramethylenurethan.¹⁶ Als Initiator kann Methyltrifluormethansulfonat (TfOMe) verwendet werden.

Die Polykondensation von Diaminen und Bischlorformiaten führt ebenfalls zu linearen Polyurethanen (siehe Abbildung 3).^{17,18}

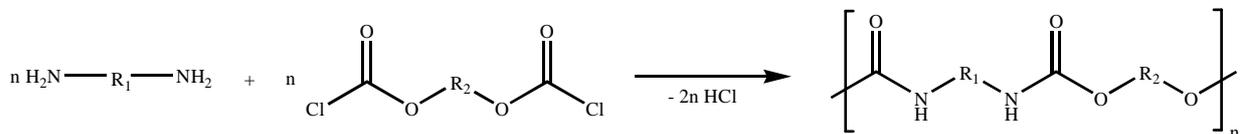


Abbildung 3: Herstellung linearer Polyurethane mittels Polykondensation.

Rockicki et al. stellten Polyurethane mittels einer Polykondensationsreaktion unter Verwendung von α,ω -Bis(hydroxyethyloxycarbonylamino)alkanen und längerkettigen Diolen her.¹⁹ Eine weitere Möglichkeit für die Herstellung linearer oder vernetzter Polyurethane ist die Reaktion von Harnstoff und Oligodiolen mit anschließender Kondensation der erhaltenen Carbamat-Intermediate mit Formaldehyd.¹⁷

Die bedeutendste Reaktion zur Herstellung linearer Polyurethane, die Polyadditionsreaktion von Dialkoholen mit Diisocyanaten, ist schematisch in Abbildung 4a dargestellt. Die Reaktion entspricht der eines A-A-Monomers mit einem B-B-Monomer zu einem A-A-B-B-Polymer. Der erste Schritt der Reaktion (siehe Abbildung 4b) ist der nukleophile Angriff der

oder protischen Aminen, wird.²² Innerhalb der einzelnen Klassen gibt es konstitutionsbedingte Aktivitätsunterschiede, wobei sterische Effekte und Substitutionseinflüsse eine große Rolle spielen.²⁴

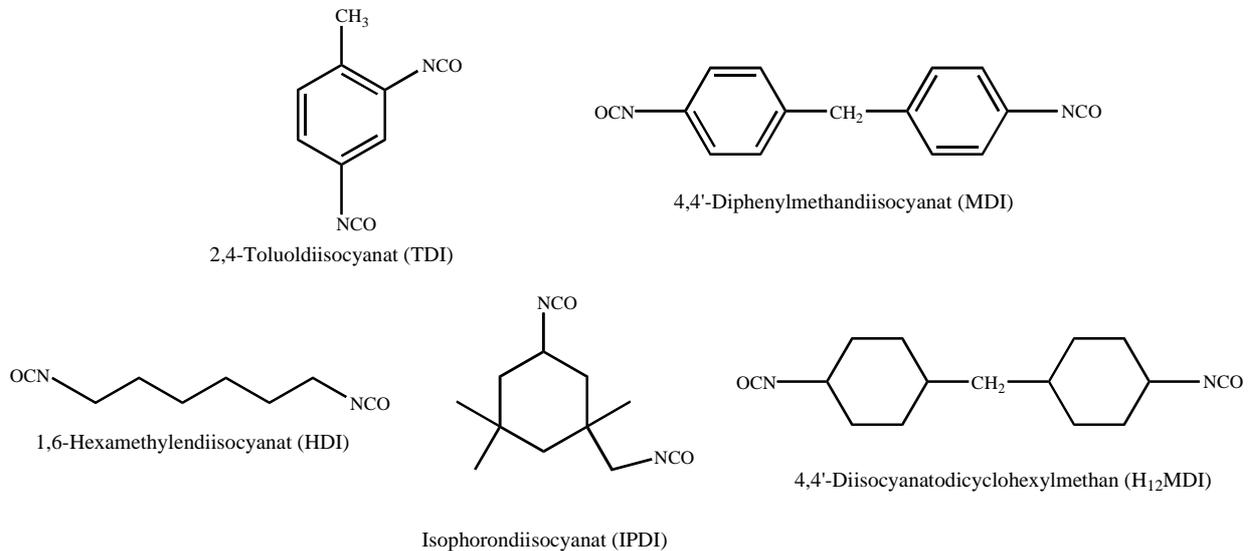


Abbildung 5: Beispiele für aromatische und aliphatische Diisocyanate.

Als Polyole (siehe Abbildung 6) werden hauptsächlich Polyetherpolyole (zum Beispiel Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol) verwendet. Daneben kommen Polyesterpolyole zum Einsatz.

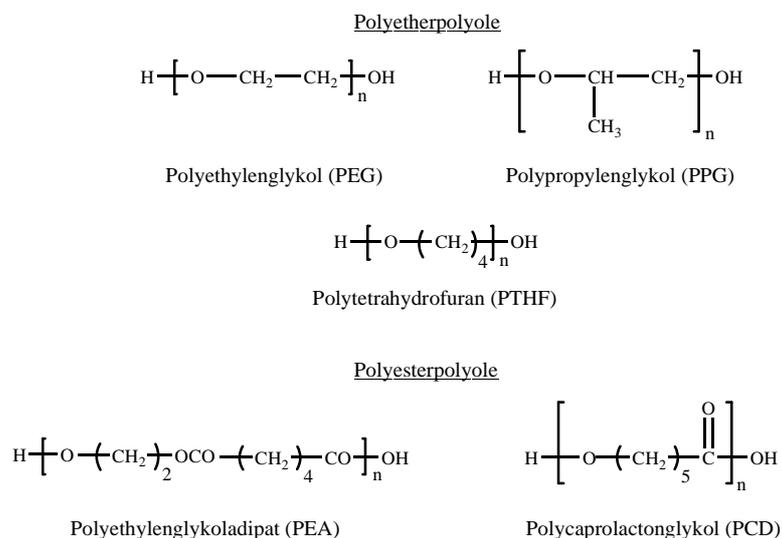


Abbildung 6: Beispiele für häufig eingesetzte Polyole.¹⁴

Zu vernetzten Polyurethanen gelangt man entweder durch polyfunktionelle Monomere (Anzahl der funktionellen Gruppen > 2 , zum Beispiel Triole oder Triisocyanate) (Verwendung als Lack oder Klebstoff) oder durch einen Überschuss an Diisocyanat (Bildung von Allophanaten).⁷

Neben der eigentlichen Polyadditionsreaktion mit einem Diol sind weitere Reaktionen des Isocyanates möglich, die im nachfolgenden Kapitel beschrieben werden.

2.2.2. Mögliche Nebenreaktionen

Die Anwesenheit von Wasser in der Reaktionsmischung begünstigt die Bildung instabiler Carbaminsäuren, aus denen unter Abgabe von Kohlenstoffdioxid ein primäres Amin entsteht, welches mit weiterem Isocyanat zu Harnstoff reagieren kann (siehe Abbildung 7a).²⁵ Das letztlich gebildete Polymer enthält infolgedessen eine Mischung aus Urethan- und Harnstoffeinheiten. Für elastische Polyurethanschäume wird ein Überschuss an Diisocyanat sowie Wasser eingesetzt. Durch das gebildete Kohlenstoffdioxid wird das Polymer aufgeschäumt.⁷ Elastische Polyurethanschäume werden vorwiegend als Polstermaterial verwendet.

Das Vorhandensein einer Säure in der Reaktionsmischung (restliche Carbonsäure-Funktionalität in Polyesterpolyolen) kann unter Kohlenstoffdioxidabgabe zur Bildung eines Amides führen. Im Gegensatz zur Herstellung von Polyurethanschäumen ist die Bildung von Kohlenstoffdioxid bei Elastomeren und Beschichtungen störend, da Kohlenstoffdioxidblasen Oberflächendefekte verursachen und zu einer Beeinträchtigung der mechanischen Eigenschaften führen können.²² Die Reaktion zwischen einem Amid und einem Isocyanat führt zu Alkylharnstoff (siehe Abbildung 7b).

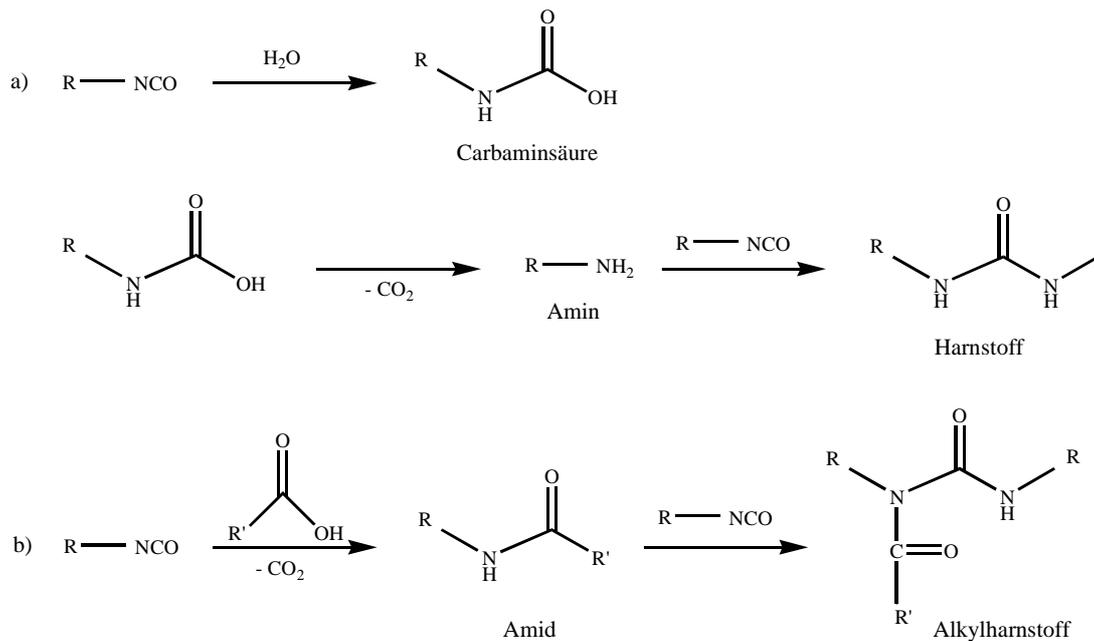


Abbildung 7: Mögliche Reaktionen bei der Anwesenheit von Wasser (a) oder Säure in der Reaktionsmischung (b).

Für das mögliche Eintreten von Nebenreaktionen ist die relative Reaktivität von Isocyanaten mit verschiedenen wasserstoffhaltigen Verbindungen entscheidend. Diese wird in Tabelle 1 verglichen.

Tabelle 1: Relative Reaktivität von Isocyanaten mit wasserstoffhaltigen Verbindungen.²⁶

Wasserstoffhaltige Verbindung	Relative Reaktionsgeschwindigkeit ^a
Primäres aliphatisches Amin (R-NH ₂)	100000
Sekundäres aliphatisches Amin (RR'NH)	20000-50000
Primäres aromatisches Amin (Ar-NH ₂)	200-300
Primäre Hydroxylgruppe (RCH ₂ -OH)	100
Wasser (H ₂ O)	100
Carbonsäure (RCOOH)	40
Sekundäre Hydroxylgruppe (RR'CH-OH)	30
Harnstoff (R-NH-CO-NH-R')	15
Tertiäre Hydroxylgruppe (RR'R''C-OH)	0.5
Urethan (R-NH-CO-O-R')	0.3
Primäres Amid (RCO-NH ₂)	0.1

^a Unkatalysiert bei 25 °C.

Durch Addition einer Isocyanatgruppe an eine Urethan- beziehungsweise Harnstoffeinheit werden Allophanate und Biurete gebildet (siehe Abbildung 8).^{27,28} Dies kann bei der Herstellung von Elastomeren bei der thermischen Aushärtung (12-18 h) von Polyurethanen und Polyharnstoffen mit einem Überschuss an Isocyanat bei hohen Temperaturen (> 120 °C für Urethane, > 100 °C für Harnstoffe) eintreten, wodurch die physikalischen Eigenschaften, wie zum Beispiel die Reißfestigkeit, beeinflusst werden.²²

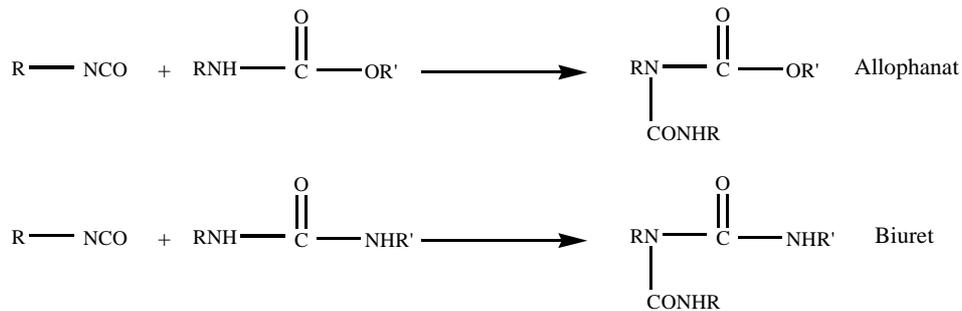
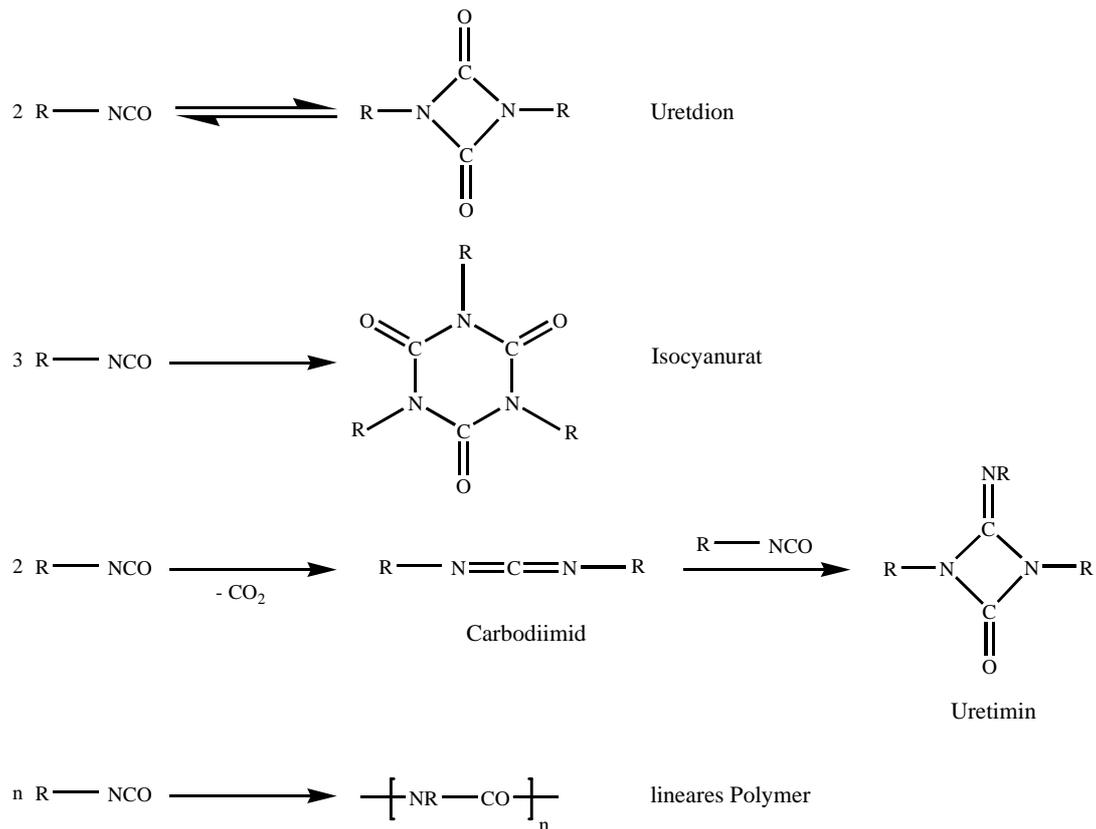


Abbildung 8: Bildung von Allophanat und Biuret. Die Reaktionen führen zu einer stärkeren Vernetzung des Polymers.²⁷

Isocyanate können auch mit sich selbst reagieren, was zur Bildung von Uretdionen (Dimerisierung), Isocyanuraten (Trimerisierung), Carbodiimiden, Uretiminen oder *N*-substituierten Polyamiden führen kann (siehe Abbildung 9).²⁷ Die Dimerisierung kann genutzt werden, um die physikalischen Eigenschaften (Herabsetzen des Schmelzpunktes oder Verringerung der Flüchtigkeit eines Diisocyanates) zu verändern.²² Die Dimerisierung ist eine Gleichgewichtsreaktion; bei Erhöhung der Temperatur dissoziiert das Uretdion wieder.²⁹ Die Dimerisierung von Isocyanaten findet in der Regel nur bei aromatischen Isocyanaten statt, da diese eine höhere Reaktivität besitzen.²⁷ Die Bildung von Isocyanuraten ist keine Gleichgewichtsreaktion; Trimere sind zwischen 150 °C und 200 °C stabil.²⁷ Die Reaktion kann durch starke Basen wie zum Beispiel Alkalimetallalkoholate katalysiert werden.²¹ Carbodiimide (Reaktion von Isocyanaten unter Abspaltung von CO₂) können bei Temperaturen von 25-265 °C in Gegenwart eines Katalysators (1-Ethyl-3-Methyl-3-phospholenoxid) hergestellt werden.³⁰ Die Reaktion von Carbodiimiden mit Isocyanaten führt zu Uretiminen.²⁷ Bei niedrigen Temperaturen ist die Entstehung von *N*-substituierten Polyamiden (lineare Polymerisation von Isocyanaten) möglich. Shashoua zeigte dies am Beispiel von Ethylisocyanat und Phenylisocyanat.³¹ Die Reaktion wurde bei Temperaturen zwischen -20 °C und -100 °C in polaren Lösungsmitteln wie zum Beispiel *N,N*-Dimethylformamid durchgeführt.

Abbildung 9: Mögliche Reaktionen zwischen Isocyanatverbindungen.²⁷

2.2.3. Organozinnverbindungen als Katalysatoren für die Polyurethansynthese

Die bei der Polyurethansynthese am häufigsten eingesetzten Katalysatoren sind tertiäre Amine und Organozinnkatalysatoren. Während Organozinnverbindungen sehr effektive Katalysatoren für die Isocyanat-Hydroxyl-Reaktion sind, katalysieren tertiäre Amine sowohl die Isocyanat-Hydroxyl-Reaktion als auch die Isocyanat-Wasser-Reaktion.³²

In der vorliegenden Arbeit wurden Dibutylzinndilaurat (DBTDL) und Dibutylzinndiacetat (DBTDA) (siehe Abbildung 10) als Katalysatoren eingesetzt.

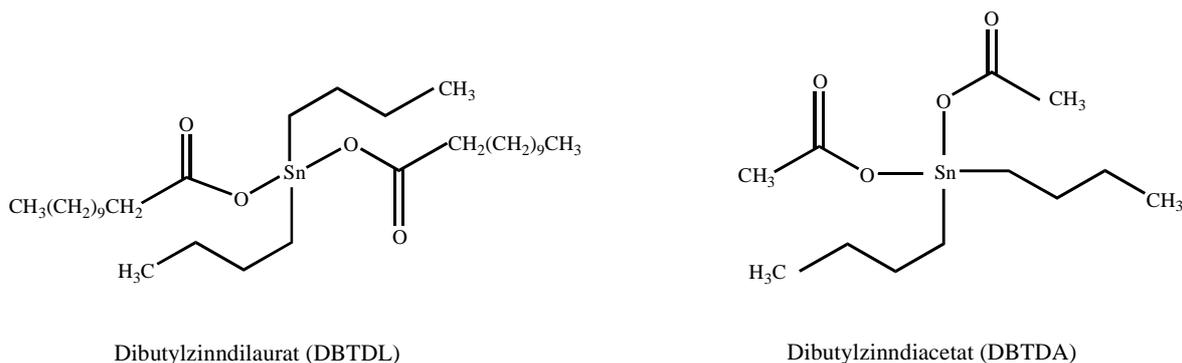
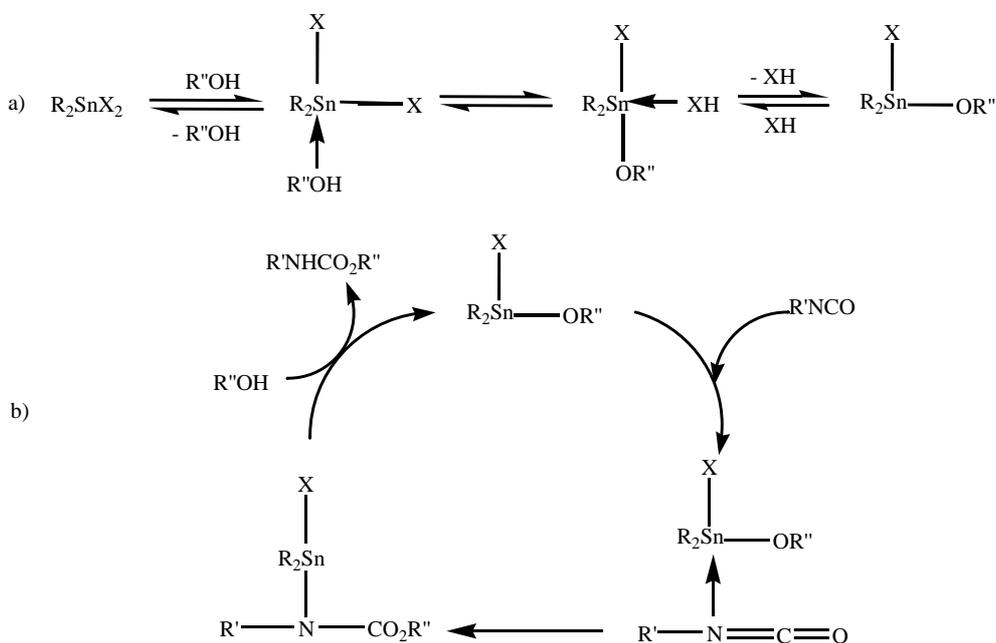


Abbildung 10: Strukturformeln von Dibutylzinn-dilaurat (DBTDL) und Dibutylzinn-diacetat (DBTDA).

Es besteht keine allgemeine Einigkeit darüber, wie der Mechanismus der Katalyse durch Organozinnverbindungen genau abläuft. Houghton et al. vermuteten, dass ein Insertions-Mechanismus stattfindet.³³ Der vorgeschlagene Mechanismus beinhaltet die Alkoholyse der R_2SnX_2 -Verbindung, wodurch das eigentlich katalytisch wirksame Zinnalkoholat entsteht (siehe Abbildung 11a). Das Isocyanat koordiniert dann an das Metallatom im Zinnalkoholat und wird in die Sn-O-Bindung insertiert. Durch eintretendes $R''OH$ wird das Carbamat abgelöst; es entsteht die Urethangruppe und das Zinnalkoholat wird wieder freigesetzt.²²

Abbildung 11: Bildung des Zinnalkoholates (a), welches die Urethan-Bildung katalysiert (b).³³ Im Fall von DBTDA steht X hierbei für $OCOCH_3$.

Andere Autoren halten die Lewis Säure/Base Koordination der Isocyanatgruppe an das Zinnatom für wahrscheinlich (siehe Abbildung 12).^{34,35} Dadurch wird die NCO-Gruppe polarisiert, wodurch das Kohlenstoffatom eine höhere durchschnittliche positive Ladung erhält. Dies erleichtert den nukleophilen Angriff des Alkohols.²²

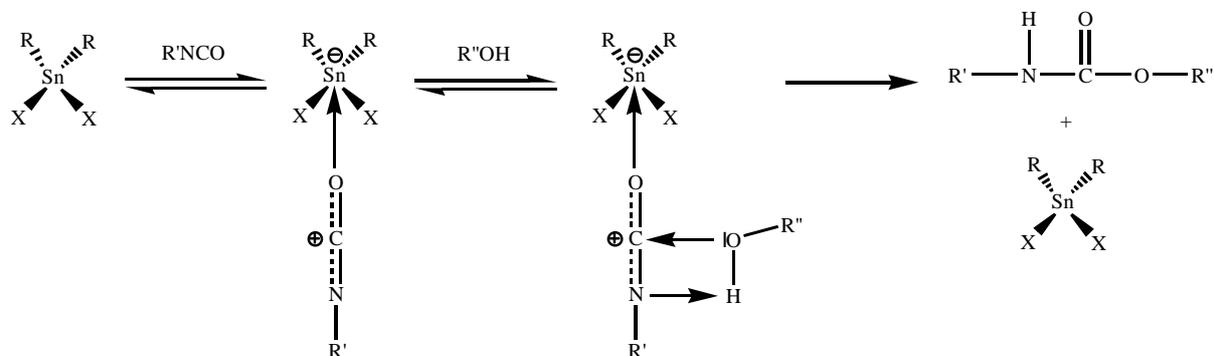


Abbildung 12: Lewis Säure/Base-Mechanismus.²² Im Fall von DBTDA steht X für OCOCH₃.

Zinnmercaptide und Zinnmercaptoacetate (wie zum Beispiel Dibutylzinn-didodecylmercaptid und Diisooctylzinn-diisooctylmercaptoacetat) sind im Vergleich zu den Zinn-carboxylaten langsamere Katalysatoren. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass sie eine geringere Lewis-Acidität besitzen und es für die Isocyanatgruppe schwieriger ist, in die stärkere Sn-S-Bindung zu insertieren.²²

Alternativ zu den Organozinnkatalysatoren können für die Herstellung von Polyurethanen auch weniger toxische Katalysatoren eingesetzt werden. Bantu et al. zeigten zum Beispiel, dass der dimere Komplex [Zn(CH₃COO)₂(1,3-dimesitylimidazol-2-yliden)]₂ gegenüber Dibutylzinn-dilaurat eine vergleichbare katalytische Aktivität besitzt.³⁶

2.3. Emulsionen

Emulsionen bestehen aus zwei nicht miteinander mischbaren Flüssigkeiten. Tröpfchen der einen Flüssigkeit (dispergierte Phase) sind in der zweiten Flüssigkeit, der kontinuierlichen Phase, verteilt.³⁷ Die Verteilung der Tröpfchen kann zum Beispiel durch Schütteln, Rühren oder durch den Einsatz von Ultraschall erreicht werden. Wird eine polare Phase als kontinuierliche Phase verwendet, so spricht man von direkten Emulsionen. Als inverse Emulsionen werden Emulsionen bezeichnet, bei denen eine polare Phase die dispergierte Phase ist. Ferner können Emulsionen in Makro-, Mikro- und Miniemulsionen unterteilt

werden. Diese unterscheiden sich hinsichtlich Herstellung, Teilchengröße und Thermodynamik.

2.3.1. Herstellung und Stabilisierung von Miniemulsionen

Miniemulsionen sind metastabile Emulsionen einheitlicher Tröpfchengröße, die zwischen 30 und 500 nm liegen kann.³⁸ Hergestellt werden sie durch Scherung eines Systems, das aus einer dispersen Phase, welche zusätzlich ein osmotisch wirkendes Reagenz enthält, und einer kontinuierlichen Phase, in der sich ein Tensid befindet, besteht.

Die Scherung kann zum Beispiel durch Ultraschall erfolgen; in der beschallten Probe bildet sich dabei abwechselnd ein Unter- und ein Überdruck aus. Dies führt zu Kavitation, das heißt, es entstehen Vakuumbblasen, bei deren Kollabierung die Tröpfchen in der direkten Umgebung zerrissen werden.³⁸ Dadurch entstehen sehr kleine Tröpfchen, die wegen ihrer großen Oberfläche nicht mehr stabilisiert werden können und daher teilweise wieder zusammenfließen. Dieser Vorgang wiederholt sich in schneller Folge, bis eine Tröpfchengröße erreicht wird, welche stabilisiert werden kann. Man spricht hierbei von kritischer Stabilisierung, da die gebildeten Tröpfchen nicht vollständig mit Tensid bedeckt sind und keine Tensidmizellen im System vorliegen.³⁸

Das Tensid dient dazu, das Zusammenfließen von Tröpfchen infolge einer Kollision (Koaleszenz) weitestgehend zu unterdrücken,³⁹ indem die Annäherung der Tröpfchen durch elektrostatische Abstoßung oder aus sterischen Gründen verhindert wird. Tenside können in ionische und nicht-ionische Tenside unterteilt werden. Die Verwendung ionischer Tenside führt zu einer elektrostatischen Stabilisierung. Ionische Tenside bestehen aus hydrophilen Kopfgruppen, wie zum Beispiel quartären Ammonium-, Sulfat- oder Sulfonatgruppen, und langen hydrophoben Resten (meistens eine Kohlenwasserstoffkette). Die elektrostatische Abstoßung wird durch die gleiche Ladung der Tensid-Kopfgruppen bewirkt (siehe Abbildung 13). Eine sterische Stabilisierung kann durch nicht-ionische Tenside erreicht werden. Diese sind meist Blockcopolymere und bestehen zum Beispiel aus einer hydrophilen Ethylenoxideinheit und einem hydrophoben Alkylblock. Im Falle eines Öl-in-Wasser-Systems adsorbiert der hydrophobe Teil des Tensides an die Teilchenoberfläche, während der hydrophile Teil in der kontinuierlichen Phase vorliegt. Die sterische Stabilisierung beruht auf einem osmotischen und einem entropischen Effekt. Bei der Annäherung zweier sterisch stabilisierter Teilchen kommt es durch Stauchung der Polymerketten zu einer abstoßenden

Wechselwirkung und somit zu einer Verringerung der Entropie.⁴⁰ Gleichzeitig kommt es durch Annäherung zweier sterisch stabilisierter Teilchen zu einer lokalen Konzentrationsabnahme an Molekülen der kontinuierlichen Phase im Bereich zwischen den Teilchen. Dadurch steigt der osmotische Druck dort an. Dies hat zur Folge, dass Moleküle der kontinuierlichen Phase in den Bereich zwischen den Teilchen strömen, wodurch der Teilchenabstand vergrößert wird. Es können auch polymerisierbare Tenside, so genannte Surfmerer (Surfactant and Monomer), verwendet werden. Sie werden vor allem bei radikalischen Polymerisationen eingesetzt.⁴¹

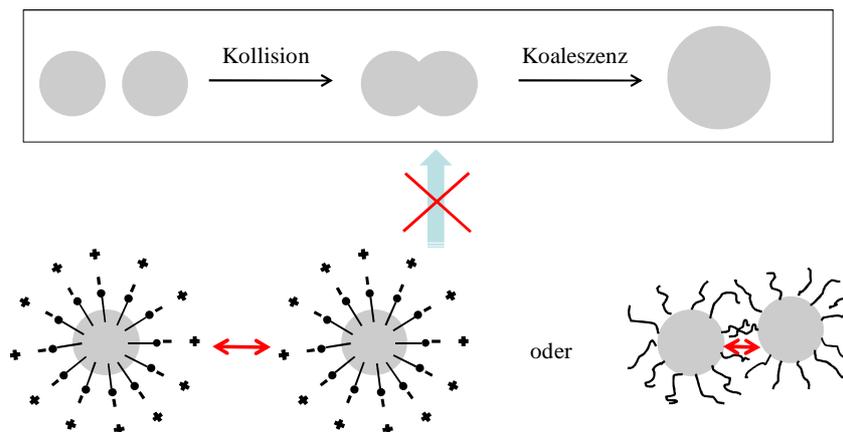


Abbildung 13: Schematisierung der Verhinderung von Koaleszenz durch elektrostatische oder sterische Stabilisierung mit Hilfe von ionischen oder nicht-ionischen Tensiden.

Das osmotisch wirkende Reagenz wird zugegeben, um die Ostwald-Reifung zu unterdrücken.^{38,39,42} Unter Ostwald-Reifung versteht man das Wachsen der größeren Tröpfchen auf Kosten der kleineren. Die Ursache für diesen Prozess ist der größere Laplace-Druck (p_{Laplace}) im Inneren der kleineren Tröpfchen ($p_{\text{Laplace}} \sim 1/r$, siehe (Gl. 3)). Der Massentransport zwischen den Tröpfchen erfolgt über Diffusion durch die kontinuierliche Phase. Durch Zugabe eines osmotischen Reagenzes, welches im kontinuierlichen Medium nicht löslich ist, baut sich in den Tröpfchen ein osmotischer Druck (Π_{osm}) auf (siehe (Gl. 4)),⁴³ der dem Laplace-Druck entgegenwirkt.^{39,44} Die Diffusion wird somit unterdrückt (siehe Abbildung 14). Es gilt:

$$p_{\text{Laplace}} = \frac{2 \cdot \gamma_{\text{LL}}}{r} \quad (\text{Gl. 3})$$

(mit γ_{LL} : Grenzflächenspannung zwischen der kontinuierlichen Phase und der dispersen Phase und r : Tröpfchenradius)

und:

$$\Pi_{osm} = c \cdot R \cdot T \quad (\text{Gl. 4})$$

(mit R : allgemeine Gaskonstante, T : absolute Temperatur, c : Konzentration des osmotischen Reagenzes)

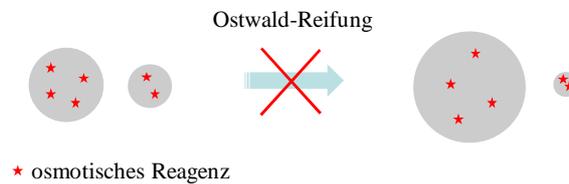


Abbildung 14: Unterdrückung der Ostwald-Reifung durch Zugabe eines osmotisch wirkenden Reagenzes.

Bei einer idealen Miniemulsionspolymerisation (unterdrückte Koaleszenz und Ostwald-Reifung) findet in jedem Tröpfchen unabhängig von allen anderen Tröpfchen Polymerisation statt. Diese können somit als individuelle Nanoreaktoren aufgefasst werden.⁴⁵

2.3.2. Direkte und inverse Miniemulsionen

Bei direkten Miniemulsionen wird häufig Wasser als kontinuierliche Phase verwendet. Es können jedoch auch Formamid oder Glykol eingesetzt werden.⁴⁶ Häufig wird das anionische Tensid Natriumdodecylsulfat (SDS) oder das nicht-ionische Tensid Lutensol AT50, ein Poly(ethylenoxid)-*block*-hexadecylether mit einer Ethylenoxid-Blocklänge von 50 Einheiten, (siehe Abbildung 15), verwendet. Die Größe der erhaltenen Partikel kann durch die Tensidmenge beeinflusst werden.⁴⁷

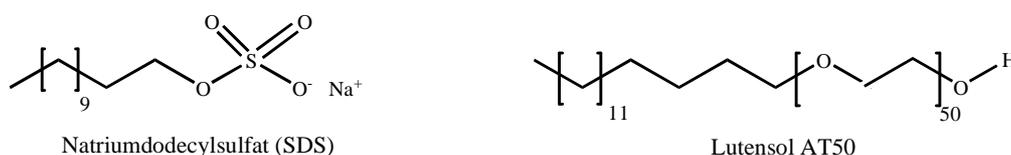


Abbildung 15: Strukturformeln von Natriumdodecylsulfat und Lutensol AT50.

Als osmotisches Reagenz wird ein Ultrahydrophob wie Hexadekan oder Dodecylmercaptan eingesetzt.^{38,48} Mittels der direkten Miniemulsionspolymerisation können zahlreiche hydrophobe Monomere, wie zum Beispiel Styrol, polymerisiert werden.

Mit Hilfe des inversen Miniemulsionsprozesses ist die Polymerisation von hydrophilen Monomeren, wie zum Beispiel Hydroxyethylmethacrylat, Acrylsäure oder Acrylamid, in

einer hydrophoben kontinuierlichen Phase möglich.^{46,49,50} Statt eines Hydrophobes wird hier ein Lipophob eingesetzt, das in der kontinuierlichen Ölphase unlöslich ist. Meistens handelt es sich dabei um Salze oder Zucker. Auch geringe Mengen an Wasser können als Lipophob dienen.^{38,46} Bei inversen Miniemulsionen überwiegt die sterische Stabilisierung, die durch Tenside wie Poly[(ethylen-*co*-butylen)-*b*-(ethylenoxid)]⁵¹ oder Sorbitmonooleat⁴⁹, erreicht werden kann. Als kontinuierliche Phase können Alkane eingesetzt werden.

2.3.3. Bildung von Kapseln

Unter einer Polymernanokapsel versteht man allgemein ein Teilchen, welches aus einer polymeren Hülle besteht und dessen Kern mit einer anderen Substanz oder Mischung von Substanzen gefüllt ist. Nanokapseln besitzen einen mittleren Teilchendurchmesser von unter 1 μm .^{52,53,54} Es gibt mehrere Möglichkeiten, eine Substanz mittels eines Miniemulsionsprozesses zu verkapseln. So wurden von Crespy et al. mittels Polyadditions- und Polykondensationsreaktionen Nanokapseln synthetisiert.⁵⁵ Dabei wurden zunächst ein Monomer (Monomer 1: Diethylentriamin) und Silbernitrat in einem polaren Lösungsmittel gelöst. Durch Zugabe von einem hydrophoben Lösungsmittel, in dem ein Tensid gelöst war, und anschließende Behandlung mit Ultraschall wurde eine inverse Miniemulsion hergestellt. Dadurch wurden Tröpfchen erhalten, die Monomer 1 und Silbernitrat enthielten. Danach wurde ein zweites, hydrophobes Monomer (Monomer 2: Toluoldiisocyanat), hinzugefügt. Durch eine Polyadditionsreaktion von Monomer 1 und Monomer 2 an der Grenzfläche der Tröpfchen wurden schließlich Nanokapseln erhalten. Eine weitere Methode, Nanokapseln zu bilden, wurde von Paiphansiri et al. beschrieben.⁵⁶ Hierbei wurde eine Polymerlösung zu einer zuvor hergestellten inversen Miniemulsion hinzugegeben. Durch Wechsel der Lösungsmittelzusammensetzung wurde erreicht, dass sich das Polymer auf der Oberfläche der Miniemulsionströpfchen abschied. Tiarks et al. polymerisierten verschiedene Monomere, wie zum Beispiel Methylmethacrylat, in Gegenwart des Hydrophobes Hexadecan.⁵⁷ Während das Monomer und Hexadecan mischbar waren, waren das Polymer und Hexadecan nicht mehr mischbar, was zu einer Phasenseparation in den Tröpfchen während der Polymerisation führte. Als entscheidender Parameter für die Bildung der Nanokapseln konnten dabei die unterschiedliche Hydrophilie des Polymers und des Öls ausgemacht werden. Torza und Mason veröffentlichten 1970 ein Modell, mit dem sich die Morphologie, die zwei nicht mischbare Flüssigkeiten (Phase 1 und Phase 3), die in einer dritten nicht mischbaren

Flüssigkeit (Phase 2) dispergiert sind, ausbilden können, vorhersagen lässt.⁵⁸ Die erhaltene Morphologie (siehe Abbildung 16) hängt dabei von den Grenzflächenspannungen γ_{12} , γ_{13} und γ_{23} beziehungsweise den Spreitkoeffizienten S_i ab.

Es gilt:

$$S_i = \gamma_{jk} - (\gamma_{ij} + \gamma_{ik}) \quad (\text{Gl. 5})$$

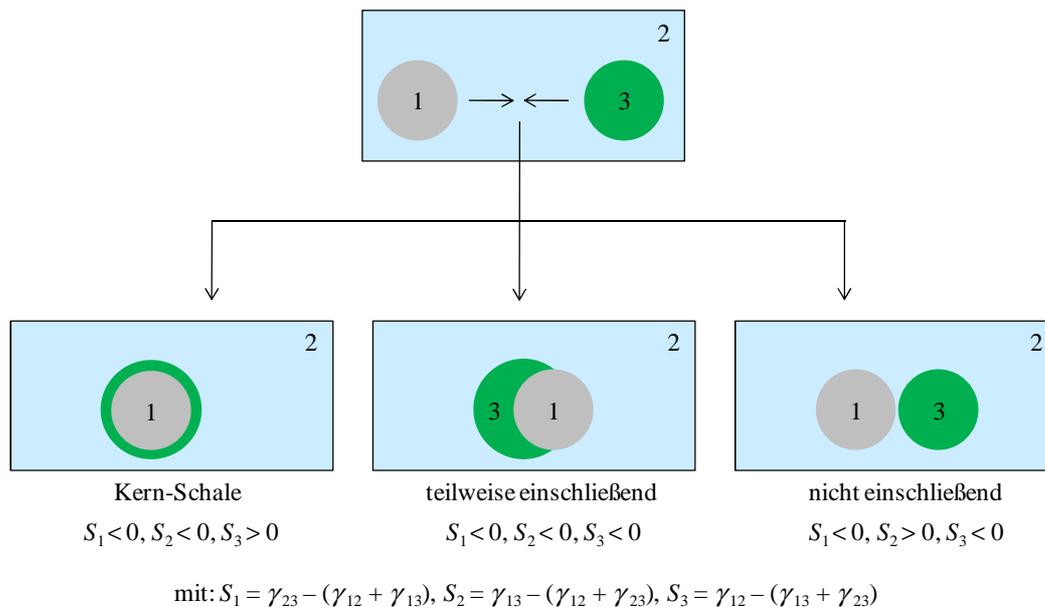


Abbildung 16: Mögliche Morphologien in Abhängigkeit von S_i .^{57,58}

2.3.4. Polyurethansynthese in dispersen Systemen

Einige Polyurethane weisen eine geringe Löslichkeit auf. Daher wird ihre Verarbeitbarkeit vereinfacht, wenn die Synthese in einem dispersen System erfolgt. Wie von Arshady et al. in einem Review beschrieben, können Polyurethanharze über Polyadditionsreaktionen in Öl-in-Wasser-Suspensionen oder nicht-wässrigen Suspensionen synthetisiert werden.⁵⁹ Für Polyadditionsreaktionen, die in Öl-in-Wasser-Suspensionen durchgeführt werden, können Ionomere, die zum Beispiel Sulfonat-Gruppen oder Polyether-Blöcke enthalten, als Präpolymere verwendet werden, um bei der Dispersion in Wasser sich selbst-stabilisierende Tröpfchen zu erhalten. Die Durchführung von Polyadditions- und Polykondensationsreaktionen in Miniemulsion wird in⁶⁰ zusammenfassend beschrieben. Die erste beschriebene Synthese von Polyurethanen in Miniemulsion fand in einer Öl-in-Wasser-Miniemulsion unter Verwendung des relativ langsam reagierenden Isophorondiisocyanates statt.⁶¹ Als Dirole wurden dabei 1,12-Dodecandiol, Bisphenol A, und/oder Neopentylglycol eingesetzt. In Gegenwart eines

Organozinnkatalysators konnte das Molekulargewicht erhöht werden.⁶² Andere Polyole, wie zum Beispiel Castoröl⁶³, Polytetramethylenglycol⁶⁴ und Cyclodextrine⁶⁵, wurden ebenfalls in Miniemulsion eingesetzt. Jedoch sind wegen der Anwesenheit von Wasser in allen Fällen neben der Bildung von Polyurethanen immer auch Harnstoffbindungen in den Polymerketten zu finden. Ein anderer Ansatz ist es, ein vorgefertigtes reaktives Präpolymer in der dispersen Phase zu lösen und anschließend die Polyaddition in Miniemulsion durchzuführen (Zweistufenprozess). Die Molekulargewichte, die mit diesem Zweistufenprozess erzielt werden, sind normalerweise höher als für den Einstufenprozess, der oben beschrieben wurde. Polypropylenglycol, terminiert mit Isophorondiisocyanat,⁶⁶ oder Polydimethylsiloxan, terminiert mit Hydroxyl-Gruppen,⁶⁷ wurden als Präpolymere in Miniemulsion eingesetzt. Präpolymere wurden auch in der Gegenwart von Monomeren, die radikalisch polymerisierbar sind, polymerisiert, um Hybrid-Dispersionen zu erhalten.^{68,69,70} Die Polyadditionsreaktion kann entweder in den Miniemulsionströpfchen (siehe oben) oder, falls ein hydrophiles Monomer in der kontinuierlichen Phase gelöst wurde, an der Grenzfläche der Tröpfchen stattfinden. Torini et al. führten die Reaktion zwischen einem in der Ölphase vorliegenden Diisocyanat und einem in der wässrigen Phase gelösten Diol durch.⁷¹ Das Diol wurde dabei zugegeben, nachdem das Diisocyanat in der wässrigen kontinuierlichen Phase miniemulgiert worden war. Aufgrund der Nebenreaktion mit Wasser wurden nur Oligomere mit Molekulargewichten zwischen 500 und 3000 g·mol⁻¹ erhalten. Andere Autoren berichteten über eine ähnliche Synthese mit einem anderen Polyol (Propantriol anstelle von 1,6-Hexandiol).⁷² Gaudin et al. stellten Partikel aus Polyurethan/Polyharnstoff mit einem biokompatiblen hydrophoben flüssigen Kern (Miglyol 812 Triglycerid) zur Verkapselung von Ibuprofen her.⁷³ Jedoch kann in direkten Systemen die Nebenreaktion zwischen Wasser und Isocyanat, welche sich nachteilig auf das Molekulargewicht auswirkt, nicht vollständig vermieden werden. Müller et al. verwendeten daher wasserfreie inverse Emulsionen, um Polyurethanpartikel zu bilden.⁷⁴ Polyurethane - ohne Harnstoffgruppen - wurden in gequollenen Mizellen in einem Einstufenverfahren hergestellt. Als Tensid für die Stabilisierung der Emulsionen von Dimethylformamid in Hexan wurde hier ein Copolymer, das Isopren- und Methylmethacrylat-Einheiten enthielt, verwendet.

2.4. Anisotrope Partikel und deren Herstellung

Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, zeigten Madivala et al., dass anisotrope Partikel zur Stabilisierung von Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen geeignet sind.¹ Die Wechselwirkung anisotroper Partikel mit Zellen wurde von mehreren Forschungsgruppen untersucht. Gratton et al. fanden, dass zylindrische Nanopartikel mit einem Aspektverhältnis von 3 (150 x 450 nm) viermal schneller von HeLa-Zellen aufgenommen wurden als zylindrische Nanopartikel ähnlichen Volumens mit einem Aspektverhältnis von 1 (200 x 200 nm).⁷⁵ Dieses Verhalten wurde nicht näher erläutert. Meng et al. verwendeten mesoporöse Silikananopartikel mit unterschiedlichen Aspektverhältnissen (1.5, 2.1 und 4.0) und unterschiedlichen Volumina.⁷⁶ Die stäbchenförmigen Nanopartikel besaßen, bevor sie in dem Zellmedium dispergiert worden waren, ursprünglich ein positives Zetapotential. Die höchste Zellaufnahme wurde für die Nanopartikel mit einem Aspektverhältnis von 2.1 gefunden. Die Nanopartikel mit einem Aspektverhältnis von 4.0 wurden hingegen am schlechtesten von den Zellen aufgenommen. Durch nähere Untersuchung der Zellaufnahme, welche die Bildung von Filopodien und Makropinozytose beinhaltete, zeigten die Autoren, dass die Verwendung stäbchenförmiger Nanopartikel mit einem Aspektverhältnis von 2.1 durch einen noch nicht näher geklärten Mechanismus zur verstärkten Aktivierung kleiner GTPasen führte. Durch diese wird das Zytoskelett aktiviert und Filopodien werden gebildet. Decuzzi et al. injizierten Mäusen anisotrope, auf Silicium basierende, Partikel und ermittelten mittels Elementaranalyse, in welchen Organen sich die Partikel anreicherten.⁷⁷ Scheibenförmige Partikel (mit einem Durchmesser von 1.6 µm und einer Höhe von 300 nm) waren in den meisten Organen am häufigsten zu finden. Die Autoren vermuteten, dass die Wechselwirkung der Partikel mit den Gefäßwänden durch deren größeres Trägheitsmoment und größere Oberfläche begünstigt wurde.

Zur Herstellung anisotroper Polymerpartikel sind aus der Literatur mehrere Methoden, die nachfolgend kurz vorgestellt werden, bekannt.

2.4.1. Chemische Methoden

Molberg et al. verkapselten Polyanilin in eine Hülle aus Polydivinylbenzol und beobachteten im Rasterelektronenmikroskop, dass zerknitterte Partikel erhalten wurden, wenn nur ein kleiner Anteil an Divinylbenzol (10 Gew.-% in Toluol) in der dispersen Phase vorhanden war.⁷⁸ Die Autoren führten dies darauf zurück, dass die zunächst durch Toluol gequollenen Partikel während des Trocknungsvorgangs schrumpften, was zu dem Zerknittern führte.

Bei der anionischen Polymerisation von ϵ -Caprolactam in inverser Miniemulsion wurden, wie mittels Transmissionselektronenmikroskopie nachgewiesen werden konnte, ellipsenförmige Polyamid 6-Nanopartikel mit einem Aspektverhältnis von 1.9 erhalten.⁷⁹ ϵ -Caprolactam wurde in DMSO gelöst eingesetzt. Da das erhaltene Polymer nicht in DMSO löslich ist, kam es während der Polymerisation zu einer Entmischung und somit zu einer Ausfällung von Polyamid 6 in den Miniemulsionströpfchen.

Bei mittels Polyadditionsreaktion an der Grenzfläche in inverser Miniemulsion hergestellten Polyharnstoffkapseln war auf transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen zu sehen, dass einige der Kapseln, bei denen Wasser den flüssigen Kern bildete, olivenförmig aussahen, wohingegen mit Formamid als flüssigem Kern alle Kapseln eine sphärische Form besaßen.⁵⁵ Durch die Nebenreaktion mit Wasser wurde das Molekulargewicht des Polymers verringert, was sich negativ auf die mechanischen Eigenschaften der Polymerschale auswirkte.

Tanaka et al. stellten eine Methode vor, die es ermöglicht, zu mikrometergroßen Polystyrolpartikeln mit einem Grübchen beziehungsweise halbkugelförmigen Polystyrolpartikeln zu gelangen (siehe Abbildung 17).⁸⁰ Dabei wurde Dekan zu einer Dispersion von sphärischen Polystyrolpartikeln, deren kontinuierliche Phase aus einem Gemisch von Methanol und Wasser bestand, hinzugefügt. Die Temperatur wurde zunächst erhöht. Dies führte dazu, dass die Polystyrolpartikel Dekan aufnahmen. Bei der anschließenden Abkühlung auf Raumtemperatur fand im Inneren der Partikel eine Phasenseparation in Polystyrol (PS) und Dekan statt. Durch die anschließende Verdampfung des Dekans wurden Partikel mit einer Einbuchtung erhalten.



Abbildung 17: Schematische Darstellung der Herstellung halbkugelförmiger PS-Partikel.⁸⁰

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, gelang es Doshi et al., die bikonkave scheibenförmige Gestalt roter Blutkörperchen auf synthetischem Wege nachzuahmen.⁸¹ Als Templat wurden zum Beispiel sphärische hohle PS-Partikel mit einem Durchmesser von 1 μm und einer Dicke der Polymerhülle von 400 nm eingesetzt. Mittels der Schicht-für-Schicht-Methode (engl. layer-by-layer) wurden abwechselnd Rinderserumalbumin und Polyallylaminhydrochlorid auf deren Oberfläche adsorbiert. Zur Erhöhung der Stabilität wurde anschließend mit Glutaraldehyd eine Vernetzung durchgeführt. Der PS-Kern wurde mit THF aufgelöst. Infolge des dadurch herbeigeführten Kollapses der bestehenden Struktur entstanden Partikel mit der Form roter Blutkörperchen.

In der Literatur sind mehrere Beispiele für die Herstellung mikrometergroßer anisotroper Partikel über eine Saatemulsionspolymerisation zu finden.^{82,83,84,85} Bei dieser Methode werden als Saatpartikel vernetzte sphärische Polymerpartikel verwendet. Nach der Quellung mit Monomer und Polymerisation wurden zum Beispiel schneemannförmige Partikel erhalten.^{82,85} Die von Okubo et al. verwendete Saatedispersionspolymerisation führte ebenfalls zu schneemannförmigen sowie zu konfettiartigen mikrometergroßen Polymerpartikeln.⁸⁶ Es können aber auch, wie von Mock et al. beschrieben, submikrometergroße anisotrope Partikel mittels einer Saatemulsionspolymerisation hergestellt werden.⁸⁷ Als Saatpartikel dienten hier Kern-Schale-Partikel mit vernetztem PS als Kern und einer hydrophilen Polymerhülle. Es wurden ellipsenförmige und hantelförmige Partikel erhalten. Park et al. verfahren ähnlich und setzten als Saatpartikel ebenfalls Kern-Schale-Partikel mit einer hydrophilen Hülle und einem hydrophoben, im Gegensatz zu Mock et al. jedoch nicht vernetzten PS-Kern, ein.⁸⁸ Durch eine zweistufige Saatemulsionspolymerisation (siehe Abbildung 18) wurden hantelförmige Nanopartikel mit einem Aspektverhältnis (l/d) von bis zu 1.8 erzielt.

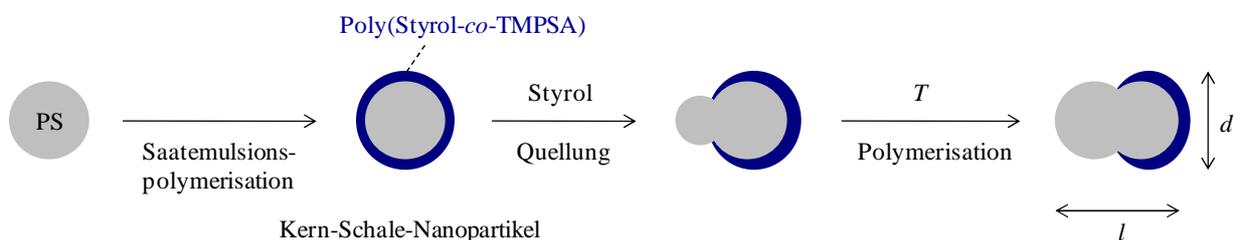


Abbildung 18: Schematische Darstellung der von Park et al. gewählten Methode zur Herstellung hantelförmiger Polymernanopartikel.⁸⁸ Ausgehend von sphärischen PS-Nanopartikeln, deren Durchmesser knapp über 200 nm lag, wurden durch eine Saatemulsionspolymerisation Kern-Schale-Partikel hergestellt. Die Schale bestand dabei aus einem statistischen Copolymer aus Styrol und Trimethoxysilylpropylacrylat (TMPSA). Die sphärischen Kern-Schale-Partikel (Durchmesser ≈ 250 nm) wurden mit Styrol angequollen. Nach anschließender Polymerisation wurden monodisperse hantelförmige Polymerpartikel erhalten.⁸⁸

Auch Selbstanordnung kann zur Herstellung anisotroper Partikel verwendet werden. Yin und Xia verwendeten die in Abbildung 19 schematisch dargestellte Methode, um monodisperse sphärische PS-Partikel zu komplexen Aggregaten anzuordnen.⁸⁹ Als Templat wurde dafür ein Photoresist mit zylindrischen Löchern verwendet. Die Form und Struktur der erhaltenen Cluster konnte durch die Abmessungen der Löcher und den Durchmesser der eingesetzten PS-Partikel gezielt beeinflusst werden.

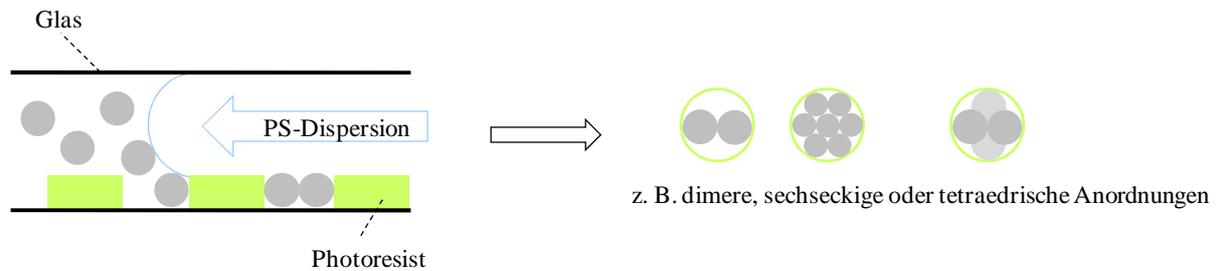


Abbildung 19: Schematische Darstellung der von Yin und Xia vorgestellten Methode zur Bildung komplexer Aggregate durch Selbstanordnung von sphärischen PS-Partikeln.⁸⁹ In Abhängigkeit von den Abmessungen der Löcher in dem Photoresist und dem Durchmesser der PS-Partikel wurden unterschiedliche Anordnungen der PS-Partikel erhalten.

Manoharan et al. benutzten monodisperse, vernetzte, Sulfat-funktionalisierte PS-Partikel. Der Durchmesser der Partikel lag bei 840 nm. Die PS-Partikel wurden in Toluol dispergiert; anschließend wurde Wasser hinzugefügt.⁹⁰ Durch Mischen wurde eine Öl-in-Wasser-Emulsion hergestellt. Es wurden polydisperse Toluoltröpfchen mit Durchmessern von 1-10 μm erhalten, an deren Grenzfläche zu Wasser sich die Partikel befanden. Die anschließende Verdampfung des Toluols führte zur Bildung von Clustern, die sich aufgrund der Polydispersität der Tröpfchen aus einer unterschiedlichen Anzahl n an Partikeln ($n = 2-15$) zusammensetzten. Durch eine Dichtegradientenzentrifugation gelang es, die Cluster mit unterschiedlichem n voneinander zu trennen.

Ein weiteres Beispiel für die Herstellung anisotroper Partikel über Selbstanordnung wurde von Velev et al. beschrieben. Die Autoren platzierten wässrige Tröpfchen einer PS-Dispersion an der Oberfläche von Perfluormethyldecalin.⁹¹ Der Durchmesser der negativ geladenen PS-Partikel lag zwischen 270 und 630 nm. Die wässrigen Tröpfchen dienten als Templat, in dem, während das Wasser nach und nach verdampfte, Kolloidkristalle entstanden. Die Form der Kolloidkristalle war von der Konzentration der Partikel abhängig. Lag diese unterhalb von etwa 20 Vol.-%, so wurden scheibenförmige Strukturen erhalten. Es wurde außerdem gezeigt, dass es durch den Zusatz eines fluorierten Tensides möglich war, doughnutartige Strukturen zu erhalten.

2.4.2. Lithographie

Rolland et al. beschrieben die Anwendung einer „top-down“- Methode, PRINT (Particle Replication in Nonwetting Templates), die, im Gegensatz zur herkömmlichen Prägelithographie, die Herstellung isolierter Partikel anstelle von geprägten Filmen ermöglicht (siehe Abbildung 20).⁹² Dies gelang durch die Verwendung von fluorierten Formkörpern und Substraten, die von den flüssigen Präkursoren nicht benetzbar waren. So wurden von den Autoren durch Formpressen eines flüssigen Polyethylenglykoldiacrylat-Monomers gefolgt von anschließender Photopolymerisation pfeilförmige Polyethylenglykolpartikel mit einer Länge von 3 μm erhalten. Ferner wurden unter anderem kegelförmige, das Zytostatikum Doxorubicin enthaltende, Polyethylenglykolpartikel sowie 200 nm große, trapezförmige Partikel aus Polylactid oder Polypyrrol hergestellt.

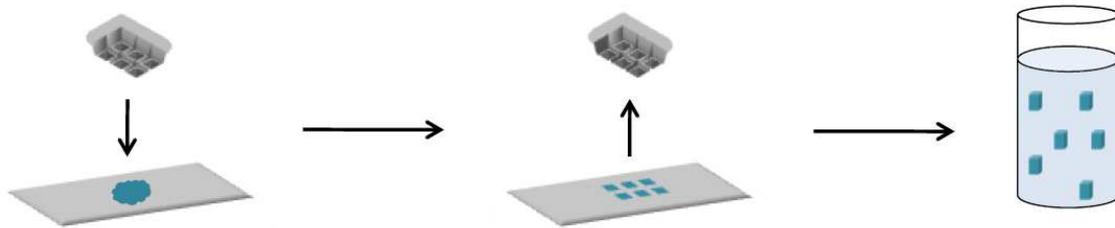


Abbildung 20: Schematische Darstellung der PRINT-Methode.⁹²

Im nachfolgend vorgestellten Beispiel wurden die charakteristischen Merkmale der Urschablone (Silikon) mit Polydimethylsiloxan (PDMS) nachgebildet.⁹³ Dieses wurde mechanisch gedehnt und anschließend verwendet, um mittels Photopolymerisation eine neue Schablone aus Triacrylat-funktionalisiertem Polyethylenglykol zu formen, welche mit einem Perfluorpolyether (PFPE) beschichtet wurde. Auf diese Weise wurde ein nicht benetzbares Templat mit verlängerten Hohlräumen erhalten. Mit Hilfe entsprechender Template wurden Polyethylenglykolpartikel unterschiedlicher Größe und Form erhalten. So wurden zum Beispiel zylinderförmige Partikel hergestellt. Durch mehrfache Wiederholung des Dehnungsschrittes in eine Richtung gelang den Autoren die Herstellung linearer Partikel mit einem Aspektverhältnis, das bis zu vierzigmal so hoch war wie das des ursprünglichen Templates.

Buyukserin et al. wendeten eine auf Nanoprägelithographie (engl. nanoimprint lithography, kurz NIL) beruhende Methode an, um Nanostäbchen unterschiedlicher Länge (0.1–1 μm) herzustellen.⁹⁴ Die Oberfläche des Formkörpers (nanoporöses Si) wurde mit 1H,1H,2H,2H-Perfluordecyltrichlorsilan modifiziert, um die spätere Ablösung des Formkörpers zu

erleichtern. Das eingesetzte Substrat beinhaltete zwei Polymer-Schichten: eine Schicht aus Polymethylmethacrylat (PMMA) (die sogenannte Opferschicht) und eine Schicht aus einem UV-härtbaren Fotolack (SU-8). Der Formkörper und das Substrat wurden bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur (100 °C, um die Nanoporen mit SU-8 zu füllen, gefolgt von 170 °C, um die Nanoporen vollends mit PMMA aufzufüllen) zusammen gedrückt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur, der Entfernung des Formkörpers und der UV-Härtung konnten die SU-8-Nanostäbchen durch das Auflösen der PMMA-Schicht isoliert werden. Die Länge der Stäbchen wurde durch die Dicke der SU-8-Schicht definiert.

Bei der von Moon et al. benutzten Interferenzlithographie wurden die Größe und das Aspektverhältnis der hergestellten anisotropen SU-8-Partikel über die Schichtdicke beziehungsweise über die Bestrahlungsintensität kontrolliert.⁹⁵ Es wurden Aspektverhältnisse (Durchmesser/Länge) zwischen 0.4 (scheibenförmige Partikel) und etwa 10 (stäbchenförmige Partikel) erhalten. Die Durchmesser der anisotropen Partikel reichten von 300 nm bis hin zu einigen Mikrometern. Um zum Beispiel Amino-funktionalisierte anisotrope Partikel zu erhalten, wurde die Oberfläche der stäbchenförmigen Partikel nachträglich modifiziert.

Srivastava et al. setzten als Templat eine Aluminiummembran mit zylinderförmigen Nanoporen ein.⁹⁶ In diese wurden Suspensionen sphärischer PS-Nanopartikel injiziert (siehe Abbildung 21). Die anschließende Erwärmung führte dazu, dass die Nanopartikel koaleszierten und die Wände der Aluminiumporen benetzten oder entnetzten. Es wurden spitz zulaufende Nanoröhren erhalten, die die Autoren an "Speere" (Aspektverhältnis (AR) ≈ 10) beziehungsweise "Ellipsoide" (AR ≈ 2) erinnerten. Es konnten aber auch andere Morphologien, wie zum Beispiel zerbrochene doughnutähnliche Strukturen, erhalten werden. Als ausschlaggebend für die Endform der Partikel wurden die Partikelgröße, die Porengröße des Templates, die Dauer der Behandlung mit Ultraschall nach der Injektion der Partikel, die Höhe der Temperatur sowie die Dauer der Temperaturbehandlung gefunden. Der Vorteil dieser Methode besteht in ihrer einfachen Durchführbarkeit.

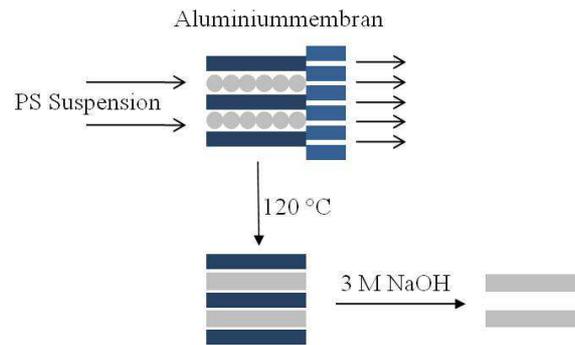


Abbildung 21: Verwendung einer Aluminiummembran mit zylinderförmigen Nanoporen als Templat zur Herstellung von Nanoröhren.⁹⁶

Eine ähnliche Methode wurde von Sozzani et al. eingesetzt. Die Autoren verwendeten mesoporöses Silika als Templat, um mikrometergroße Strukturen (7-8 μm), bestehend aus PS oder PMMA, herzustellen.⁹⁷ Styrol oder Methylmethacrylat wurden radikalisch in den Poren des Templates polymerisiert, welches danach mit Flusssäure wieder aufgelöst wurde. Es wurden unter anderem Röhrcen, scheibenförmige sowie von den Autoren als „Muffins“ bezeichnete Objekte erhalten.

2.4.3. Mikrofluidik

Sutera et al. zeigten bereits 1980, dass sich in einer Scherströmung befindliche menschliche Erythrozyten zu Ellipsoiden verformt werden können.⁹⁸ Mikrofluidik wurde von mehreren Autoren zur Herstellung anisotroper Partikel eingesetzt; die Größen der hier erhaltenen Partikel liegen jedoch alle im Mikrometerbereich.

Zum Beispiel formten Dendukuri et al. Tröpfchen eines UV-härtbaren Polymers an einer T-förmigen Verzweigungsstelle, indem sie die disperse Polymer-Phase (SDS-Lösung als kontinuierliche Phase) scherten.⁹⁹ Mit Hilfe geeigneter Mikrokanalgeometrien konnte eine dübel- oder scheibenartige Form der Tropfen erzielt werden, welche durch eine in situ durchgeführte Photopolymerisation gewahrt werden konnte. Formen wie Quader, Dreiecke oder Sechsecke wurden durch die Kombination von Photolithographie und Mikrofluidik erhalten.¹⁰⁰ Ein Strom eines Acrylat-Monomers, welcher einen lichtempfindlichen Initiator enthielt, wurde durch einen Mikrokanal geleitet. Anordnungen der Partikel, mit durch Masken definierten Formen, wurden durch die Einwirkung von UV-Licht hergestellt. Die Polymerisation quer durch laminare, co-fließende Ströme ermöglichte die Herstellung

balkenförmiger Janus-Partikel.

Xu et al. verwendeten ebenfalls Mikrofluidik in Kombination mit Photopolymerisation, um zum Beispiel Tripropylenglykoldiacrylat-Partikel herzustellen.¹⁰¹ Es wurden stäbchenförmige, scheibenförmige oder ellipsenförmige Partikel erhalten, deren Durchmesser zwischen 20 und 200 μm lag. Mit Hilfe des in Abbildung 22 schematisch gezeigten Aufbaus wurden monodisperse Tröpfchen erzeugt. Die Form der Tröpfchen wurde dabei über deren Volumen, welches durch die Flussraten der kontinuierlichen und dispersen Phase kontrolliert wurde, sowie die Höhe und Breite des Ausgangskanals bestimmt.

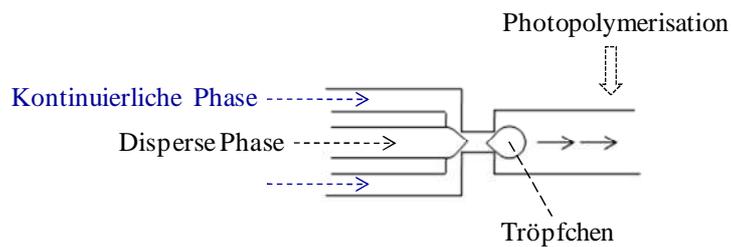


Abbildung 22: Schematische Darstellung der von Xu et al. vorgestellten Kombination von Mikrofluidik und Photopolymerisation.¹⁰¹

Anders verfahren Bon et al., die die Bildung stabiler anisotroper Emulsionströpfchen beschrieben.¹⁰² Die Autoren verwendeten hierbei Pickering-Emulsionen. Die in Wasser dispergierten Öltröpfchen wurden durch eine Kapillare gepresst, deren innerer Durchmesser deutlich kleiner als der Durchmesser der Tröpfchen war. Infolgedessen fand eine Verformung der Tröpfchen statt, wobei Aspektverhältnisse von über 10 erhalten wurden. Da ein Überschuss des Pickering-Stabilisators eingesetzt worden war, konnte eine vollständige Bedeckung der während der Verformung der Tröpfchen neu entstehenden Öl-Wasser-Grenzfläche erreicht werden. Die als Stabilisator verwendeten festen Partikel hafteten stark an der Tröpfchenoberfläche, so dass die anisotrope Form der millimetergroßen Tröpfchen nach dem Verlassen der Kapillare erhalten blieb.

2.4.4. Mechanische Dehnung von sphärischen Kolloiden

Oft wird eine sogenannte Film-Dehnungs-Methode angewendet, um verstreckte Partikel herzustellen. Sphärische Kolloide werden in eine Matrix aus Polyvinylalkohol (PVA) oder vernetztem Polydimethylsiloxan (PDMS) eingebettet. Die Verformung der Kolloide wird erreicht, indem der erhaltene Film bei einer Temperatur, die sowohl oberhalb der Glasübergangstemperatur (T_g) des Polymers als auch der Matrix liegt, gedehnt wird. Durch die nachfolgende Auflösung der Matrix können die gedehnten Partikel isoliert werden. Keville et al. stellten prolate PMMA-Mikrosphäroide mit einem Aspektverhältnis von bis zu 8 her, indem sie vernetztes PDMS als Matrix benutzten.¹⁰³ Mohraz et al. verwendeten dieselbe Methode und stellten fluoreszierende PMMA-Ellipsoide mit einem Aspektverhältnis von circa 5 beziehungsweise ungefähr 13 her.¹⁰⁴ Der Durchmesser der ursprünglichen sphärischen Partikel lag hier bei 1.1 μm . Zhang et al. verstreckten sterisch stabilisierte PMMA-Partikel mit Durchmessern von 3 μm und 300 nm.¹⁰⁵ Nachfolgendes Nassätzen führte dazu, dass der auf die PMMA-Partikel aufgepfropfte Stabilisator an den Enden der gedehnten Partikel, wo die höchste Krümmung vorlag, zuerst entfernt wurde. Dies konnte für eine gezielte Selbstanordnung der verstreckten Partikel genutzt werden. So konnte zum Beispiel nach einer Ätzdauer von etwa 16 h eine Selbstanordnung der Partikel zu Ketten beobachtet werden. Lu et al. infiltrierten sphärische Kolloidkristalle mit einem flüssigen PDMS-Präpolymer. Nach anschließender Aushärtung bei 50 °C wurde der erhaltene Film bei 190 °C uniaxial gedehnt, um auf diese Weise Kolloidkristalle zu erhalten, die aus verstreckten PS-Partikeln bestanden.¹⁰⁶ Ho et al. setzten die Arbeit von Nagy et al.¹⁰⁷ fort und betteten Sulfat-funktionalisierte PS-Partikel in eine PVA-Matrix ein.¹⁰⁸ Ellipsenförmige Partikel mit Aspektverhältnissen zwischen 1.9 und 5.7 wurden in einem 200 °C warmen Ölbad aus sphärischen PS-Partikeln mit Durchmessern von ungefähr 200 nm, 540 nm und 4 μm durch manuelle Dehnung der Filme mit Hilfe eines metallischen Streckrahmens hergestellt. Um die Monodispersität der gedehnten Partikel zu erhöhen, unterteilten die Autoren die Filme vor der Dehnung mit Hilfe eines Stiftes in Kästchen. Nach der Dehnung wurden nur diejenigen von ihnen, deren Ausdehnung möglichst genau der erwarteten Länge entsprach, ausgeschnitten, um die Partikel wieder zu isolieren. Ferner wurden die Enden und Kanten der Filme ebenfalls verworfen. Die Morphologie der ellipsoidalen Partikel, die aus sphärischen Partikeln mit einem Durchmesser von etwa 4 μm erhalten worden waren, wurde mittels Lichtstreuung in Verbindung mit transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen der querschnittenen Partikel untersucht.¹⁰⁹ Es zeigte sich, dass die Ausschnitte senkrecht zur

Polarachse Kreise waren, das heißt, die Partikel besaßen gleiche Achsenverhältnisse. Mit zunehmender Ausdehnung der Filme wich die Form der verstreckten Partikel von der idealen Ellipsoide ab; die Enden der verstreckten Partikel waren spitzer. Matsuoka et al. bestimmten den Rotationsdiffusionskoeffizienten ellipsoidaler PS-Partikel in wässriger Dispersion mittels depolarisierter dynamischer Lichtstreuung.¹¹⁰ Lu et al. stellten ellipsenförmige Partikel im Mikrometerbereich her.¹¹¹ Verstreckte Partikel mit einem Aspektverhältnis von ungefähr 1.4 wurden anschließend als Template verwendet, um hohle TiO₂-Partikel zu erhalten. Das Template wurde dabei durch Kalzinierung wieder entfernt. Madivala et al. änderten die von Ho et al. verwendete Vorschrift geringfügig ab und stellten durch die Verformung sphärischer PS-Partikel mit einem Durchmesser von ungefähr 3 µm (Sulfat-funktionalisierte Partikel oder nicht-funktionalisierte Partikel) beziehungsweise 320 nm (Sulfat-funktionalisierte Partikel) prolate Ellipsoide her.^{1,112,113} Champion et al. erzielten PS-Mikropartikel und PS-Nanopartikel mit unterschiedlichen Formen durch die Verwendung zweier verschiedener Methoden.^{114,115} Bei beiden Methoden wurden zunächst sphärische PS-Partikel mit Durchmessern zwischen 220 nm und 9 µm in eine Matrix aus PVA eingebettet. Im Allgemeinen wurden die Filme mit Hilfe von Glycerol plastifiziert. Bei der ersten Methode wurden die PS-Partikel durch den Einsatz von Toluol oder durch Erwärmen verflüssigt und dann in eine oder zwei Dimensionen gedehnt. Auf diese Weise war es zum Beispiel möglich, Formen wie Stäbchen, Würmer oder Scheiben zu erhalten. Bei der zweiten Methode (siehe Abbildung 23) wurden die Filme an der Luft gedehnt, um Hohlräume um die Partikel herum zu erzeugen. Anschließend erfolgte mittels Erwärmung oder durch Toluol eine Verflüssigung. Dies führte unter anderem zu Formen wie Fässern oder Pillen. Die endgültige Form war stark von der Viskosität der Partikel abhängig. Partikel, die wie Ravioli oder Tacos aussahen, konnten durch die Kombination beider Methoden erhalten werden. Champion et al. zeigten ferner, dass es möglich war, die Methode, die sie für die Dehnung der PS-Partikel verwendet hatten, auf die Herstellung von oblaten Poly(lactid-*co*-glycolid)-Ellipsoiden zu übertragen.¹¹⁶

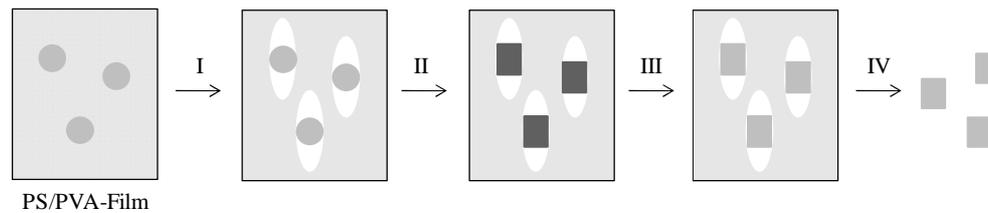


Abbildung 23: Schematische Darstellung der von Champion et al. beschriebenen Film-Dehnungs-Methode zur Herstellung fassförmiger PS-Partikel. Der PS/PVA-Film wurde uniaxial an der Luft gedehnt, wodurch sich um die Partikel herum ellipsenförmige Hohlräume ausbildeten (I), die durch Erhöhung der Temperatur auf 130 °C teilweise von PS aufgefüllt wurden (II). Nach anschließendem Abkühlen (III) wurde die PVA-Matrix aufgelöst (IV).¹¹⁵

Tierno et al. verfahren auf dieselbe Weise wie Champion et al., um ellipsoidale paramagnetische Partikel herzustellen.¹¹⁷ Die hierfür verwendeten sphärischen magnetit-haltigen Carboxyl-funktionalisierten PS-Partikel besaßen einen Durchmesser von 3 μm . Das Aspektverhältnis der gedehnten Partikel lag zwischen 1.2 und 4.2. Die Autoren untersuchten mit einem Lichtmikroskop mit Hilfe einer Kamera das dynamische Verhalten der gedehnten Partikel in einem äußeren Magnetfeld und stellten fest, dass es durch die Veränderung der Stärke oder der Frequenz des angelegten Magnetfeldes möglich war, die paramagnetischen Ellipsoide gezielt auszurichten. Um oblate PS-Ellipsoide durch biaxiale Dehnung zu erhalten, benutzten Hu et al. ein Verfahren, das sie als „blown film process“ bezeichneten.¹¹⁸ PS/PVA-Filme wurden auf der weiten Öffnung eines Keramiktrichters befestigt und in ein 160 °C warmes Ölbad eingetaucht. Durch das Ende des Trichters wurde dann Luft eingespritzt, um den Film aufzublasen. Bei der anschließenden Abkühlung der Filme wurde der Druck aufrecht erhalten. Ausgehend von sphärischen PS-Partikeln mit einem Durchmesser von ungefähr 290 nm wurden durch die Zuführung unterschiedlicher Mengen an Luft scheibenförmige Partikel hergestellt, deren Hauptachsen eine Länge von circa 350, 450 und 575 nm aufwiesen. Partikel, die wie „fliegende Untertassen“ aussahen, wurden aus SiO_2 -PS-Kern-Schale-Partikeln erhalten, da sich bei der biaxialen Dehnung nur das PS verformte, nicht aber der SiO_2 -Kern. Sphärische Fe_2O_3 /PS-Kompositpartikel wurden ebenfalls biaxial gedehnt. Die Autoren zeigten, dass die räumliche Ausrichtung der erhaltenen mikrometergroßen scheibenförmigen Partikel durch die Anwendung eines äußeren Magnetfeldes verändert werden konnte. Lele et al. verbanden die durch ein elektrisches Feld hervorgerufene Anordnung von mit Biotin überzogenen PS-Partikeln mit der Film-Dehnungs-Methode.¹¹⁹ Nachdem die Partikel angeordnet und vernetzt worden waren, wurde eine PVA-Lösung hinzugefügt. Der erhaltene Film wurde dann gedehnt. Nach der Entfernung der Matrix wurden 2D- und 3D-Kristalle der verstreckten Partikel erhalten. Xu et al. verstreckten hohle

sphärische PS-Partikel mit Durchmessern von 430 nm oder 1.1 μm , um hohle Ellipsoide herzustellen.¹²⁰ Auch hier wurde PVA als Polymermatrix verwendet. Verschiedene Dehnungsgrade von 50-300% wurden angewandt. Ein Dehnungsgrad von 150% führte zu Spindeln mit spitzen Enden. Bei einem Dehnungsgrad von 300% kollabierten die hohlen Ellipsoide. Die Autoren stellten fest, dass die Struktur des Hohlraums eng mit der Temperatur, bei der die Dehnung durchgeführt wurde, zusammenhing. Bei einer höheren Temperatur (200 °C) wurden der Hohlraum und die ganze Kontur gleichermaßen verformt. Bei 150 °C war das Aspektverhältnis des Hohlraums kleiner als das der Kontur, deren Aspektverhältnis vom Ausmaß der Dehnung abhängig war.

Tabelle 2a und 2b zeigen eine Zusammenfassung über die oben vorgestellten, in der Literatur zu findenden Beispiele für die Herstellung anisotroper Partikel über die Film-Dehnungs-Methode.

Tabelle 2a: Zusammenfassung 1: Mittels uniaxialer Dehnung hergestellte prolata Ellipsoide.

Polymer (Oberflächen- funktionalisierung)	Matrix	Durchmesser der verwendeten sphärischen Partikel [nm]	Aspektverhältnis der prolata Ellipsoide	Literaturstelle
PMMA	PDMS	500-1400	1.6 – 7.7	103
PMMA		1100	5.2 und 12.8	104
PMMA		300, 3000	k. A.	105
PS		120	1.5	106
PS	PVA	≈ 500	2 – 5.5	107
PS (-SO ₄ ⁻)		200, 540, 4000	1.9 – 5.7	108
PS (SO ₃ ⁻ , -SO ₄ ⁻)		140, 200, 360, 540	1.1 – 2.3	110
PS		≈ 1000	1.4 – 3.3	111
PS oder PS (-SO ₄ ⁻)		320, ≈ 3000	2.3 – 9.1	1, 112, 113
PS		1000 - 5000	1.3 - 3	114
PS		2200 – 3200	1.5 – 2.5	119
PS ^a		430, 1100	$\approx 2 - \approx 6.5$	120
PS (-COO ⁻) ^b		3000	1.2 – 4.2	117

^a Kapseln. ^b Magnetithaltige PS-Partikel.

Tabelle 2b: Zusammenfassung 2: Herstellung weiterer möglicher Formen mittels der Film-Dehnungs-Methode. Als Matrix wurde jeweils PVA verwendet. Soweit nicht anders vermerkt, wurden die Filme uniaxial gedehnt.

Polymer	Durchmesser der verwendeten sphärischen Partikel [nm]	Form der verstreckten Partikel	Literaturstelle
PS	220 - 9000	Stäbchen, Würmer, oblate Ellipsoide ^a , runzlige oblate Ellipsoide ^a , löchrige elliptische Scheiben, rechteckige Scheiben, runde Scheiben ^a , rautenförmige Scheiben ^{b, c} , gekerbte Scheiben ^b , gestreckte hexagonale Scheiben ^b , UFOs ^a , Fässer, Projektile, Pillen, Trommeln ^a , bikonvexe Linsen ^a , Bänder ^b , Doppelkegel ^{b, c} , flache Pillen ^b Ravioli ^d , Tacos ^d , runzlige prolata Ellipsoide	114, 115
Poly(lactid-co-glycolid)	k. A.	oblate Ellipsoide ^a	116
PS	≈ 580, ≈ 1000	oblate Ellipsoide ^a	118
PS/Fe ₂ O ₃	k. A.	Scheiben ^a	118
PS/SiO ₂	≈ 500	fliegende Untertassen ^a	118

^a Biaxiale Dehnung. ^b Wiederholte Dehnung. ^c Erhalten ausgehend von oblaten Ellipsoiden. ^d Erhalten ausgehend von Fässern.

Courbaron et al. beschrieben eine ähnliche Methode zur Herstellung ellipsoidaler und scheibenförmiger Mikropartikel, die allerdings sehr polydispers waren.¹²¹ Eine Öl-in-Wasser-Emulsion von zum Beispiel 1,6-Hexandioldiacrylat wurde mit einer Polysaccharidlösung bei 80 °C vermischt. Anschließend wurde auf 25 °C abgekühlt, um die Gelbildung der wässrigen Phase zu bewirken. Das erhaltene Gel wurde dann entweder gedehnt oder komprimiert, gefolgt von einer UV-Polymerisation der Tröpfchen. Durch Dehnung konnten Partikel mit einem Aspektverhältnis von 1.2 bis maximal 1.6 erhalten werden. Höhere Aspektverhältnisse waren nicht möglich, da das Gel bei stärkerer Ausdehnung auseinanderbrach.

2.4.5. Elektrospinnen

Eine andere Vorgehensweise stellt die Herstellung anisotroper Partikel aus Nanofasern dar.¹²² Nanofasern mit kontrollierten Defekten wurden erzeugt, indem eine Dispersion von Silikananopartikeln, gemischt mit einer Dispersion von PS-Partikeln, elektrogewoben wurde. Die Nanofasern wurden kalziniert, um das Polystyrol zu entfernen und dann mittels Ultraschall zerschnitten, wodurch anisotrope Silikapartikel erhalten wurden. Diese Methode besitzt den Vorteil, dass sie aufskalierbar ist.

Elektrospinnen ist ein relativ altes Verfahren, welches 1934 von Antonin Formhals patentiert wurde.¹²³ In Abbildung 24 ist der Prozess des Elektrospinnens schematisch dargestellt. Zur Durchführung des Elektrospinnens werden eine Hochspannungsquelle, ein Kollektor und eine Spritze (Reservoir für die zu verspinnende Polymerlösung oder Polymerschmelze) mit aufgesetzter Spinndüse benötigt. Mit Hilfe einer Spritzenpumpe wird eine gleichmäßige Flussrate erzeugt, wodurch am Ende der Spinndüse ein Tropfen gebildet wird. Durch das Anlegen einer Spannung zwischen Spinndüse und Kollektor werden Ladungen an der Oberfläche der Flüssigkeit erzeugt. Der Tropfen wird zu einem Kegel, dem so genannten Taylor-Cone, verformt.¹²⁴ Erreicht die Spannung einen kritischen Wert, bei dem die abstoßenden elektrostatischen Kräfte größer als die Oberflächenspannung sind, bildet sich am Ende des Taylor-Cones ein kontinuierlicher Strahl aus.¹²⁵ Während das Lösungsmittel verdunstet (beziehungsweise die Schmelze erstarrt) wird der Strahl gedehnt; die gebildeten Fasern werden vom Kollektor gesammelt.¹²⁶

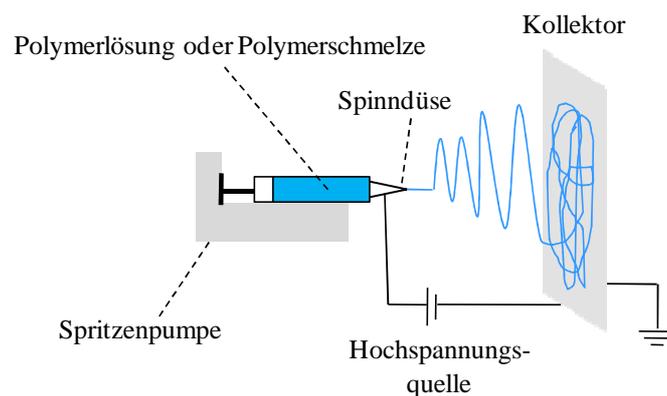


Abbildung 24: Schematischer Aufbau für die Durchführung von Elektrospinnen.¹²⁷

3. Charakterisierungsmethoden

3.1. Dynamische Lichtstreuung (DLS)^{128,129}

Die dynamische Lichtstreuung, auch Photonen-Korrelations-Spektroskopie genannt, wird zur Bestimmung der Teilchengröße und ihrer Verteilung in kolloidalen Systemen eingesetzt. Es wird die Intensität des gestreuten Lichtes einer Laserquelle in Abhängigkeit von der Zeit gemessen, das heißt der Detektor (Photomultiplier) registriert die Zahl der in einem bestimmten Streuwinkel θ gestreuten Photonen. Die Intensität zum Zeitpunkt t wird mit der Intensität zum Zeitpunkt $t+\tau$ verglichen und dadurch eine Korrelation erstellt. Die Korrelation gibt Auskunft darüber, wie weit sich ein Teilchen im Zeitraum τ bewegt hat. Betrachtet man den einfachen Fall monodisperser, sphärischer Teilchen in verdünnter Lösung, so lautet die Korrelationsfunktion $g(t)$:

$$g(t) = B \cdot \exp(-q^2 D_T t) \quad (\text{Gl. 6})$$

D_T ist dabei der Translationsdiffusionskoeffizient, der aus der Korrelationsfunktion bestimmt werden kann. q ist der Streuvektor, B ein präexponentieller Faktor und t die Zeit. Kennt man den Translationsdiffusionskoeffizienten, so kann mit Hilfe der Stokes-Einstein-Beziehung der hydrodynamische Radius R_H bestimmt werden:

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_T} \quad (\text{Gl. 7})$$

(mit k_B : Boltzmann-Konstante, η : dynamische Viskosität des Lösungsmittels, T : Temperatur in Kelvin)

Abbildung 25 zeigt den Aufbau eines DLS-Gerätes, welches bei einem Streuwinkel von 90° detektiert.

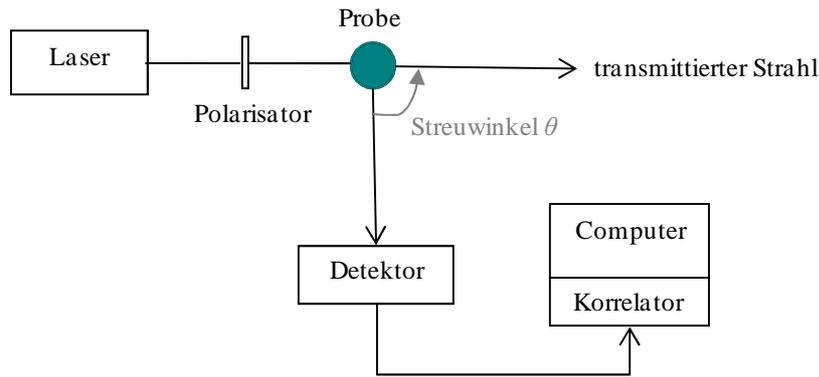


Abbildung 25: Schematischer Aufbau eines DLS-Gerätes, dessen Detektor die in einem Winkel von 90° gestreuten Photonen erfasst. Das elektrische Signal (Spannungsimpulse) wird dann zum Korrelator (Hardware, die Multiplikationen und Additionen ausführt) weitergeleitet. Sein Ergebnis wird anschließend im Computer aufbereitet.

3.2. Elektronenmikroskopie

3.2.1. Rasterelektronenmikroskopie (REM) ^{40,130}

Das Rasterelektronenmikroskop wird zur direkten Abbildung von Oberflächen eingesetzt. Abbildung 26 zeigt den schematischen Aufbau eines solchen Gerätes. Um Stöße mit Luftmolekülen zu vermeiden, wird im Hochvakuum gearbeitet. Die aus einer Glühkathode emittierten Elektronen werden zur Anode hin beschleunigt. Durch die Kondensoren wird der Durchmesser des Elektronenstrahls auf circa 10 nm verringert. Durch die Endlinse findet eine weitere Bündelung des Elektronenstrahls statt. Mit Hilfe eines XY-Ablenkensystems wird die Probenoberfläche Zeile für Zeile und Punkt für Punkt abgetastet. Die Ablenkung wird über einen Rastergenerator gesteuert. Beim Auftreffen des Elektronenstrahls auf die Probenoberfläche entstehen unter anderem Sekundärelektronen. Diese sind bei der Rasterelektronenmikroskopie in erster Linie für die Bildentstehung von Bedeutung. Die Ausbeute an Elektronen ist dabei an jedem Punkt der Oberfläche verschieden und hängt von der Neigung der Probenoberfläche relativ zum Elektronenstrahl und vom Probenmaterial ab. Werden vom Detektor viele Elektronen registriert, so erscheint dieser Punkt auf dem Schirm des Monitors hell. Die unterschiedliche Elektronenausbeute führt somit zu einem Hell-Dunkel-Kontrast.

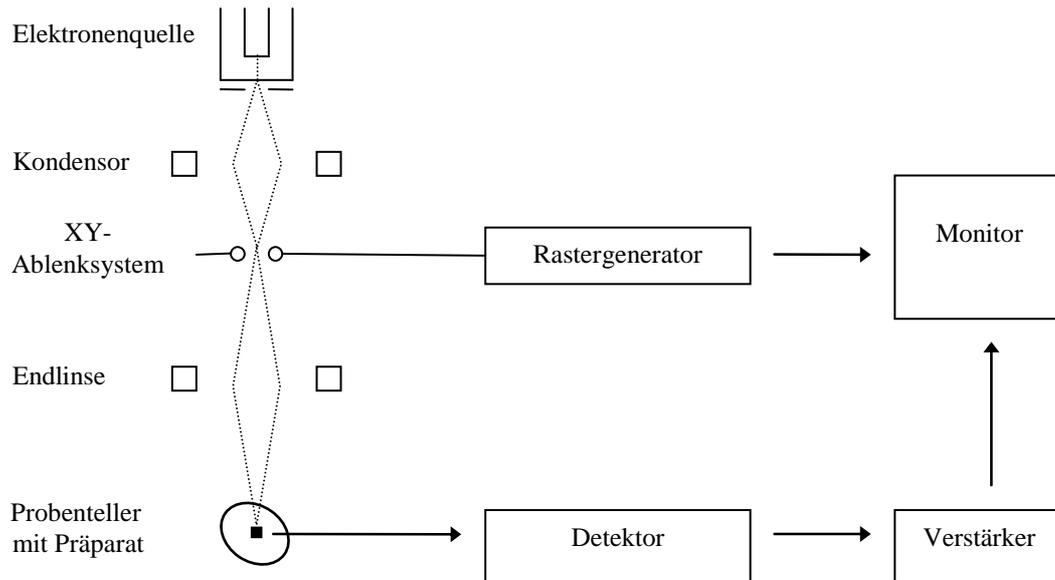


Abbildung 26: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Rasterelektronenmikroskops.

3.2.2. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)^{40,131}

Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie können die Größe und Morphologie von Teilchen im Mikro- und Nanometerbereich untersucht werden. Die wesentlichen Bestandteile eines Transmissionselektronenmikroskops sind in Abbildung 27 dargestellt.

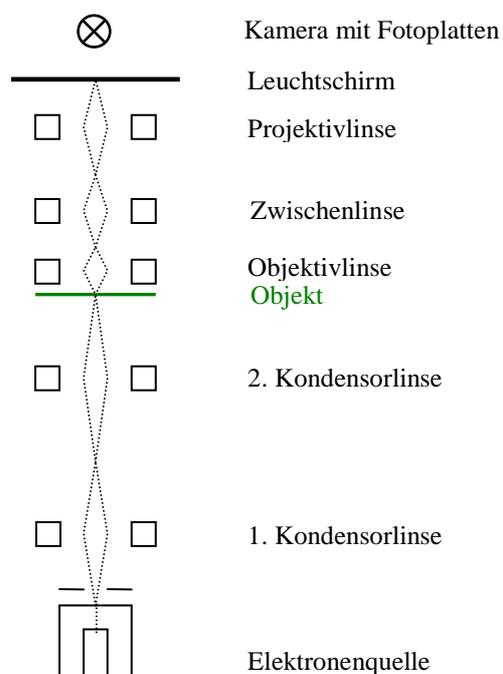


Abbildung 27: Schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops.

Die aus einer Glühkathode emittierten Elektronen werden durch das Anlegen einer Spannung zur Anode hin beschleunigt. Anschließend wird der so entstandene Elektronenstrahl durch die Kondensorenlinse auf die zu untersuchende Probe gelenkt und durchdringt diese. Mit Hilfe der Objektivlinse entsteht ein reales Zwischenbild, das dann durch eine Projektivlinse auf einem fluoreszierenden Schirm abgebildet wird. Das erhaltene Bild kann dann mit einer CCD-Kamera aufgenommen werden. Der elektronenoptische Kontrast wird durch unterschiedliche Streuung des Elektronenstrahls in der Probe erreicht. Er ist eine Funktion der Massendicke- und Elektronendichtedifferenzen des untersuchten Objektes. Um eine Absorption von Elektronen zu verhindern, müssen die zu untersuchenden Proben sehr dünn sein (Schichtdicke ≤ 100 nm). Es ist ferner ein Hochvakuum notwendig, um Stöße der Elektronen mit Gasteilchen zu verhindern.

3.3. Stimulated Emission Depletion (STED) Mikroskopie

Das Auflösungsvermögen eines Lichtmikroskops ist beugungsbegrenzt. Die maximal mögliche Auflösung δ ist durch (Gl. 8) gegeben, deren Entdeckung auf Ernst Abbe zurückgeht:

$$\delta = \frac{\lambda}{2NA} \quad (\text{Gl. 8})$$

(mit λ : Wellenlänge des Anregungslichts und NA : numerische Apertur)

Mit Hilfe der STED-Mikroskopie (engl. STimulated Emission Depletion) ist es möglich, die Beugungsgrenze zu überwinden.^{132,133} Es werden zwei Laserstrahlen unterschiedlicher Wellenlänge verwendet. Mit dem ersten Lichtpuls werden die Fluoreszenzmoleküle angeregt (siehe Abbildung 28). Der zweite Lichtpuls (STED-Puls) bewirkt eine stimulierte Emission - trifft ein Photon des STED-Pulses auf ein angeregtes Fluoreszenzmolekül, so wird dieses gezwungen, selbst ein Photon abzugeben. Dies bedeutet wiederum, dass in diesem Fall keine Fluoreszenz stattfindet. Damit die Fluoreszenz nicht bei allen angeregten Molekülen unterbunden wird, ist ein bestimmtes Profil des STED-Strahls nötig. Es kann zum Beispiel ein doughnutartiger Strahl verwendet werden, der peripher eine hohe Intensität besitzt, im Zentrum jedoch eine Intensität von null.¹³⁴ Auf diese Weise bleibt die Fluoreszenz im Bereich des Zentrums erhalten (siehe Abbildung 28). Dieser Bereich ist umso kleiner je höher die Intensität des STED-Strahls ist.

Theoretisch gesehen, ist eine unbegrenzte laterale Auflösung möglich (siehe (Gl. 9) ($\delta \rightarrow 0$ für $I/I_S \rightarrow \infty$)).^{135,136,137} In der Praxis steht dem das Vorhandensein geeigneter Fluorophore entgegen; die anwendbare Intensität wird durch eintretendes Ausbleichen begrenzt.¹³⁸ Es gilt:

$$\delta \approx \frac{\lambda}{2NA \sqrt{1 + \frac{I}{I_S}}} \quad (\text{Gl. 9})$$

(mit I : Intensität des STED-Strahls und I_S : Sättigungsintensität (Intensität, die benötigt wird, um die Wahrscheinlichkeit für die Fluoreszenz der Moleküle zu halbieren).¹³⁹)

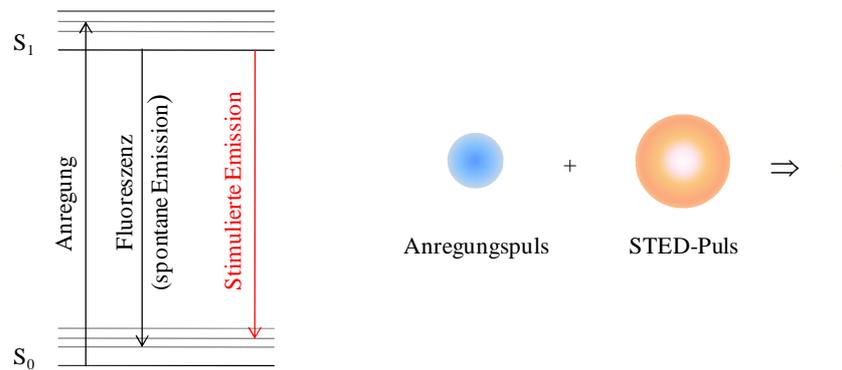


Abbildung 28: Schematische Darstellung der bei STED beteiligten Energieniveaus und Übergänge (links). Durch die Verwendung eines doughnutartigen STED-Strahls (siehe rechte Abbildung) bleibt die Fluoreszenz im Bereich des Zentrums erhalten.¹⁴⁰

3.4. Zetapotentialmessungen¹⁴¹

1924 postulierte Stern die in Abbildung 29 dargestellte, als allgemein gültig anerkannte, Modellvorstellung von Partikeln in einer Elektrolytlösung.

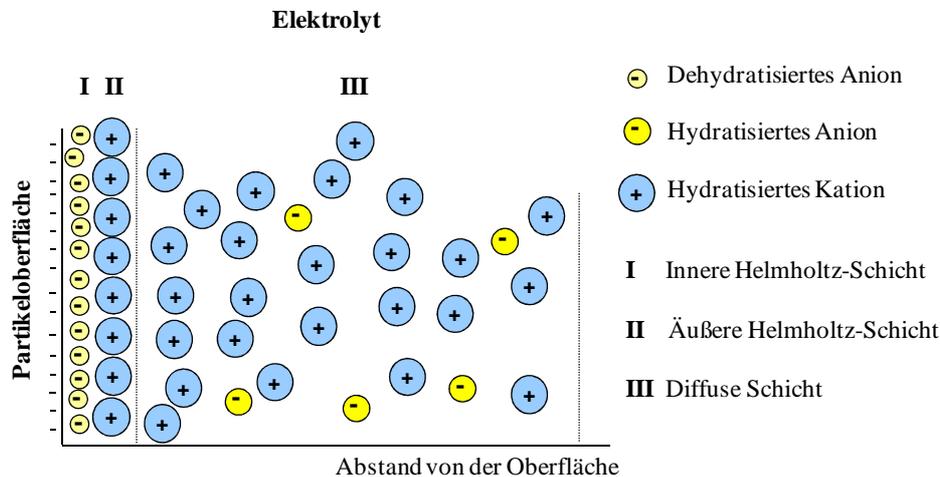


Abbildung 29: Modellvorstellung von Stern für einen, in einer Elektrolytlösung, dispergierten Partikel mit negativer Oberflächenladung.¹⁴¹ Die innere und äußere Helmholtz-Schicht (fixierte Ionen) entsprechen einem Plattenkondensator. Die Ionen in der diffusen Schicht sind nicht fixiert, sondern beweglich und unterliegen der Diffusion. Am Ende der diffusen Schicht ist die Anzahl an positiven und negativen Ionen gleich groß.

Das den Zetapotentialmessungen zugrunde liegende Prinzip ist die Elektrophorese. Wird an eine Dispersion mit diffundierenden Teilchen ein elektrisches Feld angelegt, so werden diese zur entgegengesetzt geladenen Elektrode hin beschleunigt. Teilchen mit einer intakten diffusen Schicht sind jedoch nach außen hin neutral. Daher können die Teilchen nur dann eine Beschleunigung erfahren, wenn infolge ihrer Diffusionsbewegung, aufgrund der auftretenden Reibungskraft, ein geringer Teil der diffusen Schicht abgestreift worden ist und sie dadurch ihre Neutralität verloren haben. Oder es wird durch die Feldeinwirkung eine Ladungsverschiebung und damit ein Dipol-Effekt erzeugt. Der beschleunigenden Kraft des elektrischen Feldes ist die Reibungskraft entgegengerichtet. Diese ist nach Stokes proportional zur Teilchengeschwindigkeit, das heißt mit zunehmender Teilchengeschwindigkeit wird ein immer größerer Teil der diffusen Schicht abgestreift, bis diese fast vollständig entfernt ist. Das Potential an der Scherebene ist das sogenannte Zetapotential. Sind die Reibungskraft und die beschleunigende Kraft des elektrischen Feldes gleich groß, so bleibt die Teilchengeschwindigkeit konstant. Die Bestimmung des Zetapotentials erfolgt über die Messung dieser konstanten Teilchengeschwindigkeit. Dazu wird die Laser-Doppler-

Anemometrie verwendet, bei der die Partikel einen Laserstrahl passieren. Die Frequenz des gestreuten Lichtes unterscheidet sich dabei aufgrund des Dopplereffektes von der Frequenz des ursprünglichen Laserstrahls. Die Größe der Frequenzverschiebung hängt von der Teilchengeschwindigkeit ab, so dass diese über die gemessene Frequenzverschiebung ermittelt werden kann. Zur Berechnung des Zetapotentials ζ kann die Smoluchowski-Beziehung verwendet werden:

$$\zeta = \frac{v}{\eta \cdot \varepsilon \cdot E} \quad (\text{Gl. 10})$$

(mit v : Teilchengeschwindigkeit im elektrischen Feld, η : Viskosität des Dispersionsmediums, ε : Dielektrizitätskonstante und E : elektrische Feldstärke)

4. Experimenteller Teil

4.1. Herstellung von Polyurethanpartikeln

4.1.1. Synthese in inverser Miniemulsion

Hydrophile Polyurethanpartikel wurden durch die Reaktion von 2,4-Toluoldiisocyanat oder Isophorondiisocyanat mit Polyethylenglykol in inverser Miniemulsion hergestellt.

Polyethylenglykol (PEG₂₀₀, $M_n \approx 200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Sigma-Aldrich) und Ethylenglykol (EG, 99.5%, Riedel-de-Haën) wurden bei 60 °C 6 h lang unter Vakuum getrocknet und anschließend unter Argon aufbewahrt. Cyclohexan (Fisher Chemicals) und Isopar M (Caldic) wurden über Molekularsieb (4 Å) getrocknet. Poly[(ethylen-*co*-butylen)-*b*-(ethylenoxid)] (P(E/B-*b*-EO) (siehe Abbildung 30), $8400 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (bestimmt mittels ¹H-NMR Spektroskopie)) wurde durch anionische Polymerisation^{142,143} hergestellt und vor der Verwendung unter Vakuum getrocknet. Polyisobutylensuccinimidpentamin (Lubrizol[®]U, enthält 50 Gew.-% Mineralöl als Verdünner, Lubrizol, Frankreich), 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan (H₁₂MDI, 90%, Aldrich), Isophorondiisocyanat (IPDI, 98%, Aldrich), 2,4-Toluoldiisocyanat (TDI, 98%+, enthält 2,6-TDI, Sigma-Aldrich), Dimethylsulfoxid (DMSO, 99%+, wasserfrei, Riedel-de-Haën), Dibutylzinndilaurat (DBTDL, 95%, Alfa Aesar) und Dibutylzinndiacetat (DBTDA, 98%+, Fluka) wurden wie erhalten verwendet. Die Reinheit von IPDI und TDI wurde mittels Titration überprüft.¹⁴⁴ Für beide Monomere wurde ein Isocyanatgehalt von $101 \pm 2\%$ ermittelt.

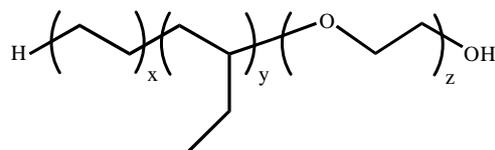


Abbildung 30: Strukturformel von Poly[(ethylen-*co*-butylen)-*b*-(ethylenoxid)] (P(E/B-*b*-EO)).

Die disperse Phase, bestehend aus PEG₂₀₀ und EG, und die kontinuierliche Phase (eine Lösung von P(E/B-*b*-EO) in Cyclohexan oder Isopar M) wurden zusammen gegeben und 1 h lang gerührt. Bei einigen Proben wurde DMSO zur dispersen Phase hinzugefügt. Die Ansatzgrößen sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Anschließend wurden die Proben unter Eiskühlung mit Ultraschall (Branson Sonifier W-450-Digital, 1/4 Zollspitze, Schalldauer 180 s, Amplitude 70%) behandelt. Nachdem die Proben auf 60 °C erwärmt worden waren, wurde

der Katalysator (DBTDL oder DBTDA) hinzugefügt. TDI beziehungsweise IPDI wurden entsprechend der Zusammensetzung der kontinuierlichen Phase entweder mit Cyclohexan oder Isopar M verdünnt und innerhalb von 10 min zugegeben. Die Polyadditionsreaktion wurde 5 h lang unter Argon durchgeführt. Das molare Verhältnis von OH-Gruppen (stammend von PEG₂₀₀, EG und P(E/B-*b*-EO)) zu NCO-Gruppen betrug, sofern nicht anders vermerkt, 1/1.

Tabelle 3: Zusammensetzung der dispersen und kontinuierlichen Phase vor der Zugabe des Diisocyanates.

	PEG ₂₀₀	EG	DMSO	P(E/B- <i>b</i> -EO)	Cyclohexan oder Isopar M	DBTDL oder DBTDA
	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[μl]
ohne DMSO	0.750	0.030	0	0.039	6.25	10
mit DMSO	0.150	0.030	0.6	0.039	6.25	10

Bei den Proben, bei denen Lubrizol U als Tensid verwendet wurde, bestand die disperse Phase aus PEG₂₀₀ und EG; als kontinuierliche Phase wurde Cyclohexan verwendet. Es wurden 4.8 Gew.-% Lubrizol U bezogen auf die disperse Phase eingesetzt. Als Diisocyanat wurde H₁₂MDI und als Katalysator DBTDL eingesetzt. Die Reaktionszeit betrug 18 h. Ansonsten erfolgte die Herstellung der Proben analog zu der von den Proben, die mit P(E/B-*b*-EO) als Tensid hergestellt wurden.

Die Proben, die unter Verwendung von Cyclohexan als kontinuierlicher Phase hergestellt worden waren, wurden gefriergetrocknet. Zu den Proben mit Isopar M als kontinuierlicher Phase wurde langsam Aceton zugegeben. Der ausgefallene Feststoff wurde mittels Filtration abgetrennt, zweimal mit Aceton gewaschen und anschließend unter Vakuum getrocknet. Für die Proben CH80 und CH79 wurde nach der Ausfällung mittels Zugabe von Aceton ein Massenverlust von etwa 5% beziehungsweise 3% im Vergleich zu den gefriergetrockneten Proben ermittelt.

4.1.2. Synthese in direkter Miniemulsion

Die Herstellung von Polyurethanpartikeln in direkter Miniemulsion erfolgte im Wesentlichen nach einer Vorschrift von Barrère et al.⁶² Isophorondiisocyanat (IPDI, 98%, Aldrich), 2-Ethyl-1,3-hexandiol (EHD, 97%, Aldrich), 1,12-Dodekandiol (DD, 99%, Aldrich), Hexandiol (99%, Aldrich), 4,5-Dihydroxy-1,3-benzoldisulfonsäure Dinatriumsalz Monohydrat (DHBS,

Aldrich), Ligninsulfonsäure Natriumsalz ($M_n = 3000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_w = 8000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) (LS, Aldrich), *n*-Hexadekan (99%, Acros Organics), Natriumdodecylsulfat (SDS, 99%, Alfa Aesar) und Dibutylzinndilaurat (DBTDL, 95%, Alfa Aesar) wurden wie erhalten eingesetzt.

Die disperse Phase (IPDI, EHD oder eine Mischung aus EHD und DD sowie Hexadekan) und die kontinuierliche Phase (entweder eine wässrige Lösung von SDS und DHBS, eine wässrige Lösung von SDS und LS oder eine wässrige Lösung von LS) wurden zusammen gegeben und 1 h lang gerührt. Eine Übersicht über die jeweils verwendeten Ansatzgrößen ist in Tabelle 4 zu sehen. Die Proben wurden unter Eiskühlung mit Ultraschall (Branson Sonifier W-450-Digital, 1/4 Zollspitze, Schalldauer 120 s, Amplitude 50%) behandelt. Wurde Hexandiol verwendet, so wurde dieses, in 1 g demineralisiertem Wasser gelöst, nach der Behandlung mit Ultraschall hinzugefügt. Die Reaktion wurde 18 h lang bei 60 °C durchgeführt. Bei den Proben, die mit DBTDL als Katalysator hergestellt wurden, wurde dieser nach Erreichen der Reaktionstemperatur zugegeben.

Tabelle 4: Zusammensetzung der dispersen und kontinuierlichen Phase. Es wurden jeweils 8 g demineralisiertes Wasser eingesetzt.

Probe	EHD [g]	DD [g]	Hexandiol [g]	IPDI [g]	HD [g]	DHBS [g]	LS [g]	SDS [g]
CH208*	0.677	-	-	1.047	0.067	0.025	-	0.067
CH212*	0.677	-	-	1.047	0.067	-	0.221	0.033
CH210*	0.665	-	-	1.047	0.067	-	0.442	-
CH206	0.338	-	-	0.523	0.338	0.025	-	0.067
CH213*	0.635	0.043	-	1.047	0.067	0.025	-	0.067
CH201	0.635	0.043	-	1.047	0.067	-	0.442	-
CH207	-	-	0.272	0.527	0.272	0.025	-	0.067
CH214*	-	-	0.272	0.547	0.272	-	0.442	-

* Die Synthese wurde ohne und mit DBTDL (4 µl bei CH214, ansonsten 8 µl) durchgeführt.

4.2. Herstellung ver Streckter Partikel über die Film-Dehnungs-Methode

4.2.1. Eigenschaften der verwendeten sphärischen Partikel

Natriumdodecylsulfat (SDS, 99%, Carl Roth oder Alfa Aesar), Natrium-4-Styrolsulfonat (SSNa, 90%, Alfa Aesar), *n*-Hexadekan (99%, Merck oder Acros Organics) und Kaliumperoxodisulfat (KPS, 99%, Acros Organics) wurden wie erhalten eingesetzt. Lutensol AT50 wurde von BASF zur Verfügung gestellt und wie erhalten verwendet. Styrol (99%, Merck) wurde säulenchromatographisch über Aluminiumoxid gereinigt.

Die Eigenschaften der für die Dehnungsversuche verwendeten sphärischen Nanopartikel sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Probe CH69 wurde durch radikalische Miniemulsionspolymerisation unter Verwendung von 118 mg KPS, 24.1 g demineralisiertem Wasser, 6 g Styrol, 242 mg Hexadekan und 187 mg Lutensol AT50 hergestellt.⁴⁷ Die Proben CH164 und NV143-13 wurden mittels Emulsionspolymerisation hergestellt.¹⁴⁵ Zur Stabilisierung wurde dabei das Natriumsalz von Polystyrolsulfonat P(SSNa) verwendet. Die Carboxyl-funktionalisierten PS-Nanopartikel mit einem Durchmesser von 60 nm (PS-60) stammten von Duke Scientific Corporation. Die chemische Funktionalisierung der Proben AM-ASS5-2PM, AM-SL-PM und CH273 wurde durch Copolymerisation von Styrol mit 3 Gew.-% (bezogen auf die gesamte Menge an Monomer) Acrylsäure (AA) (AM-ASS5-2PM),¹⁴⁶ 2-Aminoethylmethacrylat-Hydrochlorid (AEMH) (AM-SL-PM)¹⁴⁶ oder Styrolsulfonat (CH273) in Miniemulsion erreicht. Die Strukturformeln der verwendeten Comonomere sind in Abbildung 31 dargestellt. Die Carboxyl-funktionalisierten Kern-Schale-Nanopartikel (PS-AA-05) wurden analog zu Tiarks et al. hergestellt,⁵⁷ mit dem Unterschied, dass V59 (2,2'-Azobis-(2-methylbutyronitril)) (24 mg) als öllöslicher Initiator verwendet wurde. Monomere und Hexadekan wurden im Verhältnis 2:1 (bezogen auf das Gewicht) eingesetzt. Für die Synthese der Sulfonat-funktionalisierten Kern-Schale-Nanopartikel (CH129) wurden 24 mg V59, 500 mg Hexadekan, 900 mg Styrol, 100 mg SSNa und 7.5 g demineralisiertes Wasser verwendet. Hybrid PS/Magnetit-Nanopartikel (MB-P-039-J) wurden unter leichter Abänderung einer in der Literatur beschriebenen Vorschrift hergestellt.¹⁴⁷ Die Unterschiede bestehen darin, dass SSNa (3 Gew.-% bezogen auf die gesamte Menge an Monomer) zur kontinuierlichen Phase hinzugefügt wurde und dass die Herstellung der Styrol-Miniemulsion mittels Ultraschall erfolgte.

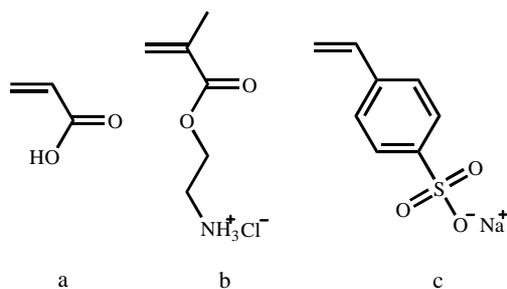


Abbildung 31: Strukturformeln der verwendeten Comonomere (Acrylsäure (AA) (a), 2-Aminoethylmethacrylat-Hydrochlorid (AEMH) (b) und Natrium-4-Styrolsulfonat (SSNa) (c).

Tabelle 5: Eigenschaften der für die Dehnungsversuche verwendeten sphärischen Nanopartikel.

Probenbezeichnung	Polymer	Tensid	Durchmesser ^a	Zetapotential
			[nm]	[mV]
CH69	PS	Lutensol AT50	186 ± 18	- 23
NV143-13	PS	P(SSNa)	776 ± 35	- 49
CH164	PS	P(SSNa)	397 ± 9	-
PS-60	P(S-co-AA)	-	59 ± 3 ^b	-
CH261-2	PS	SDS	118 ± 9	- 30
CH273	P(S-co-SSNa)	SDS	100 ± 15	- 54
AM-NSL-PM	PS	Lutensol AT50	150 ± 23	0.5
AM-SL-PM	P(S-co-AEMH)	Lutensol AT50	142 ± 20	15
AM-ASS5-2PM	P(S-co-AA)	SDS	105 ± 11	- 25
PS-AA-05 ^c	P(S-co-AA)	SDS	184 ± 43 ^d	- 31
CH129 ^c	P(S-co-SSNa)	SDS	227 ± 88 ^d	- 52
MB-P-039-J ^e	P(S-co-SSNa)	SDS	193 ± 61 ^d	- 39

^a Bestimmt mittels REM. ^b Bestimmt mittels TEM. ^c Kern-Schale-Partikel. ^d Bestimmt mittels DLS. ^e Magnetit-haltige PS-Partikel.

4.2.2. Uniaxiale Dehnung

Polyvinylalkohol (PVA, Hydrolysegrad 86.7-88.7 mol%, Polymerisationsgrad 4200, $M_w \approx 205000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, restlicher Acetyl-Gehalt 10.0-11.6 Gew.-%, Sigma-Aldrich) und Isopropanol (IPA, > 99.8%, Sigma-Aldrich) wurden wie erhalten verwendet.

Die Herstellung ellipsenförmiger Partikel erfolgte im Wesentlichen nach Ho et al.¹⁰⁸ und Madivala et al.¹ PVA (3.5 Gew.-%) wurde in demineralisiertem Wasser bei 80 °C gelöst. Anschließend wurde die PVA-Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und mit den jeweiligen Dispersionen durch Rühren bei 700 rpm für 2 h vermischt. Die zugegebene Menge der Dispersionen wurde so gewählt, dass die Konzentration an Partikeln 5-8 Gew.-% bezogen auf die Menge an PVA betrug. Die erhaltenen homogenen Suspensionen wurden auf eine flache Oberfläche (entweder Glas oder Teflon) gegossen und über Nacht getrocknet. Die erhaltenen Filme wurden in Streifen (4 x 3.5 cm oder 12 x 4 cm, Dicke circa 0.05 mm) geschnitten, welche entweder mit einer Dehnungsapparatur (siehe Abbildung 33) manuell¹⁰⁸ (kleinere Filme) oder mit Hilfe einer Computer-gesteuerten Zug-Dehnungs-Apparatur (Instron 6022 von Instron Deutschland GmbH) (größere Filme) bis zur gewünschten Länge gedehnt wurden. Die manuelle Dehnung der Filme wurde in einem Ölbad bei 140 °C durchgeführt. Bevor mit der Dehnung begonnen wurde, wurden die Filme zuerst 5 s lang in das 140 °C warme Ölbad eingetaucht. Die größeren Filme wurden an der sich in einem Ofen (welcher zuvor auf 140 °C erwärmt worden war) befindlichen Zug-Dehnungs-Apparatur befestigt und, sofern nicht anders vermerkt, mit einer Geschwindigkeit von $300 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ uniaxial gedehnt. Nach der Dehnung wurden die Filme an der Luft auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Filme, die mauell im Ölbad gedehnt worden waren, wurden mit Papiertüchern gereinigt und anschließend in Isopropanol geschwenkt, um das Öl zu entfernen. Die Kanten der gedehnten Filme wurden verworfen. Das Mittelstück wurde jeweils in kleine Stücke geschnitten und über Nacht in einer Isopropanol/Wasser-Mischung (3/7 (Volumen/Volumen)) aufgelöst. Danach wurde 90 min lang bei 14000 rpm (20817 rcf) zentrifugiert. Der klare Überstand wurde dekantiert und die Partikel wurden in einer frischen Isopropanol/Wasser-Mischung (3/7) dispergiert. Dies wurde dreimal wiederholt. Falls erforderlich wurden die Proben für 30-60 min bei einer Temperatur von maximal 60 °C in ein Ultraschallbad (120/480 W, 35 kHz) gestellt, um ihre Redispergierbarkeit zu verbessern. Abschließend wurden die gedehnten Partikel in demineralisiertem Wasser dispergiert. Der Feststoffgehalt wurde gravimetrisch durch Gefrier-trocknen bestimmt. Der Dehnungsvorgang ist schematisch in Abbildung 32 dargestellt.

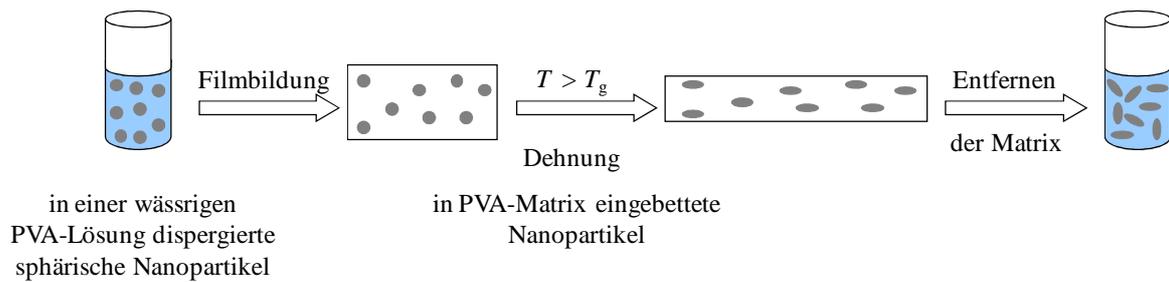


Abbildung 32: Schematische Darstellung der uniaxialen Dehnung sphärischer Nanopartikel.

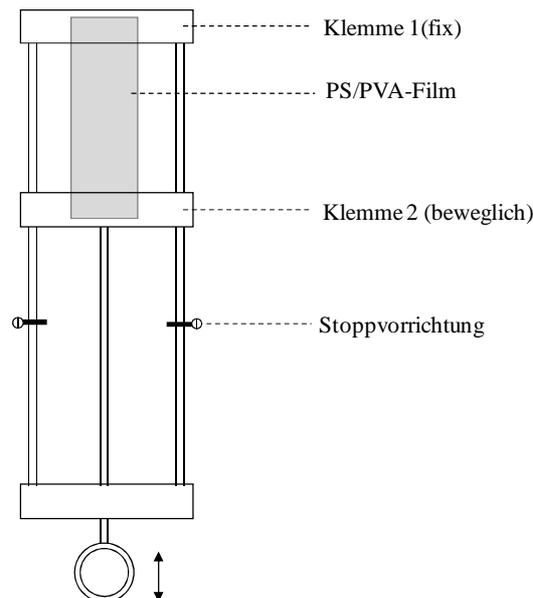


Abbildung 33: Schematische Darstellung der für die manuelle Dehnung verwendeten, nach Ho et al.,¹⁰⁸ angefertigten Apparatur.

Bestimmung der PVA-Schicht über Zetapotentialmessungen

Die Auftragung des Zetapotentials über der PVA-Konzentration ergab näherungsweise einen linearen Zusammenhang, der verwendet wurde, um die Menge an restlichem PVA, welche nach dem Reinigungsprozess noch auf den Partikeln verbleibt, durch die Bestimmung des Zetapotentials von sphärischen Partikeln vom Typ NP_i+T-v (sphärische, in eine PVA-Matrix eingebettet gewesene Partikel) abzuschätzen.

10 mg PVA wurden bei 80 °C in 20 mL demineralisiertem Wasser gelöst. Durch Verdünnung dieser Stammlösung mit den entsprechenden Mengen an demineralisiertem Wasser wurden PVA-Lösungen mit Konzentrationen von 24 µg·mL⁻¹, 45 µg·mL⁻¹, 65 µg·mL⁻¹, 83 µg·mL⁻¹ und 100 µg·mL⁻¹ hergestellt. Zu jeweils 6 mL dieser Lösungen wurden je 50 µl einer Dispersion sphärischer P(S-co-SSNa)-Partikel (Probe CH273) hinzugefügt. Es wurde dann 24 h lang gerührt und anschließend das Zetapotential der Proben bestimmt. Zusätzlich wurde

eine Probe mit einer Konzentration an PVA von $0 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ hergestellt, indem $50 \mu\text{l}$ der Probe CH273 mit 6 mL demineralisiertem Wasser vermischt wurden.

4.2.3. Biaxiale Dehnung

Die biaxiale Dehnung wurde nach einer geringfügig abgeänderten Vorschrift von Hu et al.¹¹⁸ (siehe Abbildung 34) durchgeführt. Die Partikel (5 Gew.-% bezogen auf die Menge an PVA) wurden in einer wässrigen PVA-Lösung (3.5 Gew.-% PVA) dispergiert und dann auf ein Stück Latex, welches zuvor oben auf der weiten Öffnung eines Keramiktrichters befestigt worden war, gegossen. Nach dem Trocknen wurde das ganze System in ein Ölbad (bei $140 \text{ }^\circ\text{C}$) eingetaucht. Nach einer Wartezeit von 5 s wurde mit Hilfe einer Spritze (20 mL) Luft durch das Ende des Trichters zugeführt, um eine Blasenbildung des Filmes zu erreichen. Der Trichter wurde aus dem Ölbad genommen und der Film wurde an der Luft auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei der Druck aufrecht erhalten wurde. Das Stück Latex mit dem sich darauf befindlichen Film wurde mit Isopropanol gewaschen und anschließend in kleine Stücke zerteilt. Der Film wurde in einer Isopropanol/Wasser-Mischung (3/7 (Volumen/Volumen)) aufgelöst. Die Isolierung der gedehnten Partikel erfolgte wie unter 4.2.2. beschrieben.

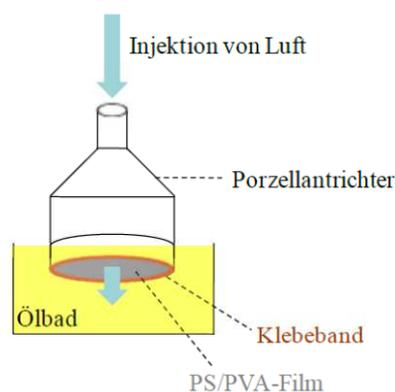


Abbildung 34: Schematische Darstellung des für die biaxiale Dehnung verwendeten Versuchsaufbaus. Die Verformung der sphärischen Partikel wurde nach Hu et al. durch die Aufblähung des PS/PVA-Filmes infolge der Injektion von Luft bewirkt.¹¹⁸

4.2.4. Adsorption von fluoreszenzmarkiertem menschlichem Serumalbumin

Die Fluoreszenzmarkierung von menschlichem Serumalbumin (HSA) wurde mit Hilfe eines Alexa Fluor[®] 488 Protein Labeling Kits (von Molecular Probes, Invitrogen) nach einer bekannten Anleitung durchgeführt.¹⁴⁸ Eine Lösung von HSA in PBS (Invitrogen) und ein reaktiver Alexa Fluor[®] 488 Farbstoff, der Tetrafluorphenylesterenheiten enthält, welche mit den primären Aminogruppen des Proteins reagieren, wurden zusammen gegeben und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Das erhaltene Produkt wurde säulenchromatographisch gereinigt. Für die Adsorptionsexperimente wurden verstreckte Sulfonat-funktionalisierte PS-Partikel (CH171, CH194 (dialysierte Probe CH171), CH177 und CH195 (siehe Tabelle 22)) verwendet. Für die Dialyse von CH171 wurde ein Dialyseschlauch von Carl Roth GmbH (Visking, Typ 20/32) verwendet; das Ergebnis wurde mittels Leitfähigkeitsmessungen überprüft. Die Dispersionen der gedehnten Partikel wurden mit demineralisiertem Wasser auf $0.5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ verdünnt. Es wurden unterschiedliche Mengen an fluoreszenzmarkiertem HSA hinzugefügt (siehe Tabelle 22) und 12 h lang gerührt.

4.3. Herstellung verstreckter Partikel über Elektrosponnen

Es wurde entweder ein Polyvinylalkohol mit einem Molekulargewicht M_w von $11000\text{-}31000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Hydrolysegrad 98-99 mol%, Alfa-Aesar) (PVA₂₅₀₋₇₀₀) oder ein Polyvinylalkohol mit einem Molekulargewicht M_w von $125000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Hydrolysegrad 88 mol%, Polysciences, Inc.) (PVA₂₅₅₀) verwendet. Die eingesetzten Polystyrole (PS) ($M_n = 34250 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $M_w = 35250 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ beziehungsweise $M_n = 62550 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $M_w = 169500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) waren durch anionische Polymerisation hergestellt worden. Chloroform (CHCl_3 , $\geq 99.9\%$), Toluol ($\geq 99.9\%$) und Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl) (P3HT, 99.9%, regioregulär) stammten von Sigma-Aldrich; Poly(L-lactid) (PLLA, $M_n = 20350 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_w = 90000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) stammte von Biomer.

Herstellung der PS-Dispersionen

Zur Herstellung der für das Elektrosplennen verwendeten PS-Dispersionen wurden zwei unterschiedliche Vorgehensweisen gewählt:

Methode 1: PS und B504-MA (siehe Abbildung 35) wurden in Chloroform oder Toluol gelöst und zu einer wässrigen SDS-Lösung (1.3 Gew.-% SDS bezogen auf die disperse Phase) gegeben (siehe Tabelle 6). Die Proben wurden 15 min lang gerührt und anschließend unter Kühlung mit einem Eisbad mit Ultraschall (Branson Sonifier W-450-Digital, 1/8 Zollspitze, Schalldauer 180 s (30 s Puls/10 s Pause), Amplitude 40%) behandelt.

Tabelle 6: Zusammensetzung der nach Methode 1 hergestellten Proben. Die Angaben beziehen sich jeweils auf das Gewicht.

PS/B504-MA	PS/CHCl ₃ beziehungsweise PS/Toluol	Disperse/kontinuierliche Phase
200/1	1/100	1/4.8
200/1	1/10	1/4.8

Methode 2: Zu einer PS-Dispersion (Probe CH273 (siehe Tabelle 5) (enthält B504-MA), $M_n = 66000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $M_w = 222000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) wurden innerhalb von 105 min in fünf Schritten 15 Vol.-% Aceton oder THF hinzugefügt. Anschließend wurde die Dispersion mit Toluol überschichtet ($V_{\text{Dispersion}}/V_{\text{Toluol}} = 1/1$). Es wurde, soweit nicht anders vermerkt, langsam 20 h lang gerührt. Anschließend wurde das überstehende Toluol abgetrennt.

Herstellung der PMMA-Dispersionen

Durch einen Miniemulsions-Verdampfungsprozess hergestellte fluoreszenzmarkierte PMMA-Kapseln¹⁴⁹ wurden ebenfalls nach Methode 2 für das Elektrosplennen vorbereitet. Jedoch wurden hier im Gegensatz zu den PS-Proben nur 3 Vol.-% Aceton hinzugefügt. Das Verhältnis von $V_{\text{Dispersion}}/V_{\text{Toluol}}$ betrug hier 2.5/1 und es wurde nach dem Überschichten der Dispersion mit Toluol 3.5 h lang langsam gerührt.

Herstellung der PLLA- und P3HT-Dispersionen

Die PLLA-Partikel wurden ebenso wie die P3HT-Partikel über einen Miniemulsions-Verdampfungsprozess hergestellt.¹⁵⁰ Nachdem 300 mg PLLA und 1.5 mg B504-MA in 10 g CHCl₃ gelöst worden waren, wurde eine wässrige SDS-Lösung (72 mg SDS und 24 g Wasser) hinzugefügt und 1 h lang bei 1000 rpm gerührt. Unter Kühlung mit einem Eisbad wurde die Probe dann mit Ultraschall behandelt (1/2-Zollspitze, Schalldauer 180 s (30 s Puls/10 s Pause), Amplitude 70%). Die erhaltene Miniemulsion wurde 12 h lang bei

40 °C gerührt, um das Chloroform zu verdampfen. Zur Herstellung der P3HT-Partikel wurden 20 mg P3HT bei 60 °C in 1.4 g Toluol gelöst. Die wässrige Phase (10 mg SDS und 3.4 g Wasser) wurde zugegeben und es wurde 15 min lang bei 60 °C gerührt, bevor durch Behandlung mit Ultraschall (1/8-Zollspitze, Schalldauer 180 s (30 s Puls/10 s Pause), Amplitude 70%) eine Miniemulsion hergestellt wurde. Zur Verdampfung des Toluols wurde anschließend 18 h lang bei 60 °C gerührt. Zu der erhaltenen Dispersion wurde nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wieder Toluol hinzugefügt (P3HT/Toluol \approx 1/10, $c_{\text{P3HT}} \approx$ 10%) und 15 min lang gerührt. Zur Quellung der PLLA-Partikel wurde analog verfahren; anstelle von Toluol wurde Chloroform verwendet.

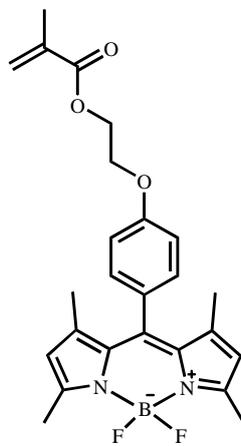


Abbildung 35: Strukturformel des Fluoreszenzfarbstoffes B504-MA.

Mischen der Dispersionen mit einer wässrigen PVA-Lösung

PVA₂₅₀₋₇₀₀ (20 Gew.-%) und PVA₂₅₅₀ (9 Gew.-%) wurden bei 85 °C in demineralisiertem Wasser gelöst. Zu den auf Raumtemperatur abgekühlten PVA-Lösungen wurden unterschiedliche Mengen der Polymer-Dispersionen hinzugefügt. Die Proben wurden mit Hilfe eines Vortex Mixers (MS2 Minishaker IKA^R) bei 2500 rpm homogenisiert und anschließend elektrogenesponnen. Die hierfür gewählten Bedingungen sind in Kapitel 5.3. aufgeführt. Zur Charakterisierung der Polymerpartikel mittels REM wurden die PVA-Fasern in Isopropanol/Wasser (3/7) (Volumen/Volumen) aufgelöst. Es wurde 90 min lang bei 14000 rpm (20817 rcf) zentrifugiert. Der klare Überstand wurde dekantiert. Anschließend wurden die Partikel in einer frischen Isopropanol/Wasser-Mischung (3/7) dispergiert. Dieser Schritt wurde insgesamt dreimal wiederholt.

4.4. Charakterisierung der Proben

Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Die hydrodynamischen Durchmesser wurden mit einem Nicomp 380 Submicron Particle Sizer (PSS Santa Barbara, Kalifornien) bei einem Streuwinkel von 90° bestimmt.

Depolarisierte Dynamische Lichtstreuung (DDLS)

Die Messungen wurden an einer Lichtstreuanlage der Firma ALV GmbH Langen, ausgestattet mit einem digitalen ALV-5000-Korrelator mit 320 Kanälen bei einer Auflösung von $10^{-7} \text{ s} \leq t \leq 10^3 \text{ s}$ durchgeführt. Der Streuwinkel ($\Theta = 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 75^\circ, 90^\circ, 105^\circ$ und 120° beziehungsweise Streuvektor ($q = 4\pi / \lambda_0 \cdot \sin(\Theta/2)$) wurde mit Hilfe eines Goniometers variiert. Als Lichtquelle wurde ein He-Ne-Laser von JDS Uniphase Corporation mit einer Single Mode-Intensität von 25 mW und einer Wellenlänge λ_0 von 632.8 nm verwendet. Für die depolarisierten dynamischen Lichtstreuexperimente (gekreuzte Polarisatoren, VH-Geometrie) wurden Glan-Thompson-Polarisatoren mit einem Extinktionskoeffizienten $\leq 10^{-7}$ eingesetzt. Die Messungen wurden bei 20° C durchgeführt. Die Probe war vor der Messung unter Verwendung von Celluloseacetat-Membranfiltern Millex-HA (von Millipore, Porenweite $0.45 \mu\text{m}$) filtriert worden. Die Auswertung erfolgte mittels der CONTIN-Analyse.^{151,152,153,154}

Elektrospinnen

Zur Durchführung der Versuche wurde eine handelsübliche Plattform (Modell ES1a von Electrospinz) verwendet, die mit einer positiven Elektrode, die an die Spinndüse angelegt wurde, und einer Gegenelektrode, die mit Aluminiumfolie bedeckt wurde, ausgestattet war. Die Spinndüse (Polypropylen hoher Dichte) besaß einen inneren Durchmesser von 0.4 mm. Sie wurde über einen Schlauch (bestehend aus Silikonkautschuk) mit einer 5 mL-Plastikspritze verbunden. Die Flussrate der Dispersion wurde mit Hilfe einer Spritzenpumpe (Bioblock, K_d Scientific) reguliert. Die Versuche wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Feststoffgehalt

Der Feststoffgehalt wurde gravimetrisch mittels Gefriertrocknen bestimmt. Die Dispersionen wurden mit flüssigem Stickstoff eingefroren und das Lösungsmittel bei 0.001 mbar entfernt.

Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FT-IR)

Zur Aufnahme der IR-Spektren wurde ein Perkin Elmer Spectrum BX-Spektrometer verwendet. Für die Messungen wurden jeweils circa 2 mg der getrockneten Proben mit 100

mg KBr zu einem Pressling verarbeitet und ein Spektrum zwischen 4000 cm^{-1} und 400 cm^{-1} (32 Signal-gemittelte Scans) mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} aufgezeichnet.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Das Molekulargewicht der in direkter und inverser Miniemulsion hergestellten Polyurethanpartikel wurde mittels GPC mit DMF ($1\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ LiBr) als Eluent und PS beziehungsweise PEO als Standard bestimmt. Die Proben wurden über Nacht bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ in DMF gelöst. Die Messungen wurden bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Verwendung einer Waters 515-Pumpe und $10\text{ }\mu\text{m}$ $0.8 \times 30\text{ cm}$ GRAM-Säulen (von PSS) mit einer Porengröße von 10^4 , 10^3 und 10^2 \AA durchgeführt. Für die Bestimmung des Molekulargewichts der PS-Proben wurden eine Waters 515-Pumpe und $10\text{ }\mu\text{m}$ $0.8 \times 30\text{ cm}$ SDV-Säulen (von PSS) mit einer Porengröße von 10^6 , 10^4 und 500 \AA verwendet. Die Messungen wurden bei $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit THF als Eluent durchgeführt. Als Detektor wurde jeweils ein RI-Detektor (ERC RI 101) verwendet; die Flussrate betrug $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Die Löslichkeit von PEG₂₀₀ in Cyclohexan und Isopar M wurde mittels ^1H -NMR-Spektroskopie (700 MHz Spektrometer Avance von Bruker) abgeschätzt. Die Proben wurden entsprechend Tabelle 3 vorbereitet, jedoch wurde kein Tensid eingesetzt. Die Emulsionen wurden 1 h lang bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Anschließend wurden die Proben zur Phasenseparation eine weitere Stunde bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ belassen und die organische Phase für die Messungen mit deuteriertem Chloroform verdünnt.

Partikelladungsdetektion (PCD)

Die Anzahl an geladenen Gruppen auf der Partikeloberfläche wurde durch Titration mit Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) (PDADMAC) ermittelt. Es wurde dabei ein Müttek PCD-02-Partikelladungsdetektor in Verbindung mit einem automatischen Titrator (702 SM Titrino, Metrohm) verwendet. Für die Messungen wurden die Proben auf eine Konzentration von $0.001\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ verdünnt. Die Konzentration von PDADMAC war ebenfalls $0.001\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Es wurde ein LEO 1530 Gemini-Rasterelektronenmikroskop von Zeiss verwendet. Die Proben wurden entweder mit Wasser oder Cyclohexan verdünnt, auf Si-Wafer aufgetropft und über Nacht getrocknet. Die Durchmesser der Partikel wurden mit Hilfe der measureIT 5.0 Olympus-Software bestimmt. Auf dieselbe Weise wurden die Längsachse und die Querachse der uniaxial gedehnten Partikel ermittelt, um deren Aspektverhältnis (Längsachse/Querachse)

(AR) zu ermitteln. Pro Probe wurden jeweils 100 Partikel ausgemessen und anschließend der Mittelwert gebildet.

Spinning-Drop-Methode

Grenzflächenspannungen wurden, basierend auf der Theorie von Vonnegut,¹⁵⁵ bei 20 °C mit einem Spinning Drop Tensiometer SVT 20N (von DataPhysics) bestimmt.

Stimulated Emission Depletion (STED) Mikroskopie

Für die STED-Aufnahmen wurde ein TCS SP5X von Leica, welches mit einem HCX PL APO CS 1.4/100x Ölimmersionsobjektiv ausgestattet ist, verwendet. Die Anregung erfolgte mit einem Argonlaser bei $\lambda = 488$ nm. Gleichzeitig wurden die Proben mit einem 1 Watt-Dauerstrichfaserlaser ($\lambda = 592$ nm) bestrahlt. Die resultierende Fluoreszenz wurde mit Hilfe einer Avalanche-Photodiode, ausgestattet mit einem HQ560/50M-Filter (Chroma Technology GmbH), detektiert.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

TEM-Aufnahmen wurden mit Hilfe eines Tecnai F20-Elektronenmikroskops (FEI Deutschland GmbH) bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV durchgeführt. Die Proben wurden entweder mit Wasser oder Cyclohexan verdünnt, auf ein kohlenstoffbeschichtetes Kupfer-Grid aufgetropft und über Nacht getrocknet.

Viskosimetrie

Dynamische Viskositäten wurden bei 24 °C im Bereich von 100 bis 1000 s⁻¹ (Couette-Geometrie) mit einem Advanced Rheometric Expansion System (ARES) von Rheometric Scientific ermittelt.

Wärmeflusskalorimetrie (DSC)

Die Bestimmung des Glaspunktes erfolgte in einer Stickstoffatmosphäre mittels eines Mettler Toledo DSC 823-Kalorimeters mit einer Aufheiz- und Abkühlrate von 10 °C/min (3 Zyklen).

Zetapotentialmessungen

Zetapotentiale wurden bei 23 °C in einer 10⁻³ M Kaliumchlorid-Lösung an einem Nicomp 380 Submicron Particle Sizer (PSS Santa Barbara, Kalifornien) mit Hilfe der Smoluchowski-Beziehung (siehe (Gl.10)) ermittelt.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1. Herstellung von Polyurethanpartikeln

5.1.1. Synthese in inverser Miniemulsion

Ziel war es, Polyurethane mit einem möglichst hohen Molekulargewicht und frei von Harnstoffbindungen herzustellen. Hierzu wurde die Polyadditionsreaktion in inversen Miniemulsionen durchgeführt, da hier Nebenreaktionen mit Wasser, welche sich nachteilig auf das Molekulargewicht auswirken, vermieden werden können. Als disperse Phase und Monomer wurde PEG₂₀₀ verwendet. Als osmotisches Reagenz (Lipophob) wurde EG hinzugefügt, dessen OH-Gruppen ebenfalls an der Reaktion teilnehmen können. Um die disperse Phase als Tröpfchen in der kontinuierlichen Phase zu stabilisieren, wurde entweder Lubrizol U oder das Blockcopolymer P(E/B-*b*-EO) (siehe Abbildung 30) als Tensid verwendet. Das zweite Monomer wurde nach dem Herstellen der Miniemulsion (siehe Abbildung 36) zugegeben.⁵⁵ Es wurde der Einfluss verschiedener Parameter, wie zum Beispiel der Hydrophobizität der kontinuierlichen Phase, der Reaktionstemperatur oder der Reaktionszeit, auf das erhaltene Molekulargewicht untersucht.

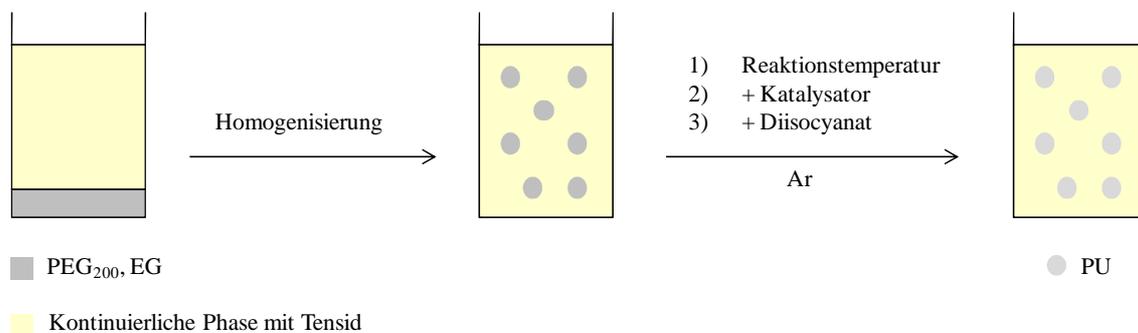


Abbildung 36: Schematische Darstellung der Polyurethansynthese in inverser Miniemulsion.

Synthese unter Verwendung von Lubrizol U

Als Diisocyanat wurde hier 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan (H₁₂MDI) (siehe Abbildung 5) verwendet. Das Verhältnis von OH-Gruppen (von PEG₂₀₀ und EG) zu NCO-Gruppen betrug 1/1 (mol/mol). Als kontinuierliche Phase wurde Cyclohexan verwendet, als Katalysator DBTDL. Es wurde der Einfluss der Reaktionstemperatur und der Reaktionszeit auf das Molekulargewicht untersucht. Ferner wurde untersucht, ob die Zugabezeit des Diisocyanates das resultierende Molekulargewicht beeinflusst. In Tabelle 7 sind die Proben, die bei verschiedenen Reaktionstemperaturen (45 °C, 50 °C, 60 °C, 70 °C, 76 °C) und annähernd gleicher Reaktionszeit ($t \approx 18$ h) hergestellt wurden, aufgeführt. Bei den Proben CH12, CH13c und CH14 wurde das Diisocyanat direkt nach dem Schallen auf einmal zugegeben. Nachdem die Proben auf die jeweilige Reaktionstemperatur erwärmt worden waren, wurde der Katalysator hinzugefügt. Bei CH21 und CH39 wurde, nachdem die jeweilige Reaktionstemperatur erreicht worden war, zuerst der Katalysator und anschließend, auf einmal, das Diisocyanat zugegeben.

Tabelle 7: Einfluss der Reaktionstemperatur T auf das Molekulargewicht der hergestellten Proben.

Probenbezeichnung ($t = 18$ h)	OH(PEG ₂₀₀ +EG)/NCO ^g [mol/mol]	Kontinuierliche Phase	T [°C]	M_n^h [g·mol ⁻¹]	M_w^h [g·mol ⁻¹]	D^i
CH14 ^a	1/1 (1.05/1)	Cyclohexan	45	1750	4100	2.4
CH13c ^a	1/1 (1.03/1)		50	7200	14800	2.1
CH12 ^a	1/1 (1.01/1)		60	5500	15650	2.9
CH21 ^b	1/1 (1.01/1)		60	13900	23900	1.7
CH39 ^b	1/1 (1.02/1)		70	20750	37650	1.8
CH26 ^{b, c}	1/1 (1.02/1)		70	17200	30650	1.8
CH42 ^b	0.93/1 (0.96/1)		70	5200	12100	2.3
CH36 ^{b, d}	1/1 (1.05/1)	Isooctan	90	-	-	-
CH48 ^{b, d, e}	1/1		90	-	-	-
CH58 ^{b, d, f}	1/1		90	-	-	-

^a 1) H₁₂MDI, 2) Reaktionstemperatur, 3) DBTDL. ^b 1) Reaktionstemperatur, 2) DBTDL, 3) H₁₂MDI.

^c $t = 24$ h.

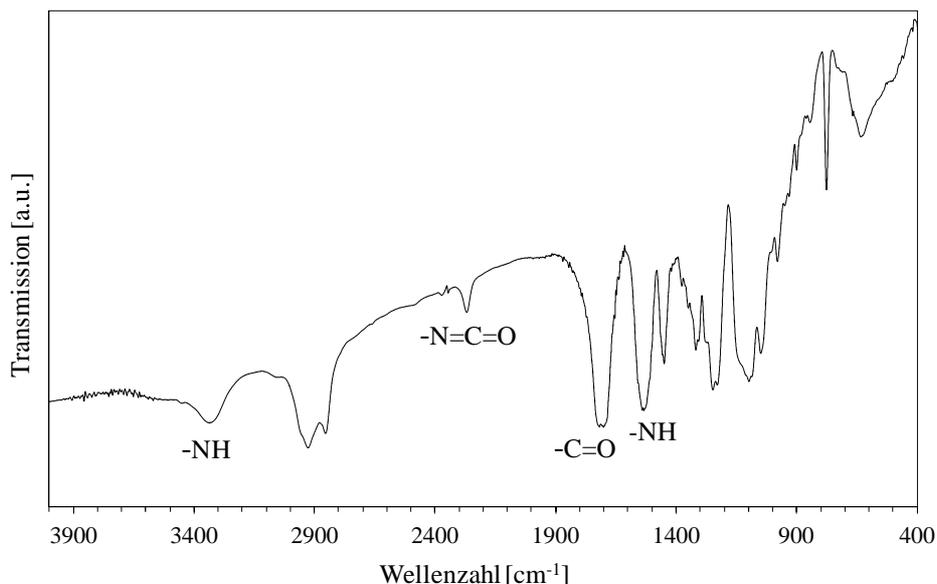
^d Emulsion nicht stabil (Phasentrennung).

^e Erhöhung der Tensidmenge (um Faktor 1.4 im Vergleich zu CH36). ^f Erhöhung der Menge des als Lipophob eingesetzten EG (um Faktor 1.2 im Vergleich zu CH36).

^g Bei den Werten in Klammern wurden alle funktionellen Gruppen, die mit dem Diisocyanat reagieren können, berücksichtigt (OH(PEG₂₀₀), OH(EG) und NH/NH₂(Lubrizol U)).

^h Molekulargewicht bestimmt mittels GPC (mit THF als Eluent, PS Standard). ⁱ $D = M_w/M_n$.

Mit steigender Reaktionstemperatur wurden höhere Molekulargewichte erzielt. Das höchste Molekulargewicht ($M_n = 20750 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) besaß Probe CH39 ($T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$). Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass mit steigender Temperatur die Beweglichkeit der Reaktionspartner steigt. Ferner zeigt der Vergleich des Molekulargewichts der Proben CH12 und CH21, dass dieses höher ist, wenn das Diisocyanat nicht direkt nach dem Schallen bei Raumtemperatur, sondern erst nach Erreichen der Reaktionstemperatur zugegeben wurde. Dies könnte auf die bessere Löslichkeit des H_{12}MDI bei höheren Temperaturen und dessen schnellere Diffusion zum Reaktionsort zurückzuführen sein. Unmittelbar nach der Polymerisation war bei allen Proben eine Sedimentation zu beobachten; die Proben waren nicht stabil. Um die Reaktionstemperatur weiter erhöhen zu können, wurde versucht, das höher siedende Isooctan als kontinuierliche Phase einzusetzen (siehe CH36, CH48 und CH58 in Tabelle 7). Es konnten hier jedoch keine stabilen Miniemulsionen erhalten werden. Bei CH26 wurde die Reaktion wie bei CH39 bei $70 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die Reaktionszeit wurde auf 24 h verlängert. Wie Tabelle 7 zeigt, hatte die Verlängerung der Reaktionszeit keine Erhöhung des Molekulargewichtes zur Folge, was darauf hindeutet, dass hier vermehrt Nebenreaktionen stattfanden. Das verwendete Tensid Lubrizol U (Polyisobutylensuccinimidpentamin) enthält Aminogruppen, welche ebenfalls mit dem Diisocyanat reagieren können. Im FT-IR-Spektrum von Probe CH26 (siehe Abbildung 37) ist ein C=O-Signal bei 1702 cm^{-1} zu sehen, was auf die Entstehung eines Polyurethans hindeutet. Ein weiteres C=O-Signal bei circa 1650 cm^{-1} , welches auf die Bildung von Polyharnstoff hinweisen würde, ist nicht zu sehen. Da allerdings die Reaktivität von $-\text{NCO}$ gegenüber $-\text{NH}_2$ oder $-\text{NH}$ höher ist als die gegenüber $-\text{OH}$ (siehe Tabelle 1),²⁶ ist es unwahrscheinlich, dass keine Reaktion zwischen Lubrizol U und H_{12}MDI stattgefunden hat. Es ist vielmehr wahrscheinlicher, dass die Menge zu gering ist, um mittels FT-IR detektiert werden zu können. Das Signal bei 2268 cm^{-1} entspricht der Streckschwingung der Isocyanatgruppe und kann entweder vom Monomer stammen, was auf einen unvollständigen Umsatz hindeuten würde, oder von $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ terminierten Ketten.

Abbildung 37: FT-IR-Spektrum von CH26 ($t = 24$ h).

Bei den in Tabelle 8 aufgeführten Proben wurde das Diisocyanat nicht wie bisher auf einmal zugegeben, sondern innerhalb von 40 bis 120 min. Es wurden höhere Molekulargewichte erzielt, wenn die Diisocyanatkomponente auf einmal zugegeben wurde ($M_n = 20750 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei CH39 gegenüber $M_n = 11050 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei CH20). Es ist wahrscheinlich, dass eine Hülle von bereits gebildetem Polymer die Diffusion des Diisocyanates in die Tröpfchen und damit die Reaktion behindert.

Tabelle 8: Einfluss der Zugabe von H_{12}MDI über ein bestimmtes Zeitintervall hinweg. Die Reaktionszeit lag bei 18 h.

Probenbezeichnung (Reaktionstemperatur)	$\text{OH}(\text{PEG}_{200}+\text{EG})/\text{NCO}^{\text{a}}$ [mol/mol]	$t_{\text{Zugabe von H}_{12}\text{MDI}}^{\text{b}}$ [min]	M_n^{c} [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	M_w^{c} [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	D^{d}
CH19 (60 °C)	1/1 (1.01/1)	40	12500	22950	1.8
CH30 (60 °C)	1/1 (1.02/1)	80	5650	9900	1.8
CH31 (60 °C)	1/1 (1.01/1)	120	9700	17900	1.8
CH20 (70 °C)	1/1 (1.02/1)	40	11050	20200	1.8

^a Bei den Werten in Klammern wurden alle funktionellen Gruppen, die mit dem Diisocyanat reagieren können, berücksichtigt (OH(PEG₂₀₀), OH(EG) und NH/NH₂(Lubrizol U)).

^b 1) Reaktionstemperatur, 2) DBTDL, 3) H_{12}MDI .

^c Molekulargewicht bestimmt mittels GPC (mit THF als Eluent, PS Standard). ^d $D = M_w/M_n$.

Der Einfluss der Katalysatormenge auf das erhaltene Molekulargewicht wurde untersucht (siehe Tabelle 9). Mit zunehmender Katalysatormenge nimmt das Molekulargewicht der Proben zu. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass mit zunehmender Katalysatormenge

dessen Aufenthaltswahrscheinlichkeit in den Tröpfchen größer ist, so dass die Reaktion effektiver katalysiert werden kann.

Tabelle 9: Einfluss der eingesetzten Katalysatormenge auf das Molekulargewicht bei 60 °C.

Probenbezeichnung	OH(PEG ₂₀₀ +EG)/NCO ^a [mol/mol]	DBTDL [μl]	M_n^b [g·mol ⁻¹]	M_w^b [g·mol ⁻¹]	D^c
CH13a	1/1 (1.02/1)	0	1250	2750	2.2
CH13b	1/1 (1.02/1)	15	2450	6850	2.8
CH12	1/1 (1.01/1)	30	5500	15650	2.9

^a Bei den Werten in Klammern wurden alle funktionellen Gruppen, die mit dem Diisocyanat reagieren können, berücksichtigt (OH(PEG₂₀₀), OH(EG) und NH/NH₂(Lubrizol U)).

^b Molekulargewicht bestimmt mittels GPC (mit THF als Eluent, PS Standard). ^c $D = M_w/M_n$.

Unter Verwendung von Cyclohexan als kontinuierlicher Phase wurde das höchste ungefähre Molekulargewicht ($M_n = 20750 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C erzielt, wenn das Diisocyanat auf einmal zugegeben wurde. Das verwendete Tensid besitzt sowohl eine primäre als auch sekundäre Aminogruppen und kann als Vernetzer wirken. Mittels FT-IR-Spektroskopie konnte jedoch kein Hinweis auf die Bildung von Polyharnstoff gefunden werden. Die Proben wiesen eine geringe Stabilität auf; direkt nach der Polymerisation trat Sedimentation ein. Um stabilere Systeme zu erhalten, wurde bei den im Folgenden beschriebenen Ansätzen P(E/B-*b*-EO) als Tensid eingesetzt.

*Synthese unter Verwendung von P(E/B-*b*-EO)*

Auch bei der Verwendung von P(E/B-*b*-EO) wurden bei den Synthesen PEG₂₀₀ und EG (als osmotisches Reagenz) eingesetzt. In einigen Fällen wurde DMSO zur dispersen Phase hinzugefügt (siehe Tabelle 10 und 11). Als Diisocyanate wurden IPDI oder TDI verwendet. Die kontinuierliche Phase bestand entweder aus Cyclohexan oder aus Isopar M. Nach der Behandlung mit Ultraschall waren die nicht-polymerisierten Miniemulsionen ungefähr eine Stunde lang stabil. Nach der Polymerisation (nach 6-12 h) begannen die Partikel langsam zu sedimentieren. Die Morphologie der hergestellten Proben wurde mittels REM und TEM untersucht. Zuvor wurde durch DSC-Messungen der durch Ausfällung in Acetonitril gereinigten und anschließend getrockneten Proben bestätigt, dass deren Glasübergangstemperatur (zwischen 30 und 60 °C) oberhalb der Raumtemperatur liegt. Wie die Aufnahmen in Abbildung 38 zeigen, wurden Partikel erhalten, die allerdings hinsichtlich ihrer

Größenverteilung sehr polydispers sind. Die Partikel sind zudem relativ groß. Dies deutet auf eine Koaleszenz der Tröpfchen infolge des Verlustes der Grenzflächenaktivität des verwendeten Tensides P(E/B-*b*-EO) während der Reaktion hin. Da P(E/B-*b*-EO) eine OH-Gruppe besitzt, kann es, ebenfalls mit TDI oder IPDI reagieren. Im Gegensatz zu Crespy et al.,⁵⁵ wo in der dispersen Phase das Verhältnis von Monomer zu der Menge an Lösungsmittel relativ klein ist (üblicherweise 21 Gew.-%), besteht hier die disperse Phase in der Regel nur aus PEG₂₀₀ und EG. Dies führt dazu, dass die von dem Tensid zu stabilisierende Oberfläche im Verlauf der Reaktion zunimmt, während gleichzeitig dessen Mobilität aufgrund der Reaktion mit Isocyanat sinkt.

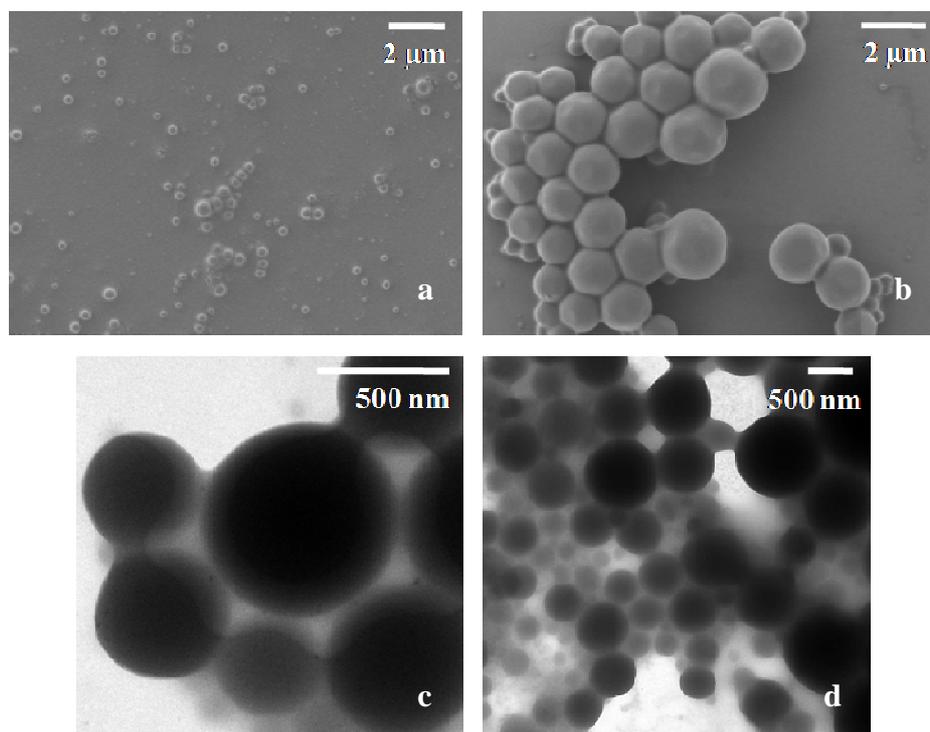


Abbildung 38: REM-Aufnahmen der Partikel der Proben CH79 (TDI, Cyclohexan) (a) und CH89 (IPDI, DMSO, Cyclohexan) (b) sowie TEM-Aufnahmen von CH90 (TDI, Isopar M) (c) und CH91 (TDI, DMSO, Isopar M) (d).

Die OH-Gruppen des als osmotischen Reagenzes (Lipophob) eingesetzten Ethylenglykols können sich ebenfalls an der Reaktion beteiligen. Somit ergibt sich ein relativ komplexes System, in dem drei verschiedene Spezies mit reaktiven Hydroxylgruppen (siehe Abbildung 39) vorliegen. Deren Beweglichkeit unterscheidet sich aufgrund der unterschiedlichen Molekulargewichte und der unterschiedlichen Grenzflächenaktivität voneinander, so dass deren Aufenthaltswahrscheinlichkeit in/auf den Tröpfchen anders ist.

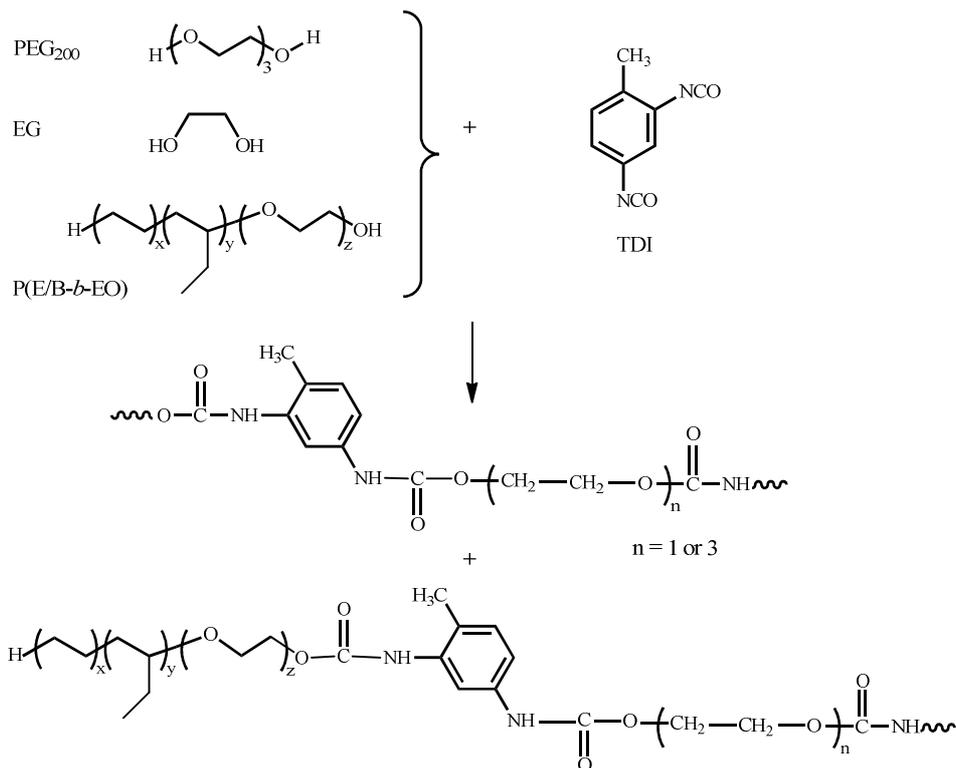


Abbildung 39: Schematische Darstellung der möglichen Reaktionen zwischen den verschiedenen Monomeren.

Die Verteilung der Monomere auf die beiden Phasen beeinflusst ebenfalls die Reaktion. Während sich PEG₂₀₀ wahrscheinlich überwiegend in der dispersen Phase befindet, ist TDI in Cyclohexan löslich. Einige TDI-Moleküle verbleiben daher in der kontinuierlichen Phase und nehmen nicht an der Reaktion teil, was sich nachteilig auf den Umsatz beziehungsweise das Molekulargewicht auswirkt.

Durch die Abwesenheit von Wasser in dem verwendeten System kann die Bildung von Harnstoffbindungen verhindert werden. Mittels FT-IR-Spektroskopie (siehe Abbildung 40) konnte gezeigt werden, dass keine zusätzliche Carbonyl-Bande bei circa 1650 cm⁻¹ vorhanden ist, welche auf Harnstoffbindungen hindeuten würde. Die NH-Banden bei 3336 cm⁻¹ und 1541 cm⁻¹ sowie die Carbonyl-Bande bei 1718 cm⁻¹ (CH87 (IPDI, Cyclohexan)) beziehungsweise bei 3309 cm⁻¹, 1541 cm⁻¹ und 1734 cm⁻¹ (CH80 (TDI, Cyclohexan)) weisen auf die Entstehung eines Polyurethans hin. Die Bande bei etwa 1600 cm⁻¹ (siehe CH 80 in Abbildung 40) stammt von der C=C-Streckschwingung des aromatischen Rings.¹⁵⁶ Die Bande bei 2270 cm⁻¹ entspricht der Streckschwingung der Isocyanatgruppe und kann entweder dem Monomer, welches nicht reagiert hat, was in Übereinstimmung mit den unvollständigen Umsätzen p_{exp} in Tabelle 10 und 11 wäre, oder -N=C=O terminierten Ketten zugeordnet werden.

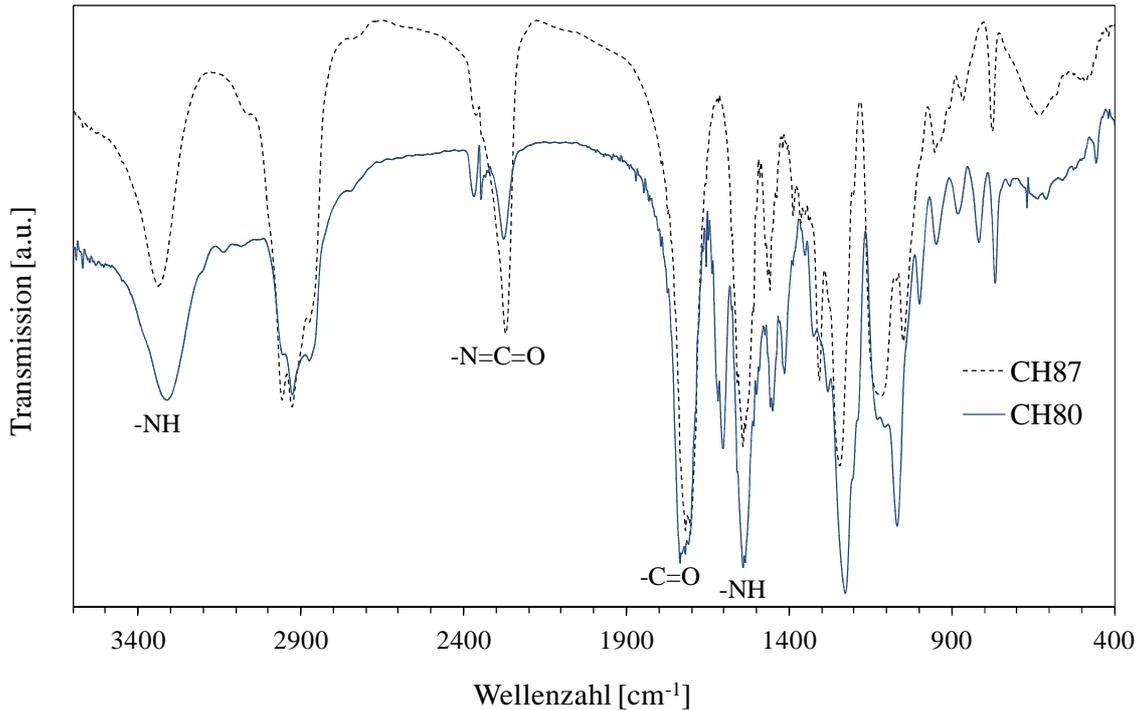


Abbildung 40: FT-IR-Spektren von CH87 (IPDI, Cyclohexan) und CH80 (TDI, Cyclohexan).

Es wurde zunächst Cyclohexan als kontinuierliche Phase verwendet. Dabei wurden verschiedene Parameter, wie zum Beispiel die Reaktionszeit oder das Verhältnis von OH-Gruppen zu NCO-Gruppen, variiert (siehe Tabelle 10). Der theoretische Umsatz p_{th} wurde über die Carothers-Gleichung unter Berücksichtigung der Monofunktionalität von P(E/B-*b*-EO) und der jeweiligen Molzahlen N an P(E/B-*b*-EO), EG, PEG₂₀₀ und Diisocyanat berechnet (siehe (Gl. 11)).²²

Nach (Gl. 2) ergibt sich für p_{th} :

$$p_{th} = \frac{(1+r)}{2r} \left[1 - \frac{1}{\bar{X}_n} \right] \quad (\text{Gl. 11})$$

$$\text{mit } r = \frac{N_A}{N_B + 2N'_B} \quad \text{oder } r = \frac{N_B + 2N'_B}{N_A}$$

wobei $r < 1$ und $N_A = N_{NCO}$, $N_B = N_{OH(EG)} + N_{OH(PEG200)}$ und $N'_B = N_{OH(P(E/B-b-EO))}$

Das Molekulargewicht wurde mittels GPC in DMF unter Verwendung von PEO-Standards bestimmt. Es wurde PEO gewählt, da dieses die größte Ähnlichkeit mit der Struktur des hergestellten Polyurethans aufweist. Vergleicht man das Molekulargewicht, das für CH80 mit PEO-Standards ermittelt wurde ($M_n = 12250 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), mit dem mittels PS-Standards

erhaltenen Molekulargewicht ($M_n = 22550 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), so zeigt sich, dass diese sich etwa um den Faktor 2 unterscheiden.

Tabelle 10: Eigenschaften der Polyurethanpartikel mit Cyclohexan als kontinuierlicher Phase.

Probenbezeichnung (Reaktionszeit/h)	Isocyanat	OH/NCO [mol/mol]	DMSO	M_n^a [g·mol ⁻¹]	M_w^a [g·mol ⁻¹]	D^b	p_{th}^c	p_{exp}^d
CH79 (5h)	TDI	1/1	-	4400	10750	2.5	0.90	0.87
CH86 (17h)				11100	28500	2.6	0.96	0.94
CH77 (5h)	TDI	1/1.05	-	2800	7150	2.5	0.86	0.79
CH78 (5h)	TDI	1/1.1	-	2350	5550	2.4	0.85	0.85
CH76 (5h)	TDI	1.05/1	-	3500	8350	2.4	0.89	0.87
CH80 (5h)	TDI	1.1/1	-	12250	31550	2.6	1.01	0.86
CH81 (5h)	IPDI	1/1	-	8150	22950	2.9	0.95	0.82
CH87 (17h)				9800	28900	2.9	0.95	0.87
CH108 (5h) ^e	TDI	1/1	-	2250	5250	2.4	0.89	0.80
CH88 (5h)	TDI	1/1	+	9950	25550	2.6	0.96	0.90

^a Molekulargewicht bestimmt mittels GPC (PEO Standard). ^b $D = M_w/M_n$.

^c Über die Carothers-Gleichung berechneter theoretischer Umsatz. ^d Gravimetrisch bestimmter Umsatz nach Gefriertrocknen.

^e Zugabe des Diisocyanates in 2 Portionen. Die erste Hälfte wurde wie sonst auch nach Erreichen der Reaktionstemperatur und Zugabe des Katalysators zugegeben, die zweite Hälfte eine Stunde später.

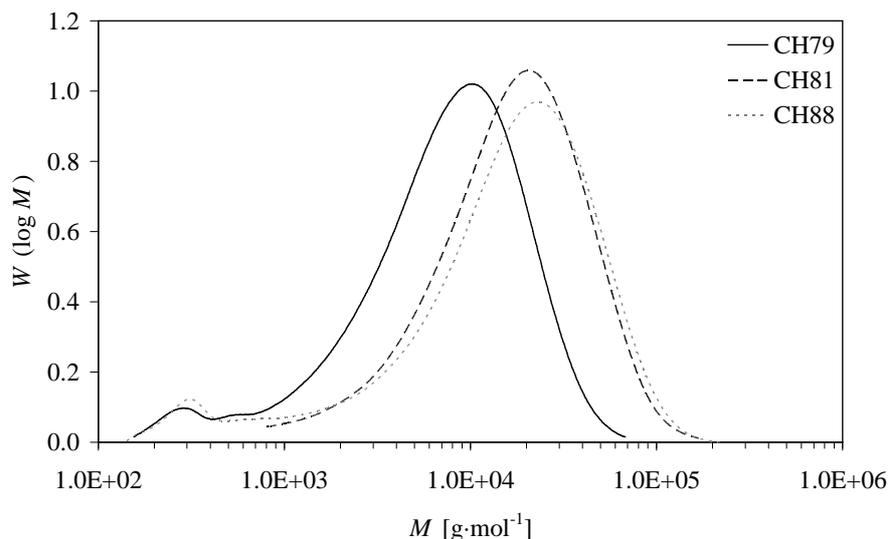


Abbildung 41: GPC-Kurven von CH79 (TDI), CH81 (IPDI) und CH88 (TDI, DMSO).

Wie in Tabelle 10 zu sehen ist, ist das Molekulargewicht der Proben, bei denen die Reaktionszeit 17 h betrug (CH86 und CH87), höher als das der Proben mit einer Reaktionszeit von 5 h (CH79 und CH81). Die Zunahme des Molekulargewichtes war bei der Verwendung von TDI als Diisocyanat deutlicher ausgeprägt als bei der Verwendung von IPDI als Diisocyanat. Dies kann darauf zurück geführt werden, dass aliphatische Isocyanate im Allgemeinen weniger reaktiv als aromatische Isocyanate sind.^{23,24} Kinetische Untersuchungen von Coutinho und Rocha zur Reaktion zwischen Hydroxyl-terminiertem Polybutadien und TDI oder IPDI in Chlorbenzol beziehungsweise Toluol bei 30 °C, 40 °C, 50 °C und 60 °C ergaben, dass TDI reaktiver als IPDI war.¹⁵⁷ Manu et al. verfolgten die Aushärtereaktion eines Hydroxyl-terminierten Glycidylazidpolymers mit TDI beziehungsweise IPDI mittels FT-IR-Spektroskopie.¹⁵⁸ TDI zeigte auch hier eine höhere Reaktivität als IPDI ($k_{\text{TDI}}/k_{\text{IPDI}} = 6.1$ bei 60 °C). Hablot et al. untersuchten die Reaktion von Castoröl und TDI beziehungsweise IPDI in Toluol unter Verwendung von DBTDL als Katalysator.¹⁵⁹ Bei 60 °C war die Geschwindigkeitskonstante für TDI (k_{TDI}) 6.4 mal größer als die für IPDI (k_{IPDI}).

Für wässrige zweiphasige Systeme wurde aufgrund der Nebenreaktion des Isocyanates mit Wasser ein Anstieg des Molekulargewichtes beobachtet, wenn das Diisocyanat im Überschuss eingesetzt wurde.⁶² Hier wurde eine Zunahme des Molekulargewichtes erhalten, wenn die OH-Gruppen im Vergleich zu den NCO-Gruppen im Überschuss vorlagen (OH/NCO = 1.1/1 für CH80 (siehe Tabelle 10)). Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass sich das TDI-Monomer in der kontinuierlichen Phase befindet. Da das TDI von der kontinuierlichen Phase in die disperse Phase diffundiert, wäre es möglich, dass eine Hülle von bereits gebildetem Polyurethan die Diffusion des Diisocyanates und damit die Reaktion mit den Hydroxyl-Gruppen behindert. Außerdem kann ein Überschuss an Isocyanat zur Bildung von Allophanat führen und dadurch das Molekulargewicht des Polymers erhöhen. Wie bereits bei den Ansätzen mit Lubrizol U beobachtet (siehe Tabelle 8), wurde durch die portionsweise Zugabe des Diisocyanates (CH108) nur ein geringes Molekulargewicht erzielt. Dies kann ebenfalls auf die Behinderung der Diffusion des TDIs von der kontinuierlichen in die disperse Phase durch die bereits gebildete Polymer-/Oligomerhülle zurückgeführt werden. Durch die Zugabe von DMSO zur dispersen Phase (siehe CH88 in Tabelle 10, M_n von 9950 g·mol⁻¹) wurde ein etwa doppelt so hohes Molekulargewicht erhalten als für die vergleichbare Probe (CH79, M_n von 4400 g·mol⁻¹), die ohne Verwendung von DMSO hergestellt worden war. Durch DMSO wird die Viskosität der dispersen Phase verringert. Dadurch wird die Beweglichkeit der reaktiven Spezies erhöht, was zu einem Polymer mit einem höheren Molekulargewicht führt.

Die Verwendung einer hydrophoberen kontinuierlichen Phase als Cyclohexan sollte das Vorhandensein von TDI, PEG₂₀₀ und EG in der kontinuierlichen Phase verringern. Daher wurde bei den in Tabelle 11 aufgeführten Proben Isopar M, eine Mischung aus verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffen mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von ungefähr 12,5, verwendet. ¹H-NMR-Untersuchungen ergaben, dass der Anteil an PEG₂₀₀ in der kontinuierlichen Phase bei Cyclohexan etwa 11 mal so hoch ist wie bei Isopar M (6,1% im Vergleich zu 0,7%). Die Lokalisierung der Monomere ist in Abbildung 42 schematisch dargestellt.

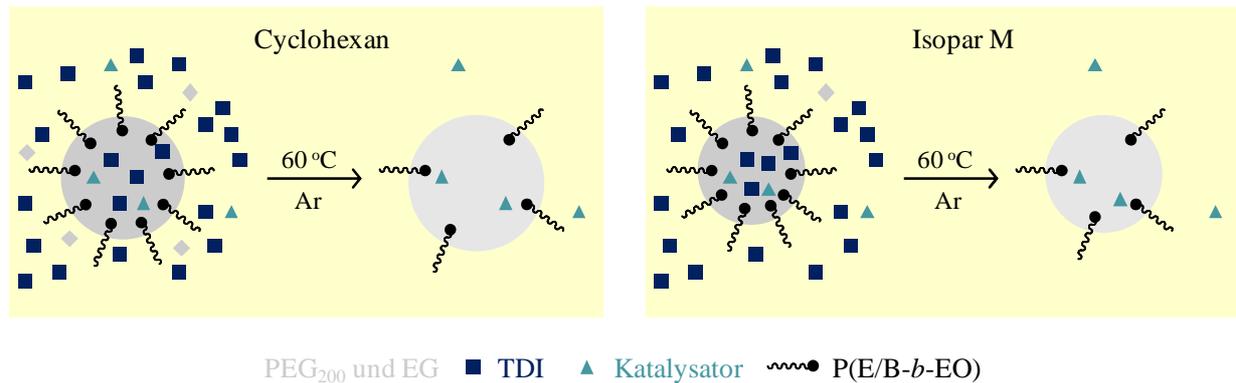


Abbildung 42: Schematische Darstellung der Lokalisierung der an der Polyadditionsreaktion beteiligten Monomere.

Mit Isopar M als kontinuierlicher Phase wurden stabilere Emulsionen erhalten als mit Cyclohexan. Mit Cyclohexan als kontinuierlicher Phase wurden größere ungefähre hydrodynamische Durchmesser ($> 1\mu\text{m}$) erhalten als mit Isopar M ($\approx 700\text{ nm}$). Jedoch weisen die Partikel hinsichtlich ihrer Größenverteilung (siehe Abbildung 38) eine sehr große Polydispersität auf.

Tabelle 11: Eigenschaften der Polyurethanpartikel mit Isopar M als kontinuierlicher Phase.

Probenbezeichnung (Reaktionszeit/h)	Isocyanat	OH/NCO [mol/mol]	DMSO	Katalysator	M_n^a [g·mol ⁻¹]	M_w^a [g·mol ⁻¹]	D^b	p_{th}^c	p_{exp}^d
CH94 (5)	TDI	1/1	-	DBTDA	19000	56600	3.0	0.98	0.98
CH95 (5)	TDI	1/1	+	DBTDA	1700	4500	2.6	0.75	0.70
CH90 (5)	TDI	1/1	-	DBTDL	18650	48900	2.6	0.98	0.99
CH91 (5)	TDI	1/1	+	DBTDL	2100	5750	2.8	0.79	0.79

^a Molekulargewicht bestimmt mittels GPC (PEO Standard). ^b $D = M_w/M_n$

^c Über die Carothers-Gleichung berechneter theoretischer Umsatz. ^d Gravimetrisch bestimmter Umsatz nach Ausfällung mittels Zugabe von Aceton.

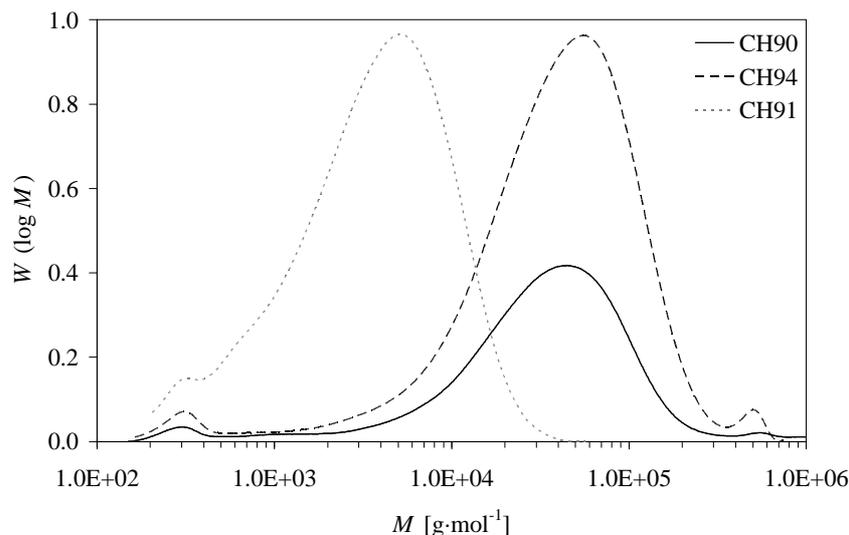


Abbildung 43: GPC-Kurven von CH90 (TDI, DBTDL), CH91 (TDI, DBTDL, DMSO) und CH94 (TDI, DBTDA, Isopar M).

Wie Tabelle 11 zeigt, konnten mit Isopar M als kontinuierlicher Phase höhere Molekulargewichte erzielt werden als mit Cyclohexan als kontinuierlicher Phase. Während für CH79 (siehe Tabelle 10) ein Molekulargewicht (M_n) von $4400 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ erhalten worden war, lag dieses für CH90 bei $18650 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (siehe Abbildung 43). Mit Isopar M als kontinuierlicher Phase führte die Verwendung von DMSO in der dispersen Phase jedoch zu einer starken Abnahme des Molekulargewichtes. So wurde mit DMSO nur ein Molekulargewicht (M_n) von $2100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (CH91) erhalten, wohingegen für die vergleichbare Probe ohne DMSO (CH90) ein Molekulargewicht von $18650 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ erhalten worden war. Die Verwendung von DBTDA anstelle von DBTDL als Katalysator für die Polyadditionsreaktion führte nicht zu einer nennenswerten Erhöhung des Molekulargewichtes ($18650 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ im Fall von DBTDL (CH90) beziehungsweise $19000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ im Fall von DBTDA (CH94)). Müller et al. beobachteten, dass höhere Molekulargewichte erzielt wurden, wenn DBTDA anstelle des hydrophoberen Dibutylzinn-2-ethylhexanoates als Katalysator verwendet wurde.⁷⁴ Die Autoren verwendeten 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan (BHC) und H_{12}MDI als Monomere für die in inversen Emulsionen durchgeführten Polyadditionsreaktionen. BHC und der Katalysator wurden in Acetonitril gelöst und in Cyclohexan dispergiert. Als Ursache für ihre Beobachtung vermuteten sie, dass die Konzentration von DBTDA in der dispersen Phase höher gewesen sei als die des hydrophoberen Dibutylzinn-2-ethylhexanoates, so dass im Falle von DBTDA eine effektivere Katalyse der Reaktion möglich gewesen sei. Auch mit DBTDA wurde bei der Verwendung von DMSO in der

dispersen Phase für unsere Experimente nur ein geringes Molekulargewicht erhalten ($M_n = 1700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, siehe Tabelle 11).

Aufgrund der höheren teilweisen Löslichkeit von PEG₂₀₀ in Cyclohexan als in Isopar M findet, wenn Cyclohexan die kontinuierliche Phase ist, Diffusion von PEG₂₀₀ statt. Bei der Verwendung von Isopar M als kontinuierlicher Phase wird die Löslichkeit von PEG₂₀₀ in der kontinuierlichen Phase verringert und es findet daher wie bei einer idealen Miniemulsion keine Diffusion statt. Mit Cyclohexan als kontinuierlicher Phase zeigte das System mit DMSO eine höhere Stabilität als das ohne DMSO. Daher wurde bei der Verwendung von DMSO ein höheres Molekulargewicht erhalten. Mit Isopar M als kontinuierlicher Phase wurde, wie oben beschrieben, ein höheres Molekulargewicht erhalten als mit Cyclohexan. Da hier fast keine Diffusion von PEG₂₀₀ stattfindet, ist die lokale Konzentration der reaktiven Spezies in den Tröpfchen bei Isopar M als kontinuierlicher Phase höher als bei Cyclohexan, was zur Bildung eines Polymers mit einem höheren Molekulargewicht führte. Die Zugabe von DMSO führte unabhängig von der verwendeten kontinuierlichen Phase zu einer höheren Beweglichkeit der reaktiven Spezies. Gleichzeitig ist aber deren lokale Konzentration im Vergleich zu dem System ohne DMSO geringer. Daher war mit Isopar M als kontinuierlicher Phase keine Zunahme des Molekulargewichtes zu beobachten, wenn DMSO zur dispersen Phase hinzugefügt worden war.

Durch Polyadditionsreaktion von PEG₂₀₀ und TDI beziehungsweise IPDI in inversen Emulsionen konnten hydrophile Polyurethanpartikel hergestellt werden. Durch die Abwesenheit von Wasser in dem verwendeten System konnte die Bildung von Harnstoffbindungen, wie mittels FT-IR- Spektroskopie gezeigt wurde, verhindert werden. Das Molekulargewicht wurde durch die Löslichkeit von PEG₂₀₀ in der kontinuierlichen Phase (Cyclohexan oder Isopar M) beeinflusst. Da die lokale Konzentration an reaktiven Spezies in den Tröpfchen bei Verwendung von Isopar M als kontinuierlicher Phase höher ist, konnten hier Molekulargewichte (M_n) bis zu $19000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ erhalten werden. Die Verwendung von DMSO in der dispersen Phase beeinflusste ebenfalls das Molekulargewicht. Während es mit Cyclohexan als kontinuierlicher Phase möglich war, das Molekulargewicht durch Zugabe von DMSO zur dispersen Phase zu erhöhen, wurde für die Proben bei denen kein DMSO und Isopar M als kontinuierliche Phase verwendet worden war, das größte Molekulargewicht erzielt. Der Einsatz eines anderen Katalysators (DBTDA anstelle von DBTDL) zeigte keinen nennenswerten Einfluss auf das resultierende Molekulargewicht.

5.1.2. Synthese in direkter Miniemulsion

Die Synthesen in direkter Miniemulsion wurden mit dem Ziel durchgeführt, sphärische Polyurethanpartikel als mögliche Ausgangsmaterialien für die Herstellung anisotroper Polyurethanpartikel über die Film-Dehnungs-Methode zu erhalten. Wie in 5.2.2. gezeigt werden wird, wurden in der vorliegenden Arbeit sphärische PS-Partikel in eine Matrix aus PVA eingebettet und uniaxial oder biaxial gedehnt. Um dieselbe Vorgehensweise auch auf Polyurethane anwenden zu können, sollen die eingesetzten sphärischen Partikel in Wasser dispergiert vorliegen. Desweiteren ist für mögliche spätere Anwendungen eine gute Redispergierbarkeit der verstreckten Partikel erforderlich. Da Sulfonat-funktionalisierte PS-Partikel, wie später (siehe 5.2.2.) gezeigt werden wird, die höchste Redispergierbarkeit in Wasser aufwiesen, wurde unter Verwendung von DHBS und LS als Tenside versucht, in direkter Miniemulsion Polyurethanpartikel herzustellen. Als Diöle wurden entweder EHD, eine Mischung aus EHD und DD oder Hexandiol verwendet. Während bei den Proben mit DHBS immer SDS verwendet wurde, wurden unter Verwendung von LS auch ohne SDS stabile Miniemulsionen erhalten. Als Diisocyanat wurde IPDI verwendet. Eine Zusammenfassung der Eigenschaften der hergestellten Proben ist in Tabelle 12 gezeigt.

Tabelle 12: Eigenschaften der in direkter Miniemulsion hergestellten Polyurethanpartikel. Die Reaktion wurde 18 h lang bei 60 °C durchgeführt. NCO/OH = 1/1 (mol/mol).

Probe	DBTDL	Diol	SDS	D_h^a [nm]	M_n [g·mol ⁻¹]	M_w [g·mol ⁻¹]
Synthese unter Verwendung von DHBS						
CH188A	-	EHD	+	484 ± 179	2350	3400
CH208B	+			255 ± 80	1800	3100
CH211A	-	EHD	+	99 ± 12 (9%), 393 ± 42 (91%)	1900	2800
CH211B	+			69 ± 7 (12%), 287 ± 34 (88%)	1950	3000
CH213A	-	EHD/DD ^b	+	106 ± 11 (10%), 290 ± 31 (90%)	2050	3050
CH213B	+			240 ± 79	1950	2950
CH205 ^c	-	EHD	+	473 ± 63	2150	3300
CH206 ^d	-	EHD	+	160 ± 10	1900	2700
CH207 ^e	-	Hexandiol	+	474 ± 62	4600	9250
Synthese unter Verwendung von LS						
CH187 ^f	-	EHD	+		-	-
CH212A	-	EHD	+	304 ± 94	-	-
CH212B	+			308 ± 144	-	-
CH189	-	EHD	-	401 ± 77	-	-
CH210B	+			254 ± 94	-	-
CH200 ^g	-	EHD	-	360 ± 71	-	-
CH209B ^g	+			245 ± 90	-	-
CH201	-	EHD/DD ^b	-	390 ± 125	-	-
CH214A ^e	-	Hexandiol	-	184 ± 18 (81%), 1072 ± 82 (19%)	-	-
CH214B ^e	+			81 ± 8 (12%), 260 ± 30 (88%)	-	-

^a Mittels DLS bestimmter hydrodynamischer Durchmesser. Für CH211A, CH211B, CH213A, CH214A und CH214B wurden bimodale Größenverteilungen erhalten.

^b Dodekandiol/EHD = 1/20 (mol/mol). ^c NCO/OH = 1.1/1 (mol/mol).

^d EHD/Hexadekan = 1/1 (bezogen auf das Gewicht). ^e Hexandiol/Hexadekan = 1/1 (bezogen auf das Gewicht).

^f Nicht stabil.

^g 40 °C.

Für die mit DHBS hergestellten Proben wurde mittels GPC mit DMF als Eluent (PS-Standard) das Molekulargewicht bestimmt. Es wurden nur sehr niedrige Molekulargewichte erhalten. Das höchste Molekulargewicht ($M_n = 4600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) wurde für die mit Hexandiol hergestellte Probe (CH207) (siehe Tabelle 12) erhalten. Bei den übrigen Proben lag das Molekulargewicht (M_n), unabhängig davon, ob die Synthese mit oder ohne DBTDL als Katalysator durchgeführt worden war, bei etwa $2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Bei CH226A und CH226B (siehe Tabelle 13) war die Synthese im Vergleich zu CH188A und CH208B ohne DHBS durchgeführt worden. Auch hier lag das Molekulargewicht (M_n) nur bei etwa $2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Tabelle 13: Eigenschaften der in direkter Miniemulsion ohne DHBS hergestellten Polyurethanpartikel.

Probe	DBTDL	Diol	SDS	D_h^a [nm]	M_n [g·mol ⁻¹]	M_w [g·mol ⁻¹]
CH226A	-	EHD	+	245 ± 86	2150	3450
CH226B	+			210 ± 67	2150	3400

^a Mittels DLS bestimmter hydrodynamischer Durchmesser.

Bei den Proben, die unter Verwendung von DBTDL als Katalysator hergestellt wurden, wurden kleinere Partikeldurchmesser erhalten als für die Proben, bei denen kein Katalysator eingesetzt worden war (siehe CH188A ($D_h \approx 480 \text{ nm}$) im Vergleich zu CH208B ($D_h \approx 255 \text{ nm}$) und CH189 ($D_h \approx 400 \text{ nm}$) im Vergleich zu CH210B ($D_h \approx 250 \text{ nm}$) in Tabelle 12). Wahrscheinlich wirkt der Katalysator als zusätzliches osmotisches Reagenz und trägt somit zur Unterdrückung der Ostwald-Reifung bei. Für CH211A und CH211B wurden mittels DLS bimodale Größenverteilungen ermittelt. Im Gegensatz zu CH188A und CH208B war bei CH211A und CH211B weniger SDS (1.8 Gew.-% anstelle von 3.7 Gew.-% bezogen auf die disperse Phase) eingesetzt worden, was zu einer geringeren Stabilität der Proben führte.

Es wurde ebenfalls untersucht, ob es möglich ist, Kapseln herzustellen. Dazu wurden EHD und Hexadekan (CH206) sowie Hexandiol und Hexadekan im Verhältnis 1/1 (CH207 beziehungsweise CH214) eingesetzt. In den TEM-Aufnahmen der Probe CH207 (mit Hexandiol) sind sowohl Partikel als auch Kapseln zu erkennen (siehe Abbildung 44a). Bei der entsprechenden mit EHD als Diol hergestellten Probe (CH206) waren in den TEM-Aufnahmen keine Kapseln zu erkennen (siehe Abbildung 44b), was auf die geringere Hydrophilie von EHD zurückgeführt werden kann. Der Partikeldurchmesser dieser Probe ist mit 160 nm deutlich kleiner als der der mit Hexandiol hergestellten Probe von 470 nm (siehe Tabelle 12). Es wurde ebenfalls eine Probe mit Hexandiol/Hexadekan im Verhältnis 1/1 unter

Verwendung von LS hergestellt (CH214A beziehungsweise CH214B (siehe Abbildung 45)). Die Ergebnisse der DLS-Messungen (siehe Tabelle 12) der erhaltenen Partikel zeigen, dass hier eine bimodale Größenverteilung vorliegt.

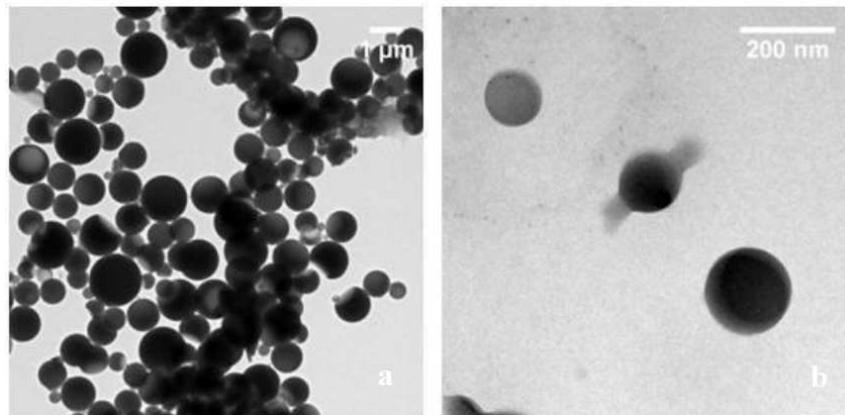


Abbildung 44: TEM-Aufnahmen von CH207 (a) und CH206 (b). Für die Synthese wurden Hexandiol/Hexadekan (CH207) beziehungsweise EHD/Hexadekan (CH206) im Verhältnis 1/1 (bezogen auf das Gewicht) eingesetzt. Die Proben wurden unter Verwendung von DHBS hergestellt.

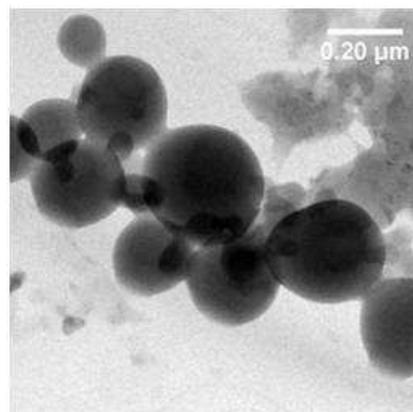


Abbildung 45: TEM-Aufnahme von CH214B. Die Probe wurde unter Verwendung von LS mit einem Verhältnis von Hexandiol/Hexadekan = 1/1 hergestellt.

Die Partikel der Proben CH188A ($T_g = 64 \text{ °C}$), CH213A ($T_g = 39 \text{ °C}$), CH205 ($T_g = 52 \text{ °C}$) und CH212B ($T_g = 44 \text{ °C}$) wurden in eine PVA-Matrix eingebettet und mittels der Film-Dehnungs-Methode uniaxial gedehnt. Jedoch wurden keine verstreckten Partikel erhalten. Aufgrund der niedrigen Molekulargewichte ist wahrscheinlich die Beweglichkeit der Polymerketten zu hoch, so dass eine Rückverformung eintritt.

5.2. Herstellung ver Streckter Partikel über die Film-Dehnungs-Methode

Über die Film-Dehnungs-Methode wurden durch uniaxiale oder biaxiale Dehnung anisotrope PS-Partikel hergestellt. Dabei wurde die Redispergierbarkeit der ver Streckten Partikel in Wasser quantitativ in Abhängigkeit von deren Oberflächenfunktionalisierung untersucht.

5.2.1. Charakterisierung der ver Streckten Partikel

Die Bezeichnung der uniaxial gedehnten Proben setzt sich aus dem Namen der entsprechenden ursprünglichen sphärischen Partikel (siehe Tabelle 5) gefolgt von einem v und dem Ausmaß der Dehnung zusammen (v_{50} , v_{100} , ...). v_{100} bedeutet dabei eine Dehnung des Filmes um 100%, was einer Ausdehnung auf das Doppelte seiner ursprünglichen tatsächlichen Länge l_0 entspricht, wobei der Bereich an den Enden des Films, der von den Klemmen der Dehnungsapparatur bedeckt war, nicht berücksichtigt wurde (siehe Abbildung 46). Biaxial gedehnte Proben sind durch die Bezeichnung v_2 , welche auf den Namen der ursprünglichen sphärischen Partikel folgt, gekennzeichnet.

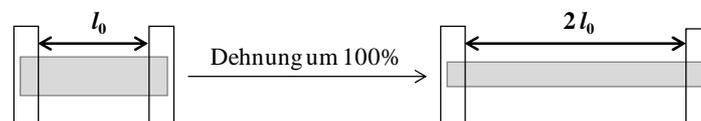


Abbildung 46: Erläuterung der Bezeichnung der uniaxial ver Streckten Proben. l_0 entspricht dabei der tatsächlichen effektiven Länge des Filmes.

Für die Dehnungsversuche wurden sphärische PS-Partikel unterschiedlicher Größe, reichend von einem Durchmesser von 60 nm bis zu einem Durchmesser von ungefähr 800 nm, verwendet (siehe Abbildung 47).

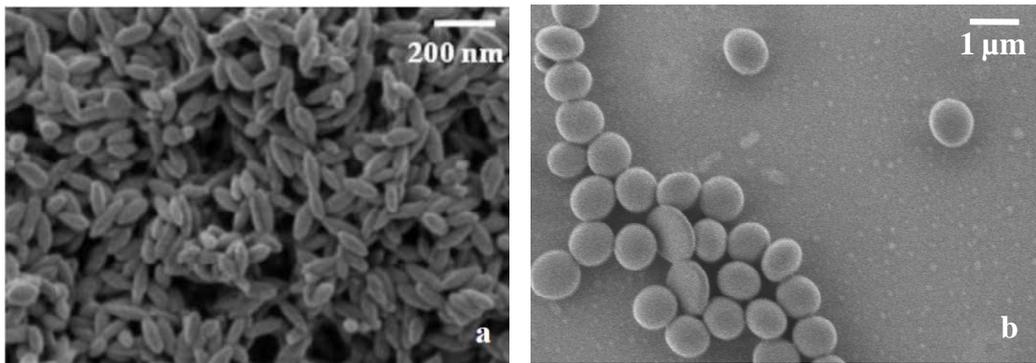


Abbildung 47: REM-Aufnahmen von PS60-v₁₀₀ ($AR = 2.5 \pm 0.6$) (uniaxiale Dehnung) (a) und NV143-13-v2 (biaxiale Dehnung) (b). Der Durchmesser der ursprünglichen sphärischen Partikel betrug 60 nm beziehungsweise 776 nm.

5.2.1.1. Aspektverhältnis der verstreckten Partikel in Abhängigkeit von der Dehnung des Films (Charakterisierung mittels REM)

Das Aspektverhältnis AR der gedehnten Partikel kann durch das Ausmaß der Verlängerung des Films während des Dehnungsvorgangs variiert werden. Tabelle 14 und Abbildung 48 zeigen die erhaltenen Aspektverhältnisse in Abhängigkeit von der Dehnung des Films für Partikel mit einem ursprünglichen Durchmesser von etwa 100 nm (Probe CH273).

Tabelle 14: Dehnung Sulfonat-funktionalisierter PS-Partikel (CH273).

Probenbezeichnung	Dehnung [%]	Durchmesser ^a		AR
		A^a [nm]	B^a [nm]	
CH273	0	100 ± 15		1
CH273-v ₂₅	25	158 ± 16	96 ± 10	1.7 ± 0.2
CH273-v ₅₀	50	191 ± 23	84 ± 9	2.3 ± 0.4
CH273-v ₁₀₀	100	245 ± 37	68 ± 9	3.6 ± 0.6
CH273-v ₁₅₀	150	381 ± 47	65 ± 7	5.9 ± 0.9

^a Bestimmt mittels REM. Zur Erläuterung der verwendeten Bezeichnungen siehe Abbildung 49.

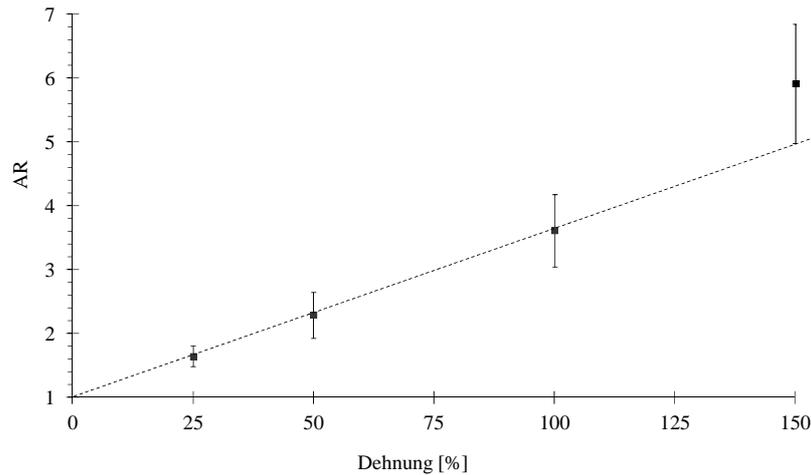


Abbildung 48: Aspektverhältnis AR der Partikel in Abhängigkeit von der Dehnung des Films (Probe CH273).

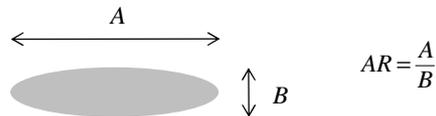


Abbildung 49: Erläuterung der zur Charakterisierung der verstreckten Partikel verwendeten Bezeichnungen.

Wie in Tabelle 14 und Abbildung 48 zu sehen ist, nimmt die Standardabweichung des Aspektverhältnisses mit steigender Dehnung zu. Zwischen 0% und 100% Dehnung ist ein linearer Zusammenhang zwischen Dehnung und Aspektverhältnis erkennbar, was bedeutet, dass das Aspektverhältnis der gedehnten Partikel in diesem Bereich vorhersagbar ist. Die Dehnung der Filme um 25%, 50% und 100% wurde bei einer Geschwindigkeit von $300 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ durchgeführt. Die Dehnung um 150% wurde bei einer Geschwindigkeit von $100 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ durchgeführt, um ein Reißen des Filmes zu vermeiden. Eine langsamere Dehnung könnte eine stärkere Verformung der Partikel zur Folge haben, was eine Erklärung dafür sein könnte, warum das hier erhaltene Aspektverhältnis oberhalb der in Abbildung 48 eingezeichneten Geraden liegt. REM-Aufnahmen zu den verstreckten Partikeln sind in Abbildung 50 beziehungsweise 66 zu sehen.

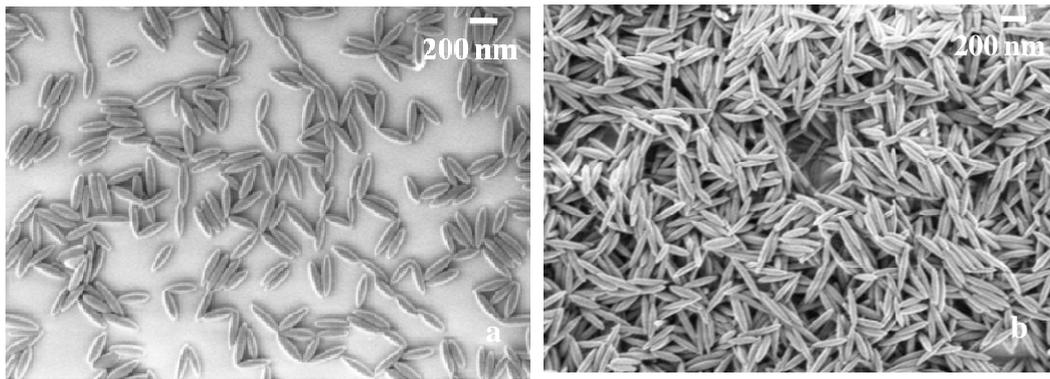


Abbildung 50: REM-Aufnahmen von CH273- v_{100} (a) und CH273- v_{150} (b). Die REM-Aufnahmen von CH273- v_{25} und CH273- v_{50} sind in Abbildung 66 zu sehen.

In Tabelle 15 und Abbildung 51 ist die Abhängigkeit von der Dehnung der Filme erhaltene Aspektverhältnis für Partikel mit einem ursprünglichen Durchmesser von etwa 400 nm (Probe CH164) dargestellt; REM-Aufnahmen der verstreckten Partikel zeigt Abbildung 52.

Tabelle 15: Dehnung Sulfonat-funktionalisierter PS-Partikel (CH164).

Probenbezeichnung	Dehnung [%]	Durchmesser ^a [nm]		AR
CH164	0	397 ± 9		1
		A^a [nm]	B^a [nm]	AR
CH164- v_{10}	10	459 ± 15	358 ± 16	1.3 ± 0.1
CH164- v_{25}	25	556 ± 19	360 ± 18	1.6 ± 0.1
CH164- v_{50}	50	685 ± 65	314 ± 14	2.2 ± 0.3
CH164- v_{100}	100	1041 ± 35	266 ± 17	3.9 ± 0.3
CH164- v_{150}	150	1310 ± 144	231 ± 19	5.7 ± 0.9

^a Bestimmt mittels REM. Zur Erläuterung der verwendeten Bezeichnungen siehe Abbildung 49.

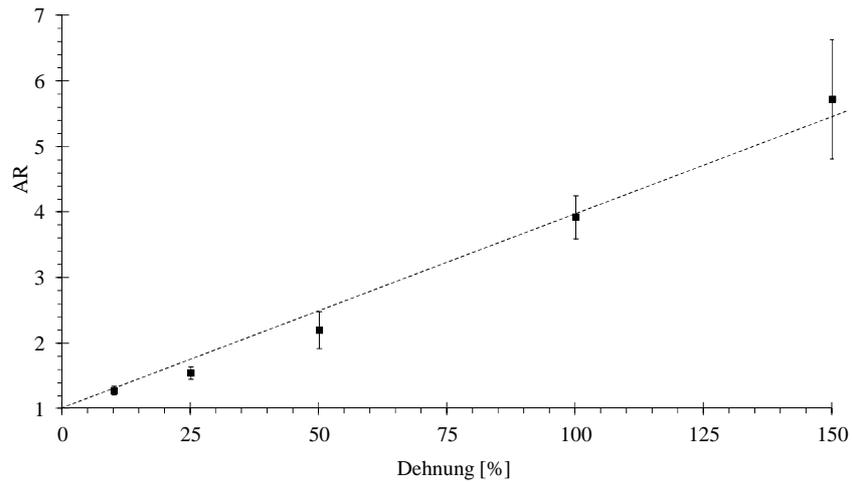


Abbildung 51: Aspektverhältnis AR der Partikel in Abhängigkeit von der Dehnung des Films (Probe CH164).

Ein Vergleich der erhaltenen Aspektverhältnisse in Tabelle 14 und 15 zeigt, dass für die jeweils gleiche Dehnung der Filme ähnliche Werte erhalten worden sind. Auch in Abbildung 51 ist tendenziell ein linearer Zusammenhang zwischen Dehnung und Aspektverhältnis zu beobachten. Durch eine entsprechende Ausdehnung des Filmes ist es somit möglich, Partikel mit einem bestimmten gewünschten Aspektverhältnis herzustellen.

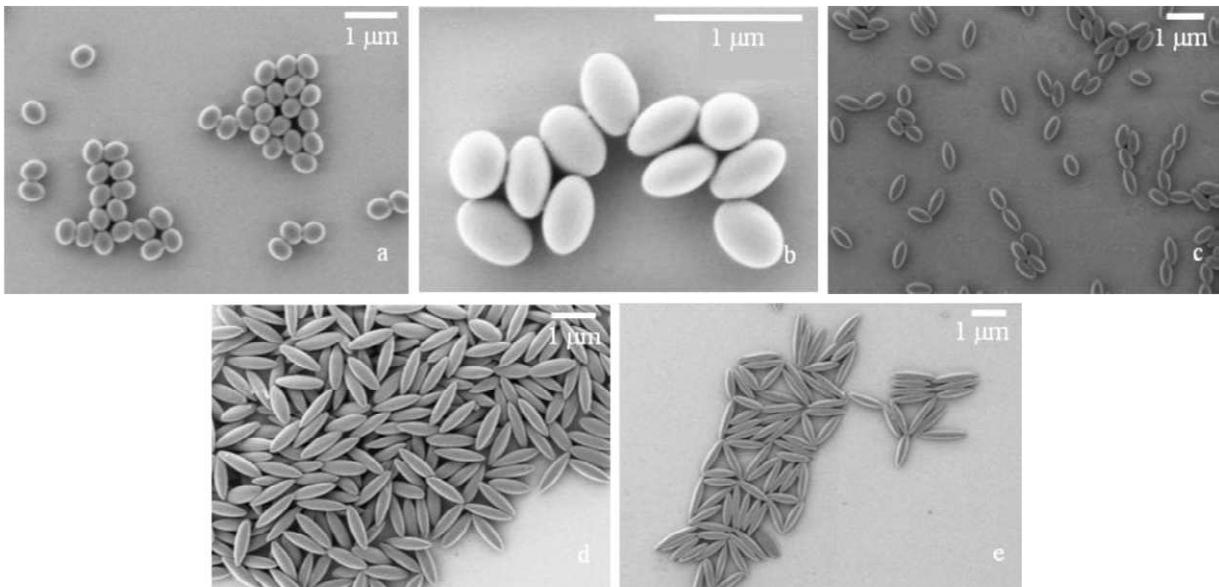


Abbildung 52: REM-Aufnahmen von CH164-v₁₀ (a), CH164-v₂₅ (b), CH164-v₅₀ (c), CH164-v₁₀₀ (d) und CH164-v₁₅₀ (e).

Die Wiederholung der Dehnungsversuche führte, wie Tabelle 16 und Abbildung 53 für die Proben CH273 und CH261-2 veranschaulichen, zu einer guten Reproduzierbarkeit des Aspektverhältnisses.

Tabelle 16: Untersuchung der Reproduzierbarkeit des erhaltenen Aspektverhältnisses. Der Durchmesser der verwendeten sphärischen Partikel lag bei 100 nm (CH273) beziehungsweise 120 nm (CH261-2).

Probenbezeichnung	A^a [nm]	B^a [nm]	AR
CH273- v_{100}^b	245 ± 37	68 ± 9	3.6 ± 0.6
	277 ± 31	67 ± 9	4.2 ± 0.7
	256 ± 25	65 ± 6	3.9 ± 0.4
	279 ± 30	70 ± 8	4.0 ± 0.6
CH261-2- v_{100}^c	303 ± 41	96 ± 14	3.2 ± 0.6
	276 ± 39	95 ± 13	3.0 ± 0.6
CH261-2- v_{200}^c	400 ± 55	91 ± 11	4.5 ± 0.9
	408 ± 45	86 ± 10	4.8 ± 0.8

^a Bestimmt mittels REM. ^b Dehnung mittels einer Computer-gesteuerten Zug-Dehnungs-Apparatur (Instron 6022). ^c Manuelle Dehnung.

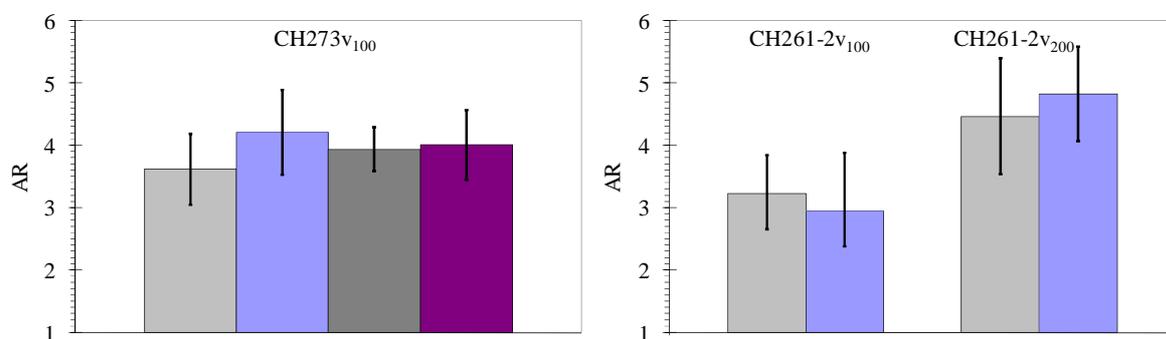


Abbildung 53: Reproduzierbarkeit des erhaltenen Aspektverhältnisses AR in Abhängigkeit von der Anzahl der durchgeführten Wiederholungen der Dehnungsversuche.

5.2.1.2. In situ Charakterisierung mittels STED-Mikroskopie

Um dieselben Partikel nach der Dehnung sowohl direkt im Film mittels STED-Mikroskopie (siehe Abbildung 54) als auch nach dem Auflösen der Matrix mittels REM untersuchen zu können, wurden mit einem Fluoreszenzfarbstoff (B504-MA,¹⁶⁰ siehe Abbildung 35) markierte PS-Partikel (Probe CH257-2) zusammen mit "nicht-markierten" (ansonsten unter denselben Bedingungen hergestellten) PS-Partikeln (Probe CH261-2, siehe Tabelle 5)¹⁴⁶ in eine PVA-Matrix eingebettet. Die beiden Proben besaßen vergleichbare hydrodynamische Durchmesser D_h ($D_{h(CH257-2)} \approx 135$ nm und $D_{h(CH261-2)} \approx 129$ nm). Die Partikelkonzentration von CH257-2 und CH261-2 in den Filmen lag bei 0.05 Gew.-% beziehungsweise 5 Gew.-% bezogen auf die Menge an PVA.

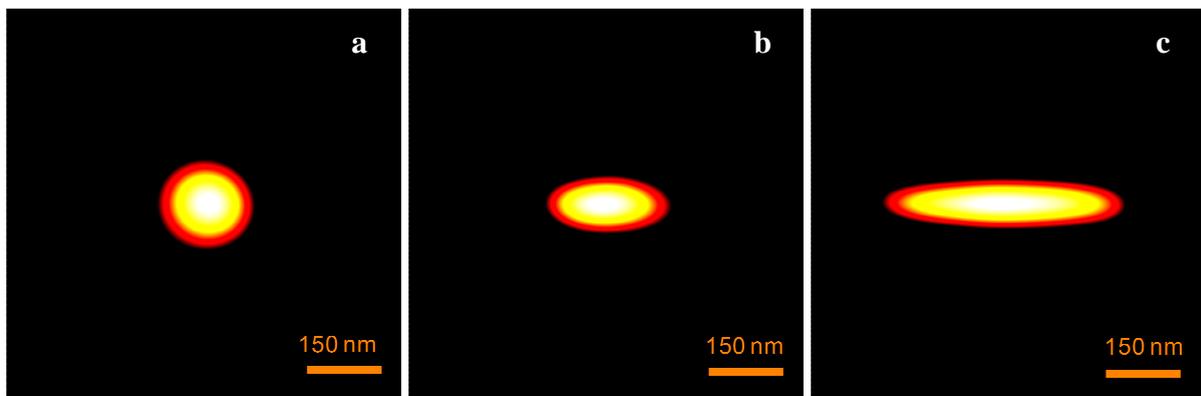


Abbildung 54: Von A. T. angefertigte STED-Aufnahmen der sphärischen Partikel (D_{STED} : 140 nm) (a) und der verstreckten Partikel CH257-2- v_{100} (b) sowie CH257-2- v_{200} (c).

In Abbildung 55 wurde die Anzahl der Partikel von CH257-2- v_{100} und CH257-2- v_{200} , die ein bestimmtes Aspektverhältnis aufwiesen, dargestellt. Wie dort zu sehen ist, wurde bei geringerer Dehnung eine engere Verteilung erhalten. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass bei stärkerer Dehnung während des anschließenden Abkühlens des Films die Rückverformung der Partikel stärker ausgeprägt ist.¹²⁰

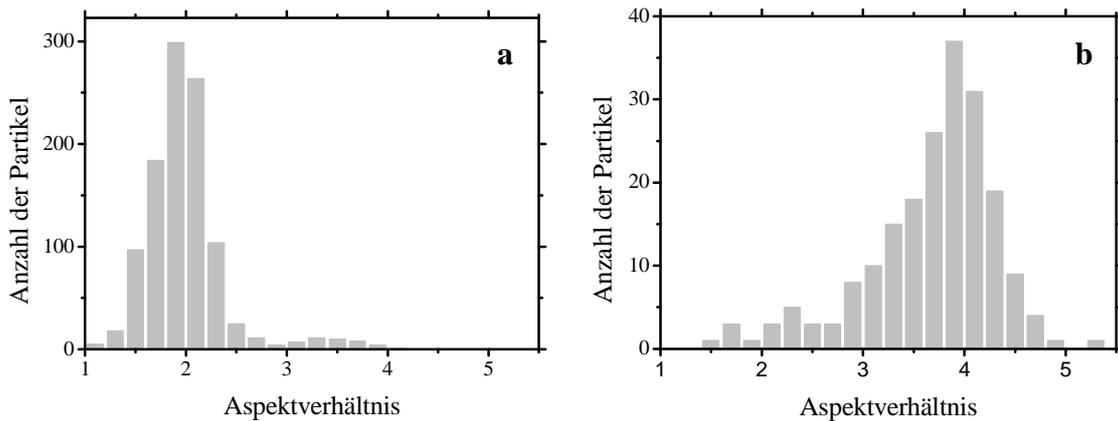


Abbildung 55: Mittels STED-Mikroskopie von A. T. ermitteltes Aspektverhältnis für CH257-2- v_{100} (a) und CH257-2- v_{200} (b) in Abhängigkeit von der Anzahl der Partikel.

In Tabelle 17 sind die mittels REM bestimmten Abmessungen der gedehnten Partikel zusammengefasst. Hier wurde bei der Dehnung um 200% ebenfalls eine größere Standardabweichung des Aspektverhältnisses beobachtet; jedoch ist der Unterschied nicht so ausgeprägt wie zuvor mittels STED-Mikroskopie beobachtet wurde. In Abbildung 56 werden die jeweils mittels STED-Mikroskopie und REM erhaltenen Aspektverhältnisse miteinander verglichen. Mittels REM wurden dabei etwas größere Werte erhalten als mittels STED-Mikroskopie. Mittels STED-Mikroskopie wurde allerdings eine sehr viel größere Anzahl an Partikeln (in der Regel etwa zehnmal so viele) analysiert als mittels REM. Die hier verwendeten Partikel waren kaum redispergierbar (siehe Tabelle 19, CH261-2- v_{100}) und lagen größtenteils, wie REM-Aufnahmen zeigen, aggregiert vor (siehe Abbildung 57), weshalb sie für die REM-Auswertung nicht ausgemessen werden konnten. Eine weitere Ursache könnte die untere Auflösungsgrenze des verwendeten STED-Mikroskops (ungefähr 80 nm) sein.

Tabelle 17: Mittels REM ermittelte Abmessungen der verstreckten Partikel.

Probenbezeichnung	A^a [nm]	B^a [nm]	AR
CH257-2- v_{100} /CH261-2- v_{100}	245 ± 32	95 ± 15	2.6 ± 0.6
CH257-2- v_{200} /CH261-2- v_{200}	408 ± 45	86 ± 10	4.8 ± 0.8

^a Es wurden jeweils 100 Partikel ausgemessen.

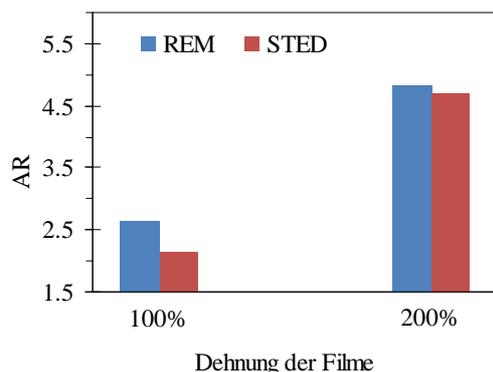


Abbildung 56: Vergleich der mittels STED-Mikroskopie (AR = 2.1 für CH257-2- v_{100} beziehungsweise AR = 4.7 für CH257-2- v_{200}) und REM (AR = 2.6 für CH257-2- v_{100} /CH261-2- v_{100} beziehungsweise AR = 4.8 für CH257-2- v_{200} /CH261-2- v_{200}) ermittelten Aspektverhältnisse.

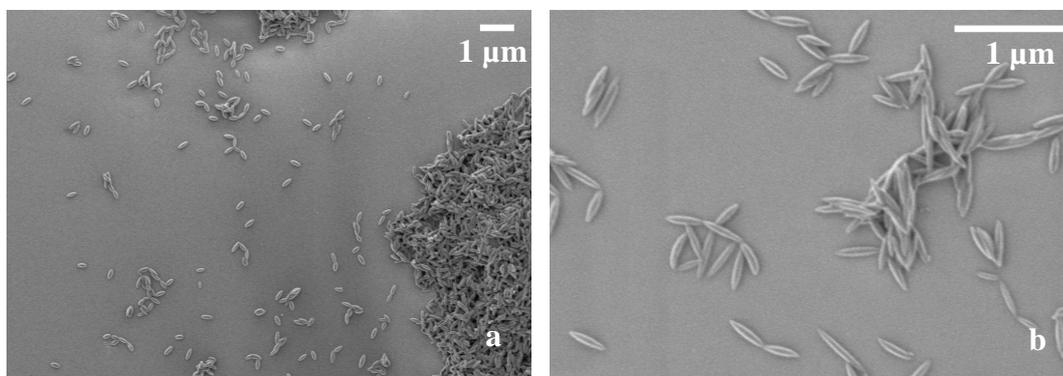


Abbildung 57: REM-Aufnahmen von CH257-2- v_{100} /CH261-2- v_{100} (a) und CH257-2- v_{200} /CH261-2- v_{200} (b).

STED-Mikroskopie bietet gegenüber REM den Vorteil, dass die gedehnten Partikel in situ, ohne die Matrix zu entfernen, charakterisiert werden können.

5.2.1.3. DDLS-Messungen

Bei isotropen Teilchen verändert sich die Polarisationsrichtung des gestreuten Lichtes nicht; ist das eingestrahlte Licht vertikal polarisiert, so ist das gestreute Licht ebenfalls vertikal polarisiert. Weisen die Teilchen jedoch eine Anisotropie auf, so hängen der Betrag und die Richtung des in ihnen induzierten Dipolmomentes von der Orientierung der Moleküle in der Lösung ab. Infolge der Brownschen Molekularbewegung orientieren sich die Teilchen ständig neu, was dazu führt, dass sich die Polarisation des Streulichtes ändert.¹²⁹ Trifft vertikal polarisiertes Licht auf eine Probe mit anisotropen Teilchen, so besitzt die Polarisation des Streulichtes einen vertikalen (V) und einen horizontalen (H) Anteil. Letzterer kann durch

depolarisierte dynamische Lichtstreuung (DDLS) erfasst werden. Hier wird in der sogenannten VH-Konfiguration gemessen, das heißt, dass eingestrahlt Licht (Primärlicht) wird durch den ersten Polarisator vertikal zur Streuebene ausgerichtet und das durch die Probe gestreute Licht wird durch einen zweiten horizontal ausgerichteten Polarisator (Analysator) auf den Detektor geleitet. Durch diese VH-Geometrie wird die mittlere effektive optische Anisotropie der streuenden Objekte als Differenz der Polarisierbarkeit parallel und senkrecht zur Symmetrieachse der Teilchen bestimmt und die resultierende Feldautokorrelationsfunktion kann durch den folgenden Ausdruck beschrieben werden:

$$C_{VH}(q, t) = \exp[-\Gamma_{VH}t] \quad (\text{Gl. 12})$$

mit $\Gamma_{VH} = q^2D + 6D_R$

wobei Γ_{VH} die Abklingrate, D den Translationskoeffizienten und D_R den Rotationsdiffusionskoeffizienten darstellt.^{161,162}

Der Rotationsdiffusionskoeffizient D_R wurde für die Probe CH273-v₁₀₀ ermittelt. In Abbildung 58 wurde die Abklingrate Γ_{VH} über dem Quadrat des Streuvektors q aufgetragen. Es wurde bei verschiedenen Winkeln (siehe Seite 53) gemessen; anschließend wurde auf $q = 0$ extrapoliert. D_R ergibt sich aus dem y-Achsenabschnitt. Es wurden zwei Werte für D_R erhalten ($D_{R1} = 83 \text{ s}^{-1}$ und $D_{R2} = 537 \text{ s}^{-1}$). Beide Prozesse hängen von q^2 ab (siehe Inset in Abbildung 58) und sind somit diffusiver Natur. Mittels REM ergab sich für CH273-v₁₀₀ für A ein Wert von 200 nm (± 20 nm) und für B ein Wert von 82 nm (± 10 nm). Somit beträgt das Aspektverhältnis 2.47 (± 0.32). Berechnet man D_R mittels der Perrin-Gleichung für prolate Ellipsoide¹¹⁰ ((Gl. 13)) anhand der aus den REM-Aufnahmen bestimmten Abmessungen der Partikel, so erhält man einen Wert von 530 s^{-1} .

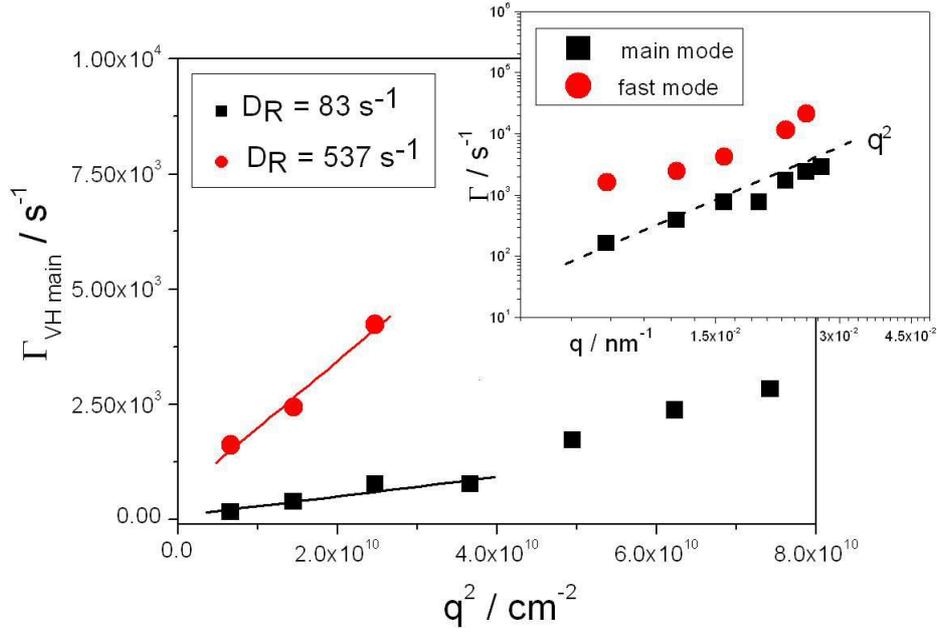


Abbildung 58: Bestimmung des Rotationsdiffusionskoeffizienten D_R mittels DDLS.

$$D_R = \frac{k_B T}{8\pi\eta a^3} \left\{ \frac{3}{2} \left[\frac{\left(2 - \frac{1}{\rho^2}\right) G(\rho) - 1}{1 - \frac{1}{\rho^4}} \right] \right\} \quad (\text{Gl. 13})$$

(mit $a = A/2$ (siehe Abbildung 49), $\rho = A/B$, $T = 293.15 \text{ K}$, $\eta = 0.001 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ und k_B : Boltzmann-Konstante ($1.38 \cdot 10^{-23} \text{ kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$))

$G(\rho)$ ist ein Formkorrekturfaktor und entspricht:

$$G(\rho) = \left(1 - \frac{1}{\rho^2}\right)^{-1/2} \ln \left[\rho \left\{ 1 + \left(1 - \frac{1}{\rho^2}\right)^{1/2} \right\} \right]$$

Der mit Hilfe der Perrin-Gleichung berechnete Wert stimmt gut mit dem experimentell gefundenen Wert für D_{R2} von 537 s^{-1} überein. Der Wert von 83 s^{-1} deutet auf das Vorhandensein von Überstrukturen, zum Beispiel Aggregaten hin. Um die Bildung von Aggregaten zu vermeiden, sollte die Messung der Proben zukünftig unmittelbar nach deren Herstellung erfolgen.

5.2.1.4. Bestimmung der PVA-Schicht über Zetapotentialmessungen

Der große Nachteil der Film-Dehnungs-Methode ist, dass es normalerweise nicht möglich ist, das PVA, welches als Matrix verwendet wurde, wieder vollständig zu entfernen. Dies wurde von Ho et al. gezeigt, die die elektrophoretischen Mobilitäten von Sulfat-funktionalisierten PS-Partikeln vom Typ NP_i , NP_{i+T-v} und NP_{i+T+v} (NP_i : sphärische Partikel, NP_{i+T-v} : NP_i eingebettet in eine PVA-Matrix und nach Erwärmen des Films auf $T > T_g$ wieder isoliert, NP_{i+T+v} : verstreckte NP_i -Partikel (siehe Abbildung 59)) miteinander verglichen.¹⁶³ Die Partikel vom Typ NP_{i+T-v} und NP_{i+T+v} besaßen eine geringere elektrophoretische Mobilität als die ursprünglichen Partikel (NP_i), woraus die Autoren schlussfolgerten, dass diesen noch PVA anhaftete. Das Vorhandensein einer PVA-Schicht um die gedehnten Nanopartikel herum kann deren kolloidale Eigenschaften wie zum Beispiel deren Größe und Stabilität beeinflussen. Da die Eigenschaften der Oberfläche eine wichtige Rolle bei der Aufnahme von Nanopartikeln in Zellen spielen,¹⁶⁴ ist es für weitere Anwendungen der verstreckten Partikel wichtig, die Dicke der PVA-Schicht abschätzen zu können. Ho et al. betteten hierzu sphärische Sulfat-funktionalisierte PS-Partikel in eine PVA-Matrix ein und isolierten die Partikel wieder, ohne den Film gedehnt zu haben.¹⁶⁵ Mittels Elektronenmikroskopie wurde der mittlere Durchmesser der isolierten Partikel (NP_{i+T-v}) mit dem der ursprünglichen Partikel (NP_i) verglichen. Die isolierten Partikel waren im Durchschnitt 10 nm größer als die ursprünglichen Partikel (mittlerer Durchmesser von 208 nm).

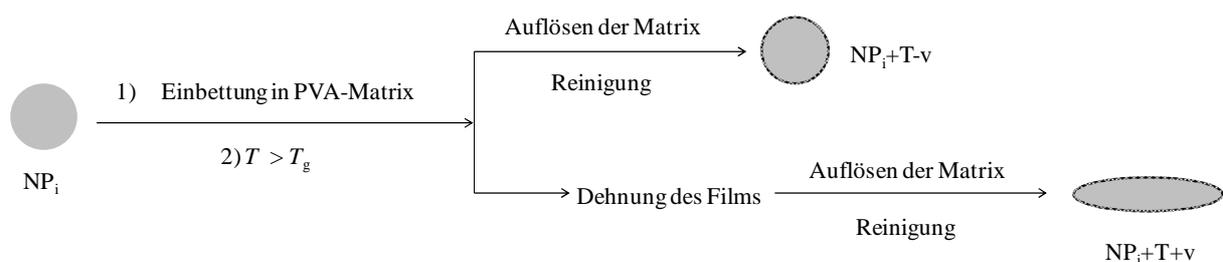


Abbildung 59: Schematische Darstellung zu den verwendeten Bezeichnungen der Partikel. Die Dicke der restlichen PVA-Schicht wurde zur besseren Veranschaulichung deutlich hervorgehoben. Die ursprünglichen sphärischen Partikel (NP_i) wurden in eine PVA-Matrix eingebettet. Der erhaltene Film wurde anschließend über die Glasübergangstemperatur von Polymer und Matrix erwärmt und gedehnt. Die PVA-Matrix wurde aufgelöst; die gereinigten verstreckten Partikel werden hier als NP_{i+T+v} bezeichnet. Die als NP_{i+T-v} bezeichneten Partikel wurden im Gegensatz zu NP_{i+T+v} nicht gedehnt.

Da die Adsorption von PVA auf negativ geladenen Nanopartikeln zu einer Abschirmung der Ladungen führt, wurde in der vorliegenden Arbeit die Dicke der PVA-Schicht über Zeta-

potentialmessungen abgeschätzt. Dabei wurde nach Garvey et al. angenommen, dass für eine flache Doppelschicht die Dicke der PVA-Schicht proportional zum Logarithmus des Zetapotentials ist:¹⁶⁶

$$\zeta = \Psi_d \cdot \exp[-\kappa(\delta - \Delta)] \quad (\text{Gl. 14})$$

ζ , Ψ_d , κ , δ , Δ entsprechen hierbei dem Zetapotential, dem Sternpotential, dem Kehrwert der Debye-Hückel-Länge, der Dicke der adsorbierten Polymer-Schicht beziehungsweise der Dicke der Stern-Schicht.

Unterschiedliche Mengen an PVA wurden zu CH273 (NP_i) hinzugefügt, das Zetapotential der erhaltenen Dispersionen bestimmt (siehe Abbildung 60) und mit dem Zetapotential von NP_i+T-v (-44 mV) verglichen. Zusätzlich wurden DLS-Messungen (siehe Tabelle 18) durchgeführt, die zeigen, dass der mittlere Durchmesser der Partikel infolge der Zugabe von PVA anstieg, was auf eine Adsorption des PVA hindeutet. Es wurde keine multimodale Verteilung erhalten, was im Zusammenhang mit dem nur leichten Anstieg des Partikeldurchmessers darauf schließen lässt, dass keine Koagulation stattfand.

Tabelle 18: Zetapotential und hydrodynamischer Durchmesser der Partikel nach der Zugabe von PVA. Die Konzentration an NP_i (CH273) betrug 0.56 mg·ml⁻¹.

c_{PVA} [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]	Zetapotential [mV]	D_h [nm]
0	-54	127 ± 19
24	-49	127 ± 29
45	-47	127 ± 29
65	-40	131 ± 32
83	-38	133 ± 39
100	-32	141 ± 32

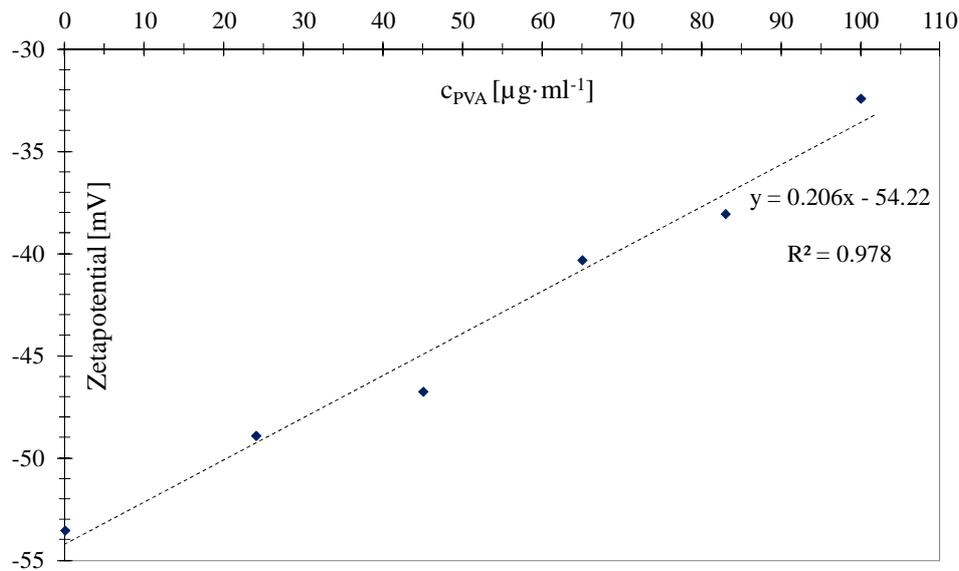


Abbildung 60: Abhängigkeit des Zetapotentials von der PVA-Konzentration.

Entsprechend Gleichung 15 wurde für die PVA-Schicht eine Dicke d von 1 nm erhalten. Dabei wurde angenommen, dass die Dichte ρ von PS und PVA in dem verwendeten System gleich der Dichte der Polymere in Bulk ($1.04 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ beziehungsweise $1.27 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) ist. Diese Annahme ist jedoch ungenau, da die Dichte der PVA-Schicht vermutlich höher ist. Eine genauere Angabe ist daher die Menge an PVA bezogen auf die Gesamtmenge an Polymer (PVA und PS), welche 7.3 Gew.-% beträgt. Mittels REM und DLS ergab sich für den mittleren Durchmesser D beziehungsweise D_h von NP_i und $\text{NP}_{i+\text{T-v}}$ ein Unterschied von 5 und 10 nm.

$$d = \frac{D}{2} \cdot \left[\sqrt[3]{\left(1 + \frac{\rho_{PS} \cdot m_{PVA}}{\rho_{PVA} \cdot m_{PS}} \right)} - 1 \right] \quad (\text{Gl. 15})$$

Es wurde ohne Erfolg versucht, die Menge an restlichem PVA mittels Titration und UV-VIS-Spektroskopie zu bestimmen.¹⁶⁷ Diese Methode beruht darauf, dass die OH-Gruppen des PVA mit Iod einen farbigen Komplex bilden. Es war nicht möglich, PVA mittels UV-VIS-Spektroskopie zu detektieren, auch nicht, nachdem die Partikel mit Säuren, Basen, Wärme oder Ultraschall behandelt worden waren. Möglicherweise war das PVA zu stark auf den Partikeln adsorbiert (siehe Kapitel 5.2.2.).

5.2.2. Redispergierbarkeit in Wasser

Um verstreckte Nanopartikel für biomedizinische Anwendungen, wie zum Beispiel in Zellversuchen, einsetzen zu können, müssen diese in wässrigen Media dispergierbar sein. Daher wurde der Einfluss der Oberflächenfunktionalisierung der verstreckten Nanopartikel auf deren Redispergierbarkeit (RD) in Wasser untersucht (siehe Tabelle 19). Die hier miteinander verglichenen verstreckten nicht-funktionalisierten Partikel (CH261-2-v₁₀₀ beziehungsweise AM-NSL-PM-v₁₀₀), Amino-funktionalisierten Partikel (AM-SL-PM-v₁₀₀), Carboxyl-funktionalisierten Partikel (AM-ASS5-2PM-v₁₀₀), Sulfat-funktionalisierten Partikel (CH69-v₁₀₀) und Sulfonat-funktionalisierten Partikel (CH273-v₁₀₀) wurden aus sphärischen PS-Partikeln mit ursprünglichen Durchmessern von 100-200 nm hergestellt und besitzen vergleichbare Aspektverhältnisse (siehe Tabelle 19). In allen Fällen konnten verstreckte Partikel erhalten werden (siehe Tabelle 19 und Abbildung 61), wenn auch nicht immer als separate Partikel.

Tabelle 19: Einfluss der Oberflächenfunktionalisierung auf die Redispergierbarkeit der verstreckten PS-Nanopartikel.

Probenbezeichnung	Oberflächenfunktionalisierung	AR	Redispergierbarkeit in H ₂ O [mg·mL ⁻¹]	Redispergierbarkeit in H ₂ O [%] ^b
CH261-2-v ₁₀₀	keine	2.6 ± 0.6	a	a
AM-NSL-PM-v ₁₀₀	keine	3.1 ± 0.5	a	a
AM-SL-PM-v ₁₀₀	-NH ₃ ⁺	2.2 ± 0.4	a	a
AM-ASS5-2PM-v ₁₀₀	-COO ⁻	2.3 ± 0.8	0.02	≈ 3
CH69-v ₁₀₀	-SO ₄ ²⁻ vom Initiator	2.5 ± 0.4	0.5	≈ 40
CH273-v ₁₀₀	-SO ₃ ⁻	2.5 ± 0.3	1.8	≈ 46
CH273-v2	-SO ₃ ⁻	-	0.8	≈ 21

^a Nicht stabil, Sedimentation.

^b Bezogen auf die Menge an Partikeln, die in dem Filmstück enthalten war, das nach der Dehnung ausgeschnitten und aufgereinigt worden war.

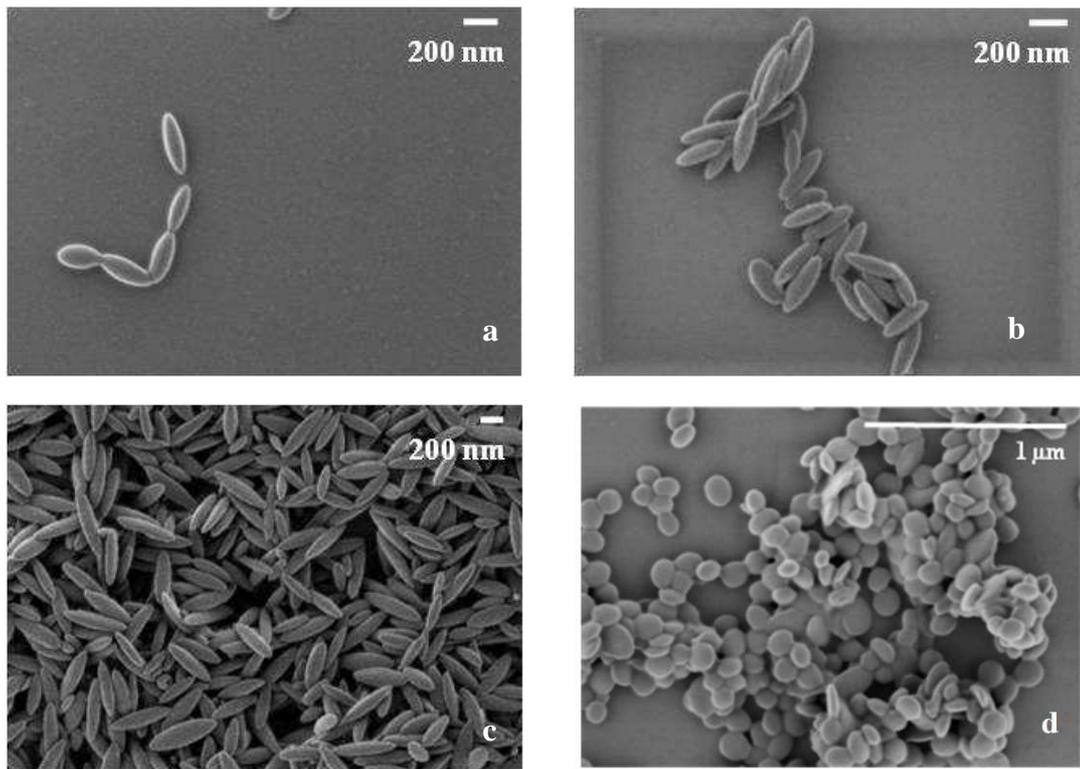


Abbildung 61: REM-Aufnahmen von funktionalisierten und nicht-funktionalisierten gedehnten PS-Nanopartikeln (AM-SL-PM- v_{100} ($-\text{NH}_3^+$) (a), AM-NSL-PM- v_{100} (nicht-funktionalisiert) (b), CH69- v_{100} ($-\text{SO}_4^{2-}$) (c), CH273- v_2 ($-\text{SO}_3^-$) (d)).

Verstreckte nicht-funktionalisierte PS-Partikel (CH261-2- v_{100} (stabilisiert mit SDS) und AM-NSL-PM- v_{100} (stabilisiert mit Lutensol AT50)) konnten nicht in Wasser redispergiert werden. In diesem Fall wirkt das PVA offensichtlich als Fällungsmittel und kann nicht von der Partikeloberfläche desorbiert werden. Ein weiterer Grund könnte der Verlust an Tensid während der Isolierung und Reinigung der gedehnten Partikel sein. REM-Aufnahmen machten deutlich, dass die Mehrzahl der Partikel aggregiert vorlag. Amino-funktionalisierte (AM-SL-PM- v_{100}) und Carboxyl-funktionalisierte (AM-ASS5-2PM- v_{100}) Partikel zeigten ebenfalls eine sehr geringe Redispergierbarkeit in Wasser (siehe Tabelle 19). In der Literatur gibt es Beispiele für uniaxial gedehnte Partikel, die mit Sulfat-Gruppen, die von dem verwendeten Initiator stammten, funktionalisiert sind.^{1,108,112} Wie in Tabelle 19 zu sehen ist, waren Sulfat-funktionalisierte Partikel (CH69- v_{100}) viel besser in Wasser redispergierbar als nicht-funktionalisierte Partikel. Auch andere Autoren beschrieben, dass PVA nicht von der Oberfläche organischer¹⁶⁸ oder anorganischer¹⁶⁹ Partikel entfernt werden konnte. Der verbleibende Polyvinylalkohol beeinflusst die Oberflächeneigenschaften der Partikel und damit deren kolloidale Stabilität und Hydrophobizität.¹⁶⁸

Durch die Verwendung Sulfonat-funktionalisierter Partikel (CH273-v₁₀₀) konnte die Redispergierbarkeit der gedehnten Partikel in Wasser weiter verbessert werden. Es wird vermutet, dass die Verformung der in die PVA-Matrix eingebetteten sphärischen Partikel infolge von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxyl-Gruppen des PVA und Gruppen auf der Oberfläche der Partikel möglich ist, welche zu einer guten Adhäsion zwischen Partikeln und Matrix führen.^{108,115} Auf der anderen Seite erschweren starke Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Partikeln und der PVA-Matrix deren Entfernung, wodurch die Redispergierbarkeit der gedehnten Partikel herabgesetzt wird. Obwohl die Eintauchzeit der Filme in das 140 °C warme Ölbad insgesamt nur wenige Sekunden dauert, ist es im Falle der Carboxyl-funktionalisierten Partikel nicht auszuschließen, dass möglicherweise eine Esterbildung stattgefunden hat.¹⁷⁰ Die größere Ladungsdichte auf der Partikeloberfläche (siehe Zetapotential in Tabelle 5) bestimmt durch den geringeren pK_a des Paares Sulfonsäure/Sulfonat^{171,172,173} begünstigt die Stabilisierung der gedehnten Partikel in Wasser und die Entfernung des PVA von deren Oberfläche. Eine weitere Erklärung für den verbleibenden Polyvinylalkohol ist, dass es durch die Erwärmung des Copolymers über dessen Glasübergangstemperatur zu einer Verzahnung von PS-Ketten an der Oberfläche und PVA-Ketten kommt, welche eine geringe Beweglichkeit erlangen, sobald beim Abkühlen die Glasübergangstemperatur wieder unterschritten wird. Der Polyvinylalkohol ist daher fest eingebunden und kann bei der Reinigung der Proben nicht entfernt werden.

Die Redispergierbarkeit biaxial gedehnter Partikel (CH273-v2) war geringer als die der entsprechenden uniaxial gedehnten Partikel (CH273-v₁₀₀). Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass in dem Film während der biaxialen Dehnung Koaleszenz eintritt, da hier im Vergleich zur uniaxialen Dehnung eine stärkere Dickenabnahme des Filmes herbeigeführt wird.

Für die Synthese der bisher verwendeten PS-Partikel mittels radikalischer Polymerisation in direkter Miniemulsion wurde in den meisten Fällen SDS als Tensid eingesetzt. Bei den nachfolgend beschriebenen Proben wurde anstelle von SDS Ligninsulfonat (LS) als Tensid verwendet, welches ein Derivat von einem Naturstoff ist. Außerdem wurde im vorigen Abschnitt gezeigt, dass die Redispergierbarkeit Sulfonat-funktionalisierter verstrecker PS-Partikel am höchsten war. Mit Hilfe der Spinning-Drop-Methode wurde zunächst die Grenzflächenspannung γ zwischen Styrol und zwei wässrigen LS-Lösungen unterschiedlicher

Konzentration bestimmt (siehe Tabelle 20). Für 1.2 Gew.-% LS (bezogen auf die disperse Phase bei der später hergestellten Miniemulsion) (CH216) wurde ein Wert von $17 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ erhalten. Da die Grenzflächenspannung zwischen Styrol und reinem Wasser bei $35 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (bestimmt bei $19 \text{ }^\circ\text{C}$)¹⁷⁴ liegt, macht das erhaltene Ergebnis deutlich, dass LS grenzflächenaktiv ist. Es wurde ferner eine wässrige SDS-Lösung hergestellt, die bezogen auf das Gewicht die gleiche Menge an Tensid enthielt. Die Bestimmung der Grenzflächenspannung zwischen dieser Lösung und Styrol ergab einen etwa halb so hohen Wert von $9 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Während die Miniemulsionspolymerisation von Styrol mit 1.2 Gew.-% SDS (bezogen auf die disperse Phase) als Tensid üblicherweise zu einem Partikeldurchmesser von etwa 100 nm führt,³⁸ wurden hier unter Verwendung von 1.2 Gew.-% LS Partikel mit einer Größe von circa 396 nm erhalten. Zudem weisen die erhaltenen Partikel eine breite Größenverteilung auf (siehe Tabelle 20 und Abbildung 62a). Es ist bekannt, dass die Partikelgröße durch die eingesetzte Tensidmenge beeinflusst werden kann.^{38,47} Um kleinere Partikel zu erhalten, wurde diese daher erhöht. Wie in Tabelle 20 zu sehen ist, führte die Verwendung von 22.1 Gew.-% LS (CH217) (Erhöhung der Tensidmenge im Vergleich zu CH216 um den Faktor 18.4) zu einer Abnahme des Partikeldurchmessers auf 235 nm.

Tabelle 20: Grenzflächenspannung γ von Styrol/wässriger Tensidlösung sowie nach der Polymerisation der Miniemulsionen erhaltener Partikeldurchmesser.

Probe	γ^b [mN·m ⁻¹]	Partikeldurchmesser [nm] ^c
1.2 Gew.-% Ligninsulfonat ^a (CH216)	17	396 ± 97
22.1 Gew.-% Ligninsulfonat ^a (CH217)	11	235 ± 27
1.2 Gew.-% SDS ^a	9	$\approx 100^{38}$

^a Bezogen auf die disperse Phase. ^b Mittels der Spinning-Drop-Methode bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ bestimmte Grenzflächenspannung zwischen Styrol und den wässrigen Tensidlösungen. ^c Bestimmt mittels DLS.

Die verstreckten Partikel der Probe CH216 (CH216- v_{100} , siehe Abbildung 62b) besaßen ein Aspektverhältnis von 4.1 ± 0.4 . Die verstreckten Partikel wiesen wie die ursprüngliche Probe eine breite Größenverteilung auf ($A = 1087 \pm 280 \text{ nm}$ und $B = 262 \pm 56 \text{ nm}$). Ihre Redispersierbarkeit in Wasser lag bei etwa 40% bezogen auf die Menge an Partikeln, die in dem Stück des gedehnten Filmes enthalten war, das aufgereinigt wurde.

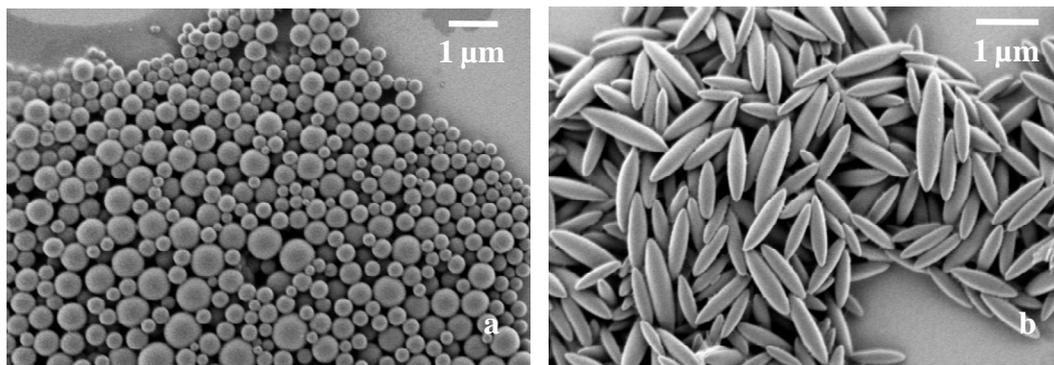


Abbildung 62: Mit Ligninsulfonat als Tenisid hergestellte PS-Partikel vor (CH216) (a) und nach der Dehnung (CH216-v₁₀₀) (b).

5.2.3. Verstreckte Multikompartiment-Partikel

In diesem Abschnitt soll die Dehnung von PS/Magnetit-Partikeln sowie von Kern-Schale-Partikeln beschrieben werden.

5.2.3.1. Uniaxiale Dehnung von PS/Magnetit-Partikeln

Als ein Beispiel für Hybrid-Nanopartikel wurden Sulfonat-funktionalisierte magnetithaltige PS-Partikel gedehnt (MB-P-039-J-v₁₀₀) (siehe Abbildung 63). Es wurden Partikel mit einem Aspektverhältnis von 2.5 ± 0.4 ($A = 216 \pm 41$ nm, $B = 86 \pm 41$ nm) erhalten. Die Redispergierbarkeit der verstreckten Partikel in Wasser lag bei ungefähr 43% bezogen auf die Menge der Partikel, die in dem Stück des gedehnten Filmes enthalten war, das aufgereinigt wurde. Obwohl das Magnetit vor der Dehnung homogen in den Polymerpartikeln verteilt war (siehe Abbildung 63a), liegen die Magnetit-Cluster in den verstreckten Partikeln aggregiert vor (siehe Abbildung 63b). Wahrscheinlich tritt infolge des Erwärmens während des Dehnungsprozesses eine Aggregation und Phasenseparation ein.

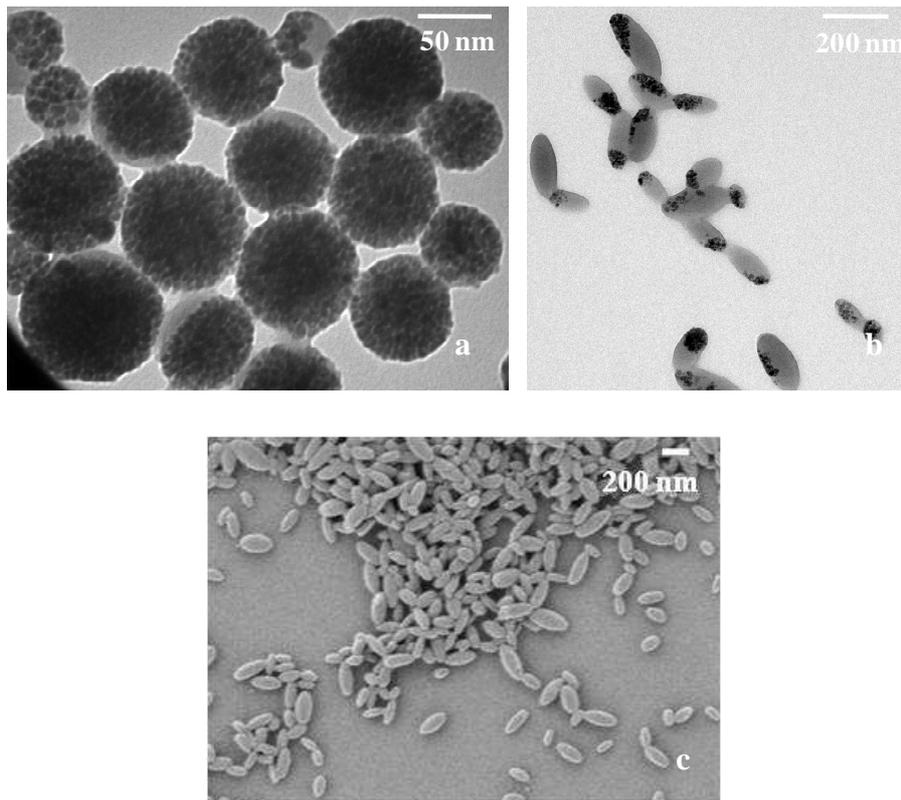


Abbildung 63: TEM-Aufnahmen der magnetithaltigen PS-Partikel vor (a) und nach der Dehnung (b) sowie REM-Aufnahme der gedehnten Partikel (c).

5.2.3.2. Dehnung von Kern-Schale-Partikeln

Kern-Schale-Nanopartikel mit einem flüssigen Kern eignen sich insbesondere für die Verkapselung von Arzneistoffen. Abbildung 64 zeigt verstreckte Carboxyl-funktionalisierte Nanokapseln. Die Dehnung wurde entweder uniaxial oder biaxial durchgeführt (PS-AA-05-v₁₀₀ beziehungsweise PS-AA-05-v2). Da das Hexadekan während der Probenvorbereitung für die Elektronenmikroskopie verdampft, ähneln die Morphologien der verstreckten Nanokapseln „Kanus“ mit einem Aspektverhältnis von 3.1 ± 0.9 (berechnet ausgehend von der Kontur) und „Doughnuts“. Die verstreckten Partikel waren jedoch kaum in Wasser redispergierbar und sedimentierten kurze Zeit später wieder.

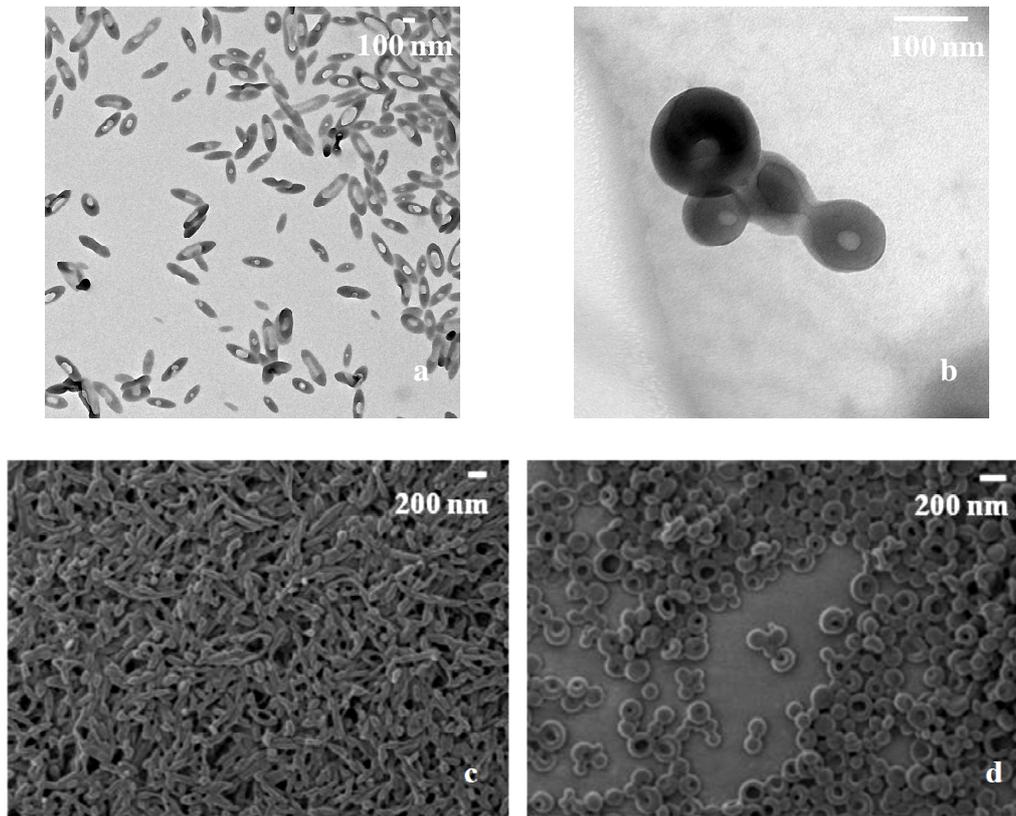


Abbildung 64: TEM- und REM-Aufnahmen der Probe PS-AA-05 nach uniaxialer Dehnung (PS-AA-05-v₁₀₀) (a, c) und biaxialer Dehnung (PS-AA-05-v₂) (b, d).

Wie bei den unter 5.2.2. beschriebenen Nanopartikeln konnte die Redispergierbarkeit RD (in Prozent bezogen auf die Menge der Partikel, die in dem Stück des gedehnten Filmes enthalten war, das aufgereinigt wurde) durch die Copolymerisation von Styrol mit Styrolsulfonat anstelle von Acrylsäure verbessert werden. Dennoch war die Konzentration c_{RD} der in Wasser redispergierten Proben immer noch gering ($c_{RD} = 0.05 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, RD = 4% für die Probe CH129-v₁₀₀ und $c_{RD} = 0.5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, RD = 6% für die Probe CH129-v₂). Die sehr geringe Redispergierbarkeit kann auf die schlechten mechanischen Eigenschaften der Polymerhülle der Nanokapseln zurückzuführen sein.

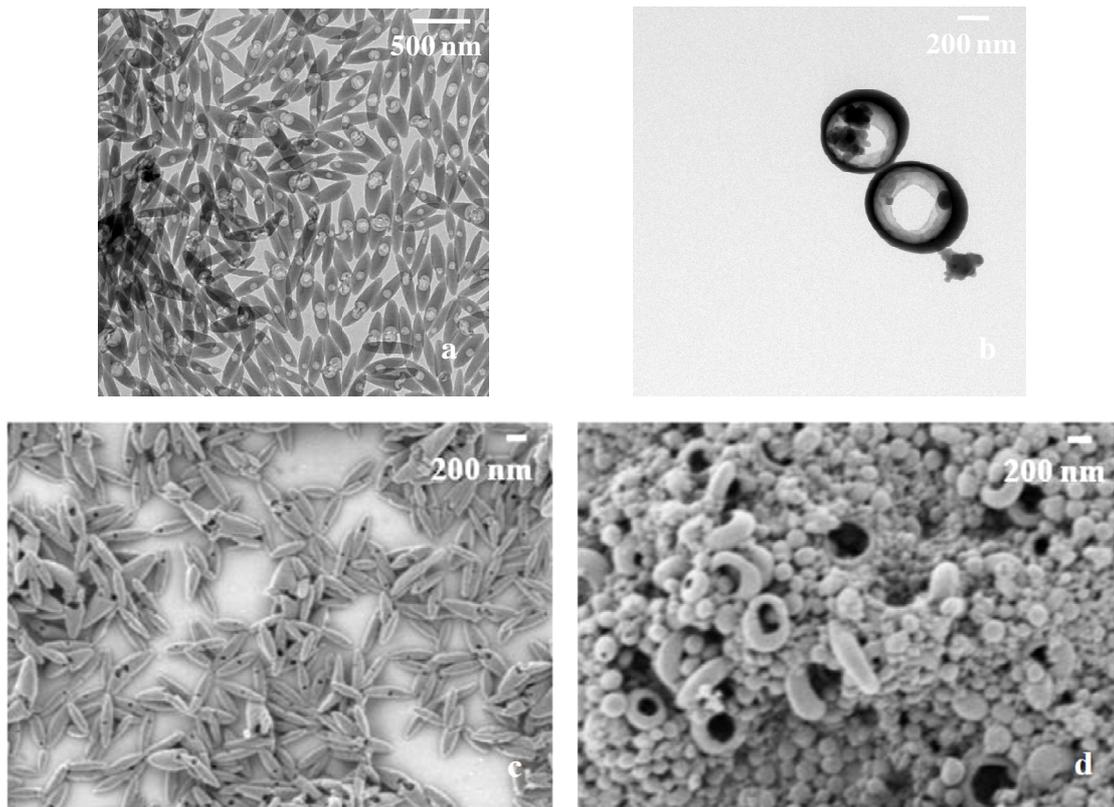


Abbildung 65: TEM-Aufnahmen der Probe CH129 nach uniaxialer Dehnung (CH129-v₁₀₀) (a) beziehungsweise biaxialer Dehnung (CH129-v₂) (b) sowie REM-Aufnahmen von CH129-v₁₀₀ (c) beziehungsweise CH129-v₂ (d).

5.2.4. Rückverformung verstreckter Partikel

Das Aspektverhältnis der gedehnten Partikel kann über das Ausmaß der Dehnung des Films beeinflusst werden. Partikel mit einem kleinen Aspektverhältnis von 1.3 ± 0.1 (CH164-v₁₀) wurden, wie in Tabelle 15 und Abbildung 52 dargestellt, durch eine Dehnung um 10% erhalten. Es ist aber auch möglich, das Aspektverhältnis gedehnter Partikel wieder zu verringern, indem man diese für eine bestimmte Zeit einer gewissen Temperatur aussetzt. Dies ist in Tabelle 21 gezeigt. Die hier verwendeten gedehnten Partikel (CH273-v₁₀₀) besaßen ein Aspektverhältnis von 3.6 ± 0.6 . Mittels DSC wurde für die ursprünglichen sphärischen Partikel eine Glasübergangstemperatur von 87 °C ermittelt.

Tabelle 21: Thermische Behandlung von gedehnten Partikeln mit einem Aspektverhältnis von 3.6 ± 0.6 . Der Durchmesser der ursprünglichen sphärischen Partikel lag bei 100 ± 15 nm.

T [°C]	t [min]	A [nm]	B [nm]	AR
70	60	261 ± 32	75 ± 10	3.5 ± 0.4
80	60	262 ± 23	71 ± 4	3.7 ± 0.3
90	30	268 ± 32	71 ± 7	3.8 ± 0.4
100	15	271 ± 34	75 ± 9	3.7 ± 0.5
100	45	222 ± 22	74 ± 7	3.0 ± 0.3
120	15	166 ± 16	79 ± 7	2.1 ± 0.2
120	30	148 ± 13	92 ± 7	1.6 ± 0.1
120	60	141 ± 11	93 ± 7	1.5 ± 0.1
120	90	137 ± 14	94 ± 11	1.5 ± 0.1
120	120	127 ± 12	91 ± 7	1.4 ± 0.1
120	150	131 ± 14	93 ± 9	1.4 ± 0.1
120	210	138 ± 15	104 ± 13	1.3 ± 0.1
120	300		Aggregation	

Bei Temperaturen zwischen 70 °C und 90 °C war, wie aufgrund des DSC-Ergebnisses erwartet, keine Verformung der Partikel zu beobachten. Nachdem die gedehnten Partikel für 45 min einer Temperatur von 100 °C ausgesetzt waren, war eine leichte Verringerung des Aspektverhältnisses festzustellen. Durch Erhöhung der Temperatur auf 120 °C war es möglich, das Aspektverhältnis auf etwa 1.5 (120 °C für 30 min) zu verringern. Eine weitere Verkleinerung des Aspektverhältnisses war nicht möglich, da die Nanopartikel nach einiger Zeit anfangen zu koaleszieren. Abbildung 66 zeigt Nanopartikel mit ungefähr demselben Aspektverhältnis, die entweder durch Dehnung oder nach thermischer Behandlung erhalten wurden. Vergleicht man die Form der entsprechenden Partikel miteinander, so deutet sich an, dass die Enden der Partikel nach der thermischen Behandlung etwas runder zu sein scheinen. Ründere Enden entsprechen einer kleineren Krümmung und einer kleineren Oberflächenenergie, was im Allgemeinen bevorzugt wird. Während des Dehnungsvorgangs werden die Partikel zusammen mit der Matrix verformt und die rasche Abkühlung unter die Glasübergangstemperatur der Partikel nach der Dehnung konserviert deren Form, was erklärt, warum in diesem Fall die Enden der Partikel spitzer erscheinen. Dies ist besonders bei großen Aspektverhältnissen sichtbar, wo der Querschnitt längs der Polarachse eine *Vesica piscis*-Morphologie aufweist. Die Tatsache, dass die gedehnten Partikel beinahe ihre ursprüngliche Form wiedererlangen, zeigt, dass eine Art „Form-Gedächtnis“ vorhanden ist.

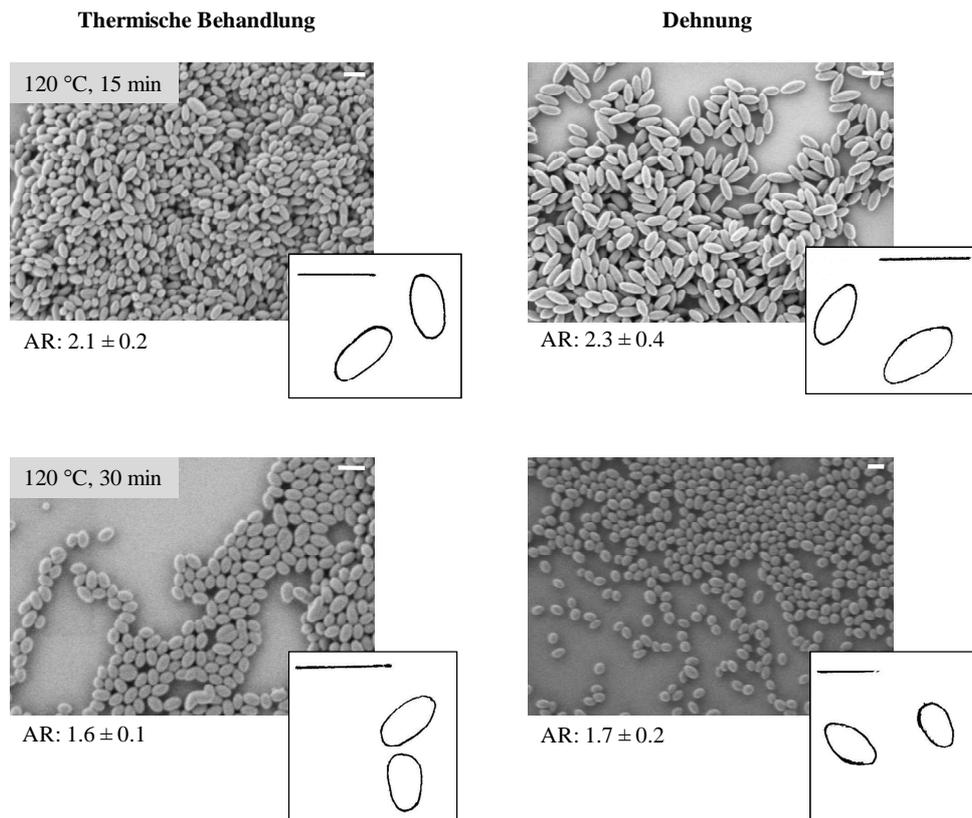


Abbildung 66: Vergleich der Form der Partikel nach thermischer Behandlung von CH273-v₁₀₀ und nach Dehnung (CH273-v₂₅ und CH273-v₅₀). Die Skala entspricht jeweils 200 nm.

5.2.5. Adsorption von fluoreszenzmarkiertem menschlichem Serumalbumin

Um zu untersuchen, ob auf der Oberfläche der gedehnten Partikel die Ladungen noch gleichmäßig verteilt sind oder ob infolge der Dehnung eine erhöhte Ladungsdichte an den Enden der Partikel vorliegt (siehe Abbildung 67), wurde menschliches Serumalbumin (HSA) auf den gedehnten Partikeln adsorbiert. HSA war zuvor mit dem Fluoreszenzfarbstoff Alexa Fluor[®] 488 markiert worden, um die Verteilung der Oberflächenladungen auf den gedehnten Partikeln mittels STED-Mikroskopie darstellen zu können. Für die Versuche wurden negativ geladene Sulfonat-funktionalisierte PS-Partikel verwendet. Bei CH171 und CH177 beruht die Oberflächenfunktionalisierung auf der Copolymerisation von Styrol mit Styrolsulfonat in direkter Miniemulsion. Als Tensid wurde SDS eingesetzt; die beiden Proben wurden nicht dialysiert. CH194 entspricht der dialysierten Probe CH171. CH195 wurde unter Verwendung von Styrol und P(SSNa) mittels Emulsionspolymerisation hergestellt.¹⁴⁵ Die Eigenschaften der verstreckten Partikel der vier Proben sind in Tabelle 22 zusammengefasst. Die Partikel der

Probe CH177- v_{100} (siehe auch Abbildung 68a2) weisen im Gegensatz zu den übrigen Proben eine sehr breite Größenverteilung auf.

Tabelle 22: Adsorption von fluoreszenzmarkiertem HSA auf verstreckten PS-Partikeln.

Probenbezeichnung ^a	<i>A</i> [nm]	<i>B</i> [nm]	AR	Oberfläche [nm ²]	Partikel/HSA [mg/mg]	HSA [mg·nm ⁻²]
CH171- v_{100}	236 ± 25	71 ± 6	3.4 ± 0.5	42815	272/1	2.1·10 ⁻⁸
					136/1	4.3·10 ⁻⁸
					84/1	7.0·10 ⁻⁸
					27/1	20·10 ⁻⁸
CH194- v_{100}	251 ± 23	72 ± 7	3.5 ± 0.5	61701	146/1	1.4·10 ⁻⁸
CH177- v_{100}	565 ± 157	256 ± 55	2.2 ± 0.5	383241	45/1	1.4·10 ⁻⁸
					9/1	7.2·10 ⁻⁸
CH195- v_{100}	1092 ± 134	237 ± 18	4.7 ± 0.8	390308	9/1	3.6·10 ⁻⁸
						7.2·10 ⁻⁸

^a Die Anzahl der geladenen Gruppen wurde vor der Dehnung mittels PCD bestimmt. Für CH171 ergab sich ein Wert von 1.9 Gruppen/nm², für CH194 ein Wert von 1.4 Gruppen/nm². Für CH177 und CH195 wurden 4.3 beziehungsweise 0.4 Gruppen/nm² ermittelt.

Es wurden unterschiedliche Mengen an fluoreszenzmarkiertem HSA verwendet (siehe Tabelle 22). Mittels STED-Mikroskopie (siehe Abbildung 68) konnte bei CH177- v_{100} bei einer eingesetzten Menge an fluoreszenzmarkiertem HSA von 7.2·10⁻⁸ mg·nm⁻² beobachtet werden, dass dieses entlang des Umrisses der Oberfläche der gedehnten Partikel nicht gleichmäßig verteilt war. Bei etwa 20-30% der gedehnten Partikel war an den Enden der Partikel eine erhöhte Konzentration an HSA zu erkennen. Obwohl bei CH171- v_{100} und CH177- v_{100} Proben mit vergleichbaren Mengen an eingesetztem HSA von 7.0·10⁻⁸ mg·nm⁻² beziehungsweise 7.2·10⁻⁸ mg·nm⁻² (siehe Tabelle 22) hergestellt worden waren, wurde nur bei CH177- v_{100} bei einem Teil der Partikel (circa 20-30%) eine erhöhte Ladungsdichte an den Enden der Partikel gefunden. Die Abmessungen der gedehnten Partikel sind bei CH171- v_{100} deutlich kleiner als bei CH177- v_{100} ($A \approx 240$ nm und $B \approx 70$ nm im Vergleich zu $A \approx 570$ nm und $B \approx 260$ nm) und möglicherweise zu klein, um mit dem verwendeten Mikroskop, das eine untere Auflösungsgrenze von circa 80 nm besitzt, ausreichend erfasst zu werden. Es wäre außerdem möglich, dass die Dehnung zwar zu einer ungleichmäßigen Verteilung der Ladungsdichte entlang der Partikeloberfläche führt, dieser Effekt jedoch durch die Anwesenheit der noch vorhandenen restlichen PVA-Hülle abgeschwächt wird. Bei CH195- v_{100} beträgt A etwa 1.1 μ m und B etwa 240 nm; die verstreckten Partikel weisen im Gegensatz zu CH177- v_{100} eine

relativ enge Größenverteilung auf (siehe Tabelle 22 und Abbildung 68a3). Bei Verwendung derselben Menge an HSA von $7.2 \cdot 10^{-8} \text{ mg} \cdot \text{nm}^{-2}$ wie bei CH177-v₁₀₀ wurde bei CH195-v₁₀₀ ebenfalls beobachtet, dass das fluoreszenzmarkierte HSA entlang des Umrisses der Oberfläche ungleichmäßig verteilt war. Hier war bei etwa der Hälfte aller Partikel eine erhöhte Konzentration an HSA an deren Enden erkennbar. Jedoch ist zu berücksichtigen, dass die an den Enden der Partikel betrachtete Oberfläche im Vergleich zu der in der Mitte der Partikel betrachteten Oberfläche viel kleiner ist, so dass keine eindeutige Schlussfolgerung bezüglich der tatsächlichen Verteilung der Ladungsdichte an der Oberfläche der Partikel gezogen werden kann. Hierzu ist es notwendig, eine entsprechende Normierung, die Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein wird, vorzunehmen.

Bei den Proben CH177-v₁₀₀ und CH195-v₁₀₀ mit einer eingesetzten Menge an HSA von $1.4 \cdot 10^{-8} \text{ mg} \cdot \text{nm}^{-2}$ beziehungsweise $3.6 \cdot 10^{-8} \text{ mg} \cdot \text{nm}^{-2}$ war keine ungleichmäßige Verteilung an HSA beziehungsweise der Oberflächenladungen auf den gedehnten Partikeln zu beobachten. Wahrscheinlich war bei diesen beiden Proben die eingesetzte Menge an HSA und damit die Konzentration des Fluoreszenzfarbstoffes für eine ausreichende Detektion der Partikel zu niedrig gewählt worden.

Auch Ho et al. konnten mit ihren Versuchen nicht nachweisen, dass nach der Dehnung die Oberflächenladungsdichte nicht mehr einheitlich ist.¹⁷⁵ Die Autoren heterokoagulierten kleine, positiv geladene PS-Partikel mit einem Durchmesser von 47 nm mit verstreckten, negativ geladenen PS-Mikropartikeln. Zhang et al. dehnten PMMA-Partikel, deren Stabilisator zuvor fluoreszenzmarkiert worden war (kovalente Bindung zwischen Fluoreszenzfarbstoff und Stabilisator und zwischen Stabilisator und PMMA-Partikeln).¹⁰⁵ Nach der Dehnung war keine wesentliche ungleichmäßige Verteilung des Fluoreszenzfarbstoffes entlang der Partikeloberfläche detektierbar. Die Autoren vermuteten daraufhin, dass sich der Stabilisator während der Dehnung wieder selbst umverteilt haben musste.

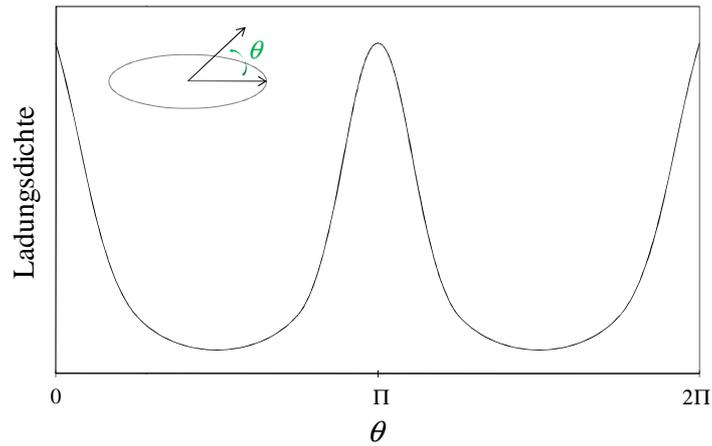


Abbildung 67: Schematische Darstellung der in Folge der Dehnung theoretischen Verteilung der Ladungsdichte an der Oberfläche der Partikel.

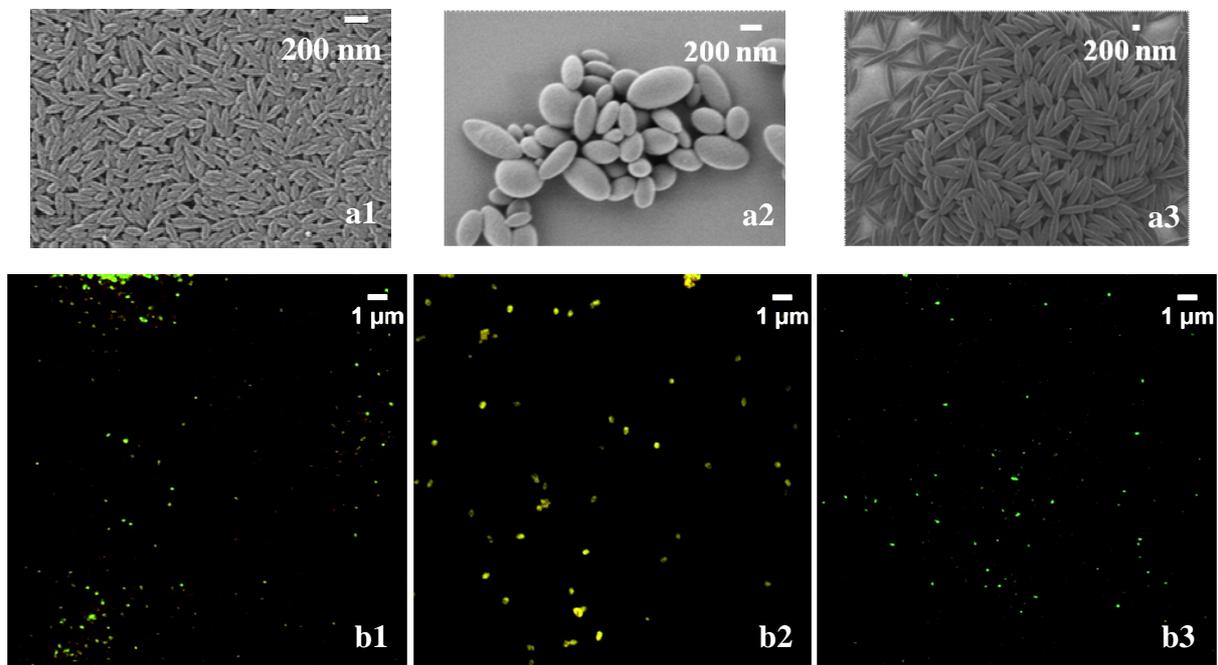


Abbildung 68: REM-Aufnahmen der gedehnten Partikel vor der Adsorption von fluoreszenzmarkiertem HSA (a) und STED-Aufnahmen nach der Adsorption von fluoreszenzmarkiertem HSA (b): CH194- v_{100} (a1, b1), CH177- v_{100} (Menge an HSA: $7.2 \cdot 10^{-8} \text{ mg} \cdot \text{nm}^{-2}$) (a2, b2) und CH195- v_{100} (Menge an HSA: $3.6 \cdot 10^{-8} \text{ mg} \cdot \text{nm}^{-2}$) (a3, b3).

5.2.6. Wechselwirkung ellipsenförmiger Sulfonat-funktionalisierter PS-Nanopartikel mit mesenchymalen Stammzellen

In 5.2.2. wurde gezeigt, dass Sulfonat-funktionalisierte PS-Nanopartikel die beste Redispersierbarkeit in Wasser aufwiesen. Um die Wechselwirkung ellipsenförmiger Nanopartikel mit mesenchymalen Stammzellen zu untersuchen, wurden daher Sulfonat-funktionalisierte PS-Nanopartikel mit einem Aspektverhältnis von 2.3, 4.0 und 5.9 verwendet. Mittels Durchflusszytometrie wurde die Zellaufnahme quantitativ und qualitativ von L. F. und J. C. untersucht. Wie in Abbildung 69a zu sehen ist, nahm die Zellaufnahme der verstreckten Partikel mit steigendem Aspektverhältnis ab. Ferner zeigten die verstreckten Partikel eine geringere Zellaufnahme als ihre sphärischen Pendanten gleichen Volumens. Qualitative Untersuchungen mittels REM zeigten, dass die verstreckten Nanopartikel bevorzugt entlang der Polarachse auf der Zellmembran adsorbiert wurden (siehe Abbildung 69b). Infolgedessen nehmen die Zellen die verstreckten Nanopartikel als Objekte mit einer sehr geringen Krümmung wahr. Der maximale Krümmungsradius nimmt dabei mit steigendem Aspektverhältnis zu; die Nanopartikel erscheinen für die Zellen sehr groß, was dazu führen kann, dass spezifische Aufnahmemechanismen der Endozytose gehemmt werden.¹⁷⁶ Setzt man voraus, dass die Verteilung der Ladungsdichte an der Oberfläche der gedehnten Partikel nicht mehr gleichmäßig ist, so wird aufgrund von Coulombschen Wechselwirkungen zwischen der negativ geladenen Zelloberfläche und den negativ geladenen Partikeln die Adsorption entlang deren Polarachse begünstigt, da hier eine geringere Ladungsdichte vorliegt.

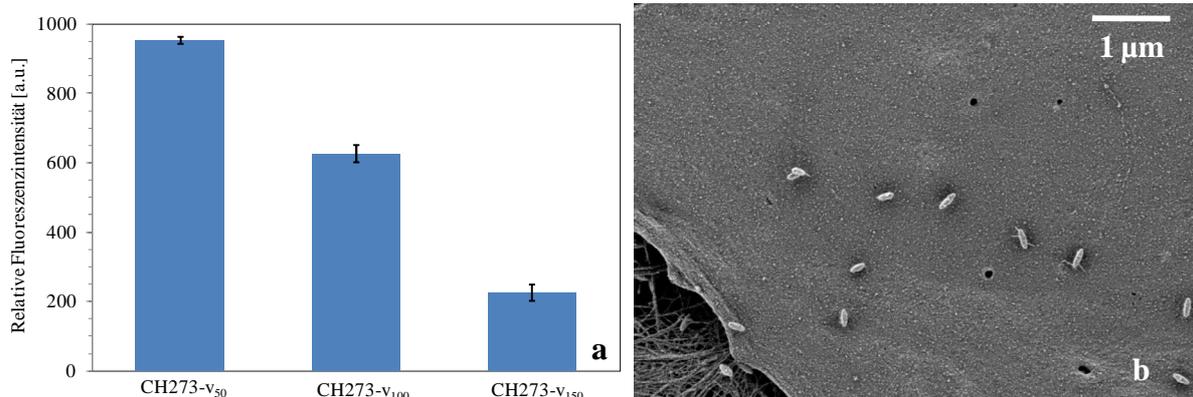


Abbildung 69: Aufnahme verstreckter Sulfonat-funktionalisierter PS-Nanopartikel in mesenchymale Stammzellen in Abhängigkeit von ihrem Aspektverhältnis (a) und REM-Aufnahme, die die verstreckten Nanopartikel (AR = 4.0) auf der Zellmembran zeigt (b). Die Zellversuche wurden von J. C. (Abbildung 69a) und L. F. (Abbildung 69b) durchgeführt.

Durch uniaxiale oder biaxiale Dehnung konnten verstreckte PS-Nanopartikel hergestellt werden, deren Redispergierbarkeit in Wasser von deren Oberflächenfunktionalisierung abhängig war. Die beste Redispergierbarkeit (46% bezogen auf die Menge an Partikeln, die in dem Filmstück enthalten war, das nach der Dehnung ausgeschnitten und aufgereinigt worden war) zeigten Sulfonat-funktionalisierte Partikel. Es wurden ferner uniaxial und biaxial gedehnte Sulfonat-funktionalisierte Nanokapseln und uniaxial gedehnte magnetithaltige PS-Partikel hergestellt. Bakterienähnliche Strukturen wurden nachgeahmt, indem gedehnte Nanopartikel erwärmt wurden, um ihre Rückverformung zu einer wieder beinahe - aber nicht ganz - sphärischen Form herbeizuführen.

5.3. Herstellung verstreckter Partikel über Elektrosponnen

Die Redispergierbarkeit der mittels der Film-Dehnungs-Methode gedehnten PS-Partikel konnte, wie unter 5.2.2. beschrieben, zwar durch die Verwendung Sulfonat-funktionalisierter Partikel verbessert werden, jedoch ist die Film-Dehnungs-Methode nicht zur Herstellung größerer Mengen an Material geeignet. Eine Methode, die die Herstellung größerer Mengen an Material ermöglichen würde, ist Elektrosponnen, da es sich hierbei um einen kontinuierlichen Prozess handelt. Es wurde daher versucht, mittels Elektrosponnen ellipsenförmige PS-Partikel herzustellen. Für die Vorbereitung der elektrosponnenden Proben wurde auf zwei unterschiedliche Weisen verfahren, die schematisch in Abbildung 70 dargestellt sind.

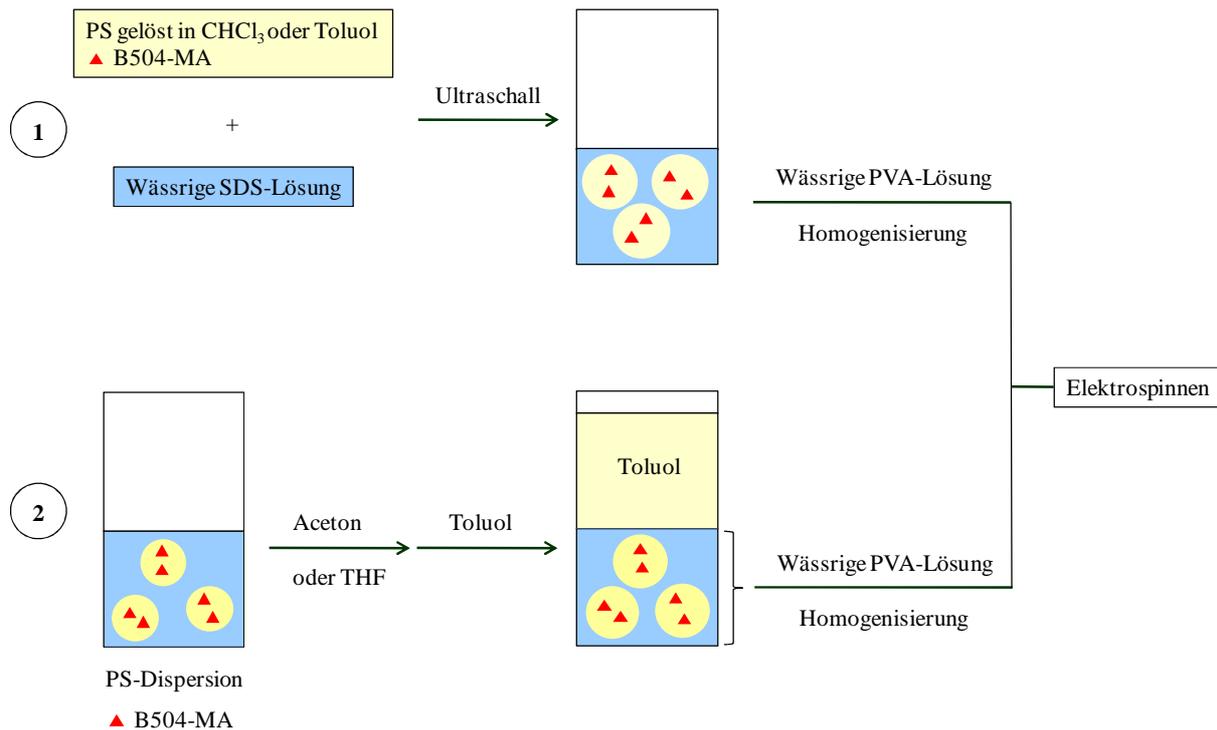


Abbildung 70: Schematische Darstellung zur Herstellung der für das Elektrosponnen verwendeten Proben.

Es wurden zunächst (Methode 1) zwei Proben (CH179C und CH180A) mit $\text{PVA}_{250-700}$ und einem Verhältnis von PS/ CHCl_3 beziehungsweise PS/Toluol von 1/100 (bezogen auf das Gewicht) ($c_{\text{PS}} = 1\%$, $M_{\text{n(PS)}} \approx 60000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) hergestellt (siehe Tabelle 23). Für CH179A betrug das Verhältnis von $\text{PVA}_{250-700}$ /PS 100/1 (bezogen auf das Gewicht). Wie die REM-Aufnahme in Abbildung 71a zeigt, wird die elektrosponnene Probe von Perlen dominiert. Um deren Bildung zu verringern, wurde die Konzentration an $\text{PVA}_{250-700}$ erhöht (CH170C, siehe Abbildung 71b). Eine höhere Viskosität der elektrozuspinnenden Lösung begünstigt die Bildung glatter Fasern.¹⁷⁷ Mittels STED-Mikroskopie wurde die Form der fluoreszenzmarkierten PS-Partikel in den PVA-Fasern untersucht. Wie in Abbildung 72 zu sehen ist, wurden unabhängig davon, ob Chloroform oder Toluol als Lösungsmittel verwendet worden waren, keine verstreckten Partikel erhalten. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass aufgrund der zu hohen Verdünnung das Lösungsmittel zu langsam verdampft ist.

Tabelle 23: Elektrosponnen mit PVA₂₅₀₋₇₀₀ und einem Verhältnis von PS/Lösungsmittel von 1/100 ($M_{n(PS)} \approx 60000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Die Angabe PS/Lösungsmittel beziehungsweise PVA₂₅₀₋₇₀₀/PS bezieht sich jeweils auf das Gewicht.

Probenbezeichnung	Lösungsmittel	Tröpfchengröße ^a [nm]	PVA ₂₅₀₋₇₀₀ /PS	U [kV]	d^b [cm]	v^c [mL·h ⁻¹]
CH179A	CHCl ₃	497 ± 64	100/1	20	10.5	2.5
CH179C			250/1			
CH180A	Toluol	486 ± 52	250/1	20	10.5	2.5

^a Bestimmt mittels DLS. ^b Abstand zwischen Spitze und Kollektor. ^c Flussrate.

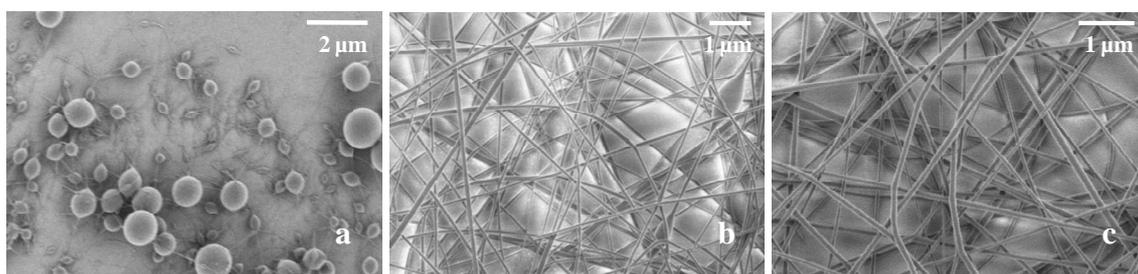


Abbildung 71: REM-Aufnahmen der Fasern von CH179A (a), CH179C (b) und CH180A (c).

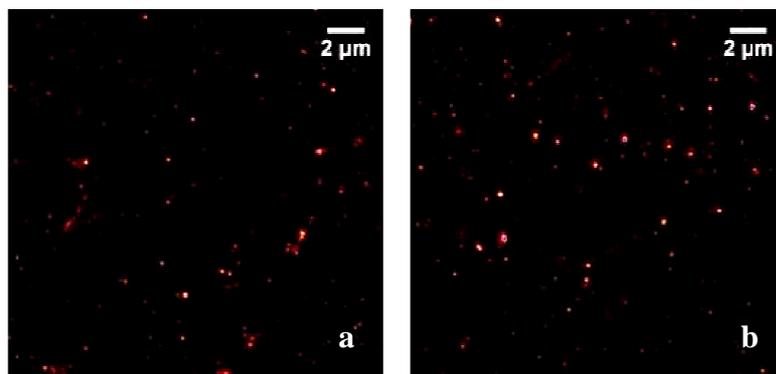


Abbildung 72: STED-Aufnahmen von CH179C (a) und CH180A (b).

Bei Verwendung von PVA₂₅₀₋₇₀₀ und einer Konzentration an PS in der dispersen Phase von 1% (Methode 1) ($M_{n(PS)} \approx 60000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) wurden keine verestreckten Partikel erhalten.

Die Konzentration von PS in der dispersen Phase wurde im Folgenden erhöht. Es wurde ein Verhältnis von PS/CHCl₃ (CH190) und von PS/Toluol (CH191A) von 1/10 ($c_{PS} = 10\%$, $M_{n(PS)} \approx 34250 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) verwendet (siehe Tabelle 24). Bei beiden Proben waren mittels STED-Mikroskopie in erster Linie sphärische Partikel zu sehen (siehe Abbildung 74). Nur ganz vereinzelt waren leicht anisotrope Partikel zu erkennen. Da während der Behandlung der Proben mit Ultraschall bereits ein Teil (44%) des Lösungsmittels, wie gravimetrisch für CH191A bestimmt wurde, verdampfte, war dessen Konzentration wahrscheinlich zu niedrig,

um während des Elektrosinnens zu einer effektiven Verformung der Partikel zu führen. Ferner ist die noch vorhandene Menge an Lösungsmittel wahrscheinlich während des Elektrosinnens zu schnell verdampft.

Tabelle 24: Elektrosinnen mit PVA₂₅₀₋₇₀₀ und einem Verhältnis von PS/Lösungsmittel von 1/10 ($M_{n(PS)} \approx 34250 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Die Angabe PS/Lösungsmittel beziehungsweise PVA₂₅₀₋₇₀₀/PS bezieht sich jeweils auf das Gewicht.

Proben- bezeichnung	Lösungsmittel	Tröpfchengröße ^a [nm]	PVA ₂₅₀₋₇₀₀ /PS	U [kV]	d [cm]	v [mL·h ⁻¹]
CH190	CHCl ₃	174 ± 33				
CH191A	Toluol	103 ± 19 (8%), 256 ± 35 (92%)	21/1	20	10.5	2.5

^a Bestimmt mittels DLS. Für CH191A wurde eine bimodale Größenverteilung erhalten.

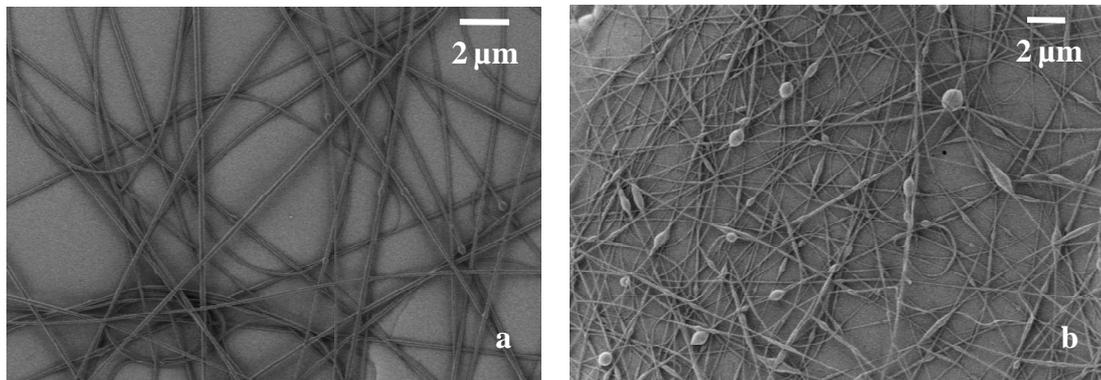


Abbildung 73: REM-Aufnahmen der Fasern von CH190 (a) und CH191A (b).

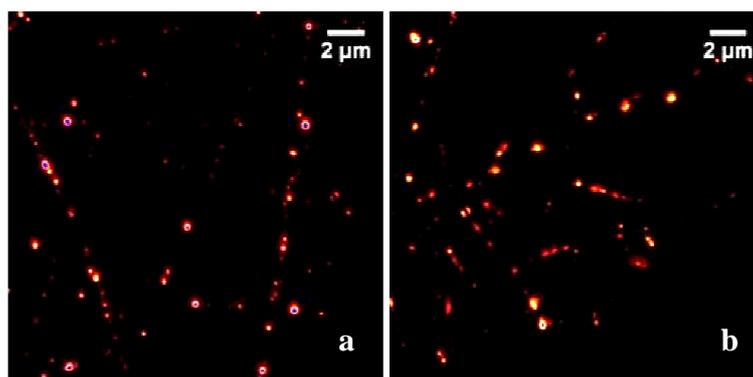


Abbildung 74: STED-Aufnahmen von CH190 (a) und CH191A (b).

Bei Verwendung von PVA₂₅₀₋₇₀₀ und einer Konzentration von PS in der dispersen Phase von 10% (Methode 1) ($M_{n(PS)} = 34250 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) wurden nur ganz vereinzelt leicht anisotrope Partikel erhalten.

Um die PS-Partikel wieder zu isolieren, ist es nötig, die PVA-Fasern aufzulösen. Da das bisher verwendete PVA₂₅₀₋₇₀₀ fast vollständig hydrolysiert ist (Hydrolysegrad 98-99 mol%), besitzt es jedoch eine geringe Löslichkeit in Wasser¹⁷⁸ beziehungsweise Isopropanol/Wasser. Daher wurde PVA₂₅₅₀ eingesetzt, welches eine bessere Löslichkeit aufwies. Bei den in Tabelle 25 aufgeführten zwei Proben wurde wieder ein Verhältnis von PS/Toluol von 1/10 ($c_{\text{PS}} = 10\%$, $M_{\text{n(PS)}} \approx 34250 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) gewählt. Das Verhältnis von PVA₂₅₅₀/PS betrug 46/1 (CH193A) beziehungsweise 23/1 (CH196). Mittels STED-Mikroskopie konnte kein signifikanter Unterschied zwischen den elektrogewebenen Proben festgestellt werden (siehe Abbildung 75a und b). Es lagen fast ausschließlich sphärische, nicht verstreckte Partikel vor. Dies ist auch in REM-Aufnahmen (siehe Abbildung 75c), die nach dem Auflösen der Fasern aufgenommen wurden, zu sehen. Der Anteil der verstreckten Partikel ist sehr klein (schätzungsweise $< 5\%$).

Tabelle 25: Elektrosponnen mit PVA₂₅₅₀ und einem Verhältnis von PS/Toluol von 1/10 ($M_{\text{n(PS)}} \approx 34250 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Die Angabe PS/Toluol beziehungsweise PVA₂₅₅₀/PS bezieht sich jeweils auf das Gewicht.

Probenbezeichnung	Lösungsmittel	Tröpfchengröße ^a [nm]	PVA ₂₅₅₀ /PS	U [kV]	d [cm]	v [mL·h ⁻¹]
CH193A	Toluol	114 ± 15 (24%), 281 ± 30 (76%)	46/1	10	10.5	2.54
CH196			23/1			

^a Bestimmt mittels DLS (bimodale Größenverteilung).

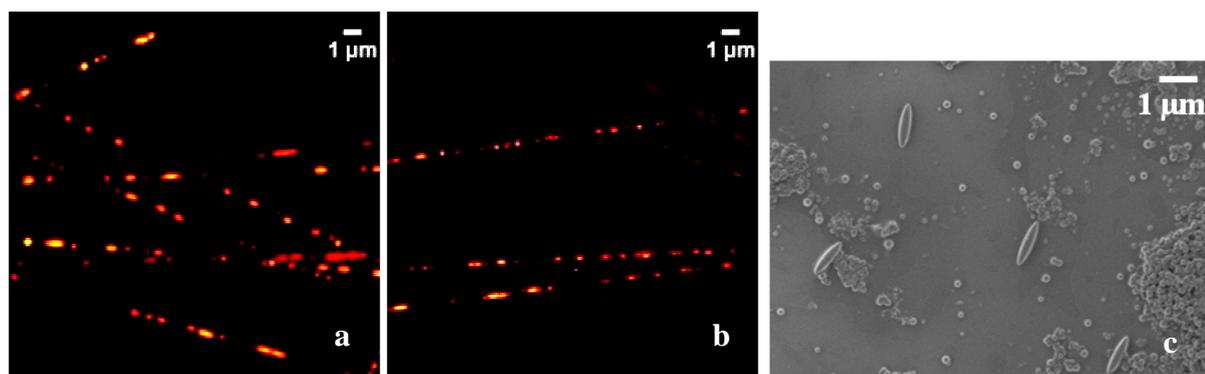


Abbildung 75: STED-Aufnahmen von CH193A (a) und CH196 (b) sowie REM-Aufnahme von CH193A (c) ($AR = 4.3 \pm 0.5$).

PVA₂₅₅₀ besitzt ein höheres Molekulargewicht als PVA₂₅₀₋₇₀₀ ($125000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ im Vergleich zu $11000\text{-}31000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Vermutlich geht hier die Verdampfung von Toluol und dessen Wanderung an die Faseroberfläche aufgrund der höheren Viskosität des Templatpolymers langsamer vonstatten, was erklären könnte, warum mit PVA₂₅₅₀ ein besseres Ergebnis als mit

PVA₂₅₀₋₇₀₀ erzielt wurde. Wie in Tabelle 24 und 25 zu sehen ist, wurden hinsichtlich der Tröpfchengröße bimodale Verteilungen erhalten.

Bei Verwendung von PVA₂₅₅₀ und einer Konzentration von PS in der dispersen Phase von 10% (Methode 1) ($M_{n(\text{PS})} = 34250 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) war der Anteil der verstreckten Partikel zwar größer als bei Verwendung von PVA₂₅₀₋₇₀₀, aber immer noch sehr klein (< 5%). Durch Verwendung von PVA₂₅₅₀ konnten die Partikel wieder isoliert und auch mittels REM charakterisiert werden.

Um einheitlichere Tröpfchen und damit auch einheitlichere verstreckte Partikel zu erhalten, wurde eine PS-Dispersion (Probe CH273 (siehe Tabelle 5), $M_n = 66000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $M_w = 222000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), die eine relativ enge Größenverteilung ($100 \pm 15 \text{ nm}$) aufwies, mit Toluol überschichtet. Zuvor war zu der PS-Dispersion Tetrahydrofuran beziehungsweise Aceton hinzugefügt worden, um die Löslichkeit von Toluol in Wasser zu verbessern (Methode 2, siehe Abbildung 70). Nach der Zugabe von 15 Vol.-% THF wurde mittels Gefriertrocknen ein Feststoffgehalt von 2.4% ermittelt (siehe Tabelle 26). Nach der Zugabe von Toluol und nach langsamem Rühren für 20 h betrug der Feststoffgehalt der unteren Phase 1.8%. Mittels DLS war zudem eine leichte Größenzunahme der Partikel zu erkennen (siehe Tabelle 26). Dies deutet darauf hin, dass eine Quellung der Partikel stattgefunden hat. Die Konzentration der PS-Partikel in der dispersen Phase lag bei etwa 5%. Abbildung 76 zeigt REM-Aufnahmen der Probe vor und nach dem Auflösen der PVA-Fasern. Es sind sowohl verstreckte ($AR = 1.4 \pm 0.3$) als auch nicht-verstreckte Partikel zu sehen.

Tabelle 26: Quellung von PS-Partikeln mit Toluol nach vorangegangener Zugabe von THF (CH220).

Zeit t	Tröpfchengröße ^b [nm]	Feststoffgehalt ^d [%]
$t = 0$	121 ± 18	2.9
$t = 105 \text{ min}^a$	-	2.4
$t = 20 \text{ h}$	136 ± 21^c	1.8 ^c

^a Nach der Zugabe von 15 Vol.-% THF. ^b Bestimmt mittels DLS. ^c Tröpfchengröße beziehungsweise Feststoffgehalt der unteren Phase nach Überschichten der Dispersion mit Toluol und langsamem Rühren für 20 h.

^d Bestimmt mittels Gefriertrocknen.

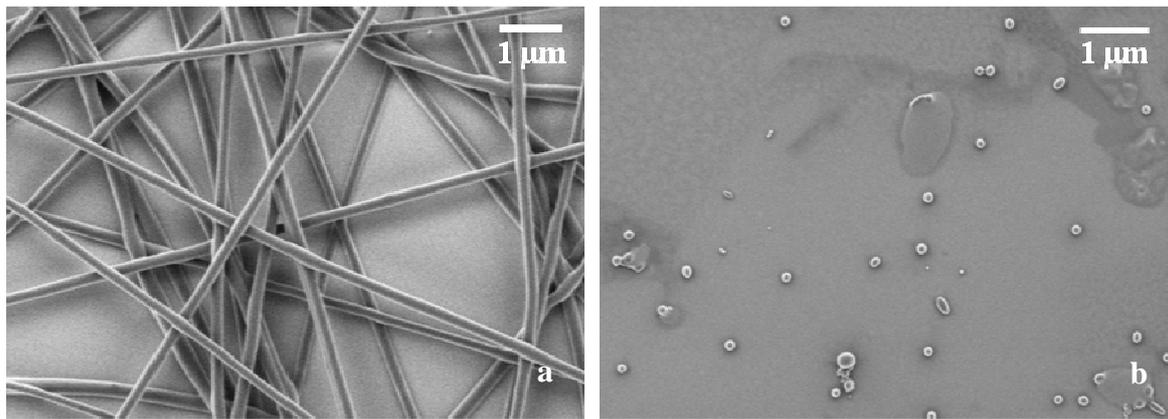


Abbildung 76: REM-Aufnahmen (CH220) vor (a) und nach (b) Auflösen der PVA₂₅₅₀-Fasern. Das Elektrospinnen fand unter den folgenden Bedingungen statt: $U = 10 \text{ kV}$, $d = 10.5 \text{ cm}$, $v = 2.54 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ und $\text{PVA}_{2550}/\text{PS} = 49/1$ (bezogen auf das Gewicht). Die Konzentration der PS-Partikel in der dispersen Phase betrug ungefähr 5 %.

Bei den nachfolgend beschriebenen Proben waren vor der Überschichtung der Dispersion mit Toluol 15 Vol.-% Aceton hinzugegeben worden. Die nach einer Wartezeit von 20 h ermittelte Tröpfchengröße von 140 nm (CH225A, siehe Tabelle 27) ist fast dieselbe wie die, die für CH220 (Addition von THF anstelle von Aceton, siehe Tabelle 26) erhalten worden war. Nach 23.5 h war eine Zunahme der Tröpfchengröße auf 164 nm zu beobachten (CH225B, siehe Tabelle 27), während gleichzeitig der Feststoffgehalt der Dispersion im Vergleich zu CH225A leicht erniedrigt war. Die jeweiligen Konzentrationen an PS in der dispersen Phase (Toluol) unterschieden sich kaum voneinander (10% für CH225A und 9% für CH225B) und sind doppelt so hoch wie bei CH220.

Tabelle 27: Quellung von PS-Partikeln mit Toluol nach vorangegangener Zugabe von Aceton.

CH225A			CH225B		
Zeit t	Tröpfchengröße ^b [nm]	Feststoffgehalt ^d [%]	Zeit t	Tröpfchengröße ^b [nm]	Feststoffgehalt ^d [%]
$t = 0$	121 ± 18	3.5	$t = 0$	121 ± 18	3.5
$t = 105 \text{ min}^a$	128 ± 20	2.8	$t = 105 \text{ min}^a$	128 ± 20	2.8
$t = 20 \text{ h}$	140 ± 12^c	2.75 ^c	$t = 23.5 \text{ h}$	164 ± 26^c	2.7 ^c

^a Nach der Zugabe von 15 Vol.-% Aceton. ^b Bestimmt mittels DLS. ^c Tröpfchengröße beziehungsweise Feststoffgehalt der unteren Phase nach Überschichten der Dispersion mit Toluol und langsamem Rühren für 20 beziehungsweise 23.5 h. ^d Bestimmt mittels Gefriertrocknen.

Wie die STED- und REM-Aufnahmen in Abbildung 77 belegen, wurde ein Teil der PS-Partikel nicht verstreckt. Jedoch ist im Vergleich zu den nach Methode 1 hergestellten elektrogesponnenen Proben eine deutliche Zunahme der verstreckten Partikel erkennbar. Dies

könnte auf die unterschiedliche Viskosität der Proben zurückzuführen sein. Das Molekulargewicht M_n des bei CH225A und CH225B verwendeten Polystyrols war in etwa doppelt so hoch wie das der Proben CH193A und CH196.

Mit Methode 2 (Quellung von PS-Partikeln mit Toluol) (PVA_{2550} , $M_n = 66000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) wurden deutlich mehr verstreckte Partikel erhalten.

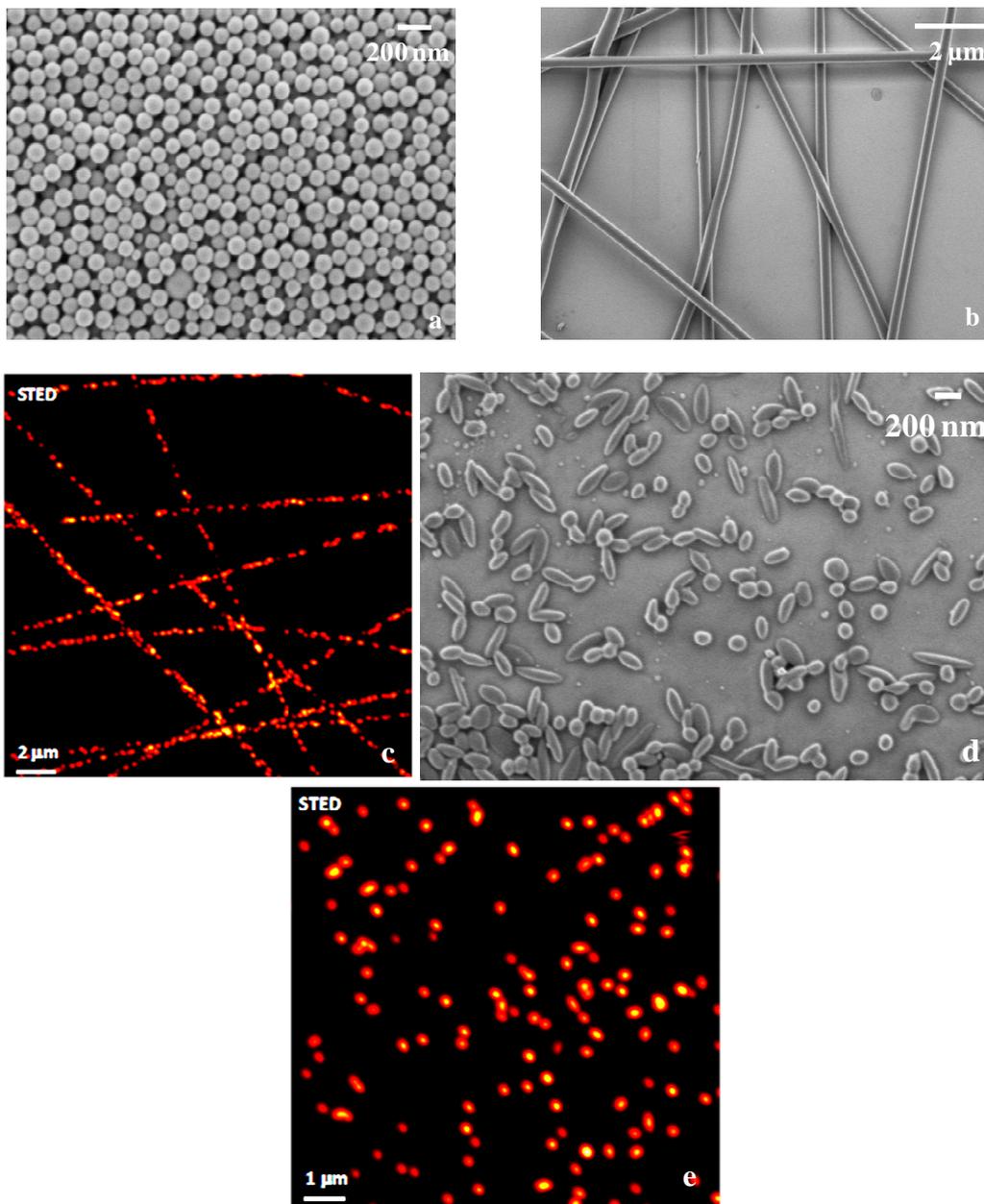


Abbildung 77: REM- und STED-Aufnahmen von CH225A: Partikel nach Überschichten der Dispersion mit Toluol und langsamem Rühren für 20 h (a), REM-Aufnahme der Fasern (Faserdurchmesser: $279 \pm 47 \text{ nm}$) (b), STED-Aufnahme der sich noch in den PVA_{2550} -Fasern befindlichen Partikel (c), REM-Aufnahme der PS-Partikel (d) sowie STED-Aufnahme der PS-Partikel (e) nach der Auflösung der Matrix.

Für CH225A wurde aus den REM-Aufnahmen ein Aspektverhältnis von 2.4 ± 0.6 ermittelt (siehe Tabelle 28). Im Folgenden wurde untersucht, inwiefern das erhaltene Aspektverhältnis von den für das Elektrosplennen gewählten Bedingungen abhängt. Wie Tabelle 28 zeigt, führte eine Verkleinerung des Abstandes d zwischen Spitze und Kollektor zu einer Verkleinerung des Aspektverhältnisses auf etwa 1.8 (CH230). Wahrscheinlich reichte hier die Entfernung zum Kollektor nicht aus, um das Toluol vollständig zu verdampfen. Die Vergrößerung des Abstandes auf 12.5 cm führte ebenfalls zu einem kleineren Aspektverhältnis (CH235). Die weniger stark ausgeprägte Dehnung kann auf die durch den größeren Abstand bewirkte geringere elektrische Feldstärke zurückgeführt werden.¹⁷⁹ Die Anwendung einer höheren beziehungsweise niedrigeren Spannung (20 kV (CH231) oder 5 kV (CH234)) führte in beiden Fällen zu einem gegenüber CH225A niedrigeren Aspektverhältnis von 1.5. Da eine kleinere Spannung ebenso wie ein größerer Abstand zwischen Spitze und Kollektor mit einem schwächeren elektrischen Feld verbunden ist, wurde für CH234 wie bereits zuvor für CH235 ein im Vergleich zu CH225A kleineres Aspektverhältnis erhalten. Die Ursache für das bei einer Spannung von 20 kV bei CH231 im Vergleich zu 10 kV bei CH225A erhaltene kleinere Aspektverhältnis ist, dass bei höherer Spannung eine größere Menge der Polymerlösung ausgestoßen wird, was zu größeren Faserdurchmessern führt.¹⁸⁰ Da PVA hier als Matrix verwendet wurde, ist somit bei einem größeren Durchmesser der PVA-Fasern das Aspektverhältnis der darin eingebetteten PS-Partikel kleiner. Bei CH233 war im Gegensatz zu CH231 PVA₂₅₀₋₇₀₀ anstelle von PVA₂₅₅₀ bei ansonsten gleichen Bedingungen verwendet worden. Für CH233 ergab sich ein etwas höheres Aspektverhältnis ($AR = 1.8$) als für CH231 ($AR = 1.5$). Die Viskosität von CH233 betrug 0.46 Pa·s; die Viskosität von CH231 lag bei 0.99 Pa·s und war damit etwa doppelt so hoch. Eine höhere Viskosität hat einen größeren Faserdurchmesser zur Folge.¹²⁴ Das Aspektverhältnis der darin eingebetteten Partikel ist daher bei höherer Viskosität kleiner.

Tabelle 28: Einfluss der für das Elektrosponnen gewählten Parameter auf das Aspektverhältnis.

Probenbezeichnung	c_{PS} in Toluol [%]	PVA ₂₅₅₀ /PS ^b	U [kV]	d [cm]	v [mL·h ⁻¹]	A [nm]	B [nm]	AR
CH225A	10	30/1	10	10.5	2.54	208 ± 44	87 ± 10	2.4 ± 0.6
CH225B	9	30/1	10	10.5	2.54	195 ± 37	89 ± 7	2.2 ± 0.5
CH230	10	30/1	10	8.5	2.54	164 ± 43	95 ± 15	1.8 ± 0.6
CH235	10	30/1	10	12.5	2.54	161 ± 50	96 ± 12	1.8 ± 0.7
CH231	10	30/1	20	10.5	2.54	135 ± 21	94 ± 11	1.5 ± 0.3
CH233 ^a	10	30/1	20	10.5	2.54	280 ± 84	160 ± 55	1.8 ± 0.3
CH234	10	30/1	5	10.5	2.54	160 ± 25	106 ± 12	1.5 ± 0.3

^a Mit PVA₂₅₀₋₇₀₀. ^b Bezogen auf das Gewicht.

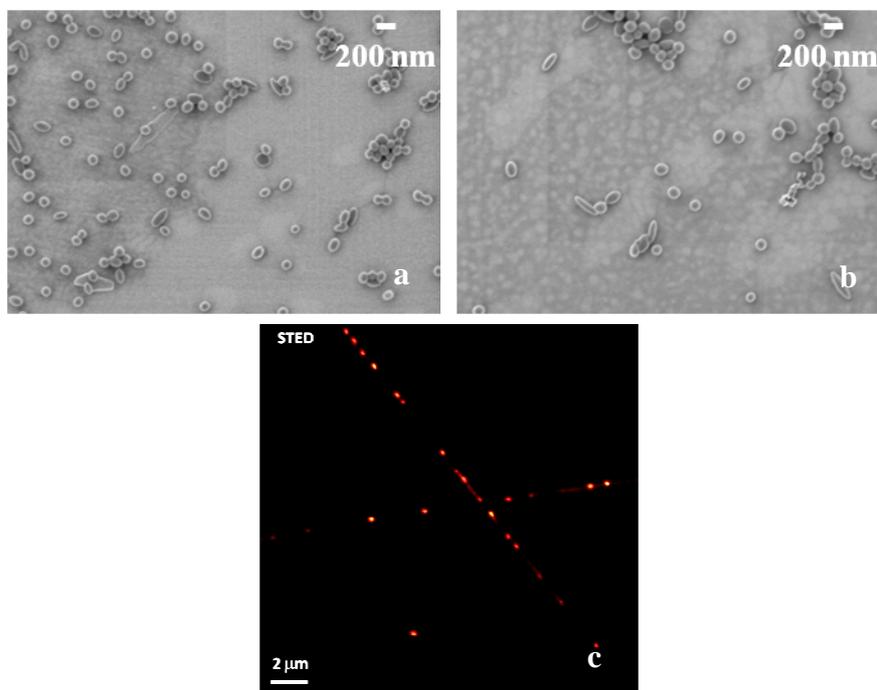


Abbildung 78: REM-Aufnahmen von CH231 ($V = 20$ kV) (a) und CH235 ($d = 12.5$ cm) (b) sowie STED-Aufnahme von CH233 (c).

Für eine Konzentration an PS in der dispersen Phase von 10% (Methode 2) wurden verstreckte Partikel mit einem Aspektverhältnis von 2.4 erhalten. Ausgehend von dieser Probe wurde der Einfluss der Spannung beziehungsweise des Abstandes zwischen Spitze und Kollektor auf das Aspektverhältnis untersucht. Eine Erhöhung beziehungsweise Erniedrigung der Spannung führte zu einem kleineren Aspektverhältnis von 1.5. Bei einem größeren oder kleineren Abstand zwischen Spitze und Kollektor wurde ein Aspektverhältnis von 1.8 erhalten.

Elektrospinnen bietet gegenüber der Film-Dehnungs-Methode den Vorteil, dass es auch für Polymere mit einer hohen Glasübergangstemperatur, wie zum Beispiel P3HT, angewandt werden kann, was im Folgenden versucht wurde. Außerdem wurde versucht, mittels Elektrospinnen anisotrope PLLA-Partikel herzustellen. Dabei wurden zunächst mit Hilfe einer Emulsions-/Lösungsmittelverdampfungsmethode kombiniert mit dem Miniemulsionsprozess sphärische PLLA-Nanopartikel mit einem Durchmesser von 130 nm hergestellt (siehe Tabelle 29).¹⁵⁰ Zu der erhaltenen Dispersion wurde Chloroform hinzugefügt. Es wurde Chloroform und nicht Toluol eingesetzt, da PLLA in Chloroform löslich ist. Infolge der Zugabe von Chloroform nahm der Partikeldurchmesser um etwa 10 nm zu; der Feststoffgehalt der Dispersion sank von 1.8% auf 1.65%. Die Konzentration von PLLA in der dispersen Phase lag bei etwa 10%. Das Elektrospinnen wurde bei einem Verhältnis von PVA₂₅₅₀/PLLA von 68/1 (bezogen auf das Gewicht) durchgeführt. Wie die STED- und REM-Aufnahmen in Abbildung 79 zeigen, liegen nur wenige der Partikel verstreckt vor. Das Aspektverhältnis der verstreckten Partikel beträgt 1.5 ± 0.3 .

Tabelle 29: Elektrospinnen mit PLLA. Das Elektrospinnen wurde bei $U = 10$ kV, $d = 10.5$ cm und $v = 2.54$ mL·h⁻¹ durchgeführt.

CH245	
Durchmesser der sphärischen PLLA-Partikel ^a	130 ± 39 nm
Durchmesser nach der Zugabe von CHCl ₃ ^a	142 ± 39 nm
c_{PLLA} in CHCl ₃	≈ 10%
PVA ₂₅₅₀ /PLLA ^b	68/1

^a Bestimmt mittels DLS. ^b Bei einem Verhältnis von PVA₂₅₅₀/PLLA = 30/1 (bezogen auf das Gewicht) war die Probe nicht homogenisierbar.

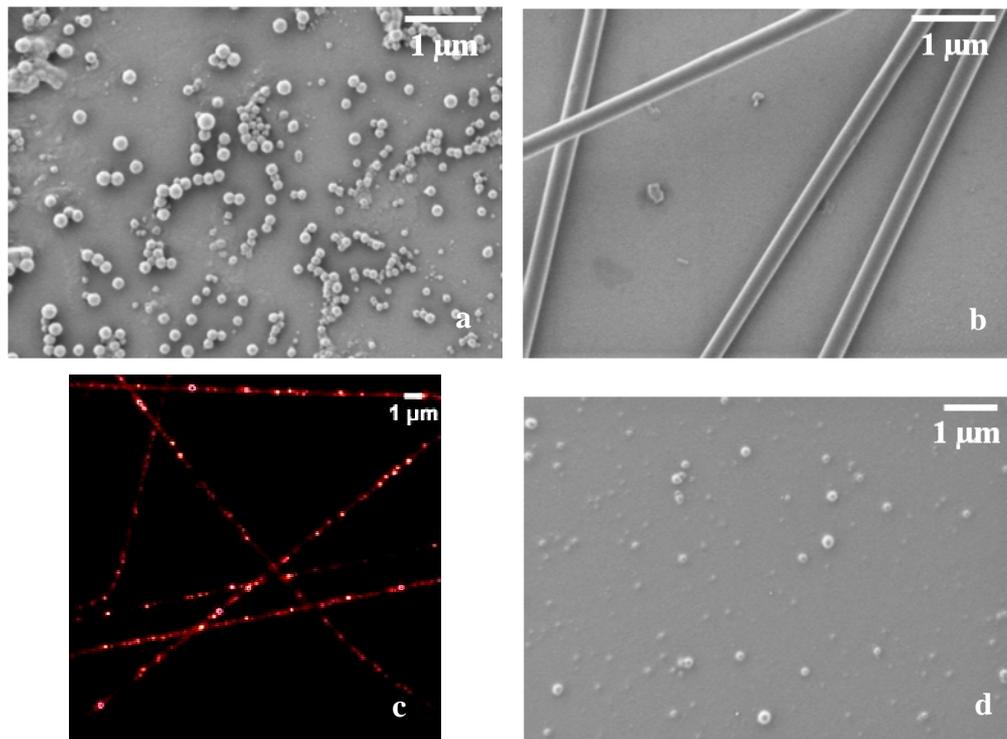


Abbildung 79: REM-Aufnahme der sphärischen PLLA-Partikel (a), REM-Aufnahme der Fasern (b), STED-Aufnahme der sich noch in den PVA₂₅₅₀-Fasern befindlichen PLLA-Partikel (c), REM-Aufnahme der Probe nach der Auflösung der Matrix (d). Für die in (a) und (d) gezeigten Aufnahmen wurden die Proben mit Kohle bedampft.

Die verwendeten P3HT-Partikel wurden analog zu den PLLA-Partikeln ebenfalls über eine Emulsions-/Lösungsmittelverdampfungstechnik kombiniert mit dem Miniemulsionsprozess hergestellt. Zu der P3HT-Dispersion wurde Toluol zugegeben; die Konzentration an P3HT in der dispersen Phase betrug 10%. In den REM-Aufnahmen (siehe Abbildung 80c) sind nach dem Auflösen der Matrix nur vereinzelt verstreckte Partikel mit einem Aspektverhältnis von 1.7 ± 0.6 zu sehen. In den REM-Aufnahmen der ursprünglichen Partikel (siehe Abbildung 80a) ist zu erkennen, dass einige der Partikel eine leichte Anisotropie ($AR = 1.3 \pm 0.2$) aufweisen.

Tabelle 30: Elektrosponnen mit P3HT. Das Elektrosponnen wurde bei $U = 10$ kV, $d = 10.5$ cm und $v = 2.54$ mL·h⁻¹ durchgeführt.

CH247	
Durchmesser der ursprünglichen P3HT-Partikel ^a	131 ± 34 nm
Durchmesser nach der Zugabe von Toluol ^a	57.6 ± 10 nm (6%) und 146 ± 29 nm (94%)
c_{P3HT} in Toluol	$\approx 10\%$
PVA ₂₅₅₀ /P3HT ^b	30/1

^a Bestimmt mittels DLS. ^b Bezogen auf das Gewicht.

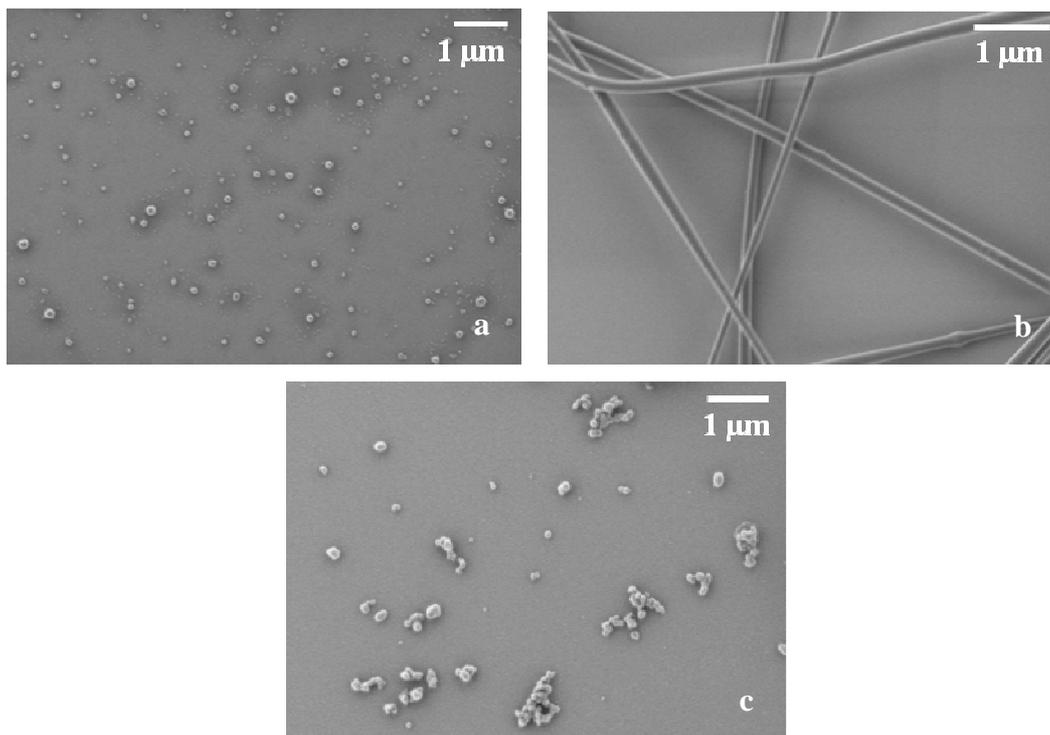


Abbildung 80: REM-Aufnahme der ursprünglichen P3HT-Partikel (a), REM-Aufnahme der Fasern (b), REM-Aufnahme der Probe nach der Auflösung der Matrix (c).

Um zu untersuchen, ob es möglich ist, mittels Elektrosponnen auch ellipsenförmige PMMA-Partikel zu erhalten, wurden fluoreszenzmarkierte, sphärische PMMA-Nanokapseln als Ausgangsmaterial eingesetzt. Die PMMA-Kapseln wurden nach Methode 2 für das Elektrosponnen vorbereitet (siehe Tabelle 31). Die STED-Aufnahme in Abbildung 81 verdeutlicht, dass verstreckte Partikel vorliegen. Es wurde versucht, die PVA-Matrix wieder zu entfernen, um mittels Elektronenmikroskopie die Morphologie der verstreckten Partikel untersuchen zu können. In den REM-Aufnahmen waren jedoch nur Aggregate zu finden. Die sehr schlechte Redispergierbarkeit verstreckter Nanokapseln wurde bereits für die mittels der Film-Dehnungs-Methode verstreckten PS-Nanokapseln (siehe 5.2.3.2.) festgestellt.

Tabelle 31: Elektrosponnen mit PMMA-Kapseln. Das Elektrosponnen wurde bei $U = 10 \text{ kV}$, $d = 10.5 \text{ cm}$ und $v = 2.54 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ durchgeführt.

CH250	
Durchmesser der ursprünglichen Partikel ^a	$230 \pm 25 \text{ nm}$
Durchmesser nach der Zugabe von Toluol ^a	$256 \pm 79 \text{ nm}$
c_{PMMA} in Toluol	21%
PVA ₂₅₅₀ /PMMA ^b	45/1

^a Bestimmt mittels DLS. ^b Bezogen auf das Gewicht.

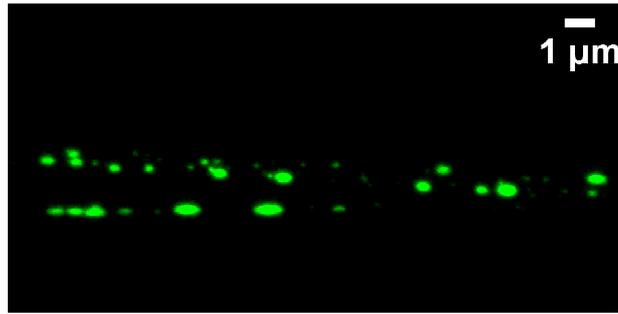


Abbildung 81: Nach dem Elektrosponnen angefertigte STED-Aufnahme der PMMA-Partikel in den PVA₂₅₅₀-Fasern.

Es konnte gezeigt werden, dass nach Methode 2 prinzipiell auch PMMA-Kapseln verstreckt werden können.

Es war möglich zu zeigen, dass mittels Elektrosponnen ellipsenförmige Polymerpartikel hergestellt werden können. Jedoch zeigen die REM-Aufnahmen, dass nicht alle Partikel verstreckt wurden. Das Aspektverhältnis von PS-Partikeln konnte durch Veränderung der angewandten Parameter (Höhe der angelegten Spannung, Abstand zwischen Spitze und Kollektor) beeinflusst werden. Entscheidend für das erhaltene Aspektverhältnis ist die Verdampfungsrate des Toluols. Für die Dehnung sind Coulomb-Wechselwirkungen und elastische Kräfte ausschlaggebend. Die Grenzflächenspannung zwischen den gequollenen Partikeln und der PVA-Matrix hingegen begünstigt die Rückverformung zur ursprünglichen sphärischen Gestalt. Ist die Verdampfungsrate größer als die Relaxationszeit, kehren die Partikel zur sphärischen Form zurück. Findet die Verdampfung hingegen sehr schnell statt, werden die Partikel zu hart, um gedehnt werden zu können. So gibt es wahrscheinlich für jedes Polymer eine optimale Verdampfungsrate. Die erhaltenen verstreckten Partikel weisen hinsichtlich ihrer Größenverteilung eine größere Polydispersität auf als die ursprünglichen sphärischen Partikel. Dies ist auf die uneinheitliche Dehnung verschiedener Faserelemente zurückzuführen, was im Grunde zum Beispiel durch Nahfeld-Elektrosponnen¹⁸¹ vermieden werden könnte.

6. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden hydrophile Polyurethanpartikel mittels in inversen Miniemulsionen durchgeführten Polyadditionsreaktionen hergestellt. Das Diisocyanat (TDI oder IPDI) wurde dabei erst zugegeben, nachdem das Diol (PEG₂₀₀) in der kontinuierlichen Phase (Cyclohexan oder Isopar M) dispergiert worden war. Als Lipophob wurde Ethylenglykol, als Tensid P(E/B-*b*-EO) und als Katalysator DBTDL verwendet. Wie durch FT-IR-Spektroskopie gezeigt wurde, konnte durch die Abwesenheit von Wasser in dem verwendeten System die Entstehung von Harnstoffbindungen vermieden werden. Das Molekulargewicht der erhaltenen Polyurethane, welches mittels GPC in DMF (PEO-Standard) bestimmt wurde, konnte durch verschiedene Parameter, wie zum Beispiel die Hydrophobizität der kontinuierlichen Phase oder die Zugabe von DMSO zur dispersen Phase, beeinflusst werden. Die höchsten Molekulargewichte (M_n von bis zu 19000 g·mol⁻¹) wurden mit Isopar M als kontinuierlicher Phase erhalten. Die Verwendung eines anderen Katalysators (DBTDA anstelle von DBTDL) wirkte sich nicht wesentlich auf das Molekulargewicht aus.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden verstreckte PS-Nanopartikel unter Verwendung der Film-Dehnungs-Methode hergestellt. PS/PVA-Filme wurden oberhalb der Glasübergangstemperatur von PS und der PVA-Matrix uniaxial oder biaxial gedehnt, wodurch ellipsenförmige oder scheibenförmige Partikel entstanden. Die Redispergierbarkeit der verstreckten Partikel in Wasser war stark von deren Oberflächenfunktionalisierung abhängig. Verstreckte nicht-funktionalisierte, Amino-funktionalisierte oder Carboxyl-funktionalisierte Partikel waren kaum in Wasser dispergierbar. Die beste Redispergierbarkeit zeigten Sulfonat-funktionalisierte Partikel (46% bezogen auf die Menge an Partikeln, die in dem Filmstück enthalten war, das nach der Dehnung ausgeschnitten und aufgereinigt worden war). Die restliche Menge an PVA, die nach der Reinigung noch auf den Partikeln verbleibt, wurde mit Hilfe von Zetapotentialmessungen abgeschätzt und liegt bei etwa 7 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge an Polymer (PVA und PS). Durch Erwärmen war es möglich, eine Rückverformung verstreckter Partikel herbeizuführen und deren Aspektverhältnis von 3.6 wieder auf etwa 1.5 zu verringern.

Als eine alternative Methode zur Herstellung anisotroper Polymerpartikel wurde im letzten Teil der vorliegenden Arbeit Elektrosponnen eingesetzt. Es konnte gezeigt werden, dass es prinzipiell möglich ist, ellipsenförmige PS-Partikel zu erhalten, deren Aspektverhältnis durch die Höhe der angelegten Spannung und den Abstand zwischen Spitze und Kollektor

beeinflusst wurde. Neben PS-Partikeln konnten auch PMMA-Kapseln über Elektrospinnen verstreckt werden. Mittels der Film-Dehnungs-Methode konnte jedoch eine größere Vielfalt an Aspektverhältnissen hergestellt werden. Ein weiterer Nachteil gegenüber der Film-Dehnungs-Methode ist die relativ breite Größenverteilung der verstreckten Partikel. Jedoch ist Elektrospinnen im Gegensatz zur Film-Dehnungs-Methode ein kontinuierlicher Prozess und könnte auch für die Herstellung anisotroper Partikel von Polymeren mit einer hohen Glasübergangstemperatur verwendet werden.

Summary

In the first part of the thesis hydrophilic polyurethane particles were synthesized in non-aqueous inverse miniemulsions by polyaddition reaction of oligoethylene glycol and either tolylene-2,4-diisocyanate or isophorone diisocyanate. The diisocyanate was added after miniemulsification of the diol in the continuous phase (cyclohexane or Isopar M). Ethylene glycol was used as lipophile, P(E/B-*b*-EO) as surfactant and DBTDL as catalyst. FT-IR spectroscopy confirmed that the absence of water in the system had circumvented the formation of urea bonds. The molecular weight of the obtained polyurethanes could be influenced by several parameters such as the hydrophobicity of the continuous phase or the addition of DMSO to the dispersed phase. Using Isopar M as continuous phase molecular weights as high as 19,000 g·mol⁻¹ (M_n) could be obtained. Changing the catalyst (DBTDA instead of DBTDL) had no remarkable influence on the molecular weight of the resulting polymer.

In the second part of this work anisotropic nanoparticles were prepared using a film stretching method. Spherical PS particles were embedded in a PVA film, which was then stretched uniaxially or biaxially at a temperature above the glass transition temperature of PS and PVA. Ellipsoids or disk-shaped particles could be obtained. The re-dispersibility of the recovered stretched particles in water was found to be strongly dependent on the surface functionalization of the initial spherical particles. Elongated non-functionalized, amino-functionalized or carboxylic acid-functionalized particles showed very low re-dispersibility in water. The highest re-dispersibility (46%) was obtained for sulfonate-functionalized particles. The residual amount of PVA still remaining on the stretched particles after purification was estimated by zeta potential measurements and was found to be approximately 7 wt.% compared to the total amount of polymers (PVA and PS). Heating elongated nanoparticles with an aspect ratio of 3.6 led to a reduction of the aspect ratio to approximately 1.5, demonstrating a shape change effect of the particles in response to environmental temperature.

In the last part of the thesis electrospinning was explored as a method for the formation of anisotropic polymer particles. It was possible to prepare ellipsoidal PS particles whose aspect ratio depended on the applied voltage and the tip-collector distance. Apart from PS particles, PMMA nanocapsules could also be elongated by electrospinning.

Compared to electrospinning, the film stretching method allowed the formation of nanoparticles with a larger variety of aspect ratios. Another drawback in comparison to the film stretching method was the large polydispersity in size of the stretched particles. However, the electrospinning is a continuous process and can be hence applied for the formation of larger amount of anisotropic particles. Furthermore, the electrospinning technique allows the preparation of anisotropic particles from polymer with a high glass transition temperature because no heating above the glass transition temperature is required, as it is the case for the film stretching method.

7. Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen

AA	Acrylsäure
AEMH	2-Aminoethylmethacrylat-Hydrochlorid
AR	Aspektverhältnis
CHCl ₃	Chloroform
DBTDA	Dibutylzinndiacetat
DBTDL	Dibutylzinndilaurat
DD	1,12-Dodekandiol
DDLS	Depolarisierte Dynamische Lichtstreuung
DHBS	4,5-Dihydroxy-1,3-benzoldisulfonsäure Dinatriumsalz Monohydrat
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Wärmeflusskalorimetrie
EG	Ethylenglykol
EHD	2-Ethyl-1,3-hexandiol
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
Gew.-%	Gewichtsprozent
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde
H ₁₂ MDI	4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan
HSA	Menschliches Serumalbumin
IPA	Isopropanol
IPDI	Isophorondiisocyanat
k. A.	keine Angabe
KPS	Kaliumperoxodisulfat
LS	Ligninsulfonsäure Natriumsalz
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
P3HT	Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl)
PBS	Phosphate buffered saline
PCD	Partikelladungsdetektion
P(E/B- <i>b</i> -EO)	Poly[(ethylen- <i>co</i> -butylen)- <i>b</i> -(ethylenoxid)]
PEG, PEO	Polyethylenglykol, Polyethylenoxid
PDMS	Polydimethylsiloxan
PLLA	Poly-L-Lactid
PMMA	Polymethylmethacrylat
PS	Polystyrol
PVA	Polyvinylalkohol
RD	Redispergierbarkeit
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SDS	Natriumdodecylsulfat
SSNa	Natrium-4-Styrolsulfonat
STED	Stimulated Emission Depletion
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TDI	2,4-Toluoldiisocyanat
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolett

Vol.-% Volumenprozent

Symbole

c	Konzentration
d	Abstand (zwischen Spitze und Kollektor)
D_h	hydrodynamischer Durchmesser
D_R	Rotationsdiffusionskoeffizient
γ	Grenzflächenspannung
Γ_{VH}	Abklingrate
η	dynamische Viskosität
k	Geschwindigkeitskonstante
k_B	Boltzmann-Konstante ($1.38 \cdot 10^{-23} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$)
λ	Wellenlänge
m	Masse
M_n	Zahlenmittel des Molekulargewichtes
M_w	Gewichtsmittel des Molekulargewichtes
N	Stoffmenge
p	Umsatz
p_{Laplace}	Laplace-Druck
Π_{osm}	osmotischer Druck
q	Streuvektor
θ	Streuungswinkel
r	Radius
R	allgemeine Gaskonstante ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
ρ	Dichte
S	Spreitkoeffizient
t	Zeit
T	Temperatur
T_g	Glasübergangstemperatur
U	Spannung
V	Volumen
v	Flussrate
X_n	Zahlenmittel des Polymerisationsgrades
ζ	Zetapotential

8. Literaturverzeichnis

-
- [1] Madivala, B.; Vandebril, S.; Fransaer, J.; Vermant, J. *Soft Matter* **2009**, *5*, 1717-1727.
- [2] Geng, Y.; Cai, S.; Tsai, R.; Tewari, M.; Minko, T.; Discher, D. E. *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 249-255.
- [3] Yunker, P. J.; Still, T.; Lohr, M. A.; Yodh, A. G. *Nature* **2011**, *476*, 308-311.
- [4] Odian, G. *Principles of polymerization*; Wiley: New York, 1981.
- [5] Cowie, J. M. G. *Chemie und Physik der synthetischen Polymeren*; Vieweg Verlag: Braunschweig Wiesbaden, 1997.
- [6] Elias, H.-G. *Makromoleküle, Band 1, Chemische Struktur und Synthesen*; Wiley-VCH: Weinheim, 1999.
- [7] Lechner, M. D.; Gehrke, K.; Nordmeier, E. H. *Makromolekulare Chemie*; Birkhäuser Verlag: Basel, 1993.
- [8] Bayer, O.; Siefken, W.; Rinke, H.; Orthner, L.; Schild, H. *DRP 728981* **1937**.
- [9] Ramley, K. H. *U.S. Patent 4048001* **1997**.
- [10] Lamba, N. M. K.; Woodhouse, K. A.; Cooper, S. L. *Polyurethanes in Biomedical Applications*; CRC Press: Boca Raton, FL, 1998.
- [11] Liu, D.; Meyerhoff, M. E.; Goldberg, H. D.; Brown, R. B. *Anal. Chim. Acta* **1993**, *274*, 37-46.
- [12] Shin, J. H.; Yoon, S. Y.; Yoon, I. J.; Choi, S. H.; Lee, S. D.; Nam, H. N.; Cha, G. S. *Sens. Actuator B-Chem.* **1998**, *50*, 19-26.
- [13] Johnson, K. W.; Allen, D. J.; Mastrototaro, J. J.; Morff, R. J.; Nevin, R. S. *ACS Symp. Ser.* **1994**, *556*, 84-95.
- [14] Priscariu, C. *Polyurethane Elastomers*; Springer-Verlag: Wien, 2011.
- [15] Neffgen, S.; Keul, H.; Höcker, H. *Macromolecules* **1997**, *30*, 1289-1297.
- [16] Kušan, J.; Keul, H.; Höcker, H. *Macromolecules* **2001**, *34*, 389-395.
- [17] Kròl, P. *Prog. Mater. Sci.* **2007**, *52*, 915-1015.
- [18] Fried, J. R. *Polymer science and technology*; Prentice Hall Verlag: Upper Saddle River, NJ, 2008.
- [19] Rokicki, G.; Piotrowska, A. *Polymer* **2002**, *43*, 2927-2935.
- [20] Elias, H.-G. *Makromoleküle, Band 1, Grundlagen*; Hüthig & Wepf Verlag: Basel, 1990.
- [21] Stevens, M. P. *Polymer Chemistry: An Introduction*; Oxford University Press: New York, 1999.
- [22] Rogers, M. E.; Long, T. E. (Hrsg.) *Synthetic Methods in Step-Growth Polymers*; Wiley-Interscience: Hoboken, NJ, 2003.
- [23] Saunders, J. H.; Frisch, K. C. *Polyurethanes, Chemistry and Technology, Part I*; Interscience Publishers: New York, 1962.
- [24] Oertel, G. (Hrsg.) *Kunststoff-Handbuch, Band 7: Polyurethane*; Carl Hanser Verlag: München Wien, 1993.
- [25] Nicholson, J. W. *The Chemistry of Polymers*; RSC Publishing: Cambridge, 2006.
- [26] www.poliuretanos.com.br/Ingles/Chapter1/131Isocyanates.htm
- [27] Silva, A. L.; Bordado, J. C. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **2004**, *46*, 31-51.
- [28] Braun, D.; Cherdron, H.; Rehahn, M.; Ritter, H.; Voit, B. *Polymer Synthesis: Theory and Practice*; Springer Verlag: Berlin, 2005.
- [29] Raiford, L. C.; Freyermuth, H. B. *J. Org. Chem.* **1943**, *8*, 230-238.
- [30] Campbell, T. W.; Smeltz, K. C. *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 2069-2075.
- [31] Shashoua, V. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3156-3156.

-
- [32] Luo, S. G.; Tan, H. M.; Zhang, J. G.; Wu, Y. J.; Pei, F. K.; Meng, X. H. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *65*, 1217-1225.
- [33] Houghton, R. P.; Mulvaney, A. W. *J. Organometall. Chem.* **1996**, *518*, 21-27.
- [34] Britain, J. W.; Gemeinhardt, P. G. *J. Appl. Polym. Sci.* **1960**, *4* (119), 207-211.
- [35] Frisch, K. C.; Rumao, L. P. *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1970**, *5*, 103-149.
- [36] Bantu, B.; Pawar, G. M.; Wurst, K.; Decker, U.; Schmidt, A. M.; Buchmeister, M. R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 1970-1976.
- [37] Tieke, B. *Makromolekulare Chemie*; Wiley-VCH: Weinheim, 2005.
- [38] Landfester, K. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 896-936.
- [39] Landfester, K. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 765-768.
- [40] Dörfler, H.-D. *Grenzflächen- und Kolloidchemie*; Wiley-VCH: Weinheim, 1994.
- [41] Li, P.; Zhu, Z. M.; Peng, M. *J. Mater. Sci.* **2008**, *43*, 5651-5653.
- [42] Landfester, K. *Macromol. Symp.* **2000**, *150*, 171-178.
- [43] Atkins, P. W. *Physikalische Chemie*; Oxford University Press, 1998.
- [44] Webster, A. J.; Cates, M. E. *Langmuir* **1998**, *14*, 2068-2079.
- [45] Bechthold, N.; Landfester, K. *Macromolecules* **2000**, *33*, 4682-4689.
- [46] Landfester, K.; Willert, M.; Antonietti, M. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2370-2376.
- [47] Bechthold, N.; Tiarks, F.; Willert, M.; Landfester, K.; Antonietti, M. *Macromol. Symp.* **2000**, *151*, 549-555.
- [48] Fontenot, K.; Schork, F. J. *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, *49*, 633-655.
- [49] Capek, I. *Cent. Eur. J. Chem.* **2003**, *1*, 291-304.
- [50] Xu, Z. Z.; Wang, C. C.; Yang, W. L.; Deng, Y. H.; Fu, S. K. *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**, *277*, 136-143.
- [51] Caruso, F. (Hrsg.) *Colloids and Colloid Assemblies: Synthesis, Modification, Organization and Utilization of Colloid Particles*; Wiley-VCH: Weinheim, 2004.
- [52] Gallardo, M.; Couarraze, G.; Denizot, B.; Treupel, L.; Couvreur, P.; Puisieux, F. *Int. J. Pharm.* **1993**, *100*, 55-64.
- [53] Chouinard, F.; Kan, F. W. K.; Leroux, J. C.; Foucher, C.; Lenaerts, V. *Int. J. Pharm.* **1991**, *72*, 211-217.
- [54] Fallouh, F. A.; Roblottreupel, L.; Fessi, H.; Devissaguet, J. P.; Puisieux, F. *Int. J. Pharm.* **1986**, *28*, 125-132.
- [55] Crespy, D.; Stark, M.; Hoffmann-Richter, C.; Ziener, U.; Landfester, K. *Macromolecules* **2007**, *40*, 3122-3135.
- [56] Paiphansiri, U.; Tangboriboonrat, P.; Landfester, K. *Macromol. Biosci.* **2006**, *6*, 33-40.
- [57] Tiarks, F.; Landfester, K.; Antonietti, M. *Langmuir* **2001**, *17*, 908-918.
- [58] Torza, S.; Mason, S. G. *J. Colloid Interface Sci.* **1970**, *33*, 67-83.
- [59] Arshady, R.; George, M. H. *Polym. Eng. Sci.* **1993**, *33*, 865-876.
- [60] Crespy, D.; Landfester, K. *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, *6*, 1132-1148.
- [61] Tiarks, F.; Landfester, K.; Antonietti, M. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2001**, *39*, 2520-2524.
- [62] Barrère, M.; Landfester, K. *Macromolecules* **2003**, *36*, 5119-5125.
- [63] Zanetti-Ramos, B. G.; Lemos-Senna, E.; Soldi, V.; Borsali, R.; Cloutet, E.; Cramail, H. *Polymer* **2006**, *47*, 8080-8087.
- [64] Li, C. Y.; Li, Y. H.; Hsieh, K. H.; Chiu, W. Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *107*, 840-845.
- [65] Du, Y. Z.; Xu, J. G.; Wang, L.; Yuan, H.; Hu, F. Q. *Eur. Polym. J.* **2009**, *45*, 1397-1402.
- [66] Li, C. Y.; Chiu, W. Y.; Don, T. M. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2005**, *43*, 4870-4881.

-
- [67] Landfester, K.; Pawelzik, U.; Antonietti, M. *Polymer* **2005**, *46*, 9892-9898.
- [68] Wang, C. P.; Chu, F. X.; Guyot, A.; Gauthier, C.; Boisson, F. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *101*, 3927-3941.
- [69] Li, C. Y.; Chiu, W. Y.; Lee, C. F. *e-Polymers* **2007**, 015.
- [70] Koenig, A.; Ziener, U.; Schaz, A.; Landfester, K. *Macromol. Chem. Phys.* **2007**, *208*, 155-163.
- [71] Torini, L.; Argillier, F.; Zydowicz, N. *Macromolecules* **2005**, *38*, 3225-3236.
- [72] Johnsen, H.; Schmid, R. B. *J. Microencapsul.* **2007**, *24*, 731-742.
- [73] Gaudin, F.; Sintès-Zydowicz, N. *Colloid Surf. A- Physicochem. Eng. Asp.* **2008**, *331*, 133-142.
- [74] Müller, K.; Klapper, M.; Müllen, K. *Colloid Polym. Sci.* **2007**, *285*, 1157-1161.
- [75] Gratton, S. E. A.; Ropp, P. A.; Pohlhaus, P. D.; Luft, J. C.; Madden, V. J.; Napier, M. E.; DeSimone, J. M. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2008**, *105*, 11613-11618.
- [76] Meng, H.; Yang, S.; Li, Z.; Xia, T.; Chen, J.; Ji, Z.; Zhang, H.; Wang, X.; Lin, S.; Huang, C.; Zhou, Z. H.; Zink, J. I.; Nel, A. E. *ACS Nano* **2011**, *5*, 4434-4447.
- [77] Decuzzi, P.; Godin, B.; Tanaka, T.; Lee, S. Y.; Chiappini, C.; Liu, X.; Ferrari M. *J. Control. Release* **2010**, *141*, 320-327.
- [78] Molberg, M.; Crespy, D.; Rupper, P.; Nüesch, F.; Månson, J. A. E.; Löwe, C.; Opris, D. M. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 3280-3291.
- [79] Crespy, D.; Landfester, K. *Macromolecules* **2005**, *38*, 6882-6887.
- [80] Tanaka, T.; Komatsu, Y.; Fujibayashi, T.; Minami, H.; Okubo, M. *Langmuir* **2010**, *26*, 3848-3853.
- [81] Doshi, N.; Zahr, A. S.; Bhaskar, S.; Lahann, J.; Mitragotri, S. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2009**, *106*, 21495-21499.
- [82] Sheu, H. R.; El-Aasser, M. S.; Vanderhoff, J. W. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **1990**, *28*, 629-651.
- [83] Chen, Y. C.; Dimonie, V.; El-Aasser, M. S. *Macromolecules*, **1991**, *24*, 3779-3787.
- [84] Kim, J. W.; Larsen, R. J.; Weitz, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14374-14377.
- [85] Liu, Y. D.; Fanf, F. F.; Choi, H. J. *Langmuir* **2010**, *26*, 12849-12854.
- [86] Okubo, M.; Fujibayashi, T.; Yamada, M.; Minami, H. *Colloid Polym. Sci.* **2005**, *283*, 1041-1045.
- [87] Mock, E. B.; De Bruyn, H.; Hawckett, B. S.; Gilbert, R. G.; Zukoski, C. F. *Langmuir* **2006**, *22*, 4037-4043.
- [88] Park, J. G.; Forster, J. D.; Dufresne E. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5960-5961.
- [89] Yin, B. Y.; Xia, Y. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 267-271.
- [90] Manoharan, V. N.; Elsesser, M. T.; Pine, D. J. *Science* **2003**, *301*, 483-486.
- [91] Velev, O. D.; Lenhoff, A. M.; Kaler, E. W. *Science* **2000**, *287*, 2240-2243.
- [92] Rolland, J. P.; Maynor, B. W.; Euliss, L. E.; Exner, A. E.; Denison, G. M.; DeSimone, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10096-10100.
- [93] Wang, Y.; Merkel, T. J.; Chen, K.; Fromen, C. A.; Betts, D. E.; DeSimone, J. M. *Langmuir* **2011**, *27*, 524-528.
- [94] Buyukserin, F.; Aryal, M.; Gao, J.; Hu, W. *Small* **2009**, *5*, 1632-1636.
- [95] Moon, J. H.; Kim, A. J.; Crocker, J. C.; Yang, S. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2508-2512.
- [96] Srivastava, B. D.; Lee, I. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2471-2475.
- [97] Sozzani, P.; Bracco, S.; Comotti, A.; Simonutti, R.; Valsesia, P.; Sakamoto, Y.; Terasaki, O. *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 545-551.
- [98] Sutura, S. P.; Boylan, C. W. *J. Colloid Interface Sci.* **1980**, *73*, 295-297.
- [99] Dendukuri, D.; Tsoi, K.; Hatton, T. A.; Doyle, P. S. *Langmuir* **2005**, *21*, 2113-2116.
- [100] Dendukuri, D.; Pregibon, D. C.; Collins, J.; Hatton, T. A.; Doyle, P. S. *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 365-369.

-
- [101] Xu, S.; Nie, Z.; Seo, M.; Lewis, P.; Kumacheva, E.; Stone, H. A.; Garstecki, P.; Weibel, D. B.; Gitlin, I.; Whitesides, G. M. *Angew. Chem.- Int. Edit.* **2005**, *44*, 724-728.
- [102] Bon, S. A. F.; Mookhoek, S. D.; Colver, P. J.; Fischer, H. R.; van der Zwaag, S. *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 4839-4842.
- [103] Keville, K. M.; Franses, E. I.; Caruthers, J. M. *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, *144*, 103-126.
- [104] Mohraz, A.; Solomon, M. J. *Langmuir* **2005**, *21*, 5298-5306.
- [105] Zhang, Z.; Pfleiderer, P.; Schofield, A. B.; Clasen, C.; Vermant, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 392-395.
- [106] Lu, Y.; Yin, Y.; Li, Z. Y.; Xia, Y. *Langmuir*, **2002**, *18*, 7722-7727.
- [107] Nagy, M.; Keller, A. *Polym. Commun.* **1989**, *30*, 130-132.
- [108] Ho, C. C.; Keller, A.; Odell, J. A.; Ottewill, R. H. *Colloid Polym. Sci.* **1993**, *271*, 469-479.
- [109] Ho, C. C.; Hill, M. J.; Odell, J. A. *Polymer* **1993**, *34*, 2019-2023.
- [110] Matsuoka, H.; Morikawa, H.; Yamaoka, H. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* **1996**, *109*, 137-145.
- [111] Lu, B. Y.; Yin, Y.; Xia, Y. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 271-274.
- [112] Madivala, B.; Fransaer, J.; Vermant, J. *Langmuir* **2009**, *25*, 2718-2728.
- [113] Basavaraj, M. G.; Fuller, G. G.; Fransaer, J.; Vermant, J. *Langmuir* **2006**, *22*, 6605-6612.
- [114] Champion, J. A.; Mitragotri, S. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2006**, *103*, 4930-4934.
- [115] Champion, J. A.; Katare, Y. K.; Mitragotri, S. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2007**, *104*, 11901-11904.
- [116] Champion, J. A.; Katare, Y. K.; Mitragotri, S. *J. Control. Release* **2007**, *121*, 3-9.
- [117] Tierno, P.; Claret, J.; Sagués, F.; Cēbers, A. *Phys. Rev. E* **2009**, *79*, 021501-1-6.
- [118] Hu, B.; Ge, J.; Zhang, T.; Yin, Y. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4599-4602.
- [119] Lele, P. P.; Furst, E. M. *Langmuir* **2009**, *25*, 8875-8878.
- [120] Xu, C.; Wang, Q.; Xu, H.; Xie, S.; Yang, Z. *Colloid Polym. Sci.* **2007**, *285*, 1471-1478.
- [121] Courbaron, A. C.; Cayre, O. J.; Paunov, V. N. *Chem. Commun.* **2007**, *6*, 628-630.
- [122] Friedemann, K.; Corales, T.; Kappl, M.; Landfester, K.; Crespy, D. *Small* **2011**, DOI: 10.1002/sml.201101247.
- [123] Formhals, A. *US Patent 1975504* **1934**.
- [124] Huang, Z. M.; Zhang, Y. Z.; Kotaki, M.; Ramakrishna, S. *Compos. Sci. Technol.* **2003**, *63*, 2223-2253.
- [125] Teo, W. E.; Ramakrishna, S. *Nanotechnology* **2006**, *17*, R89-R106.
- [126] Greiner, A.; Wendorff, J. *Angew. Chem.- Int. Edit.* **2007**, *46*, 5670-5703.
- [127] Bhardwaj, N.; Kundu, S. C. *Biotechnol. Adv.* **2010**, *28*, 325-347.
- [128] Lagaly, G.; Schulz, O.; Zimehl, R. *Dispersionen und Emulsionen*; Steinkopff Verlag: Darmstadt, 1997.
- [129] Berne, B. J.; Pecora, R. *Dynamic Light Scattering*; Dover Publications: Mineola, NY, 2000.
- [130] Flegler, S. L.; Heckman, J. W.; Klomparens, K. L. *Elektronenmikroskopie*; Spektrum Akademischer Verlag: Heidelberg, 1995.
- [131] Schünemann, V. *Biophysik*; Springer Verlag: Berlin, 2005.
- [132] Hell, S. W.; Wichmann, J. *Opt. Lett.* **1994**, *19*, 780-782.
- [133] Klar, T. A.; Hell, S. W. *Opt. Lett.* **1999**, *24*, 954-956.
- [134] Török, P.; Munro, P. R. T. *Opt. Express* **2004**, *12*, 3605-3617.

- [135] Westphal, V.; Seeger, J.; Salditt, T.; Hell, S. W. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **2005**, *38*, S695-S705.
- [136] Westphal, V.; Hell, S. W. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 143903-1-4.
- [137] Westphal, V.; Lauterbach, M. A.; Di Nicola, A.; Hell, S. W. *New J. Phys.* **2007**, *9*, 435-1-10.
- [138] Harke, B.; Ullal, C. K.; Keller, J.; Hell, S. W. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1309-1313.
- [139] Harke, B.; Keller, J.; Ullal, C. K.; Westphal, V.; Schönle, A.; Hell, S. W. *Opt. Express* **2008**, *16*, 4154-4162.
- [140] Willig, K. I.; Rizzoli, S. O.; Westphal, V.; Jahn, R.; Hell, S. W. *Nature* **2006**, *440*, 935-939.
- [141] Müller, R. H.; Mehnert, W.; Paulke, B. R. *Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis*; Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH: Stuttgart, 1996.
- [142] Schlaad, H.; Kukula, H.; Rudloff, J.; Below, I. *Macromolecules* **2001**, *34*, 4302-4304.
- [143] Thomas, A.; Schlaad, H.; Smarsly, B.; Antonietti, M. *Langmuir* **2003**, *19*, 4455-4459.
- [144] Kubitz, K. A. *Anal. Chem.* **1957**, *29*, 814-816.
- [145] Vogel, N.; Goerres, S.; Landfester, K.; Weiss, C. K. *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, *212*, 1719-1734.
- [146] Holzapfel, V.; Musyanovych, A.; Landfester, K.; Lorenz, M. R.; Mailänder, V. *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 2440-2449.
- [147] Xu, H.; Cui, L.; Tong, N.; Gu, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15582-15583.
- [148] <http://probes.invitrogen.com/media/pis/mp10235.pdf>
- [149] Staff, R. H.; Rupper, P.; Lieberwirth, I.; Landfester, K.; Crespy, D. *Soft Matter* **2011**, *7*, 10219-10226.
- [150] Musyanovych A.; Schmitz-Wienke, J.; Mailänder, V.; Walther P.; Landfester, K. *Macromol. Biosci.* **2008**, *8*, 127-139.
- [151] Provencher, S. W. *Comput. Phys. Commun.* **1982**, *27*, 213-227.
- [152] Provencher, S. W. *Comput. Phys. Commun.* **1982**, *27*, 229-242.
- [153] Provencher, S. W.; Stepanek, P. *Part. Part. Syst. Charact.* **1996**, *13*, 291-294.
- [154] Kroeger, A.; Belack, J.; Larsen, A.; Fytas, G.; Wegner, G. *Macromolecules* **2006**, *39*, 7098-7106.
- [155] Vonnegut, B. *Rev. Sci. Instrum.* **1942**, *13*, 6-9.
- [156] Senich, G. A.; MacKnight, W. J. *Macromolecules* **1980**, *13*, 106-110.
- [157] Coutinho, F. M. B.; Rocha, M. C. G. *Eur. Polym. J.* **1991**, *27*, 213-216.
- [158] Manu, S. K.; Sekkar, V.; Scariah, K. J.; Varghese, T. L.; Mathew, S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *110*, 908-914.
- [159] Hablot, E.; Zheng, D.; Bouquey, M.; Avérous, L. *Macromol. Mater. Eng.* **2008**, *293*, 922-929.
- [160] Nikiforow, I.; Adams, J.; Konig, A. M.; Langhoff, A.; Pohl, K.; Turshatov, A. Johannsmann, D. *Langmuir* **2010**, *26*, 13162-13167.
- [161] Pecora, R. (Hrsg.) *Dynamic Light Scattering*; Plenum Press: New York, 1985.
- [162] Pecora, R. *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 1036-1043.
- [163] Ho, C. C.; Ottewill, R. H.; Yu, L. *Langmuir* **1997**, *13*, 1925-1930.
- [164] Mailänder, V.; Landfester, K. *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 2379-2400.
- [165] Ho, C. C.; Keller, A.; Odell, J. A.; Ottewill, R. H. *Polym. Int.* **1993**, *30*, 207-211.
- [166] Garvey, M. J.; Tadros, TH. F.; Vincent, B. J. *J. Colloid Interface Sci.* **1976**, *55*, 440-453.
- [167] Allémann, E.; Doelker, E.; Gurny, R. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **1993**, *39*, 13-18.
- [168] Lee, S. C.; Oh, J. T.; Jang, M. H.; Chung, S. I. *J. Control. Release* **1999**, *59*, 123-132.
- [169] Miller, N. P.; Berg, J. C. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* **1991**, *59*, 119-128.

-
- [170] Lachman, N.; Bartholome, C.; Miaudet, P.; Maugey, M.; Poulin, P.; Wagner, H. D. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 4751-4754.
- [171] Lewis, S. R.; Datta, S.; Gui, M.; Coker, E. L.; Huggins, F. E.; Daunert, S.; Bachas, L.; Bhattacharyya, D. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2011**, *108*, 8577-8582.
- [172] Baier, G.; Costa, C.; Zeller, A.; Baumann, D.; Sayer, C.; Araujo, P. H. H.; Mailänder, V.; Musyanovych, A.; Landfester, K. *Macromol. Biosci.* **2011**, *11*, 628-638.
- [173] Srikanth, M. V.; Sunil, S. A.; Rao, N. S.; Uhumwangho, M. U.; Ramana Murthy, K. *V. J. Sci. Res.* **2010**, *2*, 597-611.
- [174] Demond, A. H.; Lindner, A. S. *Environ. Sci. Technol.* **1993**, *27*, 2318-2331.
- [175] Ho, C. C.; Ottewill, R. H. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* **1998**, *141*, 29-35.
- [176] Rejman, J. *Biochem. J.* **2004**, *377*, 159-169.
- [177] Fong, H.; Chun, I.; Reneker, D. H. *Polymer* **1999**, *40*, 4585-4592.
- [178] Kuraray Specialities Europe KSE GmbH (Publisher), [®] Mowiol Polyvinyl Alcohol, Frankfurt, **2003**.
- [179] Lee, J. S.; Choi, K. H.; Ghim, H. D.; Kim, S. S.; Chun, D. H.; Kim, H. Y.; Lyoo, W. *S. J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *93*, 1638-1646.
- [180] Demir, M. M.; Yilgor, I.; Yilgor, E.; Erman, B. *Polymer* **2002**, *43*, 3303-3309.
- [181] Su, D.; Chang, C.; Li, S.; Lin, L. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 839-842.

Danksagung

Lebenslauf

Persönliche Daten

Veröffentlichungen

C. Herrmann, D. Crespy, K. Landfester

Synthesis of hydrophilic polyurethane particles in non-aqueous inverse miniemulsions
Colloid and Polymer Science (2011), 289, 1111-1117

C. Herrmann, M. B. Bannwarth, D. Crespy, K. Landfester

Re-dispersible Anisotropic and Structured Nanoparticles: Formation and Their Subsequent Shape Change
Macromolecular Chemistry and Physics (2012), 213, 829-838

L. Flórez[†], C. Herrmann[†], J. M. Cramer, C. P. Hauser, K. Koynov, K. Landfester, D. Crespy, V. Mailänder

([†] Equal contribution)

How Shape Influences Uptake: Interactions of Anisotropic Polymer Nanoparticles and Human Mesenchymal Stem Cells
Small (2012), 8, 2222-2230

C. Herrmann, A. Turshatov, D. Crespy

Fabrication of Polymer Ellipsoids by the Electrospinning of Swollen Nanoparticles
ACS Macro Letters (2012), 1, 907-909

Erklärung

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit vom 16. November 2008 bis 29. Februar 2012 im Arbeitskreis Physikalische Chemie der Polymere des Max-Planck-Instituts für Polymerforschung in Mainz erstellt.

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Arbeit selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe. Alle Stellen, die dem Wortlaut oder dem Sinn gemäß anderen Arbeiten entnommen wurden, sind durch Angabe der Quellen kenntlich gemacht.

Mainz, den 21.11.2012

(Christine Herrmann)