

# **Synthese von modifizierten anorganischen Nanopartikeln für polymere Nanokomposite**

Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften  
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

**Florian Schwager**  
geboren in Wien, Österreich

**Mainz, 2009**

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2003 bis Februar 2007  
am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz durchgeführt.

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 01.07.2009

## **Zusammenfassung**

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Hydrophobisierung anorganischer Nanopartikel für die Herstellung von Nanokompositen. Aufgrund der großen, reaktiven Oberfläche neigen Nanopartikel zur Aggregation, besonders in hydrophoben Medien. Literaturbekannte Verfahren der nachträglichen Modifizierung bereits existierender Partikeln führen nur teilweise zu gut redispergierbaren Partikeln in hydrophoben Medien. Da die Hülle erst nach der Partikelbildung erzeugt wird, läßt sich die Entstehung von Primäraggregaten nicht vermeiden. Die Neuheit der in dieser Arbeit angewandten Methode ist die Bildung der Partikelhülle vor der Entstehung der Partikel. Die Fällung der Nanopartikel innerhalb wäßriger Emulsionströpfchen schließt eine vorzeitige Aggregation der Partikel aus. Eine große Anzahl unterschiedlicher anorganischer Nanopartikel wurde hergestellt, deren Größe durch Variation der Syntheseparameter beeinflusst werden konnte. Ferner war es möglich, eine breite Variationsmöglichkeit der Art der Partikelhülle darzustellen, die sich als maßgeblich für die Kompatibilität zu einer Polymermatrix herausstellte. Die Kompatibilität zur Matrix ermöglichte eine einwandfreie Dispergierung von unterschiedlichen anorganischen Nanopartikeln im Kompositmaterial. Je nach Auswahl des anorganischen Materials können verschiedene Compositeigenschaften, wie beispielsweise optische, elektrische, magnetische oder mechanische, beeinflusst werden. In dieser Arbeit wurde der Schwerpunkt auf eine erhöhte UV-Absorption gelegt, wobei sich auch eine verbesserte Schlagzähigkeit der Nanokomposite zeigte. Durch die hervorragende Dispergierung der Nanopartikel in der Matrix waren diese Nanokomposite hochtransparent.

## **Abstract**

The topic of this thesis is the hydrophobization of inorganic nanoparticles for the production of nanocomposites. Because of their large and reactive surface, nanoparticles tend to aggregate, especially in hydrophobic media. Procedures described in the literature are only partially successful in producing easily dispersable nanoparticles in hydrophobic media. The formation of primary particles cannot be suppressed as the shell is created only after particle generation. The novelty of the procedure investigated in this work is the production of the particle shell before particle formation. The precipitation of the nanoparticles inside aqueous emulsion droplets avoids aggregation of the particles. A large number of different inorganic nanoparticles were produced; their size can be controlled via the variation of the synthesis parameters. In addition, it was possible to produce a variety of compositions of the particle shell, which could increase compatibility with the polymer matrix. Properties of the composite, such as optical, electrical, magnetic, or mechanical ones, can be controlled through the selection of different inorganic materials. In this work, the focus is put on increased UV-absorption, through which the impact toughness of the nanocomposites was also improved. Due to the perfect dispersion of the nanoparticles in the matrix, these nanocomposites are highly transparent.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
1.1	Nanopartikel und Nanokomposite.....	1
1.2	Herstellung und Eigenschaften der Nanopartikel.....	3
1.3	Nanokomposite.....	5
1.4	Emulsionen.....	6
1.4.1	Physikalische Betrachtung .....	7
1.4.2	Bildung von Emulsionen.....	8
<b>2</b>	<b>Stand der Technik.....</b>	<b>10</b>
<b>3</b>	<b>Zielsetzung der Arbeit.....</b>	<b>12</b>
<b>4</b>	<b>Amphiphile Copolymere .....</b>	<b>14</b>
4.1	Grundlagen.....	14
4.1.1	Radikalische Polymerisation.....	14
4.1.2	Anionische Polymerisation .....	17
4.1.3	Unterschiede zwischen ionischer und radikalischer Polymerisation .....	18
4.2	Synthese der amphiphilen Copolymere .....	20
4.2.1	Anionische Polymerisation von Poly(styrol-b-4-vinylpyridin) (PS-b-P4VP).....	22
4.2.2	Quaternisierung von PS-b-P4VP mit 1,3-Propansulton .....	24
4.2.3	Anionische Polymerisation von Poly(2-ethylhexyl-block-dimethylaminoethyl)methacrylat (PEHMA-b-PDMAEMA).....	25
4.2.4	Quaternisierung von PEHMA-b-PDMAEMA mit 1,3-Propansulton .....	26
4.2.5	Radikalische Polymerisation von Poly(2-ethylhexyl-stat-2-dimethylaminoethyl)methacrylat (PEHMA-stat-PDMAEMA).....	27
4.2.6	Radikalische Polymerisation von Poly-(2-ethylhexylmethacrylat-stat-4-vinylpyridin) (PEHMA-stat-P4VP).....	28
4.2.7	Radikalische Polymerisation von Poly(2-ethylhexyl-stat-polyethylenoxid)methacrylat (PEHMA-stat-P(PEO)MA) .....	29
4.2.8	Radikalische Polymerisation von Poly(methyl-stat-polyethylenoxid)methacrylat (PMMA-stat-P(PEO)MA) .....	29
4.2.9	Radikalische Polymerisation von Polystyrol-stat-poly-(polyethylenoxid)methacrylat (PS-stat-P(PEO)MA) 95:5 mol% .....	30
4.2.10	Radikalische Polymerisation von Poly(polydimethylsiloxan)methacrylat-stat-poly-(polyethylenoxid)methacrylat (P(PDMS)MA-stat-P(PEO)MA).....	31

4.3	Analyse der amphiphilen Copolymere.....	31
4.3.1	Dynamische Lichtstreuung .....	32
4.3.1.1	Grundlagen .....	32
4.3.1.2	Messung der Lichtstreuung des Blockcopolymers PS-b-P4VP-betain .....	37
4.3.2	Grenzflächenspannung.....	40
4.3.2.1	Grundlagen .....	40
4.3.2.2	Messung der Grenzflächenspannung von PS-b-P4VP-betain und PEHMA-b-PDMAEMA-betain.....	42
4.3.2.3	Vergleich mit statistischen Copolymeren .....	44
4.3.3	Zusammenfassung der amphiphilen Copolymere .....	47
<b>5</b>	<b>Herstellung von Nanopartikeln .....</b>	<b>48</b>
5.1	Herstellung von Titandioxid-Nanopartikeln mit niedermolekularen Tensiden .....	50
5.2	Vergleich des Ein- und Zwei-Emulsionsverfahrens .....	53
5.2.1	Titandioxidpartikel mit Poly(styrol-b-4-vinylpyridin-betain) .....	55
5.2.2	ZnO und TiO <sub>2</sub> -Partikel mit Poly(ethylhexyl-b-dimethylaminoethyl)methacrylat .....	68
5.2.3	Zusammenfassung Ein- und Zwei-Emulsionsverfahren.....	72
5.3	Herstellung verschiedener anorganischer Partikel mit PS-b-P4VP-betain .....	74
5.4	Vergleich von statistischen und Block-Copolymeren als Emulgatoren... ..	84
5.5	Einfluß von Cotensiden auf die Partikelherstellung mit Blockcopolymeren .....	92
5.5.1	Zusammenfassung des Einflusses von Cotensiden.....	100
5.6	Weitere Einflußfaktoren auf die Partikelgröße.....	101
5.6.1	Einfluß der Konzentration der Precursurlösungen bei Cotensidzugabe.....	101
5.6.2	Einfluß der Konzentration der Blockcopolymere .....	103
5.6.3	Alternative organische Lösungsmittel zu Toluol .....	106
5.6.3.1	Dynamische Lichtstreuung der Polymere in Ethylcyclohexan und n-Octan .....	106
5.6.3.2	Zinkoxidpartikel in Ethylcyclohexan und n-Octan.....	108
5.6.4	Einfluß des Verhältnisses zwischen wäßriger und organischer Phase .....	110
5.6.5	Zusammenfassung der weiteren Einflußfaktoren .....	114
<b>6</b>	<b>Nanokomposite .....</b>	<b>115</b>
6.1	Einleitung .....	115
6.2	Nanokomposite mit speziellen optischen Eigenschaften.....	116

6.2.1	Synthese der modifizierten Partikel ZnO, CdS und TiO <sub>2</sub> mit PEHMA-b-PDMAEMA-betain – Scale Up.....	117
6.2.2	Einarbeitung der Partikel in eine Matrix mittels Spin-Coating .....	119
6.2.2.1	Redispergierung der modifizierten Nanopartikel in Polymerlösungen.....	119
6.2.2.2	Herstellung von Nanokomposit-Filmen .....	121
6.2.3	Zusammenfassung der Kompatibilität der Sulfobetaingruppen enthaltenden Copolymere mit PEHMA- und PMMA-Matrizes.....	134
6.2.4	Partikel mit dem Copolymer PEHMA-stat-P4VP-betain .....	135
6.2.5	Synthese von modifizierten Partikeln ZnO, TiO <sub>2</sub> und CdS mit PEHMA-stat-P(PEO)MA und PMMA-stat-P(PEO)MA.....	137
6.2.6	Vergleich der Thermostabilität von P4PV-betain, PDMAEMA-betain und P(PEO)MA enthaltenden Copolymeren .....	142
6.2.7	Einarbeitung der temperaturstabilen ZnO-, TiO <sub>2</sub> - und CdS-Partikel in PEHMA- und PMMA-Matrizes .....	147
6.2.7.1	Redispergierung der modifizierten Nanopartikel in Polymerlösungen.....	147
6.2.7.2	Herstellung der Nanokomposit-Filme.....	151
6.2.8	Einarbeitung von ZnO-Partikeln mit Polystyrol-Hülle in eine Polystyrol-Matrix.....	161
6.2.9	ZnO-Partikel mit dem Copolymer P(PDMS)MA-stat-P(PEO)MA .....	164
6.2.10	Zusammenfassung der Kompatibilitäten der PEO enthaltenden Copolymere mit den Polymermatrizes.....	166
6.3	Nanopartikel mit speziellen elektrischen Eigenschaften .....	167
6.3.1	Einleitung.....	167
6.3.2	Grundlagen der Perkolations-theorie.....	167
6.3.3	Mit Kupferpartikeln beladene Polyethylhexylmethacrylat-Nanokomposite .....	168
6.3.3.1	Herstellung der Kupfernanopartikel .....	169
6.3.3.2	Herstellung von Kupfer-Polyethylhexylmethacrylat-Nanokompositen.....	170
6.3.4	Herstellung von Zinkoxid- und Titandioxid-PEHMA-Nanokompositen .....	172
6.3.4.1	Herstellung von ZnO- und TiO <sub>2</sub> -Nanopartikeln .....	172
6.3.4.2	Herstellung von ZnO- und TiO <sub>2</sub> -beladenen Nanokompositen.....	175
6.3.5	Zusammenfassung der elektrischen Eigenschaften .....	177
6.4	Einfluß der Nanopartikel auf die mechanischen Eigenschaften.....	177
6.4.1	Einleitung.....	177
6.4.2	Grundlagen des Zugversuches .....	178
6.4.3	Zugversuche an PMMA-Nanokompositen.....	179
6.4.4	Zusammenfassung der mechanischen Eigenschaften .....	185
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>186</b>
<b>8</b>	<b>Experimenteller Teil.....</b>	<b>195</b>
8.1	Instrumente.....	195

8.2	Synthese der amphiphilen Copolymere .....	196
8.2.1	Blockcopolymere mittels anionischer Polymerisation.....	196
8.2.1.1	Geräte für die Hochvakuumtechnik.....	196
8.2.1.2	Glasgeräte .....	197
8.2.1.3	Arbeitsschritte in der Hochvakuumtechnik .....	197
8.2.1.4	Reinigung der Monomere und Lösungsmittel.....	198
8.2.1.5	Durchführung der Polymerisation.....	199
8.2.1.6	Anionische Polymerisation von Poly(styrol-b-4-vinylpyridin) .....	199
8.2.1.7	Quaternisierung von PS-b-P4VP mit 1,3-Propansulton.....	202
8.2.1.8	Anionische Polymerisation von Poly(2-ethylhexyl-block- dimethylaminoethyl)methacrylat (PEHMA-b-PDMAEMA) .....	204
8.2.1.9	Quaternisierung von PEHMA-b-PDMAEMA mit 1,3-Propansulton.....	206
8.2.2	Statistische Copolymere mittels freier radikalischer Polymerisation .....	207
8.2.2.1	Radikalische Polymerisation von Poly-2-ethylhexylmethacrylat-stat-poly-2- dimethylaminoethylmethacrylat (PEHMA-stat-PDMAEMA).....	207
8.2.2.2	Radikalische Polymerisation von Poly-(2-ethylhexylmethacrylat-stat-4- vinylpyridin) (PEHMA-stat-P4VP).....	209
8.2.2.3	Radikalische Polymerisation von Poly-2-ethylhexyl-stat- (polyethylenoxid)methacrylat (PEHMA-stat-P(PEO)MA).....	210
8.2.2.4	Radikalische Polymerisation von Poly(methylmethacrylat-stat- polyethylenoxid)methacrylat (PMMA-stat-P(PEO)MA).....	210
8.2.2.5	Radikalische Polymerisation von Poly(styrol-stat- polyethylenglykol)methacrylat (PS-stat-P(PEO)MA) 95:5 mol% .....	211
8.2.2.6	Radikalische Polymerisation von Poly(polydimethylsiloxan-stat- polyethylenglykol)methacrylat (P(PDMS)MA-stat-P(PEO)MA) .....	212
8.3	Analyse der amphiphilen Copolymere.....	212
8.3.1	Messung der Grenzflächenspannung mittels PDA.....	212
8.4	Herstellung von Nanopartikeln .....	213
8.4.1	Allgemeine Vorschrift.....	213
8.4.2	Herstellung von Titandioxid-Nanopartikeln mit niedermolekularen Tensiden .	214
8.4.3	Vergleich des Ein- und Zwei-Emulsionsverfahrens .....	215
8.4.3.1	Titandioxid-Partikel mit Poly(styrol-b-4-vinylpyridin-betain).....	215
8.4.3.2	ZnO und TiO <sub>2</sub> -Partikel mit Poly(ethylhexyl-b-dimethylaminoethyl)methacrylat .....	216
8.4.4	Herstellung verschiedener anorganischer Partikel mit PS-b-P4VP-betain.....	216
8.4.5	Vergleich von statistischen und Block-Copolymeren als Emulgatoren .....	217
8.4.6	Einfluß von Cotensiden auf die Partikelherstellung mit Blockcopolymeren.....	217
8.4.7	Weitere Einflußfaktoren auf die Partikelgröße .....	219
8.4.7.1	Einfluß der Konzentration der Precursurlösungen bei Cotensidzugabe .....	219
8.4.7.2	Einfluß der Konzentration der Blockcopolymere .....	219
8.4.8	Alternative organische Lösungsmittel zu Toluol .....	220
8.4.8.1	Zinkoxidpartikel in Ethylcyclohexan und n-Octan.....	220
8.4.9	Einfluß des Verhältnisses zwischen wäßriger und organischer Phase .....	220

<b>8.5</b>	<b>Nanokomposite</b> .....	<b>220</b>
8.5.1	Radikalische Polymerisation von Poly-2-ethylhexylmethacrylat .....	221
8.5.2	Nanokomposite mit speziellen optischen Eigenschaften .....	221
8.5.2.1	Synthese der modifizierten Partikel ZnO, CdS und TiO <sub>2</sub> mit PEHMA-b-PDMAEMA – Scale Up .....	221
8.5.2.2	Einarbeitung der Partikel in eine Matrix mittels Spin-Coating .....	222
8.5.2.3	Partikel mit dem Copolymer PEHMA-stat-P4VP-betain .....	222
8.5.2.4	Synthese von modifizierten Partikeln ZnO, TiO <sub>2</sub> , und CdS mit PEHMA-stat-P(PEO)MA und PMMA-stat-P(PEO)MA .....	222
8.5.2.5	Vergleich der Thermostabilität .....	223
8.5.2.6	Einarbeitung der temperaturstabilen ZnO-, TiO <sub>2</sub> - und CdS-Partikel in PEHMA- und PMMA-Matrizes .....	223
8.5.2.7	Einarbeitung von ZnO-Partikeln mit Polystyrol-Hülle in eine Polystyrol-Matrix .....	223
8.5.2.8	Partikel mit dem Copolymer P(PDMS)MA-stat-P(PEO)MA.....	224
8.5.3	Nanopartikel mit speziellen elektrischen Eigenschaften .....	224
8.5.3.1	Mit Kupferpartikeln beladene Polyethylhexylmethacrylat-Nanokomposite ..	224
8.5.3.2	Herstellung von Zinkoxid- und Titandioxid-PEHMA-Nanokompositen .....	225
8.5.4	Einfluß der Nanopartikel auf die mechanischen Eigenschaften.....	226
8.5.4.1	Zugversuche an PMMA-Nanokompositen .....	226
<b>9</b>	<b>Literatur</b> .....	<b>227</b>

## Abkürzungen

$\alpha$	alpha
Ag	Silber
AIBN	Azobisisobutyronitril
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
b	block (Blockcopolymer)
n-BuLi	n-Butyllithium
sec-BuLi	sekundär-Butyllithium
bzw.	beziehungsweise
CaCO <sub>3</sub>	Calciumcarbonat
CaH <sub>2</sub>	Calciumhydrid
CdS	Cadmiumsulfid
CdSe	Cadmiumselenid
CHCl <sub>3</sub>	Chloroform
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cd	Dimethylcadmium
CMC	kritische Mizellbildungskonzentration
Coten	Cotensid
CO <sub>2</sub>	Kohlendioxid
Cu	Kupfer
CuS	Kupfersulfid
D	Polydispersität
$\Delta$	Delta (Differenz)
DLS	Dynamic Light Scattering
Dm	mittlerer Teilchendurchmesser
DMAEMA	2-Dimethylaminoethylmethacrylat
DMF	N,N-Dimethylformamid
DPE	1,1-Diphenylethylen
EHMA	2-Ethylhexylmethacrylat
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eisen(III)oxid
GPC	Gelpermeationschromatographie
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography
InP	Indiumphosphid
KOH	Kaliumhydroxid
$\lambda$	Wellenlänge

---

M	molar (mol/l)
MALDI-TOF	Matrix-assisted laser desorption/Ionisation Time-of-flight
MeOH	Methanol
Mg(OH) <sub>2</sub>	Magnesiumhydroxid
M <sub>n</sub>	Zahlenmittel der Molekulargewichtsverteilung
MQ	Milli-Q <sup>®</sup> -Wasser
M <sub>w</sub>	Gewichtsmittel der Molekulargewichtsverteilung
NaBH <sub>4</sub>	Natriumborhydrid
NaCl	Natriumchlorid
NaOH	Natriumhydroxid
Ni	Nickel
NMR	Nuclear Magnetic Resonanz Spectroscopy
O/W	Öl-in-Wasser (Emulsion)
P4VP	Poly-4-vinylpyridin
PbS	Bleisulfid
PDA	Pendant Drop Analysis
PDMAEMA	Poly-2-dimethylaminoethylmethacrylat
PDMS	Polydimethylsiloxan
PEHMA	Poly-2-ethylhexylmethacrylat
PEO	Polyethylenoxid (Polyethylenglykol)
pH	negativer dekadischer Logarithmus der H <sup>+</sup> -Ionen-Konzentration
PMMA	Polymethylmethacrylat
P(PDMS)MA	Poly(polydimethylsiloxan)methacrylat
P(PEO)MA	Poly(polyethylenglykol)methacrylat
PS	Polystyrol
R	(organischer) Rest
Rh	hydrodynamischer Radius
SDS	Natriumdodecylsulfat
SEM	Scanning Electron Microscopy
stat	statistisch (statisches Copolymer)
T	Temperatur
THF	Tetrahydrofuran
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TiOCl <sub>2</sub>	Titanoxychlorid

TiO <sub>2</sub>	Titandioxid
u. a.	unter anderem
US	Ultraschall
UV	Ultraviolett
usw.	und so weiter
Vis	Visible (sichtbarer Bereich des Spektrums)
W/O	Wasser-in-Öl (Emulsion)
ZnAc <sub>2</sub>	Zinkacetat
ZnO	Zinkoxid
ZnS	Zinksulfid



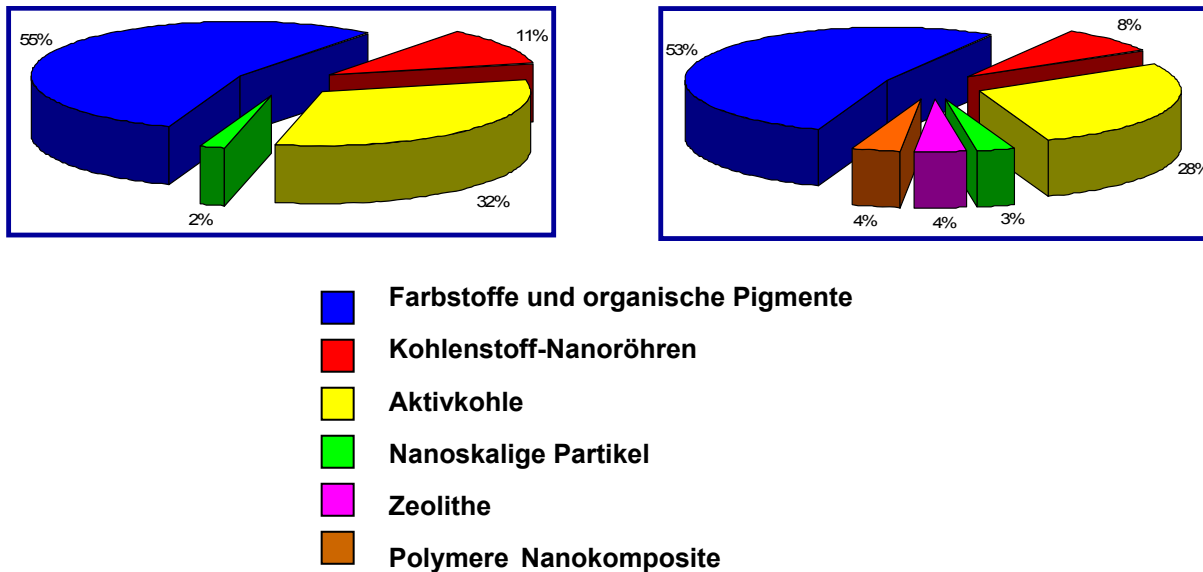
# 1 Einleitung

## 1.1 Nanopartikel und Nanokomposite

Nanopartikel sind Teilchen, deren Größe im Bereich von 10 bis einigen 100 nm liegt. Bedingt durch ihre Größe unterscheiden sich ihre Eigenschaften von denen der entsprechenden Volumenmaterialien, was hauptsächlich durch das große Verhältnis von Oberfläche zu Volumen bedingt ist. Sie eignen sich als Füllstoffe für Polymermaterialien, da schon durch geringe Anteile die Eigenschaften der resultierenden Nanokomposite stark verändert werden können.

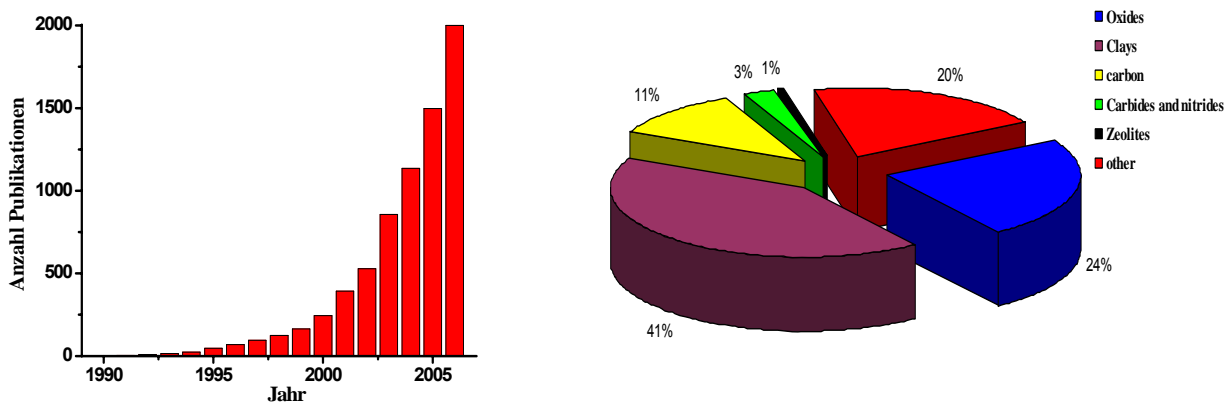
Nanopartikel sind aus unserem täglichen Leben nicht mehr wegzudenken.<sup>1</sup> Sie sind unverzichtbare Bestandteile in Lacken und Beschichtungen<sup>2-4</sup> oder in der Kosmetikindustrie.<sup>5,6</sup> Organische Nanopartikel werden als Klebstoffe, Beschichtungen,<sup>7-10</sup> Pigmente und Farben,<sup>11-14</sup> Systeme für kontrollierte Wirkstofffreisetzung,<sup>15-24</sup> synthetischer Kautschuk,<sup>25,26</sup> in der Diagnostik<sup>27-33</sup> oder in der Katalyse<sup>34-41</sup> verwendet. Anorganische Nanopartikel dienen als Pigmente,<sup>42-47</sup> Komponenten in Kompositen<sup>48-53</sup> oder als Flockungsmittel in der Papierindustrie.<sup>54,55</sup> Aktuelle Entwicklungen in der Synthese der Nanopartikel ermöglichen die Kontrolle von deren Eigenschaften wie der Größe, der Form und der Oberflächenfunktionalisierung. Beispiele dafür sind die Biomineralisation,<sup>56-60</sup> die Herstellung photonischer Kristalle,<sup>61-65</sup> der Prozeß der Miniemulsion<sup>66-70</sup> sowie anspruchsvolle synthetische Methoden für die Herstellung von Dendrimeren<sup>71-77</sup> und hochverzweigten Systemen.<sup>78-82</sup> Auch Kern-Schale-Strukturen bestehend aus organischen und anorganischen Materialien werden beschrieben.<sup>83-86</sup>

Der Markt für Nanomaterialien, der die Gesamtheit der Produkte der Nanotechnologie umfaßt, soll laut Schätzungen<sup>87,88</sup> von 18 Mrd. € im Jahr 2002 auf 30 Mrd. € im Jahr 2010 wachsen. Nanokomposite tragen dazu mit einem Wachstum von 15 Mio. € in 2002 auf bis zu 3 Mrd. € im Jahr 2010 bei (siehe Abbildung 1).



**Abbildung 1:** Markt für Nanomaterialien, links: 18 Mrd. € in 2002, rechts: 24 Mrd. € in 2006

Die Forschungsaktivitäten für Nanokomposite sind in den letzten Jahren exponentiell gestiegen. Der größte Anteil entfiel dabei auf anorganische Nanopartikel wie Ton und Oxide (siehe Abbildung 2).



**Abbildung 2:** links: Literatursuche „Polymere Nanokomposite“; rechts: Anorganische Partikel in Nanokompositen; Daten aus der Datenbank „Web of Science“

Der Grund für das große Interesse an Kompositmaterialien ist, daß durch Kombination von organischen und anorganischen Werkstoffen mit bekannten Eigenschaften Materialien mit neuen Funktionen kreiert werden können.<sup>89,90</sup> Als Beispiele seien mechanische<sup>91-93</sup> (Härte, Kratzfestigkeit, Zähigkeit) und optische (UV-Absorption, Brechungsindex) Eigenschaften,<sup>94,95</sup> magnetische Suszeptibilität,<sup>96,97</sup> Flammenhemmung<sup>98,99</sup> oder die Änderung der Dielektrizitätskonstante<sup>100</sup> genannt.

Das steigende Interesse an Nanokompositen liegt in der Effizienz gegenüber Mikrokompositen, bei denen die Partikelgröße der Füllstoffe über 1  $\mu\text{m}$  liegt. Aufgrund der proportional größeren Oberfläche der Nanopartikel erfolgt die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften des Polymers schon bei sehr niedrigen Füllstoffgehalten.<sup>101</sup> Partikel, die kleiner als 100 nm sind, streuen das sichtbare Licht kaum und können daher eingesetzt werden, wenn die Transparenz des Komposites nicht beeinträchtigt werden darf. Dies ist bei optischen Anwendungen wie beispielsweise Fensterscheiben oder Brillengläsern der Fall. Die Veränderung des Brechungsindex in einem transparenten Matrixpolymer durch Zugabe von Bleisulfid-Nanopartikeln ist beschrieben.<sup>102</sup>

Die großen Wachstumsraten der Märkte für Nanokomposite verlangen nach verbesserten und neuen Methoden der Partikelbildung und deren Funktionalisierung sowie der Erweiterung des Einsatzgebietes der anorganischen und organischen Nanomaterialien. Dabei spielt die Kompatibilisierung der Nanopartikel mit der Matrix eine entscheidende Rolle. Die vorliegende Arbeit befaßt sich daher schwerpunktmäßig mit der Herstellung und Modifizierung der Nanopartikel für den Einsatz in Nanokompositen.

## 1.2 Herstellung und Eigenschaften der Nanopartikel

Die Gewinnung von Nanopartikeln stellt den aufwendigsten Bereich in der Herstellung der Nanokomposite dar. Im Folgenden werden einige literaturbekannte Methoden zur Synthese von Nanopartikeln beschrieben.<sup>103</sup>

### *Kontrollierte Fällung in Lösung:*

Durch Ostwald-Reifung entstehen aus kleinen Keimen größere Partikel, die im thermodynamischen Gleichgewicht sind. Grund dafür ist die Tendenz des Systems, ein Minimum an Oberflächenenergie zu erreichen. Beispiele dafür sind Cadmiumsulfidpartikel von Brus,<sup>104</sup> Silberpartikel von Henglein,<sup>105</sup> Titandioxidpartikel von Grätzel<sup>106,107</sup> oder Germaniumpartikel von Alivisatos.<sup>108</sup>

### *Chemische Synthese in einem strukturierten Medium:*

Diese basiert meist auf dem Sol-Gel-Prozeß, wobei das gewünschte Metalloxid-Sol durch saure Hydrolyse des korrespondierenden Metall-Alkoxid-Precursors gewonnen wird.<sup>109</sup> Bei gemischten Oxiden werden die Sole getrennt vorbereitet und dann zu

dem gewünschten Komposit vereinigt. Es kann aber auch das Sol mit der Strukturmatrix (Ton, Zeolith) vermischt werden, wobei anschließend ein Calciniierungsschritt notwendig ist.<sup>110</sup> Als Medien, die das Wachstum der Kristalle in einem Reaktionsraum begrenzen, können außer den Molekularsieben (Zeolithen) auch Mizellen/Mikroemulsionen, Gele, Polymere oder Gläser verwendet werden. Wang und Herron synthetisierten CdS- und PbS-Partikel in Zeolithen,<sup>111</sup> Steigerwald et al. CdSe- und ZnS-Partikel in inversen Emulsionen.<sup>112,113</sup>

*Methoden mit einem molekularen Vorläufer:*

Murray, Norris und Bawendi injizierten Lösungen von  $(\text{CH}_3)_2\text{Cd}$  und Tri-n-octylphosphinselenid (TOPSe) in heißes Tri-n-octylphosphinoxid (TOPO). Dabei bildeten sich TOPO-umhüllte CdSe-Nanopartikel.<sup>114</sup> Alivisatos verwendete diese Methode u. a. für InP-Nanokristalle.<sup>115</sup>

*Elektrolytische Abscheidung (electrodeposition):*

Hierbei wird die Matrix aus einem Precursor, der auch die Nanopartikel enthält, elektrolytisch abgeschieden. Bei der Matrix kann es sich sowohl um ein Metall als auch um ein Polymer handeln.<sup>116</sup>

Mittels *Chemical Vapour Deposition* werden zwar Oxidfilme abgeschieden, jedoch ist diese Methode für Komposite noch recht selten angewendet worden.<sup>117</sup>

Die Eigenschaften der Partikel wie Filmbildung, Aggregationsverhalten, Wechselwirkungen mit Oberflächen oder Lösungsmitteln werden von einer Reihe von Faktoren wie der Größe, der Größenverteilung, der internen Struktur (z. B. organisch oder anorganisch, homogenes oder Core-Shell-Partikel) und stark von der Natur der Oberfläche<sup>118</sup> beeinflusst.<sup>119-121</sup> Die Größe ist ein Schlüsselkriterium, denn je kleiner das Teilchen, desto größer ist das Verhältnis zwischen Oberfläche und Volumen, und umso wichtiger wird der Charakter der Oberfläche für die Partikeleigenschaften. Die Oberfläche des Teilchens bestimmt die Wechselwirkung mit der Umgebung, weshalb sie unmittelbaren Einfluß auf die Verteilung der Partikel in der Matrix hat. Die Wechselwirkung kann stabile Dispersionen in einer Flüssigkeit (wäßriges oder organisches Lösungsmittel) zur Folge haben oder zur Kompatibilisierung der Partikel

in einer Polymermatrix führen. Die Methoden der Herstellung der Partikel müssen daher den Aspekt der Kontrolle der Oberfläche berücksichtigen.

### 1.3 Nanokomposite

Die Herausforderung, die sich bei der Herstellung von Nanokompositen stellt, ist die Vermeidung von Aggregaten der Nanopartikel in der Polymermatrix. Aufgrund der starken interpartikulären Wechselwirkungen der anorganischen Partikel müssen diese modifiziert bzw. isoliert werden, um die Dispergierbarkeit in der Matrix zu gewährleisten und Aggregatbildung zu vermeiden. Daher werden die Partikel mit organischen oder anorganischen Hüllen modifiziert, die die Agglomeration verhindern sollen.<sup>122</sup> Gerade bei optischen Anwendungen spielen Aggregate eine große Rolle, da das Licht mit der sechsten Potenz des Partikeldurchmessers gestreut wird. Partikel oder deren Aggregate mit einer Größe von mehr als 100 nm führen daher zu einer deutlich sichtbaren Trübung des Komposites. Klassische Hochtemperaturmethoden zur Herstellung anorganischer Materialien wie die Flammenpyrolyse oder Feststoffreaktionen führen nicht zu isolierten Nanopartikeln. Durch Versinterung entstehen in der Regel große Aggregate, die durch mechanische Dispergierung nur schwer aufgebrochen werden können.<sup>123</sup>

Als geeignete Methode für die Modifizierung der Partikel hat sich die Bildung einer hydrophoben Polymerschale um den anorganischen Kern herausgestellt. Dazu sind in der Literatur abhängig vom anorganischen Material unterschiedliche Verfahren beschrieben.

Eine Möglichkeit ist, das Polymer auf die Oberfläche der Partikel aufzupropfen. Beschrieben sind die Chemisorption einer reaktiven Polymerendgruppe an der Partikeloberfläche,<sup>124-126</sup> die Pfropfung einer Polymerkette an ein kovalent an die Partikeloberfläche gebundenes Monomer,<sup>127-129</sup> oder „Grafting-From“ einer Polymerkette von einer mit Initiator modifizierten Oberfläche.<sup>130,131</sup> Als Beispiele werden radikalische Polymerisation<sup>132</sup> und ATRP<sup>133</sup> an der Oberfläche von Siliziumdioxidpartikeln beschrieben, die im ersten Fall mit Azo-Initiatoren, im zweiten mit Dimethylethoxysilan mit einer sekundären oder tertiären  $\alpha$ -Bromoestergruppe initiiert werden.

An der Oberfläche der Partikel können auch Polymerketten adsorbiert werden. Diese „Grafting-Onto“-Methode ist am Beispiel von Siliziumdioxid und Polydimethylsiloxan

beschrieben. Durch Adsorption aus einer Lösung und anschließende thermische Behandlung oder durch mechanisches Mischen und nachfolgende Isolierung des gebundenen Gummis lassen sich modifizierte Siliziumdioxidpartikel gewinnen.<sup>134</sup>

Die Einkapselung der Nanopartikel ist auch mittels Emulsionspolymerisation möglich, wie es am Beispiel von Polymethylmethacrylat umhüllten Silicapartikeln gezeigt wird. Initiator und Tensid lagern sich an der Oberfläche der Siliziumdioxidpartikel an, an der die Polymerisation der PMMA-Latices stattfindet.<sup>135</sup> Bei der Miniemulsionspolymerisation werden durch oberflächenaktive Stabilisatoren hydrophobisierte Partikel in der Monomerphase dispergiert und in einem zweiten Schritt die Miniemulsionsbildung in der Wasserphase durchgeführt.<sup>136,137</sup> Dies ist beispielsweise für Magnetit-Partikel beschrieben, die mit Hilfe von Oleoyl-Sarcosinsäure in Styrol dispergiert wurden. Die Miniemulsionspolymerisation wurde anschließend in Wasser mit SDS (Natriumdodecylsulfat) als Tensid durchgeführt.<sup>138</sup>

## 1.4 Emulsionen

Unter einer Emulsion versteht man ein disperses System, bei dem eine flüssige Phase (dispergierte Phase, innere Phase) in einer anderen flüssigen Phase (kohärente Phase, äußere Phase) verteilt ist (Abbildung 3).<sup>139,140</sup>

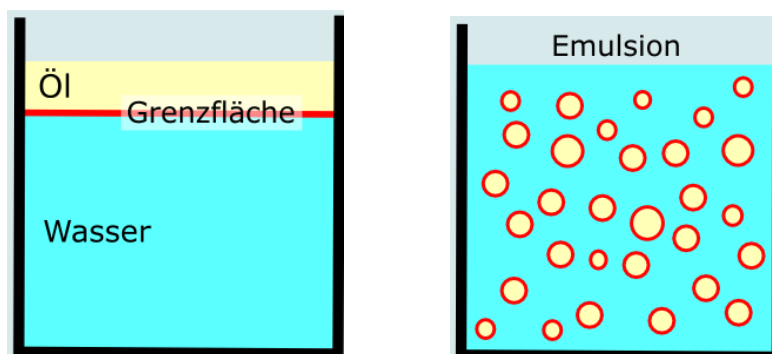


Abbildung 3: Emulsion (Öl in Wasser)

Eine der Phasen ist meist Wasser, die zweite („Ölphase“) eine mit Wasser nicht mischbare organische Flüssigkeit, häufig ein Kohlenwasserstoff oder tatsächlich ein echtes Öl. Bei den Öl-in-Wasser-Emulsionen (O/W-Emulsionen) ist die Öl-Phase in der wässrigen Phase verteilt, bei den Wasser-in-Öl-Emulsionen (W/O-Emulsionen) ist es umgekehrt. Bei Änderung der Bedingungen, wie z. B. der Temperatur, des

Volumenanteils der inneren Phase, des Salzzusatzes u. a. kann sich der Emulsionstyp ändern, also z. B. eine O/W-Emulsion in eine W/O-Emulsion übergehen (siehe Abbildung 4).

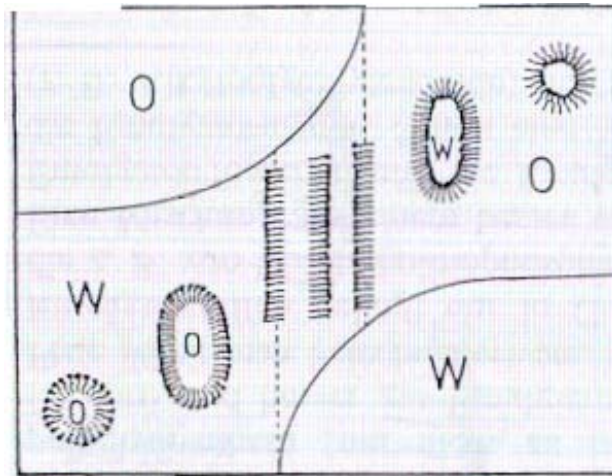


Abbildung 4: Übergang O/W in W/O-Emulsion<sup>140</sup>

### 1.4.1 Physikalische Betrachtung

Die wichtigsten Größen bei der Betrachtung von Emulsionen sind das *Phasenvolumenverhältnis* (der Quotient aus dem Volumen der inneren Phase zu jenem der äußeren), die *mittlere Teilchengröße* ( $D_m$ ) sowie die *Teilchengrößenverteilung*.

#### *Phasenvolumenverhältnis*

Bis zu einem Phasenvolumenverhältnis von 0,3/0,7 (30% innere Phase, 70% äußere Phase) hängen die Eigenschaften der Emulsion im Wesentlichen von den Eigenschaften der äußeren Phase ab. Die Tröpfchen können sich fast unabhängig voneinander in der äußeren Phase bewegen und auch die Viskosität entspricht in etwa jener der äußeren Phase.

Mit steigendem Phasenvolumenverhältnis kommen die Eigenschaften der inneren Phase deutlich mehr zum Tragen. Wird der Volumenanteil der inneren Phase zu hoch, so kann die Phasenlage umschlagen. Eine O/W-Emulsion wird zu einer W/O-Emulsion und umgekehrt. Man spricht von einer sogenannten *Phaseninversion*. Zur Inversion einer O/W-Emulsion kann es auch durch Temperaturerhöhung kommen, da höhere Temperaturen die hydrophilen Wechselwirkungen des Emulgators mit dem Wasser schwächen, so daß die lipophilen Wechselwirkungen relativ gestärkt werden.

Somit läßt sich eine energetisch günstigere Situation im System vorfinden, in dem die Ölphase die kontinuierliche Phase bildet und die Wasserphase emulgiert vorliegt.

### *Tröpfchengröße*

Emulsionen sind niemals monodispers, vielmehr sind die Tröpfchengrößen innerhalb einer gewissen Spanne verteilt. Deshalb lassen sich in einer Emulsion höhere Raumerfüllungen realisieren, als dies in einer monodispersen, hexagonal dichtesten Packung möglich wäre. Zwischenräume zwischen den größeren Tropfen werden dabei mit kleineren Tröpfchen aufgefüllt. Der mittlere Teilchendurchmesser ( $D_m$ ) in Emulsionen liegt normalerweise zwischen 100 nm und 1 mm. Je größer der mittlere Teilchendurchmesser und je breiter die Teilchengrößenverteilung, desto stärker ist die milchig-weiße Trübung der Emulsion. Emulsionen mit Teilchen im Bereich einiger weniger 100 nm wirken im Auflicht bläulich, im Durchlicht gelblich (da das kurzwellige Licht stärker gestreut wird).

## **1.4.2 Bildung von Emulsionen**

Durch die Verkleinerung der Tropfen bei der Herstellung einer Emulsion erhöht sich die Phasengrenzfläche zwischen den beiden Phasen. Dabei muß die Grenzflächenspannung überwunden werden, was Arbeit erfordert, die mechanisch in das System eingebracht werden muß.<sup>141</sup> Die dabei auftretenden Scherkräfte verursachen eine Abnahme der Tröpfchengröße.

Durch einen *Emulgator* läßt sich die Grenzflächenspannung drastisch senken. Der Emulgator soll außerdem verhindern, daß die neu entstandenen Tröpfchen wieder koaleszieren. Dazu muß er möglichst schnell an die neue Grenzfläche diffundieren. Die Emulgatormoleküle formen an der Phasengrenzfläche einen Film, indem ihre polaren, hydrophilen Endgruppen in die wäßrige Phase eintauchen und die hydrophoben Gruppen zur unpolaren Ölphase gerichtet sind.

Neben der Diffusion der Emulgatoren aus der flüssigen Phase zur Grenzfläche spielt ihre Spreitungsgeschwindigkeit an der Grenzfläche eine Rolle. Wenn ein Teilchen in zwei kleinere zerteilt wird, ist zunächst ein Teil der Oberfläche vom Emulgator unbedeckt. Es entsteht ein Gradient der Grenzflächenspannung zwischen belegter und unbelegter Oberfläche. Er wird durch Nachschub aus der Lösung (Diffusion) und



durch Spreitung der Emulgatoren ausgeglichen. Deren mittlere Packungsdichte nimmt daher solange ab, bis ein Ausgleich durch Diffusion erfolgt ist.

### *Stabilität von Emulsionen*

Die wesentlichen Stabilisierungsmechanismen sind elektrostatische und sterische Stabilisierung. Die elektrostatische Stabilisierung setzt eine ausreichende Aufladung der Grenzfläche der Tropfen voraus. Die Adsorption anorganischer Ionen spielt kaum eine Rolle. In den meisten Fällen entstehen die Ladungen durch die an der Grenzfläche adsorbierten Emulgatoren und Stabilisatoren. Eine elektrostatische Aufladung kann auch durch Reibung, vor allem an Apparatewänden, erfolgen und stellt eine Gefährdung im Betrieb dar.

Höhermolekulare oder polymere Emulgatoren stabilisieren, evtl. zusätzlich zur elektrostatischen Abstoßung, über die sterische Wechselwirkung. Diese setzt eine ausreichende Länge der Makromoleküle und eine gute Verträglichkeit mit der flüssigen Phase voraus.

Da die Packungsdichte der Emulgatoren relativ hoch ist, wird neben dem osmotischen Term der sterischen Wechselwirkung auch der elastische Term bedeutsam. Dies zeigt sich z. B. im Verhalten nichtionischer Tenside wie Alkyl(aryl)polyethylenglykole. Zur Stabilisierung von O/W-Emulsionen muß die Polyethylenglykolkette ausreichend lang sein, um den hydrophilen Charakter des Tensids zu gewährleisten. Die Abstoßung zwischen den Ölteilchen mit ihrer Polyethylenglykohülle resultiert weitgehend aus dem osmotischen Beitrag der sterischen Wechselwirkung. Die Wechselwirkung der Polyethylenoxidketten mit dem Wasser ist bekanntlich so intensiv, daß mehrere Hydrate und flüssigkristalline Phasen gebildet werden.<sup>142-145</sup> Wie empfindlich die sterische Stabilisierung auf die Wechselwirkung der Ethylenoxidgruppe mit Wasser anspricht, zeigt sich z. B. daran, daß der hydrophile Charakter mit der Verringerung der Hydratation bei höherer Temperatur abnimmt. Bei kürzerer Polyethylenoxidkette werden die Emulgatoren schließlich so hydrophob, daß sie sich in der Ölphase lösen, W/O-Emulsionen stabilisieren und z. B. als Emulgatoren für Wasser/Benzin und Wasser/Dieselöl dienen.<sup>143</sup> In diesem Fall müssen die im Öl verteilten Wassertröpfchen, die den hydrophilen Teil des Emulgators enthalten, durch die in das Öl weisenden Alkyl(aryl)reste vor Koaleszenz geschützt werden. Diese hydrophoben Reste sind

nicht allzu lang, stehen aber relativ dicht. Wahrscheinlich verhindert in diesem Fall der elastische Term der sterischen Wechselwirkung die Koaleszenz.

Bei der Stabilität von Emulsionen spielen kinetische Faktoren eine wichtige Rolle. Alle Parameter, welche die Bewegung der Tröpfchen oder die ihrer Grenzfläche erschweren, erhöhen die Stabilität. Viele Emulgierhilfsmittel dienen diesem Zweck. Die Stabilität der Emulsion wird in der vorliegenden Arbeit durch das vergleichsweise hohe Molekulargewicht der Emulgatoren erreicht.

### *Phasenumkehr*

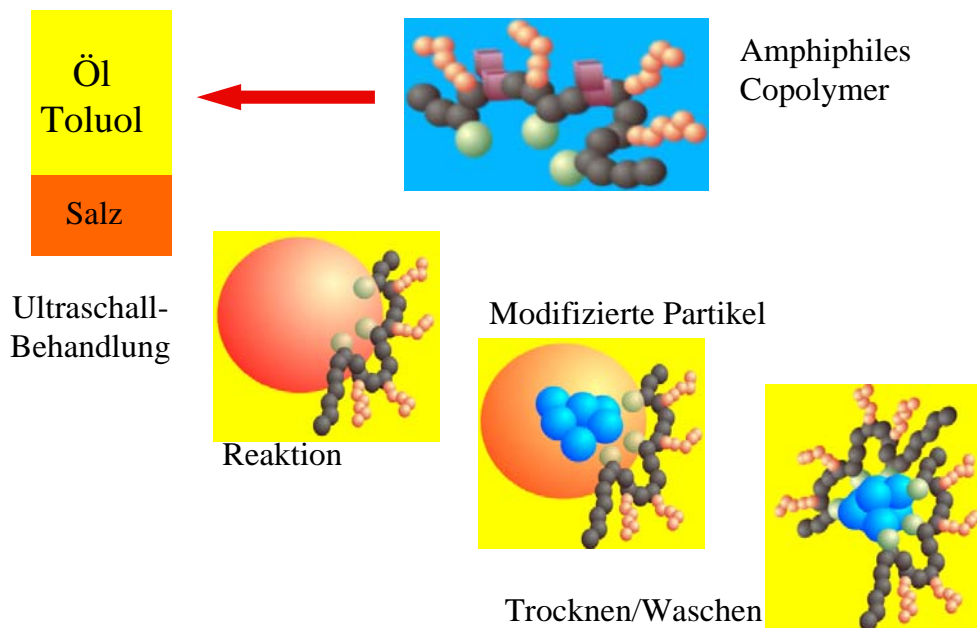
Im Allgemeinen wechselt der Emulsionstyp (Phasenumkehr, Phaseninversion), wenn der Volumenanteil der inneren Phase zu hoch wird: Eine O/W-Emulsion geht in eine W/O-Emulsion über und umgekehrt.<sup>146-149</sup> Bei nicht hinreichend sorgfältig ausgesuchten Emulgatoren kann die Emulsion brechen. Meist läßt sich die Destabilisierung am Inversionspunkt durch geeignete Emulgatormischungen aus wasser- und fettlöslichen Komponenten verhindern.

Inversion läßt sich auch durch Veränderung des Grenzflächenfilms oder durch Temperaturerhöhung erreichen. Ursache bei letzterer ist die Wechselwirkung der hydrophilen Gruppen mit dem Wasser. Steigende Temperaturen schwächen diese Wechselwirkung und lassen den Einfluß der lipophilen Molekülteile deutlicher hervortreten. Die bevorzugte Wasserlöslichkeit bei niedriger Temperatur kann in eine bevorzugte Öllöslichkeit bei höherer Temperatur übergehen.<sup>149</sup> Mit zunehmender Temperatur diffundiert dann immer mehr Emulgator in die Ölphase, bis schließlich die Konzentration in Öl so hoch wird, daß die O/W-Emulsion in eine W/O-Emulsion umschlägt. Bei gegebenem Emulgatorgehalt steigt daher die Phaseninversionstemperatur mit dem Volumenanteil der inneren Phase. Je größer dieser wird, desto mehr Emulgator muß in die Ölphase wandern, um die zur Inversion notwendige Konzentration zu erreichen, d. h. umso höher liegt die Inversionstemperatur.<sup>150</sup>

## **2 Stand der Technik**

In den in der Einleitung erwähnten Beispielen ist die Modifizierung der Nanopartikel für die Dispergierung in hydrophoben Medien beschrieben. Bei all diesen Methoden stellt sich jedoch das Problem, daß eine Aggregation der Nanopartikel stattfinden

kann, bevor diese hydrophobisiert werden können. Am Max-Planck-Institut für Polymerforschung wurde daher eine Methode entwickelt, bei der den Nanopartikeln vor der Hydrophobisierung keine Möglichkeit gegeben wird, gegenseitig in Kontakt zu kommen.<sup>152</sup> Dazu erfolgt die Erzeugung der Nanopartikel in begrenzten Reaktionsräumen, die durch wässrige Tröpfchen einer inversen Emulsion gebildet werden. In diesen Tröpfchen findet die Reaktion eines anorganischen Precursormaterials mit einem Fällungsmittel zu dem gewünschten Nanopartikel statt. Der Emulgator, der sich an der Grenzfläche zwischen den Tröpfchen und der kontinuierlichen Phase befindet, bildet nach der Fällung die Hülle des Partikels. Für diese Hülle werden amphiphile Copolymere verwendet, da sie im Unterschied zu niedermolekularen Tensiden einerseits eine dichte hydrophobe Polymerschale bilden können und andererseits an den hydrophilen Ketten mehrere Gruppen besitzen, die an der Partikeloberfläche adsorbieren können. Abbildung 5 stellt diesen Ansatz schematisch dar:



**Abbildung 5:** Schematische Darstellung der Nanopartikelherstellung

Es konnte gezeigt werden, daß dieser Ansatz tatsächlich zu hydrophobisierten Nanopartikeln führt, die in organischen Lösungsmitteln redispergierbar sind.

### 3 Zielsetzung der Arbeit

In vorangegangenen Arbeiten<sup>152</sup> war prinzipiell die Eignung der Methode der Fällung in inversen Emulsionen für die Herstellung von Nanopartikeln gezeigt worden. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist, systematisch die Faktoren zu untersuchen, die auf die Größe der Nanopartikel einen Einfluß haben. Dadurch soll es möglich werden, eine Aussage darüber zu treffen, welcher Parameter im Herstellungsprozeß wie zu verändern ist, um eine bestimmte Eigenschaft der Partikel (Größe, anorganischer Anteil,...) in die gewünschte Richtung zu beeinflussen. Durch gezielte Variation der einzelnen Größen sollen deren Einflüsse auf die Partikelbildung bestimmt werden. Bezugnehmend auf die Schritte im Herstellungsprozeß lassen sich die einzelnen Parameter in drei Gruppen einteilen:

#### *Einflußgrößen bei der Synthese der amphiphilen Copolymere*

- 1.) Chemische Struktur der hydrophilen und hydrophoben Monomereinheiten: der hydrophile Anteil ist für die Adsorption des Copolymers an der Partikeloberfläche verantwortlich, der hydrophobe für die Stabilisierung der Partikel in einem organischen Lösungsmittel oder in einer Polymermatrix. Durch Wahl der Monomere sollen diese Eigenschaften für die individuellen Einsatzbereiche angepaßt werden.
- 2.) Verhältnis zwischen dem hydrophilen und hydrophoben Anteil des Copolymers: dieses ist entscheidend für die Stabilisierung der inversen Emulsion. Es soll eine möglichst hohe Stabilität der Emulsion erreicht werden.
- 3.) Molekulargewicht des Copolymers: dieses ist nach oben begrenzt, da die Copolymere in den verwendeten Lösungsmitteln löslich sein müssen. Es soll der Einfluß einer Variation des Molekulargewichtes auf die Partikelgröße untersucht werden.
- 4.) Struktur der amphiphilen Copolymere: statistische und Blockcopolymere lassen unterschiedliche Einflüsse auf die Partikelbildung erwarten. Es soll untersucht werden, ob die geordnetere Struktur der Blockcopolymere die Dispersität der Partikelgröße verringert.

### *Parameter bei der Herstellung der modifizierten Nanopartikel in der inversen Emulsion*

Bei der Herstellung der Nanopartikel spielt die Größe der Emulsionströpfchen eine entscheidende Rolle. Aus diesem Grund sollen folgende Parameter, die neben den amphiphilen Copolymeren einen Einfluß auf die Bildung der inversen Emulsion haben, untersucht werden:

- 1.) Art des hydrophoben Lösungsmittels und dessen Mengenverhältnis zum hydrophilen Lösungsmittel (Wasser).
- 2.) Energieeintrag in das System durch Ultraschall oder Rühren.
- 3.) Löslichkeit der Precursorlösungen und deren Konzentration in der wäßrigen Phase.

### *Herstellung der Nanokomposite*

Die Veränderung verschiedener Eigenschaften (optisch, mechanisch, elektrisch) durch die Einarbeitung der Nanopartikel in bestimmte Matrixpolymere soll untersucht werden. Folgende Parameter sind dabei entscheidend:

- 1.) Der hydrophobe Anteil der Partikelhülle wirkt sich auf die Kompatibilität der Nanopartikel mit der Matrix aus. Es soll eine möglichst gute Kompatibilität zwischen den Partikeln und der Matrix erreicht werden, um Aggregatbildung innerhalb der Nanokomposite zu vermeiden. Dabei kann einerseits die Art des hydrophoben Anteils verändert werden, andererseits dessen Menge in der Zusammensetzung des Copolymers.
- 2.) Die Nanopartikel müssen den Herstellungsmethoden des Nanokomposites standhalten (mechanische Einflüsse wie Scherkräfte und Temperatur beispielsweise bei der Extrusion). Die hergestellten modifizierten Nanopartikel sollen daher auf Temperaturstabilität untersucht werden.

Der erste Schritt dieser Arbeit war die Synthese von amphiphilen Block- und statistischen Copolymeren, die die Funktion des Emulgators in der inversen Emulsion übernehmen.

## **4 Amphiphile Copolymere**

Als Emulgatoren wurden amphiphile Copolymere eingesetzt, die einerseits eine statistische, andererseits eine Blockstruktur aufwiesen. Die statistischen Copolymere sind leicht mittels radikalischer Polymerisation herstellbar, die Blockcopolymere mittels der aufwendigeren anionischen Polymerisation. Als hydrophobe Gruppen wurden Polystyrol oder hydrophobe Methacrylate eingesetzt, als hydrophile Gruppen 4-Vinylpyridin, Methacrylate mit einer Betainstruktur oder Polyethylenglykol.

### **4.1 Grundlagen**

#### **4.1.1 Radikalische Polymerisation**

Die radikalische Polymerisation ist die einfachste Methode zur Herstellung von Polymermolekülen. Sie kann in drei voneinander abgetrennte Teilabschnitte gegliedert werden (Abbildung 6):

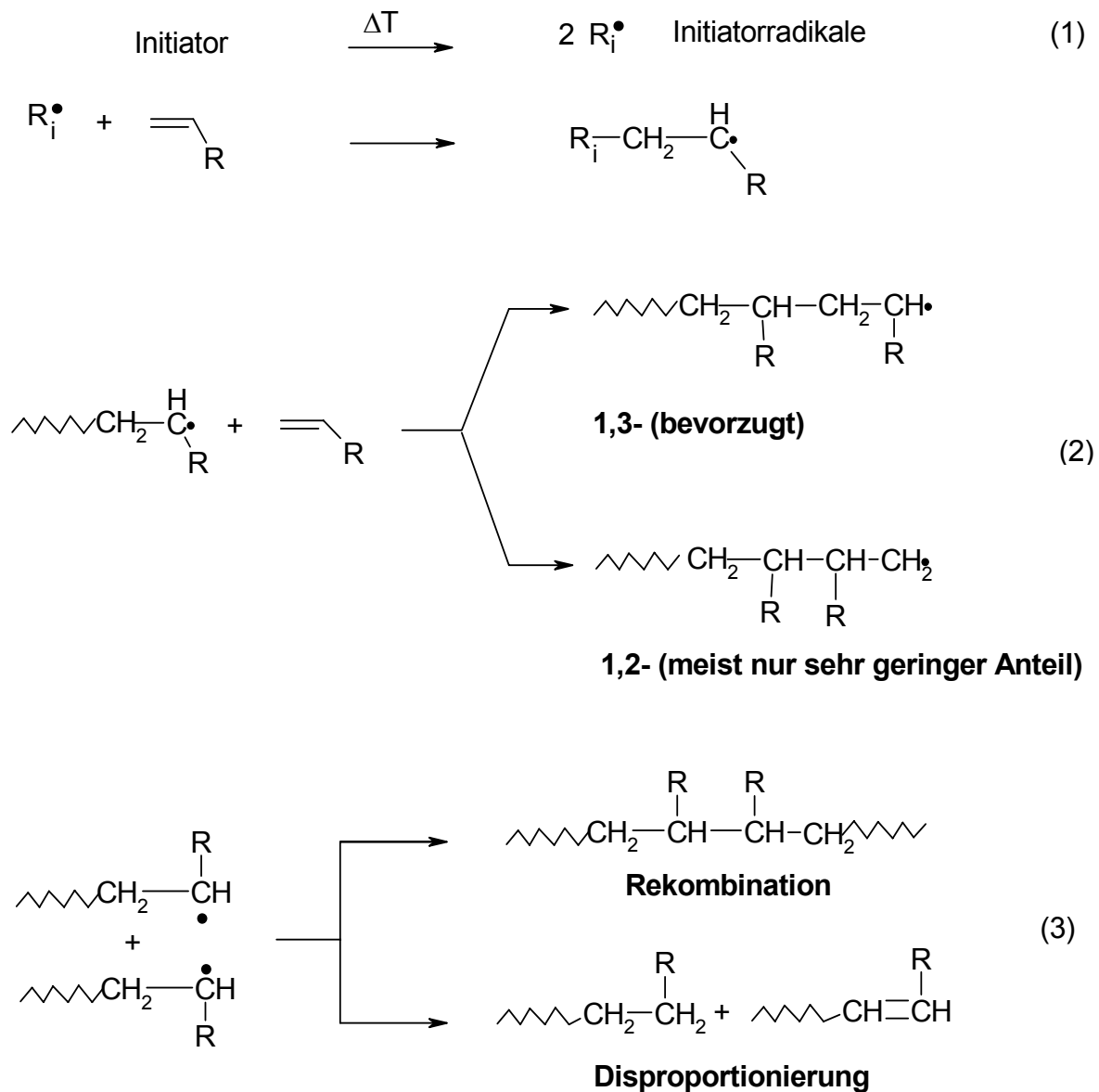


Abbildung 6: Prinzip der radikalischen Polymerisation

1. Als **Kettenstart** wird die Addition eines durch Initiatorzerfall entstandenen Radikals an ein Monomer angesehen.
2. Das **Kettenwachstum** schreitet durch die Addition weiterer Monomere an ein  $[R_i\text{-CH}_2\text{-CHR}\cdot]$ -Radikal voran. Prinzipiell gibt es zwei Additionsmöglichkeiten, bei den meisten Monomeren erfolgt jedoch eine 1,3-Anordnung der Reste (anti-Markownikoff-Addition).
3. Der **Kettenabbruch** erfolgt durch Rekombination oder Disproportionierung.

Ein typischer Initiator ist Azobisisobutyronitril (**AIBN**, Abbildung 7).

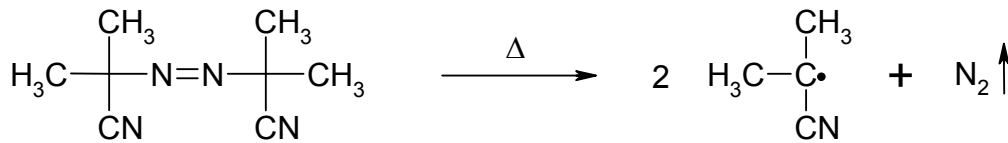


Abbildung 7: AIBN

Die treibende Kraft beim Zerfall von AIBN ist die Bildung eines sehr stabilen Stickstoffmoleküls. Der Initiator ist sehr gut handhabbar und zersetzt sich bei 80°C mit einer Halbwertszeit von 1,5 Stunden.<sup>151</sup> Die günstigste Polymerisationstemperatur liegt zwischen 60 und 70°C. (Der Zerfall ist ausreichend schnell für annehmbare Polymerisationsgeschwindigkeiten, aber nicht so schnell, daß die Reaktion „durchgeht“.)

Um unerwünschte Abbruchreaktionen (z.B. durch Luftsauerstoff) zu unterbinden, müssen radikalische Polymerisationen unter Inertgasatmosphäre erfolgen.

Neben diesen Schritten finden auch Übertragungsreaktionen statt, wobei die Radikalstelle auf ein anderes Molekül übertragen wird, welches eine neue Kette startet (Abbildung 8).

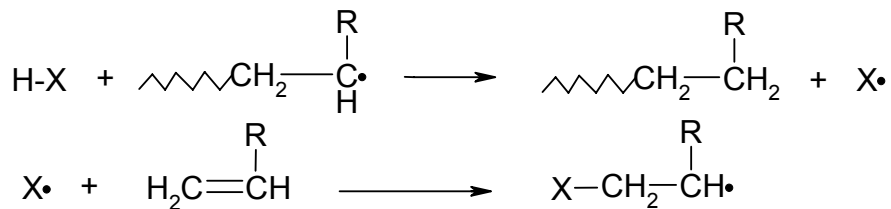


Abbildung 8: Übertragung

Dieses Molekül (H-X in Abbildung 8) kann Initiator, Monomer, Polymer, Lösungsmittel oder „Regler“ sein. Die beiden ersten Fälle haben wenig Einfluß auf die Polymerisation. Die Übertragung auf ein Polymer führt zu Verzweigungen, die Übertragung auf das Lösungsmittel und den Regler aufgrund der Erhöhung der Startzentren zu kürzeren Polymerketten. Ein häufig verwendeter Regler ist Mercaptoethanol, das gut zur Einstellung des Molekulargewichtes geeignet ist und sich durch eine hohe Übertragungskonstante auszeichnet.



### 4.1.2 Anionische Polymerisation

Wie die radikalische Polymerisation verläuft auch die anionische Polymerisation nach dem Mechanismus der Kettenreaktion ab. Die Initiierung erfolgt ganz allgemein durch sauer oder basisch reagierende Stoffe. Initiatoren für die anionische Polymerisation bilden im Startschritt Monomeranionen (Carbanionen). Das Kettenwachstum erfolgt dann über nucleophile Addition (Abbildung 9).

#### anionische Polymerisation:

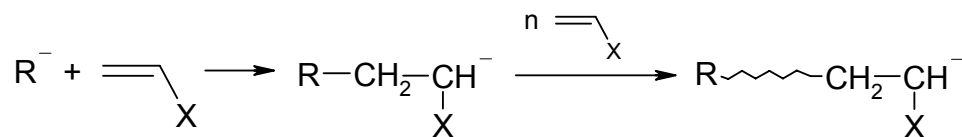


Abbildung 9: Mechanismus der anionischen Polymerisation

Geschwindigkeit und Stereospezifität ionischer Polymerisationen werden stark durch die Gegenionen der Initiatorionen beeinflusst. Nur selten liegen die Ionen wirklich frei, d.h. völlig dissoziiert, vor. Sehr oft werden mit den Gegenionen Solvat- oder Kontakt-Ionenpaare gebildet (Abbildung 10).

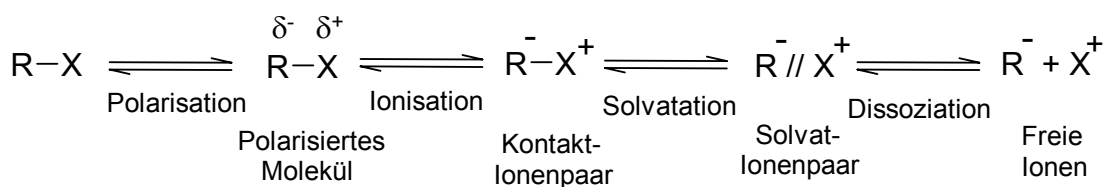
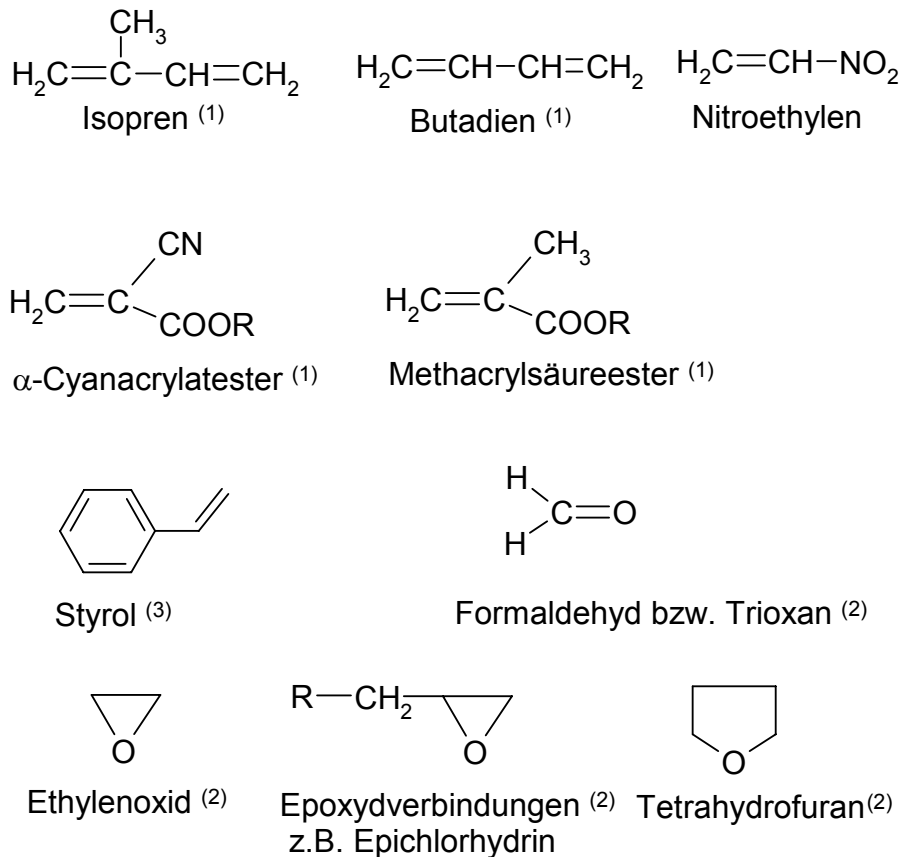


Abbildung 10: Dissoziation der Ionenpaare

Wenn die Initiatoren nur teilweise dissoziiert vorliegen, sind Start- und Wachstumsreaktion Gleichgewichtsreaktionen, bei denen die eine Richtung Start bzw. Wachstum und die andere Richtung Abbruch bedeutet.

Abbildung 11 zeigt einige Beispiele für anionisch polymerisierbare Monomere. Einige davon können auch kationisch oder radikalisch polymerisiert werden.



<sup>(1)</sup> Diese Monomere polymerisieren sowohl anionisch als auch radikalisch

<sup>(2)</sup> Diese Monomere polymerisieren sowohl anionisch als auch kationisch

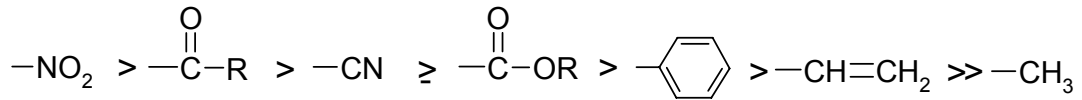
<sup>(3)</sup> Styrol polymerisiert anionisch, kationisch und radikalisch

**Abbildung 11:** anionisch polymerisierbare Monomere

### 4.1.3 Unterschiede zwischen ionischer und radikalischer Polymerisation

Obwohl auch die ionische Polymerisationen nach dem Mechanismus einer Kettenreaktion abläuft, unterscheidet sie sich wesentlich von der radikalischen Polymerisation. Die Startreaktion benötigt nur eine geringe Aktivierungsenergie; daher laufen ionische Polymerisationen in vielen Fällen auch noch bei tiefen Temperaturen (unter  $-50\text{ }^\circ\text{C}$ ) äußerst heftig ab. Da die wachsenden Kettenenden nicht miteinander reagieren können, gibt es keinen Kettenabbruch durch Rekombination. Kettenabbruch findet nur durch Verunreinigungen oder absichtlich zugesetzte Stoffe statt, die mit den Ionen reagieren können (z.B. Wasser, Alkohole, Amine, Sauerstoff). Wenn dies nicht der Fall ist, bleiben die Kettenenden auch nach Verbrauch der Monomere weiterhin reaktionsfähig („lebende Polymerisation“).

Als Monomere sind insbesondere Vinylverbindungen  $\text{CH}_2=\text{CH-X}$  geeignet, die in X elektronenziehende Gruppen enthalten. Diese sind in der Lage, das bei der Addition der Base entstehende Carbanion zu stabilisieren. Die Reaktivität der Monomere sinkt daher mit abnehmendem -I/-M-Effekt des Substituenten X (Abbildung 12).



**Abbildung 12:** Reaktivität der Monomere bei der anionischen Polymerisation

Neben Vinylverbindungen können auch cyclische Amide und Ester (Lactame und Lactone) oder Ether (Oxirane) anionisch unter Ringöffnung polymerisiert werden.

Die Initiierung erfolgt durch Basen und Lewis-Basen, wie z.B. Alkaliorganyle (Butyllithium, Phenyllithium), Alkaliamide (Na-, K-Amid), Alkoholate (z.B. Na-Methylat), Amine oder Grignard-Verbindungen (z.B. Ethylmagnesiumbromid). Als Lösungsmittel dienen meist Ether wie THF oder Ethylenglykoldimethylether. Die nötige Basizität des Initiators hängt von der Elektronegativität des Substituenten X ab. Je stärker die elektronenziehende Wirkung von X ist, desto schwächere Basen sind in der Lage, eine Polymerisation zu initiieren.

Die lebende Polymerisation ermöglicht auch die Herstellung von Blockcopolymeren, indem nach dem Verbrauch des ersten Monomers ein weiteres Monomer zugegeben wird. Durch das Verhältnis der Anionen zum Monomer lässt sich die Segmentlänge beliebig einstellen.

Der Kettenabbruch erfolgt durch Zugabe von Wasser, Alkohol, Säuren oder Sauerstoff, wobei bei Styrol der Abbruch am Verschwinden der roten Farbe des lebenden Anions zu erkennen ist.

Neben Styrol lassen sich auch Styrolerivate wie  $\alpha$ -Methylstyrol oder kernmethylierte Styrole, Butadien, Isopren, Acrylnitril und Methacrylsäureester anionisch polymerisieren. Bei Methacrylsäuremethylester machen sich jedoch Nebenreaktionen bemerkbar, die mit der Zeit zur Desaktivierung des Initiators führen.

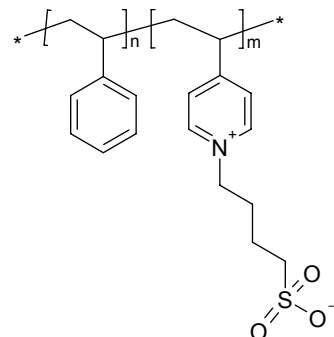
Durch gezielte Abbruchreaktionen, beispielsweise mit  $\text{CO}_2$  oder Ethylenoxid, lassen sich reaktive Endgruppen einführen.

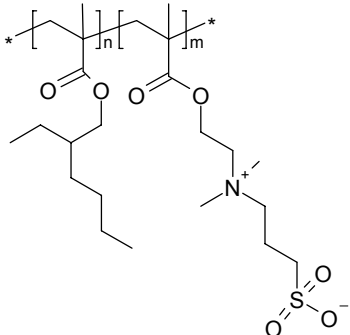
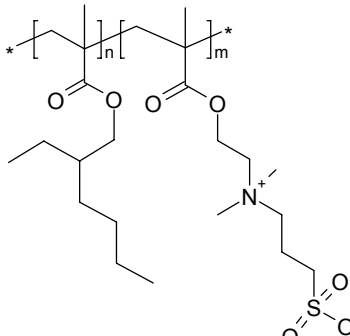
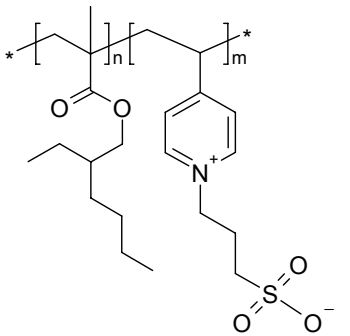
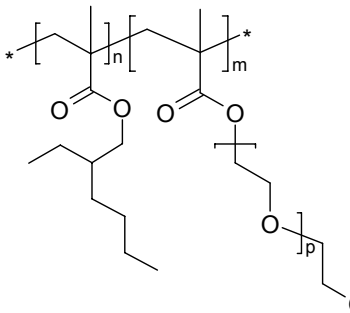
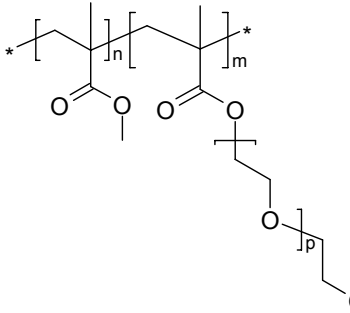
## 4.2 Synthese der amphiphilen Copolymere

Das amphiphile Copolymer muß für die Erzeugung modifizierter Nanopartikel zwei Funktionen erfüllen: Einerseits muß es in der Lage sein, die inverse Emulsion, in der Partikel gebildet werden, zu stabilisieren, und andererseits muß es die Hülle um das anorganische Partikel bilden. Der hydrophile Teil muß also nicht nur wasserlöslich sein, sondern auch gut an der Oberfläche des anorganischen Partikels adsorbieren.

In vorangegangenen Arbeiten<sup>152</sup> konnte gezeigt werden, daß ein Molekulargewicht von 15 000 g/mol und ein hydrophiler Anteil zwischen 5 und 15 % für diesen Zweck geeignet sind. Diese Copolymere waren in einem organischen Medium, wie beispielsweise Toluol, gut löslich, wobei der hydrophile Anteil hoch genug war, um den amphiphilen Charakter zu gewährleisten. Während es sich in den genannten Arbeiten<sup>152</sup> ausschließlich um statistische Copolymere handelte, wurden in der vorliegenden Arbeit auch Blockcopolymere eingesetzt. Diese könnten zu einer engeren Größenverteilung der Tröpfchen in der inversen Emulsion führen, da sie eine engere Polydispersität aufweisen. Dadurch sollten definiertere Nanoreaktoren erhalten werden. Die statistischen Copolymere wurden mittels freier, radikalischer Polymerisation hergestellt, die Blockcopolymere mittels anionischer Polymerisation. Im Folgenden werden die Synthesen der verschiedenen Copolymere beschrieben. Als hydrophobe Gruppen kamen Styrol und aliphatische Methacrylate zum Einsatz, als hydrophile 4-Vinylpyridin oder Methacrylate mit jeweils Sulfobetaingruppen oder Polyethylenglykol (Tabelle 1). Auf die genauen Eigenschaften der verschiedenen Strukturen wird in den entsprechenden späteren Kapiteln eingegangen.

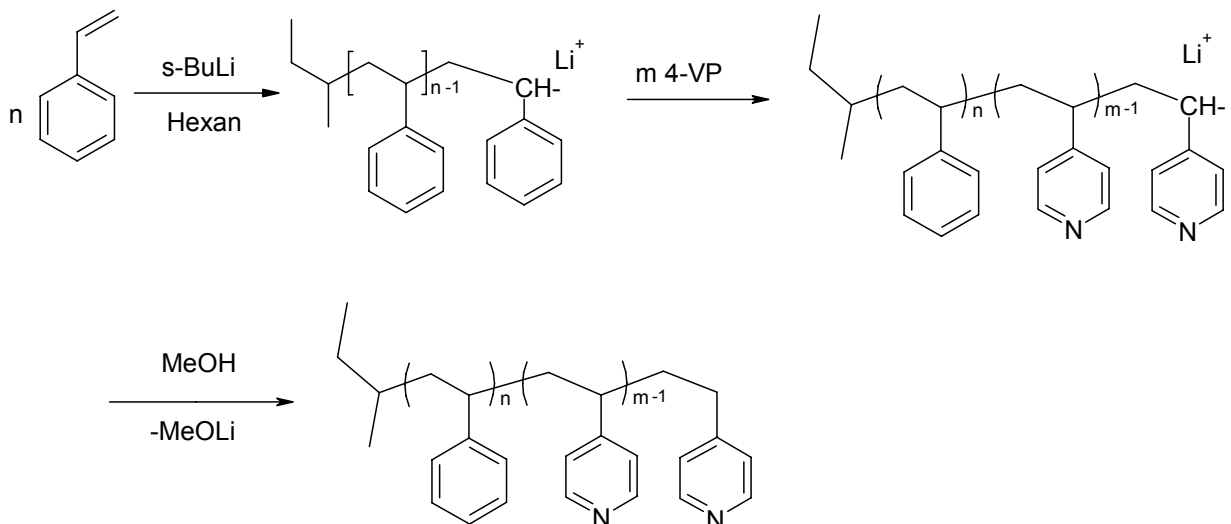
**Tabelle 1:** Amphiphile Copolymere

Polymer	Abkürzung	Strukturformel	Struktur
Poly(styrol-block-4-vinylpyridin-betain)	PS-b-P4VP-betain		block

Polymer	Abkürzung	Strukturformel	Struktur
Poly(2-ethylhexyl-block-2-dimethylaminoethyl-betain)methacrylat	PEHMA-b-PDMAEMA-betain		block
Poly(2-ethylhexyl-stat-2-dimethylaminoethyl-betain)methacrylat	PEHMA-stat-PDMAEMA-betain		stat
Poly(2-ethylhexylmethacrylat-stat-4-vinylpyridin-betain)	PEHMA-stat-P4VP-betain		stat
Poly(2-ethylhexyl-stat-polyethylenoxid)methacrylat	PEHMA-stat-P(PEO)MA		stat
Poly(methyl-stat-polyethylenoxid)methacrylat	PMMA-stat-P(PEO)MA		stat

Polymer	Abkürzung	Strukturformel	Struktur
Poly(styrol-stat-polyethylenoxidmethacrylat)	PS-stat-P(PEO)MA		stat
Poly(polydimethylsiloxan-stat-polyethylenoxid)methacrylat	PPDMSMA-stat-P(PEO)MA		stat

#### 4.2.1 Anionische Polymerisation von Poly(styrol-b-4-vinylpyridin) (PS-b-P4VP)



Die Herstellung von Poly(styrol-*b*-4-vinylpyridin) erfolgte mittels *sec*-Butyllithium als Initiator.<sup>153,154</sup> Zuerst wurde Styrol polymerisiert, davon eine Probe genommen, anschließend 4-Vinylpyridin zugegeben und mit Methanol terminiert.

Die Charakterisierung der Blockcopolymeren erfolgte über GPC, NMR, MALDI-TOF und Elementaranalyse. Das Molekulargewicht des PS-Monoblocks wurde durch GPC in THF oder DMF relativ zu einem PS-Standard ermittelt, das Verhältnis von PS zu P4VP aus dem NMR-Spektrum errechnet. Das Zahlenmittel  $M_n$  des Diblocks wurde aus dem GPC von Styrol und dem NMR-Spektrum bestimmt (Tabelle 2). Die Polydispersität wurde sowohl vom PS-Monoblock als auch vom Diblockcopolymer gemessen. Die GPC-Messung der Diblockcopolymeren war jedoch aufgrund der unterschiedlichen Wechselwirkungen der beiden Blöcke mit der stationären Phase der GPC-Säule mit Ungenauigkeiten behaftet. Der Wert des Diblocks lag stets unter dem Wert des Monoblocks. Dies war vermutlich auf Wechselwirkungen des Pyridins mit der GPC-Säule zurückzuführen, die das Molekül länger in der Säule zurückhielten. Insofern war auch fraglich, inwieweit der Wert für die Polydispersität  $D$  korrekt war. Im MALDI-TOF-Spektrum war dieser niedriger, doch war hier zu beachten, daß bei dieser Analyse bevorzugt leichtere Moleküle detektiert wurden.<sup>166-168</sup> Dies wurde auch dadurch sichtbar, daß die MALDI-TOF-Analyse stets einen niedrigeren  $M_n$ -Wert als die GPC lieferte. Die Abweichung stieg mit zunehmendem Molekulargewicht. Das Verhältnis PS:P4VP war hingegen mit hoher Genauigkeit feststellbar, was auch dadurch untermauert wurde, daß NMR und Elementaranalyse vergleichbare Ergebnisse lieferten (siehe Experimenteller Teil, Tabelle 47, Seite 202).

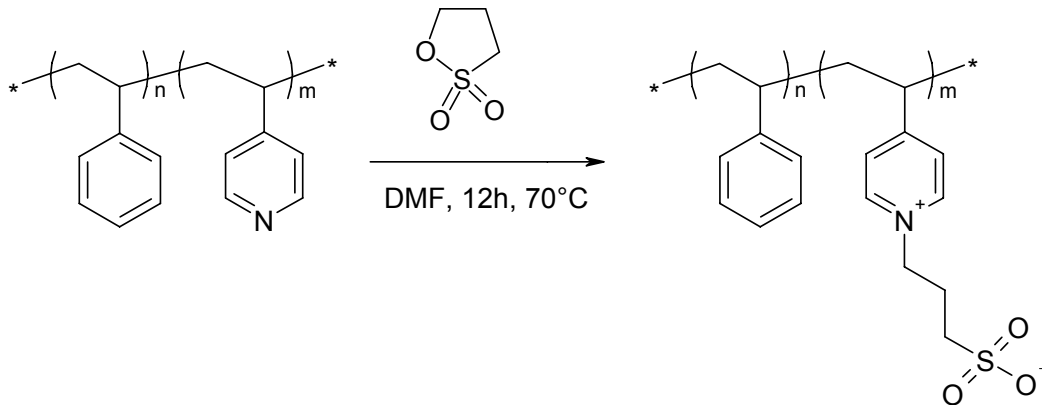
**Tabelle 2:** Anionische Polymerisation von Poly(styrol-block-4-vinylpyridin)

Probe	$M_n$ Block [g/mol]	PS:P4VP [%]	D*) PS Monoblock	D*) Diblock [ ]
9	41700	76 : 24	1,16	1,11
12	40900	83 : 17	1,05	1,51
14	10000	88 : 12	1,03	1,20
19	12700	94 : 6	1,30	1,33
20	13900	85 : 15	1,33	1,45
21	15400	78 : 22	1,33	1,40
22	18700	63 : 37	1,33	2,45
31	10900	96 : 4	1,31	1,40
32	11500	92 : 8	1,32	1,40
57	16000	98 : 2	1,27	1,26
60	19500	97 : 3	1,11	1,16

\*) Daten aus GPC

## 4.2.2 Quaternisierung von PS-b-P4VP mit 1,3-Propansulton

Die Herstellung von Polysulfobetainen wurde erstmals im Jahre 1958 beschrieben.<sup>155</sup> Die Zwitterionen verhalten sich in wässriger Lösung neutral und sind in wässrigen Salzlösungen unabhängig vom pH-Wert gut löslich.<sup>156-165</sup>



Die Pyridylgruppen von Poly(styrol-b-4-vinylpyridin) wurden mit 1,3-Propansulton in DMF als Lösungsmittel umgesetzt und in Methanol gefällt. Mittels NMR-Spektroskopie wurde die Abwesenheit von 1,3-Propansulton durch das Fehlen der Signale bei 2,62; 3,23 und 4,49 ppm festgestellt. Mit der Elementaranalyse wurde durch das Verhältnis Schwefel zu Stickstoff der Umsatz der Reaktion überprüft, der in der Regel über 80 % lag. Tabelle 3 faßt die neuen Probennummern zusammen.

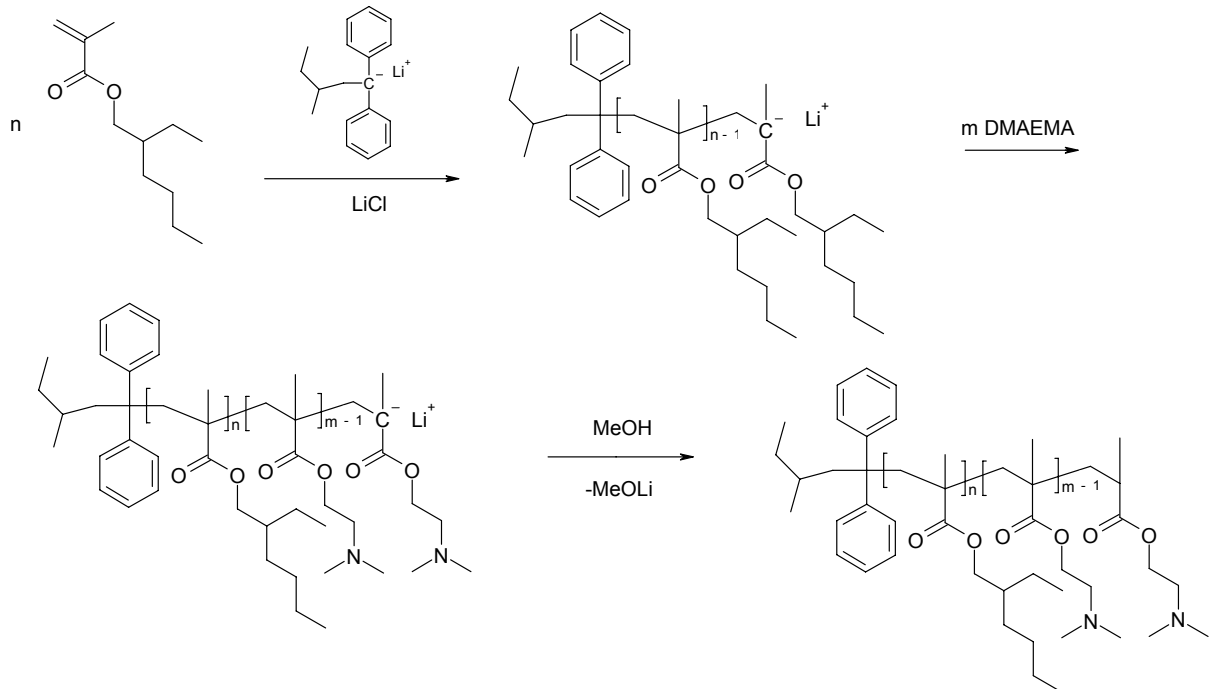
**Tabelle 3:** Umsetzung von PS-b-P4VP mit 1,3-Propansulton zu PS-b-P4VP-betain

Probe alt	Probe neu	Umsatz [%]
9	16	92
19	23	89
20	24	65
21	25	97
22	26	90
31	34	88
32	35	81
57	58	92
60	61	71

Für die Partikelherstellung eignen sich nur Blöcke mit niedrigerem Molekulargewicht, da die längerkettigen in Toluol nicht löslich sind. Es kamen daher nur Copolymere mit einem Molekulargewicht von weniger als 20000 g/mol zum Einsatz.



### 4.2.3 Anionische Polymerisation von Poly(2-ethylhexyl-block-dimethylaminoethyl)methacrylat (PEHMA-b-PDMAEMA)



Die anionische Polymerisation von Poly(2-ethylhexyl-block-dimethylaminoethyl)-methacrylat erfolgte analog der von Polystyrol-b-poly-4-vinylpyridin. Als Initiator wurde jedoch nicht  $\text{sec-BuLi}$ , sondern Diphenylhexyllithium verwendet, um die Esterbindung der Methacrylate nicht anzugreifen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

**Tabelle 4:** Anionische Polymerisation von Poly(2-ethylhexyl-block-dimethylaminoethyl)methacrylat

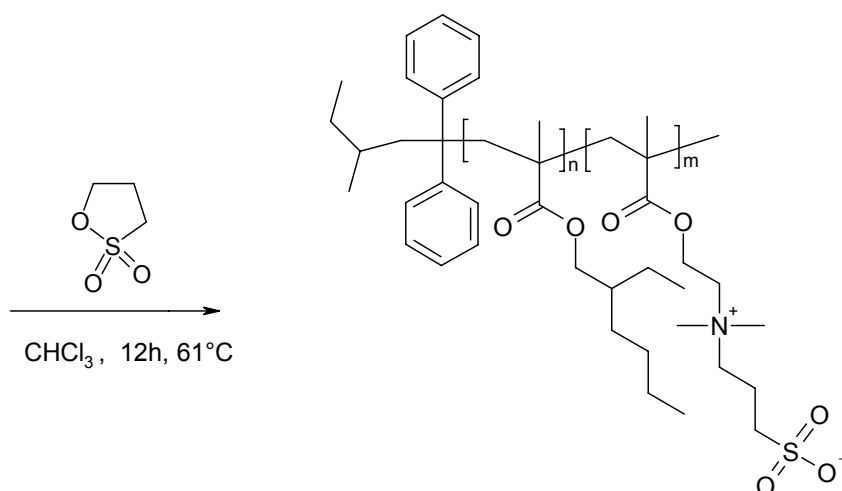
Probe	$M_n$ [g/mol]	PEHMA:PDMAEMA [%]	D [ ]
106	15300	92 : 8	1,70
127	44200	96 : 4	1,74
164	15900	85 : 15	1,11
167	80300	98 : 2	1,06
241	52400	96 : 4	1,07
257	45500	90 : 10	1,06
259	8100	85 : 15	1,11

Das Molekulargewicht der Proben wurde mittels der GPC gegen einen Polymethylmethacrylat-Standard bestimmt. Der Wert dieser relativen Methode ist aber mit einer Ungenauigkeit behaftet, da der Standard nicht identisch mit dem Probemolekül ist. Aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kann die Kettenlänge durch Vergleich

des Integrals des Signals des aromatischen Initiators bei 7,145 ppm mit einem Signal der Polymerkette ermittelt werden. Allerdings ist diese Integration wegen der geringen Intensität des Signals ebenfalls ungenau (siehe Experimenteller Teil, Abbildung 122, Seite 206). Aus ihr konnte aber eine erste Abschätzung für die Größenordnung des Molekulargewichtes gewonnen werden. Eine MALDI-TOF-Analyse war nur bei niedrigeren Molekulargewichten (unter 15000 g/mol) möglich und führte zu niedrigeren Ergebnissen, da vorwiegend leichtere Moleküle detektiert werden.<sup>166-168</sup> Für die weiteren Versuche wurde daher als Ergebnis das Molekulargewicht zugrunde gelegt, das sich aus der Kombination der GPC des Monoblocks mit dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Diblocks ergab.

#### 4.2.4 Quaternisierung von PEHMA-b-PDMAEMA mit 1,3-Propansulfon

Die Aminogruppen von Poly(2-ethylhexyl-block-dimethylaminoethyl)methacrylat wurden mit 1,3-Propansulfon in Chloroform als Lösungsmittel umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgte durch 4-maliges Ausschütteln in 1%iger NaCl-Lösung. Danach zeigte das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum durch das Fehlen der Signale bei 2,62; 3,23 und 4,49 ppm, daß nicht umgesetztes 1,3-Propansulfon entfernt war. Es wurden nur die Polymere mit niedrigerem Molekulargewicht (bis 16000 g/mol) mit 1,3-Propansulfon umgesetzt, da die mit dem höheren (ab 44000 g/mol) in Chloroform und Toluol nicht löslich waren.

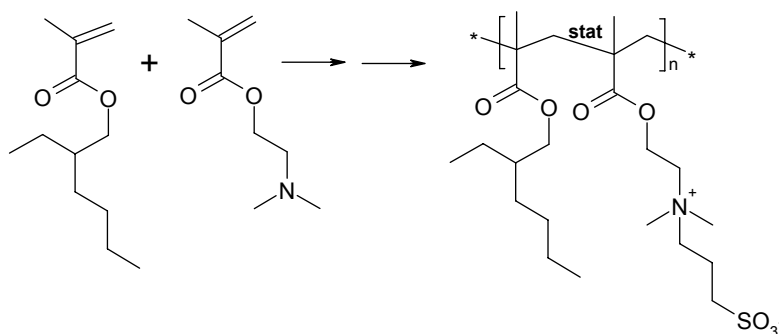


Der Umsatz der Aminogruppe zur Sulfobetaingruppe verlief laut Elementaranalyse zu 100%. Dies zeigte sich durch das molekulare Verhältnis von Schwefel zu Stickstoff von 1:1 (Tabelle 5).

**Tabelle 5:** Umsetzung von PEHMA-b-PDMAEMA mit 1,3-Propansulten zu PEHMA-b-PDMAEMA-betain

alt	Probe neu	PEHMA:PDMAEMA [%]	D [%]	Umsatz [%]
106	107	92 : 8	1,70	100
127	130	96 : 4	1,74	100
164	165	85 : 15	1,11	100
259	260	85 : 15	1,11	100

#### 4.2.5 Radikalische Polymerisation von Poly(2-ethylhexyl-stat-2-dimethylaminoethyl)methacrylat (PEHMA-stat-PDMAEMA)



Die statistischen Copolymere wurden durch radikalische Polymerisation hergestellt. Zunächst erfolgte die Polymerisation von PEHMA-stat-PDMAEMA, um Vergleiche zwischen statistischen und Blockcopolymeren anstellen zu können. Dabei war das Ziel, ein statistisches Copolymer zu erhalten, das ein ähnliches Molekulargewicht (15000 g/mol) und ein ähnliches Verhältnis von hydrophobem zu hydrophilem Anteil (85:15) besaß wie das vergleichbare Blockcopolymer. Um den Einfluß des Verhältnisses zwischen hydrophobem und hydrophilem Anteil auf die Partikelbildung untersuchen zu können, wurden außerdem Copolymere im Verhältnis 90:10 und 95:5 hergestellt (Tabelle 6).

**Tabelle 6:** Radikalische Polymerisation von Poly(2-ethylhexyl-stat-dimethylaminoethyl)methacrylat

Probe	M <sub>n</sub> [g/mol]	PEHMA : PDMAEMA [%]	D [%]
M462	10340	82 : 18	1,60
M450	9490	80 : 10	1,53
M449	8280	96 : 4	1,12

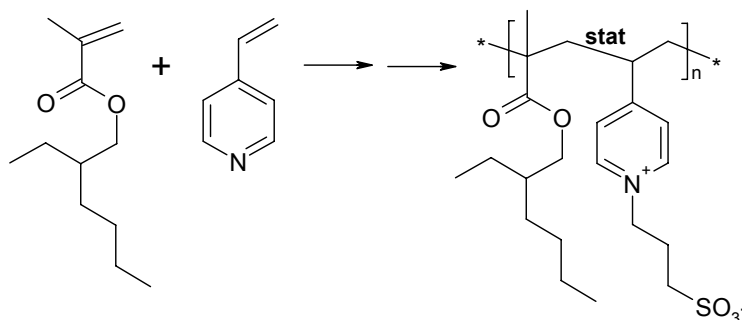
Die Quaternisierung mit 1,3-Propansulton erfolgte analog zum Blockcopolymer (siehe voriges Kapitel 4.2.4).

**Tabelle 7:** Umsetzung von PEHMA-stat-PDMAEMA mit 1,3-Propansulton zu PEHMA-stat-PDMAEMA-betain

Probe alt	Probe neu	Umsatz [%]
M462	ED20/M463	62
M450	M453	89
M449	M452	91

Der Umsatz verlief laut Elementaranalyse nicht ganz vollständig (siehe Tabelle 7). Er wurde wie zuvor durch die Ermittlung des Verhältnisses von Schwefel zu Stickstoff berechnet.

#### 4.2.6 Radikalische Polymerisation von Poly-(2-ethylhexyl-methacrylat-stat-4-vinylpyridin) (PEHMA-stat-P4VP)

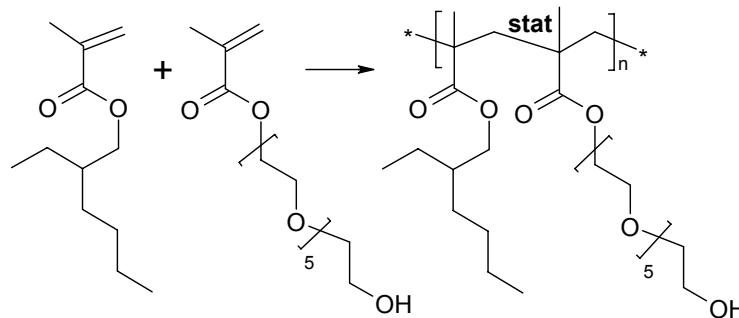


Da die quartäre Aminogruppe des Sulfobetains möglicherweise bei höheren Temperaturen instabil ist, wurde ein weiteres Polymer synthetisiert, bei dem Dimethylaminoethylmethacrylat durch 4-Vinylpyridin ersetzt wurde.

Probe: M458,  $M_n = 9030$  g/mol, PEHMA:P4VP = 85,1:14,9,  $D = 1,78$

Anschließend erfolgte die Umsetzung mit 1,3-Propansulton zur Einführung der Sulfobetaingruppe. Ob der Pyridylrest stabiler war, wurde in Kapitel 5.3 und 6.2.6 untersucht.

#### 4.2.7 Radikalische Polymerisation von Poly(2-ethylhexyl-stat-polyethylenoxid)methacrylat (PEHMA-stat-P(PEO)MA)

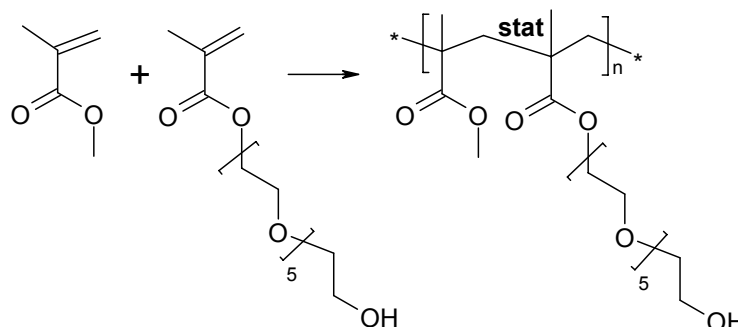


Um auch stickstofffreie Copolymere, die eine höhere Temperaturstabilität erwarten lassen, zur Verfügung zu haben, wurde der hydrophile Teil des Copolymers durch Polyethylenoxid dargestellt. Das Polymer wurde in drei verschiedenen Verhältnissen der hydrophilen und hydrophoben Anteile synthetisiert (siehe Tabelle 8).

**Tabelle 8:** Radikalische Polymerisation von Poly(2-ethylhexyl-stat-polyethylenoxid)methacrylat

Probe	$M_n$ [g/mol]	PEHMA:P(PEO)MA [ ]	D [ ]
287	10480	88 : 12	1,41
288	10260	92 : 8	1,60
292	9050	96 : 4	1,65

#### 4.2.8 Radikalische Polymerisation von Poly(methyl-stat-polyethylenoxid)methacrylat (PMMA-stat-P(PEO)MA)

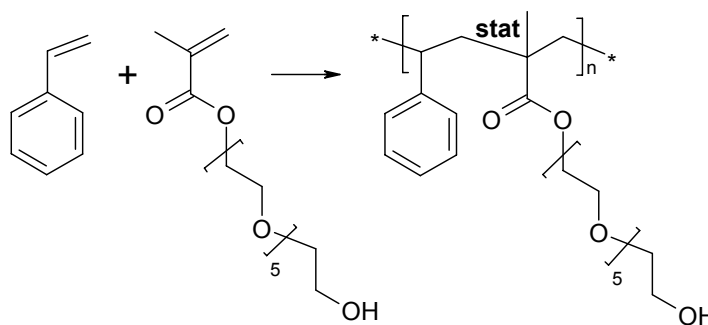


Für die Einarbeitung in eine PMMA-Matrix ist es naheliegend, die Partikel mit einer PMMA-Hülle zu umgeben. Da jedoch PMMA nicht so hydrophil ist wie PEHMA, stellte sich die Frage, ob der amphiphile Charakter dieses Copolymers für die Stabilität der Emulsionen ausreichend ist. Dazu wurden drei Copolymere Poly(methyl-stat-polyethylenoxid)methacrylat im molaren Verhältnis PMMA:P(PEO)MA 85:15; 90:10 und 95:5 synthetisiert. Die Copolymere mit den

Verhältnissen 85:15 und 90:10 fielen während der Polymerisation in Toluol aus und waren anschließend auch in THF nicht mehr löslich. Der hydrophile Anteil war bei diesen Zusammensetzungen zu hoch bzw. war PMMA im Vergleich zu PEHMA zu wenig hydrophob. (Das Copolymer PEHMA-stat-P(PEO)MA mit den gleichen Verhältnissen war in Toluol löslich.) Daher konnte nur PMMA-stat-P(PEO)MA im Verhältnis 95:5 für die Partikelherstellung verwendet werden.

Probe: ED 25,  $M_n = 18840$  g/mol, PMMA:P(PEO)MA: 95,2 : 4,8;  $D = 1,42$

#### 4.2.9 Radikalische Polymerisation von Polystyrol-stat-poly-(polyethylenoxid)methacrylat (PS-stat-P(PEO)MA) 95:5 mol%

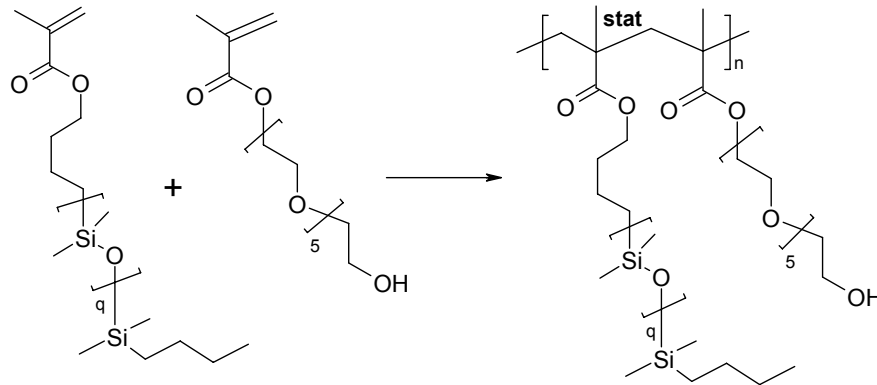


Um auch für Polystyrol-Matrizes kompatible Partikel erhalten zu können, wurde der hydrophobe Teil des Polymers durch Polystyrol dargestellt. Die Copolymerisationsparameter von Styrol und Methacrylat befinden sich laut Polymer Handbook<sup>169</sup> beide im Bereich von 0,5. Die Copolymerisation sollte daher zu statistischen Copolymeren führen. Sie wurde sowohl in Toluol (Probe 327) als auch in THF (Probe 331) durchgeführt. Letztere führte zu einer deutlich geringeren Polydispersität.

**Tabelle 9:** Radikalische Polymerisation von Polystyrol-stat-poly-(polyethylenoxid)methacrylat

Probe	$M_n$ [g/mol]	PS:P(PEO)MA [ ]	D [ ]
327	4400	94 : 6	16,32
331	4230	95 : 5	4,95

#### 4.2.10 Radikalische Polymerisation von Poly(polydimethylsiloxan)-methacrylat-stat-poly-(polyethylenoxid)methacrylat (P(PDMS)MA-stat-P(PEO)MA)



Diese Synthese zeigte, daß sich auch Polydimethylsiloxan als hydrophober Teil des Polymers eignete. Sie diente zur späteren Untermauerung der Aussage, daß die Möglichkeit der Stabilisierung der Emulsion nicht von der Art des Copolymers abhängt, sondern nur von seinem amphiphilen Charakter. Da es sich bei beiden Monomeren um Methacrylate mit langen Seitenketten handelte, wurden in beiden Fällen die Copolymerisationsparameter von Methacrylat zugrunde gelegt. Bei gleichen Copolymerisationsparametern wurden statistische Copolymere erwartet. Die Polymerisation wurde in den beiden Verhältnissen 85:15 (Probe 368) und 95:5 mol% (Probe 369) durchgeführt.

**Tabelle 10:** Radikalische Polymerisation von Poly(polydimethylsiloxan)methacrylat-stat-poly-(polyethylenoxid)methacrylat

Probe	$M_n$ [g/mol]	PS:P(PEO)MA [mol %]	D	Ausbeute [%]
368	10100	87 : 13	1,32	59
369	10200	95 : 5	1,39	62

Die Herstellung der Partikel mit diesem Copolymer ist in Kapitel 6.2.9 beschrieben.

### 4.3 Analyse der amphiphilen Copolymere

Die typischen Merkmale der amphiphilen Copolymere wie Grenzflächenaktivität und Fähigkeit zur Mizellbildung können mittels Messung der Grenzflächenspannung oder Lichtstreuung untersucht werden.

## 4.3.1 Dynamische Lichtstreuung

### 4.3.1.1 Grundlagen

Die dynamische Lichtstreuung (DLS) oder Photokorrelationsspektroskopie (PCS) ermöglicht die Partikelgrößenmessung im Bereich von etwa 10 nm bis 1  $\mu\text{m}$  (Submikronteilchen).<sup>170</sup> Das Meßprinzip beruht auf der Brown'schen Molekularbewegung der Partikel in einer flüssigen Phase, die durch die Streuung eines Lasers an den Partikeln detektiert wird. Bei diesen „Partikeln“ kann es sich sowohl um eine echte dispergierte Phase handeln als auch um Polymere in Lösung. Die Meßgröße ist in allen Fällen der Diffusionskoeffizient, der den direkten Schluß auf den hydrodynamischen Radius bzw. den Stokes'schen Durchmesser zuläßt. Im Vergleich zu einer Aufnahme im Elektronenmikroskop kann bei der Lichtstreuung ein größerer Teil der Probe mit einer Messung erfaßt werden. Der Nachteil liegt darin, daß man keine Aussage über das Aussehen der Partikel erhält, sondern nur über deren Größe und eventuell den Formfaktor.

#### *Lichtstreuung*

Tritt Licht durch eine Probe, so wirkt der elektrische Feldvektor des einfallenden Lichtstrahles polarisierend auf Moleküle und Partikel. Es werden Dipole induziert, die mit der Frequenz des eingestrahlteten Lichtes schwingen. Nach der klassischen Maxwell-Theorie emittiert jeder schwingende Dipol elektromagnetische Energie, die praktisch die Ursache der Lichtstreuung darstellt. In einem ideal homogenen Medium (z.B. idealem Kristall) würde diese Streustrahlung unmittelbar am nächsten Streuzentrum auslöschend absorbiert werden (destruktive Interferenzen). Es ist effektiv keine Streustrahlung zu beobachten. In realen Medien treten jedoch aufgrund lokaler Schwankungen des Brechungsindex Teile der Streustrahlung aus dem Medium aus. Es liegt neben destruktiver (auslöschender) überwiegend konstruktive (verstärkende) Interferenz vor.<sup>171</sup>

Physikalisch ist also für eine experimentell beobachtbare Lichtstreuung ein Brechungsindexunterschied erforderlich. Im dispersen System heißt das, daß sich die Brechungsindices der dispersen Phase (Partikel) und des Dispergiermediums (Flüssigkeit) unterscheiden müssen. Daraus folgt, daß die Streuintensität direkt proportional zur Differenz der Brechungsindices ist und daß bei gleichen Brechungsindices Lichtstreuexperimente praktisch nicht möglich sind. Andererseits

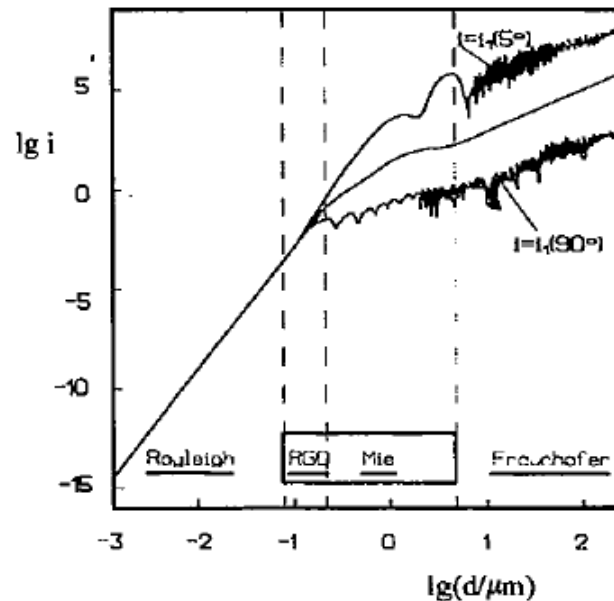


wird deutlich, daß auch alle Verunreinigungen der Probe zum Signal beitragen und zwangsläufig die Qualität des Meßergebnisses mit beeinflussen.

### *Streulicht und Partikelgröße*

Zwischen Partikelgröße und Streulichtintensität existieren sehr komplexe Zusammenhänge, die von vielen Einflußfaktoren abhängen können. Neben der Teilchengröße kann die Streulichtintensität unter anderem von der Wellenlänge und der Intensität des eingestrahltten Lichtes, vom Beobachtungswinkel zwischen eintretendem Strahl und Detektor, von der Teilchenform und von den optischen Parametern der Probe (Brechungsindex und Absorptionsverhalten bei farbigen Materialien) abhängen.

Die komplexen Verhältnisse sind bei Kenntnis der optischen Eigenschaften für alle Partikelgrößen (vom Submikronteilchen bis hin zu Asteroiden im Weltall) mit Hilfe der Mie-Theorie exakt mathematisch beschreibbar. Neben der komplizierten exakten Lösung haben sich in der Praxis Bereiche herauskristallisiert, die mit einfacheren Näherungslösungen gute Ergebnisse liefern. Abbildung 13 zeigt die Abhängigkeit der Streulichtintensität von der Partikelgröße über den gesamten interessierenden Größenbereich und dessen Unterteilung. Zur Abgrenzung der Bereiche kann das Verhältnis von Lichtwellenlänge und Partikelgröße vereinfachend zum anschaulichen Verständnis dienen. Für Teilchen mit einem Durchmesser  $d > 5 \lambda$  (für einen He-Ne-Laser Teilchen  $> 3 \mu\text{m}$ ) liefert die Fraunhofer-Näherung hinreichend exakte Ergebnisse. Die Laserbeugung<sup>172</sup> ist eine auf dieser Näherung basierende Meßmethode. Dabei wird die statische Lichtintensitätsverteilung in einem Winkelbereich von ca. 0,03 bis 500 gemessen und zur Berechnung der Partikelgrößenverteilung herangezogen.



**Abbildung 13:** Doppelt-logarithmische Darstellung der Streulichtintensität als Funktion der Partikelgröße

### Die Rayleigh-Näherung

Kleine Teilchen,  $d < \lambda/10$  (He-Ne-Laser etwa 60...70 nm), zeigen typisch isotropes Streuverhalten, d. h., sie streuen innerhalb der Streuebene in alle Raumrichtungen intensitätsgleich und werden als Rayleigh-Streuer bezeichnet. Für Rayleigh-Streuer ist aus einer winkelabhängigen Streulichtbeobachtung, wie z. B. bei der Laserbeugung<sup>172</sup> keine Größeninformationen zu gewinnen. Das Streuverhalten ist vereinfachend mit der Rayleigh-Näherung zu beschreiben. Die Rayleigh-Näherung liefert insbesondere zwei wichtige Zusammenhänge, die sowohl für die experimentelle Praxis als auch für die Interpretation von PCS-Ergebnissen grundlegende Bedeutung haben:

$$I \sim d^6 \quad \text{Gleichung 1}$$

$$I \sim 1/\lambda^4 \quad \text{Gleichung 2}$$

wobei  $I$  die Intensität des Streulichtes,  $d$  der Partikeldurchmesser und  $\lambda$  die Lichtwellenlänge des einfallenden Lichtstrahles sind.

Der  $d^6$ -Term (Gleichung 1) beschreibt die im Rayleigh-Bereich extreme Abhängigkeit der Streulichtintensität von der Partikelgröße. Demnach verursacht ein 10 nm-Teilchen die  $10^6$ -fache Streulichtintensität eines 1-nm-Teilchens. Eine Verdopplung der Partikelgröße führt bereits zur  $2^6$ -fachen, d.h. zur 64-fachen Intensität.

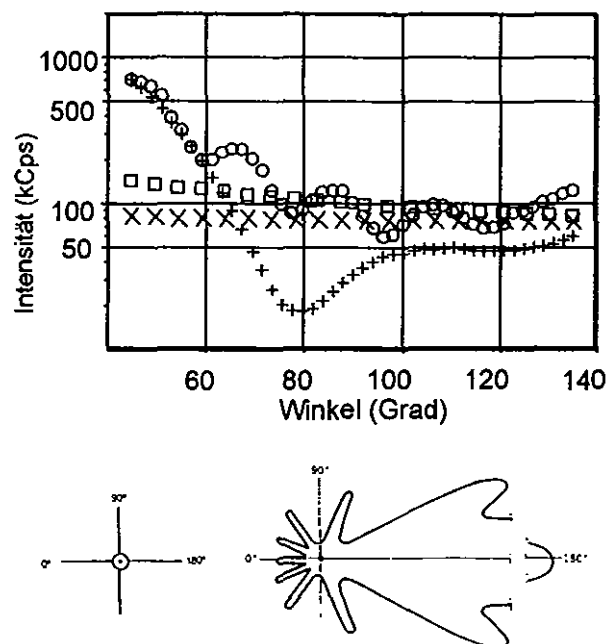
Für die Praxis folgt, daß es anhand des Streulichtes problematisch sein kann, kleine und große Teilchen nebeneinander zu charakterisieren. Außerdem wird klar, daß bei

PCS-Messungen höchste Sauberkeit erforderlich ist. Staubteilchen, die typischerweise einige Mikrometer groß sind, stören aufgrund ihrer hohen Streuintensität die Messung empfindlich.

Der zweite Term (Gleichung 2) besagt, daß die Streuintensität mit der vierten Potenz umgekehrt proportional zur eingestrahlten Lichtwellenlänge ist. D. h., streuschwache Proben sind unter Umständen mit einem kurzwelligeren Laser besser meßbar.

### Der Mie-Bereich

Der Größenbereich zwischen den Grenzen,  $\lambda/10 < d < 5 \lambda$  (He-Ne-Laser 70 nm...3  $\mu\text{m}$ ), wird als Mie-Bereich bezeichnet. Da keine der Näherungen das Streuverhalten dieser Teilchen hinreichend gut beschreibt, ist die komplexe Mie-Theorie anzuwenden. Mie-Streuung ist durch zunehmend anisotropen Charakter gekennzeichnet, d.h., oberhalb des Rayleigh-Bereiches geht die ursprünglich isotrope Streuung mit zunehmender Partikelgröße mehr und mehr in eine gerichtete Vorwärtsstreuung (bis hin zur Fraunhofer-Beugung) über. Außerdem verändert sich der Zusammenhang zwischen Streuintensität und Partikelgröße. Es gilt die Beziehung  $I \sim d^2$ . Abbildung 14 zeigt isotrope und anisotrope Streuung schematisch dargestellt sowie Beispiele winkelabhängig aufgenommener Streulichtintensitäten für Polystyrolatex-Teilchen unterschiedlicher Größe.



**Abbildung 14:** Winkelabhängigkeit der Streulichtintensität für Polystyrolatexteilchen (x...50 nm, □... 102 nm, +...496 nm, o...1600 nm)

### *Diffusion, Brown'sche Bewegung und Partikelgröße*

Ist die Partikelgröße annähernd gleich der Wellenlänge des benutzten Lasers, dann tritt Winkelabhängigkeit mit ausgeprägten Minima und Maxima auf. Die Streuintensität ist eine komplizierte Funktion u.a. des Partikeldurchmessers, der Partikelform, des Beobachtungswinkels und des Brechungsindex der dispersen Phase. Messungen bei anderen Streuwinkeln als 90° können dann sinnvoll sein, ebenfalls Messungen bei mehreren geeigneten Winkeln.

Die Größenbestimmung im PCS-Experiment beruht auf dem Partikelmerkmal Diffusionsgeschwindigkeit der Teilchen in flüssiger Umgebung. Submikronteilchen unterliegen aufgrund thermischer Wechselwirkungen mit den Lösungsmittelmolekülen der Brown'schen Bewegung. Die Brown'sche Bewegung bzw. die Diffusion ist ungeordneter, statistischer Natur. Je größer die Teilchen sind, desto langsamer bewegen sie sich. Kleinere Partikel werden durch die Lösungsmittelmoleküle stärker angeregt und bewegen sich schneller. Je höher die Temperatur ist, desto schneller wird die Bewegung aufgrund der höheren kinetischen Energie der Moleküle. Werden Partikel in einem höher viskosen Medium suspendiert, verlangsamen sich alle darin ablaufenden Partikelbewegungen, auch die Diffusion.

Anfang des 20. Jahrhunderts erstellte Einstein eine einfache mathematische Beziehung zwischen dem Diffusionskoeffizienten und dem Partikeldurchmesser, die Stokes-Einstein'sche-Gleichung (Gleichung 3):

$$d(H) = k_b T / 3 \pi \eta D \qquad \text{Gleichung 3}$$

D...Diffusionskoeffizient

$k_b$ ...Boltzmann-Konstante

T...absolute Temperatur

$\eta$ ...Viskosität

$d(H)$ ...hydrodynamischer Partikeldurchmesser

Der hydrodynamische Durchmesser eines Teilchens gibt den Durchmesser einer Kugel mit äquivalenter Diffusionsgeschwindigkeit wieder. Dieser Durchmesser muß natürlich nicht zwingend mit Volumen- oder Anzahldurchmesser aus anderen Messtechniken übereinstimmen. Exakte Übereinstimmung ist ausschließlich für monomodal verteilte kugelförmige Teilchen zu erwarten.

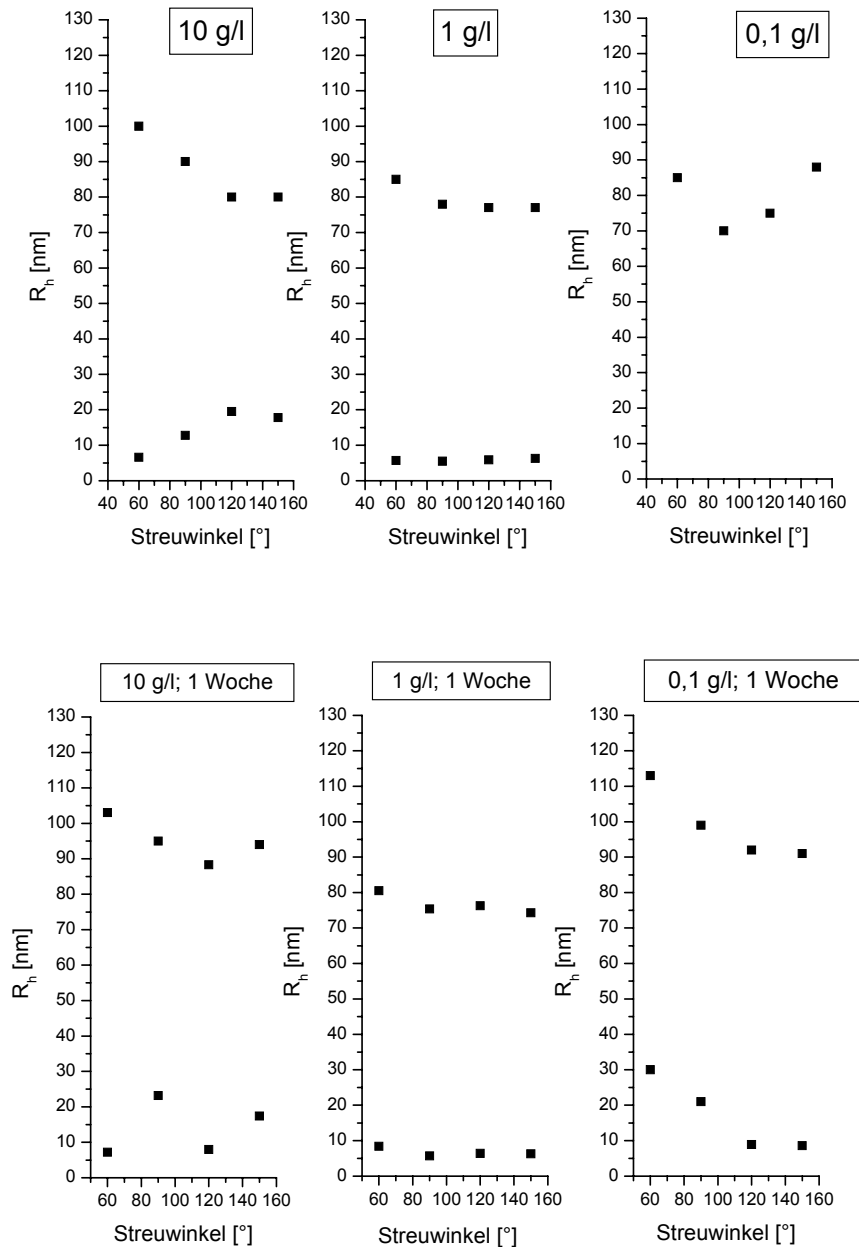
Für die Praxis liegt auf der Hand, daß sicherzustellen ist, daß in der PCS-Probe ausschließlich Diffusion vorliegt. Alle anderen Bewegungen von Partikeln, wie z.B.

Sedimentation, Flotation, Konvektion usw. stören die PCS-Größenbestimmung empfindlich und sind sicher auszuschließen.

#### **4.3.1.2 Messung der Lichtstreuung des Blockcopolymer PS-b-P4VP-betain**

Um die Größe und die Stabilität der Mizellen, die sich mit Blockcopolymeren erwartungsgemäß bilden sollen, zu untersuchen, wurde dynamische Lichtstreuung von quaternisiertem Polystyrol-block-poly-4-vinylpyridin-betain durchgeführt. Da bei den oberflächenaktiven Blockcopolymeren die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes der Mizellbildung nur langsam bis gar nicht erfolgte, wurde eine Meßreihe ohne und eine andere mit Ultraschallbehandlung (US) durchgeführt, um durch den Energieeintrag die Gleichgewichtseinstellung zu erreichen. Anschließend wurden die Lösungen eine Woche stengelassen und die Messungen wiederholt, um Rückschlüsse auf die Stabilität der Mizellen ziehen zu können. Es wurden jeweils 3 Konzentrationen (0,1; 1 und 10 g/l) vermessen. Nachfolgend sind die Ergebnisse der Messungen nach der Ultraschallbehandlung (70 W, 3 min) gezeigt (Abbildung 15).

Auf den ersten Blick fielen zwei Bereiche von hydrodynamischen Radien ( $R_h$ ) auf, in denen Meßergebnisse gefunden wurden: Einer zwischen 10 und 30 nm, der andere zwischen 75-100 nm. Der kleinere Bereich ließ auf Mizellbildung schließen. Der größere Bereich um die 100 nm war auf den slow mode-Effekt zurückzuführen, der durch die assoziierte Bewegung von Mizellen entsteht. Möglicherweise handelte es sich aber auch um größere Mizellen. Einzelne Ketten lagen wohl nicht vor, da der einzelne PS-Knäuel eine Größenordnung von ca. 3 nm hätte, was hier nicht detektierbar war. Des Weiteren fiel auf, daß die Meßergebnisse der hydrodynamischen Radien bei verschiedenen Winkeln starken Schwankungen unterlagen. Dies war einerseits durch die Polydispersität der Mizellen oder der Aggregate verursacht, andererseits durch interne Bewegungen oder intermolekulare Wechselwirkungen.<sup>173</sup>

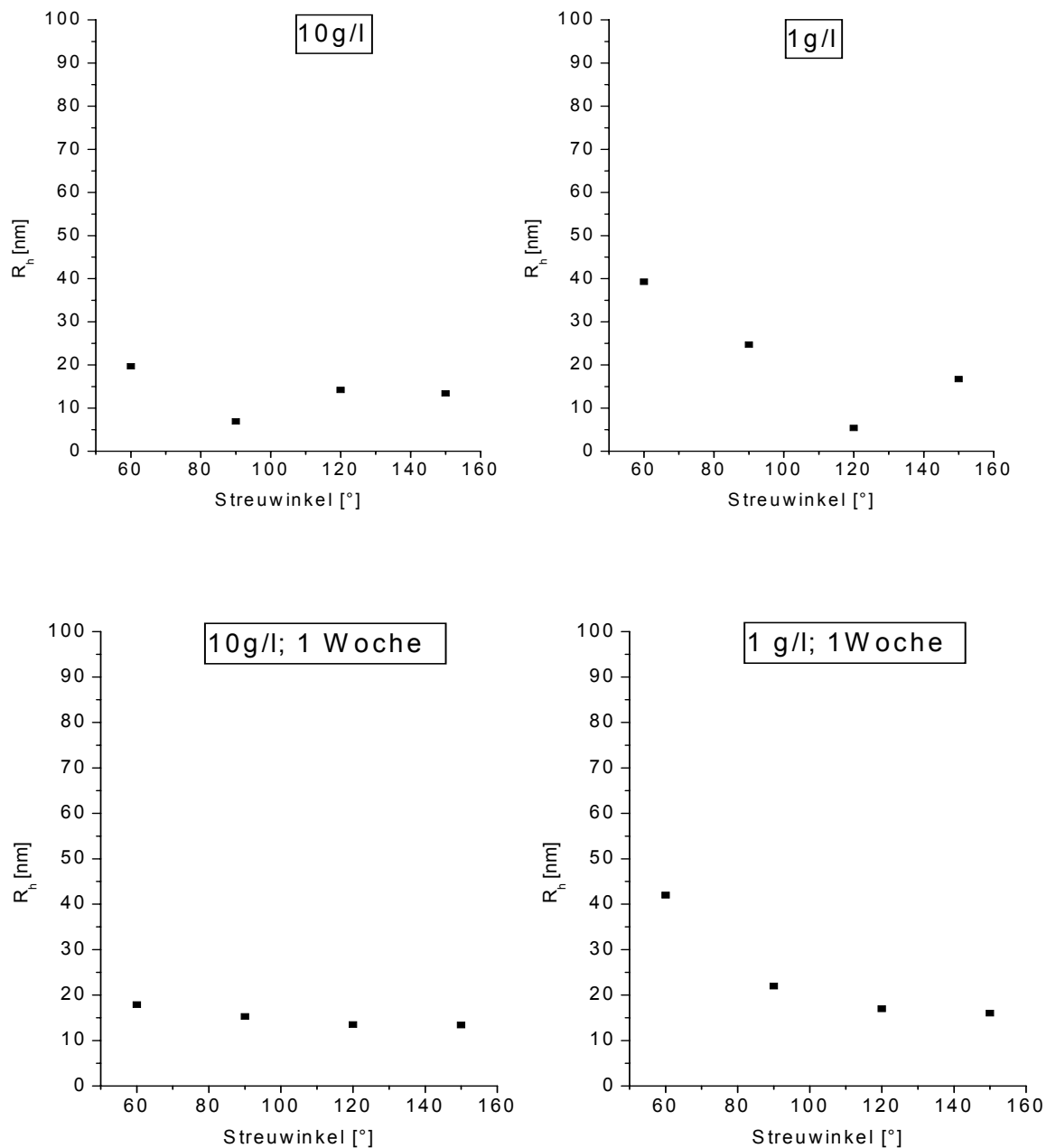


**Abbildung 15:** Dynamische Lichtstreuung von PS-b-P4VP-betain **61** (19500 g/mol; PS:P4VP=97:3; D=1,16) in Toluol. oben: direkt nach US-Behandlung, unten: 1 Woche danach

Durch einen Vergleich der Meßergebnisse im Detail stellte sich heraus, daß sich bei der Konzentration von 0,1 g/l direkt nach der US-Behandlung noch gar keine Mizellen gebildet hatten (Abbildung 15 rechts oben). Vermutlich dauerte es bei dieser höheren Verdünnung einige Zeit bis zur Einstellung des Gleichgewichtes, in dem sich die trägen Moleküle zu Mizellen zusammengefunden hatten. Größere, freier assoziierte Aggregate bildeten sich hingegen auch bei dieser Konzentration schneller.

Zudem fiel auf, daß die Größe der Mizellen und der Aggregate unabhängig von der Konzentration war. Außerdem fanden im Zeitabstand von einer Woche keine nennenswerten Veränderungen statt, die Mizellen waren also stabil.

Die Messungen ohne vorangehende Ultraschallbehandlung lieferten weit weniger aussagekräftige Ergebnisse (Abbildung 16):



**Abbildung 16:** Dynamische Lichtstreuung von PS-b-P4VP-betain **61** (19500 g/mol; PS:P4VP=97:3; D=1,16) in Toluol. Ohne Ultraschallbehandlung: Zeitabstand zwischen oben und unten: 1 Woche

Bei der niedrigsten Konzentration (0,1 g/l) zeigten sich keine meßbaren Streueffekte. Bei den beiden höheren Konzentrationen (1 und 10 g/l) waren die beiden oben beschriebenen Größenbereiche der hydrodynamischen Radien (Mizellen 10-30 nm bzw. Aggregate 75-100 nm) erkennbar, jedoch überlagerten sich die beiden Prozesse zu stark, um sie eindeutig trennen zu können. Auch eine Woche später hatte sich noch kein Gleichgewicht eingestellt (Abbildung 16). Diese Messungen zeigten, daß die Bewegung der amphiphilen Blockcopolymere ohne großen Energieeintrag kinetisch stark gehemmt war. Auch nach einem Zeitraum von einer Woche stellte sich kein Gleichgewichtszustand ein, der durch die Energie des Ultraschalls erreicht werden konnte.

## 4.3.2 Grenzflächenspannung

### 4.3.2.1 Grundlagen

*Pendant Drop Analysis (PDA, Oberflächenspannungsmessung am hängenden Tropfen)*

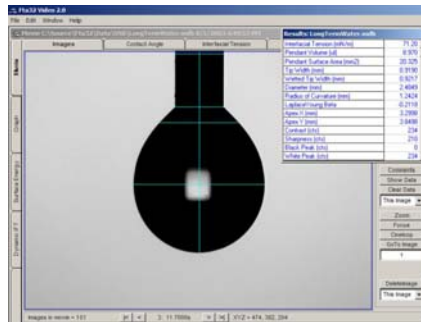
Hängt ein Flüssigkeitstropfen an einer Spritzenkanüle, so nimmt der Tropfen eine charakteristische Form und Größe an, aus der die Oberflächenspannung ermittelt werden kann. Eine Voraussetzung dafür ist, daß sich der Tropfen im hydromechanischen Gleichgewicht befindet. Im hydromechanischen Gleichgewicht entspricht die von der jeweiligen Höhe am Tropfen abhängige Gravitationskraft dem Laplace-Druck, der sich aus der Krümmung der Tropfenkontur an dieser Stelle ergibt. Der Laplace-Druck resultiert aus den senkrecht aufeinander stehenden Krümmungsradien in der folgenden Weise (Gleichung 4):

$$\Delta p = \sigma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad \text{Gleichung 4}$$

Diese Gleichung beschreibt den Unterschied zwischen dem Druck unter und über einem gekrümmten Oberflächenausschnitt eines Tropfens mit den Hauptkrümmungsradien  $r_1$  und  $r_2$ . Die Differenz  $\Delta p$  ist die Druckdifferenz zwischen der Innen- und der Außenseite des Tropfens; sie wird durch die



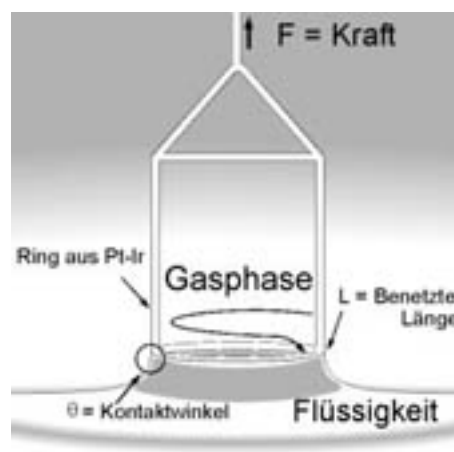
oberflächenminimierte spezifische Energie, die Oberflächenspannung, bewirkt. Die Berechnung der Oberflächenspannung erfolgt über die „Fundamentalgleichung der Tropfenkorrektur“.<sup>174</sup> Praktisch geschieht dies durch Aufnahme des Tropfens mittels einer Kamera und mathematische Auswertung des Tropfenprofils (Abbildung 17).



**Abbildung 17:** Computerprogramm zur Auswertung des Tropfenprofils

### *Tensiometer*

Bei der Ringmethode wird die Flüssigkeit angehoben, bis der Ring unter die Oberfläche der Flüssigkeit eintaucht. Anschließend wird die Probe wieder abgesenkt, so daß unter dem Ring eine Flüssigkeitslamelle entsteht (siehe Abbildung 18).



**Abbildung 18:** Schematische Darstellung der Ringmethode<sup>175</sup>

Bei der Dehnung der Lamelle wird ein Kraftmaximum durchlaufen, das bei der Messung registriert wird. Aus diesem läßt sich die Grenzflächenspannung nach folgender Formel berechnen (Gleichung 5):

$$\sigma = \frac{F_{\max} - F_V}{L \cdot \cos \theta} \quad \text{Gleichung 5}$$

$\sigma$ ...Grenz- oder Oberflächenspannung

$F_{\max}$ ...Kraftmaximum

$F_V$ ...Gewichtskraft des angehobenen Flüssigkeitsvolumens

$L$ ...benetzte Länge

$\theta$ ...Kontaktwinkel

Der Kontaktwinkel  $\theta$  nimmt bei zunehmender Dehnung ab und erreicht im Kraftmaximum den Wert  $0^\circ$ , so daß der Term  $\cos \theta$  den Wert 1 annimmt.

#### 4.3.2.2 Messung der Grenzflächenspannung von PS-b-P4VP-betain und PEHMA-b-PDMAEMA-betain

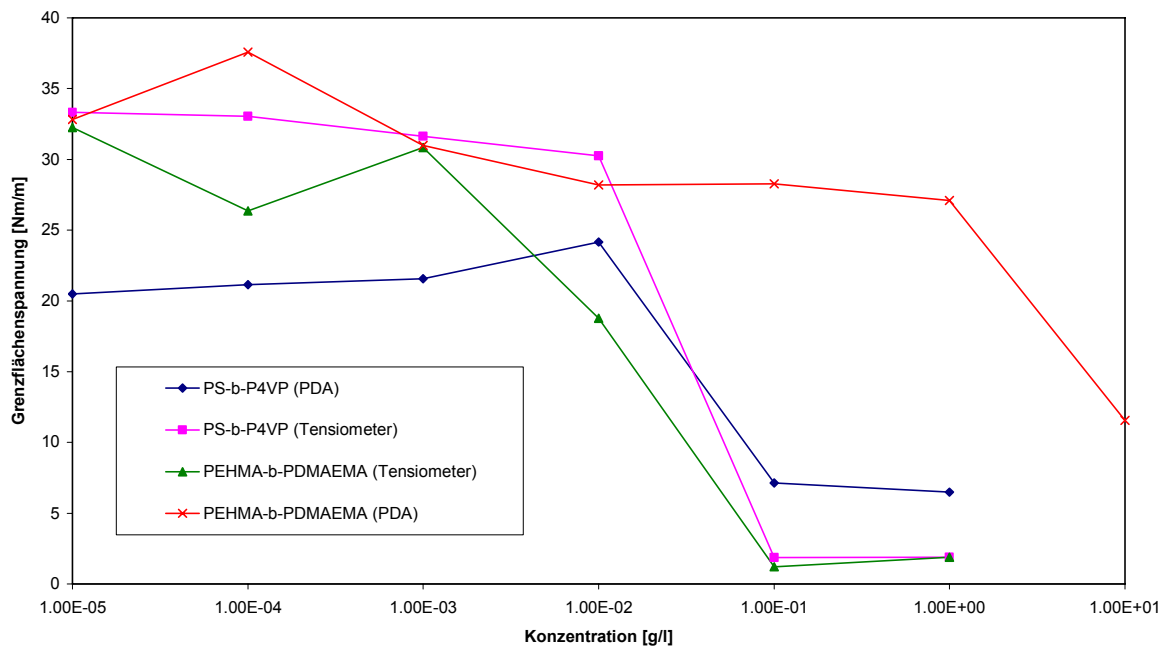
Zur Charakterisierung und zum Vergleich der beiden Systeme Poly(styrol-b-4-vinylpyridin-betain) (PS-b-P4VP-betain **14**,  $M_n = 10000$  g/mol; PS:P4VP = 88:12;  $D = 1,20$ ) und Poly(2-ethylhexylmethacrylat-b-2-dimethylaminoethylmethacrylat-betain) (PEHMA-b-PDMAEMA-betain **165**;  $M_n = 15900$  g/mol; PEHMA:PDMAEMA = 85:15;  $D = 1,11$ ) wurde die Grenzflächenspannung der beiden Polymere sowohl mittels Pendant Drop Analysis (PDA) als auch mit Hilfe des Tensiometers (Ringmethode) untersucht. Dadurch sollten Rückschlüsse auf die Existenz einer kritischen Mizellbildungskonzentration gezogen werden.

Bei der PDA begann sich das Gleichgewicht Wasser/Toluol beim Eintauchen des wäßrigen Tropfens in die Toluolphase einzustellen. Bei niedrigen Konzentrationen (unter  $10^{-2}$  g/l) war es nach ca. 3 Stunden erreicht, bei hohen Konzentrationen (über  $10^{-1}$  g/l) erst nach ca. 16 h (siehe experimenteller Teil). An diesem Experiment wurde die geringe Mobilität der Blockcopolymere ebenfalls sichtbar.

Für die Bestimmung der Grenzfläche mittels Tensiometer wurden die gleichen Konzentrationen des Polymers in Toluol wie für die PDA verwendet. Die Grenzflächenspannungen der Lösungen wurden sowohl sofort nach Vereinigung der beiden Phasen gemessen als auch nach 24 h. Die Werte änderten sich in dieser Zeitspanne nicht. Im Unterschied zur PDA stellte sich das Gleichgewicht hier also sofort ein. Die Begründung dafür ist in der unterschiedlichen Probenvorbereitung zu suchen: Während bei der PDA der Wassertropfen langsam in die Toluolphase gesenkt wurde und daher kaum Bewegung in die Lösung eingebracht wurde, fand bei der Ringmethode durch die Vereinigung der beiden Phase aus zwei Gefäßen

bereits eine starke Durchmischung statt. Diese war ausreichend für die vollständige Diffusion der amphiphilen Polymermoleküle an die Grenzfläche.

Abbildung 19 stellt die Grenzflächenspannung für die beiden Blockcopolymere (sowohl mit PDA als auch mit Tensiometer ermittelt) in Abhängigkeit von der Konzentration dar.



**Abbildung 19:** Grenzflächenspannung von PS-b-P4VP-betain **14** und PEHMA-b-PDMAEMA-betain **165**, bestimmt mittels PDA und Tensiometer

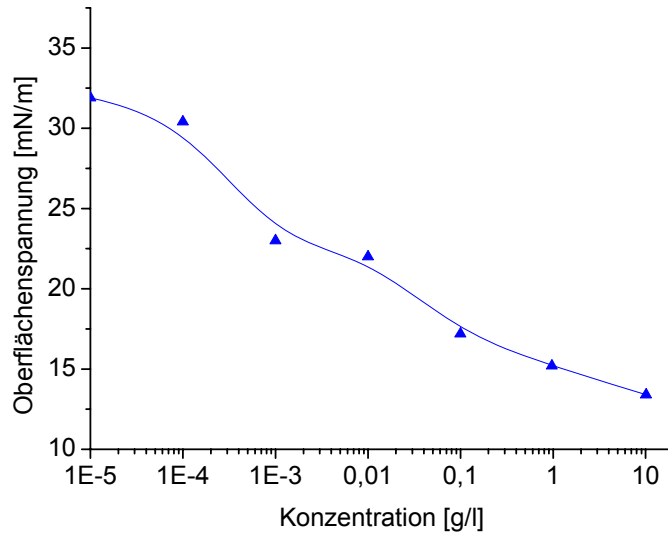
Bei Betrachtung der Abbildung 19 fällt auf, daß bei beiden Blockcopolymeren eine kritische Mizellbildungskonzentration (CMC) existierte, und zwar zwischen  $10^{-2}$  und  $10^{-1}$  g/l. Für PS-b-P4VP-betain lieferten PDA und Tensiometer vergleichbare Werte, lediglich die PDA von PEHMA-b-PDMAEMA-betain fiel aus der Reihe, sie zeigte die CMC erst zwischen 1 und 10 g/l. Dies führte zu der Frage, welche der beiden Methoden für die Bestimmung der Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Toluol die höhere Genauigkeit lieferte. Die Pendant Drop Analysis ist ursprünglich für die Bestimmung der Grenzflächenspannung zwischen zwei flüssigen Phasen bestimmt, während das Tensiometer für die Grenzfläche Wasser/Luft gedacht ist. Bei der PDA dauert die Einstellung des Gleichgewichtes sehr lange. In dieser Zeit verändert sich der Tropfen nicht nur durch die Einstellung des Gleichgewichtes selbst, sondern auch durch andere Faktoren (Temperatur, Wasser aus der Spritze rinnt nach). Beim Tensiometer geht die Messung selbst wesentlich schneller,

außerdem ist das Gleichgewicht sofort erreicht. Aus diesen Gründen ist das Tensiometer für diese Analyse die bessere Wahl.

Bei Betrachtung der Resultate des Tensiometers zeigte sich, daß sich die amphiphilen Blockcopolymeren wie niedermolekulare Tenside verhielten, was die CMC betrifft. Es liegt daher der Schluß nahe, daß sich bei der Synthese der anorganischen Nanopartikel tatsächlich Mizellen bilden, in denen sich die wäßrigen Reaktionsräume bilden, in denen die Fällung stattfindet. Die Mizellbildung von Blockcopolymeren ist jedoch nur indirekt mit der von niedermolekularen Mizellen vergleichbar. Blockcopolymeren bilden schon bei extrem geringen Konzentrationen ( $10^{-5}$  g/l) Mizellen,<sup>176-180</sup> die dann sehr stabil sind.<sup>181,182</sup> Dies wurde durch dynamische<sup>182</sup> und statische<sup>177,179</sup> Lichtstreuung nachgewiesen. Bislang finden sich jedoch keine Referenzen, in denen die Mizellbildung von Blockcopolymeren in Abhängigkeit von der Grenzflächenspannung untersucht wurde. Vergleicht man die Literaturdaten mit den Ergebnissen in Abbildung 19, die eine CMC zwischen  $10^{-2}$  und  $10^{-1}$  g/l zeigten, ist zu schlußfolgern, daß die Blockcopolymeren schon Mizellen in der Lösung bildeten, bevor sie sich an die Grenzfläche Wasser-Toluol begaben und die Grenzflächenspannung herabsetzten. Untermuert wurde diese Vermutung dadurch, daß die Grenzflächenspannung im Bereich von  $10^{-5}$  und  $10^{-3}$  g/l konstant blieb (Abbildung 19) und nicht linear abnahm, wie dies bei niedermolekularen Tensiden der Fall wäre. Niedermolekulare Tenside besitzen eine gewisse Löslichkeit in der kontinuierlichen Phase,<sup>140</sup> was bei den vorliegenden Blockcopolymeren nicht der Fall ist. Bis zu einer Konzentration von  $10^{-3}$  g/l lagerten sich zusätzliche Blockcopolymeren also bevorzugt an die stabilen Mizellen an und blieben auch dort, anstatt an die Grenzfläche zu wandern. Entscheidend für die später beschriebene Synthese der Nanopartikel (siehe Kapitel 5) war also die Tatsache, daß die amphiphilen Blockcopolymeren stabile Mizellen bildeten.

#### 4.3.2.3 Vergleich mit statistischen Copolymeren

Beim Vergleich der Resultate der Blockcopolymeren mit denen von statistischen Copolymeren zeigten letztere ein völlig anderes Verhalten der Polymeren an der Grenzfläche. In Abbildung 20 ist die Bestimmung der Grenzflächenspannung des statistischen Copolymeren PEHMA-stat-PDMAEMA-betain (Probe M462, vergleichbares  $M_n$  und Monomerverhältnis hydrophob : hydrophil wie beim Blockcopolymer) angeführt.

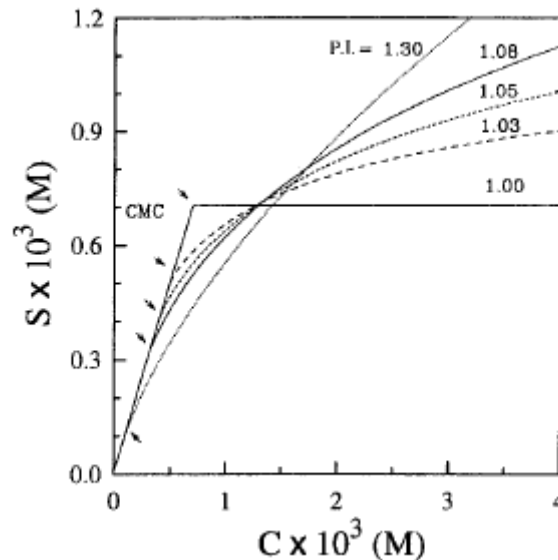


**Abbildung 20:** Grenzflächenspannung Toluol/Wasser von statistischem PEHMA-stat-PDMAEMA-betain

Hier erfolgte die Änderung der Grenzflächenspannung fast linear mit dem dekadischen Logarithmus der Konzentration, es lag also keine typische CMC vor. Auch in der Lichtstreuung waren keine Mizellen nachweisbar. Die amphiphilen statistischen Copolymere liegen diesen Messungen nach zu schließen ungeordnet im Lösungsmittel vor und bilden keine Mizellen oder Aggregate. Dieses Verhalten ist anhand der Struktur der amphiphilen statistischen und Blockcopolymere erklärbar. Bei den Blockcopolymeren liegen die hydrophilen Gruppen nebeneinander in der Polymerkette vor. Ein weiteres Blockcopolymer, das sich ebenfalls in der hydrophoben Lösung befindet, lagert sich mit dem hydrophilen Block an das erste an. Auf diese Weise können mehrere nebeneinanderliegende hydrophile Gruppen miteinander wechselwirken. Weitere Blockcopolymere lagern sich an diese lokal hohe Dichte von hydrophilen Gruppen an, während die hydrophoben Blöcke nach außen gerichtet sind. Auf diese Weise entsteht eine Mizelle. Bei den statistischen Copolymeren hingegen sind die einzelnen hydrophilen Gruppen über die ganze Polymerkette verteilt. Wenn zwei hydrophile Gruppen benachbarter Copolymere miteinander wechselwirken, führt dies im Gegensatz zu den Blöcken nicht notwendigerweise zur Interaktion weiterer hydrophiler Gruppen, da diese in der statistischen Polymerkette nicht nebeneinander liegen, ja nicht einmal die gleiche Entfernung zur nächsten Gruppe aufweisen. Außerdem richten sich die hydrophoben Anteile nicht automatisch nach außen wie bei den Blöcken, sondern befinden sich immer neben den hydrophilen Gruppen und verhindern so eine größere

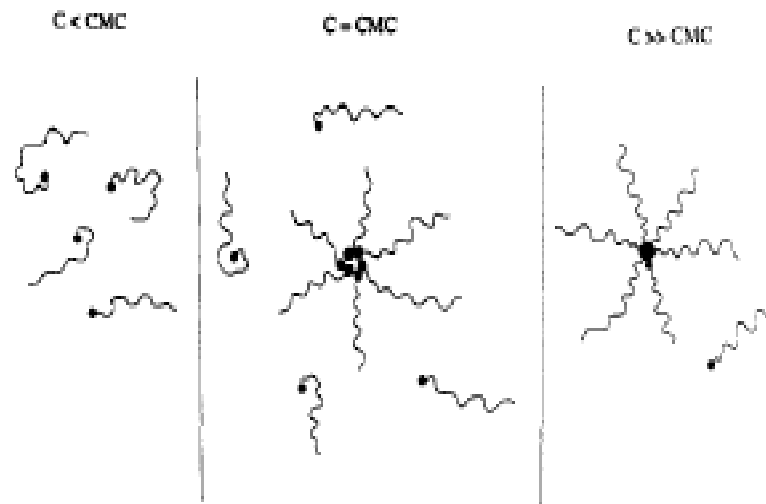
Konzentration der hydrophilen Gruppen auf engem Raum. Dadurch ist es den statistischen amphiphilen Copolymeren nicht möglich, Mizellen zu bilden.

Diese Überlegungen werden durch eine Untersuchung von Eisenberg<sup>183</sup> untermauert, der bei Blockcopolymeren eine abnehmende CMC mit zunehmender Polydispersität festgestellt hat (siehe Abbildung 21).



**Abbildung 21:** Konzentration der freien Ketten (S) als Funktion der Gesamtkonzentration (C) des Blockcopolymeres Polystyrol-b-polyisopren mit unterschiedlichen Polydispersitäten. Lösungsmittel: n-Hexadecan. Pfeile: CMC<sup>183</sup>

Aus Abbildung 21 wird deutlich, daß bei einem hypothetischen Wert der Polydispersität von 1 eine exakte kritische Mizellbildungskonzentration (CMC) vorliegt. Wird die Konzentration des amphiphilen Blockcopolymeres über die CMC hinaus erhöht, bleibt die Konzentration der einzelnen, nicht aggregierten Polymerketten konstant. Alle weiteren zugegebenen Blockcopolymer-Moleküle bilden Mizellen. Schon bei einer Polydispersität von 1,03 jedoch nimmt die Konzentration der einzeln vorliegenden Ketten mit Erhöhung der Gesamtkonzentration zu. Es bilden also nicht mehr alle zugegebenen Polymerketten Mizellen. Das Gleichgewicht zwischen einzelnen Polymermolekülen und Mizellen (Abbildung 22 Mitte) erstreckt sich über einen größeren Konzentrationsbereich.



**Abbildung 22:** Schematisch Darstellung der Mizellbildung von amphiphilen Blockcopolymeren<sup>184</sup>

Sind die einzelnen hydrophilen Blöcke, die sich zum Kern der Mizelle zusammenlagern, also nicht gleich lang, reduziert sich ihre Fähigkeit zur Wechselwirkung untereinander. Insbesondere ist die Mizellbildung daher für statistische Copolymere ausgeschlossen, die nicht einmal mehrere nebeneinanderliegende hydrophile Gruppen besitzen, sondern eine statistische Verteilung derselben.

Wie sich dieses unterschiedliche Verhalten zwischen den statistischen Copolymeren und Blockcopolymeren auf den Mechanismus der Partikelbildung auswirkte, wurde in Kapitel 5.4 untersucht.

### 4.3.3 Zusammenfassung der amphiphilen Copolymere

Mittels anionischer und radikalischer Polymerisation wurden zahlreiche amphiphile statistische und Block-Copolymere synthetisiert. Als hydrophobe Gruppen kamen hauptsächlich Polystyrol, Polyethylhexylmethacrylat und Polymethylmethacrylat zum Einsatz. Als hydrophiler Teil wurden einerseits Polydimethylaminoethylmethacrylat und Poly-4-vinylpyridin eingesetzt, deren Stickstoff mit einer Sulfobetaingruppe quaternisiert war, andererseits wurde Poly(polyethylenglykol)methacrylat verwendet. Der hydrophile Anteil lag zwischen 5 und 15 mol%. Mittels Lichtstreuung konnte bei den Blockcopolymeren Poly(styrol-b-4-vinylpyridin-betain) und Poly(ethylhexylmethacrylat-b-dimethylaminoethylmethacrylat-betain) Mizellbildung in organischen Lösungsmitteln nachgewiesen werden. Außerdem war bei den

Blockcopolymeren sowohl durch Pendant Drop Analysis als auch durch das Tensiometer eine kritische Mizellbildungskonzentration nachzuweisen. Im Gegensatz dazu lieferten bei den statistischen Copolymeren weder die Lichtstreuung noch die Messung der Grenzflächenspannung einen Hinweis auf Mizellen. Die amphiphilen statistischen Copolymere lagen in der organischen Lösung demnach als einzelne Ketten vor. Dieser Unterschied war bei der Synthese der Nanopartikel (siehe Kapitel 5) von entscheidender Bedeutung, da die Partikelbildung nach zwei völlig unterschiedlichen Mechanismen stattfindet, worauf in Kapitel 5.4 genauer eingegangen wird.

## 5 Herstellung von Nanopartikeln

Das Hauptziel dieser Arbeit bestand darin, das System der Herstellung von anorganischen, hydrophobisierten Nanopartikeln in der inversen Emulsion mit seinen vielen Parametern strukturiert zu untersuchen. Der Einfluß der einzelnen Parameter auf die Größe und Form der Nanopartikel sollte systematisch analysiert werden.

Vorerst sollte verdeutlicht werden, daß kommerziell erhältliche, niedermolekulare Tenside nicht ausreichen, um die inversen Emulsionen zu stabilisieren, sondern amphiphile Copolymere notwendig sind.<sup>152</sup>

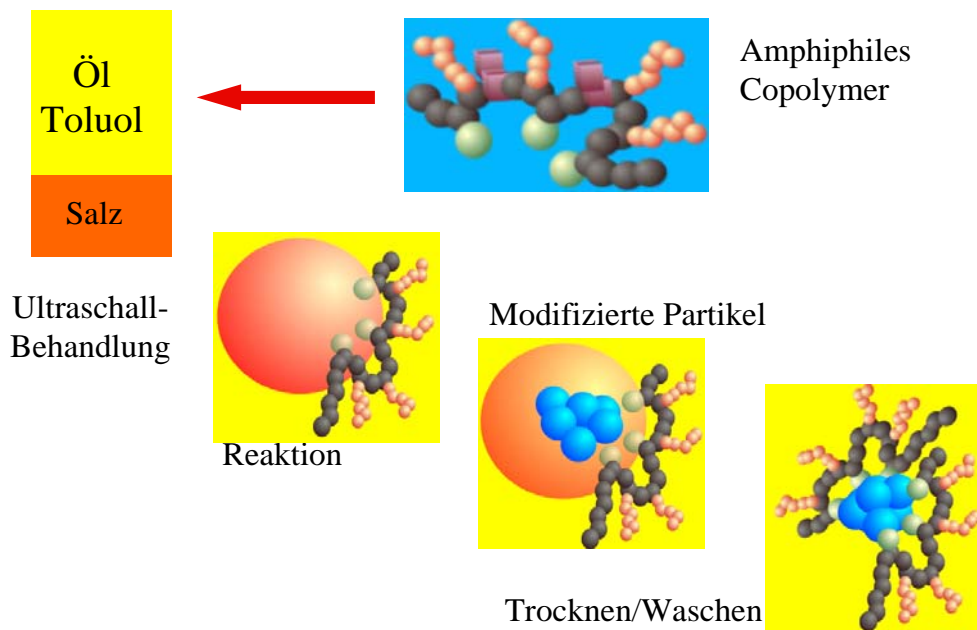
Danach sollte die Herstellung der anorganischen Nanopartikel mittels der amphiphilen Copolymere in inversen Emulsionen erfolgen. Der erste Schritt dabei war die Lösung des Emulgators in der organischen Phase (Abbildung 23). Die Copolymere sollten ein nicht zu hohes Molekulargewicht aufweisen. Parallel dazu sollte in der wäßrigen Phase die Precursorlösung für die anorganischen Nanopartikel gelöst werden. Es sollten möglichst viele unterschiedliche Salze auf deren Eignung für die Nanopartikelherstellung überprüft werden. Im nächsten Schritt, der Herstellung der Emulsion, sollte in Abhängigkeit von der Natur des Fällungsmittels das Zwei- mit dem Ein-Emulsionsverfahren verglichen werden. Die Herstellung der Emulsion selbst sollte durch Variation des Emulgators (Block- und statistische Copolymere, Zusatz von niedermolekularen Tensiden) optimiert werden.

Weitere Einflüsse auf die Fällungsreaktion in den wäßrigen Tröpfchen bei der Emulsionsbildung, wie die Konzentration der Precursormaterialien und das Mengenverhältnis zwischen den beiden Phasen der Emulsion, sollten ebenfalls



analysiert werden. Außerdem sollte die Abhängigkeit vom Energieeintrag in dieses kinetische System gezeigt werden.

Durch die gezielte Variierung der einzelnen Parameter sollte deren Einfluß auf die Partikelbildung untersucht werden und so der Mechanismus derselben näher durchleuchtet werden.



**Abbildung 23:** Schematische Darstellung der Nanopartikelherstellung

Als Emulgatoren wurden die im vorigen Kapitel beschriebenen amphiphilen Copolymere eingesetzt. Im Allgemeinen wurde für das Zwei-Emulsionsverfahren als organische Phase 11,7 g Toluol mit 100 mg des amphiphilen Polymers eingesetzt, als wäßrige Phasen wurde einerseits die Lösung des Precursorsalzes bzw. andererseits die Lösung des Fällungsmittels in 0,5 g – 1,5 g Wasser eingesetzt. Die Konzentration betrug 1,2 mol/l. Beim Ein-Emulsionsverfahren wurde als Fällungsmittel ein Amin stöchiometrisch eingesetzt. Im Abschnitt 5.2 werden diese beiden Möglichkeiten verglichen. Vorerst soll gezeigt werden, dass niedermolekulare Tenside nicht ausreichen, um die vorliegenden Emulsionen zu stabilisieren.

## 5.1 Herstellung von Titandioxid-Nanopartikeln mit niedermolekularen Tensiden

Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der Herstellung von modifizierten Nanopartikeln mittels amphiphiler Copolymere. Das inverse Emulsionsverfahren ist jedoch prinzipiell auch mit niedermolekularen Tensiden möglich. Ob diese den Anforderungen des Verfahrens, wie der Stabilisierung einer Emulsion mit hoher Salzkonzentration, gerecht wurden, sollte im Folgenden untersucht werden. Eine hohe Salzkonzentration verringert durch den Aussalzeffekt die Stabilität der Emulsion.<sup>185</sup> Sie ist jedoch notwendig, um eine gute Ausbeute der anorganischen Partikel zu erreichen. Als anorganisches Material wurde Titandioxid gewählt, das für Nanokomposite attraktive Eigenschaften wie einen hohen Brechungsindex und UV-Absorption aufweist.

Zur Herstellung der hydrophobisierten anorganischen Nanopartikel mittels des inversen Emulsionsverfahrens ist eine grenzflächenaktive Substanz nötig, durch welche die Emulsion stabilisiert wird. Diese Substanz kann entweder ein Tensid oder ein amphiphiles Polymer sein. Da die grenzflächenaktive Substanz die Partikelhülle bilden soll, eignen sich Polymere besser, da sie eine dichte Hülle bilden können, die die Partikeloberfläche vollständig abschirmt. Ob das inverse Emulsionsverfahren prinzipiell auch mit niedermolekularen Tensiden funktioniert, soll mittels der folgenden Experimente untersucht werden.

Niedermolekulare Tenside können inverse Emulsionen stabilisieren, wenn sie eine gute Löslichkeit in der organischen Phase aufweisen. Die in Tabelle 11 aufgelisteten Tenside erfüllen diese Anforderung. Sie wurden als Emulgatoren in der inversen Emulsion, wie sie bei der Partikelherstellung vorkommt, getestet. Als organische Phase wurden 11,7 g Toluol mit 100 mg des Tensids verwendet, als wässrige Phasen wurde einerseits die Lösung des Titanoxychlorids in HCl bzw. andererseits NaOH-Lösung in jeweils 1,5 g Wasser eingesetzt. Die Konzentration betrug 1,2 mol/l bezogen auf  $\text{Ti}^{4+}$ .

Mit den in Tabelle 11 angeführten Tensiden wurde versucht, mittels des inversen Emulsionsverfahrens Titandioxid-Partikel herzustellen. Dazu wurden zwei Emulsionen hergestellt. In der organischen Phase war jeweils das Tensid gelöst, in der wässrigen Phase Titanoxichlorid bzw. Natriumhydroxid. Nach der Ultraschallbehandlung und anschließender Vereinigung wurde die neue Emulsion abermals beschallt. Hierbei zeigte sich aber, daß keines der Tenside in der Lage

war, die Emulsion für mehr als ein paar Minuten zu stabilisieren. Daher sind sie für diese Anwendung ungeeignet. Es bildete sich ein Bodensatz des entstandenen Titandioxids (Abbildung 24).

Tabelle 11: niedermolekulare Tenside

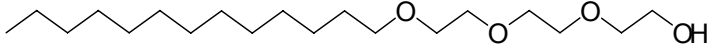
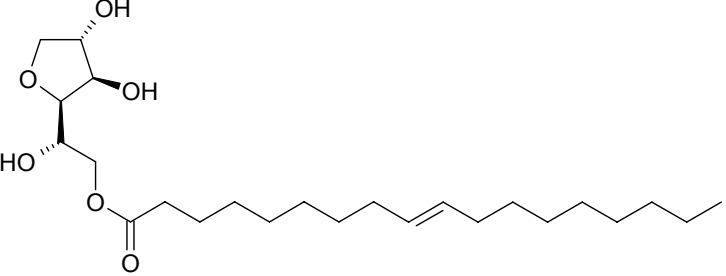
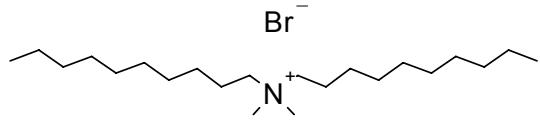
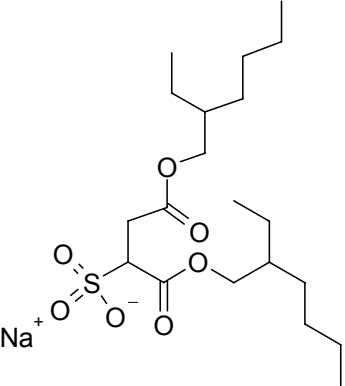
Probe	Bezeichnung	Strukturformel
108	Lutensol TO 3 ® (BASF)	
109	Span 80 ® (Sorbitan Monooleat)	
201	Didecyldimethylammoniumbromid	
202	AOT (Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat Natriumsalz)	



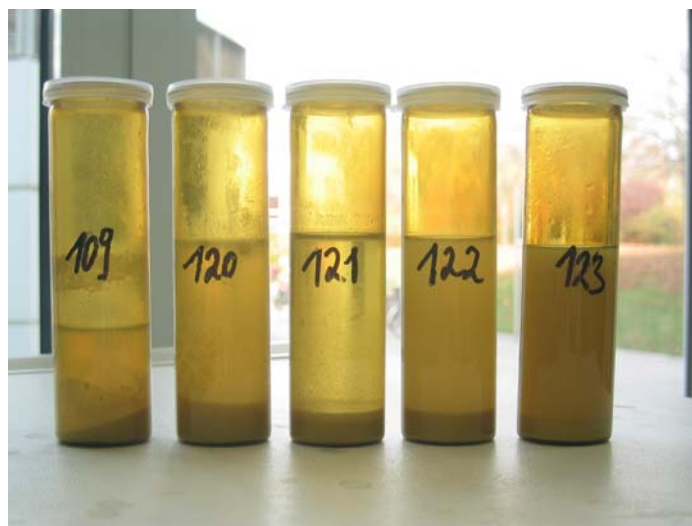
Abbildung 24: TiO<sub>2</sub>-Partikelherstellung mit niedermolekularen Tensiden

Der Grund hierfür war möglicherweise die hohe Salzkonzentration in der wässrigen Phase der Emulsion. Titanoychlorid und Natriumhydroxid lagen in einer Konzentration von 4 bzw. 7 mol/l vor, bei welcher der Aussalzeffekt bereits eine deutliche Rolle spielt. Bei Erniedrigung der Konzentration könnten auch die niedermolekularen Tenside in der Lage sein, die Dispersion zu stabilisieren. Dies wurde durch Verringerung der Salzkonzentration (Tabelle 12) überprüft, wobei Span 80 als Emulgator zum Einsatz kam.

**Tabelle 12:** Verringerung der Salzkonzentration bei der Synthese von  $\text{TiO}_2$ -Partikel; pro Emulsion 11,7 g Toluol und 100 mg Span 80

Probe	Konzentration	Ti (mol/l)	HCl (mol/l)	NaOH (mol/l)
109	4/4	1,2	4,18	6,83
120	3/4	0,9	3,14	5,12
121	2/4	0,6	2,09	3,42
122	1/4	0,3	1,05	1,71
123	0	0	0	0

Dabei bildete sich jedoch ebenfalls nach der Ultraschallbehandlung ein Bodensatz. Nach 12 Stunden war die überstehende Lösung fast klar (siehe Abbildung 25).



**Abbildung 25:** Versuch der Partikelherstellung mit Span 80 bei niedrigerer Salzkonzentration

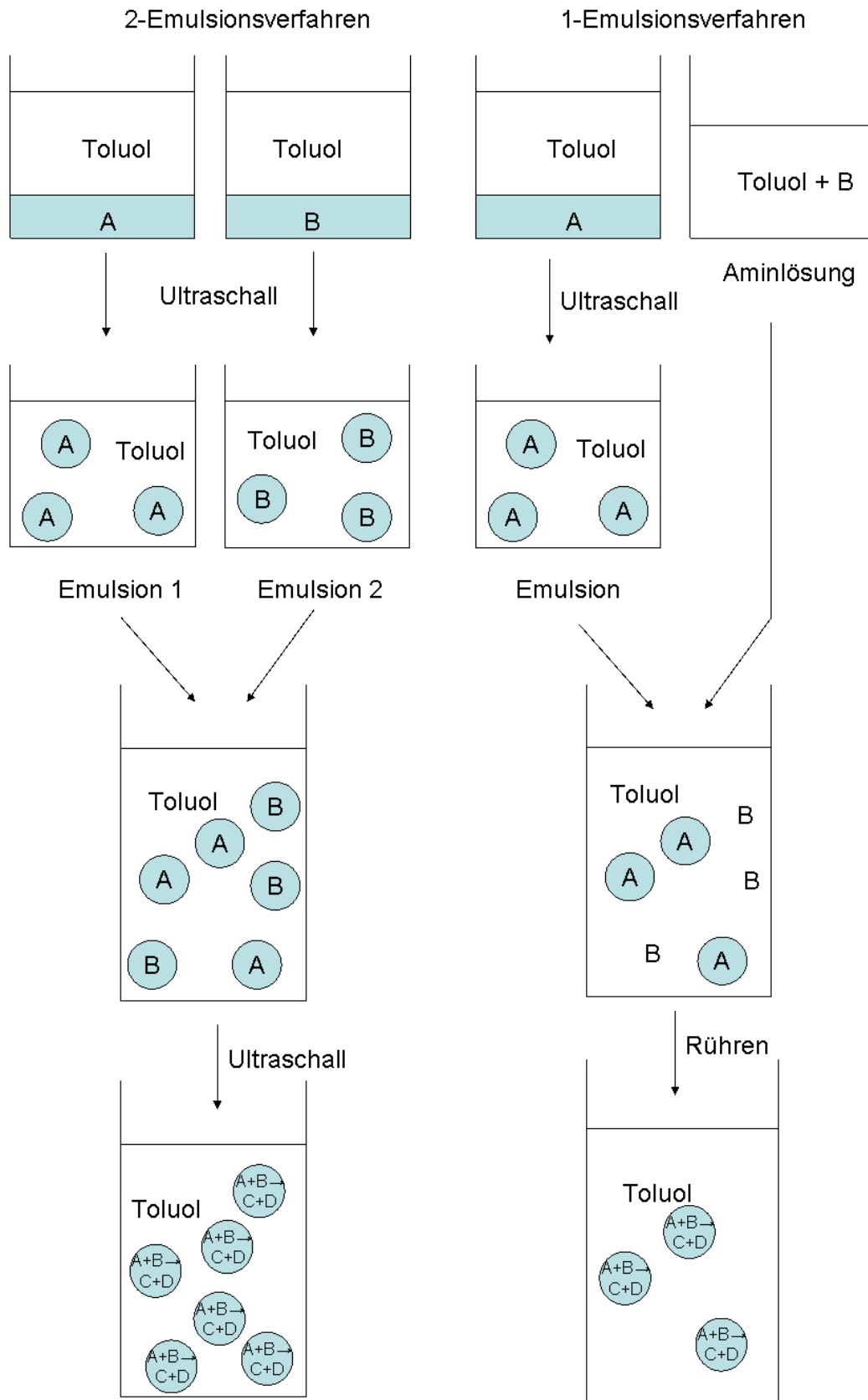
Bei Verringerung der Salzkonzentration auf 0 (Probe 123) schien die Emulsion etwas stabiler, aber auch hier war die Phasentrennung sichtbar. Diese Versuche zeigten deutlich, daß polymere Tenside für die Partikelherstellung notwendig sind, da die niedermolekularen Tenside nicht in der Lage sind, die inversen Emulsionen

ausreichend zu stabilisieren. Für die folgenden Versuche wurden daher die in Kapitel 4 beschriebenen amphiphilen Copolymere eingesetzt.

## 5.2 Vergleich des Ein- und Zwei-Emulsionsverfahrens

Die beiden prinzipiellen Möglichkeiten der Partikelherstellung mit dem inversen Emulsionsverfahren werden im Folgenden verglichen: Beim Zwei-Emulsionsverfahren sollte ein wasserlösliches Fällungsmittel in der wässrigen Phase gelöst werden und diese anschließend in einer zweiten organischen Lösung emulgiert werden. Bei Vereinigung mit der ersten Emulsion, die das Precursorsalz enthielt, sollte die Fällungsreaktion stattfinden. Beim Ein-Emulsionsverfahren sollte ein wässrig und organisch lösliches Fällungsmittel direkt zu der Emulsion der salzhaltigen Tröpfchen in der organischen Phase zugegeben werden, was zur Fällung der Partikel führen sollte.

Als Emulgatoren wurden amphiphile Blockcopolymere eingesetzt. Im Allgemeinen wurde für das Zwei-Emulsionsverfahren als organische Phase 11,7 g Toluol mit 100 mg des amphiphilen Polymers eingesetzt, als wässrige Phasen wurde einerseits die Lösung des Precursorsalzes bzw. andererseits die Lösung des Fällungsmittels in 0,5–1,5 g Wasser eingesetzt. Die Konzentration betrug 1,2 mol/l. Beim Ein-Emulsionsverfahren wurde als Fällungsmittel ein Amin stöchiometrisch eingesetzt. In Abbildung 26 sind die beiden Verfahren schematisch einander gegenübergestellt.



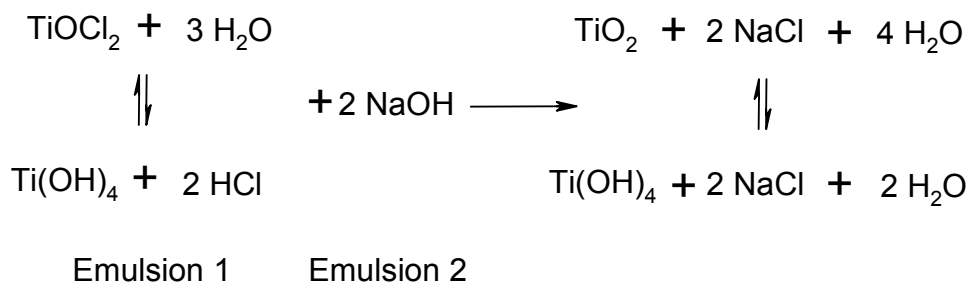
**Abbildung 26:** Schematische Darstellung Zwei- und Ein-Emulsionsverfahren, A...Precursor, B...Fällungsmittel, C...Nanopartikel, D...Nebenprodukt

Die nachfolgenden Versuche sollten die Vor- und Nachteile beider Systeme zeigen.

### 5.2.1 Titandioxidpartikel mit Poly(styrol-b-4-vinylpyridin-betain)

Dazu wurden zunächst mit dem Blockcopolymer PS-b-P4VP-betain (Proben **34** und **35**; Verhältnis PS : P4VP = 96 : 4 bzw. 92 : 8;  $M_n = 10900$  bzw. 11500 g/mol, siehe Tabelle 2 und Tabelle 3, Seite 23f.) Titandioxid im Ein- und im Zwei-Emulsionsverfahren hergestellt. Die Titandioxidpartikel wurden aus einer Lösung von Titanoxychlorid in Salzsäure mit Natriumhydroxid (Zwei-Emulsionsverfahren) bzw. mit Aminen (Ein-Emulsions-Verfahren) gefällt. Der Anteil der wässrigen Phase betrug 1,5 g pro Emulsion.

*Verfahren mit zwei Emulsionen:*

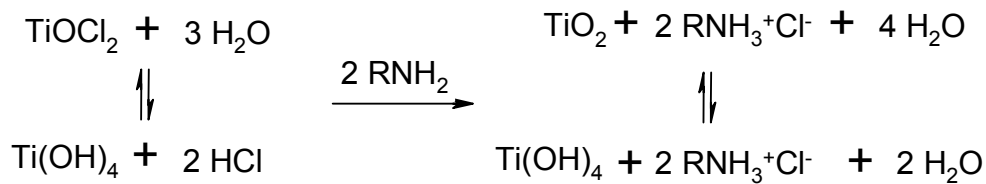


Beim Zwei-Emulsionsverfahren bestand die wässrige Phase der einen Emulsion aus der Lösung von Titanhydroxid in Salzsäure, wobei ein Gleichgewicht mit Titanoxychlorid entsteht. Die andere Emulsion beinhaltete in der wässrigen Phase Natriumhydroxid, das bei Vereinigung der beiden Emulsionen mit Titanoxychlorid reagierte. Dabei fiel Titanhydroxid aus, das sich bei Entfernen des Wassers zu Titandioxid umwandelte.

*Verfahren mit einer Emulsion:*

Beim Ein-Emulsionsverfahren wurde das Fällungsmittel statt in der wässrigen Phase der zweiten Emulsion direkt in der organischen Phase der ersten Emulsion gelöst. Dazu waren wässrig und organisch lösliche Basen notwendig, wie zum Beispiel Amine, die in die wässrigen Emulsionströpfchen diffundieren und dort mit den Precursormaterialien reagieren. In diesen Versuchen wurden als Fällungsmittel die

primären Amine n-Butylamin, n-Octylamin und das tertiäre Amin Triethylamin verwendet. Alle Amine waren in Toluol löslich.



R = butyl bzw. octyl, analog für Triethylamin

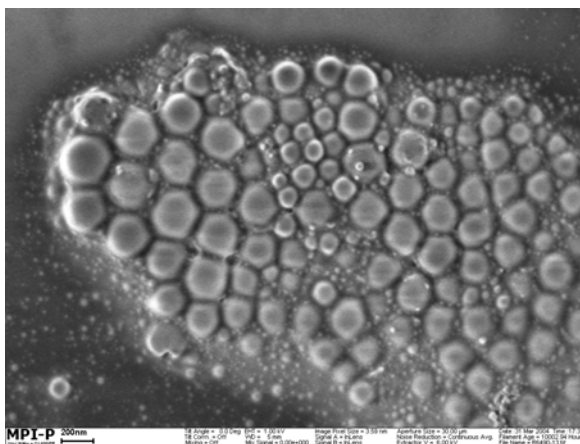
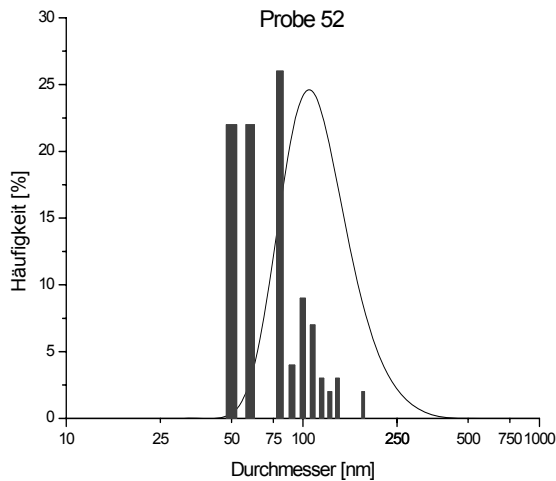
Durch das Amin wurde Titanhydroxid/Titandioxid aus Titanoxychlorid gefällt. Durch das anschließende Entfernen des Wassers wurde das Gleichgewicht vom Titanhydroxid in Richtung Titandioxid verschoben.

Nach Fällung der Partikel wurden Wasser und Toluol mittels Destillation am Rotationsverdampfer entfernt. Die Partikel wurden anschließend in Toluol redispergiert, indem sie über Nacht bei 110 °C gerührt wurden.

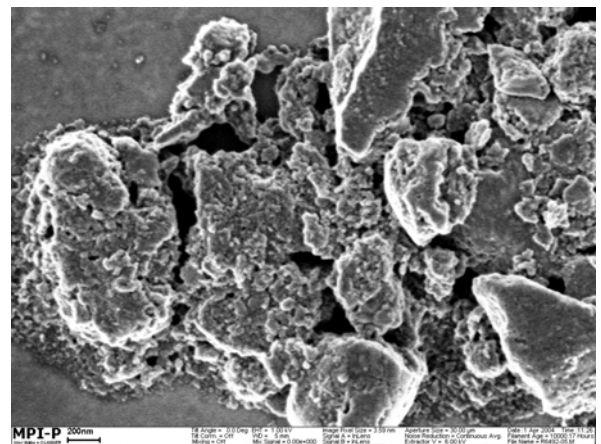
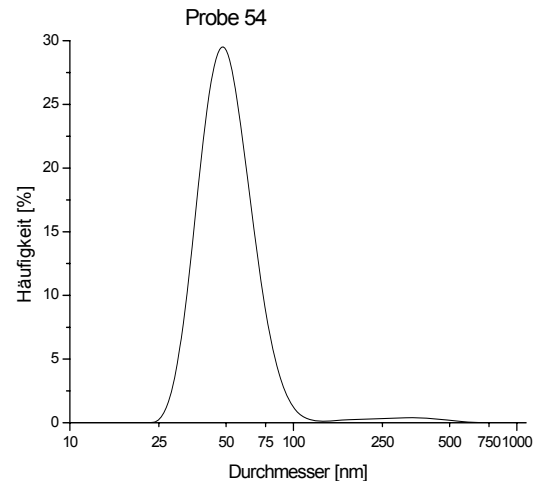
#### *Fällung mit n-Butylamin*

Zunächst wurden die Partikel aus der Fällung mit NaOH (Zwei-Emulsionsverfahren) mit denen aus der Fällung mit n-Butylamin (Ein-Emulsionsverfahren) verglichen. In Abbildung 27 und Abbildung 28 sind die Ergebnisse der dynamischen Lichtstreuung und die SEM-Aufnahmen der Partikel beider Verfahren gegenübergestellt.





**Abbildung 27:** Probe **52**: TiO<sub>2</sub>-Partikel modifiziert mit PS-b-P4VP-betain **34**, NaOH-Fällung (oben: Linie = DLS, 90°, Toluol; Balken = grafische Auswertung der SEM-Aufnahme; unten: SEM-Aufnahme)



**Abbildung 28:** Probe **54**: TiO<sub>2</sub>-Partikel modifiziert mit PS-b-P4VP-betain **34**, Butylaminfällung (oben: Linie = DLS, 90°, Toluol; unten: SEM-Aufnahme)

Die Lichtstreuung der Partikel **52** aus dem Zwei-Emulsionsverfahren (Abbildung 27) zeigte eine monomodale Verteilung mit dem Maximum bei 110 nm. Dagegen wurde beim Ein-Emulsionsverfahren (Probe **54**, Abbildung 28) ein viel niedrigeres Maximum bei 50 nm gemessen. Jedoch war die Verteilung nicht monomodal, da ein zweites Maximum mit einem sehr niedrigen Anteil bei 300 nm existierte. Um genauere Schlussfolgerungen aus diesen Daten ziehen zu können, wurden SEM-Aufnahmen gemacht. Aus diesen wurde deutlich, daß bei der NaOH-Fällung (Probe **52**, Zwei-Emulsionsverfahren) wie zu erwarten sphärische Partikel entstanden, während sich bei der Aminfällung (Probe **54**, Ein-Emulsionsverfahren) irreguläre Teilchenstrukturen bildeten. Die Ursache lag wahrscheinlich in den unterschiedlichen Herstellungsverfahren. Beim Zwei-Emulsionsverfahren fand während der Reaktion

des Precursors mit dem Salz ein starker Energieeintrag durch Ultraschall statt, wodurch die Tröpfchen in den thermodynamisch günstigen Zustand der Kugel gelangen konnten. In dieser Kugel fand die Fällung des Titandioxids statt, das dann auch nur die Form einer Kugel annehmen konnte. Beim Ein-Emulsionsverfahren hingegen fand die Fällung durch Diffusion des toluollöslichen Amins in die wässrigen Tröpfchen statt. Hierbei war der Energieeintrag durch das Rühren zu niedrig, sodaß die Tröpfchen mit dem Wachstum des Titandioxids ihre Form verloren und kinetisch zu gehemmt waren, um wieder die sphärische Form anzunehmen. Die Energie, die dazu nötig gewesen wäre, wurde durch das Rühren nicht ausreichend zur Verfügung gestellt.<sup>186-188</sup> Keine der gefällten  $\text{TiO}_2$ -Partikel bildeten eine Kristallstruktur aus. Die Spektren der Röntgenaufnahmen zeigten keine Signale.

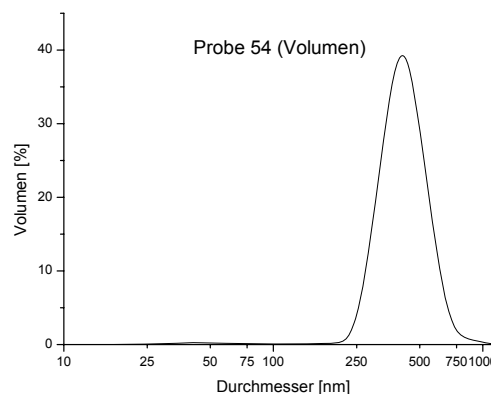
Diese Beobachtung stimmt mit den SEM-Aufnahmen des Zwei-Emulsionsverfahrens (Abbildung 27) überein, die sphärische Partikel ohne kristalline Struktur zeigten.

Durch die Verwendung von einer bzw. zwei Emulsionen ergaben sich auch unterschiedliche Verhältnisse zwischen organischer und wässriger Phase sowie der Konzentration des Emulgators während des Partikelbildungsprozesses. Während im Zwei-Emulsionsverfahren 2 mal 1,5 g wässrige Phase ( $\text{TiOCl}_2$ -Lösung und NaOH-Lösung), die mit je 100 mg Blockcopolymer stabilisiert waren, durch den Ultraschall verteilt wurden, waren es im Ein-Emulsionsverfahren nur 1,5 g wässrige Phase und einmal 100 mg Emulgator. Das Fällungsmittel n-Butylamin mußte aufgrund der organischen Löslichkeit nicht emulgiert werden. Da der Emulgator jedoch auch als Partikelhülle fungiert, kann nicht ausgeschlossen werden, daß die undefinierten Partikelformen aufgrund der verhältnismäßig geringeren Emulgatorkonzentration entstanden sind.

Aus den SEM-Aufnahmen konnten durch grafische Auswertung die Partikelgrößen ermittelt und der Größenverteilung aus der Lichtstreuung gegenübergestellt werden (Abbildung 27). Jedoch war dieser Vergleich nur bedingt möglich, da das Ergebnis der Auswertung der SEM-Aufnahmen sehr stark vom gewählten Bildausschnitt abhängig war. Dies ist bei großen Verteilungen generell der Fall. Außerdem ergeben sich auch methodische Unterschiede: Die Streuung des Lichtes entspricht der 6ten Potenz des Partikeldurchmessers,<sup>170</sup> wodurch größere Partikel sehr viel leichter detektiert werden als kleinere. Ein Vergleich der Kurve der Lichtstreuung mit den Balken der SEM-Auswertung in Abbildung 27 macht diesen Zusammenhang sichtbar. Die SEM-Aufnahme des Ein-Emulsionsverfahrens (Abbildung 28) war

aufgrund der undefinierten Partikelformen grafisch nicht auswertbar. Allerdings wurde durch diese SEM-Aufnahme das Ergebnis der Lichtstreuung in Frage gestellt, da letztere in der Auswertung nach der Anzahl Partikel von hauptsächlich 50 nm suggerierte, während die SEM-Aufnahme ausschließlich deutlich größere Partikel von einigen 100 nm zeigte. Dieser Unterschied konnte jedoch auch durch die unterschiedliche Probenvorbereitung bedingt sein. Während in der Lichtstreuung eine verdünnte Dispersion vermessen wird, wird für die SEM-Aufnahme die kontinuierliche Phase eingetrocknet. Durch diesen Verdampfungsprozeß konnten die Partikel auf dem Siliziumträger eventuell Aggregate bilden, die in der Dispersion nicht vorhanden waren.

Die bimodale Verteilung der Lichtstreuung enthielt ebenfalls einen Anteil von Partikeln von 300 nm, der jedoch verschwindend gering war. Um diesen besser zu sehen, wurde statt der numerischen Auswertung nach der Häufigkeitsverteilung der Partikel die Verteilung nach dem Volumen dargestellt (Abbildung 30).

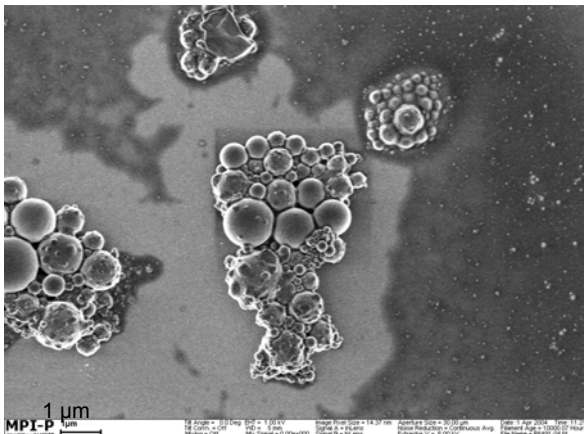
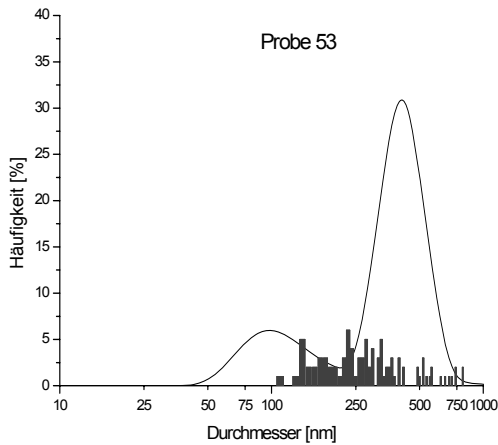


**Abbildung 29:** Probe 54: TiO<sub>2</sub>-Partikel modifiziert mit 34, Butylaminfällung, DLS, 90° in Toluol, nach Volumen ausgewertet

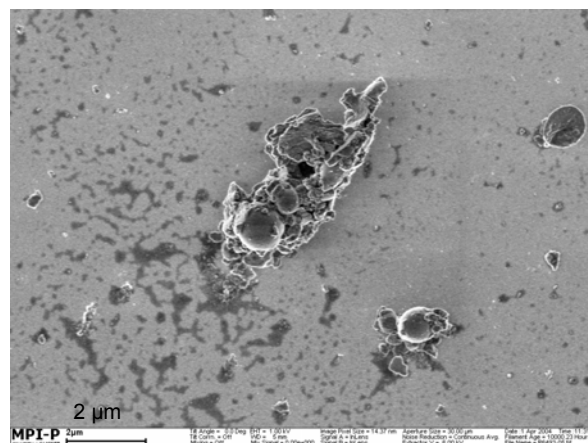
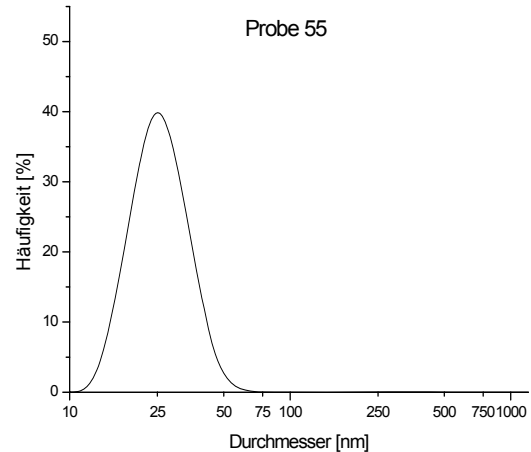
Bei der Verteilung nach Volumen, bei der die Partikel mit der dreifachen Potenz des Durchmessers in die Auswertung eingehen, war deutlich der hohe Anteil der Partikelgröße bei 400 nm erkennbar. Der Anteil der Partikel im Größenbereich von 50 nm war hier verschwindend gering. Aus diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, daß es der Kombination von mehreren Analysemethoden bedurfte, um ein möglichst genaues Bild der Partikel zu erhalten.

Um die Aussagekraft des Vergleiches zwischen dem Zwei- und dem Ein-Emulsionsverfahren zu untermauern, wurde er zusätzlich mit dem Blockcopolymer **35**

durchgeführt, das sich vom Blockcopolymer **34** durch einen höheren Anteil des hydrophilen Blocks unterschied (8 % statt 4 %). Erneut wurden TiO<sub>2</sub>-Partikel im Ein- und Zwei-Emulsionsverfahren hergestellt und durch Lichtstreuung und SEM-Aufnahmen charakterisiert (Abbildung 30 und Abbildung 31).



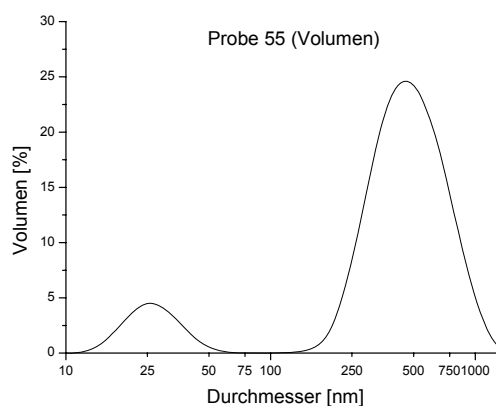
**Abbildung 30:** Probe 53: TiO<sub>2</sub>-Partikel modifiziert mit PS-b-P4VP-betain **35**, NaOH-Fällung. oben: Linie=DLS, Balken= SEM-Auswertung, unten: SEM-Aufnahme



**Abbildung 31:** Probe 55: TiO<sub>2</sub>-Partikel modifiziert mit PS-b-P4VP-betain **35**, Butylaminfällung. oben: Linie=DLS, Balken= SEM-Auswertung, unten: SEM-Aufnahme

Der Vergleich der beiden Kurven der Lichtstreuung in Abbildung 30 und Abbildung 31 zeigt ein genau umgekehrtes Bild zu der vorigen Gegenüberstellung: Das Zwei-Emulsionsverfahren führte zu einer bimodalen Verteilung mit Maxima bei 100 und 420 nm, während das Ein-Emulsionsverfahren eine monomodale Verteilung lieferte. Im Gegensatz dazu sahen die SEM-Aufnahmen ähnlich aus wie im vorherigen Vergleich: Im Zwei-Emulsionsverfahren (Probe **53**) entstanden sphärische Partikel, während sich im Ein-Emulsionsverfahren (Probe **55**) wieder irreguläre Teilchen

bildeten, wobei jedoch einzelne sphärische Partikel entstanden waren. Die Ergebnisse der Lichtstreuung der Partikel des Ein-Emulsionsverfahrens waren daher nicht aussagekräftig, zumindest bei Auswertung der Partikelgröße nach der Häufigkeit. Daher wurde die Auswertung auch nach dem Volumen vorgenommen (siehe Abbildung 32).



**Abbildung 32:** Probe 55: TiO<sub>2</sub>-Partikel modifiziert mit 35, Butylaminfällung, DLS, 90° in Toluol, nach Volumen ausgewertet

Die Auswertung der Lichtstreuungsdaten nach dem Volumen (Abbildung 32) lieferte eine bimodale Verteilung mit den beiden Maxima bei 25 und 460 nm. Dieses Ergebnis korrespondierte besser mit den SEM-Aufnahmen, da in dieser auch deutlich irreguläre Partikel von der Größe des zweiten Maximums (460 nm) zu sehen waren. Der Vergleich des Zwei-Emulsionsverfahrens mit dem Ein-Emulsionsverfahren zeigte auch mit diesem Blockcopolymer **35**, das einen doppelt so hohen hydrophilen Anteil hatte, daß nur das Zwei-Emulsionsverfahren zu ausschließlich sphärischen Partikeln führte. Tabelle 13 faßt die Ergebnisse der Partikelfällung mit NaOH und n-Butylamin zusammen.

**Tabelle 13:** Vergleich der TiO<sub>2</sub>-Partikel aus dem 2- und Ein-Emulsionsverfahren

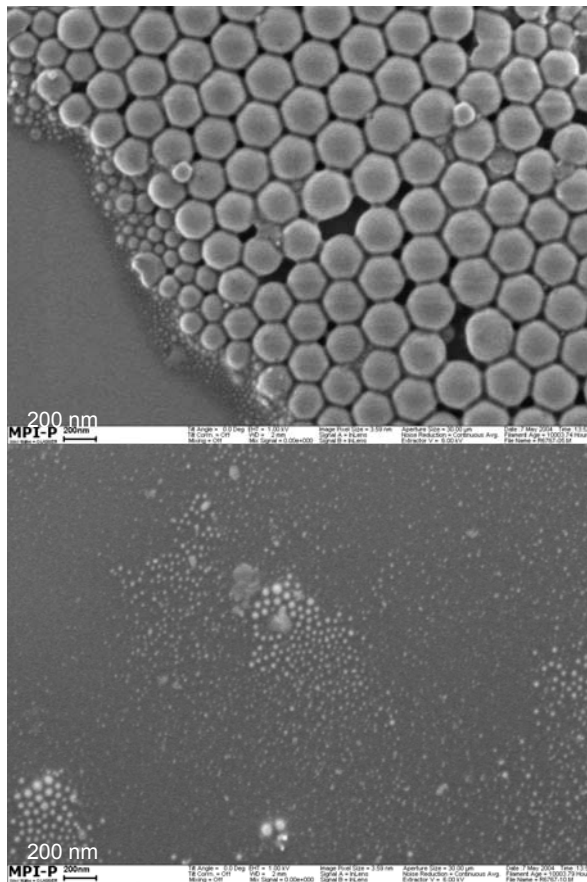
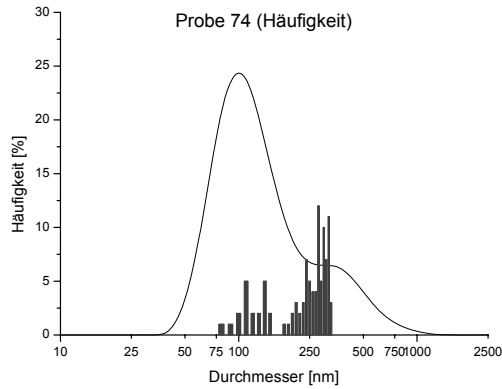
Emulgator	Zwei-Emulsionsverfahren NaOH-Fällung	Ein-Emulsionsverfahren n-Butylaminfällung
Blockcopolymer <b>34</b> PS:P4VP = 96:4	<b>Probe 52:</b> sphärisch, monomodal, 110 nm	<b>Probe 54:</b> irregulär, bimodal, 50 und 400 nm
Blockcopolymer <b>35</b> PS:P4VP=92:8	<b>Probe 53:</b> sphärisch, bimodal, 100 und 420 nm	<b>Probe 55:</b> irregulär, bimodal, 25 und 460 nm

Eine Gegenüberstellung der beiden Zwei-Emulsionsverfahren macht den der Zusammensetzung des Emulgators, also des amphiphilen Blockcopolymer,

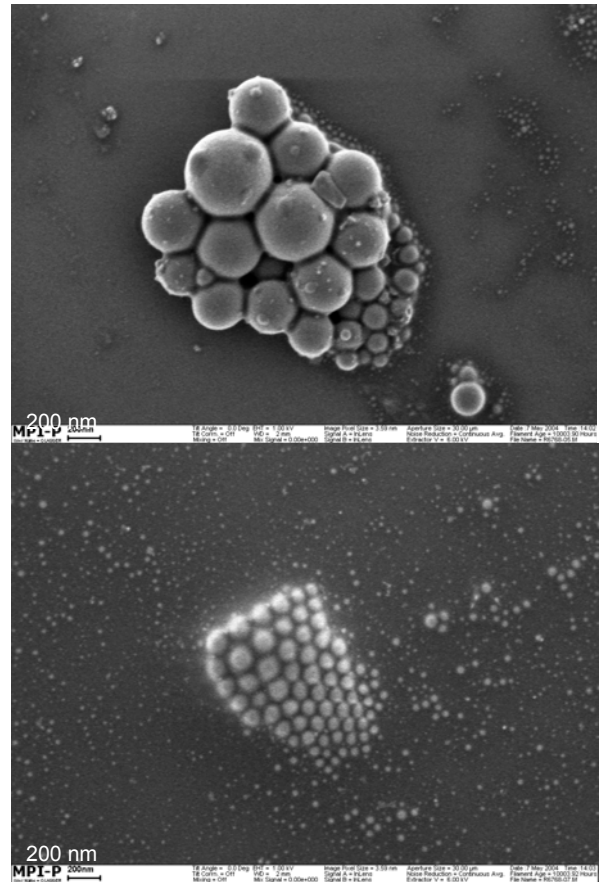
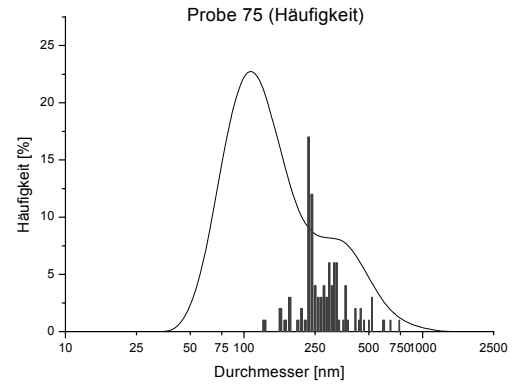
deutlich. Das Blockcopolymer **34** wies ein Verhältnis Polystyrol zu quaternisiertem Poly-4-vinylpyridin von 96 zu 4 mol% auf, Blockcopolymer **35** ein Verhältnis von 92 zu 8 mol%. Im ersten Fall, in dem der hydrophile Anteil des Polymers weniger als halb so hoch war wie im zweiten, bildeten sich Partikel in der Größe von 110 nm. Im zweiten Fall waren die Partikel bimodal verteilt mit einer Größe von bis zu 420 nm. Beim Vergleich der Ein-Emulsionsverfahren (Proben **54** und **55**) stellte sich ebenfalls heraus, daß ein höherer hydrophiler Anteil die Partikelgröße von 400 auf 460 nm anhub. Aufgrund der irregulären Struktur der Partikel ist jedoch eine eindeutige Größe der Partikel nicht feststellbar, wodurch dieser Vergleich nur eine Tendenz aufzeigen kann.

Eine Erklärung für den Einfluß der Zusammensetzung der Blockcopolymeren auf die Partikelgröße war in der Bildung der Mizellen und der wäßrigen Tröpfchen zu suchen. Bei einem höheren hydrophilen Anteil des Emulgatorpolymers war der Kern der Mizelle im organischen Lösungsmittel größer. Bei Zugabe der wäßrigen Phase bildeten sich anscheinend infolge der größeren Kerne der Mizellen auch größere Tröpfchen, in denen dann auch größere Partikel entstanden.

Die Tendenz der abnehmenden Partikelgröße bei höherem hydrophoben Anteil des Blockcopolymeren sollte durch zwei weitere Versuche bestätigt werden, in denen der hydrophile Teil des Blockcopolymeren nochmals fast um die Hälfte reduziert war. Es handelte sich dabei um PS-b-P4VP-betain mit den Verhältnissen 98 : 2 (Probe **58**) und 97 : 3 (Probe **61**), wobei letzteres nur zu 70 % quaternisiert war (siehe Tabelle 2 und Tabelle 3, Seite 23f.). Die Polymere hatten ein Molekulargewicht von  $M_n = 16000$  bzw.  $19500$  g/mol. Zu erwarten waren deutlich kleinere Partikel als in den vorhergehend beschriebenen Versuchen, falls sich die Tendenz, daß ein höherer hydrophober Anteil im amphiphilen Copolymer zu kleineren Partikeln führt, bestätigen sollte. In Abbildung 33 und Abbildung 34 werden die Lichtstreuung und die SEM-Aufnahmen der  $TiO_2$ -Partikel aus dem Zwei-Emulsionsverfahren gegenübergestellt.



**Abbildung 33:** Probe 74:  $\text{TiO}_2$ -Partikel modifiziert mit PS-b-P4VP-betain **58**, NaOH-Fällung, oben: Linie=Lichtstreuung, Balken=SEM-Auswertung, unten: SEM-Aufnahmen



**Abbildung 34:** Probe 75:  $\text{TiO}_2$ -Partikel modifiziert mit PS-b-P4VP-betain **61**, NaOH-Fällung oben: Linie=Lichtstreuung, Balken=SEM-Auswertung, unten: SEM-Aufnahmen

Die Auswertung der Lichtstreuungen in Abbildung 33 und Abbildung 34 zeigte wie im letzten Versuch eine bimodale Verteilung der Partikelgröße. Durch Wahl der Bildausschnitte bei den SEM-Aufnahmen wurde bestätigt, daß auch hier Partikel in zwei verschiedenen Größendimensionen vorhanden waren (alle Bilder haben den gleichen Größenmaßstab). Die grauen Balken in Abbildung 33 und Abbildung 34 zeigen die Auswertungen der SEM-Aufnahmen mit den jeweils größeren Partikeln,

die aufgrund der Auflösung des Elektronenmikroskops mit größerer Genauigkeit zu ermitteln waren als aus den Ausschnitten, die die kleineren Partikel zeigen. Der Anteil der größeren Partikel aus den SEM-Aufnahmen stimmt gut mit dem entsprechenden Anteil aus der Lichtstreuung überein. Tabelle 14 faßt die Ergebnisse der bisher untersuchten Zwei-Emulsionsverfahren zusammen.

**Tabelle 14:** Beschreibung der TiO<sub>2</sub>-Partikel des Zwei-Emulsionsverfahrens

<b>Emulgator</b>	<b>Zwei-Emulsionsverfahren NaOH-Fällung</b>
Blockcopolymer <b>35</b> PS:P4VP=92:8	<b>Probe 53:</b> sphärisch, bimodal, 100 und 420 nm
Blockcopolymer <b>58</b> PS:P4VP = 98:2	<b>Probe 74:</b> sphärisch, bimodal, 100 und 340 nm
Blockcopolymer <b>61</b> PS:P4VP=97:3	<b>Probe 75:</b> sphärisch, bimodal, 100 und 340 nm

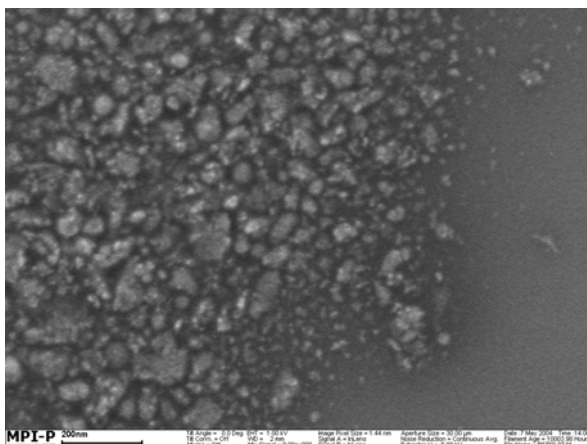
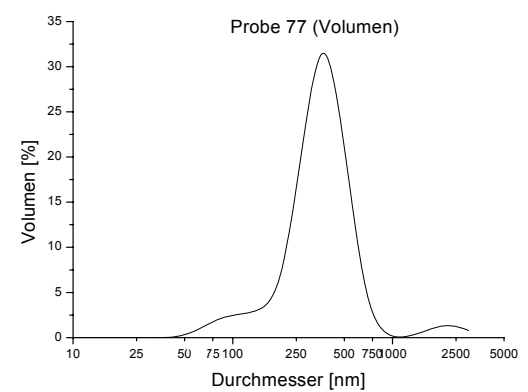
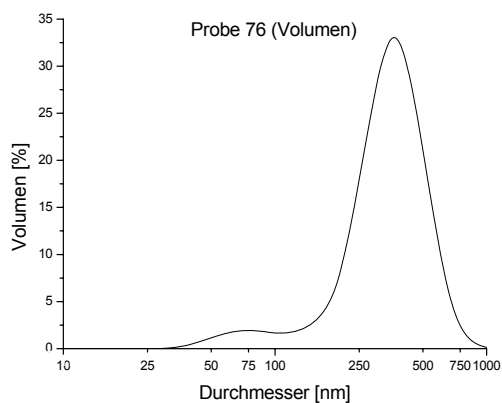
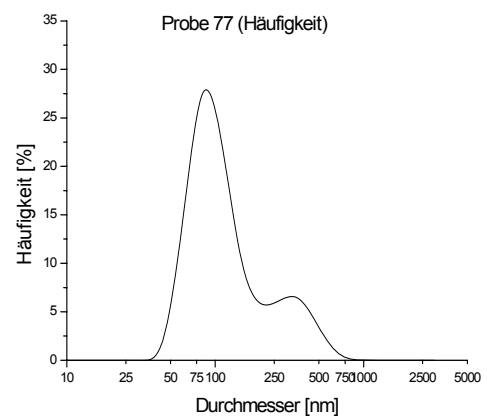
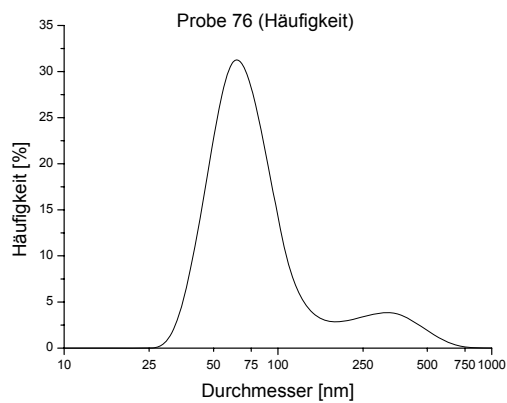
Ein Vergleich der Proben **74** und **75** mit Probe **53** (Abbildung 30) zeigte, daß die beiden Maxima nicht mehr bei 100 und 420 nm, sondern bei 100 und 340 nm lagen. Mit dem Einsatz der hydrophoberen Copolymeren änderte sich also nur das zweite Maximum. Die bimodale Verteilung konnte jedoch nicht unterdrückt werden. Möglicherweise existierte ein Zusammenhang zwischen den beiden Signalen, die bei der Lichtstreuung des Blockcopolymeren in Lösung gemessen wurden (siehe Abbildung 15, Seite 38) und der Partikelgrößenverteilung. Bei den Ergebnissen der Lichtstreuung hatten sich zwei Signale gezeigt, nämlich im Bereich von 10 – 30 nm und von 75 – 100 nm. Es war fraglich gewesen, ob die Signale im Bereich von 100 nm auf den slow mode-Effekt oder auf größere Mizellen zurückzuführen waren. Die bimodale Partikelgrößenverteilung legt die Schlußfolgerung nahe, daß es sich um zwei verschiedenen Größen von Mizellen handelte, die in der Bildung von zwei unterschiedlichen Tröpfchengrößen resultierten und zur bimodalen Partikelgrößenverteilung führten.

Die Proben **74** und **75** (Abbildung 33 und Abbildung 34) besaßen ähnliche Partikelgrößen. Der etwas höhere hydrophile Anteil an P4VP, die prozentual niedrigere Quaternisierung und das etwas höhere Molekulargewicht des Blockcopolymeren **61** wirkten sich nicht signifikant auf die Partikelgröße aus, wie aus den ähnlichen Daten der Lichtstreuung und den SEM-Bildern ersichtlich wurde.

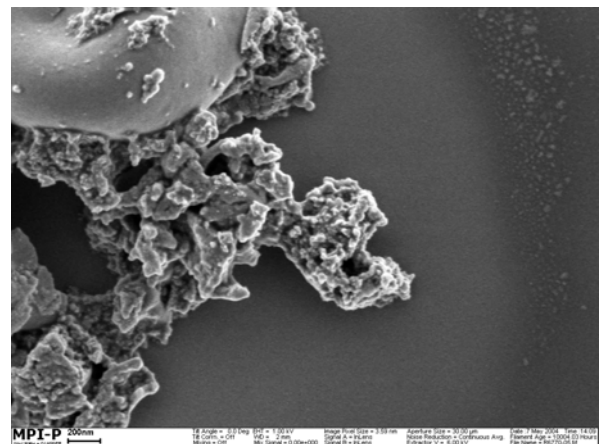
Erneut wurden zum Vergleich auch mit diesen hydrophoberen Blockcopolymeren Partikel im Ein-Emulsionsverfahren hergestellt. Eine Bildung von sphärischen Partikeln war zwar nicht zu erwarten gewesen, jedoch war es interessant, ob sich die



Größe der Partikel änderte. In Abbildung 35 und Abbildung 36 sind, in Analogie zu den vorhergehenden Versuchen, Lichtstreuungsdaten (nach der Anzahl und nach dem Volumen der Partikel ausgewertet) und SEM-Aufnahmen der Versuche mit den beiden Blockcopolymeren gegenübergestellt.



**Abbildung 35:** Probe 76: TiO<sub>2</sub>-Partikel modifiziert mit PS-b-P4VP-betain **58**, n-Butylaminfällung, oben:Lichtstreuung, unten: SEM-Aufnahme



**Abbildung 36:** Probe 77: TiO<sub>2</sub>-Partikel modifiziert mit PS-b-P4VP-betain **61**, n-Butylamin-Fällung, oben:Lichtstreuung, unten: SEM-Aufnahme

In beiden Fällen zeigte die Lichtstreuung eine bimodale Verteilung mit Maxima bei 65 und 330 nm (Probe **76**, Abbildung 35) bzw. 85 und 330 nm (Probe **77**, Abbildung 36). Bei der Auswertung der Daten nach dem Volumen lagen die Maxima im gleichen Bereich wie bei der Auswertung nach der Anzahl, wobei der Anteil der größeren Partikel bei der Volumenauswertung erwartungsgemäß höher ausfiel. Die Volumenauswertung der Probe **77** (Abbildung 36) brachte noch einen kleinen Anteil bei 2200 nm zum Vorschein. Analog sind auch in der SEM-Aufnahme in Abbildung 36 verschieden große Partikel sichtbar. Abbildung 35 zeigt einen Ausschnitt mit kleineren Partikeln, der nicht repräsentativ für die gesamte Probe **76** ist. In beiden Aufnahmen ist deutlich die erwartete Bildung irregulärer Partikelstrukturen zu erkennen. Der Lichtstreuung nach zu schließen lagen die beiden Partikelgrößenmaxima enger beisammen als bei den vorangegangenen Versuchen. Tabelle 15 faßt die bisherigen Versuche der Partikelfällung im Ein-Emulsionsverfahren mit n-Butylamin zusammen.

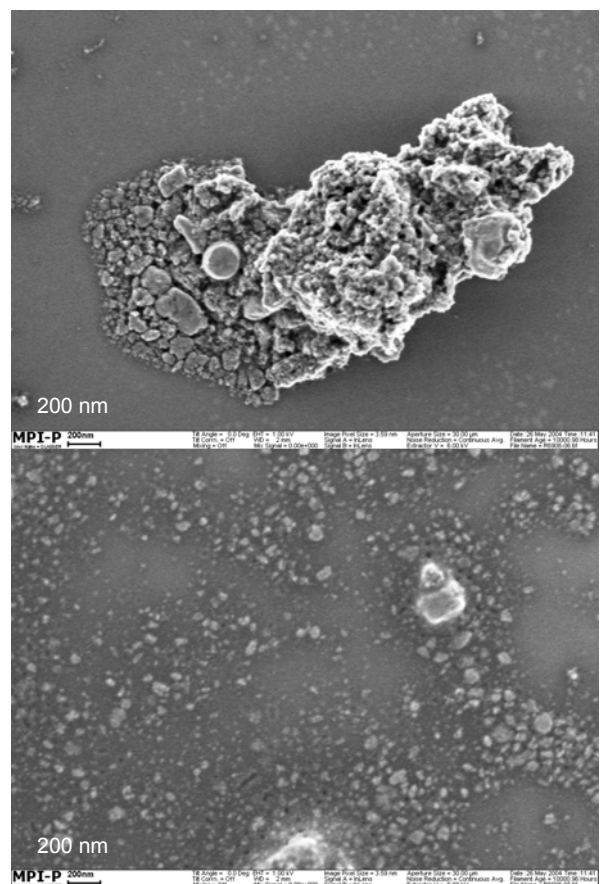
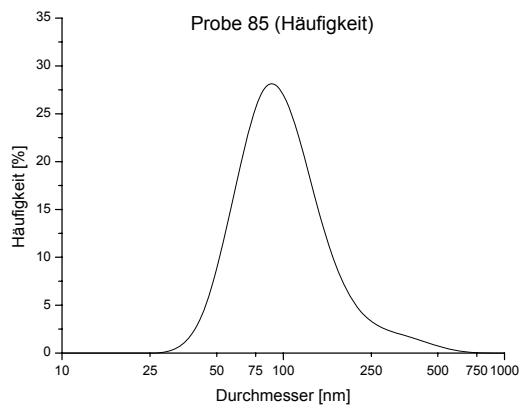
**Tabelle 15:** Beschreibung der TiO<sub>2</sub>-Partikel des Ein-Emulsionsverfahrens

<b>Emulgator</b>	<b>Ein-Emulsionsverfahren n-Butylamin-Fällung</b>
Blockcopolymer <b>34</b> PS:P4VP=96:4	<b>Probe 54:</b> irregulär, bimodal, 50 und 400 nm
Blockcopolymer <b>35</b> PS:P4VP=92:8	<b>Probe 55:</b> irregulär, bimodal, 25 und 460 nm
Blockcopolymer <b>58</b> PS:P4VP = 98:2	<b>Probe 76:</b> irregulär, bimodal, 65 und 330 nm
Blockcopolymer <b>61</b> PS:P4VP=97:3	<b>Probe 77:</b> irregulär, bimodal, 85 und 330 nm

Eine eindeutige Tendenz der Abhängigkeit der Partikelgröße von der Zusammensetzung des Blockcopolymer war nicht zu erkennen, da die Partikelgrößenverteilung im Ein-Emulsionsverfahren zu groß war. Die Daten aus Tabelle 15 ließen auf eine Verkleinerung der Partikelgröße mit zunehmendem hydrophoben Anteil im Blockcopolymer schließen. Die irreguläre Struktur der Partikel setzte die Genauigkeit der Größenbestimmung herab, die erwartete Tendenz konnte jedoch bestätigt werden.

### Fällung mit *n*-Octylamin

Wurde im Ein-Emulsionsverfahren das längerkettige Amin *n*-Octylamin eingesetzt, konnte davon ausgegangen werden, daß dieses neben der Funktion als Fällungsmittel aufgrund der längeren aliphatischen Kette auch als Tensid wirkt. Daher konnte im Vergleich zur Fällung mit *n*-Butylamin wegen des Einflusses auf die Tröpfchengröße durch Herabsetzung der Oberflächenspannung eine Verringerung der Partikelgröße erwartet werden. Um diesen Einfluß zu untersuchen, wurde wie in den vorhergehenden Versuchen das Blockcopolymer **58** eingesetzt und TiO<sub>2</sub> gefällt.



**Abbildung 37:** Probe **85**: TiO<sub>2</sub>-Partikel modifiziert mit **58**, *n*-Octylaminfällung  
links: dynamische Lichtstreuung, rechts: SEM-Aufnahmen

Die Partikel **85** in Abbildung 37 zeigten in der numerischen Auswertung eine monomodale Verteilung mit einem Maximum bei 80 nm. Verglichen mit Probe **76** (*n*-Butylaminfällung), die eine bimodale Verteilung aufwies, konnte dadurch auf die Wirkung des *n*-Octylamins als Tensid geschlossen werden (siehe Tabelle 16).

**Tabelle 16:** Beschreibung der TiO<sub>2</sub>-Partikel des Ein-Emulsionsverfahrens, Vergleich n-Butylamin-Fällung (Probe **76**) und n-Octylamin-Fällung (Probe **85**)

Emulgator	Ein-Emulsionsverfahren
Blockcopolymer <b>58</b> PS:P4VP = 98:2	<b>Probe 76:</b> irregulär, bimodal, 65 und 330 nm
	<b>Probe 85:</b> irregulär und sphärisch, monomodal, 80 nm

Auch hier konnten keine ausschließlich sphärischen Partikel gewonnen werden, wie aus den zwei SEM-Aufnahmen in Abbildung 37, die unterschiedliche Probenausschnitte zeigen, ersichtlich ist. Die Verringerung der Partikelgröße durch den Einsatz von n-Octylamin statt n-Butylamin läßt die Schlußfolgerung zu, daß durch die oberflächenaktive Wirkung die Tröpfchen in der Emulsion verkleinert wurden. Die Tröpfchen in der Emulsion selbst konnten aufgrund der hohen Trübheit der Emulsion nicht durch Lichtstreuung gemessen werden, die Untersuchung der Partikel ließ jedoch auf die Tröpfchengröße rückschließen.

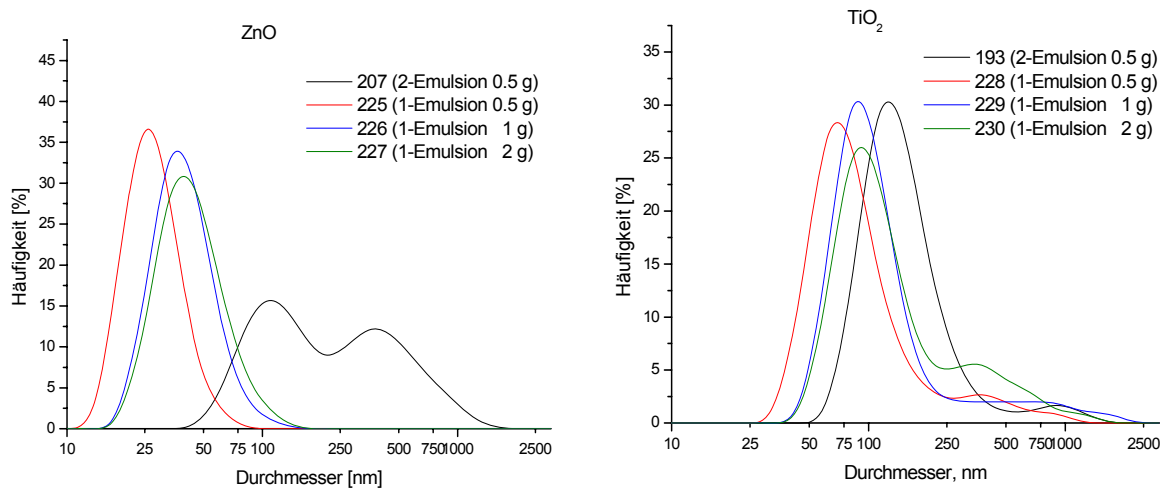
### 5.2.2 ZnO und TiO<sub>2</sub>-Partikel mit Poly(ethylhexyl-b-dimethylaminoethyl)methacrylat

Um das vorliegende Multiparametersystem weiter zu variieren und den Einfluß der verschiedenen Faktoren zu untersuchen, wurde ein zusätzlicher Vergleich zwischen dem Zwei- und dem Ein-Emulsionsverfahren mit Poly(ethylhexylmethacrylat-b-dimethylaminoethylmethacrylat-betain) **165** ( $M_n = 15900$  g/mol; PEHMA:PDMAEMA = 85 : 15; siehe Tabelle 4 und Tabelle 5, Seiten 25ff.) durchgeführt. Als Fällungsmittel im Zwei-Emulsionsverfahren wurde wie bisher NaOH verwendet, im Ein-Emulsionsverfahren wurde Triethylamin eingesetzt. Es wurden TiO<sub>2</sub>- und des Weiteren ZnO-Partikel gefällt, die ebenfalls eine hohe UV-Absorption aufweisen und daher für den Einsatz in Nanokompositen interessant waren. Beim Ein-Emulsionsverfahren wurde außerdem der Anteil der wäßrigen Phase schrittweise erhöht, um den Einfluß derselben auf die Partikelgröße überprüfen zu können (siehe Tabelle 17).

**Tabelle 17:** Synthese der ZnO- und TiO<sub>2</sub>-Partikel, pro Emulsion 11,7 g Toluol und 100 mg PEHMA-b-PDMAEMA-betain **165** (M<sub>n</sub> = 15900 g/mol; PEHMA:PDMAEMA = 85 : 15)

Probe		wäßrige Phase	Emulsionsverfahren	Partikelgröße [nm]
207	ZnO	0,5 g	2	110; 370 (bimodal)
225		0,5 g	1	26
226		1 g		38
227		2 g		40
193	TiO <sub>2</sub>	0,5 g	2	125; 940 (bimodal)
228		0,5 g	1	70; 360 (bimodal)
229		1 g		87; 470 (bimodal)
230		2 g		93; 250 (bimodal)

In Abbildung 38 sind die Ergebnisse der Lichtstreuung der beiden Verfahren gegenübergestellt.

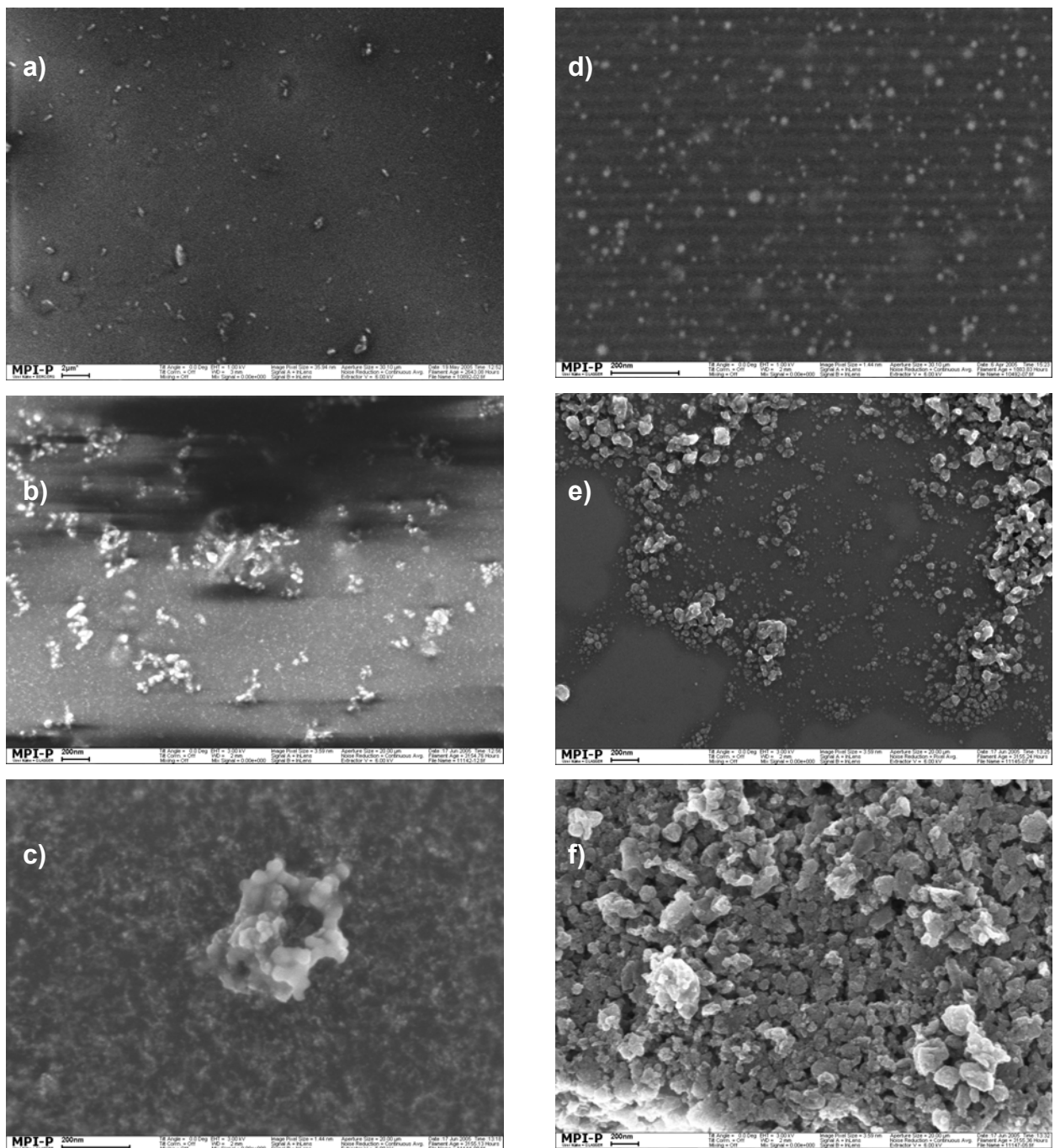


**Abbildung 38:** Dynamische Lichtstreuung von ZnO- (links) und TiO<sub>2</sub>-Partikeln (rechts), im 1- und Zwei-Emulsionsverfahren hergestellt

Die Fällung mit Triethylamin (Ein-Emulsionsverfahren) lieferte im Fall ZnO monomodal verteilte Partikel (Proben **225** – **227**). Sie waren mit 26, 38 und 40 nm deutlich kleiner als die mit NaOH im Zwei-Emulsionsverfahren gefällten ZnO-Partikel, die mit 110 und 370 nm bimodal verteilt waren (Probe **207**). Im Falle des TiO<sub>2</sub> waren die Partikel aus dem Ein-Emulsionsverfahren (Proben **228** – **230**) ebenfalls um 30 – 50 nm kleiner als die aus dem Zwei-Emulsionsverfahren (Probe **193**). Hier zeigte sich die bimodale Verteilung jedoch bei beiden Verfahren (siehe Tabelle 17 und Abbildung 38). Vergleicht man die ZnO- und die TiO<sub>2</sub>-Partikelherstellung, fallen

zunächst die unterschiedlichen Partikelgrößen auf, sowohl beim 2-, als auch beim Ein-Emulsionsverfahren. Demzufolge hatte die Art der anorganischen Reaktion zusätzlich einen Einfluß auf die Partikelbildung. Dies kann auf den unterschiedlichen pH-Wert der Precursormaterialien zurückgeführt werden, der sich durch den Einfluß auf die Ladung der hydrophilen Gruppen der amphiphilen Copolymere auf die Größe der Emulsionströpfchen auswirkt.<sup>189-193</sup> Während Zinkacetat einen pH-Wert von 6 hatte, war Titanoxychlorid in 40%iger HCl mit einem pH-Wert von 1 gelöst. Es wird angenommen, daß dieser hohe Ionengehalt einen Einfluß auf die Stabilisierung der Wassertröpfchen durch die amphiphilen Polymere hatte. Eine Gemeinsamkeit der ZnO- und TiO<sub>2</sub>-Partikel besteht darin, daß das Ein-Emulsionsverfahren zu geringeren Partikelgrößen führte als das Zwei-Emulsionsverfahren. Die Erhöhung der Konzentration der wäßrigen Phase führte in beiden Fällen wie erwartet zu größeren Partikeln, wobei die Steigerung von 0,5 auf 1 g eine größere Veränderung der Partikelgröße bewirkte als die Erhöhung von 1 auf 2 g. Die Steigerung des wäßrigen Anteils von 0,5 auf 1 und 2 g führte erwartungsgemäß zu größeren Partikeln, wie in früheren Versuchen analog für das Zwei-Emulsionsverfahren gezeigt werden konnte.<sup>219</sup>

Ergänzend zu den Daten der Lichtstreuung wurden die Partikel anhand von SEM-Aufnahmen untersucht (Abbildung 39).



**Abbildung 39:** SEM-Aufnahme von ZnO (links, a-c) und TiO<sub>2</sub> (rechts, d-f).

Zwei-Emulsionsverfahren (0,5 g, a,d), Ein-Emulsionsverfahren (b,e: 0,5 g, und c,f: 2 g wässrige Phase)

Die SEM-Aufnahmen des Zwei-Emulsionsverfahrens in Abbildung 39 a) und d) zeigen sphärische Partikel, wobei im Falle des ZnO (Abb. a, der Balken entspricht 2  $\mu$ m) größere Kristalle erkennbar sind, welche die bimodale Verteilung verursachten. TiO<sub>2</sub> (d) bildete wie in vorhergehenden Versuchen sphärische Partikel. In den unteren vier SEM-Aufnahmen in Abbildung 39 (b,c,e,f) sind die Partikel des Ein-Emulsionsverfahrens abgebildet. Die ZnO-Partikel (b,c) bildeten hier Agglomerate.

Da die Probe vor der Messung der Lichtstreuung filtriert wurde, die SEM-Aufnahme jedoch direkt von der eingetrockneten Dispersion gemacht wurde, war es möglich, daß größere Aggregate durch die Filtration zurückgehalten wurden und deshalb in der Lichtstreuung nicht sichtbar waren. Im Vergleich dazu bildeten die ZnO-Partikel des Zwei-Emulsionsverfahrens zwar keine Agglomerate, die Partikel hatten jedoch selbst eine bimodale Größenverteilung (DLS der Probe **207** in Abbildung 38). Aus diesen Beobachtungen konnte geschlossen werden, daß die größeren Partikel, welche die bimodale Verteilung verursachten, bereits im Verlauf des Fällungsprozesses entstanden sind, während sich die Agglomerate im Ein-Emulsionsverfahren erst in der Dispersion oder beim Auftrag auf die Oberfläche des Silizium-Wafers gebildet haben. Die aus Polymer bestehende Partikelhülle wurde daher beim Zwei-Emulsionsverfahren vermutlich besser ausgebildet, da hier die Partikel in der Dispersion besser vor Aggregatbildung geschützt waren.

Die TiO<sub>2</sub>-Partikel (Abbildung 39 e,f) hatten wie in vorangegangenen Experimenten eine irreguläre Form. Analog zur dynamischen Lichtstreuung, die eine bimodale Verteilung zeigte (Proben **228 – 230** in Abbildung 38), waren auch in den SEM-Aufnahmen kleinere und größere Partikel erkennbar. Im Falle des TiO<sub>2</sub> war der Vorteil des Zwei-Emulsionsverfahrens klar erkennbar, da es sphärische und weniger aggregierte Partikel lieferte (Probe **193**). Diese Beobachtung konnte auch schon in den vorangegangenen Versuchen gemacht werden (Kapitel 5.2.1, Seiten 55ff.).

### 5.2.3 Zusammenfassung Ein- und Zwei-Emulsionsverfahren

Bei der Herstellung von TiO<sub>2</sub>-Partikeln wurden im Zwei-Emulsionsverfahren sowohl mit Poly(styrol-b-4-vinylpyridin-betain) als auch mit Poly(ethylhexyl-b-dimethylaminoethyl-betain)methacrylat sphärische Partikel gewonnen. Im Gegensatz dazu lieferte das Ein-Emulsionsverfahren durchgehend irreguläre Partikelformen. Dies war auf den fehlenden Energieeintrag durch den Ultraschall zurückzuführen, wodurch die wäßrigen Tröpfchen einerseits den thermodynamisch günstigen sphärischen Zustand nicht erreichen konnten, andererseits das Fällungsmittel sich mit dem Precursormaterial nicht so gut durchmischen konnte. Hier wurde deutlich, daß die unterschiedliche Dynamik des Eindringens des Fällungsmittels in die Mizelle eine Rolle spielte: Beim Zwei-Emulsionsverfahren werden die beiden Mizellen, von denen die eine den Precursor und die andere das Fällungsmittel



enthält, kurzzeitig verschmolzen, wobei die Reaktionspartner durch die Ultraschallenergie vereinigt werden und die Nukleierung im Inneren der Mizelle stattfinden kann.<sup>194,195</sup> Dagegen dringt das Fällungsmittel beim Ein-Emulsionsverfahren von außen in die Mizelle ein und bewirkt bereits an der Grenzfläche eine Nukleierung,<sup>196</sup> was die irreguläre Struktur der Partikeloberfläche bewirkte. Des Weiteren konnte auch die durch den Herstellungsprozeß bedingte niedrigere Emulgatormenge die Irregularität der Partikel verursacht haben.

Ein Vergleich zwischen verschiedenen Zusammensetzungen des PS-b-P4VP-betains zeigte die Abhängigkeit der Partikelgröße vom Verhältnis der hydrophilen zur hydrophoben Blocklänge des Blockcopolymers. Dabei stellte sich heraus, daß ein höherer hydrophiler Anteil vermutlich aufgrund des größeren Platzbedarfes in den inversen Mizellen oder schlechterer Stabilisierung derselben zu größeren Partikeln führte. Diese Abhängigkeit trat sowohl beim Ein- als auch beim Zwei-Emulsionsverfahren auf.

Vergleicht man beim Ein-Emulsionsverfahren die Fällung mit n-Butylamin mit der mit n-Octylamin, wurde der oberflächenaktive Einfluß des längerkettigen Octylamins sichtbar, der zu kleineren Partikeln führte (siehe Abschnitt 5.2.1).

Bei der Synthese von ZnO-Partikeln mit PEHMA-b-PDMAEMA-betain führte die Fällung mit Triethylamin (Ein-Emulsionsverfahren) zu Aggregatbildung von kleinen Partikeln, während die Fällung mit NaOH (Zwei-Emulsionsverfahren) zu einer bimodalen Verteilung der Größe der Kristalle führte (siehe Abschnitt 5.2.1).

Aus den Experimenten zum Vergleich des Ein-Emulsionsverfahrens mit dem Zwei-Emulsionsverfahren ging hervor, daß das Zwei-Emulsionsverfahren im Falle TiO<sub>2</sub> die bessere Wahl war, da es zu sphärischen und überwiegend monomodal größenverteilten Partikeln führte. Bei der Synthese von Zinkoxid lieferte das Zwei-Emulsionsverfahren eine bimodale Verteilung der Partikelgröße, das Ein-Emulsionsverfahren Partikel, die leicht Agglomerate bilden konnten. Das Zwei-Emulsionsverfahren hatte sowohl bei TiO<sub>2</sub> als auch bei ZnO zu aggregatfreien Partikeln geführt. Bei in der Literatur beschriebenen Ein- und Zwei-Emulsionsverfahren<sup>197-200</sup> werden die Emulsionen durch niedermolekulare Tenside stabilisiert. Nachträglich wird eine Polymerhülle aufgebracht, wie Chu et al. dies am Beispiel von Magnetit-Nanopartikeln zeigten,<sup>201</sup> die in der Kernspinresonanztomographie angewendet werden. Bei der vorliegenden Methode hingegen, in der Polymeremulgatoren verwendet werden, können aggregatfreie

Partikel mit einer polymeren Hülle in einem Schritt durch ein einfaches Verfahren gewonnen werden. Die Polymerhülle ist dabei essentiell für die Kompatibilität zu einer Nanokompositmatrix, wie in Kapitel 6 gezeigt werden wird. Aufgrund dieser positiven Ergebnisse wurden mit dem Zweiemulsionsverfahren weitere anorganische Partikel hergestellt.

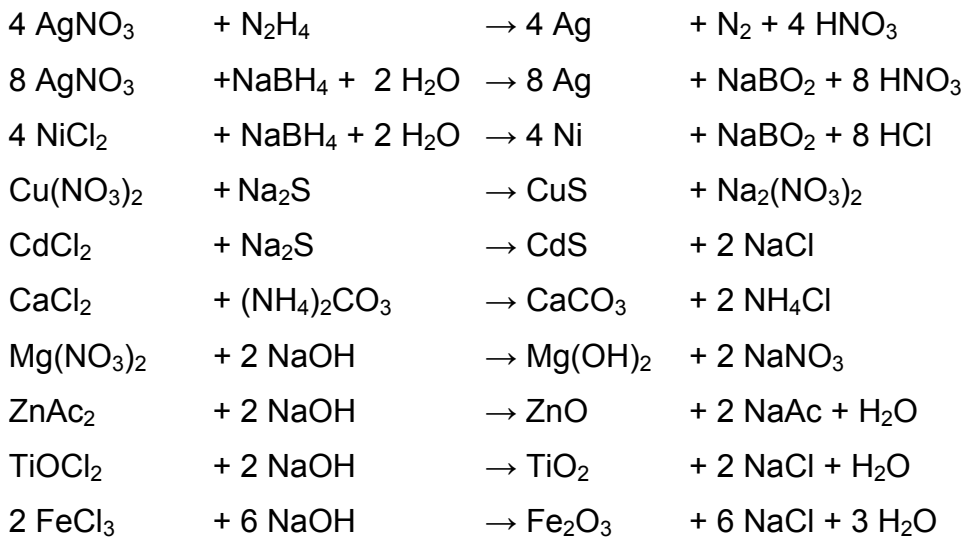
### 5.3 Herstellung verschiedener anorganischer Partikel mit PS-b-P4VP-betain

Um ein möglichst breites Spektrum von anorganischen Nanopartikeln abzudecken, wurden Metalle, Sulfide, Carbonate, Hydroxide und Oxide mit Poly(styrol-b-4-vinylpyridin-betain) hergestellt. Diese Nanopartikel besitzen eine Reihe interessanter Eigenschaften: Metallpartikel (Ag, Cu) erhöhen die thermische Leitfähigkeit, Titandioxid erhöht den Brechungsindex und absorbiert UV-Licht, Magnesiumhydroxid wirkt flammenhemmend,<sup>202</sup> und Eisenoxidpartikel sind magnetisch. In Tabelle 18 sind die hergestellten Partikel und die dafür eingesetzten Precursor und Fällungsmittel zusammengestellt. Als Precursormaterialien wurden hauptsächlich Nitrate der gewünschten Metalle gewählt, da sie eine ausgezeichnete Wasserlöslichkeit aufweisen. Waren diese nicht verfügbar, wurden Chloride oder im Falle des Zinks das Acetat gewählt. Als Fällungsmittel kam für Oxide Natriumhydroxid und für Sulfide Natriumsulfid zum Einsatz, für die Reduktion zum elementaren Metall wurde Hydrazin oder Natriumborhydrid verwendet. Die Konzentration der Precursorlösung wurde im Unterschied zu bisherigen Versuchen von 1,2 mol/l auf 0,5 mol/l herabgesetzt, um sicherzustellen, daß auch die schlechterlöslichen Salze in vergleichbarer Konzentration eingesetzt werden konnten.

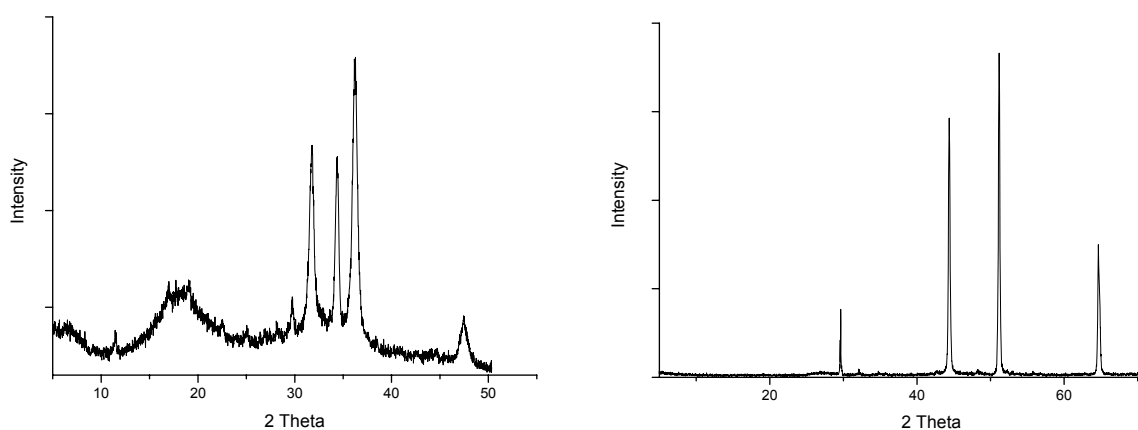
**Tabelle 18:** Ausgangsmaterialien für anorganische Partikel mit PS-b-P4VP-betain 61

Probe	Partikel	Precursor	Fällungsmittel
143	Ag	AgNO <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O
150	Ag	AgNO <sub>3</sub>	NaBH <sub>4</sub>
158	Ni	NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	NaBH <sub>4</sub>
151	CuS	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> S
145	CdS	CdCl <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> S
146	CaCO <sub>3</sub>	CaCl <sub>2</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
147	Mg(OH) <sub>2</sub>	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaOH
148	ZnO	ZnAc <sub>2</sub>	NaOH
149	TiO <sub>2</sub>	TiOCl <sub>2</sub>	NaOH
144	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	NaOH

Folgende anorganische Reaktionen fanden in den begrenzten Reaktionsräumen statt:



Zu der Fällung von ZnO, TiO<sub>2</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist ergänzend hinzuzufügen, daß im Fällungsprozeß Zn(OH)<sub>2</sub>, Ti(OH)<sub>4</sub> bzw. Fe(OH)<sub>3</sub> entsteht, das sich erst während der Trocknung bei 60 °C in ZnO, TiO<sub>2</sub> (amorph) bzw. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> umwandelt.<sup>203</sup> Mg(OH)<sub>2</sub> hingegen würde erst bei 600 °C in MgO übergehen. Um zu verifizieren, ob diese Reaktionen tatsächlich stattfanden, wurden Röntgenspektren aufgenommen. Als Beispiel dienen die Spektren von ZnO und CdS (Abbildung 40).



**Abbildung 40:** WAXS-Spektren; links: Probe **148**: ZnO-Partikel, rechts: Probe **145**: CdS-Partikel

Wie aus den Röntgenspektren ersichtlich ist, hatten sich tatsächlich Kristallstrukturen von  $\text{ZnO}^{204}$  und  $\text{CdS}^{205}$  gebildet.  $\text{TiO}_2$  zeigte keine Signale und war daher amorph, wie zuvor schon festgestellt worden war (siehe Kapitel 5.2.1, Seiten 55ff.).

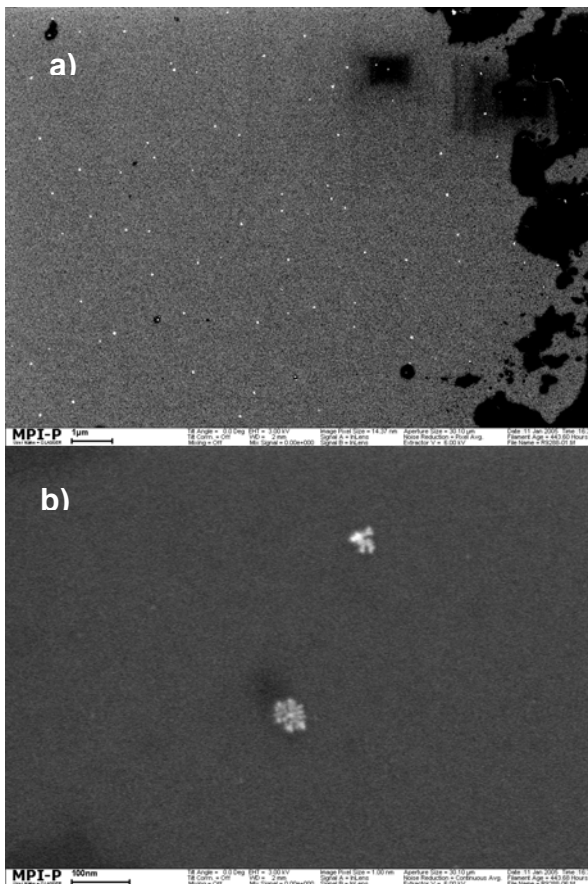
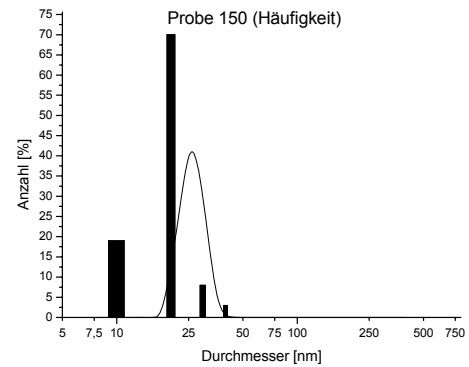
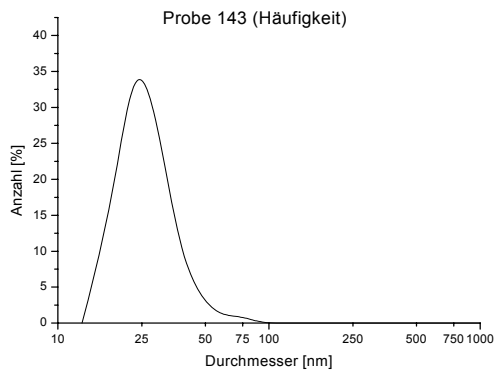
Diese Versuche zeigten, daß das Verfahren der inversen Emulsionen prinzipiell für verschiedene organische Fällungsreaktionen anwendbar ist. Die Ergebnisse bezüglich Größe und Monodispersität variierten jedoch stark mit der Art der Teilchen. Tabelle 19 faßt die Partikelgrößen, ausgewertet nach der dynamischen Lichtstreuung, zusammen.

**Tabelle 19:** Partikelgrößen nach DLS, Partikelhülle PS-b-P4VP-betain 61

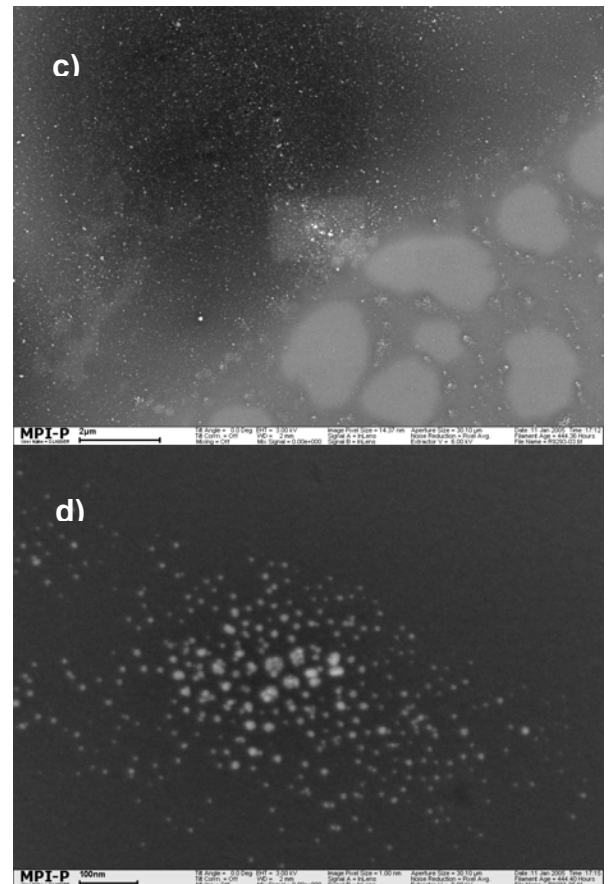
Probe	Partikel	Maximum der Größenverteilung [nm]	Standardabweichung $\sigma$ [nm]
143	Ag (Hydrazin)	23	15
150	Ag ( $\text{NaBH}_4$ )	23	13
158	Ni	32	29
151	CuS	31	21
145	CdS	50	16
146	$\text{CaCO}_3$	29	8
147	$\text{Mg(OH)}_2$	26	16
148	ZnO	93	75
149	$\text{TiO}_2$	227	158
144	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	101	65

Im Folgenden werden die Ergebnisse anhand der Daten aus der dynamischen Lichtstreuung und der SEM-Bilder diskutiert. Soweit es möglich war, wurden die SEM-Aufnahmen grafisch ausgewertet und als Balkendiagramme über die Lichtstreuungskurven gelegt.

## Silberpartikel



Silber (Hydrazin-Fällung)



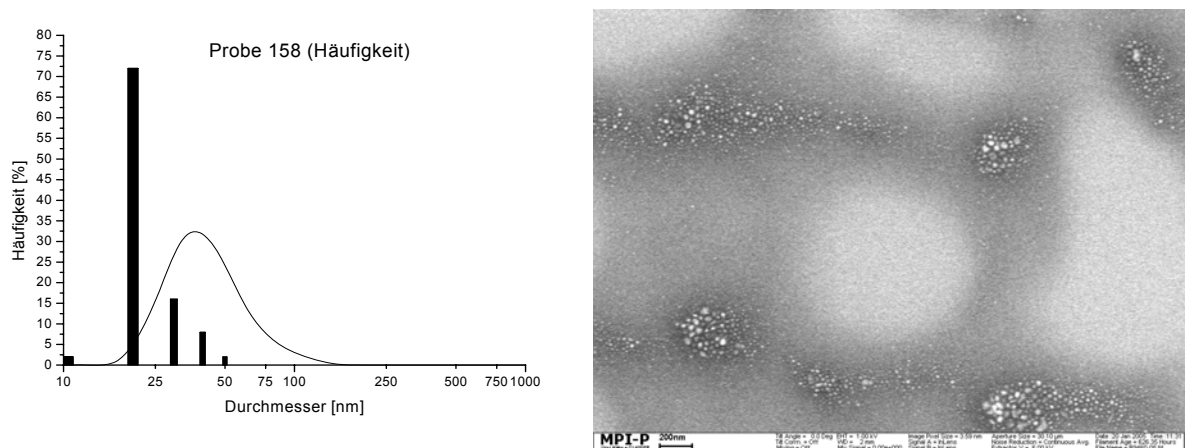
Silber (Natriumborhydrid-Fällung)

**Abbildung 41:** Silbernanopartikel. oben: DLS, unten: SEM-Aufnahmen, Balken in der DLS: graphische Auswertung der Aufnahme d)

Wie aus Tabelle 19 ersichtlich ist, besaßen die Silberpartikel mit 23 nm die geringste Partikelgröße. Dies ist einerseits durch die Stöchiometrie der anorganischen Reaktion begründet, da bei der Reduktion zum Metall ein großer Gewichtsanteil wasserlöslicher bzw. gasförmiger Nebenprodukte entsteht, die während bzw. nach der Partikelbildung abgetrennt wurden. Andererseits haben die elementaren Metalle eine vergleichsweise höhere Dichte als beispielsweise deren Oxide oder Sulfide. Die

Reduktion mit Hydrazin und mit Natriumborhydrid lieferte Partikel der gleichen Größe, wobei die Standardabweichung der mit Natriumborhydrid reduzierten Partikel geringer war als die der mit Hydrazin reduzierten. Möglicherweise hat der sich bei der Reduktion bildende gasförmige Stickstoff einen störenden Einfluß auf die Nanocontainer. Bei Betrachtung der SEM-Aufnahmen in Abbildung 41 a) und c), ist die einwandfreie Redispergierung der Nanopartikel zu sehen. In den vergrößerten Aufnahmen b) und d) scheinen die einzelnen Partikel aus mehreren noch kleineren Partikeln zusammengesetzt. Diese Zusammenlagerungen der Partikel können entweder bei der Probenvorbereitung entstanden oder schon in der Lösung vorhanden gewesen sein. Bei der graphischen Auswertung der SEM-Aufnahmen der mit  $\text{NaBH}_4$  gefällten Partikel zeigte sich die gute Übereinstimmung mit den Daten der DLS. Daraus konnte geschlossen werden, daß die Aggregate bereits in der Lösung existierten. Da sie aber maximal 40 nm groß waren, sollten sie bei einer Einarbeitung in Komposite zu keiner Trübung führen. In Bezug auf den Mechanismus der Partikelbildung stellte sich hier die Frage, ob es sich hier wirklich um 40 nm große Aggregate von mehreren 10 nm großen, hydrophobisierten Partikeln handelte, oder ob diese ungleichmäßige Struktur der Partikel in den Tröpfchen selbst entstanden war. Ein Vergleich mit den anderen in Tabelle 19 gelisteten Partikeln, deren Durchmesser im Bereich von mehr als 30 nm bis über 100 nm lag, läßt darauf schließen, daß die wäßrigen Tröpfchen in diesem Größenbereich lagen. Andererseits sind die unterschiedlichen anorganischen Fällungsreaktionen nur schwer miteinander vergleichbar, da sie generell zu verschiedenen Partikelgrößen führten. Da in Abbildung 21 d) auch eine große Anzahl einzelner 10 nm und 20 nm großer Partikel sichtbar sind, wurde daraus geschlossen, daß die wäßrigen Tröpfchen diese Größe besaßen und sich die Partikel nach der Fällung zu den Aggregaten zusammenlagerten.

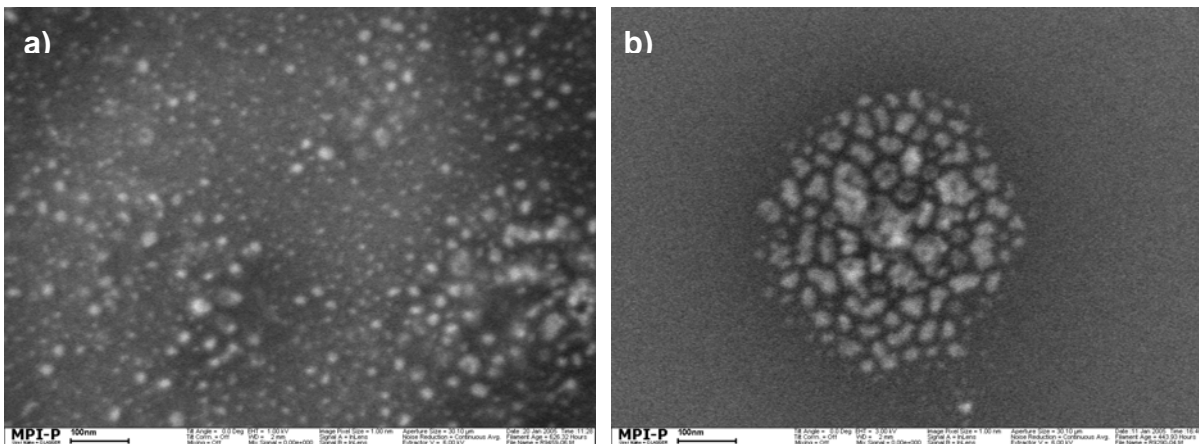
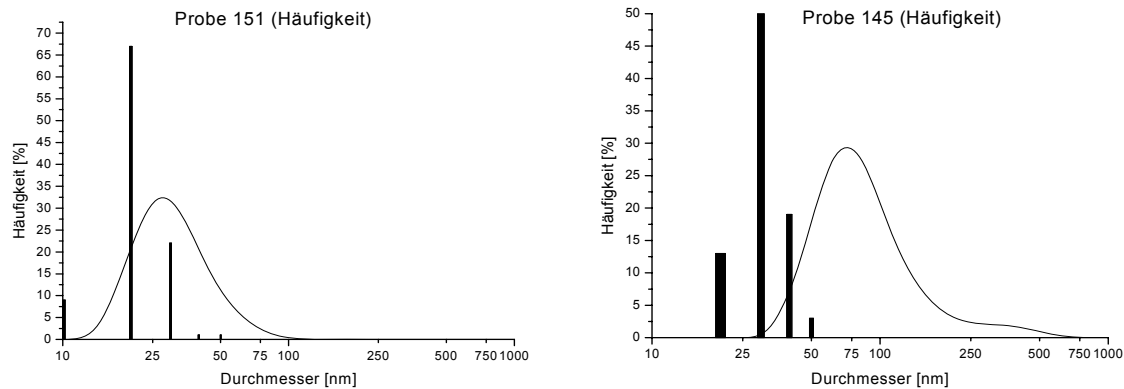
## Nickelpartikel



**Abbildung 42:** Ni-Partikel, links: Linie: DLS, Balken: grafische Auswertung der SEM-Aufnahme rechts

Mit Natriumborhydrid gefällte Nickelpartikel waren etwas größer als die Silberpartikel, sie hatten einen mittleren Durchmesser nach der DLS von 32 nm. Die SEM-Aufnahme in Abbildung 42 zeigt eine aggregatfreie Redispergierung der 10 – 50 nm großen Nanopartikel. Im Vergleich zu den Silbernanopartikeln waren die Nickelpartikel 9 nm größer. Der Grund dafür kann in der geringeren Dichte des Nickels ( $8,9 \text{ g/cm}^3$ ) im Vergleich zu Silber ( $10,5 \text{ g/cm}^3$ ) liegen, da die Fällungsreaktionen mit gleichen Molmengen durchgeführt wurden. Auch eine Reihe anderer Faktoren konnte die Ursache sein: von den unterschiedlichen Ausgangsverbindungen der Metalle (Chlorid statt Nitrat) über die verschiedenen Nebenprodukte (Salzsäure statt Salpetersäure) bis zu der Wechselwirkung der Metallpartikeloberflächen mit den hydrophilen Sulfobetaingruppen des amphiphilen Copolymers. Was die Metallpartikel (Silber und Nickel) gemeinsam hatten, war die monomodale Verteilung der Partikelgröße.

## Kupfersulfid- und Cadmiumsulfidpartikel



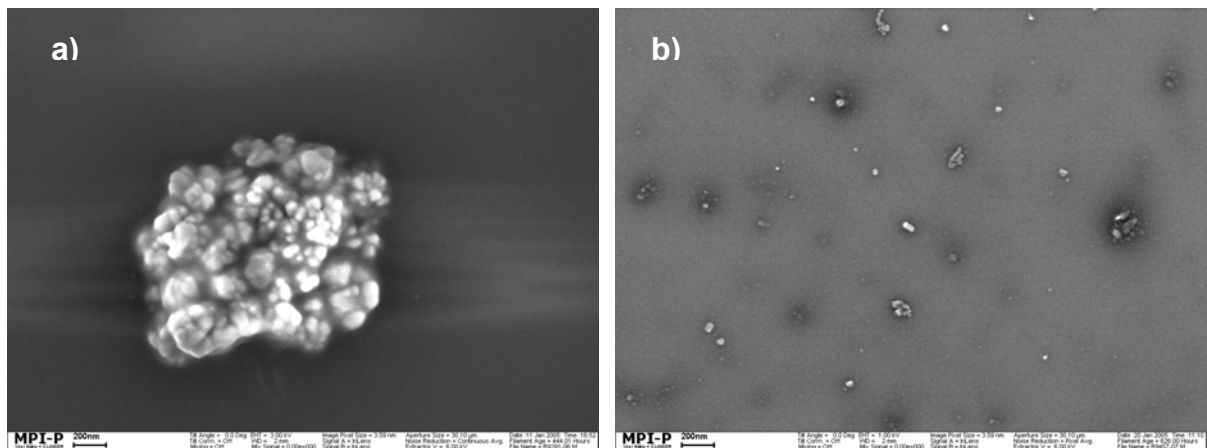
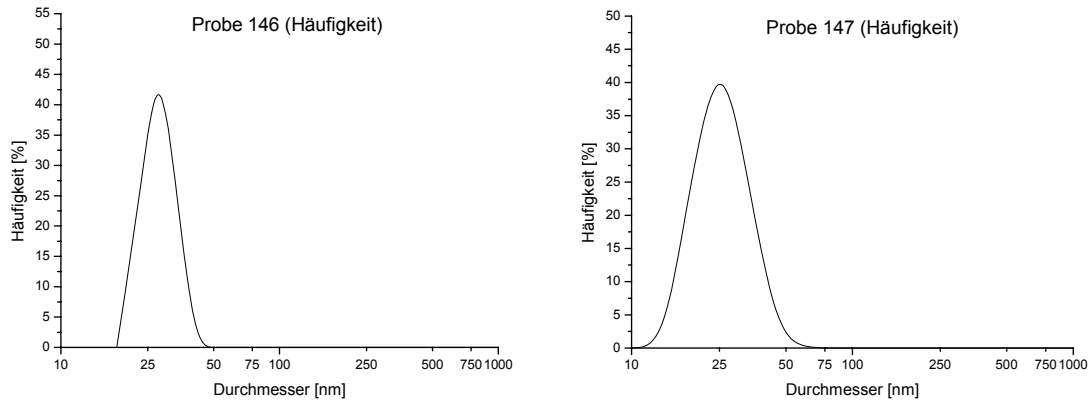
**Abbildung 43:** links: CuS, rechts: CdS-Partikel.  
oben: Linie: DLS, Balken: Auswertung der SEM-Aufnahmen unten

Kupfersulfidpartikel hatten einen mittleren Durchmesser von 25 nm. Die SEM-Aufnahme in Abbildung 43 a) zeigt die gut redispergierten Partikel. Die grafische Auswertung stimmt gut mit der dynamischen Lichtstreuung (Abbildung 43 links oben) überein, insofern kann der gewählte Bildausschnitt als repräsentativ für die gesamte Probe gewertet werden. Cadmiumsulfidpartikel waren im Vergleich mit 75 nm im Mittel relativ groß. In der SEM-Aufnahme in Abbildung 43 b) ist der grafischen Auswertung zufolge nur ein Ausschnitt mit kleineren Partikeln sichtbar. Wie bei den Silberpartikeln in Abbildung 41 d) sahen die größeren (50 nm) Partikel so aus, als wären sie aus mehreren kleinen Partikeln zusammengesetzt. Die dynamische Lichtstreuung zeigte Partikel bis zu einer Größe von 750 nm, die vermutlich ebenfalls aus aggregierten Partikeln zusammengesetzt waren. Erneut stellte sich die Frage nach der unterschiedlichen Größe der Partikel. Abgesehen von der Aggregatbildung, die nur bei CdS-Partikeln auftrat, was an der unterschiedlichen Wechselwirkung der Partikelhülle mit dem anorganischen Kern liegen konnte, besitzen die Materialien unterschiedliche Dichten (CuS:  $5,6 \text{ g/cm}^3$ , CdS:  $4,8 \text{ g/cm}^3$ ). Aber auch die



unterschiedlichen Kristallstrukturen und die verschiedenen Ausgangsverbindungen (Nitrat oder Chlorid) könnten einen Einfluß auf das unterschiedliche Fällungsverhalten haben.

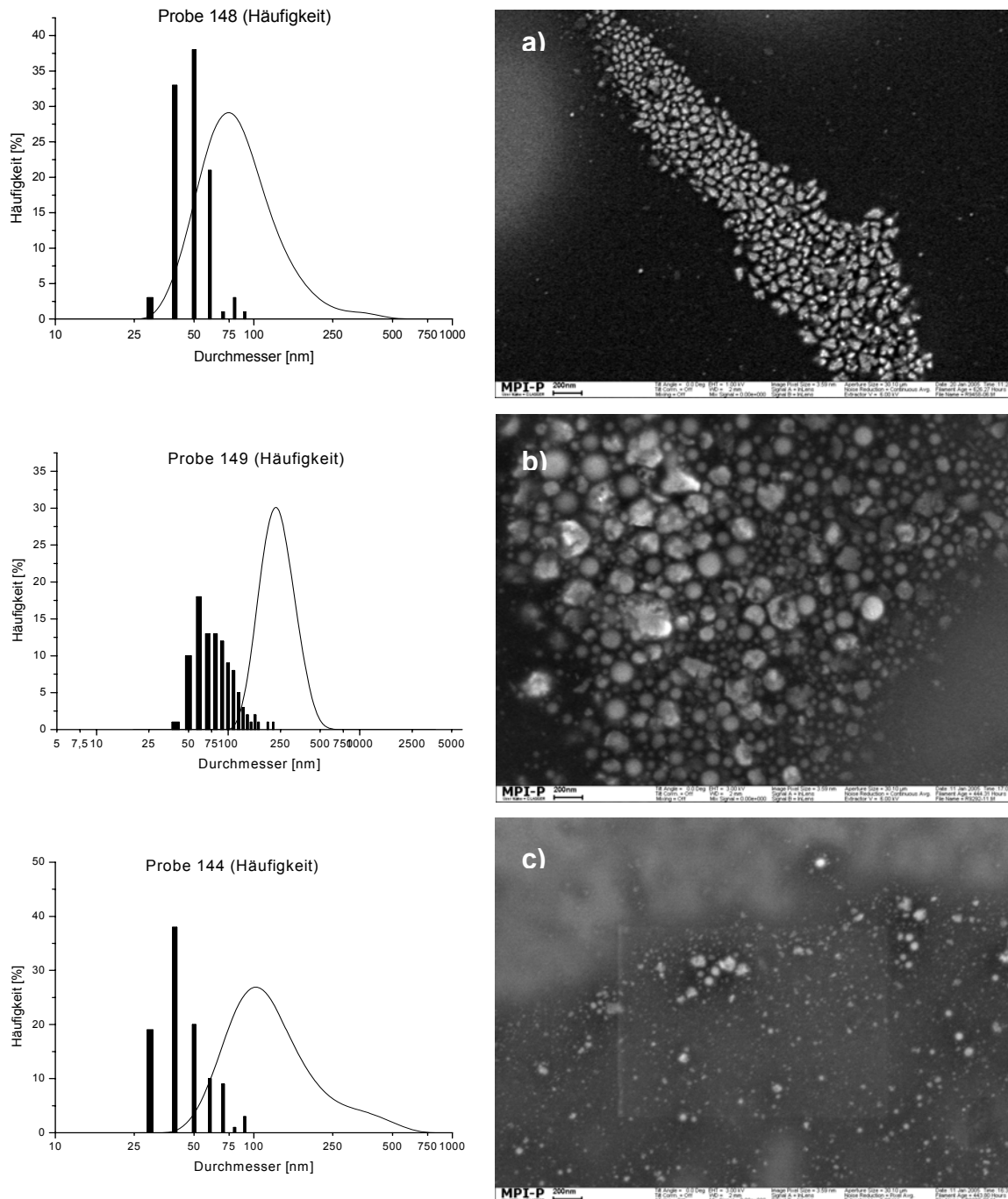
### **Calciumcarbonat- und Magnesiumhydroxidpartikel**



**Abbildung 44:** links:  $\text{CaCO}_3$ , rechts:  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Partikel.  
oben: Linie: DLS,

Die Calciumcarbonat- und Magnesiumhydroxidpartikel waren beide relativ klein (29 bzw. 26 nm nach der DLS). Beim Calciumcarbonat waren jedoch im Elektronenmikroskop keine Partikel dieser Größenordnung zu finden, sondern nur fast 1  $\mu\text{m}$  große Aggregate (siehe Abbildung 44 a)). Diese könnten während der Probenvorbereitung bei der Verdampfung des Lösungsmittels entstanden sein. Magnesiumhydroxidpartikel waren hingegen auch in der SEM-Aufnahme gut redispergiert und hatten eine Größe von 10 bzw. 20 nm.

## Zinkoxid-, Titandioxid- und Eisen(III)oxidpartikel



**Abbildung 45:** oben: ZnO, Mitte: TiO<sub>2</sub>, unten: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikel.  
links: Linie: DLS, Balken: Auswertung der SEM-Aufnahmen rechts

Die Metalloxide bildeten die mit Abstand größten Partikel. Zinkoxid hatte eine mittlere Partikelgröße von 93 nm. Wie die SEM-Aufnahme in Abbildung 45 a) zeigt, waren die Partikel gut redispergierbar. Sie zeigt einen Probenausschnitt mit kleineren Partikeln, wie aus den Balken in Abbildung 45 ersichtlich ist. Auch die Titandioxidpartikel, die eine Größe von 227 nm hatten, waren, wie in der SEM-Aufnahme (Abbildung 45) zu

sehen, gut redispergierbar. Dies ließ auf eine erfolgreiche Hydrophobisierung der Partikel schließen, da sich anderenfalls im organischen Dispergierungsmittel Agglomerate gebildet hätten. Eisen(III)oxidpartikel waren mit einer mittleren Größe von 101 nm vergleichbar mit Zinkoxidpartikeln. Die Breite der Verteilung reichte von etwa 30 bis 750 nm. Der Ausschnitt der SEM-Aufnahme (Abbildung 45 c) zeigte kleinere Partikel (30-90 nm) als die Lichtstreuung, Aggregate waren nicht zu erkennen. Vereinzelt lagen Partikel dicht nebeneinander, was auf den Trocknungsvorgang bei der Probenvorbereitung zurückzuführen war. Größere Partikel mit mehreren 100 nm, wie sie die dynamische Lichtstreuung zeigte, waren daher nicht auf Aggregate, sondern eher auf verschieden große Tröpfchen zurückzuführen, in denen sich die Partikel bildeten.

Generell können die unterschiedlichen Partikelgrößen der einzelnen anorganischen Materialien auf unterschiedliche Tröpfchenbildung zurückgeführt werden, die wiederum vom Charakter der Emulsion beeinflusst wird. Je nach Ionenstärke der Precursorlösungen und der Fällungsmittel ergaben sich vermutlich unterschiedliche Wechselwirkungen mit den Sulfobetaingruppen des amphiphilen Blockcopolymer, die sich auf die Phasengrenzfläche der Emulsion auswirkten. Beispielsweise ist die Precursorlösung für Titandioxid, Titanoychlorid in konzentrierter Salzsäure, stark sauer und weist daher eine starke Wechselwirkung mit den Ionen der Sulfobetaingruppe auf. Dadurch geht deren hydrophile Charakter verloren, wodurch die Emulgatorwirkung abgeschwächt ist, was größere Tröpfchen und daher größere Partikel zur Folge hat.

Bis jetzt konnte gezeigt werden, daß die Partikelbildung mit dem quaternisierten Blockcopolymer PS-b-P4VP zu redispergierbaren Nanopartikeln verschiedener anorganischer Materialien führte. Ein Vergleich zwischen statistischen und Block-Copolymeren wird im Folgenden am Beispiel von quaternisiertem PEHMA-PDMAEMA durchgeführt, da sich dieses Polymer sowohl durch anionische als auch durch radikalische Copolymerisation einwandfrei herstellen ließ.

## 5.4 Vergleich von statistischen und Block-Copolymeren als Emulgatoren

Zum Vergleich der beiden Systeme wurde Poly-2-ethylhexylmethacrylat-poly-2-dimethylaminoethylmethacrylat-betain sowohl als statistisches Copolymer als auch als Diblockcopolymer zur Partikelherstellung verwendet. Das statistische Copolymer wurde durch die einfach durchzuführende radikalische Polymerisation hergestellt, das Diblockcopolymer durch die aufwendige anionische Polymerisation (siehe Kapitel 4.2). Das Blockcopolymer hat jedoch den Vorteil der definierten Struktur und der geringen Polydispersität. Der Einfluß der Copolymerstruktur auf die Partikel war Gegenstand der folgenden Untersuchungen. Beide Copolymere bestanden aus 85 mol% hydrophobem und 15 mol% hydrophilem Anteil. Die Konzentrationen der Precursorlösungen und der Fällungsmittel waren analog zu den im vorigen Kapitel 5.3 beschriebenen Partikeln. Die Daten der Polymere werden in Tabelle 20 gegenübergestellt:

**Tabelle 20:** Molekulargewicht der amphiphilen Copolymere

PEHMA-PDMAEMA-betain	statistisch (ED 20)	Block (165)
Mn	10300	15900
Mw	16500	17700
D	1,60	1,11

Stellvertretend für Metalle, Carbonate, Sulfide und Oxide wurden folgende Partikel synthetisiert (siehe Tabelle 21):

**Tabelle 21:** Ausgangsmaterialien für anorganische Partikel

Partikel	Metall	Fällungsmittel
Ni	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaBH}_4$
CdS	$\text{CdCl}_2$	$\text{Na}_2\text{S}$
$\text{MgCO}_3$	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
ZnO	$\text{ZnAc}_2$	$\text{NaOH}$
$\text{TiO}_2$	$\text{TiOCl}_2$	$\text{NaOH}$

Die Partikelgrößen und deren Verteilungen sind in Tabelle 22 zusammengefasst.

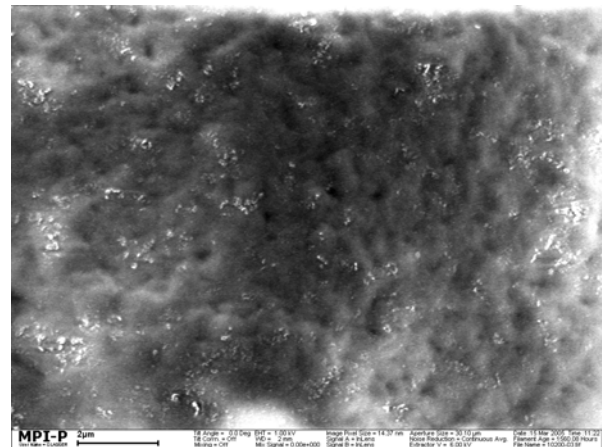
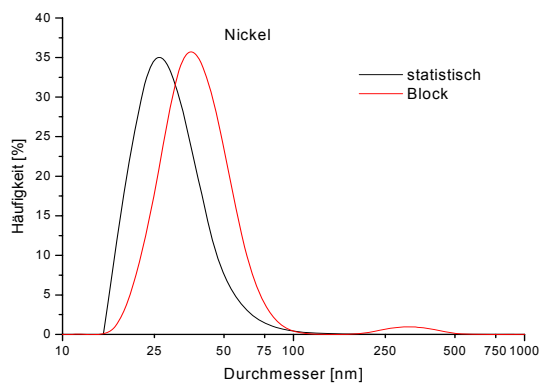
**Tabelle 22:** Partikelgrößen nach Lichtstreuung

Partikel	Maximum der Größenverteilung [nm]		Standardabweichung $\sigma$ [nm]	
	statistisch	Block	statistisch	Block
Ni	25	33; 319 <sup>*)</sup>	13	17
CdS	25	61	16	37
Mg(CO) <sub>3</sub>	11	38	7	22
ZnO	19	101; 367 <sup>*)</sup>	9	58
TiO <sub>2</sub>	29	39	18	24

<sup>\*)</sup> bimodale Verteilung

Die erhaltenen Partikel werden im Folgenden anhand der Ergebnisse aus der dynamischen Lichtstreuung und von SEM-Aufnahmen detailliert beschrieben.

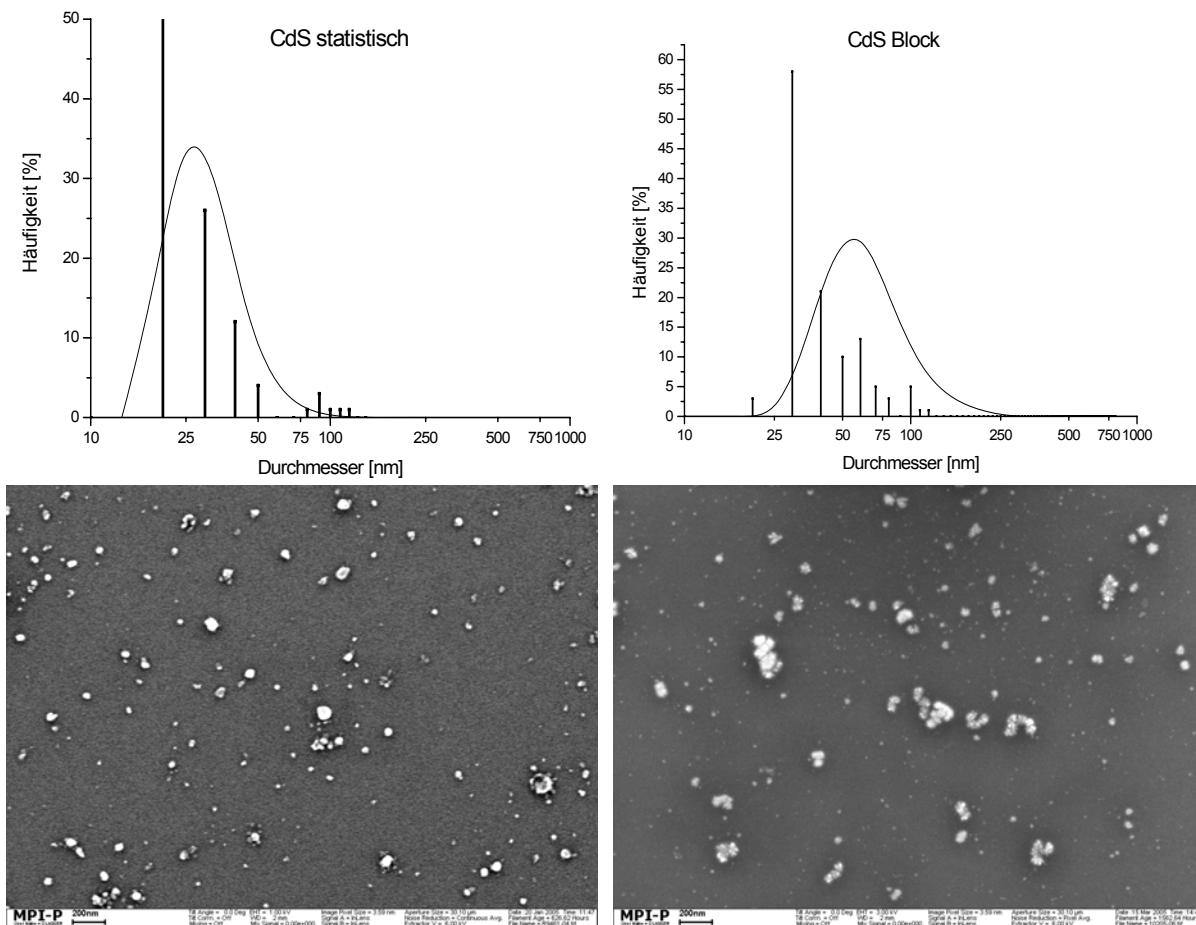
### Nickel



**Abbildung 46:** Ni-Partikel, links: DLS, rechts: SEM-Bild Ni-Nanopartikel mit Blockcopolymer modifiziert

Die mit dem statistischen Copolymer hergestellten Nickelpartikel hatten laut DLS in Abbildung 46 eine mittlere Größe von 25 nm und eine monomodale Größenverteilung. Die mit dem Blockcopolymer erzeugten Partikel waren mit 33 nm etwas größer und wiesen eine bimodale Verteilung auf. Diese rührte von ca. 300 nm großen Aggregaten her, wie sie in der SEM-Aufnahme in Abbildung 46 links unten zu erkennen sind. Ein Vergleich mit den Nickelpartikeln, die mit PS-b-P4VP-betain hergestellt wurden (Abbildung 42), zeigt die monomodale Verteilung der letzteren, was auf die Abwesenheit von Aggregaten zurückzuführen war.

## Cadmiumsulfid

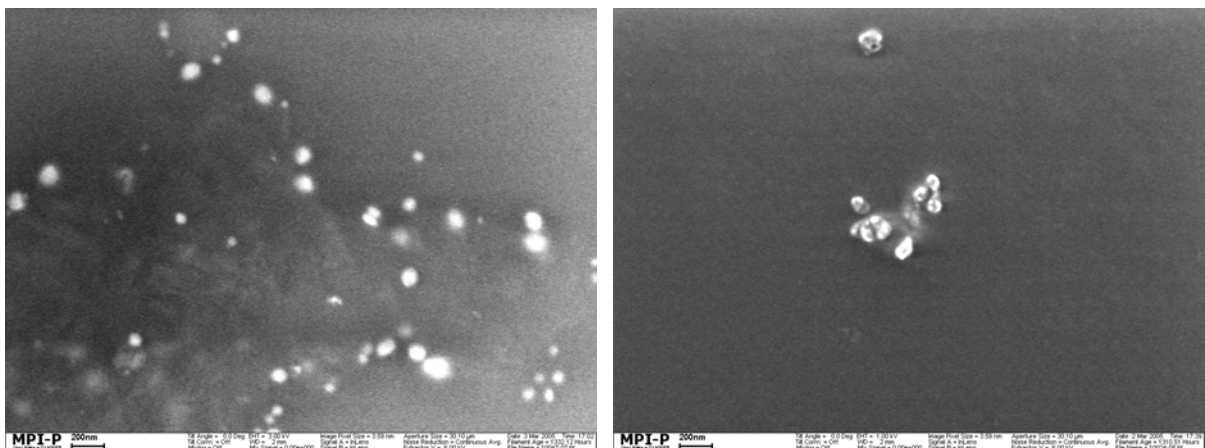
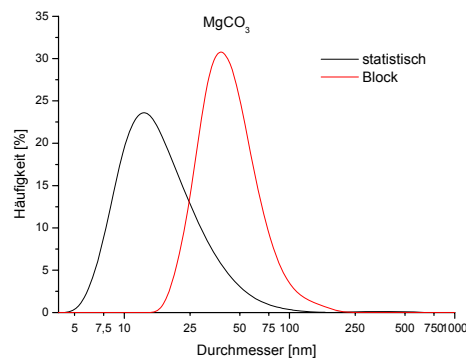


**Abbildung 47:** CdS-Partikel, Linie: DLS. Balken: graphische Auswertung der SEM-Aufnahmen unten. links: mit statistischem, rechts: mit Blockcopolymer modifiziert

Sowohl das statistische als auch das Blockcopolymer (Tabelle 20) führten bei Cadmiumsulfid zu monomodalen Verteilungen. Das statistische Copolymer lieferte jedoch eine wesentlich geringere Teilchengröße von 25 nm im Vergleich zu 61 nm beim Blockcopolymer. Die graphische Auswertung von SEM-Aufnahmen der Partikel führte zu vergleichbaren Bereichen der Partikelgröße wie die Lichtstreuung, wobei das Maximum der Größenverteilung in beiden Fällen bei niedrigeren Werten lag. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die SEM-Aufnahmen Bereiche zeigten, an denen vermehrt kleine Partikel zu sehen waren. Betrachtet man das SEM-Bild der mit dem Blockcopolymer hergestellten CdS-Partikel in Abbildung 47 rechts, fallen einzelne, ca. 200 nm große, Ansammlungen von Partikeln auf, von denen nicht klar ist, ob es sich um Aggregate handelt oder ob sich die Partikel erst während der Probenvorbereitung zusammengelagert haben. Da die Lichtstreuung Partikel bis zu einer Größe von 250 nm zeigte, hatten sich die Agglomerate folglich schon in der

Dispersion gebildet. Auch die mit PS-b-P4VP-betain hergestellten Partikel bildeten Aggregate (siehe Abbildung 43 rechts). Hier lag die Schlussfolgerung nahe, daß das anorganische Material einen wesentlichen Einfluß auf die Bildung der Partikel und deren Hülle hatte. CdS war in Kombination mit den getesteten Blockcopolymeren nicht monodispers herstellbar.

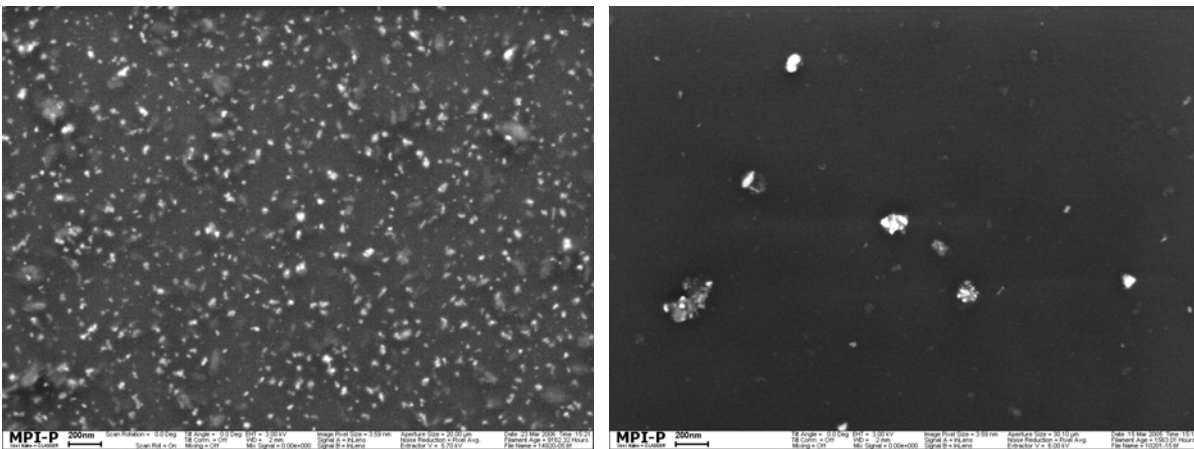
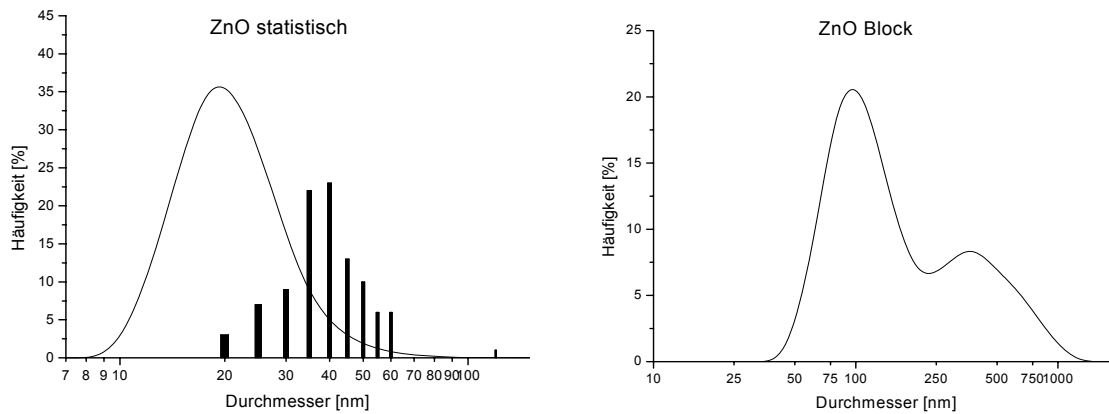
### **Magnesiumcarbonat**



**Abbildung 48:** MgCO<sub>3</sub>-Partikel, oben: DLS, unten: SEM-Aufnahme; links: mit statistischem, rechts: mit Blockcopolymer modifiziert

Die Daten der dynamischen Lichtstreuung in Abbildung 48 zeigen, daß auch bei Magnesiumcarbonat der Einsatz des statistischen Copolymers zu wesentlich kleineren Partikeln (mittlerer Durchmesser: 11 nm) führte als das Blockcopolymer (38 nm). Beide Polymere bewirkten in diesem Fall jedoch eine monomodale Größenverteilung der Partikel im Unterschied zu Nickel. Die SEM-Aufnahmen waren aufgrund der geringen Teilchenanzahl nicht auswertbar, es ist jedoch zu erkennen, daß keine Agglomerate vorhanden waren.

## Zinkoxid



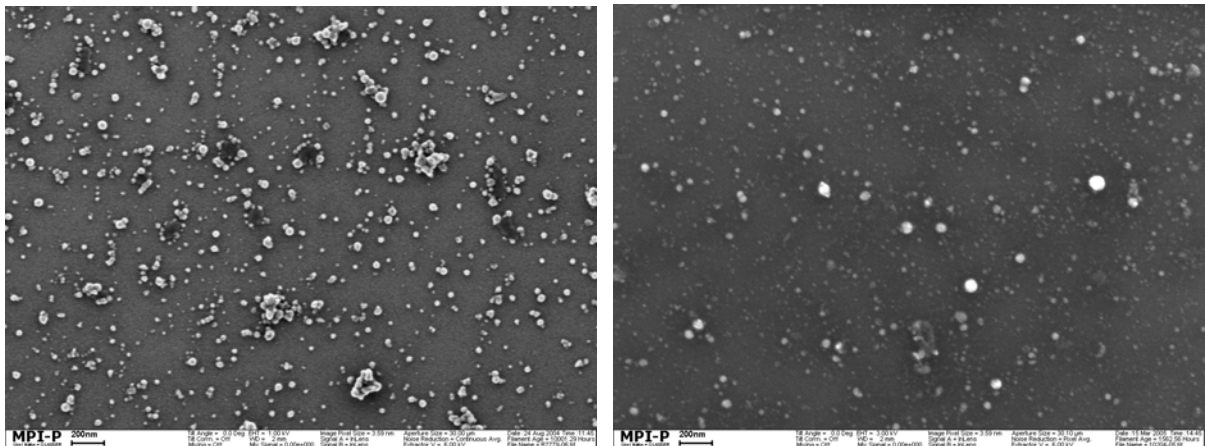
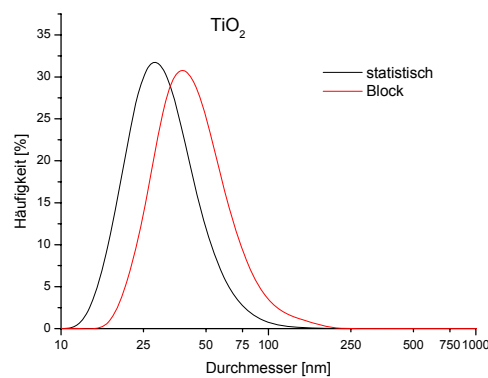
**Abbildung 49:** ZnO-Partikel, links: statistisch, rechts: Blockcopolymer, oben: Linie: DLS, Balken: Auswertung der SEM-Aufnahme unten

Bei Zinkoxid wurde der Unterschied zwischen statistischem und Blockcopolymer am stärksten sichtbar (siehe dynamische Lichtstreuung in Abbildung 49). Während das statistische Copolymer zu einer monomodalen Verteilung mit einer mittleren Partikelgröße von 19 nm führte, trat mit dem Blockcopolymer eine bimodale Verteilung auf. Die Partikel erreichten in letzterem Fall eine Größe von bis zu über 1000 nm. In der SEM-Aufnahme in Abbildung 49 rechts ist als Ursache eine Aggregatbildung erkennbar. Die mit dem statistischen Copolymer hergestellten ZnO-Partikel bildeten, wie in der SEM-Aufnahme in Abbildung 49 links zu sehen ist, keine Aggregate. Die graphische Auswertung dieser SEM-Aufnahme, die als Balkendiagramm in Abbildung 49 dargestellt ist, lieferte eine etwas größere Partikelgröße von 40 nm im Vergleich zur DLS (19 nm). Die Ursache lag, wie schon zuvor, in der begrenzten Genauigkeit der graphischen Auswertung der SEM-Aufnahme.



Ein Vergleich, der mit dem Blockcopolymer PEHMA-b-PDMAEMA-betain hergestellten ZnO-Partikel mit solchen, die mit PS-b-P4VP-betain modifiziert wurden (Abbildung 45 a), zeigt die unterschiedlichen Partikelgrößen und deren Verteilungen. Partikel mit der Hülle PS-b-P4VP-betain besaßen eine monomodale Größenverteilung und waren im Mittel kleiner (93 nm) als die mit PEHMA-b-PDMAEMA-betain hergestellten, die eine bimodale Größenverteilung aufwiesen (101 nm und 367 nm). Die Aggregatbildung trat nur bei PEHMA-b-PDMAEMA-betain auf.

### ***Titandioxid***



**Abbildung 50:** TiO<sub>2</sub>-Partikel, oben: DLS, unten: SEM-Aufnahme; links: mit statistischem, rechts: mit Blockcopolymer modifiziert

Wie aus der dynamischen Lichtstreuung in Abbildung 50 hervorgeht, war die Größenverteilung der Titandioxidpartikel in beiden Fällen monomodal. Auch hier waren die mit dem statistischen Copolymer hergestellten Partikel mit 29 nm kleiner als die mit dem Blockcopolymer hergestellten (39 nm). Die SEM-Aufnahme der mit dem statistischen Copolymer erzeugten TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel (Abbildung 50 links) zeigt einige nebeneinander liegende Partikel. Der Vergleich mit der Lichtstreuung läßt

jedoch schließen, daß es sich hier nicht um Aggregate handelte, sondern um Partikel, die sich erst während der Probenvorbereitung zusammenlagerten. Andernfalls müßten in der DLS auch Größen von über 120 nm sichtbar sein, was jedoch nicht der Fall ist. In Abbildung 50 rechts sind in der SEM-Aufnahme keine Aggregate sichtbar, sondern einige größere Partikel, die bis 200 nm reichen. Diese werden auch in der dynamischen Lichtstreuung erfaßt (siehe Abbildung 50 oben, rote Kurve). Der Größenunterschied der Partikel, die mit dem statistischen Copolymer einerseits und dem Blockcopolymer andererseits hergestellt wurden, hatte im Falle des Titandioxids also keine Aggregatbildung als Ursache, sondern die Bildung von unterschiedlich großen Einzelpartikeln. Die mit PS-b-P4VP-betain hergestellten  $\text{TiO}_2$ -Partikel (siehe Abbildung 45) waren im Vergleich zu diesen mit PEHMA-b-PDMAEMA-betain modifizierten Partikeln noch größer (227 nm). Diese Größe resultierte wie hier nicht aus Aggregatbildung, sondern aus der Bildung von großen Einzelpartikeln.

### ***Schlußfolgerung auf den Mechanismus der Partikelbildung***

Bei allen anorganischen Materialien zeigte sich ein signifikanter Unterschied in der Partikelgröße zwischen Partikeln gleicher Kerne, die mit unterschiedlichen Copolymeren (statistisch oder Block) hergestellt wurden. In allen Fällen führte die Verwendung des Blockcopolymeren zu deutlich größeren Partikeln (in Tabelle 22 zusammengefaßt). Bei Nickel und Zinkoxid trat sogar eine bimodale Verteilung in der dynamischen Lichtstreuung auf (siehe Abbildung 46 und Abbildung 49). Eine mögliche Ursache für das unterschiedliche Verhalten der statistischen und der Blockcopolymeren ist in der Mizellbildung zu suchen.

Bei den statistischen Copolymeren konnte in Lichtstreuungsexperimenten keine Mizellbildung festgestellt werden (Abbildung 20, Seite 45). Die hohe Dynamik der statistischen Copolymeren und die Verteilung der hydrophilen Gruppen über die ganze Kette bewirken, daß diese in einzelnen Ketten vorliegen. Bei den Blockcopolymeren hingegen konnte die Mizellbildung nachgewiesen werden. Die Mizellen waren so stabil, daß sich deren Größe über einen längeren Zeitraum nicht veränderte (Abbildung 15 und Abbildung 16, Seiten 38ff.). Daraus kann geschlossen werden, daß sich die Partikel bei Einsatz der statistischen und der Blockcopolymeren nach unterschiedlichen Mechanismen bilden. Die statistischen Copolymeren liegen in der organischen Phase als einzelne Moleküle vor und begeben sich während der Bildung

der Emulsionströpfchen im Ultraschall an die Grenzfläche Öl/Wasser und stabilisieren diese. Die Blockcopolymeren hingegen sind in der organischen Phase als Mizellen vorhanden. Bei der Bildung der Emulsion dringt die wäßrige Phase in die Mizellen ein und bildet dort die Tröpfchen, in denen die Partikelbildung stattfindet. Dies allein wäre aber noch keine Erklärung dafür, daß die mit dem Blockcopolymer gebildeten Partikel größer sind und eine breitere Verteilung aufweisen. In der Literatur sind die aus Blockcopolymeren gebildeten Mizellen aufgrund ihrer kinetischen Stabilität als „frozen structures“<sup>183</sup> beschrieben, die auch durch einen hohen Energieeintrag nicht aufzubrechen sind.<sup>184</sup> Anders als bei niedermolekularen Tensiden, die labile Strukturen mit schnellen Austauschprozessen zwischen den einzelnen Molekülen bilden, ist die Kinetik des Austausches zwischen Blockcopolymer-Mizellen und einzelnen Ketten sehr langsam. Dies wurde durch Fluoreszenzspektroskopie nachgewiesen.<sup>206</sup> Besonders träge sind Mizellen mit ionischen Kernen in einer organischen Umgebung,<sup>183</sup> wie sie in diesem Falle vorliegen. Der Grund dafür ist die hohe Viskosität im Kern der Mizelle, die auf kurzreichende elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den hydrophilen Kettensegmenten der Blockcopolymeren zurückzuführen ist. Des Weiteren sind die hydrophilen Segmente der Blockcopolymeren in der kontinuierlichen organischen Phase nicht löslich, was die Austauschprozesse ebenfalls erschwert. Durch diese geringe Dynamik können unterschiedlich große Mizellen auch durch einen hohen Energieeintrag nicht äquilibriert werden. Austauschprozesse von Blockcopolymeren zwischen den einzelnen Tröpfchen finden weiterhin nicht statt. Daher führt die Ultraschallbehandlung nicht zu einer einheitlichen Größenverteilung der Tröpfchen. Als Konsequenz daraus resultieren die größeren Durchmesser der Partikel und die breitere Partikelgrößenverteilung.

Außerdem war in diesen Experimenten die Auswirkung von unterschiedlichen anorganischen Materialien auf die Partikelgröße zu beobachten, wie sie auch schon bei der Herstellung von ZnO- und TiO<sub>2</sub>-Partikeln aufgetreten war (siehe Abschnitt 5.2.2). Beim Blockcopolymer fiel sie jedoch viel stärker aus als beim statistischen Copolymer. Die Mizellbildung wird also von den anorganischen Salzen und Fällungsmitteln, die beispielsweise verschiedene pH-Werte in den wäßrigen Lösungen hervorrufen, unterschiedlich beeinflusst. Das konnte der Grund dafür sein, daß sich die Verteilungen der Partikelgrößen im Fall der statistischen Copolymeren

nicht so stark unterschieden, da keine zu beeinflussenden Mizellen vorhanden waren.

## 5.5 Einfluß von Cotensiden auf die Partikelherstellung mit Blockcopolymeren

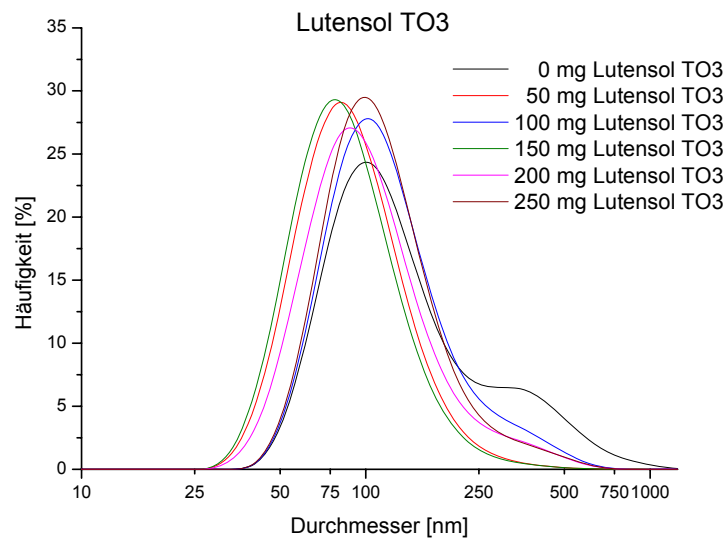
Wie in Kapitel 5.1 gezeigt wurde, konnten mit niedermolekularen Tensiden keine Partikel hergestellt werden, da sie zu keinen stabilen Emulsionen führten. Diese Tenside können jedoch noch eine andere Rolle spielen: Setzt man sie als Zusatz zu den Blockcopolymeren ein, könnten diese als „Weichmacher“ zwischen den Blockcopolymeren fungieren und die „frozen micelles“ aufbrechen.

Des Weiteren verringern sie die Oberflächenspannung in der Emulsion und sollten so zu kleineren Tröpfchen führen. Es sollte nun überprüft werden, ob diese Wirkungen tatsächlich in kleineren Partikeln resultieren. Zu diesem Zweck wurde zum bisher durchgeführten Ansatz für TiO<sub>2</sub>-Partikel (siehe Kapitel 5.2.1) das nichtionische Tensid Lutensol TO3 (Formel siehe Tabelle 11 auf Seite 51) in einer Konzentrationsreihe von 50 - 250 mg pro Emulsion zugegeben. Die Menge des Blockcopolymeren war weiterhin 100 mg pro Emulsion (Tabelle 23).

**Tabelle 23:** TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel durch Zugabe von Cotensid Lutensol TO3, pro Emulsion 100 mg PS-b-P4VP-betain **58**, 11,7 g Toluol, 0,5 g 1,2 M TiO<sub>2</sub>-Lösung

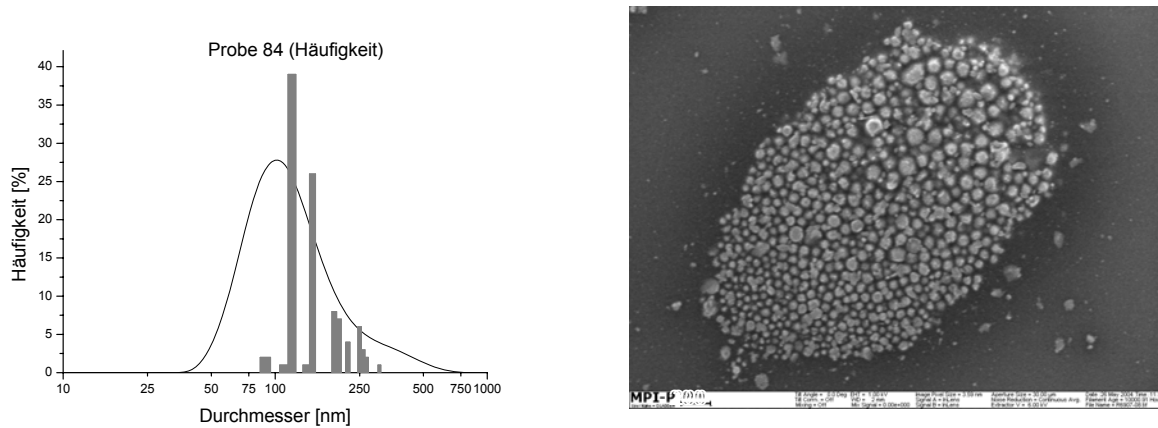
Probe	Lutensol TO 3 [mg]	Verhältnis Cotensid:Blockcopolymer	Partikelgröße [nm]
74	0	0	101; 300 (bimodal)
92	50	0,5 : 1	82
84	100	1 : 1	100
93	150	1,5 : 1	80
100	200	2 : 1	87
101	250	2,5 : 1	98

In Abbildung 51 sind die Daten der dynamischen Lichtstreuung gegenübergestellt.



**Abbildung 51:** Dynamische Lichtstreuung TiO<sub>2</sub>-Partikel mit Zugabe von Lutensol TO3

Es fiel auf, daß die bimodale Verteilung, die bei Probe **74** (TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel mit PS-b-P4VP-betain **58**, ohne Cotensid) auftrat, bei Zugabe des Cotensides verschwand. Der Einfluß auf das Maximum der Partikelgrößenverteilung fiel aber entgegen den Erwartungen nur sehr gering aus. Das Maximum variierte bei den verschiedenen Konzentrationen zwischen 80 und 100 nm, wobei jedoch keine Tendenz in Abhängigkeit von der Cotensidkonzentration feststellbar war. Die Funktion des Cotensids als Weichmacher konnte durch diese Versuche bestätigt werden: Das Cotensid erleichterte die thermodynamische Einstellung des Gleichgewichtes bei der Emulsionsbildung und verhinderte so die Bildung von größeren Tröpfchen, die zur bimodalen Partikelverteilung geführt hatten. Beispielhaft sei hier die SEM-Aufnahme der Probe 84 (100 mg Cotensid) angeführt, die bestätigte, daß keine großen „Fußbälle“ mehr vorhanden waren (siehe Abbildung 52). Die manuelle Auswertung der Teilchengröße (siehe graue Balken in Abbildung 52) in diesen Bildern ergaben, daß 40 % der Partikel zwischen 110 und 120 nm lagen, weitere 27 % zwischen 140 und 150 nm.

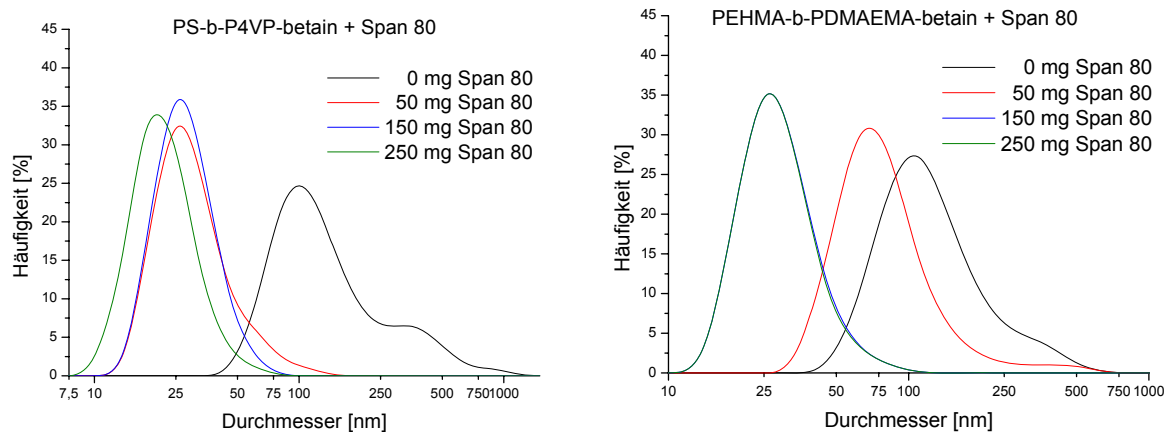


**Abbildung 52:** Probe 84: TiO<sub>2</sub>-Partikel modifiziert mit 58, NaOH-Fällung mit 100 mg Cotensid, links: Linie: DLS, Balken: numerische Auswertung der SEM-Aufnahme; rechts: SEM-Aufnahme

Die Verringerung der Oberflächenspannung, die sich durch kleinere Partikel zeigen sollte, konnte durch dieses Experiment jedoch nicht verifiziert werden. Ein Grund dafür könnte die hohe Salzkonzentration des Precursormaterials in der wässrigen Phase sein, aufgrund derer die Polyethergruppe des Lutensol TO3 wegen des Aussalzeffektes nicht mehr so gut löslich war. Span 80 (siehe Tabelle 11 auf Seite 51) sollte in diesem Fall bessere Dienste leisten, da es mehrere Hydroxygruppen besitzt. Es wurde als niedermolekulares Tensid dem Blockcopolymer Poly(styrol-b-4-vinylpyridin-betain) **58** sowie zum Vergleich auch Poly(2-ethylhexylmethacrylat-b-2-dimethylaminoethylmethacrylat-betain) **165** zugegeben, um TiO<sub>2</sub>-Partikel herzustellen. Die Ansatzgröße war analog zu den Versuchen mit Lutensol TO3 (siehe Tabelle 24 und Abbildung 53).

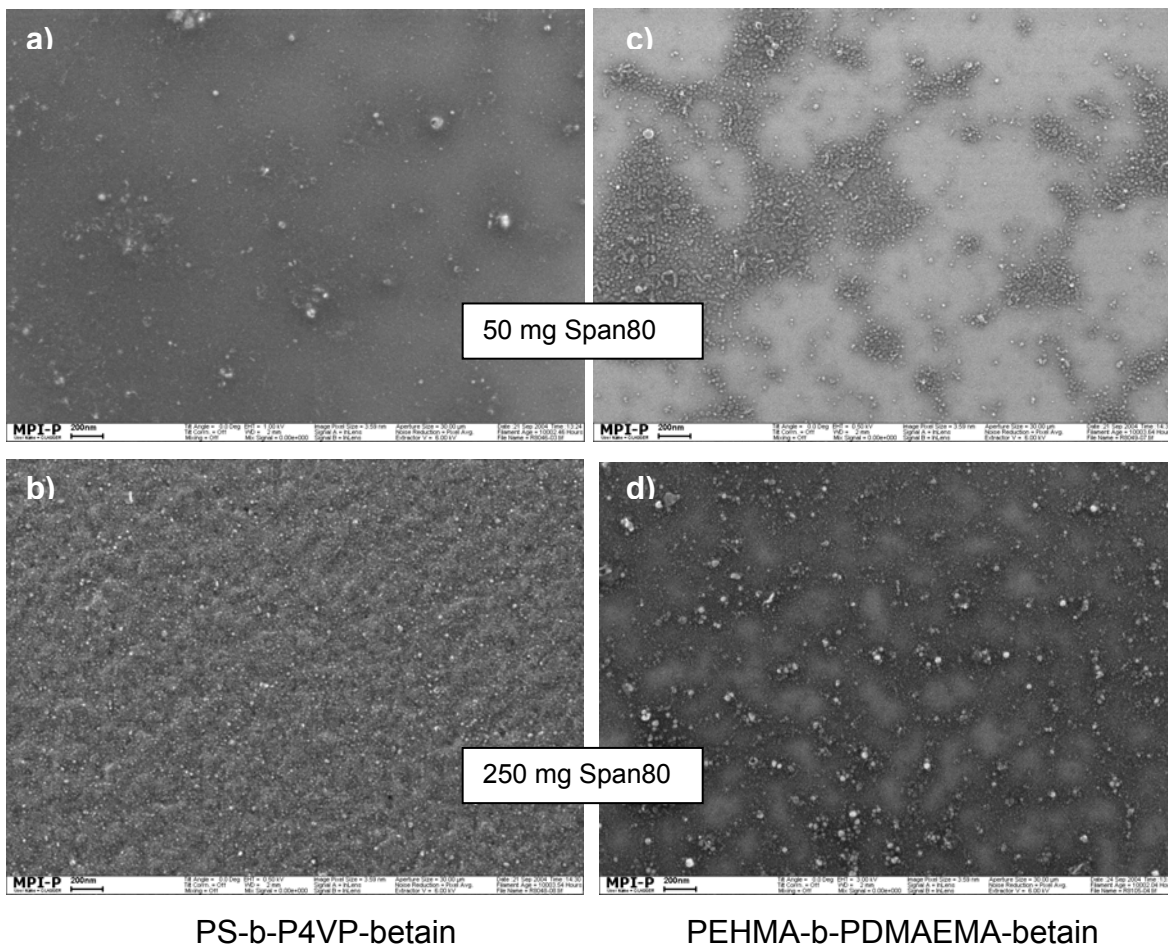
**Tabelle 24:** TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel durch Zugabe von Cotensid Span 80, pro Emulsion 100 mg PS-b-P4VP-betain **58** bzw. PEHMA-b-PDMAEMA-betain **165**, 11,7 g Toluol, 0,5 g 1,2 M TiO<sub>2</sub>-Lösung

Probe	Polymer	Span 80 [mg]	Verhältnis Cotensid:Blockcopolymer	Partikelgröße [nm]
74	PS-b-P4VP-betain <b>58</b>	0	0	101; 300 (bimodal)
114		50	0,5 : 1	26
115		150	1,5 : 1	26
116		250	2,5 : 1	20
110	PEHMA-b-PDMAEMA-betain <b>165</b>	0	0	105; 330 (bimodal)
117		50	0,5 : 1	68
118		150	1,5 : 1	26
119		250	2,5 : 1	26



**Abbildung 53:** Lichtstreuung der mit Blockcopolymer + Cotensid Span 80 hergestellten TiO<sub>2</sub>-Partikel

Beide Graphiken in Abbildung 53 zeigen den gleichen Trend: Je mehr Cotensid zugesetzt wurde, desto kleiner wurden die Partikel. Es fällt jedoch auf, daß jeweils zwei Kurven beinahe deckungsgleich sind: Bei PS-b-P4VP-betain sind es die beiden kleineren Konzentrationen und bei PEHMA-b-PDMAEMA-betain die beiden größeren. Der Zusammenhang zwischen der Konzentration und der Partikelgröße war also nicht linear. Entscheidend war aber die Tatsache, daß die Anwesenheit des Cotensides die Partikelgröße von bisher über 100 nm auf deutlich unter 100 nm herabsetzte. Abbildung 54 zeigt die SEM-Aufnahmen der Partikel, die mit 50 und 250 mg Span 80 hergestellt wurden. Die Aufnahmen der Partikel mit 50 mg Span 80 (Abbildung 54 a) und c)) zeigen bei einer insgesamt guten Redispersierung einzelne größere Partikel, die auch in der dynamischen Lichtstreuung in Abbildung 53 durch das Auslaufen der Kurven nach rechts erkennbar waren. In der SEM-Aufnahme der mit Zusatz von 250 mg Span 80 hergestellten Partikel (Abbildung 54 b) und d)) waren hingegen keine größeren Partikel sichtbar. Dies stimmte auch gut mit den Ergebnissen der dynamischen Lichtstreuung (Abbildung 53) überein, deren grüne Kurven eine monomodale Partikelverteilung zeigen, bei denen keine Partikel über 100 nm (PS-b-P4VP-betain) bzw. 110 nm (PEHMA-b-PDMAEMA-betain) vorhanden waren.



**Abbildung 54:** SEM-Aufnahmen der mit Cotensid hergestellten  $\text{TiO}_2$ -Partikel. Der Balken entspricht 200 nm.

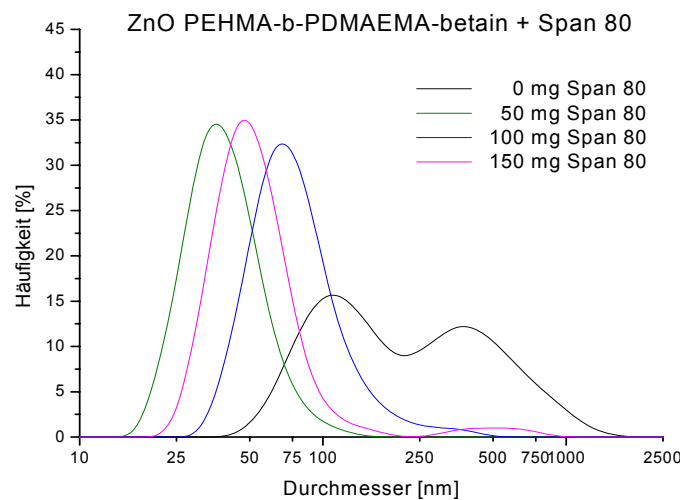
Im Vergleich zu Lutensol TO3 hatte Span 80 einen wesentlich größeren Einfluß auf die Partikelgröße. Während im ersten Fall hauptsächlich die größeren Partikel der bimodalen Verteilung verschwanden, trat bei Span 80 eine echte Verkleinerung der Partikel auf. In beiden Fällen zeigte sich außerdem, daß ein Verhältnis von Cotensid zu Copolymer von mehr als 1,5 keine wesentlichen Veränderungen mehr brachte. Daher wurde im Konzentrationsbereich bis zum Verhältnis 1,5 : 1 eine weitere Versuchsreihe mit Zinkoxid durchgeführt, um zu zeigen, daß die Wirkung des Cotensides nicht auf  $\text{TiO}_2$  beschränkt ist. Als Copolymer wurde PEHMA-b-PDMAEMA-betain **165** eingesetzt (siehe Tabelle 25).



**Tabelle 25:** Synthese der ZnO-Partikel bei Zugabe von Span 80, pro Emulsion 11,7 g Toluol und 100 mg PEHMA-b-PDMAEMA-betain 165

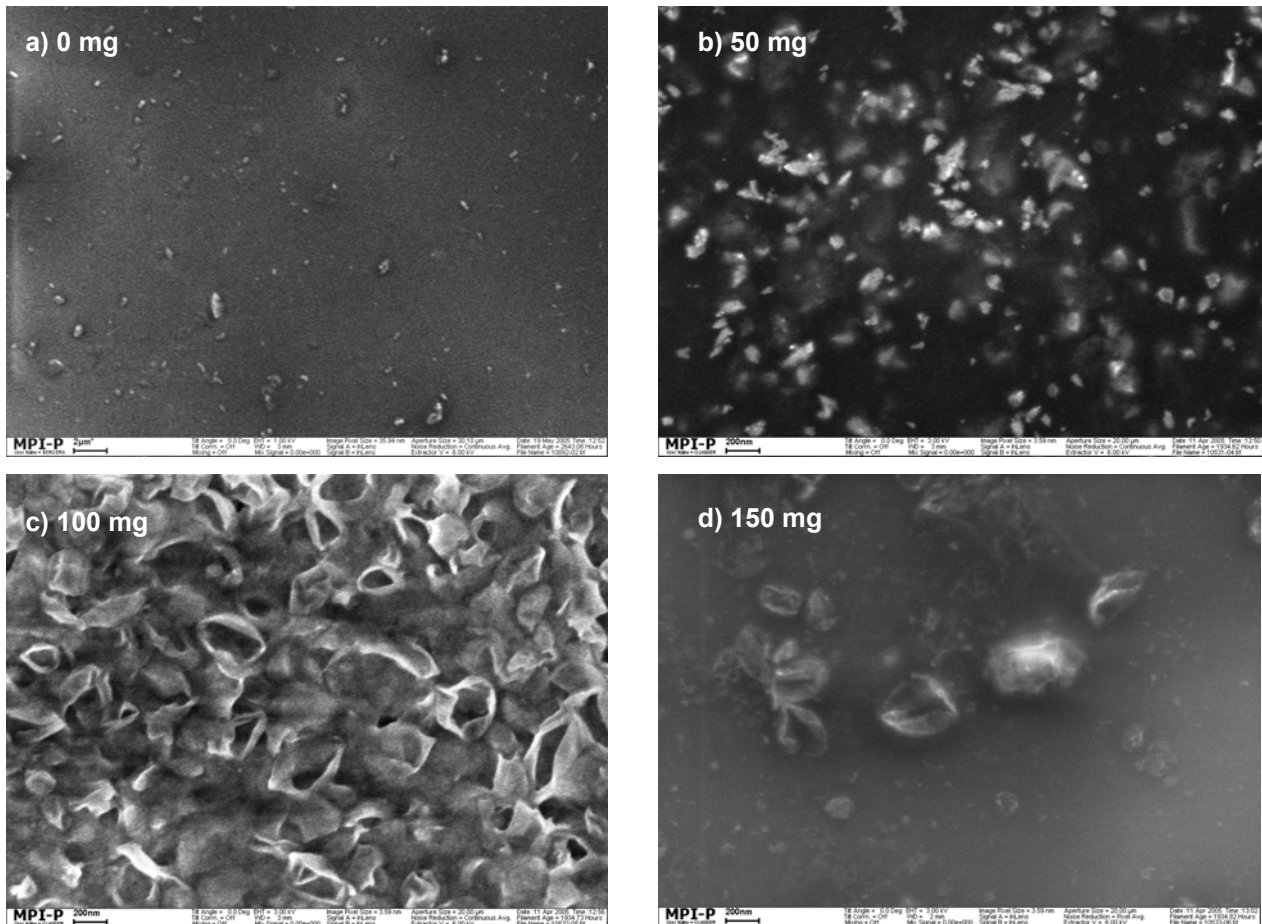
Probe	Span80 [mg]	Verhältnis Cotensid:Blockcopolymer	Partikelgröße [nm]
207	0	0	110; 390 (bimodal)
204	50	0,5 : 1	35
205	100	1,0 : 1	69
206	150	1,5 : 1	47

Die Ergebnisse der dynamischen Lichtstreuung sind in Abbildung 55 zusammengefaßt.



**Abbildung 55:** Dynamische Lichtstreuung (90°, Toluol) von Zinkoxid mit Cotensid Span 80

Das kleinste Peakmaximum von 35 nm sowie gleichzeitig die engste Verteilung wies die Probe mit 50 mg Span 80 auf. Auffallend war auch, daß bei ihr als einzige die Partikel monomodal verteilt waren. Die ZnO-Partikel ohne Cotensid waren um ein Vielfaches größer und bimodal verteilt. Die Partikel der Proben mit 100 und 150 mg Span 80 waren ebenfalls bimodal, wenn auch der Anteil der großen Partikel gegenüber der Probe ohne Cotensid abnahm. Es schien also bei der Zudosierung von 50 mg Span 80 ein Optimum zu geben, bei dem das Cotensid die trägen amphiphilen Blockcopolymeren bei der Mizellbildung flexibler machte. Bei der Zugabe von weiterem Cotensid nahm dieser Effekt ab. Die Wirkung des niedermolekularen Tensides begann zu überwiegen und verdrängte den gewünschten Stabilisierungseffekt der hochmolekularen oberflächenaktiven Substanzen. Weiteren Aufschluß über die Partikel brachten außerdem folgende SEM-Aufnahmen (Abbildung 56):



**Abbildung 56:** SEM-Aufnahmen der ZnO-Partikel mit Zusatz von 0, 50, 100 und 150 mg Span 80. Der Balken entspricht 2 µm (a) bzw. 200 nm (b,c,d).

Ohne Zusatz von Cotensid waren große Partikel sichtbar, die zur bimodalen Verteilung führten (Abbildung 56 a), zu beachten ist der Maßstab von 2 µm). Bei Zusatz von 50 mg Span 80 zeigte die SEM-Aufnahme (Abbildung 56 b)) in Übereinstimmung mit der dynamischen Lichtstreuung in Abbildung 55 gut redispergierte Partikel. In den Aufnahmen c) und d) der Abbildung 56 waren keine anorganischen Partikel der erwarteten Form erkennbar. Vermutlich handelte es sich um organisches Material, eventuell überschüssiges Span 80, das nicht an der Partikeloberfläche haften blieb. Dies würde das Optimum bei 50 mg Span 80 als Zusatz bestätigen, da das Cotensid bei höherer Dosis nicht mehr zur Partikelbildung beitrug, sondern in der organischen Lösung verblieb.

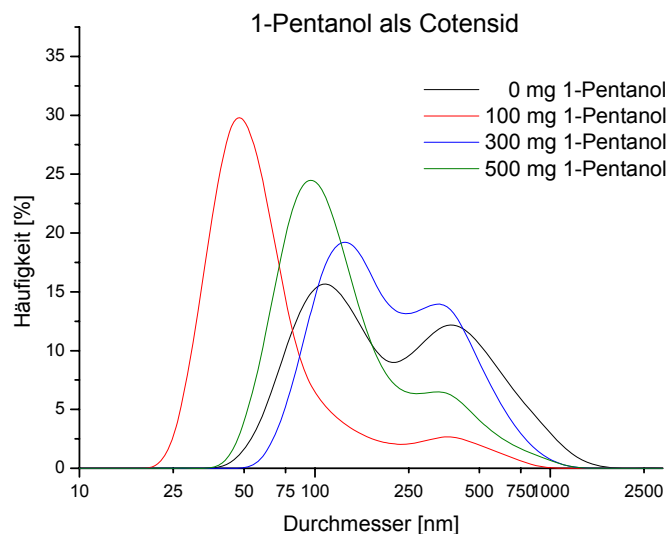
Um den Einfluß eines weiteren Tensides als Zusatz zu überprüfen, wurde eine Konzentrationsreihe mit 1-Pentanol durchgeführt (ebenfalls mit ZnO und PEHMA-b-PDMAEMA-betain **165**). Bei 1-Pentanol handelt es sich um ein semipolares Molekül, das nur sehr schwache Tensideigenschaften besitzt. Der Effekt des kleinen

Weichmachermoleküls, das die Beweglichkeit der Blockcopolymermoleküle erhöht, konnte jedoch trotzdem auftreten. Das zuvor getestete Lutensol TO3 besaß neben der Hydroxygruppe drei Ethylenoxid-Einheiten, was bei Pentanol nicht der Fall war. Daher wurde von Pentanol ein geringerer Einfluß erwartet, weswegen bei dessen Zugabe höhere Einwaagen gewählt wurden (siehe Tabelle 26).

**Tabelle 26:** Synthese der ZnO-Partikel bei Zugabe von 1-Pentanol, pro Emulsion 11,7 g Toluol und 100 mg PEHMA-b-PDMAEMA-betain 165

Probe	1-Pentanol [mg]	Verhältnis Cotensid:Blockcopolymer	Partikelgröße [nm]
207	0	0	110; 390 (bimodal)
208	100	1 : 1	47; 370 (bimodal)
209	300	3 : 1	134; 330 (bimodal)
210	500	5 : 1	96; 340 (bimodal)

Die Ergebnisse der Lichtstreuung der unter Zugabe von 1-Pentanol hergestellten Zinkoxid-Partikel sind in Abbildung 57 dargestellt.



**Abbildung 57:** Dynamische Lichtstreuung (90°, Toluol) von Zinkoxid mit Cotensid 1-Pentanol

Abbildung 57 zeigt wie erwartet den geringeren Effekt des 1-Pentanol auf die Verkleinerung der Partikel verglichen mit Span 80. Analog zu Span 80 war jedoch auch bei 1-Pentanol zu beobachten, daß die Partikelgröße bei zunehmender Dosierung des Cotensides ein Minimum durchlief. Allerdings war 1-Pentanol nicht so wie Span 80 in der Lage, die bimodale Verteilung zu unterdrücken. Die Partikelgröße erreichte bei der Konzentration von 100 mg 1-Pentanol ein Minimum und stieg bei höheren Konzentrationen wieder an. Auch hier wurde wie im Falle von Span 80 der

Effekt der Partikelstabilisierung der hochmolekularen Tenside mit zunehmender Cotensid-Konzentration nicht unterstützt, sondern verdrängt. Dies ist damit zu begründen, daß die organische Phase durch das darin gelöste 1-Pentanol hydrophiler wurde, was die Stabilität der Emulsion herabsetzte. In Kapitel 5.1 war gezeigt worden, daß niedermolekulare Tenside allein nicht in der Lage waren, die inversen Emulsionen zu stabilisieren. Bei einem zu großen Verhältnis des Cotensides zum amphiphilen Blockcopolymer begann der Einfluß des niedermolekularen Tensides zu überwiegen, wodurch die Stabilität der Emulsion herabgesetzt wurde.

1-Pentanol verkleinerte die Partikelgröße in geringerem Maße als Lutensol TO3 und Span 80, was auf die schwache Tensideigenschaft zurückzuführen war. Der Einfluß auf die Partikelgröße ist daher zum überwiegenden Teil der Funktion als Weichmacher zuzuschreiben.

### **5.5.1 Zusammenfassung des Einflusses von Cotensiden**

Die Zugabe von niedermolekularen Tensiden zu amphiphilen Blockcopolymeren, die eine inverse Emulsion zur Partikelsynthese stabilisierten, führte generell zu kleineren Partikeln. Als Begründung dafür kamen zwei Modelle in Betracht. Einerseits setzten die zusätzlichen Tenside die Grenzflächenspannung in der Emulsion herab, was zu kleineren Tröpfchen und in weiterer Folge zu kleineren Partikeln führte.<sup>140</sup> Andererseits erhöhten die niedermolekularen Tenside die Dynamik der in den Kapiteln 4.3 und 5.4 als „frozen structures“ beschriebenen Mizellen der amphiphilen Blockcopolymeren, indem sie zwischen den Polymerketten als „Weichmacher“ fungierten und so die Austauschprozesse zwischen den Mizellen beschleunigten bzw. ermöglichten. Untermauert wurde diese Überlegung durch die Tatsache, daß der Zusatz der niedermolekularen Tenside die bimodale Größenverteilung der Nanopartikel unterdrückte und zu kleineren und monomodal verteilten Partikeln führte. Im Detail hatte Span 80, das über eine lange hydrophobe Kette und drei Hydroxygruppen verfügt, den größten Effekt. Lutensol TO3 und 1-Pentanol bewirkten tendenziell den gleichen Effekt, jedoch in geringerem Ausmaß. Dies ist auf den weniger hydrophilen Charakter der beiden nur eine Hydroxygruppe enthaltenden Tenside zurückzuführen. In allen drei Fällen führte ein zu hoher Anteil an niedermolekularem Cotensid wieder zu einer Erhöhung der Partikelgröße, da der

Stabilisierungseffekt der amphiphilen Copolymere, der bei den hohen Salzkonzentrationen notwendig war (siehe Kapitel 5.1), in den Hintergrund gedrängt wurde.

## **5.6 Weitere Einflußfaktoren auf die Partikelgröße**

Bisher war gezeigt worden, daß die Wahl zwischen Ein- und Zwei-Emulsionsverfahren einen Einfluß auf die Partikelbildung hatte. Des Weiteren hatten die Struktur des amphiphilen Copolymers (Block oder statistisch) und die Zugabe von Cotensiden im Falle der Blockcopolymere eine Veränderung der Partikelgröße bewirkt. Von den zahlreichen Parametern, die im inversen Emulsionsverfahren verändert werden können, wurden im Folgenden drei weitere Parameter variiert, von denen ein Einfluß auf die Partikelgröße erwartet wurde. Zuerst wurde die Konzentration der Precursorlösungen verringert, da ein geringerer Anteil an anorganischem Material auch kleinere Partikel zur Folge haben sollte. Anschließend wurde die Polymerkonzentration verringert, um zu überprüfen, wie flexibel diese in Bezug auf die Stabilität der inversen Emulsionen gestaltet werden konnte. Des Weiteren wurde Toluol durch zwei andere organische Lösungsmittel ersetzt, um deren Einfluß auf die Tröpfchen- und damit auf die Partikelgröße zu untersuchen. Zuletzt wurde, wie schon beim Ein-Emulsionsverfahren geschehen, der Anteil der wäßrigen Phase an der Emulsion herabgesetzt, da dadurch, wie zuvor schon beobachtet, eine geringere Partikelgröße erwartet wurde.

### **5.6.1 Einfluß der Konzentration der Precursorlösungen bei**

#### **Cotensidzugabe**

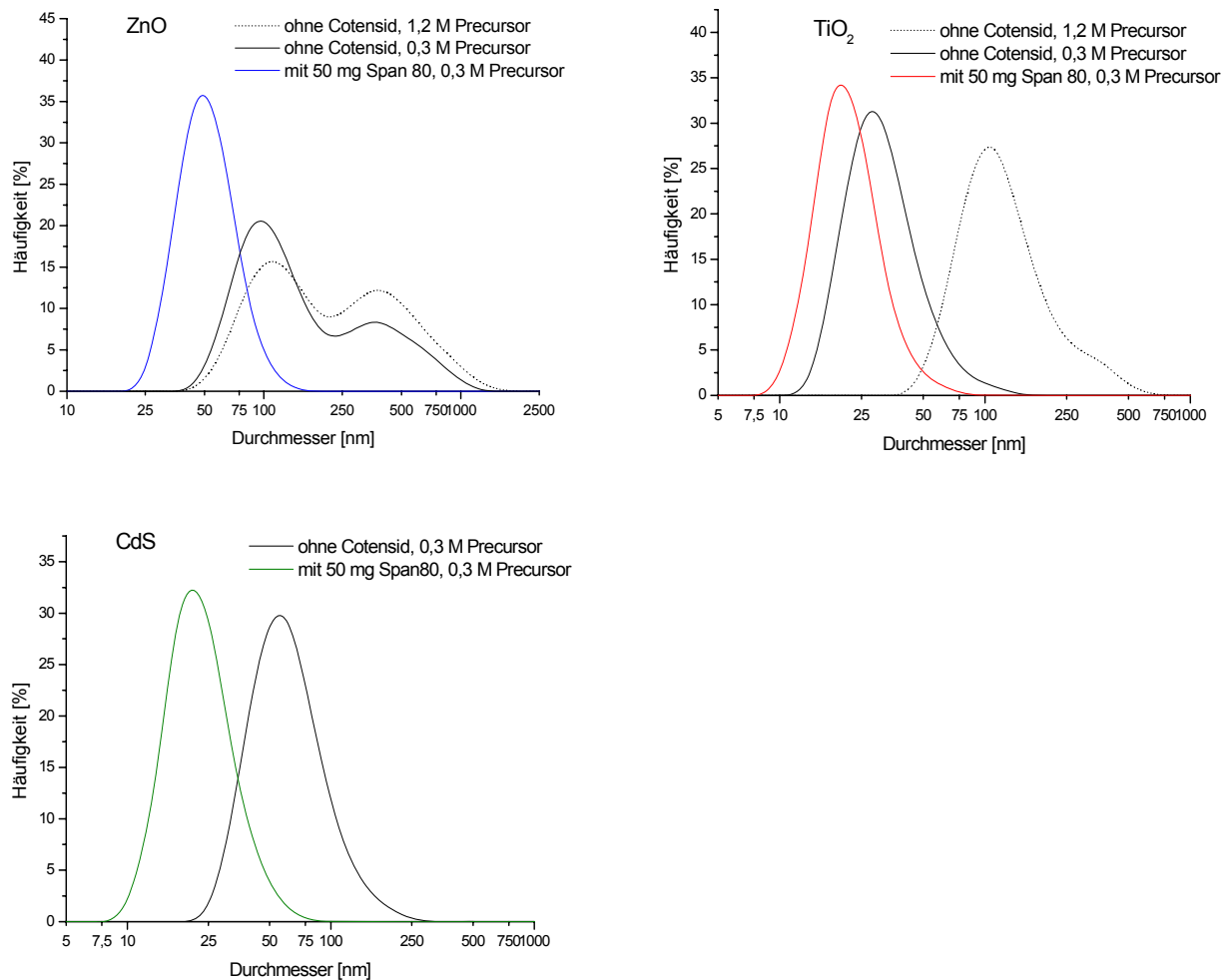
Die Verringerung der Konzentration des anorganischen Materials sollte sich von den verschiedenen Parametern am stärksten auf die Partikelgröße auswirken und ist damit ein wichtiger Parameter zur Steuerung der Partikelgröße. Die Konzentration der Precursorlösungen wurde von bisher 1,2 mol/l auf ein Viertel dieses Wertes herabgesetzt (0,3 mol/l). Von den untersuchten Cotensiden lieferte Span 80 den wirkungsvollsten Beitrag zur Partikelverkleinerung. Daher wurden zusätzlich Versuche bei Zugabe von 50 mg (entspricht 50 Gew.% des amphiphilen Copolymers), die sich als optimal herausgestellt hatte (siehe Kapitel 5.5), durchgeführt. Es wurden erneut TiO<sub>2</sub>-, ZnO-, und zusätzlich CdS-Partikel hergestellt.

Mit diesem Versuch sollte nochmals der Einfluß des anorganischen Materials auf die Partikelbildung untersucht werden (siehe Tabelle 27).

**Tabelle 27:** Synthese der Partikel mit Zusatz von Span 80, Konzentration der Precursorlösungen 0,3 M

Probe	Cotensidzugabe	Partikelgröße [nm]
170	ZnO	100; 370 (bimodal)
195	ZnO + Span80	49
193	TiO <sub>2</sub>	25
194	TiO <sub>2</sub> + Span80	20
174	CdS	56
196	CdS + Span80	20

Die Ergebnisse der dynamischen Lichtstreuung sind in Abbildung 58 dargestellt.



**Abbildung 58:** Dynamische Lichtstreuung (90°, Toluol) von ZnO, TiO<sub>2</sub> und CdS. Schwarze Kurven: ohne Cotensid, farbige Kurven: mit 50 mg Span 80

Wie aus den Lichtstreuukurven der TiO<sub>2</sub>- und der ZnO-Partikel (Abbildung 58 oben) zu erkennen ist, führte die Verringerung der Konzentration der Precursorlösungen zu kleineren Partikeln. So nahm das Partikelgrößenmaximum bei ZnO von 110 nm auf 100 nm ab, die Verteilung reichte anstatt bis 2000 nm nur mehr bis knapp über 1000 nm. Die Verteilung blieb allerdings bimodal. Bei TiO<sub>2</sub> verringerte sich das Maximum von 105 nm auf 25 nm. Es zeigte sich, daß bei geringerer Precursorkonzentration die Partikelgröße abnahm, jedoch bei den unterschiedlichen anorganischen Materialien TiO<sub>2</sub> und ZnO unterschiedlich stark.

Einen wesentlich stärkeren Einfluß hatte die Zugabe des Cotensides, die in allen drei Fällen zu einer deutlichen Verringerung der Partikelgröße und auch deren Größenverteilung führte. Im Falle von ZnO wurde die bimodale Verteilung durch Zugabe des Cotensides monomodal. Bei TiO<sub>2</sub> und CdS konnten ein Größenmaximum von 20 nm und eine maximale Partikelgröße von unter 100 nm erreicht werden. Zusammenfassend zeigte sich in diesen Versuchen erneut die Wirkung des Cotensides als entscheidend für die Bildung kleinerer Partikel.

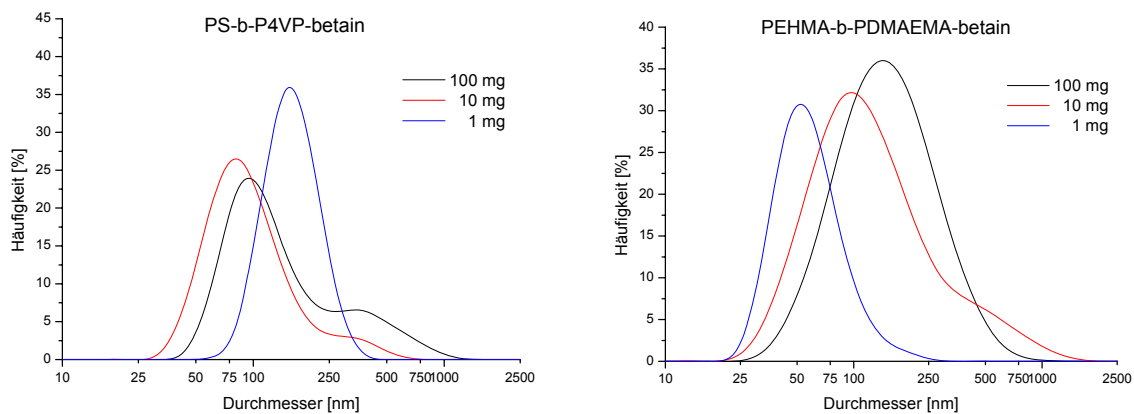
### 5.6.2 Einfluß der Konzentration der Blockcopolymerere

Ein weiterer Parameter, der sich auf die Partikelgröße auswirkt, ist die Konzentration des Emulgators. Um dessen Rolle zu verstehen, wurde die Konzentration der Blockcopolymerere bei der TiO<sub>2</sub>-Partikelherstellung ausgehend vom bisher durchgeführten Ansatz verringert. Es sollte gezeigt werden, ob die Konzentration des Emulgators herabgesetzt werden konnte, ohne daß die Stabilität der inversen Emulsion abnahm. Diese Experimente wurden sowohl mit PS-b-P4VP-betain **58** als auch mit PEHMA-b-PDMAEMA-betain **165** durchgeführt. Die Menge des amphiphilen Copolymers wurde von 100 mg auf 10 mg und 1 mg reduziert (siehe Tabelle 28).

**Tabelle 28:** Synthese der ZnO-Partikel bei unterschiedlichen Blockcopolymerkonzentrationen

Probe	Polymer	Einwaage [mg]	Partikelgröße [nm]
131	PS-b-P4VP-betain <b>58</b>	100	95; 350 (bimodal)
132		10	80; 305 (bimodal)
133		1	155
134	PEHMA-b-PDMAEMA-betain <b>165</b>	100	142
135		10	97
136		1	52

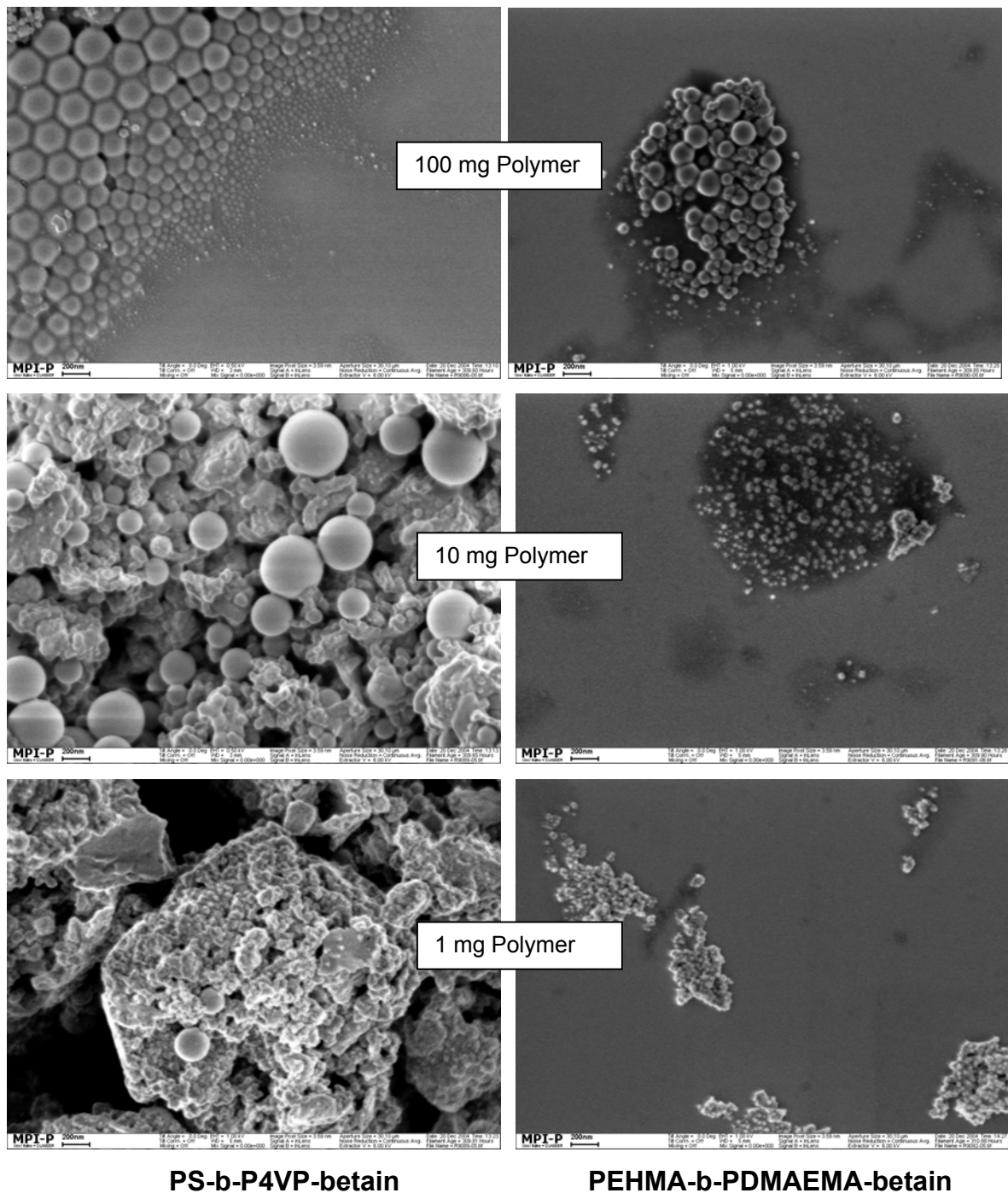
Die Ergebnisse der Lichtstreuung sind in Abbildung 59 dargestellt.



**Abbildung 59:** Lichtstreuung der TiO<sub>2</sub>-Partikel. Partikelhülle: links: PS-b-P4VP-betain, rechts: PEHMA-b-PDMAEMA-betain

Bei einem Vergleich der Lichtstreuungskurven (Abbildung 59) ließ sich keine eindeutige Tendenz der Partikelgrößen in eine Richtung feststellen. Im Falle PS-b-P4VP-betain schien die Partikelgröße mit Abnahme der Polymerkonzentration zunächst etwas abzunehmen, bei weiterer Reduzierung des Copolymers jedoch wieder zuzunehmen. Im Falle PEHMA-b-PDMAEMA-betain wurden die Partikel mit abnehmender Polymermenge laut Lichtstreuung kleiner. Um dies zu verifizieren wurden die folgenden SEM-Bilder zu Rate gezogen (Abbildung 60):





**Abbildung 60:** SEM-Aufnahmen der  $\text{TiO}_2$ -Partikel, mit verschiedenen Konzentrationen an Blockcopolymer hergestellt. Der Balken entspricht 200 nm.

Die SEM-Aufnahmen zeigten im Falle des PS-b-P4VP-betain (linke Seite), daß nur bei der höchsten Konzentration des Polymers modifizierte  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel entstanden. Bei geringerer Konzentration entstand ein großer Anteil an undefinierten Strukturen, und es bildeten sich nur einzelne sphärische Partikel. Wurden die Partikel mit PEHMA-b-PDMAEMA-betain modifiziert, entstanden bei 100 mg und bei 10 mg anorganische  $\text{TiO}_2$ -Partikel, wobei man bei 10 mg im SEM auch Agglomerate sieht.

Bei 1 mg Polymer bildeten alle Partikel Agglomerate. Die Verringerung der Konzentration der Blockcopolymere hatte also zur Folge, daß sich keine vollständige Partikelhülle mehr bildete, was zu Aggregaten oder zu größeren Kristallen führte. Die Konzentration der Blockcopolymere darf daher bei der Herstellung der Nanopartikel nicht wesentlich auf 1/10 oder 1/100 der Ausgangskonzentration verringert werden.

### **5.6.3 Alternative organische Lösungsmittel zu Toluol**

In den bisherigen Experimenten wurde ausschließlich Toluol als organische Phase bei der Partikelherstellung eingesetzt. Um zu verifizieren, ob mit anderen Lösungsmitteln bessere Resultate erzielt werden konnten, wurde nach weiteren Möglichkeiten gesucht. Eine Änderung der Polarität könnte einen Einfluß auf die Emulsion und damit auf die Partikelbildung haben. Folgende Kriterien waren für die Auswahl des Lösungsmittels entscheidend:

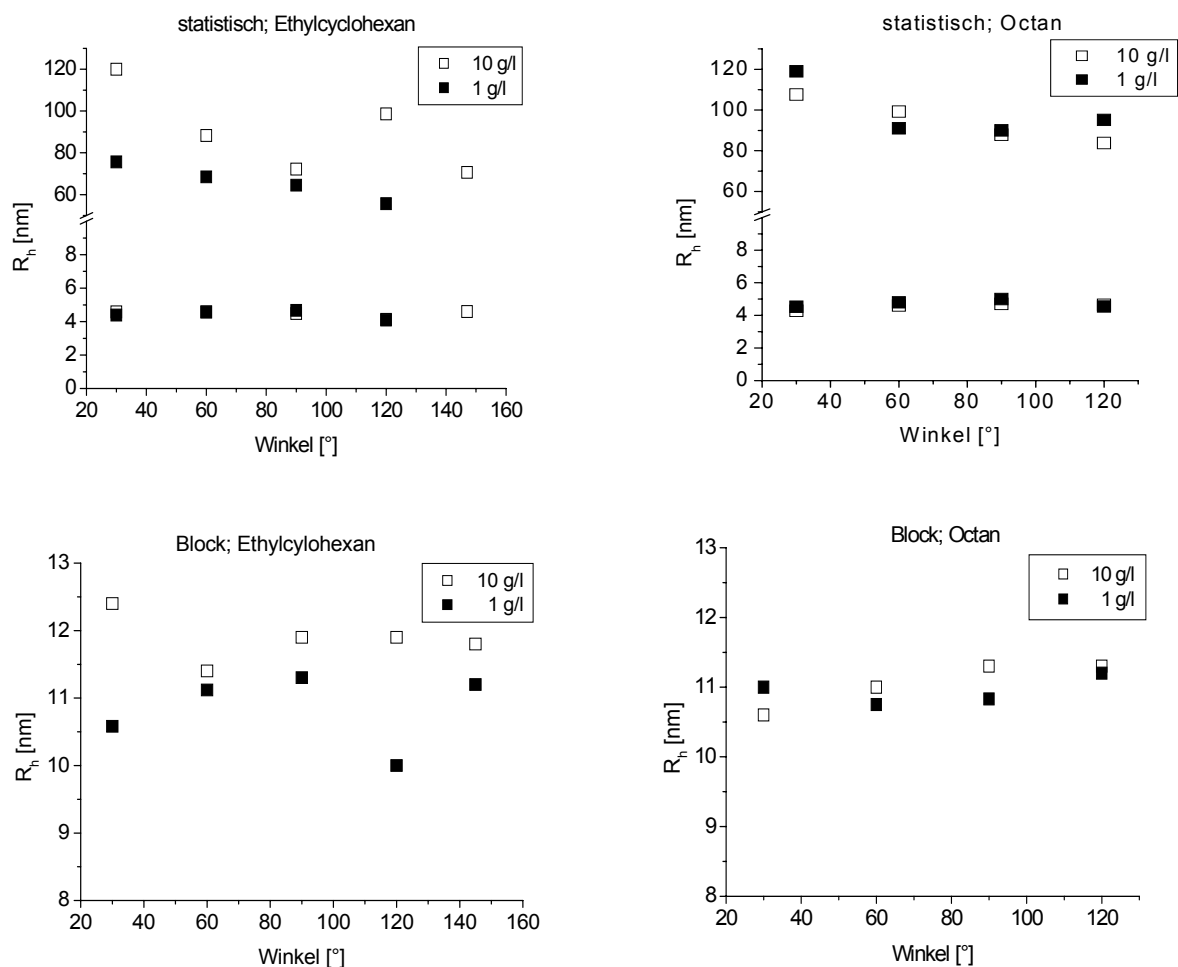
- Das eingesetzte amphiphile Copolymer muß im organischen Lösungsmittel löslich sein.
- Die Mischbarkeit mit Wasser darf praktisch nicht vorhanden bzw. nur sehr gering sein.
- Der Siedepunkt muß über 100 °C liegen, da beim Trocknen der Partikel das Wasser zuerst abdestilliert werden muß, um ein Zusammenbrechen der Emulsion vor Bildung der hydrophobisierten Partikel zu verhindern.

Aus diesen Gründen wurden Ethylcyclohexan und n-Octan als alternative Lösungsmittel für die Partikelherstellung ausgewählt, die beide über 100 °C sieden (n-Octan: 125,7 °C, Ethylcyclohexan: 131 °C). Toluol siedet zum Vergleich bei 110,8 °C. Ethylcyclohexan und n-Octan weisen außerdem eine geringere Polarität als Toluol auf und sind daher mit Wasser weniger mischbar.

#### **5.6.3.1 Dynamische Lichtstreuung der Polymere in Ethylcyclohexan und n-Octan**

Um zu untersuchen, wie sich die amphiphilen Polymere in den Lösungsmitteln verhalten, wurden zunächst dynamische Lichtstreuungsexperimente der Polymere durchgeführt. Als Polymer wurde PEHMA-PDMAEMA-betain 85 : 15 mol%,

$M_n = 15000$  g/mol verwendet, das sowohl als Block- (Probe **165**) als auch als statistisches Copolymer (Probe **ED20**) untersucht wurde. Es wurde erwartet, daß die Blockcopolymeren aufgrund ihrer Struktur Mizellen bilden, wie dies schon bei Poly(styrol-b-4-vinylpyridin-betain) beobachtet worden war (siehe Kapitel 4.3.1.2 und 4.3.2.2, Seiten 37ff.). Als Konzentrationen wurden 1 g/l und 10 g/l gewählt. 0,1 g/l hatten in früheren Lichtstreuungsexperimenten nicht zu aussagekräftigen Ergebnissen geführt (siehe Kapitel 4.3.1.2). In Abbildung 61 sind die Lichtstreuungskurven der Polymere in Ethylcyclohexan und n-Octan dargestellt.



**Abbildung 61:** Dynamische Lichtstreuung PEHMA-b/stat-PDMAEMA-betain 1 g/l und 10 g/l in Ethylcyclohexan und n-Octan. Oben: statistisches Copolymer, unten: Blockcopolymer

Die dynamische Lichtstreuung des Blockcopolymeren (Abbildung 61 unten) zeigte einen Prozeß, der bei beiden Konzentrationen und in beiden Lösungsmitteln bei ca. 11 nm auftrat. Im gleichen Größenbereich war dies in auch für PS-b-P4VP-betain in Toluol beobachtet worden (Kapitel 4.3.1.2). Daraus ließ sich wie bei PS-b-P4VP-

betain die Mizellbildung erkennen. Im Gegensatz zu PS-b-P4VP-betain in Toluol trat hier jedoch kein slow mode-Effekt auf, der Signale bei etwa 100 nm zur Folge hatte. Das System PEHMA-b-PDMAEMA-betain konnte aufgrund der geringen Brechungsindexdifferenz nicht in Toluol vermessen werden.

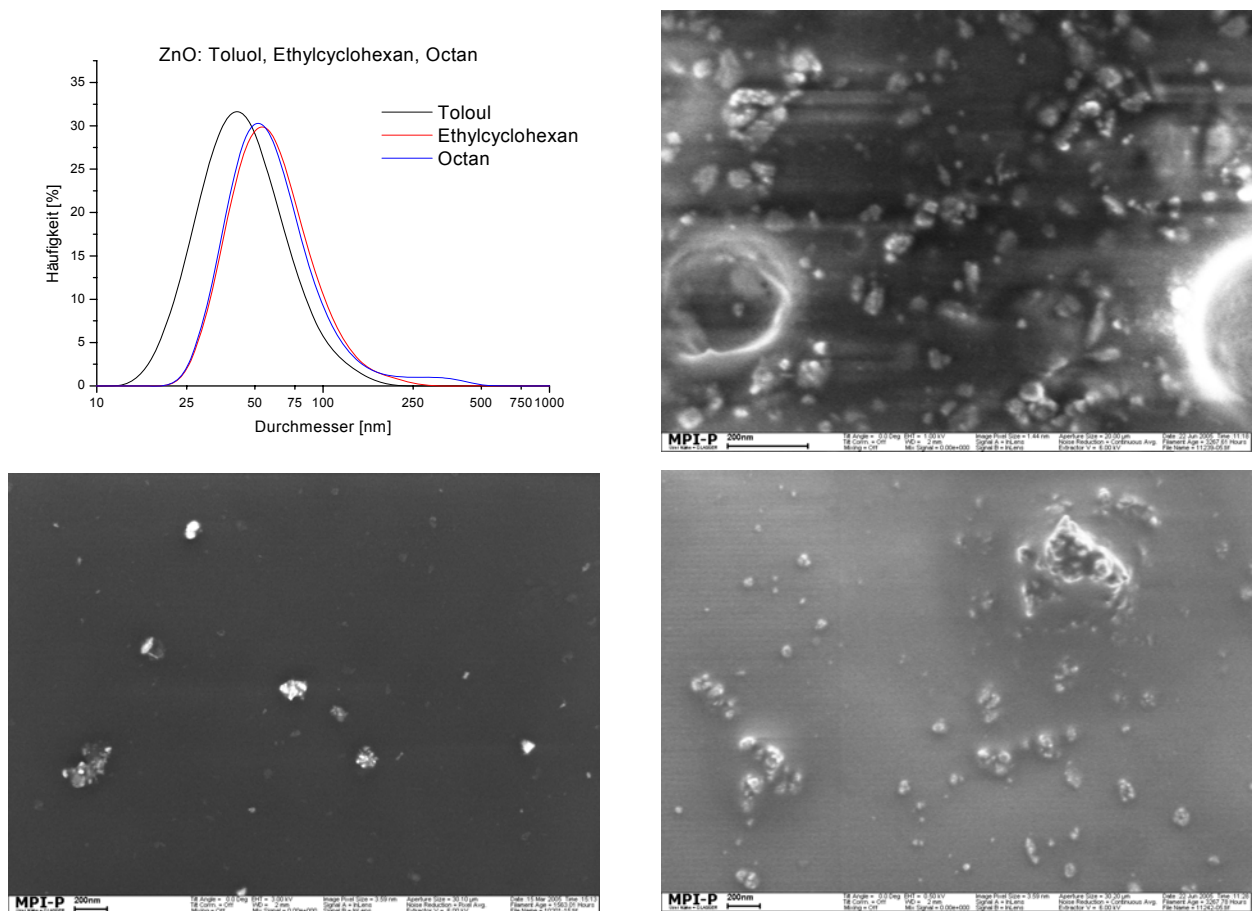
Das statistische Copolymer zeigte in beiden Lösungsmitteln unabhängig von der Konzentration zwei Signale, eines bei 4 nm und eines bei 80-120 nm. Beim statistischen Copolymer war das Signal bei 4 nm das Copolymer selbst, das in einzelnen Ketten vorlag. Die Größe von 80-120 nm könnte Aggregaten entsprechen, die nicht vollständig gelöst waren. Tatsächlich mußte die Lösung des statistischen Copolymers vor der Messung auf 60 °C erhitzt werden, damit diese klar wurde. Es könnten aber auch aufgrund von slow mode-Effekten größere Domänen entstanden sein, die in der Lichtstreuung dementsprechend sichtbar wurden. Ein Signal im Bereich von 10 – 15 nm, das auf Mizellbildung schließen läßt, trat bei den statistischen Copolymeren im Unterschied zu den Blockcopolymeren nicht auf. Bei letzteren hingegen trat kein Signal bei 4 nm auf, daß auf einzelne Polymerketten hätte schließen lassen können. Zusammenfassend konnte mit diesen Versuchen gezeigt werden, daß das amphiphile Blockcopolymer PEHMA-b-PDMAEMA-betain in den untersuchten organischen Lösungsmitteln Ethylhexylmethacrylat und n-Octan Mizellen bildete, wie es auch für PS-b-P4VP-betain in Toluol gezeigt worden war. Das statistische Copolymer PEHMA-stat-PDMAEMA-betain bildete dort wiederum keine Mizellen, sondern lag in einzelnen Ketten bzw. größer assoziierten Domänen vor. Für die Partikelbildung kann daher der gleiche Mechanismus zugrunde gelegt werden, wie er für das Lösungsmittel Toluol beschrieben wurde (Kapitel 5.4).

Die Lichtstreuungsmessungen können allerdings nur einen Anhaltspunkt dafür geben, wie groß die Partikel nach der Synthese sein werden. Die Größe der Tröpfchen in der W/O-Emulsion ist schwierig vorherzusagen. Nur die Synthese der Partikel selbst führt zu einem sicheren Ergebnis, weswegen diese am Beispiel von Zinkoxid in den beiden alternativen Lösungsmitteln durchgeführt wurde.

### **5.6.3.2 Zinkoxidpartikel in Ethylcyclohexan und n-Octan**

An den anorganischen Partikeln wird der Einfluß der organischen Phase auf die Tröpfchenbildung und damit auf die Partikelgröße am besten sichtbar. Daher wurde die Synthese der Zinkoxidpartikel in den verschiedenen organischen Phasen nach

dem Zwei-Emulsionsverfahren durchgeführt. Als Emulgator wurde PEHMA-b-PDMAEMA-betain **165** verwendet, wobei pro Emulsion 50 mg Span 80 zugegeben wurden. Dies hatte in vorangegangenen Versuchen zu den kleinsten Partikeln geführt (siehe Kapitel 5.5, Abbildung 53), um kleinere Partikel zu erhalten. Die Precursorkonzentration war wie in den vorangegangenen Versuchen 1,2 M in 0,5 g wäßriger Phase. Die Ergebnisse der Partikelsynthese aus Toluol, Ethylcyclohexan und n-Octan sind in Abbildung 62 dargestellt.



**Abbildung 62:** ZnO mit Toluol, Ethylcyclohexan und n-Octan als organische Phase hergestellt.  
links oben: dynamische Lichtstreuung nach Redispergierung in Toluol.  
SEM-Aufnahmen: links unten: Toluol, rechts oben: n-Octan, rechts unten: Ethylcyclohexan

Wie in der dynamischen Lichtstreuung aus Abbildung 62 ersichtlich ist, lieferten die beiden alternativen Lösungsmittel keine kleineren Partikel. Im Gegenteil, die Partikel, welche in Ethylcyclohexan und n-Octan hergestellt wurden, wiesen ein Partikelgrößenmaximum von 56 nm bzw. 55 nm auf und waren somit größer als die aus der Synthese mit Toluol (38 nm). Dies ist dadurch erklärbar, daß die hydrophoberen organischen Lösungsmittel durch die größere Grenzflächenspannung

zu größeren Tröpfchen in der Emulsion führten. Im Falle von n-Octan war in der dynamischen Lichtstreuung auch eine bimodale Verteilung zu beobachten. Die SEM-Aufnahmen in Abbildung 62 links zeigten im Falle des Toluols gut redispergierte Partikel, während bei Ethylcyclohexan und n-Octan (Abbildung 62 rechts) auch einige Agglomerate beobachtet werden konnten. Außerdem bildeten sich mit den beiden letztgenannten Lösungsmitteln keine definierten Morphologien aus, wie dies bei Toluol der Fall war. Tabelle 30 faßt die Partikelgrößen zusammen.

**Tabelle 29:** Synthese der ZnO-Partikel, pro Emulsion 11,7 g organische Phase und 100 mg PEHMA-b-PDMAEMA-betain 165 und 50 mg Span 80

Probe	organische Phase	Partikelgröße [nm]
197	Toluol	38
236	EtCycHex	56
237	n-Octan	55

Da also Ethylcyclohexan und n-Octan keine Verkleinerung der Partikelgrößen bewirkten, wurde für alle weiteren Partikelsynthesen Toluol eingesetzt.

Die bisher durchgeführten Versuche hatten gezeigt, daß die amphiphilen Blockcopolymeren für das inverse Emulsionsverfahren aufgrund der geringen Dynamik nur in Kombination mit Cotensiden geeignet waren. Wie in Kapitel 5.4 beschrieben, lieferten statistische Copolymeren aufgrund ihrer höheren Dynamik durchwegs kleinere Partikel als Blockcopolymeren ohne Cotensidzugabe. Aus diesem Grund wurden für die Untersuchungen der Parameter, die auf die Herstellung der Partikel einen Einfluß haben, im Folgenden statistische Copolymeren verwendet.

#### **5.6.4 Einfluß des Verhältnisses zwischen wäßriger und organischer Phase**

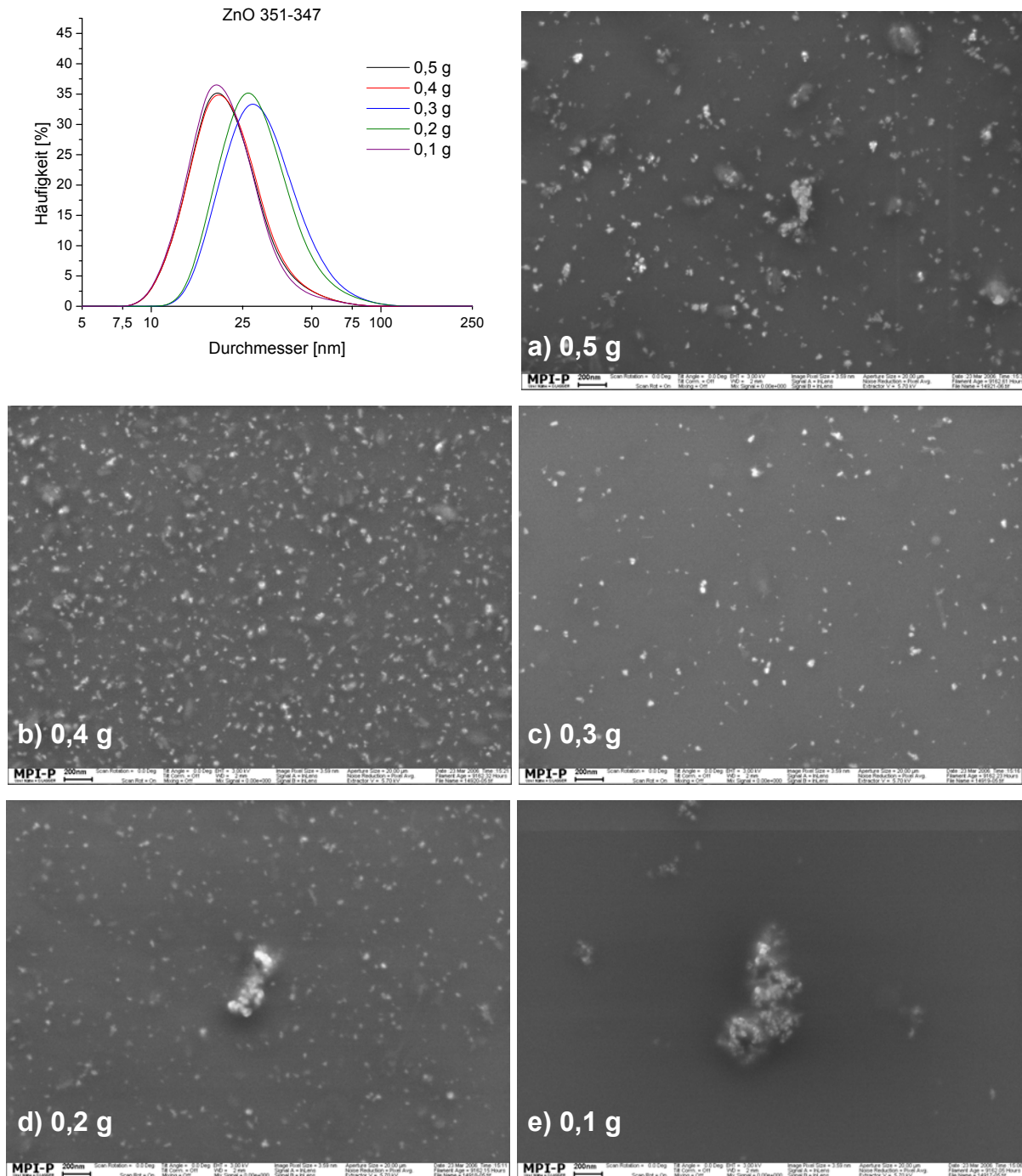
Die Verringerung der Konzentration der Precursorlösungen hatte zu kleineren Partikeln geführt (siehe Kapitel 5.6.1). Außerdem wurde in Kapitel 5.2.2 der Einfluß des Anteils der wäßrigen Phase im Ein-Emulsionsverfahren in Verbindung mit Blockcopolymeren beschrieben. Ob der Anteil der wäßrigen Phase im Zwei-Emulsionsverfahren ebenfalls einen Einfluß auf die Partikelgröße hat, wurde mit dieser Versuchsreihe untersucht. Dazu wurde ein Ansatz gewählt, der den bisherigen

Erfahrungen nach zu schließen zu den kleinsten Partikeln führen sollte. Es handelte sich um dabei um ZnO, das mit dem statistischen Copolymer PEHMA-stat-PDMAEMA-betain 95:5 (Probe **M449**, siehe Tabelle 6 auf Seite 27) hergestellt werden sollte. Kapitel 5.2 hatte gezeigt, daß ein geringer hydrophiler Anteil im Copolymer für kleine Partikel von Vorteil ist, und in Kapitel 5.4 war der Vorteil von statistischen gegenüber Blockcopolymeren deutlich geworden. Von diesem Ansatz ausgehend wurde der Anteil der wäßrigen Phase schrittweise verringert, um die Nanocontainer in der inversen Emulsion zu verkleinern. Die genauen Ansatzmengen sind aus Tabelle 30 ersichtlich.

**Tabelle 30:** Synthese der Partikel ZnO mit den Copolymeren PEHMA-stat-PDMAEMA-betain 95:5 (M449), pro Emulsion 11,7 g Toluol, 0,1 g Polymer, 0,5 g-0,1 g 0,3 M Zinkacetatlösung bzw. 0,6 M Natronlauge; DLS: 90°, Toluol

Probe	Anteil wäßriger Phase	mittlere Partikelgröße aus DLS [nm]	Breite der Verteilung aus DLS [ $\sigma$ nm]
351	0,5 g	22	19
350	0,4 g	22	15
349	0,3 g	30	22
348	0,2 g	31	21
347	0,1 g	18	10

Die Partikelgrößenmaxima variierten von 22 – 31 nm unabhängig vom Anteil der wäßrigen Phase (Tabelle 30), wie aus der Lichtstreuung und den SEM-Aufnahmen (Abbildung 63) zu sehen ist. Diese Ergebnisse zeigten, daß die Verringerung der wäßrigen Phase nicht mit der Partikelgröße korrelierte. Die Partikelgröße nahm mit der Reduktion der wäßrigen Phase nicht ab. Lediglich in den SEM-Aufnahmen d) und e) (Abbildung 63) sind Aggregate erkennbar, die sich aber erst bei der Probenvorbereitung für die SEM-Aufnahmen gebildet haben können, da sie in der Lichtstreuung nicht sichtbar waren.

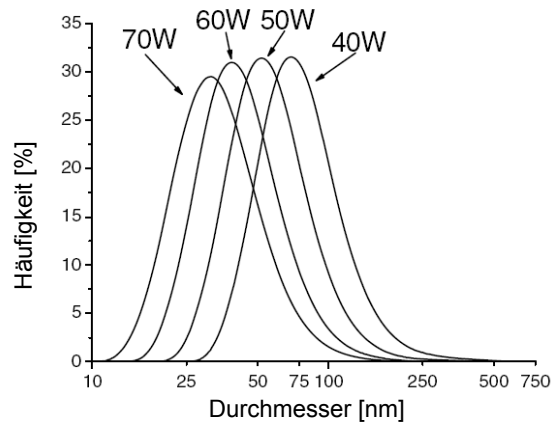


**Abbildung 63:** links oben: dynamische Lichtstreuung (90°, Toluol) schwarz: 0,5 g, rot: 0,4 g, blau: 0,3 g, grün: 0,2 g, violett: 0,1 g; SEM-Aufnahmen: Der Balken entspricht 200 nm.

Mit dieser Versuchsreihe konnte gezeigt werden, daß die Größe der Emulsionströpfchen im Zwei-Emulsionsverfahren nicht vom Verhältnis der wäßrigen zur organischen Phase abhängig war. Es lag daher die Vermutung nahe, daß die Tröpfchengröße vom Energieeintrag während der Emulsionsbildung abhängig war, wie es auch zahlreich in der Literatur beschrieben ist.<sup>207-216</sup> Ein höherer Energieeintrag durch den Ultraschall führt zu einer größeren Grenzfläche, da deren



Bildung Energie benötigt. Eine Vergrößerung der Grenzfläche resultiert in kleineren Tröpfchen.<sup>217</sup> Dieser Zusammenhang erreicht jedoch ein Plateau, da bei einem weitergehenden Energieeintrag Koaleszenz auftritt, wodurch kleinere Tröpfchen zu weniger größeren verschmelzen.<sup>208,209,215</sup>



**Abbildung 64:** dynamische Lichtstreuung (90°, Toluol)  
Einfluß der Ultraschalleistung bei der ZnO-Partikelherstellung im Zwei-  
Emulsionsverfahren<sup>218</sup>

Durch Variation der Ultraschalleistung (Abbildung 64) war in vorangegangenen Arbeiten<sup>218</sup> gezeigt worden, daß sich die Partikelgröße mit Zunahme der Ultraschalleistung von 40 W auf 70 W von 72 nm auf 30 nm verringerte. Das Plateau, ab dem Koaleszenz eintritt, war also bei 70 W noch nicht erreicht. Eine höhere Ultraschalleistung war gerätebedingt nicht reproduzierbar zu erreichen. Der Energieeintrag in die Emulsion während der Fällung war also für die Größe der wäßrigen Tröpfchen die entscheidende Größe.

Des Weiteren untermauern diese Versuche der Variation des Anteils der wäßrigen Phase die Überlegung (Kapitel 5.4), daß beim Einsatz des statistischen Copolymers keine echte Mizellbildung stattfindet, wie sie bei einer Emulsion mit niedermolekularen Tensiden auftritt. Bei letzterer wäre die Mizellengröße vom Verhältnis der beiden Phasen abhängig. Im vorliegenden Fall jedoch war die Mizellengröße nur vom Energieeintrag abhängig. Demnach bildete sich zuerst die Grenzfläche der Tröpfchen, die anschließend von den statistischen Copolymeren stabilisiert wurde. Die statistischen Copolymere lagen daher in der Lösung nicht als Mizellen vor. Dieses Modell wird außerdem von Lichtstreuungsmessungen untermauert, bei denen keine Mizellbildung der statistischen amphiphilen Copolymere in der organischen Phase feststellbar war (Abbildung 61). In diese

Überlegung paßt auch die Beobachtung, daß Blockcopolymere, bei denen die Bildung stabiler Mizellen nachgewiesen worden war (siehe Kapitel 4.3.1.2 und 5.4 sowie Abbildung 61), zu größeren Partikeln führten, da die Energie des Ultraschalls bereits gebildete Mizellen nicht mehr aufbrechen konnte.

Wurde der Anteil der wäßrigen Phase auf 1 g und 2 g erhöht, wobei die übrigen Reaktionspartner, wie in Tabelle 32 beschrieben, konstant gehalten wurden, war bei 2 g ein Anstieg der Partikelgröße feststellbar (siehe<sup>219</sup>). Hier reichte also die Menge des amphiphilen Polymers als Stabilisator der inversen Emulsionströpfchen nicht mehr aus. Analoge Versuche mit dem Ein-Emulsionsverfahren (siehe Kapitel 5.2.2) zeigten ähnliche Ergebnisse. Diese sind aber nur bedingt vergleichbar, da sie erstens statt mit den statistischen mit Blockcopolymeren durchgeführt worden waren und zweitens beim Ein-Emulsionsverfahren die Partikelfällung nicht unter Einwirkung von Ultraschall stattgefunden hatte. Die Tendenz, daß die amphiphilen Polymere nur einen begrenzten Anteil an wäßriger Phase stabilisieren konnten, ist jedoch bei beiden Verfahren gleich.

### **5.6.5 Zusammenfassung der weiteren Einflußfaktoren**

Im vorliegenden Multiparametersystem beeinflussen sich die einzelnen Faktoren teilweise gegenseitig. So ist die Veränderung der Precursorkonzentration immer auch mit einer Änderung des pH-Wertes verbunden. Die Variation der Konzentration des amphiphilen Copolymers beeinflußt sowohl die Stabilität der Emulsionströpfchen als auch die Hydrophobisierung der Partikel, die wiederum vom Verhältnis zwischen anorganischem und organischem Anteil abhängig ist. Die Zugabe von Cotensiden wirkt sich einerseits auf die Grenzflächenspannung der Emulsion aus, andererseits erhöht sie den organischen Anteil im System, wodurch die Partikelhülle beeinflußt wird. Trotz der Komplexität dieses Systems zeigte sich bei der Variation ausgewählter Parameter ein signifikanter Einfluß auf die Partikelgröße.

Eine Verringerung der Konzentration der Precursorlösungen resultierte wie erwartet in kleineren Partikeln, da weniger anorganisches Material zur Partikelbildung zur Verfügung stand. Auch bei den geringeren Konzentrationen war der Einfluß des niedermolekularen Tensides Span 80 als Weichmacher zwischen den Blockcopolymeren deutlich zu beobachten.

Die Verringerung der Konzentration der Blockcopolymeren selbst führte zu Aggregatbildung zwischen den Partikeln, was auf eine nicht vollständige Partikelhülle zurückzuführen war. Sie sollte also in zukünftigen Versuchen nicht verringert werden. Als weiterer Parameter wurde die organische Phase Toluol durch n-Octan bzw. Ethylcyclohexan ersetzt. Dies hatte jedoch größere und teilweise aggregierte Partikel zur Folge, weswegen bei allen weiteren Versuchen Toluol eingesetzt werden sollte. Im Gegensatz zu diesen Versuchen, die eine Veränderung der Partikelgröße bewirkten, blieb diese bei Herabsetzung des Anteils der wässrigen Phase in der Emulsion nahezu unverändert. Daraus konnte geschlossen werden, daß die Bildung der Tröpfchen nicht vom Verhältnis von organischer zu wässriger Phase abhing. Vielmehr zeigte sich die Abhängigkeit der Partikelgröße vom Energieeintrag durch den Ultraschall, was darauf schließen ließ, daß die statistischen Copolymeren eher die Rolle von Stabilisatoren als von Emulgatoren einnahmen.

Bisher wurden zahlreiche anorganische, hydrophobisierte Nanopartikel hergestellt, wobei verschiedene Parameter, die die Partikelbildung beeinflussen, untersucht wurden. Im folgenden Kapitel sollten die Partikel in eine Matrix eingearbeitet werden, um Nanokomposite herzustellen. Die durch die Nanopartikel erreichten Eigenschaften der Matrix sollten eingehend untersucht werden, wobei der Schwerpunkt auf transparenten Nanokompositen lag.

## **6 Nanokomposite**

### **6.1 Einleitung**

Komposite („Verbundwerkstoffe“) sind Werkstoffe aus zwei oder mehr verbundenen Materialien. Komposite besitzen andere Werkstoffeigenschaften als ihre einzelnen Komponenten. Für die Eigenschaften der Komposite sind stoffliche Eigenschaften und Geometrie der Komponenten von Bedeutung. Insbesondere spielen oft Größeneffekte eine Rolle. Bei den Nanokompositen ist dieser Größeneffekt entscheidend, da der Füllstoff im Verhältnis zu seinem Volumen eine extrem große Oberfläche besitzt. Diese Arbeit beschäftigt sich mit sog. Dispersionsverbundstoffen, bei denen Teilchen (in diesem Falle anorganische Nanopartikel) in eine Matrix (hier: Polymerwerkstoff) eingebettet sind. Im Folgenden werden optische, mechanische

und elektrische Eigenschaften untersucht, die sich durch die Einarbeitung der Nanopartikel in die Matrix verändern.

## 6.2 Nanokomposite mit speziellen optischen Eigenschaften

Mit anorganischen Nanopartikeln kann ein transparenter polymerer Werkstoff modifiziert werden, ohne daß die Teilchen in der Matrix sichtbar werden. Die Voraussetzung dafür ist, daß das sichtbare Licht nicht gestreut wird. Dies ist nur gegeben, wenn die beiden Materialien den gleichen Brechungsindex aufweisen. Ist dieser unterschiedlich, muß die Partikelgröße deutlich unterhalb der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes (400 – 800 nm) liegen, um eine Streuung des Lichtes zu vermeiden. Dies ist, abhängig von der Brechungsindexdifferenz zwischen Füllstoff und Matrix, bei einer Partikelgröße von etwa unter 100 nm gewährleistet.<sup>220</sup> Sind die Partikel größer, erscheint das Komposit je nach Schichtdicke trüb. Das Ziel dieser Arbeit war, transparente Nanokomposite herzustellen. Die mit Zinkoxid beladenen Komposite sollten im Bereich unter 400 nm eine möglichst hohe UV-Absorption aufweisen, wobei die Transparenz im sichtbaren Bereich von 400 – 800 nm Wellenlänge erhalten bleiben sollte. Die Absorptionskante bei 400 nm sollte möglichst scharf sein. ZnO, das eine hohe UV-Absorption im Bereich von unter 400 nm aufweist, ist dafür optimal geeignet. Attraktive Anwendungsmöglichkeiten versprechen auch Titandioxid und Cadmiumsulfid. Titandioxid weist einen hohen Brechungsindex auf, was bei optischen Anwendungen wie z. B. Brillengläsern eine Rolle spielt. Cadmiumsulfid weist eine Absorption im sichtbaren Bereich auf, die eine Gelbfärbung der Partikel verursacht. Die Nanopartikel besitzen auch Halbleitereigenschaften, weswegen sie für leitfähige Kompositmaterialien verwendet werden können (ZnO und TiO<sub>2</sub> siehe Kapitel 6.3). Um die verschiedenen Auswirkungen der unterschiedlichen Eigenschaften auf die Nanokomposite untersuchen zu können, wurden ZnO-, TiO<sub>2</sub>- und CdS-Partikel hergestellt und in Polymermatrizes eingearbeitet. Im Folgenden wird die Partikelherstellung in vergrößerten Ansätzen sowie die Herstellung und Beurteilung der Komposite beschrieben.

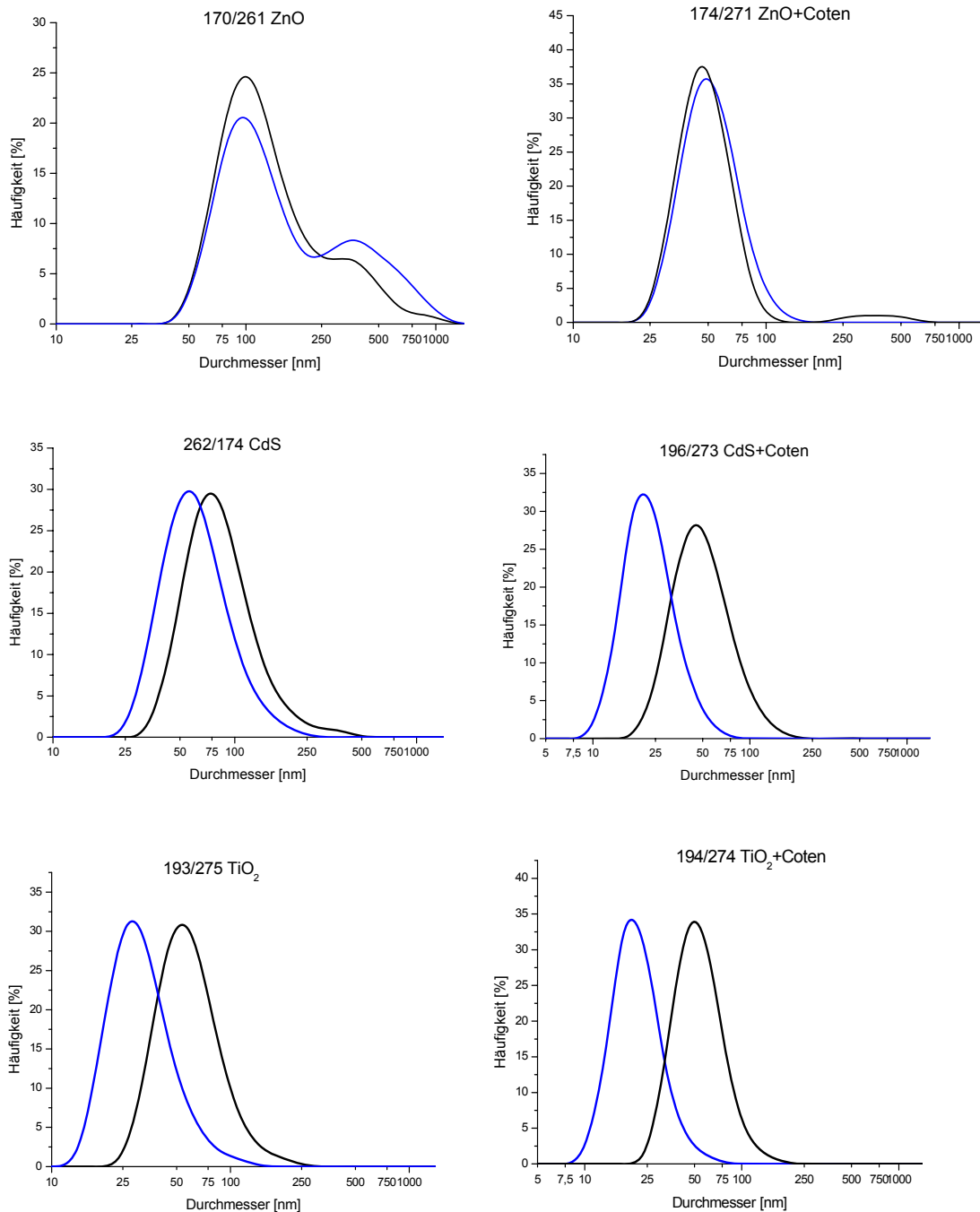
## 6.2.1 Synthese der modifizierten Partikel ZnO, CdS und TiO<sub>2</sub> mit PEHMA-b-PDMAEMA-betain – Scale Up

Für die Synthese der Partikel wurde der Ansatz, der bisher zur Partikelherstellung verwendet wurde (siehe Kapitel 5, Seite 49), vergrößert, um ausreichend Material für die Einarbeitung in die Filme verfügbar zu haben. Die Partikel wurden mit dem quaternisierten Blockcopolymer Poly(ethylhexyl-b-dimethylaminoethyl)methacrylat hergestellt, dessen Menge von 100 auf 500 mg vergrößert wurde. Der Anteil der wäßrigen Phase wurde von 0,5 auf 2,5 g erhöht. Die Herstellung der Partikel erfolgte ohne und mit Cotensidzugabe, wobei dessen Menge analog von 50 mg auf 250 mg erhöht wurde. Die Menge des Toluols von 11,7 g wurde unverändert gelassen, da die Leistung des Ultraschallfingers nicht erhöht werden konnte und so die zu beschallende Masse in etwa gleich blieb. Im Folgenden wurde die Auswirkung dieses Scale-Ups auf die Partikelgröße untersucht. In Tabelle 31 sind die Synthesen der ZnO, CdS- und TiO<sub>2</sub>-Partikel zusammengefaßt und der Anteil des anorganischen Materials in den Partikeln aufgeführt.

**Tabelle 31:** Synthese der Partikel mit und ohne Zusatz von Cotensid Span 80, pro Emulsion 11,7 g Toluol, 0,5 g PEHMA-b-PDMAEMA-betain **260** und bei Cotensidzugabe 0,25 g Span 80, Precursor: 2,5 g 1,2 M wäßrige Lösung

Probe	Cotensidzugabe	anorganischer Anteil [%]	Partikelgröße [nm]
261	ZnO	19,6	100; 305 (bimodal)
271	ZnO + Span80	14,0	45; 300 (bimodal)
262	CdS	30,2	73
273	CdS + Span80	22,4	45
275	TiO <sub>2</sub>	19,3	54
274	TiO <sub>2</sub> + Span80	13,8	49

Um festzustellen, ob sich die Vergrößerung der Ansätze nachteilig auf die Partikelgröße auswirkte, wurden die Partikel so wie in den vorhergehenden Versuchen redispergiert (32 mg Partikel in 20 ml Toluol). Die Ergebnisse der Lichtstreuung sind in Abbildung 65 mit den entsprechenden bisherigen Versuchen verglichen.



**Abbildung 65:** Dynamische Lichtstreuung ( $90^\circ$ , Toluol) von ZnO, CdS und TiO<sub>2</sub>. Schwarze Kurven: erhöhte Mengen (siehe Tabelle 31); blaue Kurven: ursprüngliche Mengen

In allen Fällen (ZnO, CdS, TiO<sub>2</sub> ohne und mit Cotensidzugabe) ließ sich eine Erhöhung des Größenmaximums der Partikelverteilung durch das Scale-Up beobachten. Im Falle des Zinkoxids mit Cotensid (Abbildung 65 rechts oben) wurde die Verteilung sogar wieder bimodal, was bei der ursprünglichen geringeren Konzentration durch die Cotensidzugabe unterdrückt worden war. Im Falle von CdS und TiO<sub>2</sub> vergrößerte sich das Partikelgrößenmaximum um 25 – 50 nm. Durch

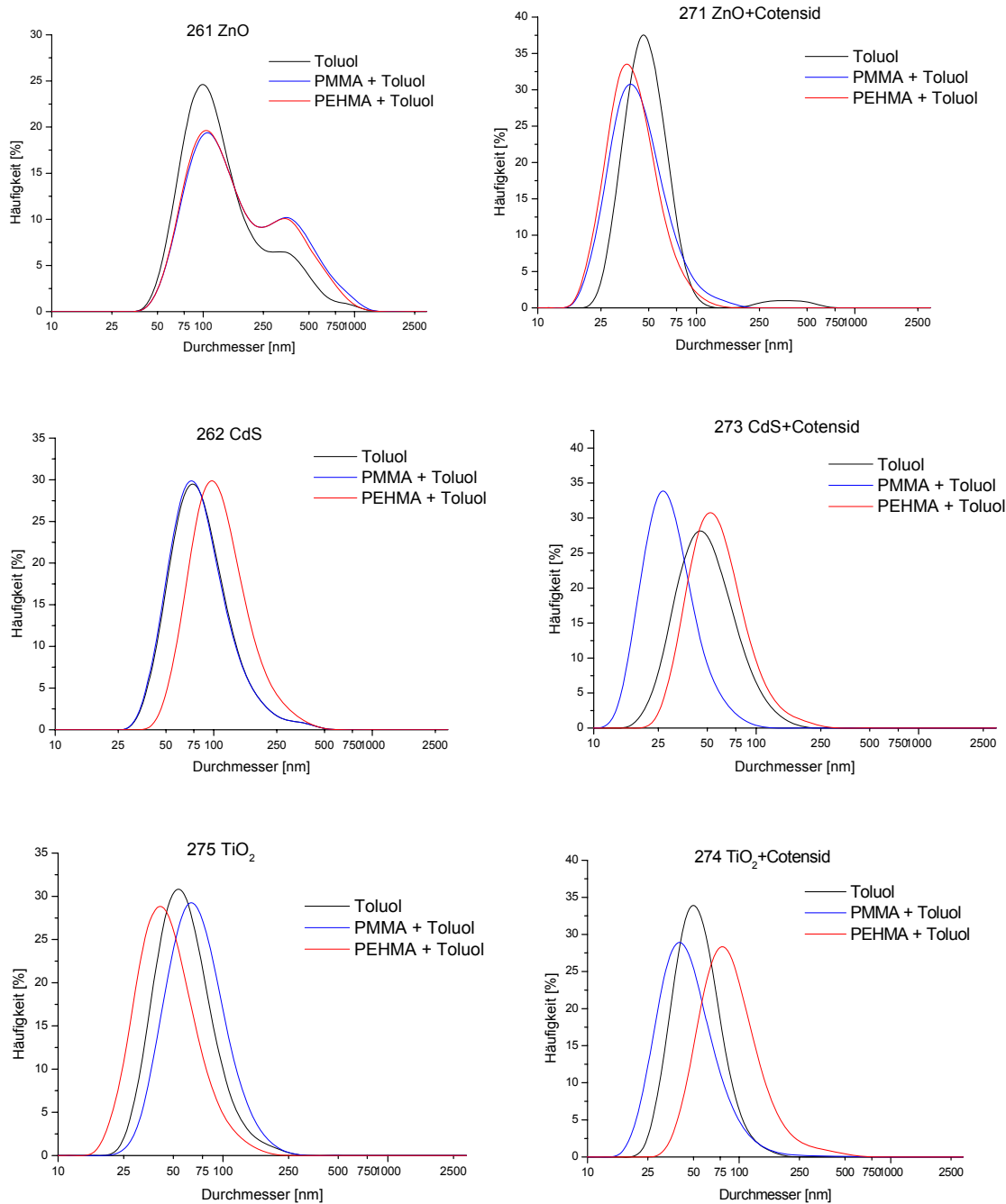
Variation der Mengen und Konzentrationen könnte die Verteilung sicher auch bei diesem größeren Ansatz optimiert werden (in diesem Fall müßte die Menge des Toluols gesteigert werden), die größeren Partikel wurden jedoch in Kauf genommen, um mit mehr Material zu den gewünschten Filmen zu gelangen. Für die industrielle Produktion muß anstelle des Ultraschallfingers ein Hochdruckhomogenisator verwendet werden, auf dem dann ein Scale-Up möglich ist.

## **6.2.2 Einarbeitung der Partikel in eine Matrix mittels Spin-Coating**

Um die Partikel mittels Spin-Coating in eine Polymermatrix einarbeiten zu können, wurden diese zusammen mit dem Matrixpolymer (Polymethylmethacrylat bzw. Polyethylhexylmethacrylat, Herstellung siehe Experimenteller Teil, Kapitel 8.5, Seite 220) in Toluol redispergiert.

### **6.2.2.1 Redispergierung der modifizierten Nanopartikel in Polymerlösungen**

Um festzustellen, ob der Zusatz der gelösten Polymere einen Einfluß auf die Redispergierung der Partikel in Toluol hat, wurde die Lösung vor der Herstellung der Filme mittels dynamischer Lichtstreuung untersucht (siehe Abbildung 66). Dabei wurde die Redispergierung von 32 mg Partikeln in 17,6 g Toluol, wie sie bis jetzt durchgeführt worden war, mit der Redispergierung in der Polymerlösung verglichen. Bei dieser wurden 200 mg Partikel und 200 mg Polymer in 3 g Toluol redispergiert, um die notwendige Konzentration für die Herstellung der Filme durch Spin-Coating zu erreichen.



**Abbildung 66:** Dynamische Lichtstreuung (90°, Toluol) von ZnO, CdS und TiO<sub>2</sub>. links: ohne, rechts: mit Cotensid Span 80. Schwarze Kurven: 32 mg Partikel in 20 ml Toluol (vgl. Abbildung 65); farbige Kurven: 200 mg Partikel in Lösung von 200 mg Polymer in 3 g Toluol

Die Lichtstreuung zeigte in allen Fällen einen unterschiedlichen Kurvenverlauf der Größenverteilung der Partikel, die in der Polymerlösung redispersiert waren, verglichen mit der ursprünglichen Dispersion in reinem Toluol. Die Abweichungen des Partikelgrößenmaximums waren in der Regel kleiner als 10 nm und daher nicht notwendigerweise auf unterschiedliche Partikelgrößen oder Agglomerate



zurückzuführen. Im Falle des mit Cotensid hergestelltem ZnO (Abbildung 66 links oben) wurde die bimodale Verteilung nicht sichtbar, wodurch der Einfluß der unterschiedlichen Meßbedingungen deutlich wurde. Die Polymerlösungen unterschieden sich in Viskosität und Brechungsindex von reinem Toluol. Obwohl dieser Unterschied aufgrund der hohen Verdünnung der Polymerlösung für die Lichtstreuung (1:100) nur gering war, war er wohl die Ursache für die unterschiedlichen Ergebnisse, da die dynamische Lichtstreuung abhängig von der Viskosität des Lösungsmittels und der Brechungsindexdifferenz zwischen Partikel und Lösungsmittel ist. Diese Aussage wird durch die Tatsache untermauert, daß die Abweichungen bei den Cotensid-enthaltenden Partikeln höher waren. Das Cotensid kann sich leicht aus der Partikelhülle lösen und so Brechungsindex und Viskosität des Lösungsmittels zusätzlich beeinflussen. Jedenfalls zeigten diese Versuche, daß die Redispergierung der Partikel nicht nur in reinem Toluol, sondern auch in der Lösung des Matrixpolymers gelang und zu vergleichbaren Resultaten führte. Der nächste Schritt war die Einarbeitung der Partikel in die Polymermatrix. Dies erfolgte durch Spin-Coating der Polymerlösungen, die die Nanopartikel enthielten.

#### **6.2.2.2 Herstellung von Nanokomposit-Filmen**

Jede der Dispersionen der Nanopartikel in den Polymerlösungen wurde auf einen Glas-Objektträger (2 x 6 cm) aufgetragen. Anschließend wurden sie bei drei verschiedenen Geschwindigkeiten (1000, 500 und 300 Umdrehungen pro Minute) auf dem Spin-Coater zu einem Film verarbeitet. Die Schichtdicke des Films wurde mittels eines Step Profilers gemessen. Die Ergebnisse sowie das Aussehen der Filme sind in Tabelle 32 beschrieben.

**Tabelle 32:** PEHMA- und PMMA-Filme, Partikel modifiziert mit PEHMA-b-PDMAEMA-betain **165**

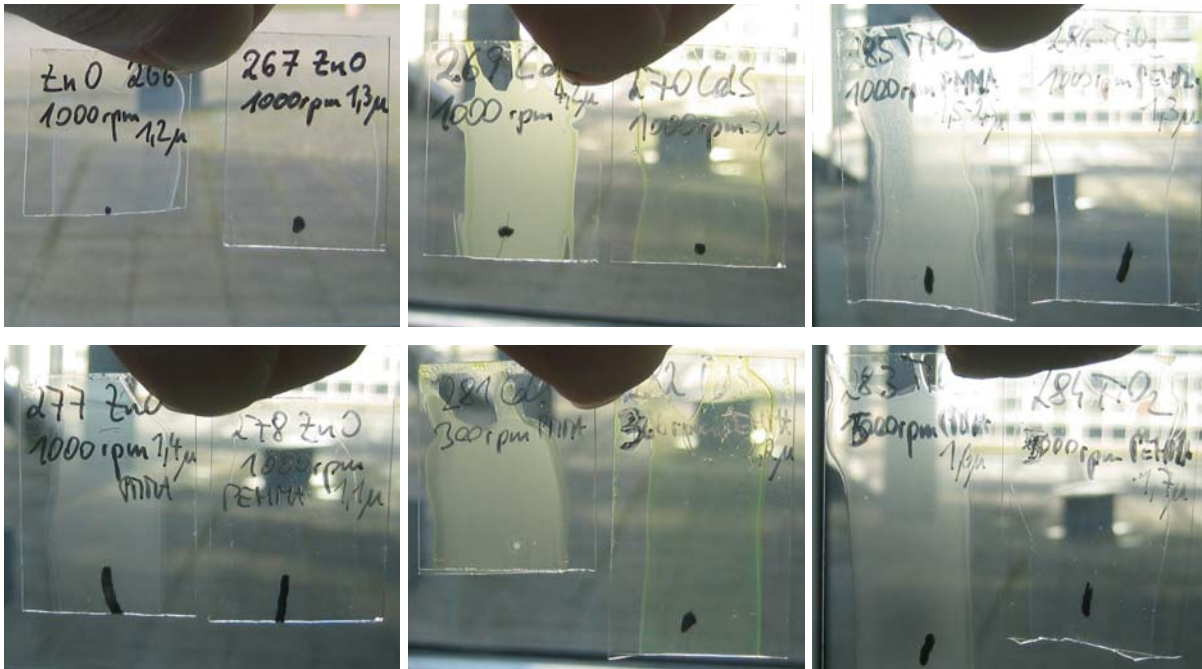
Film	Partikel	Matrix	anorganischer		Schichtdicke [ $\mu\text{m}$ ]	Aussehen*)
			Anteil [%]	Umdrehungen [ $\text{min}^{-1}$ ]		
266	261 ZnO	PMMA	9,8	1000	1,2	+
				500	3,1	-
				300	2,0-4,0	-
267	261 ZnO	PEHMA	9,8	1000	1,3	+
				500	2,1	+/-
				300	3,0	+/-
277	271 ZnO+Cotensid	PMMA	7,0	1000	1,4	+
				500	1,8	+
				300	2,3	+
278	271 ZnO+Cotensid	PEHMA	7,0	1000	1,1	++
				500	1,3	++
				300	1,3	++
269	262 CdS	PMMA	15,1	1000	4,2	--
				500	9,0	--
				300	11,0	--
270	262 CdS	PEHMA	15,1	1000	3,0	+
				500	5,9	+/-
				300	11,7	-
281	273 CdS+Cotensid	PMMA	11,2	1000	1,1	+/-
				500	1,7	+/-
				300	2,0	+/-
282	273 CdS+Cotensid	PEHMA	11,2	1000	1,0	++
				500	1,2	++
				300	2,2	++
285	275 TiO <sub>2</sub>	PMMA	9,7	1000	1,5-2,5	--
				500	1,8	--
				300	2,5	--
286	275 TiO <sub>2</sub>	PEHMA	9,7	1000	1,3	+
				500	1,7	+
				300	2,2	+
283	274 TiO <sub>2</sub> +Cotensid	PMMA	6,9	1000	1,1	-
				500	1,6	-
				300	2,1	-
284	274 TiO <sub>2</sub> +Cotensid	PEHMA	6,9	1000	1,5	+
				500	1,7	+
				300	2,2	+

\*) Subjektive Bewertung (vgl. Bilder in Abbildung 67):

++ = transparent, + = fast klar, +/- = leicht trüb, - = trüb, -- = intransparent

Wie aus Tabelle 32 ersichtlich, lag die durch das Spin-Coating erhaltene Schichtdicke der Filme, abhängig von der Umdrehungszahl, zwischen 1 und 3  $\mu\text{m}$ . Bei einzelnen Filmen war sie auch höher, was dann der Fall war, wenn die Partikel in der Matrix schlecht dispergiert waren und sehr raue Filme entstanden. Beim Vergleich von PEHMA- und PMMA-Filmen fiel auf, daß PEHMA als Matrix in allen Fällen zu wesentlich klareren Filmen führte als PMMA. Bei den ZnO beladenen Filmen **266** und **267** wurde dieser Unterschied erst bei den höheren Schichtdicken sichtbar, bei den Filmen **277** und **278** (mit Cotensid) trat er bei allen Schichtdicken

auf. Ein Vergleich der ZnO beladenen Filme zeigt, daß nur der Film **278** vollkommen transparent war. Das lag einerseits an der im Vergleich geringsten Partikelgröße von im Mittel 45 nm und andererseits an der guten Kompatibilität der PEHMA-Hülle zur PEHMA-Matrix. Bei den mit CdS beladenen Filmen **269** und **270** fiel der Unterschied der Kompatibilität der PEHMA-umhüllten Partikel zu den verschiedenen Matrices noch stärker auf als bei den ZnO-Nanopartikeln. Die Filme **269** waren in allen Schichtdicken intransparent, während die Filme **270** in Abhängigkeit von der Schichtdicke trüb bis fast klar waren. Bei Einsatz des Cotensides konnten auch mit CdS in der PEHMA-Matrix transparente Filme gewonnen werden (Probe **282**). Ein Vergleich ZnO- und CdS-beladenen PMMA-Filme **266** und **269** zeigt, daß die CdS-Filme deutlich trüber waren, was insbesondere verwunderte, da die CdS-Partikel kleiner waren (75 nm) als die ZnO-Partikel (100 nm), die außerdem eine bimodale Größenverteilung aufwiesen (siehe dynamische Lichtstreuung in Abbildung 65). Es zeigte sich, daß nicht nur die Größe der Partikel einen Einfluß auf die Transparenz hatte. Wie aus diesem Beispiel ersichtlich ist, kann auch die Art des anorganischen Materials selbst zu unterschiedlichem Verhalten in der Polymermatrix führen. Anscheinend hat der anorganische Kern der modifizierten Nanopartikel einen Einfluß auf die Partikelhülle, die ihrerseits mit der Matrix auf unterschiedliche Weise wechselwirkt. Mit modifizierten TiO<sub>2</sub>-Partikeln, die in die PMMA-Matrix eingearbeitet wurden, konnten ebenfalls nur trübe Filme erhalten werden (Proben **285**). Die durch Cotensidzugabe erzeugten Partikel bildeten etwas transparentere Filme (Proben **283**), wobei der Unterschied nicht besonders groß war. Bei Einarbeitung der TiO<sub>2</sub>-Partikel in die PEHMA-Matrix konnten fast klare Filme erhalten werden (Proben **286** und **284**), was erneut die bessere Kompatibilität zwischen gleichartiger Partikelhülle und Matrix zeigte. Zur Verdeutlichung dieses Zusammenhanges sind die Photos von ausgewählten Filmen in Abbildung 67 gezeigt, um die subjektive Bewertung in Tabelle 32 zu veranschaulichen.



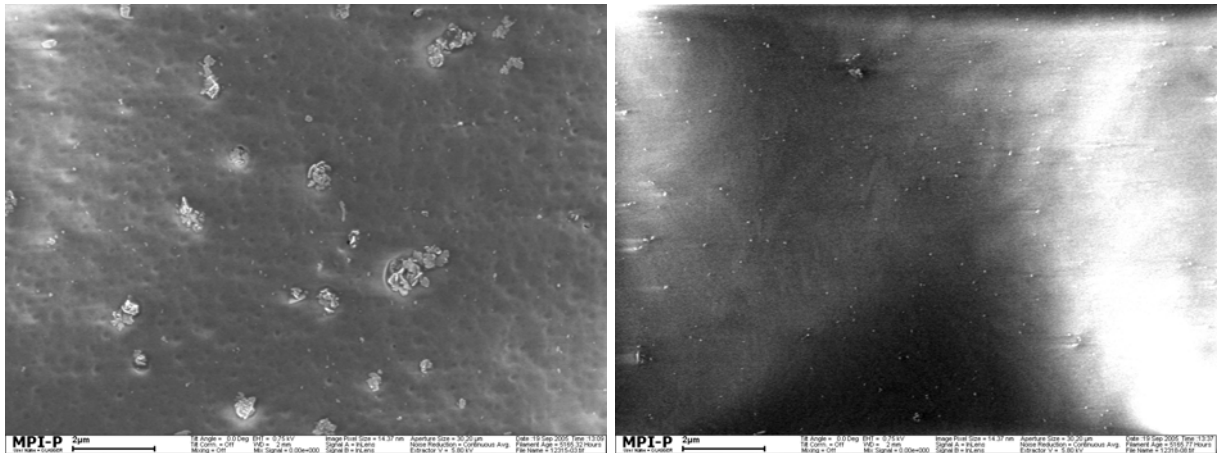
**Abbildung 67:** Nanokompositfilme; obere Reihe: Partikelherstellung von ZnO, CdS und TiO<sub>2</sub> ohne Cotensid, untere Reihe: mit Cotensid. Jedes Foto zeigt links die PMMA-Matrix, rechts die PEHMA-Matrix.

Probennummern nach Tabelle 32 v.l.n.r.: 266, 267, 269, 270, 285, 268, 277, 278, 281, 282, 283, 284

In den in Abbildung 67 zusammengestellten Photos ist jeweils links der PMMA-Film und rechts der PEHMA-Film zu sehen. Alle PMMA-Filme waren trüber als die PEHMA-Filme. Diese Versuche zeigten den großen Einfluß der Kompatibilität der hydrophoben Partikelhülle mit der Polymermatrix. Waren beide gut kompatibel, wie es bei der PEHMA-Partikelhülle und der PEHMA-Matrix der Fall war, konnten transparente Filme erhalten werden. Bei einer schlechteren Kompatibilität, wie sie zwischen der PEHMA-Partikelhülle und der PMMA-Matrix auftrat, waren die Filme deutlich trüb. Dies war auf Phasenseparation an der Grenze zwischen den Partikelaggregaten und der Polymermatrix zurückzuführen. Um dies zu überprüfen und die tatsächliche Verteilung der Partikel in der Polymermatrix zu sehen, wurden SEM-Aufnahmen von den Filmen gemacht. Im Folgenden sind die aussagekräftigsten Beispiele dargestellt.

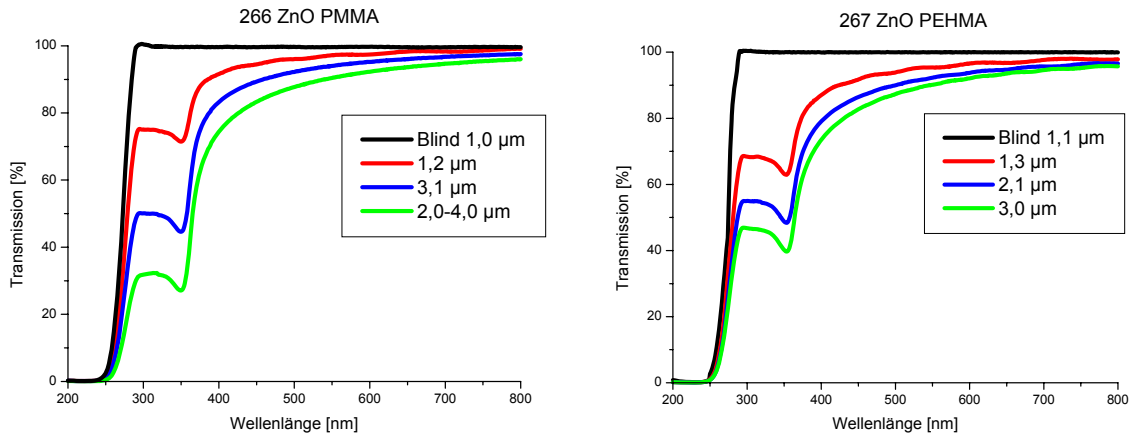
### **Zinkoxid**

Abbildung 68 zeigt SEM-Aufnahmen der Filme, in die Zinkoxid eingearbeitet war, das mit PEHMA-b-PDMAEMA-betain ohne Cotensidzugabe modifiziert worden war (Filme **266** und **267**).



**Abbildung 68:** SEM-Aufnahmen der Filme 266 und 267, 300 rpm: ZnO-Partikel ohne Cotensid. Matrix: links: PMMA, rechts: PEHMA. Der Balken entspricht 2 µm.

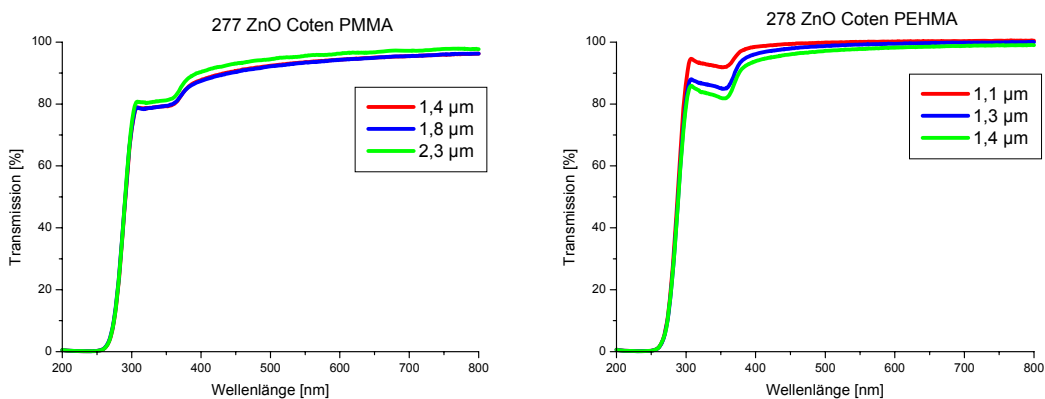
Mit dem bloßen Auge war bei höheren Schichtdicken zu erkennen, daß die PMMA-Filme **266** etwas trüber waren als die PEHMA-Filme **267** (siehe Tabelle 32). Außerdem bildete der PMMA-Film bei der niedrigsten Umdrehungszahl des Spin-Coaters ( $300 \text{ min}^{-1}$ ) keine glatte Oberfläche mehr. Unter dem Elektronenmikroskop sah man deutlich die Agglomeration der ZnO-Partikel in der PMMA-Matrix (Abbildung 68 links), während sie in der PEHMA-Matrix redispersiert blieben (Abbildung 68 rechts). Die Inkompatibilität der PEHMA-Hülle mit der PMMA-Matrix wurde also bestätigt. An den Agglomeraten wurde das sichtbare Licht gestreut, woraus die stärkere Trübung des Films resultierte. Diese Beobachtung wurde im Folgenden durch Messung der Absorption des UV- und des sichtbaren Lichts quantifiziert. Dabei wurde von jedem Film unterschiedlicher Schichtdicke ein UV/Vis-Spektrum aufgenommen. Des Weiteren wurde jeweils ein Film bei 1000 Umdrehungen des Spin-Coaters hergestellt, der nur das Matrixpolymer (PMMA oder PEHMA) enthielt (Blindprobe). Die UV-Absorption war erwartungsgemäß von der Schichtdicke des Films abhängig, wie die Spektren in Abbildung 69 zeigen.



**Abbildung 69:** UV/Vis-Spektren der Filme mit ZnO-Partikeln ohne Cotensid. Matrix: links: PMMA, rechts: PEHMA (Proben 266 und 267 in Tabelle 32)

In beiden Polymermatrizes konnte die typische UV-Absorption des Zinkoxids im Bereich von 300-400 nm im Vergleich zur Blindprobe beobachtet werden. Aufgrund der Größe der ZnO-Partikel, die bis 1000 nm reichte (siehe Abbildung 65, Probe **261**) wurde jedoch auch das sichtbare Licht gestreut, wodurch die visuelle Trübung hervorgerufen wurde. Im UV/Vis-Spektrum machte sich dies durch einen deutlichen Abfall der Transmission im Bereich von 400-500 nm bemerkbar. Dies wurde bei allen Schichtdicken beobachtet, wobei die Transparenz erwartungsgemäß von der niedrigen zur hohen Schichtdicke abnahm.

Bei Zusatz von Cotensid sollten die dadurch kleineren Partikel keine Trübung mehr hervorrufen. Tatsächlich sahen die Filme **277** und **278** deutlich klarer aus (siehe Tabelle 32). Auch in den Bildern in Abbildung 67 links unten ist dies zu erkennen. Es wurde daher erwartet, daß das UV/Vis-Spektrum bei Wellenlängen größer 400 nm keinen merklichen Transmissionsverlust zeigte.



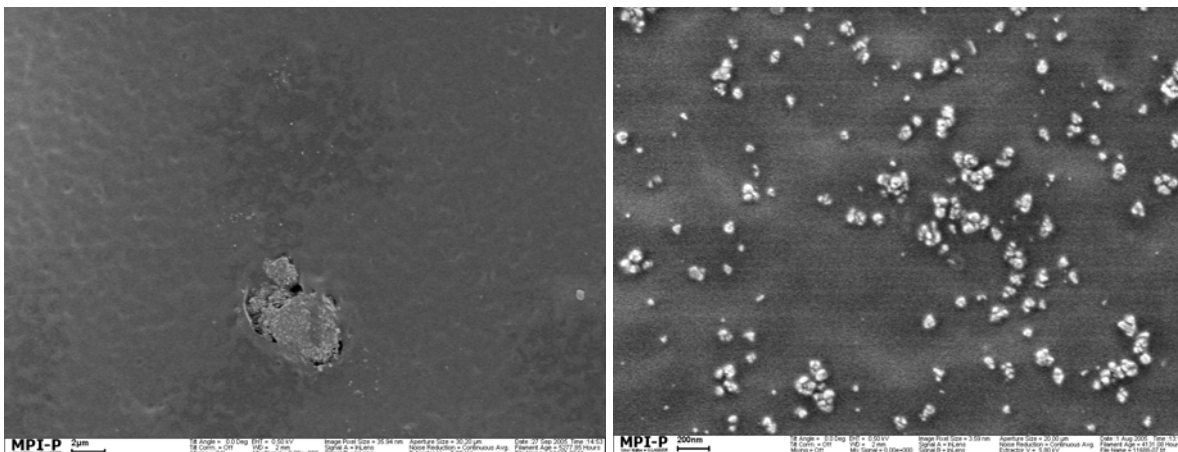
**Abbildung 70:** UV/Vis-Spektren der Filme mit ZnO-Partikeln mit Cotensid. Matrix: links: PMMA, rechts: PEHMA (Proben 277 und 278 in Tabelle 32)

Wie die UV/Vis-Spektren in Abbildung 70 zeigen, war die Abnahme der Transmission bei den Filmen mit Cotensid (**277** und **278**) im Bereich 300 – 400 nm geringer als bei den vergleichbaren Filmen ohne Cotensid (**266** und **267**, Abbildung 69). Dies war auf den aufgrund der Cotensidzugabe geringeren anorganischen Anteil zurückzuführen (7,0 % statt 9,8 %, siehe Tabelle 32). Die Transmission war im sichtbaren Bereich größer 400 nm wie erwartet tatsächlich bei fast 100 %, wodurch der positive Einfluß des Cotensides bestätigt wurde. Dies war allerdings nur beim PEHMA-Film **278** der Fall. Beim PMMA-Film **277** verursachte die Inkompatibilität der Polymere eine Trübung, was sich am Abfall der Kurven besonders im Bereich von 400 – 600 nm zeigte. Diese Trübung war auch beim Film **266** ohne Cotensid aufgetreten. Die Schichtdicke hatte bei den Filmen **277** keinen Einfluß auf die Transmission. Möglicherweise lagerten sich die ZnO-Partikel aufgrund der Inkompatibilität mit der Matrix bevorzugt an der Oberfläche der Filme an, die durch eine höhere Schichtdicke des PMMA-Films nicht beeinflusst wurde.

Die bisherigen Versuche bezogen sich auf Partikel, die mit Blockcopolymeren modifiziert waren. Vergleicht man diese mit Partikeln, die mit statistischem Copolymer modifiziert waren, wie sie zuvor hergestellt worden waren,<sup>219</sup> zeigte sich bei der Einarbeitung in die Polymermatrix ein anderes Verhalten. ZnO-Partikel, die mit statistischem PEHMA-stat-PDMAEMA-betain umhüllt waren, waren zu einer PMMA-Matrix kompatibler als solche, die mit dem Blockcopolymer PEHMA-b-PDMAEMA-betain umhüllt waren. Dies lag anscheinend daran, daß die hydrophoben Segmente der statistischen Copolymere sehr viel kürzer sind (ca. 5-6 Einheiten) als die der Blockcopolymere (ca. 100 Einheiten). Dadurch war bei den statistischen Copolymeren keine oder nur eine geringe Verschlaufung mit dem Matrixpolymer möglich, wodurch die Kompatibilität eine nicht so große Rolle spielte. Bei den Blockcopolymeren hingegen war die Möglichkeit der Verschlaufung mit der Matrix durch die langen hydrophoben Ketten groß, weswegen diese im Falle der Kompatibilität zu einer guten Dispergierung der Partikel in der Matrix führte. Auf Grund dieser Eigenschaft werden Blockcopolymere auch zur Verbesserung der Kompatibilität zwischen unterschiedlichen Polymeren verwendet. Blockcopolymere, deren Blöcke jeweils kompatibel zu einem der beiden Polymere sind, lagern sich an der Grenzfläche an und erfüllen so die Funktion eines Haftvermittlers.<sup>221,222</sup> Dazu ist jedoch entweder eine Wechselwirkung oder eine Verschlaufung zwischen den

unterschiedlichen Polymerketten Voraussetzung, wozu diese eine gewisse Länge aufweisen müssen.<sup>223-225</sup> Im Falle der Inkompatibilität jedoch trat statt der Verschlaufung Phasenseparation gegenüber dem Matrixpolymer auf. Dies ist generell bei inkompatiblen Polymeren der Fall, was zur Verschlechterung der optischen, aber auch der mechanischen Eigenschaften führt.<sup>226,227</sup>

Die Kompatibilität der PEHMA-Segmente zur Matrix spielte also im Falle des Blockcopolymers eine viel größere Rolle als beim statistischen Copolymer. Die SEM-Aufnahmen in Abbildung 71 zeigen eine Gegenüberstellung der ZnO-Partikel, die sowohl mit statistischem als auch mit Blockcopolymer (PEHMA-PDMAEMA-betain) umhüllt waren, in der PMMA-Matrix. Hierbei wurden die Blockcopolymer-modifizierten ZnO-Partikel **271** (siehe Abbildung 65) für den Vergleich ausgewählt, die unter Cotensidzugabe hergestellt worden waren, da diese eine ähnliche Partikelgröße wie die mit dem statistischen Copolymer hergestellten Partikel aufwiesen (50 nm).

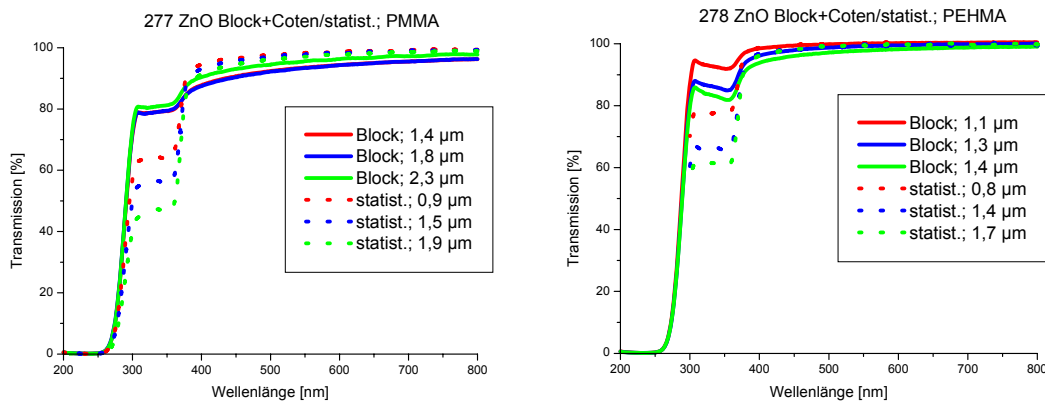


**Abbildung 71:** SEM-Aufnahmen der ZnO-Partikel in der PMMA-Matrix  
links: Partikelmodifikation mit Blockcopolymer und Cotensid, rechts mit statistischem Copolymer

Die SEM-Aufnahmen in Abbildung 71 verdeutlichen die zuvor beschriebenen Kompatibilitätsunterschiede. Im Falle des Blockcopolymers ist eine mehrere Mikrometer große Aggregation der Partikel zu erkennen (Abbildung 71 links). Es bildeten sich zwei getrennte Bereiche von PMMA-Matrix und PEHMA-modifizierten Partikeln. Die statistisch modifizierten Partikel (Abbildung 71 rechts) wiesen 150 – 200 µm große Aggregate von jeweils einigen ZnO-Partikeln auf, bildeten aber keine eigenen Bereiche ohne PMMA-Matrixpolymer. Diese unterschiedliche Aggregat-



bildung verursachte Transparenzverluste, die im UV/Vis-Spektrum in Abbildung 72 links dargestellt sind.



**Abbildung 72:** UV/Vis-Spektren der Filme mit ZnO-Partikeln: Blockcopolymer mit Cotensid versus statistisches Copolymer. Matrix: links: PMMA, rechts: PEHMA

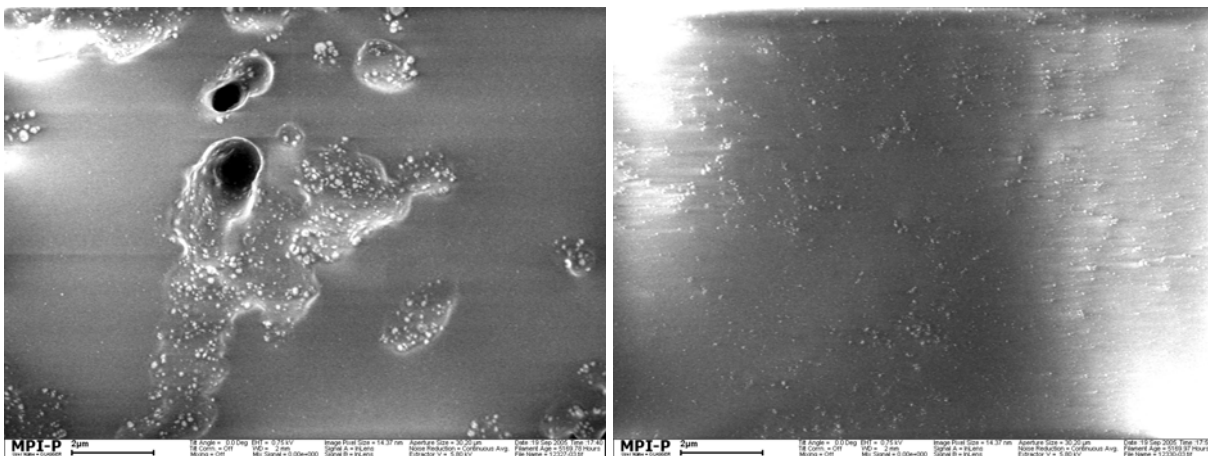
Das UV/Vis-Spektrum in Abbildung 72 links (durchgehende Linien) bestätigte den Transparenzverlust des PMMA-Films, in den mit dem Blockcopolymer modifizierte ZnO-Partikel eingearbeitet waren. Bei der Wellenlänge von 400 nm ist nur noch 95 % Transparenz vorhanden. Außerdem war die UV-Absorption mit 20 % bei 300 – 380 nm relativ gering im Vergleich zu den ZnO-Partikeln, die mit dem statistischen Copolymer modifiziert waren, bei denen sie je nach Schichtdicke zwischen 40 und 55 % betrug (gestrichelte Linien in Abbildung 72 links). Darüber hinaus verursachten letztere Filme weniger Transparenzverlust im Bereich von 400 nm, nämlich nur 2 - 3 %. Diese unterschiedlichen Absorptionsverhalten sind dadurch erklärbar, daß das UV-Licht bei einer guten Dispergierung der Partikel in der Matrix über die ganze Fläche hinweg gut absorbiert wird. Bei der Aggregatbildung hingegen kann das UV-Licht die Matrix zwischen den Aggregaten, wo sich keine Partikel befinden, ungehindert durchdringen.

Wurde als Matrix nicht PMMA, sondern PEHMA eingesetzt, war eine gute Kompatibilität zu der PEHMA-Partikelhülle in beiden Fällen (statistisch und Block) zu erwarten. Die UV/Vis-Spektren im rechten Teil der Abbildung 72 bestätigten dies. Die Transparenz lag im sichtbaren Bereich von 400 – 800 nm bei annähernd 100 %, wobei es keine Rolle spielte, ob die Filme statistische oder Blockcopolymer-modifizierte ZnO-Partikel enthielten. Die Filme mit den Partikeln, die mit dem statistischen Copolymer modifiziert waren, wiesen jedoch eine höhere Absorption im

gewünschten UV-Bereich von 300 - 400 nm auf. Dies war auf die unterschiedlichen Anteile des anorganischen Materials in den Filmen zurückzuführen. Während dieser in den Filmen mit den Blockcopolymer-modifizierten Partikeln aufgrund der Cotensid-Zugabe nur 7,0 % betrug (siehe Tabelle 32), war er bei den Filmen mit den Partikeln, die mit dem statistischen Copolymer modifiziert waren, 15,2 %. (Die Partikel selbst hatten einen anorganischen Anteil von 30,3 %, siehe<sup>152</sup>.)

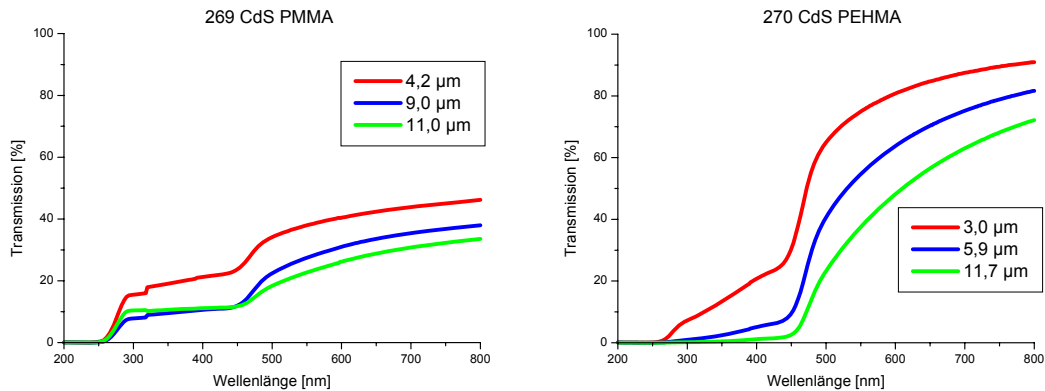
### **Cadmiumsulfid**

Die Ergebnisse der PEHMA- und PMMA-Filme, in die Cadmiumsulfid-Partikel eingearbeitet waren, waren mit denen der Zinkoxid-Filme vergleichbar. Es wurde eine gute Kompatibilität mit der PEHMA-Matrix, jedoch eine geringe mit der PMMA-Matrix beobachtet. Die SEM-Aufnahmen in Abbildung 73 verdeutlichen diesen Befund.



**Abbildung 73:** SEM-Aufnahmen der CdS-Partikel ohne Cotensid. Matrix: links: PMMA, rechts: PEHMA. Der Balken entspricht 2 µm. (Proben 269 und 270 in Tabelle 32, 300 rpm)

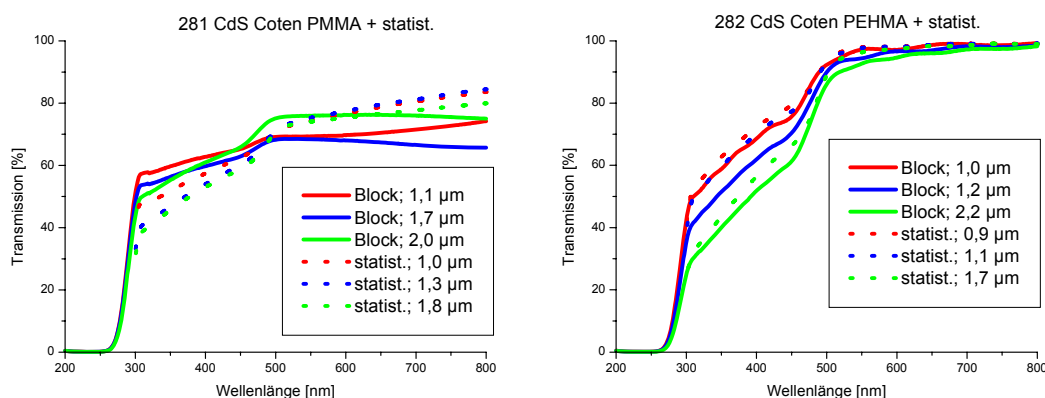
In der PMMA-Matrix (Abbildung 73 links) entstanden größere, mit Nanopartikeln beladene Bereiche, sowie andere Bereiche, in denen sich keine Partikel befanden. Anscheinend bildeten auch hier das Matrix-PMMA und das PEHMA der Partikelhülle zwei Phasen aus, die nicht mischbar waren. Die Phase, in der sich die CdS-Partikel befanden, war also PMMA-frei. Die UV/Vis-Spektren in Abbildung 74 bestätigen diese Resultate.



**Abbildung 74:** UV/Vis-Spektren der Filme mit CdS-Partikeln ohne Cotensid. Matrix: links: PMMA, rechts: PEHMA (Proben 269 und 270 in Tabelle 32)

Die PMMA-Filme (Abbildung 74 links) hatten bei der geringsten Schichtdicke von 4,2 µm über den ganzen Wellenlängenbereich keine höhere Transparenz als 50 %, bei den höheren Schichtdicken von 9,0 und 11,0 µm erreichte sie nicht einmal 40 %. Die PEHMA-Filme sahen zwar mit bloßem Auge transparent aus, das UV/Vis-Spektrum (Abbildung 74 rechts) zeigte aber ebenfalls einen großen, durch Streuung bewirkten, Transparenzverlust von 30 – 90 % bei einer Wellenlänge von mehr als 500 nm, wo CdS selbst keine Absorption mehr aufweist.

Der Einsatz von Cotensiden führte auch bei CdS zu kleineren Partikeln und damit zu transparenteren Filmen. Wie bei den Zinkoxid enthaltenden Filmen wurde auch hier der Vergleich mit Filmen angestellt, die mit CdS-Partikeln beladen waren, für die das statistische Copolymer PEHMA-stat-PDMAEMA-betain verwendet worden war. Die UV/Vis-Spektren dieser Filme sind in Abbildung 75 mit den Filmen, deren CdS-Partikel mit Blockcopolymer und Cotensid hergestellt worden waren, gegenübergestellt.

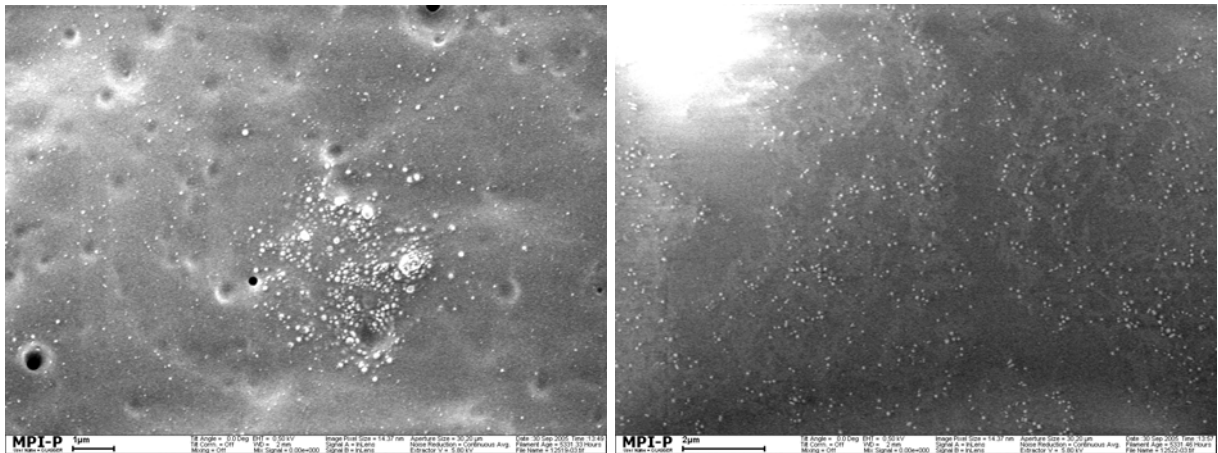


**Abbildung 75:** UV/Vis-Spektren der Filme mit CdS-Partikeln: Blockcopolymer mit Cotensid versus statistisches Copolymer. Matrix: links: PMMA, rechts: PEHMA

Im vorliegenden Fall von Cadmiumsulfid war der Unterschied zwischen den Filmen, die mit statistischem Copolymer modifizierte Partikel enthalten und denen, deren Partikel mit Blockcopolymer modifiziert waren, geringer als bei Zinkoxid. Beim PMMA-Film (Abbildung 75 links) war bei größeren Wellenlängen (über 600 nm) eine große Streuung der mit dem Blockcopolymer modifizierten Partikel feststellbar, die zu einem 25%igen Transparenzverlust führte. Über 600 nm wiesen die statistisch modifizierten Partikel eine geringere Streuung auf. Die Tendenz, daß kürzerwelliges Licht stärker gestreut wird als langwelliges,<sup>171</sup> wurde an diesem Beispiel gut erkennbar, da die Transparenz über 600 nm, wo sie nur noch durch Streuung und nicht durch Absorption der CdS-Partikel beeinflusst wurde, mit weiter ansteigender Wellenlänge zunahm. Unter 500 nm wurde die Absorption durch CdS bestimmt. Allerdings ist nicht erklärbar, warum die Partikel, die statistisch modifiziert waren, eine stärkere UV-Absorption hervorriefen als die mit dem Blockcopolymer modifizierten. Der anorganische Anteil im Film war im Fall der Blockcopolymer 11,2 % (siehe Tabelle 32) und damit höher als im Fall der statistischen Copolymer (7,5 %, siehe<sup>219</sup>). Möglicherweise blieben bei der Filtration der Dispersion vor dem Spin-Coating Nanopartikel im Filter zurück. Die PEHMA-Filme (Abbildung 75 rechts) waren aufgrund der guten Kompatibilität der Partikel mit der Matrix zu 100 % transparent. (Die Absorption unter 500 nm ist durch die CdS-Partikel verursacht.) Hier lieferten die statistischen und die Blockcopolymer (mit Cotensiden kombiniert) beinahe identische Ergebnisse, da an der Grenzfläche Partikelhülle-Polymermatrix keine Phasenseparation auftrat und sich daher keine Unterschiede in der Streuung ergaben.

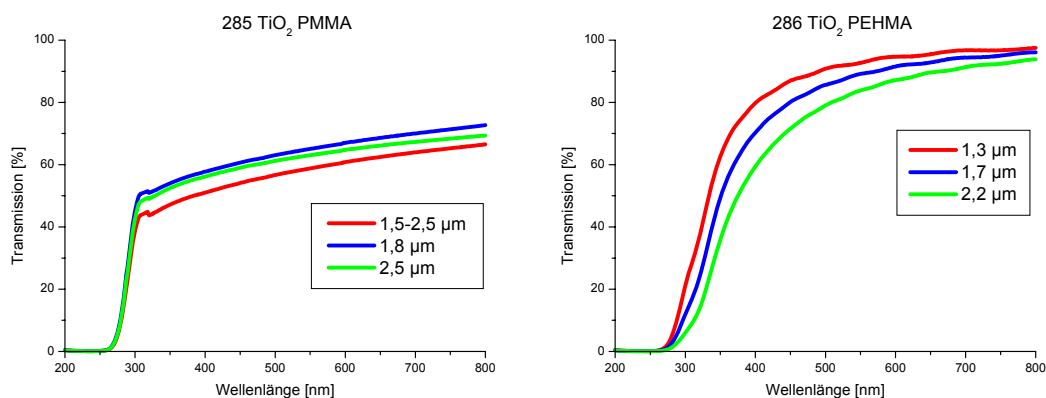
### ***Titandioxid***

Für Titandioxid zeigten sich vergleichbare Resultate in Bezug auf Blockcopolymer mit und ohne Cotensid wie bei ZnO und CdS. Auch hier konnte die Trübheit des PMMA-Films anhand der SEM-Aufnahme (Abbildung 76 links), die TiO<sub>2</sub>-Aggregate sowie Phasengrenzen zeigte, erklärt werden. Im nahezu transparenten PEHMA-Film waren die Partikel fein verteilt (siehe Abbildung 76 rechts).



**Abbildung 76:** SEM-Aufnahmen der  $\text{TiO}_2$ -Partikel ohne Cotensid. Matrix: links: PMMA, rechts: PEHMA. Der Balken entspricht 1 bzw. 2  $\mu\text{m}$  (links und rechts gleicher Maßstab; Proben 285 und 286 in Tabelle 32, 300 rpm)

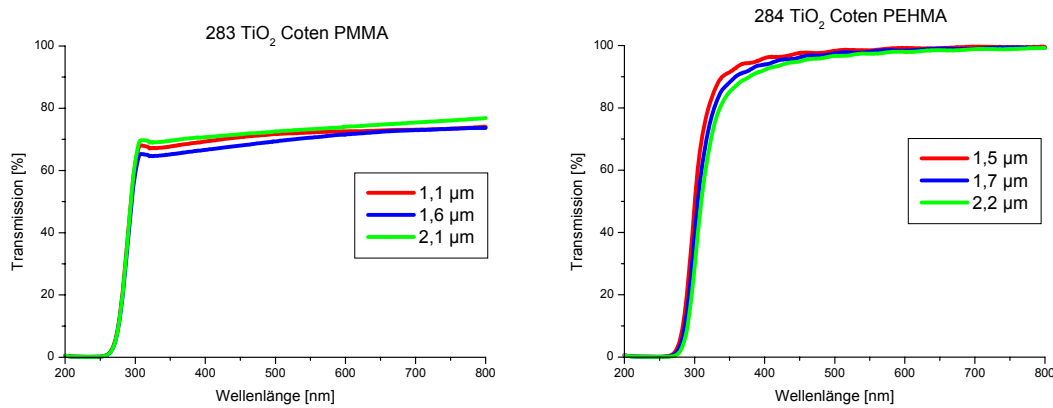
Die UV/Vis-Spektren bestätigen die bisher gewonnen Resultate (Abbildung 77):



**Abbildung 77:** UV/Vis-Spektren der Filme mit  $\text{TiO}_2$ -Partikeln ohne Cotensid. Matrix: links: PMMA, rechts: PEHMA (Proben 285 und 286 in Tabelle 32)

Wie in Abbildung 77 links erkennbar ist, nahm die Transparenz der Filme **285** von 800 – 300 nm kontinuierlich von 70 % auf 50 % ab, woraus zu schließen war, daß sie allein durch die Streuung beeinflusst wurde und nicht durch die Absorption des Titandioxides. Der PEHMA-Film **286** wies im oberen Wellenlängenbereich (über 650 nm) geringen Transmissionsverlust von unter 10 % auf. Bei kleineren Wellenlängen (unter 350 nm<sup>228,229</sup>) spielte die UV-Absorption des Titandioxides eine zunehmende Rolle, weswegen die Transmission in diesem Bereich kleiner als 40 % (je nach Schichtdicke) war.

Durch Cotenside konnte wiederum die Partikelgröße verringert und dadurch (zumindest im Fall der PEHMA-Matrix) ein transparenter Film erzeugt werden (siehe Abbildung 78):



**Abbildung 78:** UV/Vis-Spektren der Filme mit TiO<sub>2</sub>-Partikeln mit Cotensid. Matrix: links: PMMA, rechts: PEHMA (Proben 283 und 284 in Tabelle 32)

Die Inkompatibilität zur PMMA-Matrix trat wie bei den anderen Partikeln auch im Falle der kleineren Teilchengrößen auf (Probe **283**, siehe links in Abbildung 78). Hier zeigte sich erneut die abnehmende Transparenz aufgrund der zunehmenden Streuung bei abnehmender Wellenlänge. Die PEHMA-Filme **284** (rechts in Abbildung 78) waren jedoch transparent, da die Partikel **274** ausreichend klein waren (siehe Abbildung 66 auf Seite 120) und die Hülle mit der Matrix kompatibel war.

### 6.2.3 Zusammenfassung der Kompatibilität der Sulfobetaingruppen enthaltenden Copolymere mit PEHMA- und PMMA-Matrizes

Die Einarbeitung von modifizierten Zinkoxid-, Cadmiumsulfid- und Titandioxidpartikeln in Polyethylhexylmethacrylat- und Polymethylmethacrylat-matrizes durch Spin-Coating zeigte den Einfluß der Kompatibilität zwischen der Partikelhülle und dem Matrixpolymer. Zur Synthese der Partikel wurden einerseits Blockcopolymer sowie andererseits statistisches Copolymer verwendet, deren hydrophober Teil, der die Hülle bildete, aus Polyethylhexylmethacrylat (PEHMA) bestand. Als hydrophiler Teil dienten Sulfobetaingruppen an einer Polydimethylaminoethylmethacrylatkette (PDMAEMA). Durch UV/Vis-Messungen und Elektronenmikroskopie der erhaltenen Filme wurden die Redispergierbarkeit und

die Verteilung der Partikel in den obengenannten Matrixpolymeren untersucht. Mit Hilfe der Elektronenmikroskopie konnte im Falle der Partikelaggregation die Struktur dieser Aggregate visualisiert werden. Es wurde festgestellt, daß die Struktur des amphiphilen Copolymers (Block oder statistisch) entscheidend für die Kompatibilität der Partikel mit den unterschiedlichen Matrixpolymeren war.

Im Falle der PEHMA-Matrix war die Kompatibilität zu den Partikeln vollständig gegeben. Dies traf sowohl auf die Blockcopolymeren als auch auf die statistischen Copolymeren zu. Wurde statt der PEHMA-Matrix eine etwas weniger kompatible Matrix, nämlich Polymethylmethacrylat (PMMA) verwendet, machten sich Unterschiede zwischen dem Block- und dem statistischen Copolymer bemerkbar. Bei den Blockcopolymeren war die Kompatibilität der PEHMA-Blöcke zur PMMA-Matrix nicht gegeben. Die Filme wurden intransparent, und in den entsprechenden SEM-Aufnahmen waren mikrometergroße Aggregate sichtbar. Die statistischen Copolymeren hingegen zeigten, bedingt durch die kürzeren hydrophoben Kettensegmente, eine größere Toleranz der PMMA-Matrix gegenüber.

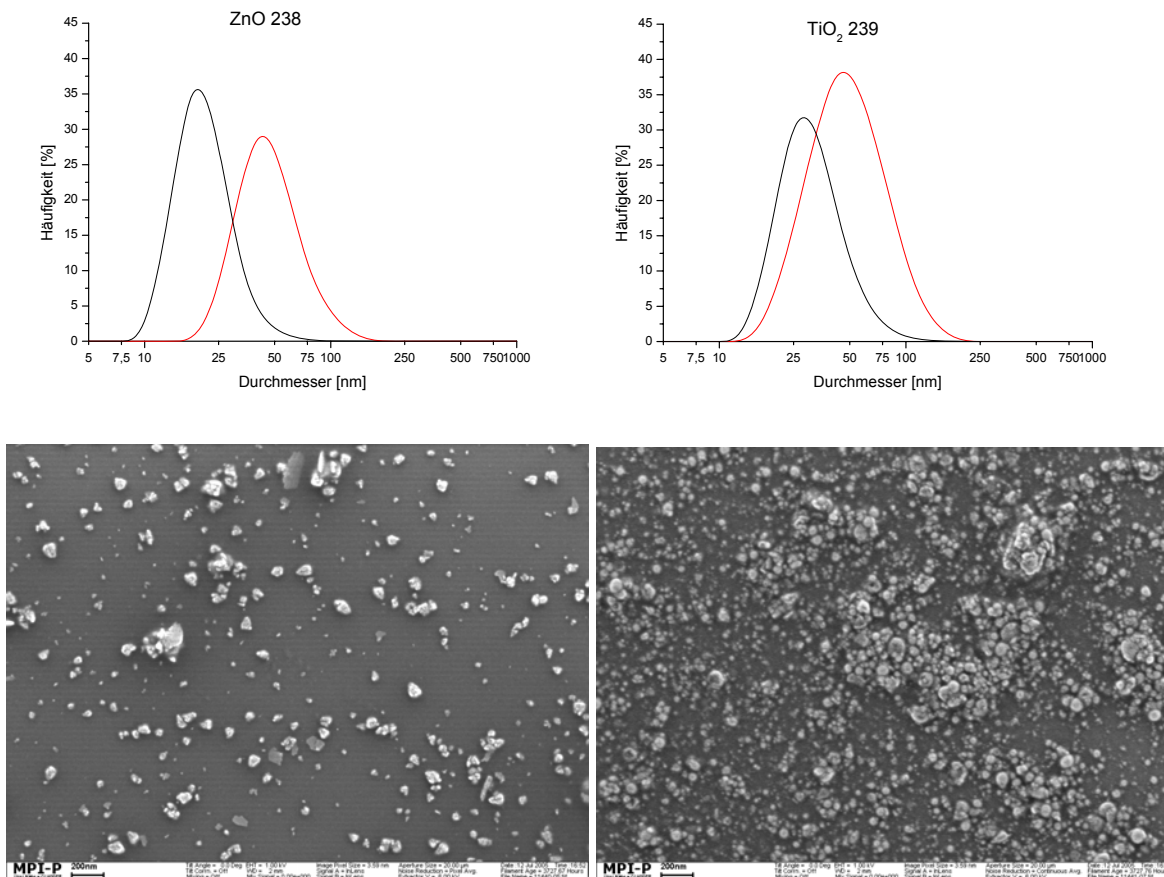
Die Blockcopolymeren betreffend zeigte sich auch hier, wie schon in Kapitel 5.5 beschrieben, daß die Blockcopolymeren nur in Kombination mit einem niedermolekularen Cotensid (Span 80) sinnvoll für die Partikelherstellung einzusetzen waren, da so ausreichend kleine Partikel für transparente Filme erhalten werden konnten. Der Zusatz des Cotensides hatte keinen Einfluß auf die Kompatibilität zwischen Partikeln und Matrix. Sowohl die Kompatibilität zur PEHMA-Matrix als auch die Inkompatibilität zur PMMA-Matrix traten mit und ohne Zugabe des Cotensides auf. Dies legte außerdem den Schluß nahe, daß die Cotenside bei der Partikelbildung tatsächlich als Weichmacher fungierten und nicht die amphiphilen Copolymeren von der Partikeloberfläche verdrängten.

#### **6.2.4 Partikel mit dem Copolymer PEHMA-stat-P4VP-betain**

Extrusionsversuche<sup>218</sup> hatten gezeigt, daß sich Partikel, die mit PDMAEMA-betain-enthaltenden Copolymeren modifiziert waren, bei höheren Temperaturen (über 200 °C) braun färbten. Da dies an der Zersetzung der Stickstoff-enthaltenden Gruppe liegen konnte, wurden diese durch 4-Vinylpyridin ersetzt. Da sich hier das Stickstoffatom im aromatischen Ring befand, wurde eine höhere Stabilität erwartet. Mit dem mit 1,3-Propansulton quaternisierten Copolymer PEHMA-stat-P4VP-betain



wurden anschließend ZnO- und TiO<sub>2</sub>-Partikel hergestellt. Nach der Redispergierung in Toluol wurden dynamische Lichtstreuung gemessen und SEM-Aufnahmen der Partikel gemacht (siehe Abbildung 79).



**Abbildung 79:** links: ZnO, rechts: TiO<sub>2</sub>  
 oben: Dynamische Lichtstreuung (90 °) von 32 mg Partikeln redispergiert in Toluol;  
 Partikelhülle: **rot: PEHMA-stat-P4VP-betain**, schwarz: PEHMA-stat-PDMAEMA-betain (zum Vergleich), beide 85:15 mol%; unten: SEM-Aufnahmen Partikel mit PEHMA-stat-P4VP-betain-Hülle nach Redispergierung in Toluol, der Balken entspricht 200 nm

Wie aus Abbildung 79 ersichtlich ist, gelang die Herstellung der Partikel auch mit dem quaternisierten amphiphilen statistischen Copolymer Polyethylhexylmethacrylat-stat-poly-4-vinylpyridin-betain. Die ZnO-Partikel waren allerdings mehr als doppelt so groß (46 statt 20 nm) und die TiO<sub>2</sub>-Partikel fast doppelt so groß (48 statt 27 nm) wie jene, die mit quaternisiertem PEHMA-stat-PDMAEMA-betain (schwarze Kurve) hergestellt worden waren. Die SEM-Aufnahmen zeigten in beiden Fällen gut redispergierbare Partikel, wobei einige Aggregate sichtbar waren, die aber vermutlich bei der Probenvorbereitung entstanden sind, da sie in der dynamischen Lichtstreuung nicht sichtbar waren. Allerdings konnte das Ziel, die Thermostabilität zu verbessern, nicht erreicht werden, da die Partikel schon beim Abdestillieren des



Toluols am Rotavapor bei 60 °C begannen, sich braun zu färben. Eine thermogravimetrische Analyse (TGA) zeigte bei dieser Temperatur noch keinen Masseverlust. Möglicherweise fand eine Hofmann-Eliminierung statt, wobei die entstandene Doppelbindung zur Braunfärbung führte. Der Pyridyl-Rest ist also nicht thermostabiler als die quartäre Ammoniumgruppe. Eine höhere Thermostabilität sollten stickstofffreie Partikel aufweisen, bei denen die quartären Aminogruppen durch Polyethylenglykol-Ketten ersetzt wurden. Daher wurden mit den Copolymeren PEHMA-stat-P(PEO)MA in den Verhältnissen 85:15 und 95:5 sowie mit PMMA-stat-P(PEO)MA im Verhältnis 95:5 (Synthesen siehe Kapitel 4.2.7 und 4.2.8) Zinkoxid-, Titandioxid- und Cadmiumsulfid-Partikel hergestellt und anschließend in PEHMA- und PMMA-Matrizes eingearbeitet.

### **6.2.5 Synthese von modifizierten Partikeln ZnO, TiO<sub>2</sub> und CdS mit PEHMA-stat-P(PEO)MA und PMMA-stat-P(PEO)MA**

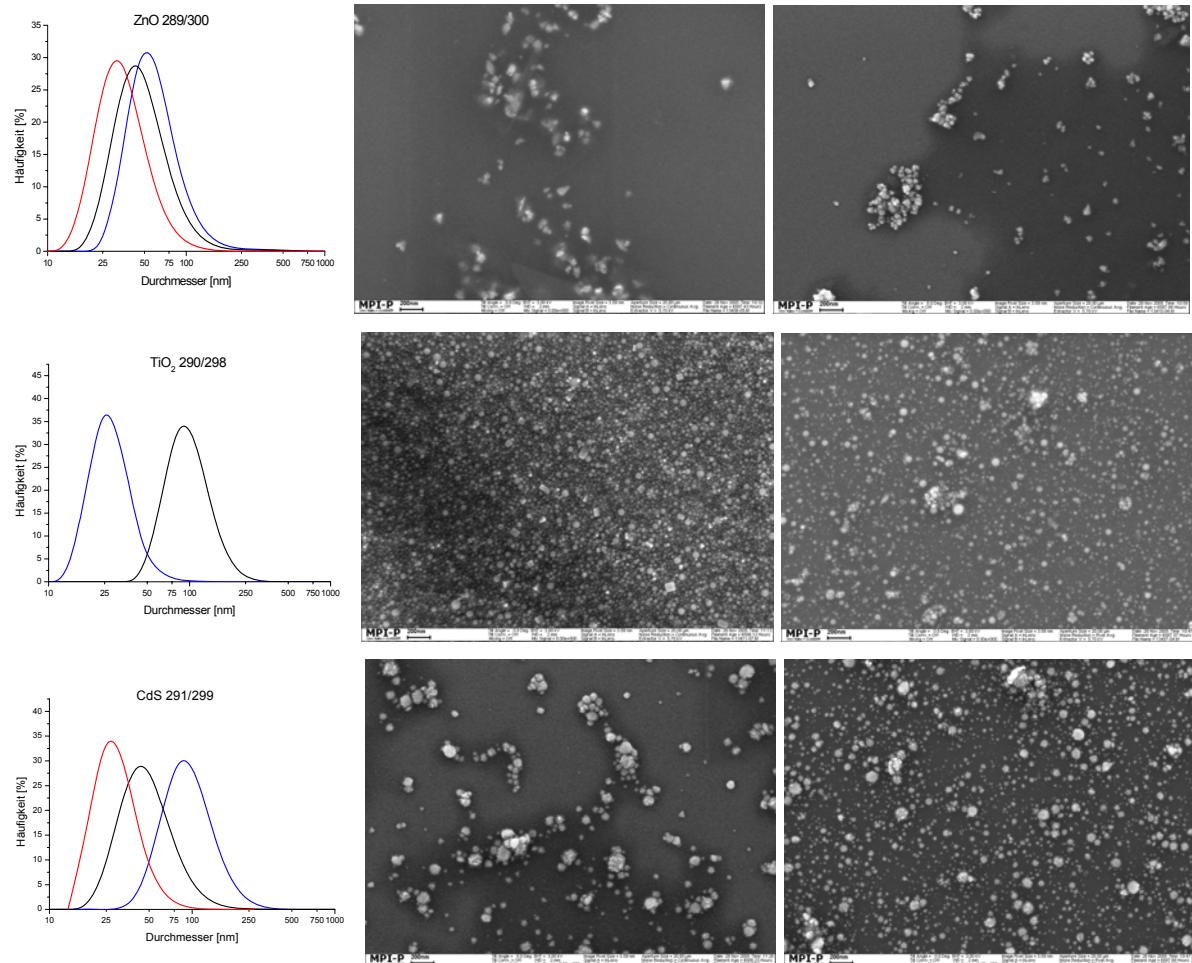
Der Einsatz von amphiphilen Copolymeren, die als hydrophile Anteile Polyethylenoxid statt Sulfobetaingruppen enthielten, ließ nicht nur höhere Temperaturstabilität erwarten, sondern bot des Weiteren auch den Vorteil, bei der Modifizierung des Polymers den Umgang mit dem Gift 1,3-Propanthion zu vermeiden, das unter die Seveso-II-Richtlinie fällt. Außerdem konnte so die Synthese des amphiphilen Copolymers um einen Reaktionsschritt verkürzt werden, da die polymeranaloge Reaktion nicht mehr notwendig war. Im Unterschied zu der Sulfobetaingruppe besitzen die PEO-Ketten jedoch keine Ladungen, weswegen die Gefahr bestand, daß sie nicht ausreichend hydrophil sein könnten, um den amphiphilen Charakter des Polymers zu gewährleisten. In der Literatur<sup>230</sup> sind jedoch vergleichbare Blockcopolymeren aus Butylacrylat und PEO-Acrylat beschrieben, die ausreichend amphiphil sind, um Emulsionen zu stabilisieren. Daraus konnte die Eignung der vorliegenden statistischen Copolymeren für die Partikelbildung geschlossen werden, da statistische und Blockcopolymeren der gleichen Monomerzusammensetzung in vorangegangenen Versuchen (siehe Kapitel 5.4) in vergleichbarer Weise zur Partikelbildung geeignet waren. Unterschiede hatten sich nur in der Partikelgröße ergeben. Tatsächlich zeigte sich bei der Herstellung der Emulsionen, daß die PEO-Ketten stabil genug waren, um darin Nanopartikel herstellen zu können.

Die Synthese der Partikel mit den Poly(polyethylenglykol)methacrylat enthaltenden Copolymeren erfolgte analog der Vorschrift für die Partikelherstellung mit PEHMA-b-PDMAEMA-betain (siehe Kapitel 6.2.1). Tabelle 33 zeigt die Übersicht.

**Tabelle 33:** Synthese der Partikel ZnO, TiO<sub>2</sub> und CdS mit den Copolymeren PEHMA-stat-P(PEO)MA und PMMA-stat-P(PEO)MA, pro Emulsion 0,5 g Polymer in 11,7 g Toluol und 2,5 g 1,2 M Precursurlösung bzw. Fällungsmittel stöchiometrisch

Probe	Partikel	Polymer	Partikelgröße [nm]
289	ZnO	PEHMA-P(PEO)MA 85:15	50
290	TiO <sub>2</sub>		25
291	CdS		80
300	ZnO	PEHMA-P(PEO)MA 95:5	43
298	TiO <sub>2</sub>		90
299	CdS		44
316	ZnO	PMMA-P(PEO)MA 95:5	130
317	TiO <sub>2</sub>		50
318	CdS		78

Die Frage, ob die Sulfobetaingruppen in den amphiphilen Polymeren durch kurze PEO-Ketten ersetzt werden können, konnte positiv beantwortet werden, wie Abbildung 80 zeigt. Darin sind jeweils die ZnO-, TiO<sub>2</sub>- und CdS-Partikel mit dem Copolymer PEHMA-stat-P(PEO)MA in den Verhältnissen 85:15 und 95:5 gegenübergestellt. Zum Vergleich sind bei ZnO und CdS ebenfalls die Partikel mit der Hülle PEHMA-stat-Polydimethylaminoethylmethacrylat-betain (PEHMA-stat-PDMAEMA-betain) im Verhältnis 85:15 angeführt. Die Molmasse des Copolymers war mit 15000 g/mol ähnlich der von PEHMA-stat-P(PEO)MA.



**Abbildung 80:** oben: ZnO-, Mitte: TiO<sub>2</sub>-, unten: CdS-Partikel  
 links: Dynamische Lichtstreuung (90 °) von 32 mg Partikeln redispergiert in Toluol;  
 Partikelhülle: PEHMA-stat-P(PEO)MA, **blau: 85:15**, schwarz: 95:5  
**rot: Partikelhülle PEHMA-stat-PDMAEMA-betain 85:15**  
 Mitte und rechts: SEM-Aufnahmen Partikel mit PEHMA-stat-P(PEO)MA-Hülle, Mitte: 85:15,  
 rechts: 95:5.  
 Der Balken entspricht 200 nm

Diese Daten zeigen, daß die Nanopartikel auch mit Copolymeren synthetisiert werden konnten, die Polyethylenglykol als hydrophile Gruppen besaßen. Aus den Lichtstreuungsergebnissen wurde die einwandfreie Redispergierbarkeit der Nanopartikel sichtbar. Die SEM-Aufnahmen untermauerten diese Tatsache. Es sind jedoch vereinzelt Zusammenlagerungen der Partikel erkennbar, die allerdings während des Trocknungsprozesses bei der Probenvorbereitung entstanden sein müssen. Diese Polyethylenoxidenthaltenden Nanopartikel waren im Allgemeinen allerdings größer als jene, die mit den Polymeren hergestellt worden waren, welche die Sulfobetaingruppen enthielten. Der Vergleich von PEHMA-stat-PDMAEMA-betain 85:15 und PEHMA-stat-P(PEO)MA 85:15 zeigt bei Zinkoxid-Partikeln die Vergrößerung von 32 nm auf 50 nm sowie bei Cadmiumsulfid von 25

auf 80 nm. Dies war darauf zurückzuführen, daß die nichtionischen Polyethylenoxid-Gruppen nicht so hydrophil sind wie die ionischen Sulfobetaingruppen und so die Grenzflächenspannung nicht so stark herabsetzten, was zu größeren Tröpfchen und so zu größeren Partikeln führte.

Bei einem Vergleich der Ergebnisse der beiden Copolymere PEHMA-stat-P(PEO)MA 85:15 und 95:5 (blaue und schwarze Kurven in Abbildung 79) konnte die erwartete Tendenz, daß eine kürzere hydrophile Kette zu kleineren Partikeln führt (wie es in Kapitel 5.2.1 für Blockcopolymere festgestellt wurde), nur für ZnO und CdS bestätigt werden. Im Falle des TiO<sub>2</sub> war das Ergebnis umgekehrt. Hier wurde erneut sichtbar, daß diese Methode der Partikelherstellung zwar auf zahlreiche anorganische Materialien anwendbar ist, daß sich jedoch die verschiedenen anorganischen Substanzen bei der Fällung unterschiedlich verhalten. Einerseits bildeten ZnO und CdS Kristallstrukturen aus (siehe Abbildung 40, Seite 75), während TiO<sub>2</sub> amorph blieb (siehe Kapitel 5.2.1, Seiten 55ff.), andererseits hatten die anorganischen Fällungsreaktionen einen unterschiedlichen Charakter. So wurden sowohl ZnO als auch TiO<sub>2</sub> mit Natronlauge gefällt, der Precursor TiOCl<sub>2</sub> war in der konzentrierten Salzsäure jedoch stark sauer im Unterschied zu der schwach sauren Zinkacetat-Lösung. CdS wurde aus schwach saurer Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösung mit stark basischer Natriumsulfid-Lösung gefällt. Diese unterschiedlichen Einflüsse, vor allem auf die PEO-Ketten, spielten sicherlich eine nicht zu unterschätzende Rolle bei der Partikelbildung. Außerdem ist die Wechselwirkung der Partikeloberfläche mit den hydroxyfunktionalisierten PEO-Ketten in Betracht zu ziehen. Der Einfluß der Hydroxygruppen könnte durch Einsatz von PEO-Ketten mit endständigen Methoxygruppen statt der Hydroxygruppen eingegrenzt werden.

Das Copolymer PMMA-stat-P(PEO)MA war aufgrund seiner Löslichkeit nur im Verhältnis 95:5 einsetzbar (siehe Abschnitt 4.2.8), da es mit geringerem PMMA-Anteil nicht hydrophob genug war, um in Toluol löslich zu sein. Um den Einfluß des hydrophoben Blocks auf die Partikelgröße abzuschätzen, wurden die ZnO-, TiO<sub>2</sub>- und CdS-Partikel mit PEHMA-stat-P(PEO)MA und PMMA-stat-P(PEO)MA, die jeweils das Verhältnis 95:5 zwischen hydrophobem und hydrophilem Block aufwiesen, in Abbildung 81 gegenübergestellt. Die Frage, ob PMMA hydrophob genug war um den amphiphilen Charakter der Copolymere so zu gewährleisten, daß



Hülle waren etwa 2,8 mal so groß (130 nm) wie die ZnO-Partikel **300** mit der PEHMA-Hülle (45 nm). Bei den CdS-Partikeln fiel der Unterschied nicht so signifikant aus: die PMMA-umhüllten Partikel **318** waren mit 78 nm nur 1,7 mal so groß wie die PEHMA-umhüllten Partikel **299** (45 nm). TiO<sub>2</sub> verhielt sich, wie schon zuvor (Abbildung 80) beobachtet, gegensätzlich dazu. Die Partikel **317**, die mit PMMA-stat-P(PEO)MA hergestellt wurden, waren in etwa nur halb so groß (50 nm) wie die mit PEHMA-stat-P(PEO)MA modifizierten Partikel **298** (90 nm). Dieses unerwartete Ergebnis bei TiO<sub>2</sub> könnte erneut auf die unterschiedlichen Precursormaterialien zurückzuführen sein. Außerdem wurde in den SEM-Bildern, wie schon früher beobachtet, die unterschiedliche Partikelmorphologie sichtbar. Während TiO<sub>2</sub> amorphe Kugeln ausbildete, waren bei ZnO und CdS kristalline Strukturen erkennbar.

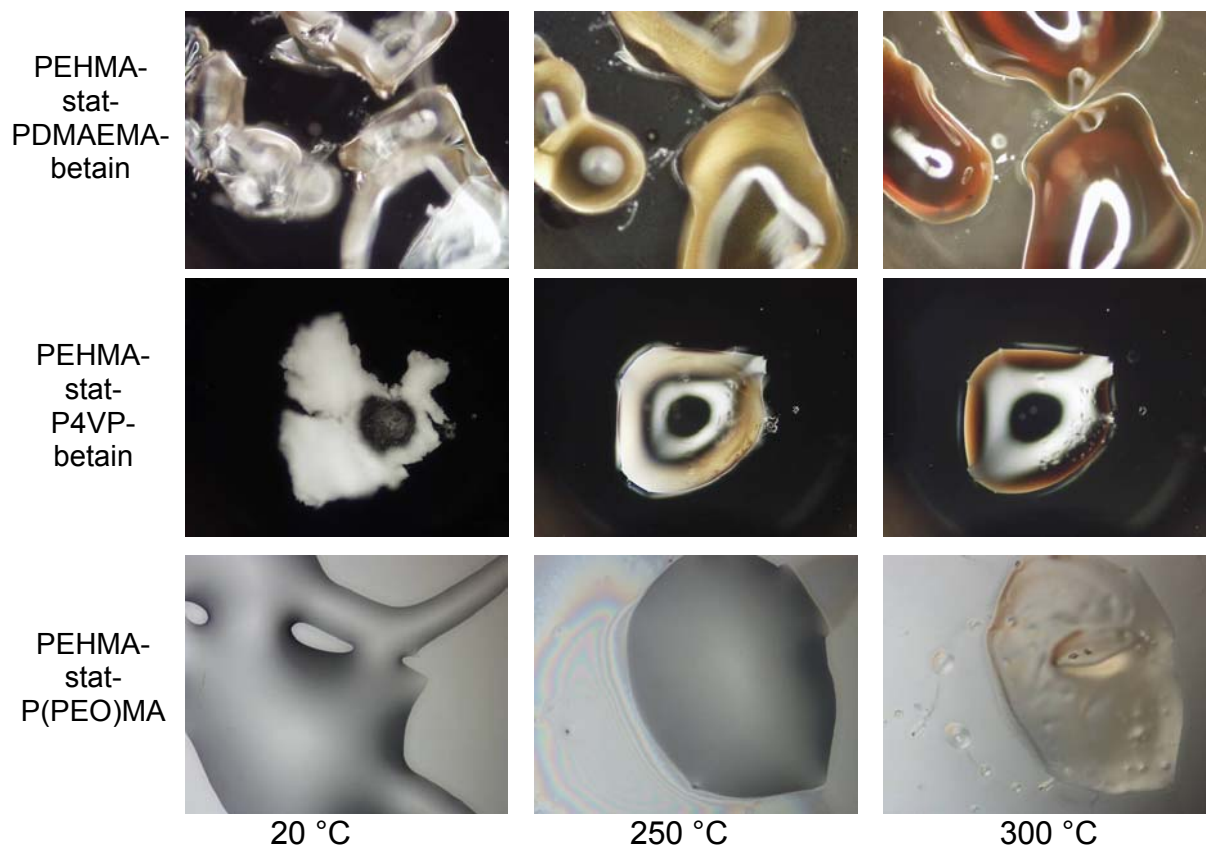
Generell zeigte sich, daß die Partikel auch mit einer Hülle aus PMMA ausgestattet werden konnten. Dabei mußte aber eine Vergrößerung der Partikel in Kauf genommen werden (außer bei Titandioxid). Für die Kompatibilität zu einer PMMA-Matrix könnten diese Partikel jedoch besser geeignet sein als die kleineren mit der PEHMA-Hülle, was Gegenstand der Untersuchungen in Kapitel 6.2.7 sein wird. Generell waren die Partikel, die mit den Copolymeren modifiziert waren, die P(PEO)MA als hydrophile Gruppen enthielten, größer als die mit dem PDMAEMA-betain enthaltenden Copolymer. Dafür sollten sie eine erhöhte Temperaturstabilität aufweisen. Ob diese tatsächlich erreicht werden konnte, wurde im Folgenden untersucht.

### **6.2.6 Vergleich der Thermostabilität von P4PV-betain, PDMAEMA-betain und P(PEO)MA enthaltenden Copolymeren**

Da die Braunfärbung der Partikel bei deutlich niedrigeren Temperaturen auftrat als der Masseverlust in der TGA, wurde die Analyse der Hitzebeständigkeit der Polymere und der Partikel an einem optischen Mikroskop (50-fache Vergrößerung) mit einer Heizplatte durchgeführt. Die erste Aufnahme wurde bei 20 °C gemacht, danach wurde die Temperatur auf 250 °C erhöht und für 15 Minuten gehalten, wo die zweite Aufnahme erfolgte. Nach Erhöhung auf 300 °C wurde die dritte Aufnahme gemacht (Abbildung 82). Die stickstoffhaltigen statistischen Copolymere PEHMA-stat-polydimethylaminoethylmethacrylat-betain (PEHMA-stat-PDMAEMA-betain)

**ED20** und Polyethylhexylmethacrylat-stat-poly-4-vinylpyridin-betain (PEHMA-stat-P4PV-betain) **M458** wurden mit dem stickstofffreien PEHMA-stat-P(PEO)MA **287** verglichen. Von letzterem wurde aufgrund des nicht vorhandenen Stickstoffs eine höhere Temperaturstabilität erwartet. Außerdem wurden mit den beiden letzteren Polymeren hergestellte ZnO-, TiO<sub>2</sub>- und CdS-Partikel untersucht, um zu überprüfen, ob die anorganischen Partikel einen negativen Einfluß auf die Temperaturstabilität der Polymere hatten.

Die Ergebnisse der Thermostabilitätsanalyse der Polymere sind in Abbildung 82 und die der mit dem jeweiligen Polymer funktionalisierten Partikel in Abbildung 83 einander gegenübergestellt.



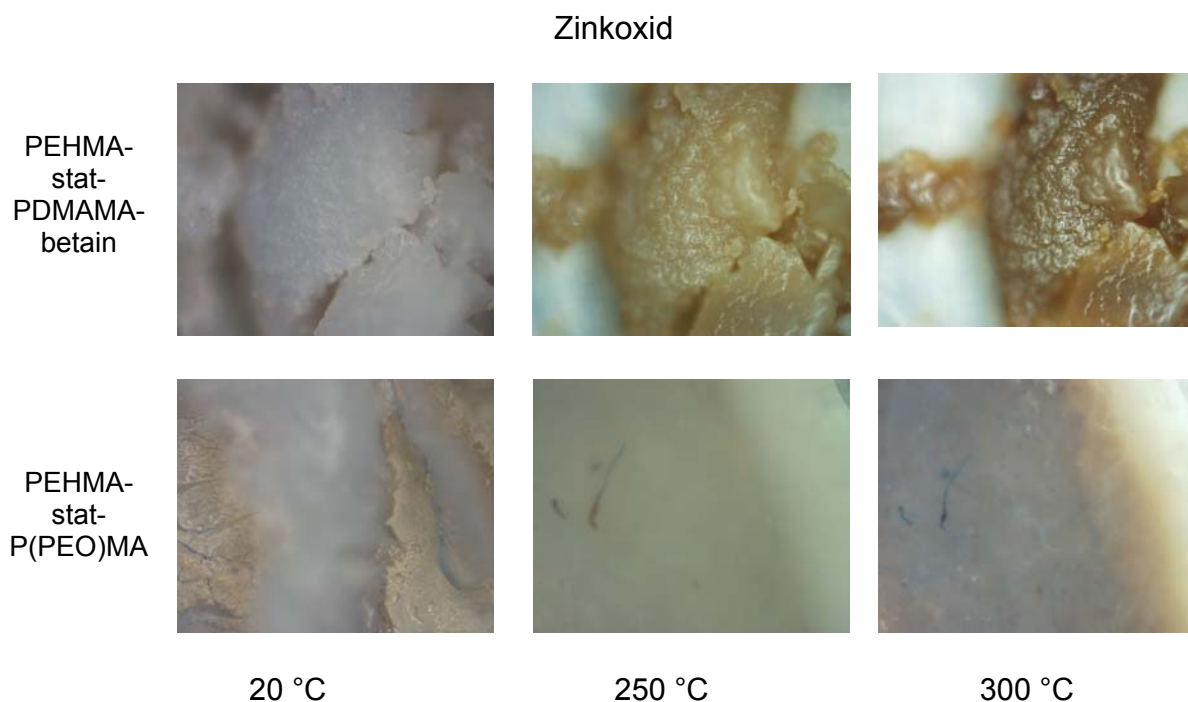
**Abbildung 82:** Thermostabilität der Copolymere PEHMA-stat-PDMAEMA-betain ED20, PEHMA-stat-P4VP-betain M458 und PEHMA-stat-P(PEO)MA 287

Abbildung 82 zeigt eine deutliche Braunfärbung von PEHMA-stat-PDMAEMA-betain und PEHMA-stat-P4VP-betain bei 250 °C, während PEHMA-stat-P(PEO)MA bei dieser Temperatur farblos blieb. Bei 300 °C trat jedoch auch bei letzterem eine leichte Braunfärbung auf, die allerdings bei den Stickstoff enthaltenden Polymeren noch stärker ausfiel. Daraus läßt sich schließen, daß tatsächlich die Abbauprodukte

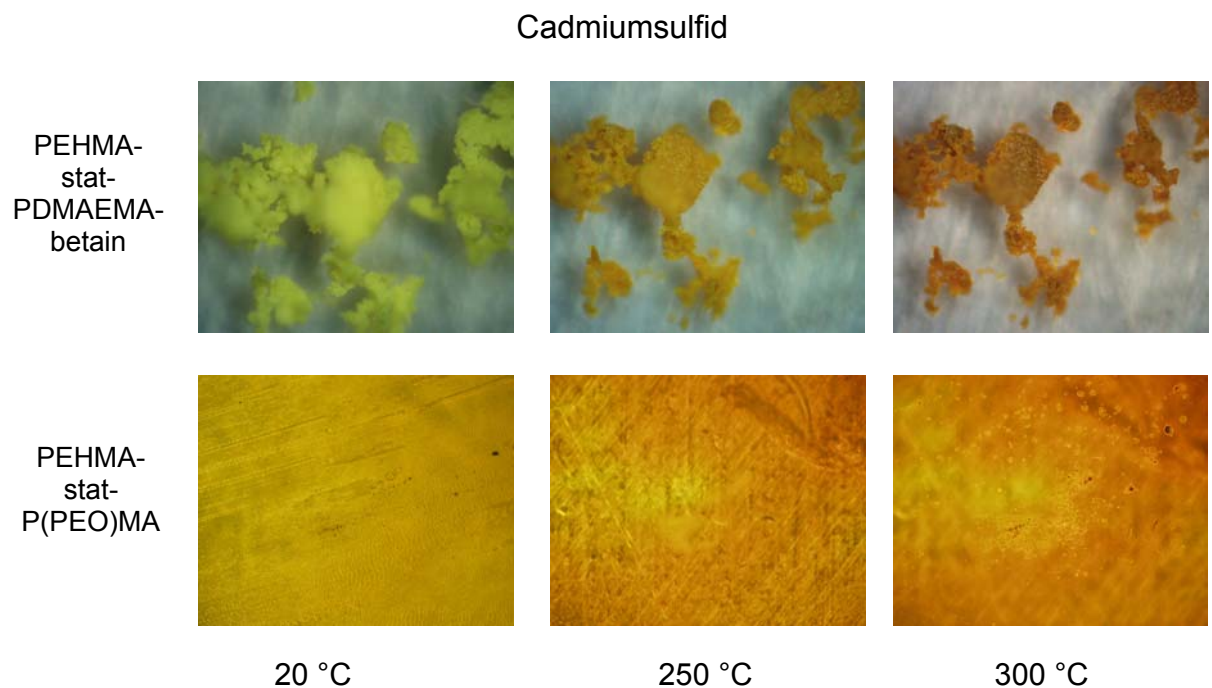
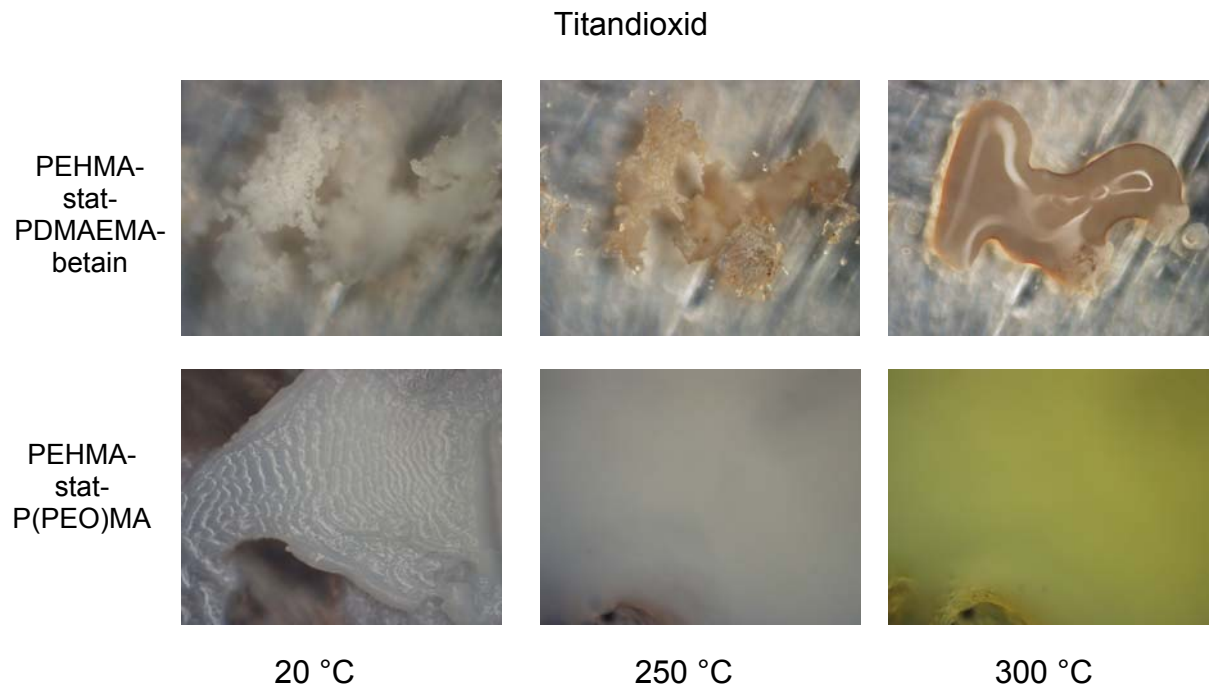


des Stickstoffs in den Polymeren zur Braunfärbung führten. Dabei war es unerheblich, ob der Stickstoff als aliphatisches quartäres Amin oder als quaternisiertes Heteroatom im Pyridinring vorlag. Der Logik zufolge könnte die Braunfärbung auch von der Sulfonatgruppe herrühren, diese ist aber schon vollständig oxidiert und daher, zumindest im untersuchten Temperaturbereich, als thermisch stabil zu betrachten. Aus Abbildung 82 ist außerdem die unterschiedliche Glasübergangstemperatur der Polymere zu erkennen. Während PEHMA-stat-PDMAEMA-betain und PEHMA-stat-P4VP-betain bei 20 °C formstabil sind, ist PEHMA-stat-P(PEO)MA sehr weich. Bei 250 °C haben bereits alle Polymere zu fließen begonnen.

Anorganische Partikel könnten aufgrund von katalytischen Effekten zu einer verstärkten Braunfärbung der Polymere führen. Dies wurde anhand von ZnO-, TiO<sub>2</sub> und CdS-Partikeln, die mit PEHMA-stat-PDMAEMA-betain und PEHMA-stat-P(PEO)MA modifiziert waren, untersucht (siehe Abbildung 83).







**Abbildung 83:** Thermostabilität der Partikel ZnO, TiO<sub>2</sub>, CdS jeweils mit Stickstoff enthaltender (obere Reihe) und stickstofffreier (untere Reihe) Hülle

Die ZnO-Partikel in Abbildung 83 oben waren bei 20 °C weiß, wobei auch hier erkennbar ist, daß PEHMA-stat-P(PEO)MA-Hülle deutlich weicher war als die PEHMA-stat-PDMAEMA-betain-Hülle. Bei 250 °C war bereits ein erheblicher Unterschied in der Braunfärbung erkennbar: Die Partikel, deren Hülle Stickstoff

enthielt (oberes Bild), waren sehr stark gefärbt, während die stickstofffreien nur eine ganz leichte Färbung aufwiesen. Bei 300 °C waren die stickstoffhaltigen ZnO-Partikel sehr dunkel gefärbt, die stickstofffreien Partikel waren auch bei dieser Temperatur deutlich heller.

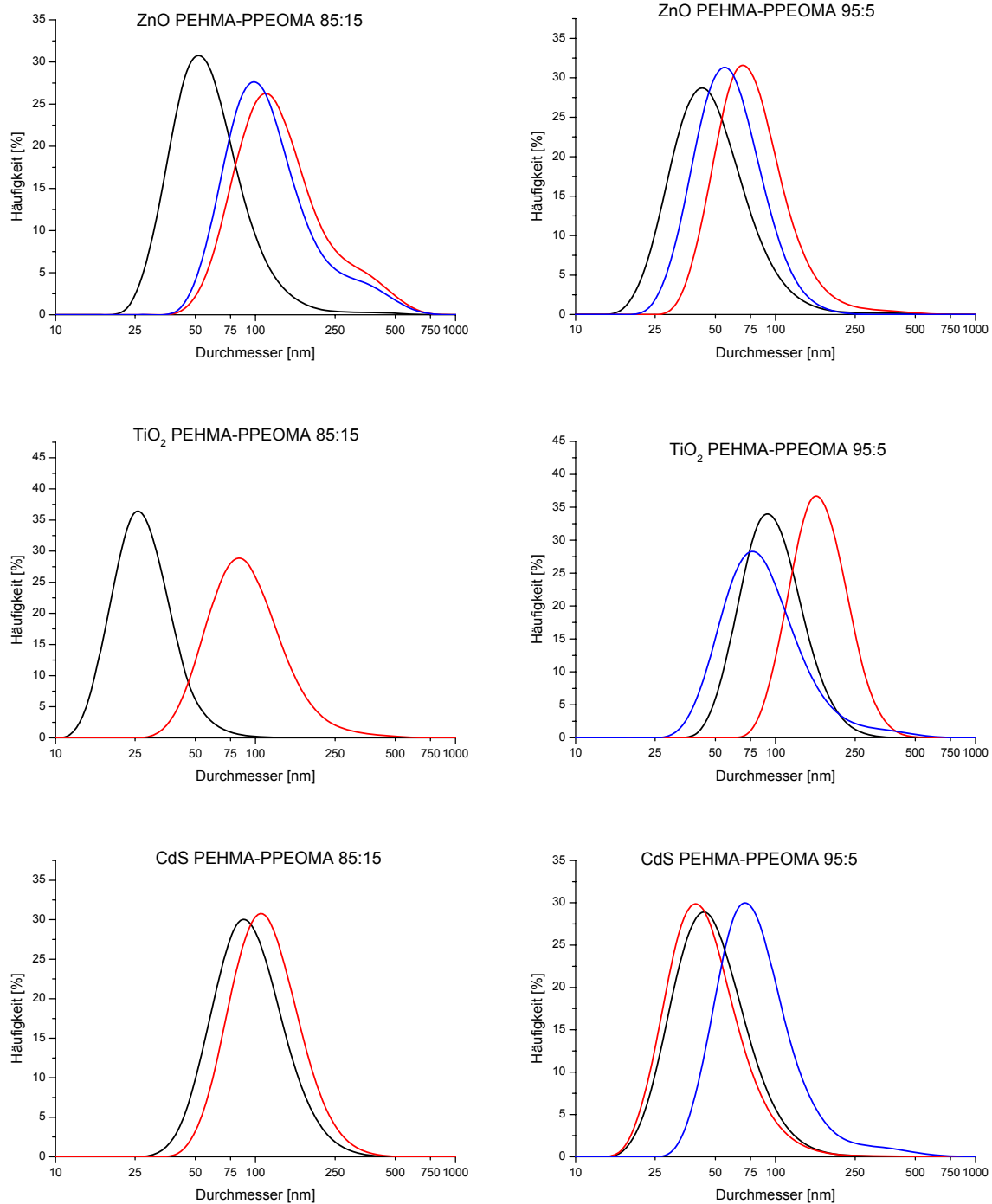
Bei TiO<sub>2</sub> ist die Tendenz vergleichbar mit den ZnO-Partikeln. Die TiO<sub>2</sub>-Partikel ohne Stickstoff in der Hülle waren bei 250 °C jedoch noch weiß, während die ZnO-Partikel bereits eine leichte Braunfärbung aufwiesen. Die Färbung der CdS-Partikel mit PEHMA-stat-PDMAEMA-betain veränderte sich von gelb bei 20 °C nach braun bei 250 °C und dunkelbraun bei 300 °C. Die Färbung der PEHMA-stat-P(PEO)MA umhüllten CdS-Partikel ist in den Aufnahmen schwieriger zu erkennen, da sie die ganze Bildfläche bedeckten. Jedoch ist zu sehen, daß der Unterschied der Färbung zwischen den Aufnahmen bei 20 °C und 250 °C geringer ist als bei den PEHMA-stat-PDMAEMA-betain umhüllten Partikeln. In Verbindung mit den Partikeln zeigte sich also ebenfalls eine Braunfärbung wie bei den Polymeren allein, sie trat jedoch früher auf als bei den reinen Polymeren. Dies war demnach auf die katalytische Wirkung der anorganischen Partikel zurückzuführen. Da die Extrusion bei einer Temperatur von 220-230 °C stattfindet und das Polymer nur einige Sekunden auf diese Temperatur erhitzt wird, konnte das Polymer PEHMA-stat-P(PEO)MA auch in Bezug auf die Hitzebeständigkeit als geeignet angesehen werden. Außerdem trat die Braunfärbung am Mikroskop erst am Ende der Zeitspanne von 15 min auf.

Die Temperaturstabilität der Nanopartikel verbesserte sich also deutlich, wenn Sulfobetaingruppen im Copolymer durch Polyethylenoxid ersetzt wurde. Der Nachteil, daß die Partikel damit größer wurden als bei Einsatz von PEHMA-stat-PDMAEMA-betain (siehe Abbildung 80 auf Seite 139), wurde daher in Kauf genommen. Zur Untersuchung der optischen Eigenschaften dieser temperaturstabilen Nanopartikel in der Polymermatrix wurden die Partikel in PEHMA und PMMA dispergiert.

## **6.2.7 Einarbeitung der temperaturstabilen ZnO-, TiO<sub>2</sub>- und CdS-Partikel in PEHMA- und PMMA-Matrizes**

### **6.2.7.1 Redispergierung der modifizierten Nanopartikel in Polymerlösungen**

Zur Untersuchung der Kompatibilität der Partikel mit einer Matrix wurden die mit PEHMA-stat-P(PEO)MA (Monomerverhältnisse 85:15 und 95:5) und PMMA-stat-P(PEO)MA (95:5) modifizierten ZnO-, TiO<sub>2</sub>- und CdS-Partikel in PEHMA- und PMMA-Matrizes eingearbeitet. Die Herstellung der Filme erfolgte wie zuvor (Kapitel 6.2.2) durch Spin-Coating. Dazu mußten die Partikel in der Lösung des Matrixpolymers redispergiert werden. Die entstandenen Dispersionen wurden mittels dynamischer Lichtstreuung untersucht, um die vollständige Redispergierung der Partikel in der Polymerlösung zu überprüfen. Die Lichtstreuungsdaten der Dispersionen der mit PEHMA-stat-P(PEO)MA modifizierten Partikel sind in Abbildung 84 dargestellt, die der mit PMMA-stat-P(PEO)MA modifizierten Partikel in Abbildung 85. Es wurden jeweils die Redispergierung von 32 mg Partikel in 17,2 g Toluol, wie sie bis jetzt durchgeführt worden war, der Redispergierung von 200 mg Teilchen in 3 g Toluol, das 200 mg gelöstes Matrixpolymer (PEHMA und PMMA) enthielt, gegenübergestellt. Dieser Vergleich sollte zeigen, ob die höhere Konzentration der Partikel in der Lösung, wie sie für die Herstellung der Filme notwendig war, sich negativ auf die Partikelgrößenverteilungen auswirkte.



**Abbildung 84:** Dynamische Lichtstreuung ( $90^\circ$ , Toluol) von ZnO,  $\text{TiO}_2$  und CdS mit PEHMA-stat-P(P(EO)MA)-Hülle. Verhältnis PEHMA-P(P(EO)MA): links: 85:15, rechts: 95:5. Schwarze Kurven: 32 mg Partikel in 20 ml Toluol; farbige Kurven: 200 mg Partikel in Lösung von 200 mg Polymer (PEHMA, rot oder PMMA, blau) in 3 g Toluol.

Allgemein war feststellbar, daß sich zwischen der Redispergierung der Partikel in reinem Toluol und in den Lösungen der Matixpolymere deutliche Unterschiede in der mit der dynamischen Lichtstreuung gemessenen Partikelgröße ergaben. In den beiden oberen Diagrammen der Abbildung 84 ist für die ZnO-Partikel erkennbar, daß die mit der dynamischen Lichtstreuung gemessene Partikelgröße in den

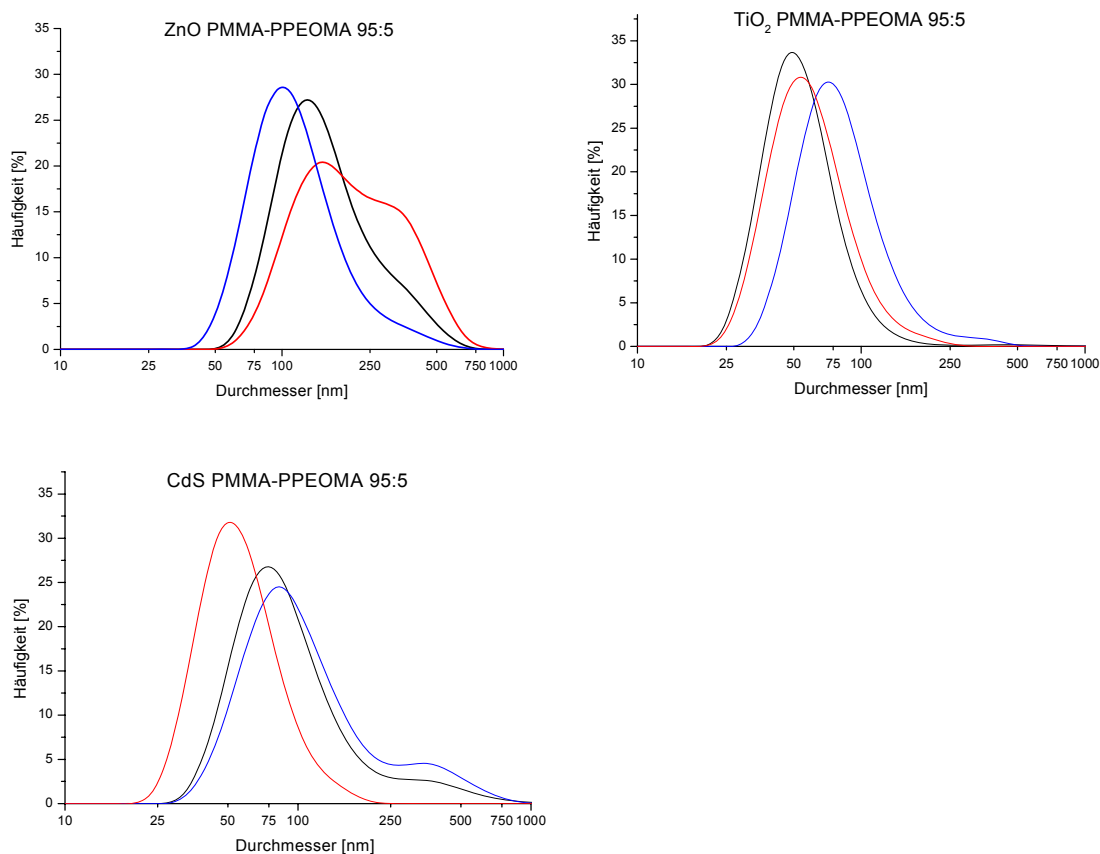
Polymerlösungen höher war als in reinem Toluol. Je nach Copolymerzusammensetzung nahmen die Partikelgrößen zu: im Fall 85:15 von 52 nm auf über 100 nm, wobei hier auch leichte Agglomeratbildung auftrat, bzw. im Fall 95:5 von 45 nm auf etwa 60 nm. Es spielte aber eine untergeordnete Rolle, ob die Partikel in der PEHMA- oder PMMA-Lösung redispergiert wurden. Der Größenunterschied betrug hier etwa 10 nm. Entscheidend war also die höhere Konzentration der Partikel in der Lösung (6,7 % statt 1,8 ‰). Auch die Redispergierung der TiO<sub>2</sub>-Partikel (Abbildung 84 Mitte) in der PEHMA-Matrix führte zu einer Vervierfachung (im Fall 85:15) bzw. etwa Verdopplung (im Fall 95:5) der Partikelgröße. Bei Redispergierung der Partikel mit 15 % PEO-Anteil in der Hülle bildeten sich in der PMMA-Lösung so große Aggregate, daß die Dispersion nicht mehr durch einen Filter der Porengröße 5 µm filtriert werden konnte. Daher war die Messung der Lichtstreuung nicht möglich. Die TiO<sub>2</sub>-Partikel mit 5 % PEO in der Hülle waren hingegen redispergierbar und führten sogar zu einer 30 nm geringeren durchschnittlichen Größe. Die Begründung dafür ist anscheinend, daß ein höherer PEO-Anteil in der Partikelhülle nicht mehr vollständig an der Partikeloberfläche haftet und so zur interpartikulären Wechselwirkung beiträgt. Außerdem führt ein höherer hydrophober Anteil im Copolymer zu einer dickeren hydrophoben Hülle und begünstigt so die Redispergierbarkeit. Die analoge Beobachtung bezüglich der Redispergierbarkeit in den Polymerlösungen wurde auch mit den CdS-Nanopartikeln gemacht (Abbildung 84 unten): In der PEHMA-Lösung nahm die Größe der redispergierten Partikel im Unterschied zum reinen Toluol 10 nm zu (im Fall 85:15) bzw. blieb annähernd gleich (im Fall 95:5). Die Redispergierbarkeit der Partikel in PMMA war wie bei TiO<sub>2</sub> nur im Fall 95:5 möglich.

Die unterschiedlichen Redispergierbarkeiten von modifiziertem ZnO, TiO<sub>2</sub> und CdS zeigten, daß nicht nur die Partikelhülle, sondern auch der anorganische Kern eine Rolle für das interpartikuläre Verhalten spielt. Dies ist auf die andersartigen Oberflächenstrukturen der anorganischen Nanopartikel zurückzuführen, die die organische Hülle der Partikel beeinflussen. Die Folge sind unterschiedliche Wechselwirkungen der modifizierten Partikel untereinander.

Ein Vergleich mit den Partikeln, die mit PEHMA-b-PDMAEMA-betain modifiziert waren (siehe Kapitel 6.2.2, Abbildung 66), zeigt, daß die Unterschiede zwischen der Redispergierung in reinem Toluol und der Matrixpolymerlösung merklich geringer waren. Eine mögliche Erklärung ist, daß die Partikelhülle im Falle des Sulfobetain-

enthaltenden Copolymeren fester an der Partikeloberfläche adsorbiert war und die Redispergierbarkeit daher unabhängig von der Konzentration im Dispersionsmittel gegeben war. Bei den Copolymeren, die PEO als hydrophile Gruppen enthielten, kam es bei höherer Konzentration in der kontinuierlichen Phase zu Agglomeratbildung, da die Polymerhülle nicht so fest an der Partikelhülle adsorbiert war und so die Partikel schlechter hydrophobisiert waren.

Die bisherigen Versuche (Abbildung 84) zeigten die Redispergierbarkeit der PEHMA-umhüllten Partikel in der kompatiblen PEHMA-Umgebung. Die Redispergierung von PMMA-umhüllten Partikeln war Gegenstand der folgenden Untersuchungen (Abbildung 85). Es wurden jedoch nur Partikel mit PMMA-stat-P(PEO)MA im Verhältnis 95 : 5 hergestellt. Das Polymer mit dem Verhältnis 85 : 15 war in Toluol nicht löslich und konnte daher für die Partikelbildung nicht eingesetzt werden (siehe Abschnitt 4.2.8).



**Abbildung 85:** Dynamische Lichtstreuung ( $90^\circ$ , Toluol) von ZnO, TiO<sub>2</sub> und CdS mit PMMA-stat-P(PEO)MA-Hülle. Verhältnis PMMA:P(PEO)MA: 95:5. schwarz: 32 mg Partikel in 20 ml Toluol; farbige Kurven: 200 mg Partikel in Lösung von 200 mg Polymer (PEHMA, rot oder PMMA, blau) in 3 g Toluol.

Wie aus Abbildung 85 ersichtlich, gelang die Redispergierung der PMMA-umhüllten ZnO-, TiO<sub>2</sub>- und CdS-Partikel sowohl in der PMMA- (blaue Kurven) als auch in der PEHMA-Lösung (rote Kurven). Der Vergleich zur Redispergierung in reinem Toluol ergab unterschiedliche Lichtstreuungskurven. Sie wiesen keine eindeutige Tendenz in eine bestimmte Richtung (Vergrößerung oder Verkleinerung der Partikelgröße) auf und zeigten teilweise auch bimodale Verteilungen. Diese Schwankungen wurden als Abweichungen innerhalb der Meßgenauigkeit interpretiert, da sie von vielen unterschiedlichen Faktoren beeinflusst wurden (z. B. Brechungsindex und Viskosität der Polymerlösung).

Der Vergleich mit den PEHMA-umhüllten Partikeln in der PMMA-Lösung (Abbildung 84) zeigt, daß auch dort die Partikel nur in der fremdartigen Polymerlösung redispergierbar waren, wenn der hydrophobe Anteil der Partikelhülle 95 % betrug. Dies untermauert die Beobachtung, daß eine dickere hydrophobe Hülle zu besser redispergierbaren Partikeln führt. Nanopartikel, die mit dem 95 % PMMA-enthaltenden Copolymer umhüllt waren, waren ebenfalls in der gleichartigen (PMMA-) und in der fremdartigen (PEHMA-) Lösung redispergierbar. Die Gegenprüfung mit einer 85 % statt 95 % enthaltenden PMMA-Hülle konnte wie schon erwähnt aufgrund der Unlöslichkeit nicht durchgeführt werden.

Anhand der dynamischen Lichtstreuung wurde die Dispergierbarkeit der Nanopartikel in den Polymerlösungen gezeigt. Dies war die Voraussetzung für die Herstellung der Nanokomposit-Filme, wie sie im Folgenden beschrieben wird.

#### **6.2.7.2 Herstellung der Nanokomposit-Filme**

Es wurden PEHMA- und PMMA-Filme hergestellt, die mit den modifizierten ZnO-, TiO<sub>2</sub>- und CdS-Partikeln beladen waren. Zur Herstellung der Nanokomposit-Filme wurden die Polymerlösungen, die die dispergierten Partikel enthielten, bei drei verschiedenen Geschwindigkeiten des Spin-Coaters (1000, 500 und 300 Umdrehungen pro Minute) verarbeitet. Die Partikelhülle bestand aus den Polymeren PEHMA-stat-P(PEO)MA 85:15 und 95:5 sowie PMMA-stat-P(PEO)MA 95:5. Filme, bei denen schon an der ersten Probe (1000 min<sup>-1</sup>) sichtbar war, daß sie intransparent waren, wurden nicht mehr in höheren Schichtdicken produziert. Das Aussehen der Filme ist in Tabelle 34 beschrieben.

**Tabelle 34:** Aussehen der Methacrylat-Filme mit PEHMA-stat-P(PEO)MA- und PMMA-stat-P(PEO)MA-umhüllten ZnO-, TiO<sub>2</sub>- und CdS-Partikeln

Film	Partikel	Hülle	Matrix	anorganischer Umdrehungen Schichtdicke			Aussehen*)
				Anteil [%]	[min <sup>-1</sup> ]	[µm]	
308	289 ZnO	PEHMA- P(PEO)MA 85:15	PEHMA	9,8	1000	1,0	+
					500	1,5	+
					300	1,9	+
309	289 ZnO	PEHMA- P(PEO)MA 85:15	PMMA	9,8	1000	2,1	+-
					500	2,6	+-
					300	2,7	+-
310	290 TiO <sub>2</sub>	PEHMA- P(PEO)MA 85:15	PEHMA	9,7	1000	1,0	+-
					500	1,4	+-
					300	2,2	+-
311	290 TiO <sub>2</sub>	PEHMA- P(PEO)MA 85:15	PMMA	9,7	1000	n.a.**)	n.a.**)
312	291 CdS	PEHMA- P(PEO)MA 85:15	PEHMA	15,1	1000	0,9	++
					500	1,3	++
					300	1,8	++
313	291 CdS	PEHMA- P(PEO)MA 85:15	PMMA	15,1	1000	n.a.**)	n.a.**)
302	300 ZnO	PEHMA- P(PEO)MA 95: 5	PEHMA	9,8	1000	1,4	++
					500	1,7	++
					300	3	++
303	300 ZnO	PEHMA- P(PEO)MA 95: 5	PMMA	9,8	1000	***)	--
304	298 TiO <sub>2</sub>	PEHMA- P(PEO)MA 95: 5	PEHMA	9,7	1000	1	+-
					500	2	+-
					300	2,9	+-
305	298 TiO <sub>2</sub>	PEHMA- P(PEO)MA 95: 5	PMMA	9,7	1000	***)	--
306	299 CdS	PEHMA- P(PEO)MA 95: 5	PEHMA	15,1	1000	0,9	+
					500	1,3	+
					300	1,5	+
307	299 CdS	PEHMA- P(PEO)MA 95: 5	PMMA	15,1	1000	6,1	--
319	316 ZnO	PMMA- P(PEO)MA 95: 5	PMMA	9,8	1000	2,2	++
					500	2,5	++
					300	3,9	++
320	316 ZnO	PMMA- P(PEO)MA 95: 5	PEHMA	9,8	1000	0,7	--
322	317 TiO <sub>2</sub>	PMMA- P(PEO)MA 95: 5	PMMA	9,7	1000	1,2	+
					500	1,6	+-
					300	2,2	+-
323	317 TiO <sub>2</sub>	PMMA- P(PEO)MA 95: 5	PEHMA	9,7	1000	0,6	--
325	318 CdS	PMMA- P(PEO)MA 95: 5	PMMA	15,1	1000	1,4	++
					500	2,0	++
					300	2,4	++
326	318 CdS	PMMA- P(PEO)MA 95: 5	PEHMA	15,1	1000	0,63	--

\*) Subjektive Bewertung (vgl. Bilder in Abbildung 86):

++ = transparent, + = fast klar, +- = leicht trüb, - = trüb, -- = intransparent

\*\*\*) nicht hergestellt, da Redispergierung nicht möglich

\*\*\*) Messung aufgrund von Unebenheiten nicht möglich



Alle Filme in Tabelle 34 zeigten die gleiche Tendenz. Die Filme, bei denen der hydrophobe Teil der Partikelhülle und die Matrix aus dem gleichen Polymer bestanden, waren deutlich transparenter als die, bei denen Partikelhülle und Matrix unterschiedlich waren. Bei Betrachtung der Filme **308-313**, deren Partikel mit PEHMA-stat-P(PEO)MA 85:15 hergestellt worden waren, ergibt sich im Detail, daß die ZnO-Filme **308** (PEHMA-Hülle und PEHMA-Matrix) fast klar und **309** (PEHMA-Hülle und PMMA-Matrix) leicht trüb waren. Die TiO<sub>2</sub>-Filme **310** (PEHMA-Hülle und PEHMA-Matrix) waren etwas trüber als die vergleichbaren ZnO-Filme **308**, was mit der unterschiedlichen Adsorption des Copolymers an der Oberfläche der anorganischen Partikel erklärt werden kann. Die CdS-Filme **312** (PEHMA-Hülle und PEHMA-Matrix) waren transparent und zeigten die typische gelbe Färbung des CdS. Die TiO<sub>2</sub>- und CdS-Filme **311** und **313** (beide PEHMA-Hülle und PMMA-Matrix) konnten aufgrund der mangelnden Redispergierbarkeit in der Lösung des fremdartigen Matrixpolymers (siehe auch Abbildung 84) nicht hergestellt werden. Bei Verwendung des Polymers PEHMA-stat-PDMAEMA-betain 95:5 (Filme **302-307**) zeigten sich die gleichen Tendenzen, wobei jedoch unterschiedliche Ergebnisse der Transparenz im Vergleich zu den Filmen **308-313** (PEHMA-stat-PDMAEMA-betain 85:15) erhalten wurden. Die ZnO-Filme **302** (PEHMA-stat-PDMAEMA-betain 95:5) waren transparenter als **308** (85:15), die TiO<sub>2</sub>-Filme **304** (95:5) und **310** (85:15) gleich transparent, die CdS-Filme **306** (95:5) hingegen trüber als **312** (85:15). Die ZnO-, TiO<sub>2</sub>- und CdS-Partikel, deren Hülle unterschiedlich zur Matrix war, waren in allen Fällen in der PMMA-Lösung redispergierbar, ergaben aber dennoch intransparente Filme (**303**, **305** und **307**). Zur Veranschaulichung der Tabellenwerte zeigt Abbildung 86 die Photos der Nanokompositfilme **302-307**.



**Abbildung 86:** Nanokompositfilme; Jedes Foto zeigt links die PEHMA- Matrix, rechts die PMMA-Matrix.

Probennummern nach Tabelle 34 v.l.n.r.: 302, 303, 304, 305, 306, 307

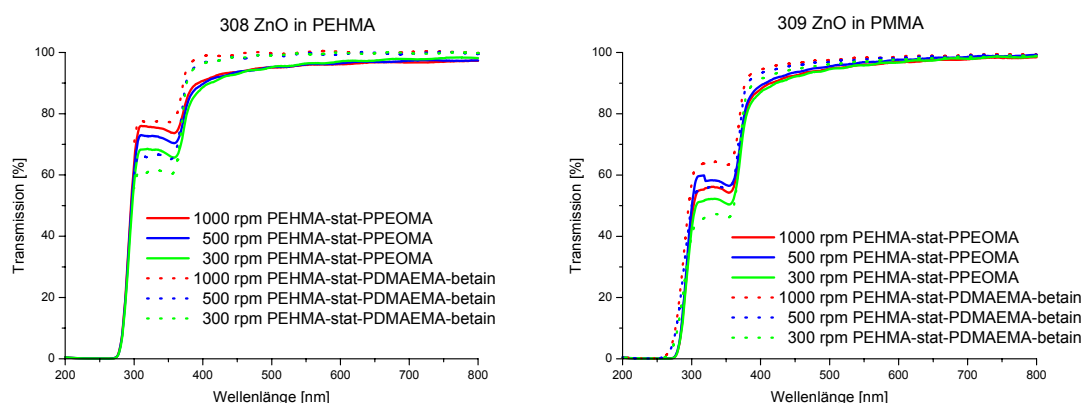
Bei Betrachtung der Filme **319-326**, deren Partikel mit PMMA-stat-P(PEO)MA 95:5 umhüllt waren, zeigte sich erneut die gute Kompatibilität zur gleichartigen PMMA-Matrix. ZnO **319** und CdS **325** waren transparent, TiO<sub>2</sub> **322** abhängig von der Schichtdicke fast klar oder leicht trüb. Im Falle der Inkompatibilität bei den Proben **320**, **323** und **326** (PEHMA-Matrix) entstanden auch hier intransparente Filme.

Im Vergleich zu den Partikeln, die mit Sulfobetaingruppen-enthaltenden Copolymeren modifiziert waren (siehe Kapitel 6.2.2), fiel auch hier bei Einsatz der Copolymeren mit den PEO-Ketten auf, daß die Kompatibilität der Partikelhülle zum Matrixpolymer eine entscheidende Rolle spielte. Hier war der Einfluß noch stärker zu beobachten. Während beim statistischen PEHMA-stat-PDMAEMA-betain zumindest teilweise eine Kompatibilität zur PMMA-Matrix gegeben war, war sie bei Verwendung der PEO enthaltenden Copolymeren nicht vorhanden. Weder war eine PEHMA-stat-P(PEO)MA-Hülle zur PMMA-Matrix kompatibel, noch eine PMMA-P(PEO)MA-Hülle zur PEHMA-Matrix.

Waren Partikelhülle und Matrix aus dem gleichen Polymer, konnten klare Filme erhalten werden. Dies traf grundsätzlich sowohl auf ZnO- und TiO<sub>2</sub>- als auch auf CdS-Partikel zu. Es wiesen jedoch nicht alle dieser Filme die gleiche Transparenz auf, wodurch sich erneut der unterschiedliche Einfluß des anorganischen Materials zeigte. Bei einem Vergleich der beiden Zusammensetzungen des Polymers PEHMA-stat-P(PEO)MA 85:15 und 95:5 stellte sich die unterschiedliche Eignung für die verschiedenen anorganischen Materialien heraus. ZnO mit dem Polymer im Verhältnis 95 : 5 führte zu transparenteren Filmen, für CdS hingegen war das

Verhältnis 85 : 15 besser geeignet. Bei der Verwendung von  $\text{TiO}_2$  konnte mit keinem der Polymere eine hohe Transparenz erreicht werden. Dies traf auch für das Polymer PMMA-stat-P(PEO)MA zu, mit dem hingegen sowohl mit ZnO als auch mit CdS transparente Filme gebildet werden konnten. Die stärkere Trübung der  $\text{TiO}_2$  enthaltenden Filme ist eventuell auf den höheren Brechungsindex von Titandioxid (2,5) im Vergleich zu ZnO (1,5) zurückzuführen. Da für das freie Auge in erster Linie die gelbe Farbe des CdS sichtbar ist, fällt der vergleichsweise hohe Brechungsindex von CdS (2,5) anscheinend nicht so stark ins Gewicht.

Im Folgenden werden die Nanokompositfilme anhand von UV/Vis-Spektren untersucht. Am Beispiel von ZnO-Partikeln, die mit PEHMA-stat-P(PEO)MA im Verhältnis 85 : 15 modifiziert waren, wurde das unterschiedliche Verhalten in der PEHMA- und in der PMMA-Matrix untersucht (Proben **308** und **309** in Tabelle 34). Zum Vergleich wurden auch die UV-Spektren der Filme, die mit PEHMA-stat-PDMAEMA-betain im Verhältnis 85 : 15 modifiziert waren (siehe<sup>219</sup>), angeführt (Abbildung 87).

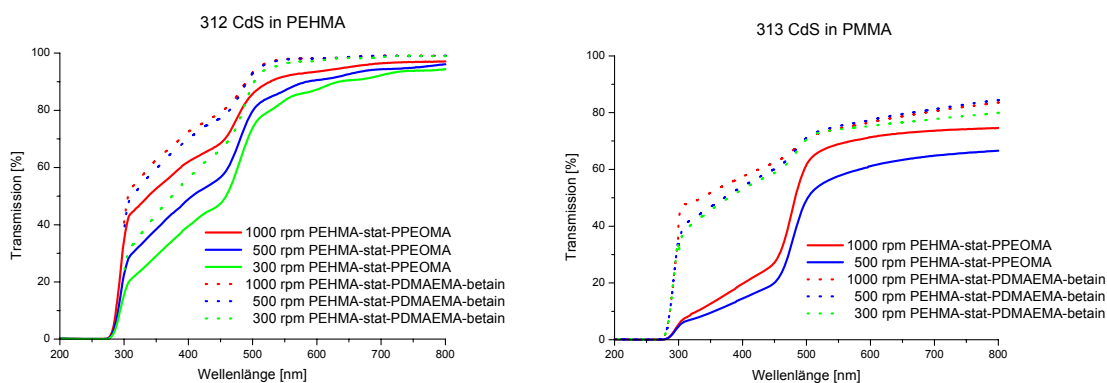


**Abbildung 87:** UV/Vis-Spektren der Filme mit ZnO-Partikeln: stat. Copolymer PEHMA-P(PEO)MA 85:15 versus PEHMA-PDMAEMA-betain 85:15. Matrix: links PEHMA.; rechts: PMMA

Aus Abbildung 87 links wurde deutlich, daß die PEHMA-Filme, deren ZnO-Partikel mit PEHMA-stat-PDMAEMA-betain modifiziert waren, im Bereich 300 – 400 nm die gleiche UV-Absorption aufwiesen wie die Filme, welche die ZnO-Partikel enthielten, die mit PEHMA-stat-P(PEO)MA modifiziert waren. Im Bereich über 400 nm ermöglichten jedoch die Partikel mit den Sulfobetaingruppen eine höhere Transparenz. Dies lag daran, daß die kleineren ZnO-Partikel, wie sie mit PEHMA-stat-PDMAEMA-betain erhalten wurden (siehe Abbildung 80 auf Seite 139), das sichtbare Licht weniger streuten. Dadurch wurde bestätigt, daß der Vorteil der

Temperaturstabilität in diesem Falle um den Preis eines leichten Transparenzverlustes erkauft wurde. Abbildung 87 rechts zeigt ebenfalls ZnO-Partikel, die in eine PMMA-Matrix eingearbeitet waren. Die Transparenz war bei diesem Komposit aufgrund der geringeren Kompatibilität niedriger, dafür war aber auch die UV-Absorption im Bereich unter 400 nm höher. Auch hier konnte mit den Partikeln, die mit PEHMA-stat-PDMAEMA-betain modifiziert waren, eine höhere Transparenz erreicht werden im Vergleich zu denen, die mit PEHMA-stat-P(PEO)MA modifiziert waren.

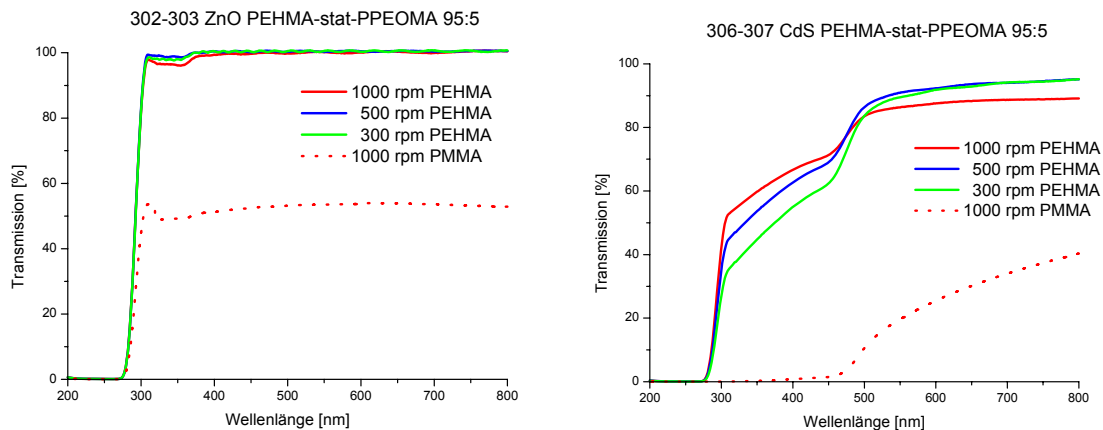
Ein analoger Vergleich wurde mit den Filmen durchgeführt, die Cadmiumsulfid-Partikel enthielten (Proben **312** und **313** in Tabelle 34). Die UV-Spektren sind in Abbildung 88 dargestellt.



**Abbildung 88:** UV/Vis-Spektren der Filme mit CdS-Partikeln: stat. Copolymer PEHMA-stat-P(PEO)MA 85:15 versus PEHMA-stat-PDMAEMA-betain 85:15. Matrix: links PEHMA; rechts: PMMA

Die CdS enthaltenden Nanokompositfilme sahen gelblich aus, da CdS schon im sichtbaren Bereich und dort vor allem unter 500 nm Licht absorbiert, wie in den UV/Vis-Spektren (Abbildung 88) erkennbar ist. Bei Betrachtung der Komposite mit der PEHMA-Matrix (Abbildung 88, links) zeigten die mit PEHMA-stat-PDMAEMA-betain modifizierten CdS-Partikel eine stärkere Transmission als die mit PEHMA-stat-P(PEO)MA modifizierten. In der PMMA-Matrix war dieser Unterschied noch viel stärker: im Falle der Modifizierung mit PEHMA-stat-P(PEO)MA war nur sehr geringe Kompatibilität vorhanden, was sich in noch geringerer Transmission im Bereich über 500 nm auswirkte. Diese Beobachtungen waren analog zu den zuvor durchgeführten Versuchen mit den ZnO-Partikeln (siehe Abbildung 87).

Die bisherigen Vergleiche wurden mit Partikeln durchgeführt, die mit Copolymeren im Verhältnis 85:15 hergestellt wurden. In Abbildung 89 sind die UV/Vis-Spektren der ZnO- und CdS-Partikel dargestellt, die mit dem Copolymer PEHMA-stat-P(PEO)MA im Verhältnis 95:5 modifiziert wurden (Proben **302**, **303**, **306** und **307** in Tabelle 34).

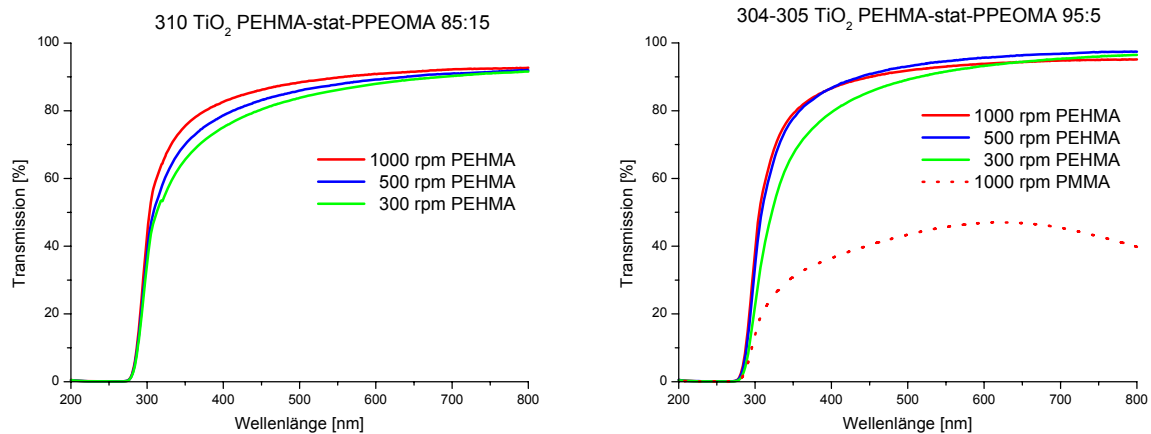


**Abbildung 89:** UV/Vis-Spektren der Filme mit ZnO- (links) und CdS- (rechts) Partikeln: stat. Copolymer PEHMA-stat-P(PEO)MA 95:5 Matrix: Linie: PEHMA, Punktiert: PMMA

Mit PEHMA-stat-P(PEO)MA 95:5 modifizierte ZnO-Partikel in der PEHMA-Matrix (Abbildung 89 links, durchgehende Linie) zeigten den für dieses Oxid typischen Absorptionsverlauf. Die Transparenz im sichtbaren Bereich betrug 100 %. Die Absorption im Bereich von 300 – 400 nm war jedoch sehr schwach, was auf eine niedrigere Konzentration der Partikel in der Matrix zurückzuführen war. Diese konnte durch die Filtrierung der Probe vor dem Spin-Coating bedingt sein. Die Transmission der ZnO-beladenen PMMA-Matrix (punktierte Linie) betrug aufgrund der geringen Kompatibilität zwischen der PEHMA-Hülle der ZnO-Partikel und der PMMA-Matrix nur 50 %. Für Cadmiumsulfid (Abbildung 89 rechts) ließ sich die gleiche Tendenz feststellen: In der PEHMA-Matrix (durchgehende Linie) zeigte sich das typische CdS-Absorptionsspektrum, während in der PMMA-Matrix (punktierte Linie) ebenfalls nur 50 % Transmission im längerwelligen Bereich vorlag.

Bis jetzt wurden die Nanokomposite mit ZnO- und CdS-Partikeln untersucht. Im Folgenden wurden die Vergleiche mit den TiO<sub>2</sub> beladenen Filmen durchgeführt. Diese hatten sich als nicht so transparent herausgestellt (siehe Proben **304**, **305** und

310 in Tabelle 34). Abbildung 90 zeigt die Filme der  $\text{TiO}_2$ -Partikel, die mit PEHMA-stat-P(PEO)MA im Verhältnis 85:15 und 95:5 synthetisiert wurden.

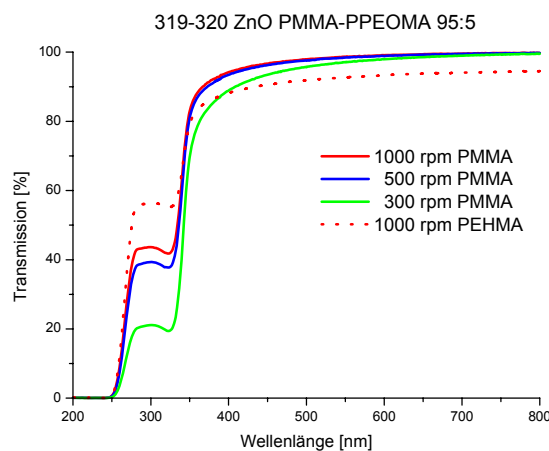


**Abbildung 90:** UV/Vis-Spektren der Filme mit  $\text{TiO}_2$ -Partikeln: stat. Copolymer PEHMA-P(PEO)MA, links: Verhältnis 85:15, rechts: 95:5; Matrix: Linie: PEHMA, Punktiert: PMMA

Im Falle der  $\text{TiO}_2$ -Partikel, die mit dem Copolymer PEHMA-stat-P(PEO)MA des Verhältnisses 85:15 funktionalisiert waren (Abbildung 90 links), war mit der PMMA-Matrix keine Filmbildung möglich, da sich schon während der Redispersierung große Brocken gebildet hatten. Mit den Partikeln, die mit dem Copolymer PEHMA-stat-P(PEO)MA des Verhältnisses 95:5 modifiziert waren, war zwar eine Filmbildung mit PMMA möglich, der Film war jedoch intransparent. Das UV/Vis-Spektrum in Abbildung 90 rechts zeigte eine geringe Transmission von maximal 40 %. Die Absorptionskurven der PEHMA-Filme bestätigten in beiden Fällen die leichte Trübheit, die in Tabelle 34 angeführt ist. Im Bereich von 400-800 nm lag die Transparenz nur zwischen 80 und 90 %. Angesichts der Tatsache, daß die Lichtstreuung der redispersierten  $\text{TiO}_2$ -Partikel in Toluol keine nennenswert größeren Verteilungen zeigte als bei ZnO (siehe Abbildung 85), ließ sich auch hier feststellen, daß nicht nur die Hülle der Partikel allein, sondern auch das anorganische Material selbst einen Einfluß auf die Kompatibilität zur Matrix hatte. Vermutlich lag dies an der Oberfläche des anorganischen Teilchens, welche die Polymerhülle beeinflusste. Die Wechselwirkungen zwischen amphiphilen Polymeren und anorganischen Nanopartikeln wurden bisher kaum untersucht, erst kürzlich wurde mittels Isothermer Titrationskalorimetrie die Adsorption von PEHMA-stat-P(PEO)MA an einer  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche analysiert.<sup>231</sup> Dabei stellte sich heraus, daß die hydrophilen Segmente

tatsächlich an der Partikeloberfläche haften und die hydrophoben Einheiten nach außen stehen. Es ist davon auszugehen, daß dies auch bei den vorliegenden Nanopartikeln ZnO, CdS und TiO<sub>2</sub> der Fall ist. Die Oberfläche der amorphen Titandioxid-Nanopartikel war sehr glatt, während die kristallinen Zinkoxid- und Cadmiumsulfid-Nanopartikel (Röntgenspektrum in Abbildung 40, Seite 75) eine strukturierte Oberfläche hatten (siehe SEM-Aufnahmen in Abbildung 80, Seite 139 und Abbildung 81, Seite 141). Diese Partikeloberfläche bildete sich anscheinend an der Oberfläche der Polymerhülle ab. War die Partikeloberfläche glatt, war auch die Grenzfläche zwischen der Polymerhülle des Nanopartikels und der Matrixpolymere „glatt“, wodurch die Phasen leichter separieren konnten. Aus diesem Grund bildeten sich Grenzflächen zwischen der Partikelhülle und der Matrix, die die Trübung hervorriefen. Bei einer strukturierten Oberfläche war es einzelnen hydrophoben Polymerketten der Partikelhülle leichter möglich, mit den Matrixpolymeren wechselzuwirken, was zu transparenten Nanokompositen führte.

Die bisherigen Untersuchungen fanden an Partikeln statt, die mit einer PEHMA-Hülle modifiziert waren (PEHMA-stat-P(PEO)MA 85:15 und 95:5). Im Folgenden wurde das Verhalten der Partikel mit der PMMA-Hülle (PMMA-stat-P(PEO)MA 95:5) in den beiden Matrices (PEHMA und PMMA) bestimmt. In Abbildung 91 sind UV/Vis-Spektren der Filme mit den PMMA-umhüllten ZnO-Partikeln dargestellt (Proben **319** und **320** in Tabelle 34).

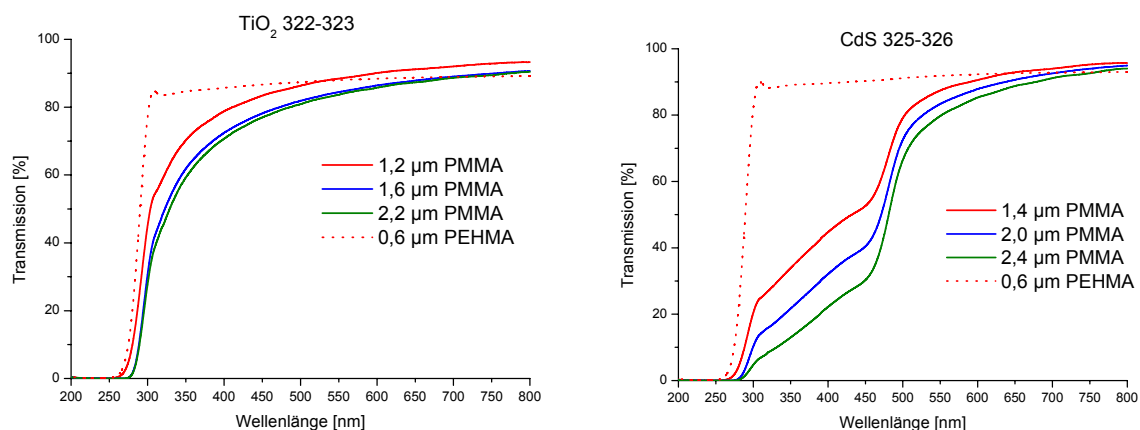


**Abbildung 91:** UV/Vis-Spektren der Filme mit ZnO-Partikeln: stat. Copolymer PMMA-P(PEO)MA 95:5; Matrix: Linie: PMMA, Punktiert: PEHMA



Aus den UV/Vis-Spektren (Abbildung 91) wurden die Kompatibilitätsunterschiede zur PEHMA- und zur PMMA-Matrix nicht so deutlich, wie sie in Tabelle 34 beschrieben sind. Es sei jedoch hier nochmals kurz vermerkt, daß sich mit den PMMA-umhüllten ZnO-Teilchen in der PEHMA-Matrix kein transparenter Film herstellen ließ. In der PMMA-Matrix jedoch zeigte sich eine hohe Absorption unter 400 nm und eine große Transparenz im sichtbaren Bereich, wenngleich die Kante bei 400 nm sehr stark abgerundet war. Es konnte aber auf jeden Fall bestätigt werden, daß die Einarbeitung von PMMA-umhüllten ZnO-Partikeln in eine PMMA-Matrix zu transparenten Filmen führte. In der PEHMA-Matrix führten die ZnO-Partikel zu einer etwas geringeren Transmission im sichtbaren Bereich als in der PMMA-Matrix. Die Absorption im UV-Bereich unter 400 nm war ebenfalls geringer, da die ZnO-Partikel aufgrund der Agglomeratbildung nicht im ganzen Komposit verteilt waren und so das UV-Licht die nicht mit Partikeln beladenen Bereiche durchdringen konnte.

Auch bei der Herstellung von Filmen mit PMMA-umhüllten  $\text{TiO}_2$ - und CdS-Partikeln (Proben **322**, **323**, **325** und **326** in Tabelle 34, Copolymer: PMMA-stat-P(PEO)MA 95:5) wurde der deutliche Einfluß der Kompatibilität zwischen Partikelhülle und Matrixpolymer sichtbar. Die PMMA-Filme waren durchwegs viel transparenter als die entsprechenden PEHMA-Filme. Jedoch ließen sich auch hier mit  $\text{TiO}_2$  nicht so klare Filme herstellen wie mit ZnO und CdS. Die in Abbildung 92 dargestellten UV/Vis-Spektren verdeutlichen diese Beobachtungen.



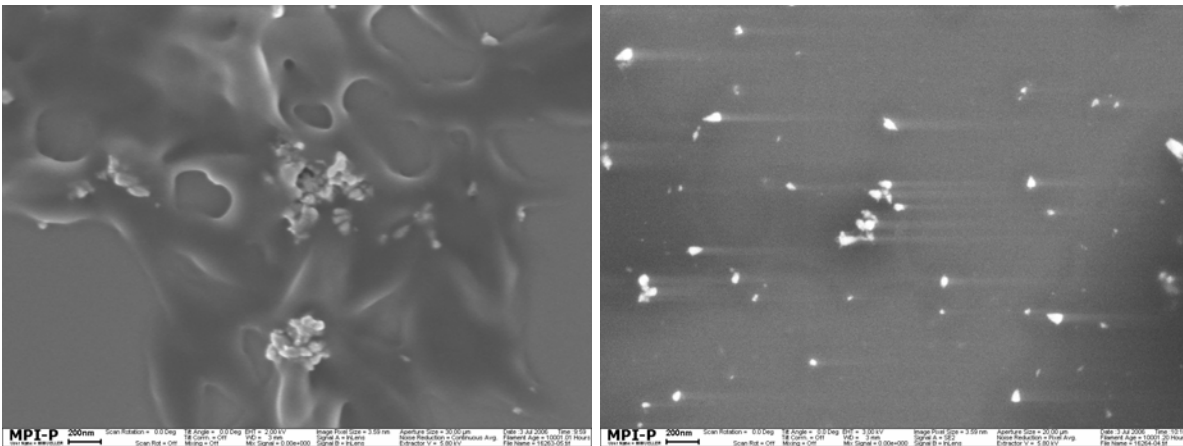
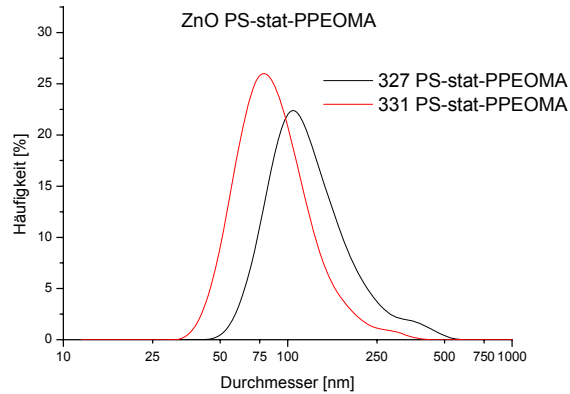
**Abbildung 92:** UV/Vis-Spektren der Filme mit  $\text{TiO}_2$ - und CdS-Partikeln: stat. Copolymer PMMA-P(PEO)MA 95:5 Matrix: Linie: PMMA.; punktiert: PEHMA



Die Spektren der PEHMA-Filme (punktierte Linie) waren unbrauchbar, da sich im Film so große Agglomerate gebildet hatten, daß der UV-Strahl dort, wo keine Teilchen sind, ungehindert die Matrix durchdringen konnte. Die Spektren der mit TiO<sub>2</sub>-beladenen PMMA-Filme (Abbildung 92 links, durchgehende Linie) zeigten einen Transparenzverlust von 10 bis 20 % im sichtbaren Bereich, der durch die Streuung des Lichtes aufgrund der höheren Trübheit des Filmes verursacht war. Die transparenten CdS-Filme (Abbildung 92 rechts, durchgehende Linie) zeigten im sichtbaren Bereich die gewohnte Absorption des Cadmiumsulfids, wodurch sich die gute Redispergierung der Partikel in der Matrix bestätigte.

### 6.2.8 Einarbeitung von ZnO-Partikeln mit Polystyrol-Hülle in eine Polystyrol-Matrix

In bisherigen Versuchen waren ZnO, TiO<sub>2</sub>- und CdS-Partikel mit PEHMA- und PMMA-Hülle in PEHMA- und PMMA-Matrices eingearbeitet worden. Das Ergebnis war eine ausgezeichnete Kompatibilität bei gleicher Hülle und Matrix, jedoch eine geringere bei unterschiedlichen Methacrylaten. Zu einer Polystyrol-Matrix war daher keine Kompatibilität zu erwarten, weswegen nun Partikel mit Polystyrol-Hülle hergestellt wurden, von denen eine optimale Kompatibilität erwartet wurde. Dazu wurde das Copolymer PS-stat-P(PEO)MA im Verhältnis 95:5 (siehe Tabelle 1, Seite 20) verwendet. Dieser Anteil an hydrophilen Gruppen hatte sich als optimal für die Partikelgröße herausgestellt (siehe Kapitel 6.2.5). Für die Herstellung der Partikel wurden die Copolymere **327** und **331** eingesetzt (siehe Tabelle 9 auf Seite 30), die sich in ihrer Polydispersität unterschieden. Die Polydispersität des Copolymers **327** (D = 16,32) war mehr als dreimal so hoch wie die von **331** (D = 4,95). Abbildung 93 zeigt die dynamische Lichtstreuung und die SEM-Aufnahmen der ZnO-Partikel.



**Abbildung 93:** ZnO mit PS-stat-P(PEO)MA 95:5 mol%  
 oben: Dynamische Lichtstreuung (90 °) von 32 mg Partikeln redispersiert in 20 ml Toluol;  
 unten: SEM-Aufnahmen nach Redispersierung in Toluol, der Balken entspricht 200 nm  
 links: Partikel mit Polymer 327, rechts: 331

Wie aus Abbildung 93 ersichtlich ist, gelang die Herstellung der Partikel auch mit dem amphiphilen statistischen Copolymer Polystyrol-stat-poly(polyethylenglykol)-methacrylat. Es war jedoch deutlich zu erkennen, daß das Polymer **327** mit der hohen Polydispersität von 16,32 zu größeren Partikeln führte (105 statt 75 nm), wobei die Breite der Größenverteilung in etwa gleich war. In der linken SEM-Aufnahme war außerdem eine Agglomeratbildung der Partikel sichtbar. Die ZnO-Partikel mit dem Copolymer **331** waren hingegen gut redispersierbar (rechte SEM-Aufnahme in Abbildung 93). Wenn auch in früheren Versuchen der Einsatz von Blockcopolymeren zu keiner engeren Partikelgrößenverteilung geführt hatte, kann nun doch gesagt werden, daß die Polydispersität des amphiphilen Polymers nicht beliebig groß sein durfte. Das Aussehen der mit den Zinkoxidpartikeln beladenen Filme ist in Tabelle 35 beschrieben.

Tabelle 35: Aussehen der ZnO-beladenen PS-Filme

Film	Partikel	Hülle	Matrix	anorganischer Anteil [%]	Schichtdicke [ $\mu\text{m}$ ]	Aussehen*)
370	ZnO 370	PS-P(PEO)MA 95: 5 (Probe <b>327</b> )	PS	9,8	3,2	++
					3,6	+
					4,5	+ -
371	ZnO 371	PS-P(PEO)MA 95: 5 (Probe <b>331</b> )	PS	9,8	2,3	++
					3,8	++
					4,6	+

\*) Subjektive Bewertung:

++ = transparent, + = fast klar, + - = leicht trüb, - = trüb, -- = intransparent

Die Filme waren bei Schichtdicken unter 3  $\mu\text{m}$  transparent, bei den Filmen **371** mit den kleineren Partikeln sogar bis knapp 4  $\mu\text{m}$ . Bei höheren Schichtdicken war eine leichte Trübung sichtbar. Diese konnte daher resultieren, daß Polystyrol nur bei ähnlichen Kettenlängen mischbar ist. Da das Matrix-PS aber ein rund dreimal so hohes Molekulargewicht hatte (45000 g/mol) wie die Partikelhülle (12000 g/mol), konnte dies die Inhomogenitäten verursacht haben. Die in Abbildung 94 dargestellten UV/Vis-Spektren bestätigten die Trübheit im sichtbaren Bereich.

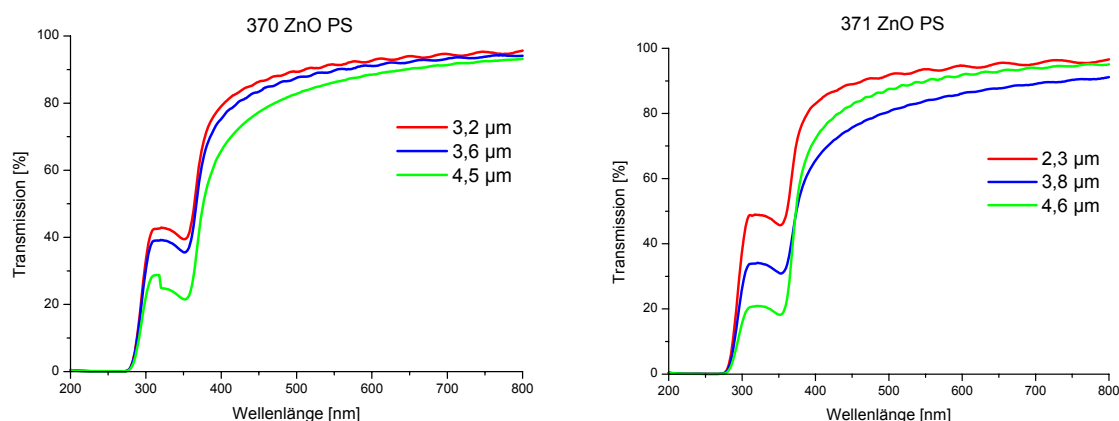


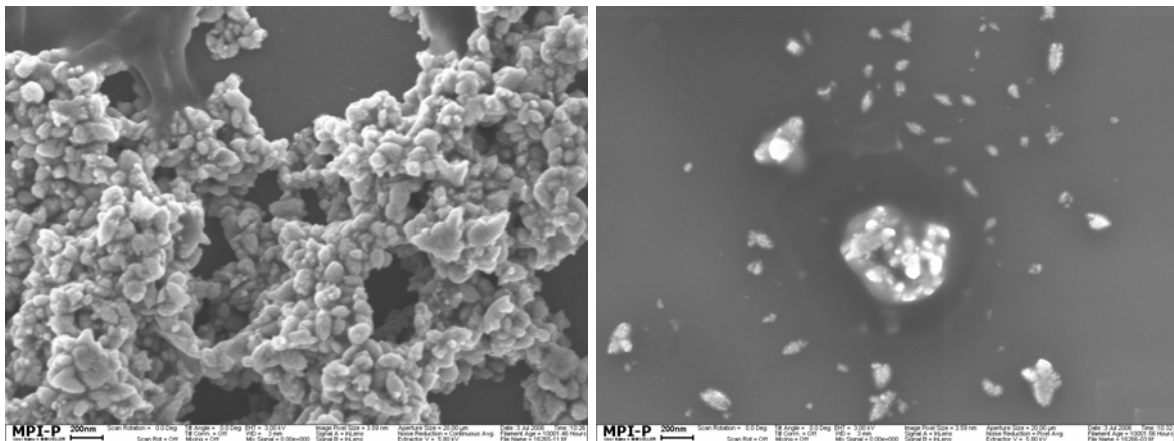
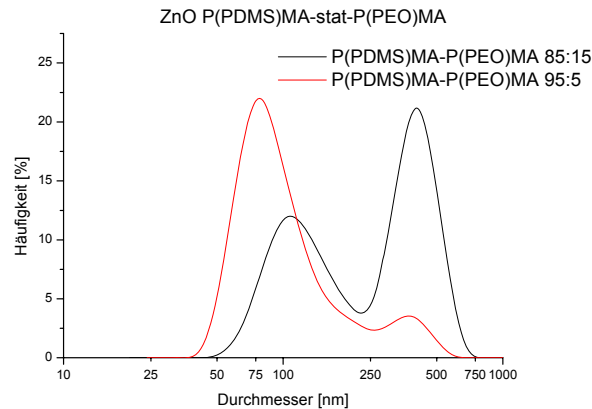
Abbildung 94: UV/Vis-Spektren der Filme mit ZnO-Partikeln: stat. Copolymer PS-P(PEO)MA 95:5 Matrix: PS

Die Transparenz fiel im kürzerwelligen sichtbaren Bereich (400 – 500 nm) deutlich ab (Abbildung 94). Dieser Abfall wurde vermutlich durch Streuung verursacht, die auf die geringere Kompatibilität der Hülle mit der Matrix zurückzuführen ist und mit freiem

Auge nicht so deutlich sichtbar war. Polystyrol selbst absorbiert kein Licht der Wellenlänge von mehr als 320 nm. Die Absorption des Zinkoxids von 300 – 400 nm wurde erwartungsgemäß auch bei diesen Versuchen beobachtet. Sie betrug schichtdickenabhängig 50 – 80 %. Ein signifikanter Unterschied zwischen den Proben **370** und **371**, die sich in der Größe der eingearbeiteten Nanopartikel unterschieden, konnte mittels der UV/Vis-Spektren jedoch nicht festgestellt werden. Mit diesem Versuch konnte gezeigt werden, daß das Verfahren Partikelherstellung in der inversen Emulsion flexibel in Bezug auf den hydrophoben Teil der amphiphilen Copolymere ist. Dieser ist entscheidend für die Kompatibilität der Partikelhülle mit der Matrix, in welche die modifizierten Nanopartikel eingearbeitet werden. Aus diesem Grund wurde überprüft, ob der hydrophobe Teil des amphiphilen Copolymers durch ein weiteres Polymer dargestellt werden kann, um in Bezug auf die Matrix möglichst flexibel zu sein.

### **6.2.9 ZnO-Partikel mit dem Copolymer P(PDMS)MA-stat-P(PEO)MA**

Die Synthese des Copolymers Polydimethylsiloxan-stat-poly(PEO)methacrylat ist im Kapitel „Amphiphile Copolymere“, Abschnitt 4.2.10, beschrieben. Es wurde in den Verhältnissen hydrophob : hydrophil 85 : 15 und 95 : 5 hergestellt. Die Möglichkeit der Partikelsynthese mit diesem Copolymer, das einen anderen hydrophoben Teil aufwies als die bisher dargestellten, wurde im Folgenden untersucht. Mit diesem Copolymer modifizierte Partikel sollten sich besonders gut für die Einarbeitung in Silikone eignen. Die Herstellung der Zinkoxid-Partikel erfolgte nach demselben Prinzip wie im vorigen Abschnitt 6.2.8. Abbildung 95 zeigt die dynamische Lichtstreuung und die SEM-Aufnahmen der Partikel.



**Abbildung 95:** ZnO mit P(PDMS)MA-stat-P(PEO)MA 85:15 und 95:5 mol%  
 oben: Dynamische Lichtstreuung (90 °) von 32 mg Partikeln redispergiert in 20 ml Toluol;  
 unten: SEM-Aufnahmen nach Redispergierung in Toluol, der Balken entspricht 200 nm  
 links: Polymer 85:15 (368), rechts: 95:5 mol% (369)

Die Lichtstreuung in Abbildung 95 zeigte, daß das Copolymer Poly(polydimethylsiloxan)methacrylat-stat-poly(polyethylenglykol)methacrylat zu einer bimodalen Größenverteilung der Partikel führte. Interessanterweise lagen die beiden Maxima der Verteilung bei beiden Proben im gleichen Bereich, nämlich bei ca. 100 und bei 400 nm. Bei der Probe mit dem höheren hydrophoben Anteil (95 %) ist jedoch der Anteil der kleinen Partikel größer. So wurde auch für dieses Polymer bestätigt, daß ein kleinerer hydrophiler Anteil im Polymer zu kleineren Partikeln führt bzw. daß deren Anteil bei bimodaler Verteilung größer ist. Dies ist auf den zusätzlichen Platz, den die hydrophilen Ketten in den wäßrigen Tröpfchen brauchen, zurückzuführen. In den Aufnahmen des Rasterelektronenmikroskops sah man sehr deutlich den Grund für die bimodale Verteilung, nämlich die stark ausgeprägte Agglomeration der Partikel. Ein 400 nm großes Agglomerat ist in der rechten SEM-Aufnahme der Probe 369 Abbildung 95 gut zu erkennen.

Poly(PDMS-stat-PEO)methacrylat ist daher für die Partikelherstellung nur bedingt geeignet. Aus diesem Grund wurden diese Partikel nicht in eine Matrix eingearbeitet.

### **6.2.10 Zusammenfassung der Kompatibilitäten der PEO enthaltenden Copolymere mit den Polymermatrizes**

Da sich die Copolymere, die Sulfobetaingruppen enthielten (gebunden an Dimethylaminoethylmethacrylat und 4-Vinylpyridin), als nicht temperaturstabil herausgestellt hatten, wurde die Sulfobetaingruppe durch Polyethylenglykol (5 Ethylenoxid-Einheiten) ersetzt. Die Herstellung der Partikel war auch damit möglich, jedoch nahm deren Größe zu, allerdings nicht so stark, daß dieser Kompromiß nicht hätte eingegangen werden können. Daher wurden die erhaltenen ZnO-, TiO<sub>2</sub>- und CdS-Partikel mit PEHMA- und PMMA-Hülle in PEHMA- und PMMA-Filme eingearbeitet. Des Weiteren wurden ZnO-Partikel mit PS-Hülle in eine PS-Matrix eingearbeitet.

Die Kompatibilität der Partikelhülle mit der Matrix hatte im Falle der P(PEO)MA-enthaltenden statistischen Copolymere einen größeren Einfluß auf das Aggregationsverhalten der Nanopartikel als bei den statistischen Copolymeren mit den Sulfobetaingruppen.

Die Partikel mit einer PEHMA-stat-PDMAEMA-betain-Hülle hatten in einer PEHMA-Matrix zu hochtransparenten Filmen geführt. Auch in eine PMMA-Matrix ließen sie sich gut einarbeiten und hatten relativ transparente Filme zur Folge. Analog dazu führten auch die mit PEHMA-stat-P(PEO)MA modifizierten Partikel in der PEHMA-Matrix zu hochtransparenten Filmen. Anders verhielten sich die Partikel mit der PEHMA-stat-P(PEO)MA-Hülle jedoch, wenn sie in eine PMMA-Matrix eingearbeitet wurden. In diesem Fall war keine Kompatibilität vorhanden, und die erhaltenen Filme waren, sofern sie überhaupt gebildet werden konnten, völlig intransparent. Im Umkehrschluss konnten Partikel mit einer PMMA-stat-P(PEO)MA-Hülle ohne Transparenzverlust in eine PMMA-Matrix eingearbeitet werden, während deren Dispergierung im PEHMA-Matrixpolymer zu intransparenten Filmen führte. Bei allen Versuchen mit PEO-enthaltenden Copolymeren bildete TiO<sub>2</sub> eine Ausnahme, da damit beladene Filme auch im Falle von hoher Kompatibilität zwischen Partikelhülle und Matrix nicht zu hochtransparenten, sondern zu leicht trüben Filmen führten.

Transparente Filme konnten auch mit PS-umhüllten ZnO-Partikeln erhalten werden, die in eine PS-Matrix eingearbeitet wurden. Allerdings war hier ein leichter Transparenzverlust aufgrund von Inhomogenitäten zu beobachten, die durch die unterschiedlichen Molekulargewichte des Polystyrols in der Hülle und in der Matrix verursacht waren. Mit Poly(PDMS-stat-PEO)methacrylat hergestellte ZnO-Nanopartikel zeigten starke Agglomeratbildung und wurden daher nicht zur Herstellung von Nanokompositen eingesetzt.

Bisher wurden die Transparenz und die UV-Absorption der Nanokomposite untersucht. Ob sich mit dem Verfahren der Partikelherstellung durch inverse Emulsionen auch elektrisch leitfähige Komposite herstellen ließen, war Gegenstand der folgenden Untersuchungen.

## **6.3 Nanopartikel mit speziellen elektrischen Eigenschaften**

### **6.3.1 Einleitung**

Leitfähige Nanokomposite haben ein breites Anwendungsspektrum. Sie werden bei der Herstellung von sensitiven Mikroelektroden<sup>232</sup>, Sensoren für Druck, Deformation, Temperatur<sup>233,234</sup> und chemische Dämpfe<sup>235</sup>, elektromagnetischen Abschirmungsmaterialien<sup>236-238</sup> und Thermistoren für elektrische Heizapparate<sup>239</sup> und elektrisch leitfähigen Gummis<sup>240</sup> eingesetzt.

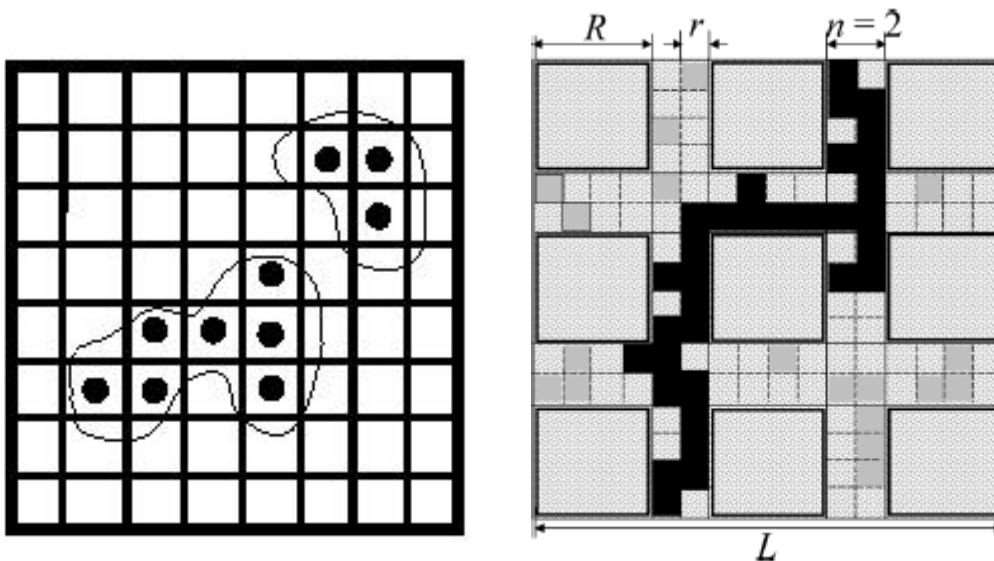
Bei Nanokompositen eignet sich als Modell zur Beschreibung der Leitfähigkeit ein Gitter, das aus leitenden und nicht leitenden Elementen besteht. Um die Besetzung eines Gitters mit leitfähigen Elementen zu beschreiben, kann die Perkolationstheorie angewendet werden.

### **6.3.2 Grundlagen der Perkolationstheorie**

Die Perkolationstheorie beschreibt die Ausbildung von zusammenhängenden Gebieten (Clustern) bei zufallsbedingtem Besetzen von Strukturen (Gittern). Bei der Punktperkolation werden Quadrate eines zweidimensionalen Quadratgitters durch eine Wahrscheinlichkeitsverteilung besetzt. Ob ein Feld besetzt wird oder leer bleibt, ist unabhängig der Besetzung der Nachbarfelder. Des Weiteren wird das Gitter als so groß angenommen, daß Randeffekte vernachlässigt werden können (im Idealfall

unendlich groß). Abhängig von der gegebenen Verteilung werden sich Gruppen auf dem Gitter bilden, das heißt besetzte Felder in unmittelbarer Nachbarschaft. Diese Gruppen - als Cluster bezeichnet - werden umso größer sein, je größer die Wahrscheinlichkeit zur Besetzung eines Feldes ist (Abbildung 96, links). Die Perkolationsstheorie beschäftigt sich nun mit Eigenschaften wie Größe oder Länge dieser Cluster.

Wenn  $p$  die Wahrscheinlichkeit ist, daß ein Feld besetzt ist, bilden sich mit dem Ansteigen von  $p$  größere Cluster aus.<sup>241</sup> Die Besetzungswahrscheinlichkeit  $p_c$  ist als der Wert definiert, bei dem mindestens ein Cluster eine Größe erreicht, daß er sich durch das gesamte System erstreckt, also eine Ausdehnung auf dem Gitter von der rechten zur linken und von der oberen zur unteren Seite hat. Man sagt: Der Cluster perkoliert durch das System. Die Größe  $p_c$  ist die so genannte Perkolationschwelle. Für Komposite muß das Modell erweitert werden, indem die Matrix durch Gitterplätze dargestellt wird, die nicht besetzt werden können<sup>242</sup> (Abbildung 96, rechts).



**Abbildung 96:** Clustermodell zur Perkolationsstheorie. links: einfaches Gittermodell, rechts: Modell für Komposite. Große Quadrate: nichtleitende Matrix, kleine Quadrate: leitende Füllstoffpartikel. Der Perkolationskanal ist schwarz markiert.  $R$ ,  $r$ ...Partikelgröße,  $L$ ...lineare Größe des Systems,  $n$ ...Anzahl der Schichten

### 6.3.3 Mit Kupferpartikeln beladene Polyethylhexylmethacrylat-Nanokomposite

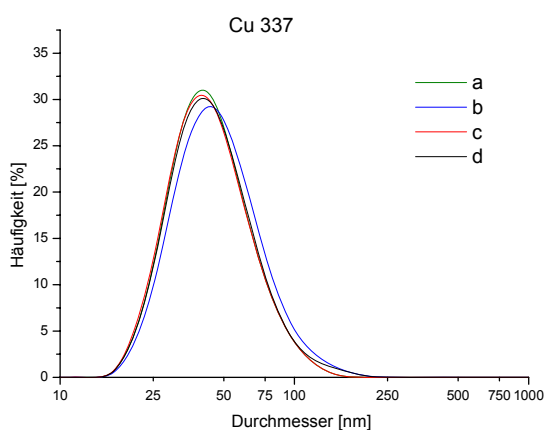
Kupfer besitzt nach Silber die zweithöchste Leitfähigkeit der Metalle.<sup>203</sup> Daher wurde es aufgrund des deutlich günstigeren Preises im Vergleich zu Silber in den



nachfolgenden Versuchen als Füllmaterial für elektrisch leitfähige Nanokomposite verwendet.

### 6.3.3.1 Herstellung der Kupfernanopartikel

Da die nanometergroßen Cu-Partikel sehr oxidationsempfindlich sind, wurde bei der Synthese der Partikel auf möglichst vollständigen Luftausschluß geachtet. Dazu wurde Toluol mittels des Freeze-Thaw-Zyklus' entgast und Wasser mit Argon gespült. Die Fällung der Partikel wurde unter Argon durchgeführt. Da für die Filme größere Mengen an Cu gebraucht wurden und ein Scale-Up aufgrund der begrenzten Ultraschalleistung nicht möglich war, wurden vier gleiche Ansätze parallel durchgeführt. Abbildung 97 zeigt die dynamische Lichtstreuung der vier Ansätze nach Redispergierung der Partikel in Toluol.



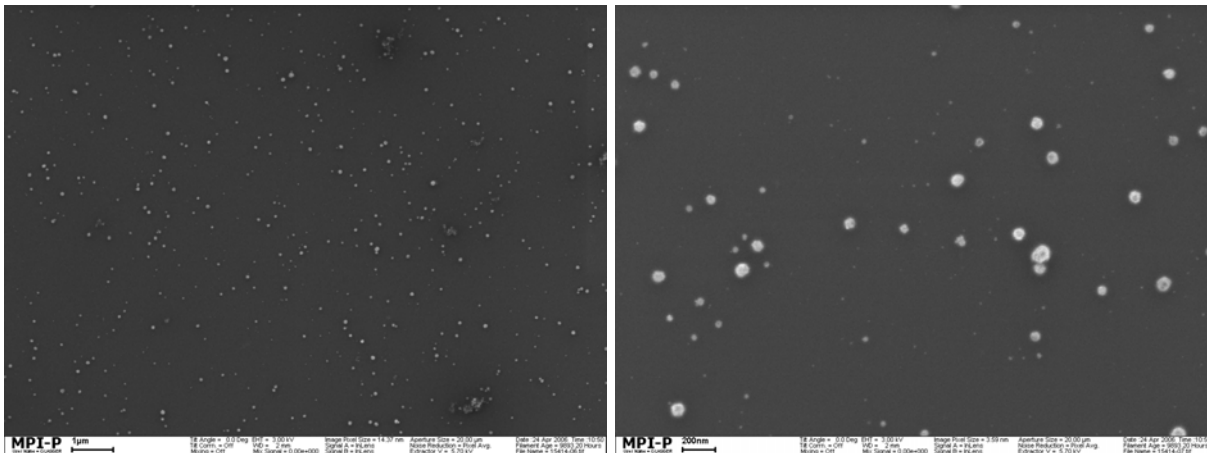
**Abbildung 97:** Dynamische Lichtstreuung der Cu-Nanopartikel, Toluol, 90°

Die Kurven der Lichtstreuung der einzelnen Experimente liegen beinahe exakt übereinander, woraus geschlossen werden konnte, daß die Versuche reproduzierbar waren. Die Partikelgrößen (46 – 50 nm) sind in Tabelle 30 zusammengefaßt. Des Weiteren ist der aus der TGA ermittelte anorganische Anteil der erhaltenen Nanopartikel angegeben.

**Tabelle 36:** Synthese der Cu-Partikel mit dem Copolymeren PEHMA-stat-PDMAEMA-betain 85:5, pro Emulsion 11,7 g Toluol, 0,2 g Polymer, 1 g 1,2 M Kupfernitratlösung und 2,4 M Hydrazinlösung; DLS: 90°, Toluol

Probe	mittlere Partikelgröße aus DLS [nm]	Breite der Verteilung aus DLS [ $\sigma$ nm]	Anorganischer Anteil [%]
337a	46	37	12,3
337b	50	41	12,9
337c	46	37	11,5
337d	47	38	13,5

Auch die SEM-Aufnahmen zeigten in Übereinstimmung mit den Daten aus der Lichtstreuung die gute Redispergierbarkeit der Partikel in Toluol (Abbildung 98).



**Abbildung 98:** SEM-Aufnahmen der Cu-Nanopartikel nach Redispergierung in Toluol, Balken links: 1 µm, Balken rechts: 200 nm

Aufgrund dieser guten Redispergierbarkeit in Toluol waren die Partikel dazu geeignet, in eine Matrix eingearbeitet zu werden. Die vier Ansätze wurden vereinigt und für die Herstellung von Nanokompositen verwendet.

### 6.3.3.2 Herstellung von Kupfer-Polyethylhexylmethacrylat-Nanokompositen

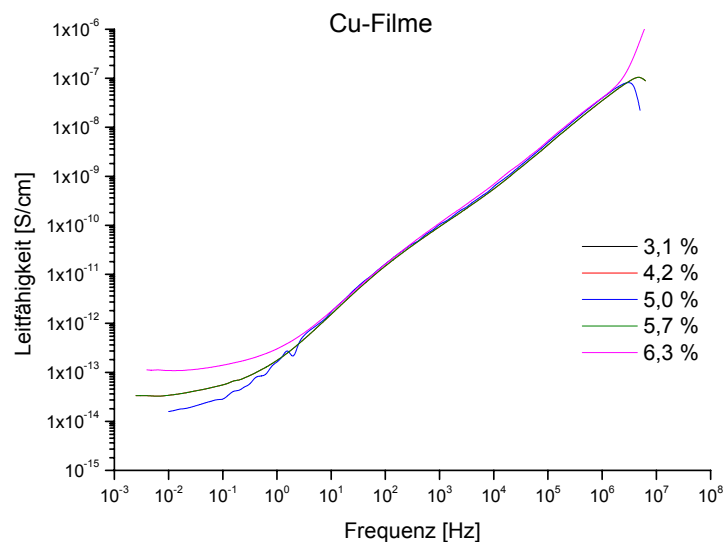
Für die Herstellung der Komposite wurde das zur Partikelhülle kompatible Matrixpolymer PEHMA eingesetzt. Für die Messung der Leitfähigkeit mittels des Frequenzbereichsanalysators waren selbsttragende Filme notwendig. Daher konnte die Methode des Spin-Coatings nicht angewendet werden, da damit nur Filme auf Glas- oder Siliziumträgern hergestellt werden konnten, die nachher nicht ablösbar waren. Für selbsttragende Filme war mindestens eine Schichtdicke von 150 µm erforderlich. Um diese Schichtdicke zu erreichen, stellte sich die Methode der Heißpressung als geeignet heraus. Dazu wurden die Kupfernanopartikel in einer Lösung von PEHMA in Toluol redispergiert, das Dispergiermittel evaporiert und der entstandene Film mittels zweimaliger Heißpressung auf eine Dicke von 200 µm ± 20 µm gebracht. Die Erzeugung der Filme durch Heißpressung gestaltete sich mit steigendem Cu-Gehalt aufgrund der Sprödigkeit der Filme zunehmend schwieriger. Mittels einer Schablone aus Kaptonfolie, die eine Dicke von 200 µm hatte, konnten jedoch selbsttragende Filme hergestellt werden, die aber wegen des hohen Cu-

Gehalts durchwegs schwarz aussahen. Die Verhältnisse zwischen den Cu-Nanopartikeln und dem PEHMA-Matrixpolymer sind in Tabelle 37 angegeben. Außerdem ist das Verhältnis des anorganischen Anteils bezogen auf das gesamte Komposit angeführt.

**Tabelle 37:** Synthese der Cu-PEHMA-Nanokomposite, pro Ansatz 150 mg PEHMA und 3 g Toluol

Probe	Verhältnis Partikel:Matrix	Anorganischer Anteil [%]
338	2:6	3,1
339	3:6	4,2
340	4:6	5,0
341	5:6	5,7
342	6:6	6,3

In der Literatur<sup>243,244</sup> ist für Rußpartikel eine Perkolationsschwelle von 5-12 % Füllstoffgehalt angegeben. Die Lage der Perkolationsschwelle hängt außer von der Konzentration auch von der Größe und dem Formfaktor der Partikel ab. Weitere Einflüsse, wie die lokale Verteilung der Partikel, spielen ebenfalls eine Rolle.<sup>242</sup> Es könnte daher möglich sein, daß die Perkolationsschwelle mit den Cu-Partikeln erreicht wird. Die Leitfähigkeitsmessungen sind in Abbildung 99 zusammengefaßt.



**Abbildung 99:** Leitfähigkeit der Cu-Filme, die %-Angaben beziehen sich auf den Cu-Anteil im Komposit

Die Filme wiesen nur eine Leitfähigkeit je nach Frequenz zwischen  $10^{-14}$  und  $10^{-6}$  S/cm auf, was dem Verhalten eines Isolators entsprach. Damit zeigte sich, daß diese

Konzentrationen deutlich unter der Perkolationsschwelle lagen. Außerdem war die Leitfähigkeit konzentrationsunabhängig, was ebenfalls ein Indikator dafür war, daß die Perkolationsschwelle erst bei deutlich höheren Konzentrationen erreicht werden kann. Diesen höheren Konzentrationen steht jedoch die Sprödigkeit der Filme entgegen. Selbst, wenn die Nanopartikel ohne Matrixpolymer zu einem Film verarbeitet werden könnten, hätte dieser nur maximal 13,5 % Kupferanteil (Tabelle 36), der Rest wäre Polymerhülle. Ob bei dieser Konzentration die Perkolationsschwelle überschritten werden kann, ist den Ergebnissen in Abbildung 99 zufolge eher unwahrscheinlich.

### 6.3.4 Herstellung von Zinkoxid- und Titandioxid-PEHMA-Nanokompositen

Parallel zu den Versuchen mit Kupferpartikeln wurden auch Experimente mit Zinkoxid und Titandioxid durchgeführt, welche Halbleitereigenschaften besitzen. Wird die Perkolationsschwelle überschritten, sollte sich eine Leitfähigkeit der Komposite im Halbleiterbereich von einigen S/cm ergeben.

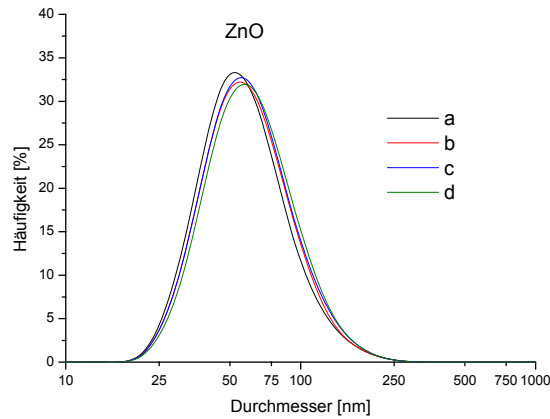
#### 6.3.4.1 Herstellung von ZnO- und TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln

Wie bei der Synthese der Kupfernanopartikel wurden auch bei der Herstellung von ZnO- und TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln vier parallele Ansätze durchgeführt, um die größere Menge, die für die selbsttragenden Filme benötigt wurde, herstellen zu können. Die Partikelgrößen und -verteilungen von ZnO sind in Tabelle 38 zusammengefaßt.

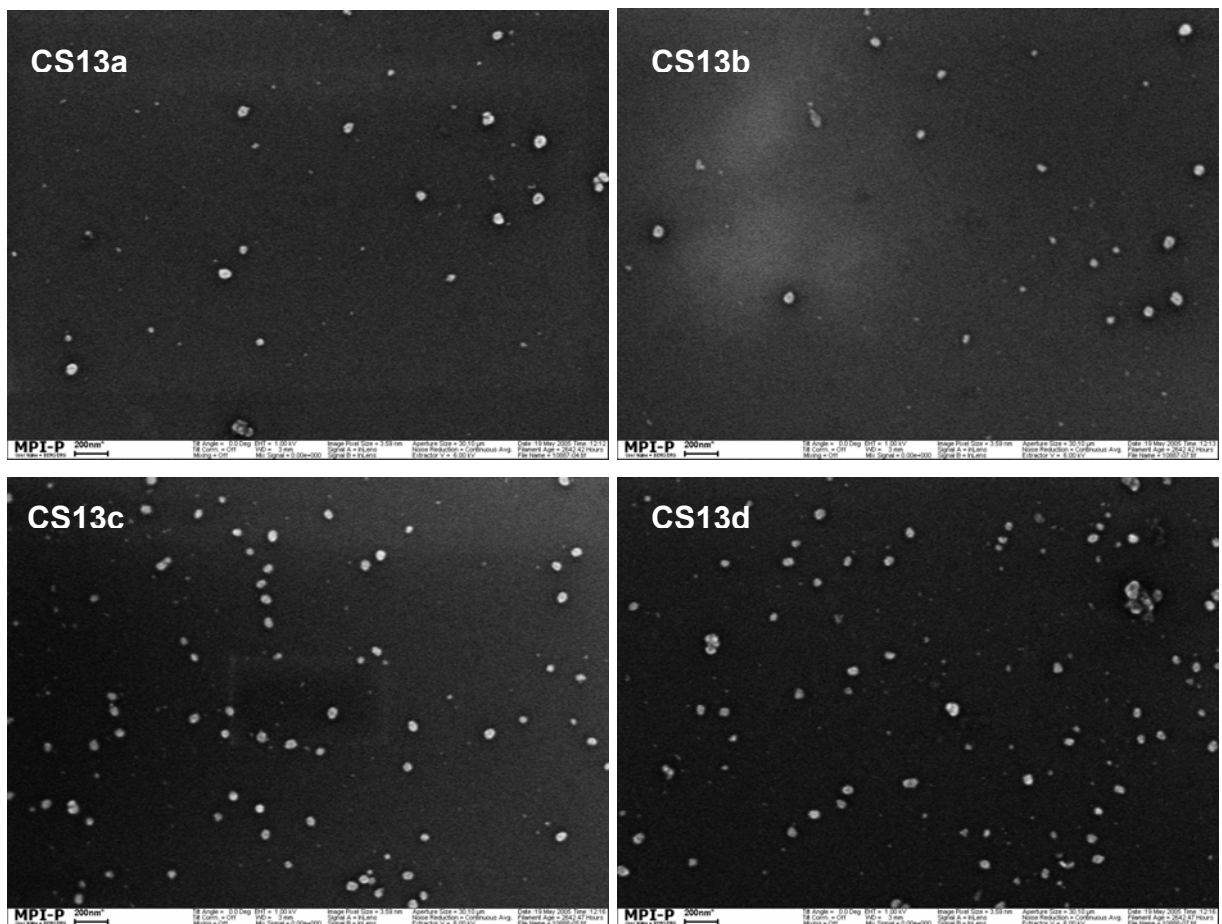
**Tabelle 38:** Synthese der ZnO-Partikel mit dem Copolymer PEHMA-stat-PDMAEMA-betain 85:5, pro Emulsion 11,7 g Toluol, 0,2 g Polymer, 1 g 1,2 M Zinkacetatlösung und 2,4 M Natriumhydroxidlösung; DLS: 90°, Toluol

Proben-Nr.	Partikelgröße [nm]	Größenverteilung [ $\sigma$ nm]	Anorganischer Anteil [%]
CS13a	61	51	26,4
CS13b	64	56	25,2
CS13c	64	56	25,8
CS13d	66	58	26,3

Auch hier zeigte sich die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse durch die enge Schwankungsbreite der Partikelgröße, die in Abbildung 104 durch die Kurven der Lichtstreuung und in Abbildung 101 durch die SEM-Aufnahmen der vier Proben verdeutlicht ist.



**Abbildung 100:** Dynamische Lichtstreuung der ZnO-Nanopartikel, Toluol, 90°



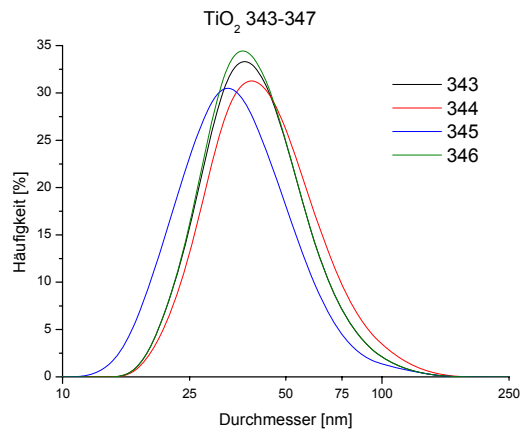
**Abbildung 101:** SEM-Aufnahmen der ZnO-Nanopartikel, der Balken entspricht 200 nm, weiße Ziffern: Probennummern

Aufgrund der äquivalenten Ergebnisse der Partikelherstellung konnten diese vier ZnO-Proben vereinigt und für die Herstellung der Nanokomposite verwendet werden.

Analog wurde bei der Herstellung von  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln vorgegangen. Die Partikelgrößen und der anorganische Anteil sind in Tabelle 38 und Abbildung 102 zusammengefaßt.

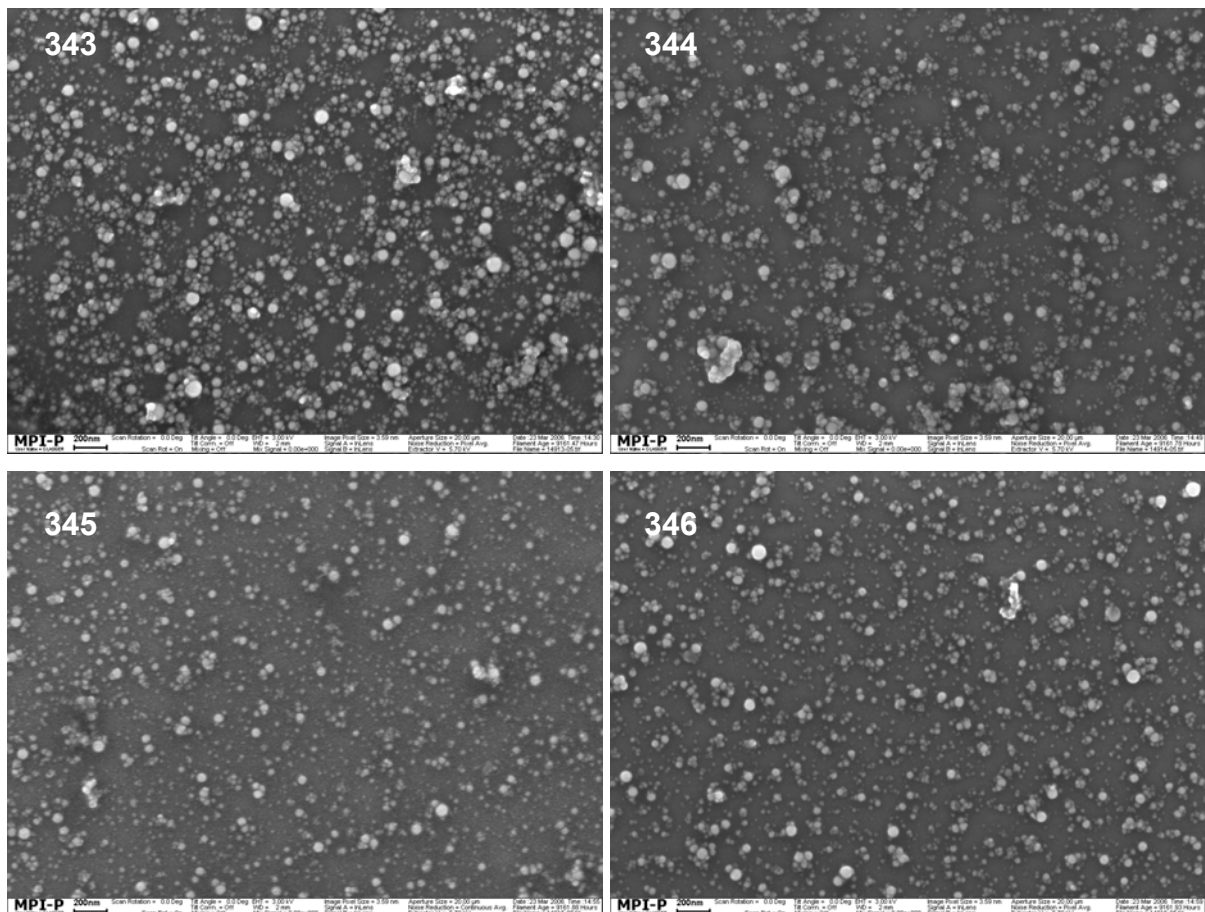
**Tabelle 39:** Synthese der  $\text{TiO}_2$ -Partikel mit dem Copolymer PEHMA-stat-PDMAEMA-betain 85:5, pro Emulsion 11,7 g Toluol, 0,2 g Polymer, 1 g 1,2 M Titanoxychloridlösung in HCl und 49 % Natriumhydroxidlösung; DLS:  $90^\circ$ , Toluol

Proben-Nr.	Partikelgröße [nm]	Größenverteilung [ $\sigma$ nm]	Anorganischer Anteil [%]
343	36	30	30,2
344	45	35	30,2
345	37	30	30,6
346	42	30	29,2



**Abbildung 102:** Dynamische Lichtstreuung der  $\text{TiO}_2$ -Partikel

Es zeigte sich, daß die Ergebnisse der vier Ansätze zwar nicht so eng nebeneinander liegen wie bei der Herstellung von Cu- und ZnO-Partikeln, die Schwankungen konnten aber dennoch toleriert werden. Auch die SEM-Aufnahmen (Abbildung 103) zeigen vergleichbare Bilder der verschiedenen Proben.



**Abbildung 103:** SEM-Aufnahmen  $\text{TiO}_2$ , der Balken entspricht 200 nm, weiße Ziffern: Probennummern

Bei der Herstellung der vier Chargen sowohl der Zinkoxidpartikel (Tabelle 38) als auch der Titandioxidpartikel (Tabelle 39) konnte auch die Reproduzierbarkeit der Partikelherstellung gezeigt werden. Beim Titandioxid betrug die Standardabweichung des Partikelgrößenmaximums der vier Versuche 4 nm bzw. 10,6 %, beim Zinkoxid nur 2 nm bzw. 3,2 %. Speziell beim Zinkoxid ist die Teilchengröße anhand der Ausgangsparameter sehr genau einstellbar.

#### 6.3.4.2 Herstellung von ZnO- und $\text{TiO}_2$ -beladenen Nanokompositen

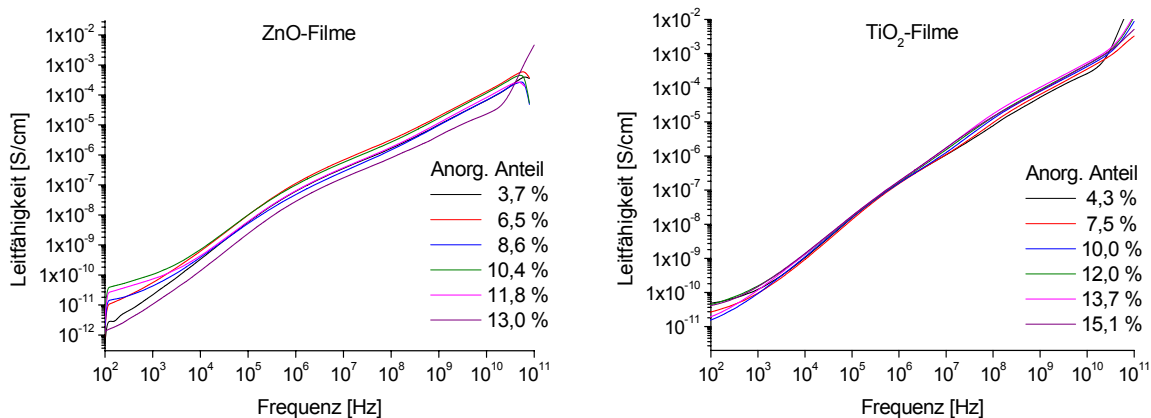
Analog zur Herstellung der Cu-Nanokomposite wurde auch hier PEHMA als Matrixpolymer verwendet. Mittels Heißpressung wurden selbsttragende Filme mit den ZnO- und  $\text{TiO}_2$ -Partikeln hergestellt. In Tabelle 40 sind die jeweiligen anorganischen Beladungen bezogen auf die Komposite zusammengefaßt. Im Detail wurden für die Filme jeweils 150 mg PEHMA als Matrixpolymer und jeweils 25, 50, 75, 100, 125 und 150 mg der modifizierten ZnO- und  $\text{TiO}_2$ -Partikel eingesetzt. Deren anorganischer

Anteil der vereinigten Einzelproben betrug bei ZnO 25,9 % und bei TiO<sub>2</sub> 30,1 %. Die Filme waren allerdings auch nicht transparent, sondern weißlich und relativ spröde. Die Schichtdicke betrug 150 – 200 µm.

**Tabelle 40:** Synthese der ZnO- und TiO<sub>2</sub>-PEHMA-Nanokomposite, pro Ansatz 150 mg PEHMA und 3 g Toluol

Probe ZnO	Probe TiO <sub>2</sub>	Verhältnis Partikel:Matrix	Anorganischer Anteil ZnO [%]	Anorganischer Anteil TiO <sub>2</sub> [%]
Com1	352	1:6	3,7	4,3
Com2	353	2:6	6,5	7,5
Com3	354	3:6	8,6	10,0
Com4	355	4:6	10,4	12,0
Com5	356	5:6	11,8	13,7
Com6	357	6:6	13,0	15,1

Die Messung der Leitfähigkeit erfolgte wie bei Kupfer mittels eines Frequenzbereichsanalysators. Bei Überschreitung der Perkolationschwelle wurde eine Leitfähigkeit von einigen S/cm erwartet. In Abbildung 104 ist die frequenzabhängige Leitfähigkeit der ZnO- und der TiO<sub>2</sub>-beladenen Nanokomposite zusammengefaßt.



**Abbildung 104:** frequenzabhängige Leitfähigkeit ZnO- (links) und TiO<sub>2</sub>- (rechts) Nanokomposite

Die Leitfähigkeit der Partikel lag unabhängig von der Konzentration je nach Frequenz im Bereich von 10<sup>-15</sup> bis 10<sup>-1</sup> S/cm (siehe Abbildung 104). Daraus ließ sich schließen, daß die Konzentrationen weit unter der Perkolationschwelle lagen, weswegen diese Filme keine Leitfähigkeit zeigten. Mit ZnO und TiO<sub>2</sub> war daher keine Leitfähigkeit zu erwarten, da die Konzentration des anorganischen Materials aufgrund der hohen



Sprödigkeit nicht weiter erhöht werden konnte. Die weitere Verdichtung der Partikel im Matrixpolymer wird außerdem durch die Partikelhülle verhindert, die 70 – 75 % der Masse der modifizierten Nanopartikel ausmacht. Die Perkolationsschwelle konnte aufgrund der großen Abstände der anorganischen Partikelkerne mit diesen Systemen nicht überschritten werden. Eine Möglichkeit, die Perkolationsschwelle herabzusetzen, wäre die Einarbeitung von formanisotropen Nanopartikeln. Durch das geringere Ausschlußvolumen könnten die Abstände zwischen den Enden von beispielsweise zylindrischen Nanopartikeln verringert werden.<sup>245,246</sup> Anisotrope Nanopartikel sind jedoch schwieriger zu dispergieren als sphärische, da die Kontaktfläche zwischen zwei spärlichen Partikeln punktförmig ist, während beispielsweise Zylinder entlang einer Linie wechselwirken können.<sup>247,248</sup>

### **6.3.5 Zusammenfassung der elektrischen Eigenschaften**

Die Einarbeitung von Cu-, ZnO- und TiO<sub>2</sub>-Partikeln in PEHMA-Matrizes war nur bis zu einem anorganischen Anteil von 6,3 % bei Cu und 13 % bzw. 15 % bei ZnO und TiO<sub>2</sub> möglich, da aufgrund der Sprödigkeit bei einem höheren Füllstoffgehalt keine selbsttragenden Filme erhalten werden konnten. Diese Gehalte an anorganischem Material stellten sich jedoch als zu niedrig heraus, um die Perkolationsschwelle überschreiten zu können. Die Leitfähigkeiten waren im Bereich zwischen 10<sup>-14</sup> und 10<sup>-1</sup> S/cm konzentrationsunabhängig, woraus folgte, daß die Konzentrationen weit unter der Perkolationsschwelle lagen. Die Methode der inversen Emulsionen war daher für die Herstellung von leitfähigen Nanokompositen nicht geeignet.

## **6.4 Einfluß der Nanopartikel auf die mechanischen Eigenschaften**

### **6.4.1 Einleitung**

Durch die Einarbeitung der Nanopartikel in eine Polymermatrix war eine Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften der Nanokomposite zu erwarten. In der Literatur sind zahlreiche Veröffentlichungen zu finden, die die mechanischen Eigenschaften von Nanokompositen beschreiben.<sup>249-252</sup> Mit Calciumcarbonat oder Silica gefüllte Polymermatrizes weisen eine signifikante Erhöhung von Steifigkeit und

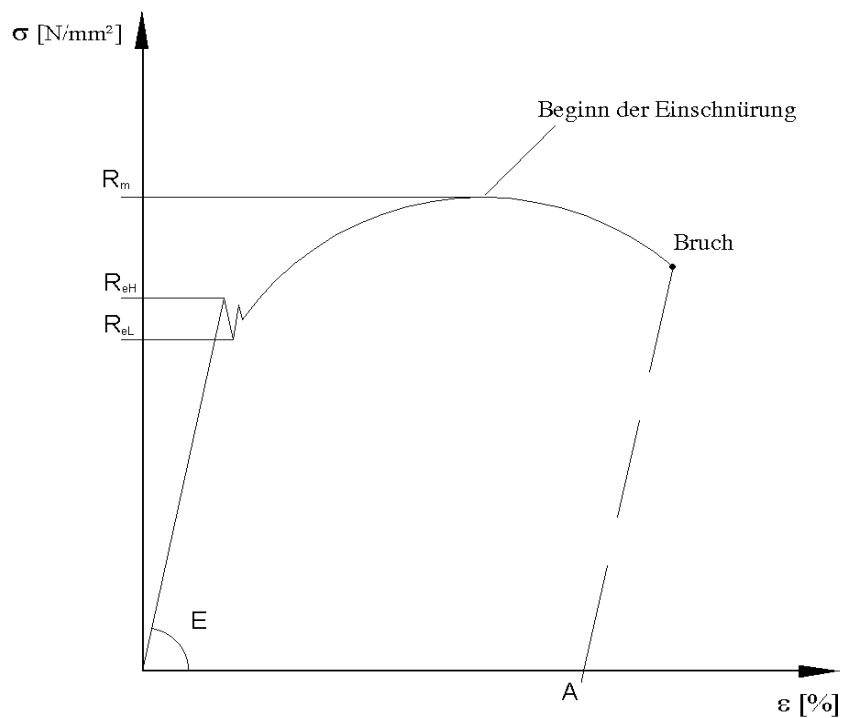
Härte auf. Beispielsweise fanden Qu et al. deutliche Verbesserungen von Zugfestigkeit (~ 13 %), Bruchspannung (~ 138 %), Elastizitätsmodul (~ 17 %) und Schlagzähigkeit (~ 78 %) bei nur 5 Gewichtsprozent Zugabe von Silica-Nanopartikeln zu Polyamid 6.<sup>253</sup> Mai et al. beschreiben, daß optimale Werte von Elastizitätsmodul, Zugfestigkeit und Bruchspannung von PVC bei 5 % Zugabe von CaCO<sub>3</sub> mit einer mittleren Partikelgröße von 44 nm erreicht werden können.<sup>254</sup> Wenn Transparenz und eine glatte Oberfläche erwünscht sind, werden ebenfalls Nanopartikel eingesetzt. PMMA-Silica-Nanokomposite zeigten im Unterschied zu Mikrokompositen keine Verminderung der Transparenz auch bei hohen Füllstoffgehalten.<sup>255,256</sup>

Die Nanopartikel verändern mit ihrer großen Oberfläche den lokalen Spannungszustand der sie umgebenden Matrix.<sup>249</sup> Deshalb unterscheidet sich die Dynamik der Polymerketten in der Nähe der Nanopartikel von der im reinen Polymer, was auf die spezielle Polymer-Nanopartikel-Wechselwirkung zurückzuführen ist. Es ist bekannt, daß die Zugabe von weichen Elastomerpartikeln zu Polymermatrixen zur Erhöhung von Duktilität und Zähigkeit auf Kosten der Zugfestigkeit und Steifigkeit führt.<sup>249</sup> Es wird vermutet, daß die Hohlrumbildung der Elastomerpartikel oder die Ablösung an der Grenzfläche zwischen den Partikeln und der Matrix für diese Eigenschaftsveränderung verantwortlich ist. Die Hohlräume verringern den Spannungszustand in der Matrix, was die Bildung von Fehlstellen in der Matrix und daraus folgende Haarrißbildung verhindert. Gleichzeitig wird die Scherviskosität erhöht.<sup>257-259</sup> Harte, anorganische Nanopartikel werden als effizienter angesehen, da sie sowohl die Steifigkeit als auch die Schlagzähigkeit verbessern. Es wird angenommen, daß die Hohlrumbildung der Nanopartikel und die daraus folgende Scherviskosität zur Verbesserung der Zähigkeit der Nanokomposite beitragen. In dieser Arbeit ging es jedoch nicht primär um die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, sondern darum, wie sich diese durch die Einarbeitung von Nanopartikeln für optischen Zwecke verändern.

## 6.4.2 Grundlagen des Zugversuches

Der Zugversuch ist ein genormtes Standardverfahren der Werkstoffprüfung zum Messen der Zugfestigkeit und weiterer Werkstoffkennwerte. Im Zugversuch werden Proben mit kleiner Querschnittsfläche bis zum Bruch gedehnt, wobei die Dehnung gleichmäßig, stoßfrei und mit einer geringen Geschwindigkeit aufgebracht wird. Die

Prüfmaschine mißt während des Versuchs laufend die Kraft und die Dehnung. Das Ergebnis des Zugversuchs ist das Spannungs-Dehnungs-Diagramm, worin die angegebene Spannung auf den kleinsten Querschnitt der Probe und die Dehnung auf die Meßlänge im unbelasteten Zustand bezogen werden. Aus dem Spannungs-Dehnungs-Diagramm (Abbildung 105) werden die Werkstoffkenngrößen abgelesen.



**Abbildung 105:** Spannungs-Dehnungs-Diagramm des Zugversuches.  
 $\sigma$ : Spannung,  $\epsilon$ : Dehnung,  $E$ : Elastizitätsmodul (kurz E-Modul), Elastizitätsgrenze:  $R_{eL}$ : Untere Streckgrenze,  $R_{eH}$ : Obere Streckgrenze;  $R_m$ : Zugfestigkeit,  $A$ : Bruchdehnung

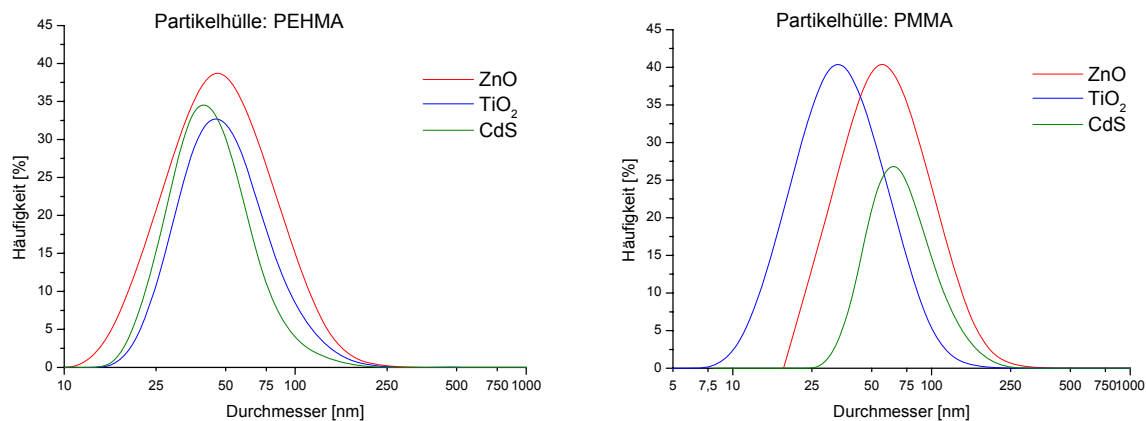
### 6.4.3 Zugversuche an PMMA-Nanokompositen

Anhand von Zugversuchen sollte gezeigt werden, ob die Änderung der optischen Eigenschaften durch die Einarbeitung von Nanopartikeln die mechanischen Eigenschaften verschlechterte. Im Idealfall konnte die Einarbeitung der Partikel sogar eine Verbesserung mit sich bringen. Es wurden ZnO-, TiO<sub>2</sub>- und CdS-Partikel mit PEHMA- und PMMA-Hülle (PEHMA-stat-P(PEO)MA bzw. PMMA-stat-P(PEO)MA, beide 95:5) im Zwei-Emulsionsverfahren hergestellt (Tabelle 41), die anschließend in eine PMMA-Matrix eingearbeitet wurden. Die PEHMA-Matrix erwies sich für die Zug-Dehnungs-Versuche zu weich und wurde daher nicht eingesetzt.

**Tabelle 41:** Synthese der Partikel ZnO, TiO<sub>2</sub> und CdS mit den Copolymeren PEHMA-stat-P(PEO)MA 95:5 **292** und PMMA-stat-P(PEO)MA 95:5 **ED25**, pro Emulsion 0,5 g Polymer in 11,7 g Toluol, 1,2 M Precursurlösung und stöchiometrisch äquivalentes Fällungsmittel in 2,5 g Wasser

Probe	Partikel	Polymer	Partikelgröße [nm]
CS04	ZnO	PEHMA- P(PEO)MA 95:5	46
CS07	TiO <sub>2</sub>		46
CS06	CdS		40
CS08	ZnO	PMMA- P(PEO)MA 95:5	55
CS09	TiO <sub>2</sub>		33
CS10	CdS		63

Die Ergebnisse der Lichtstreuung der erhaltenen ZnO-, TiO<sub>2</sub>- und CdS-Nanopartikel sind in Abbildung 106 zusammengefaßt:



**Abbildung 106:** Dynamische Lichtstreuung (90°, Toluol) der Partikel, links: PEHMA-Hülle, rechts: PMMA-Hülle

Die ZnO-, TiO<sub>2</sub>- und CdS-Nanopartikel mit der PEHMA-Hülle lagen im gleichen Größenordnungsbereich von durchschnittlich 45 nm. Die Partikel mit der PMMA-Hülle unterscheiden sich in der Größe bis zu 30 nm voneinander (Tabelle 41), was auf die weniger stark ausgeprägte Amphiphilie des eingesetzten Copolymers zurückzuführen war. Dieses Verhalten war auch schon in früheren Versuchen beobachtet worden (siehe Abschnitt 6.2.7). Bei der Einarbeitung in die Matrix sollte sich zeigen, ob die Partikel mit der PEHMA-Hülle aufgrund der stärker ausgeprägten Hydrophobie besser geeignet waren als die Partikel mit der PMMA-Hülle, oder ob die Gleichartigkeit der Polymerhülle mit der Matrix eine größere Rolle spielte. Früheren Versuchen nach zu schließen (siehe Kapitel 6.2.7) sollten nur transparente Komposite entstehen, wenn Partikelhülle und Matrix kompatibel sind, was bei diesem System nur bei gleichartigen Polymeren aufgetreten war.

Für den Zugversuch war es notwendig, einen Prüfstab („Knochen“) zur Verfügung zu haben. Als Matrixmaterial für die Knochen war PEHMA zu weich, mit PMMA jedoch (radikalisch polymerisiert,  $M_n = 50000$  g/mol) konnten solche Knochen hergestellt werden. PMMA mit einem niedrigeren Molekulargewicht ( $M_n = 35000$  g/mol) war zu spröde, ebenso anionisch polymerisiertes PMMA mit 80000 g/mol.

Für die Herstellung der Knochen wurden jeweils 1 g PMMA und 0,1 g der modifizierten Partikel in 10 g Toluol dispergiert, das Lösungsmittel verdampft und anschließend 0,5 g des Komposites bzw. des reinen Matrixpolymers als Blindprobe zu einem Film gepreßt. Dies gelang nur mit den ZnO-Partikeln (Abbildung 107, links), wobei transparente Filme entstanden. Dabei war der PMMA-Film mit den PMMA-umhüllten ZnO-Partikeln transparenter als der mit den PEHMA-umhüllten Partikeln (UV/Vis-Spektren in Abbildung 108). Die  $TiO_2$ - und die CdS-Partikel konnten in der Matrix nicht dispergiert werden, da sich die Teilchen während des Verdampfens des Lösungsmittels abgesetzt hatten. Aus diesem Grund konnten mit dieser Methode keine Komposite mit hochdisperssem Füllstoff erhalten werden (Abbildung 107, rechts). Es sprach jedoch nichts dagegen, daß die Dispergierung beispielsweise bei der Extrusion funktionieren sollte, da die Teilchen im Verarbeitungsprozeß keine Zeit hätten, sich abzusetzen und daher im Matrixpolymer dispergiert bleiben sollten. Die Redispergierung der Teilchen in Toluol war problemlos möglich (siehe dynamische Lichtstreuung in Abbildung 106).



**Abbildung 107:** PMMA-Filme,  
links: mit ZnO-Partikeln  
oben: Blindprobe (ohne Partikel)  
Mitte: PMMA-Hülle,  
unten: PEHMA-Hülle.

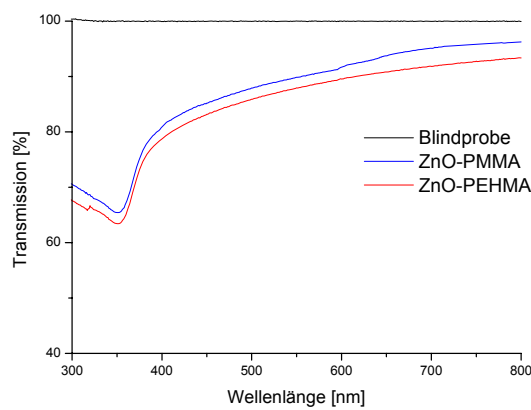


rechts:  
oben: mit  $TiO_2$ -Partikeln  
unten: mit CdS-Partikeln

Von den transparenten PMMA-Filmen mit den ZnO-Partikeln wurden folgende Schichtdicken gemessen (Tabelle 42) und die in Abbildung 108 gezeigten UV/Vis-Spektren aufgenommen:

**Tabelle 42:** Schichtdicken der PMMA-ZnO-Nanokompositfilme

Probe	Partikelhülle	Schichtdicke [ $\mu\text{m}$ ]	Anorganischer Anteil [%]
PMMA5	Blindprobe	235	0
MMA08	PMMA	138	1,8
MMA04	PEHMA	112	1,6

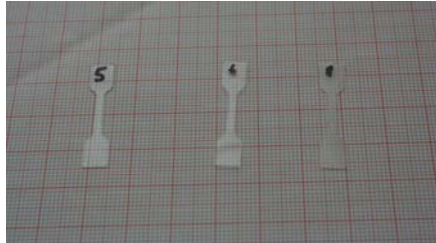


**Abbildung 108:** UV/Vis-Spektren der PMMA-Matrix mit ZnO-Partikeln

Die UV/Vis-Spektren zeigten eine deutliche Trübung der Filme im sichtbaren Bereich, die mit freiem Auge (vgl. Abbildung 107 links) nicht erkennbar war. Sie ist durch die höhere Schichtdicke im Vergleich zu den Filmen zu erklären, die mittels Spin-Coating hergestellt worden waren (Abschnitt 6.2.7). Im Bereich von 300-400 nm absorbierten sie wie gewünscht. Die Partikel mit der PEHMA-Hülle (vgl. Abbildung 107 links unten) trübten das Kompositmaterial aufgrund der geringeren Kompatibilität zur PMMA-Matrix im sichtbaren Bereich stärker ein als die mit der PMMA-Hülle (vgl. Abbildung 107 links Mitte).

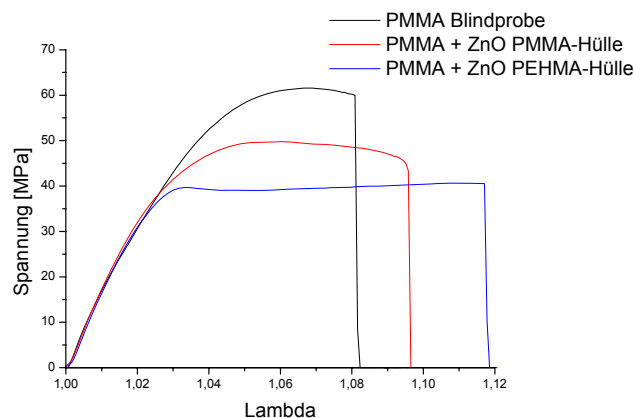
Bei der Herstellung der selbsttragenden Filme bestätigte sich, daß die Dispergierbarkeit der Partikel im Matrixpolymer durch eine hydrophobe Hülle gewährleistet wurde. Durch diese Partikelhülle konnten Nanokomposite mit hochdispersen Füllstoffen erhalten werden. Sie war jedoch keine Garantie für die Transparenz des Nanokomposites. Dafür war die Kompatibilität zwischen der Partikelhülle und dem Matrixpolymer entscheidend.

Für die Zugversuche wurden pro Film drei Knochen herausgestanzt. In Abbildung 109 sind als Beispiel drei Blindproben mit PMMA gezeigt.



**Abbildung 109:** Prüfstäbe, Länge = 3 cm; 5: 50000 g/mol (radikalisch), 6: 60000 g/mol (radikalisch); 8: 80000 g/mol (anionisch)

Das anionisch hergestellte PMMA war sehr spröde, daher wurde ein radikalisch polymerisiertes PMMA (Nr. 5 in Abbildung 109) für die Herstellung der Komposite gewählt. Die geringere Sprödigkeit des radikalisch polymerisierten PMMA kann durch die breitere Molekulargewichtsverteilung erklärt werden, bei der die kürzeren Ketten als Weichmacher für die längeren fungieren. Mit den PMMA-Filmen mit dem ZnO-Füllstoff wurden Zugversuche durchgeführt, wobei pro Film jeweils 3 Knochen vermessen wurden und der Mittelwert gebildet wurde (Abbildung 110).



**Abbildung 110:** Zugversuche von ZnO-beladenen PMMA-Nanokompositen  
schwarz: Blindprobe, rot: ZnO-Partikel mit PMMA-Hülle, blau: ZnO-Partikel mit PEHMA-Hülle

Wie aus Abbildung 110 ersichtlich, hatte die Einarbeitung der Nanopartikel einen geringen Einfluß auf den E-Modul (die Steigung am Beginn der Kurve). Er reduzierte sich von 2040 MPa auf 1910 bzw. 1880 MPa (Tabelle 43). Die Bruchdehnung wurde

durch die ZnO-Nanopartikel deutlich erhöht (von 4 % auf 7 % bzw. 10 %), die Bruchspannung hingegen erniedrigt. Diese Effekte traten bei den ZnO-Nanopartikeln mit der PEHMA-Hülle stärker auf als bei denen mit der PMMA-Hülle.

**Tabelle 43:** E-Modul PMMA-Filme mit ZnO-Partikeln

Probe	E-Modul [MPa]	Bruchspannung [N/mm <sup>2</sup> ]	Bruchdehnung [%]
Blindprobe	2040	56	4
PMMA-Hülle	1910	49	7
PEHMA-Hülle	1880	40	10

Der Zusatz der ZnO-Nanopartikel erhöhte die Bruchdehnung der Probe, erniedrigte aber auch die Bruchspannung. Die Probe wurde mit Zusatz von Füllstoff plastischer und weicher. Diese Beobachtung steht jedoch im Widerspruch zu den in der Einleitung (Abschnitt 6.4.1) beschriebenen Erwartungen. Anorganische Nanopartikel als Füllstoffe sollten sowohl die Steifigkeit als auch die Schlagzähigkeit erhöhen. Im Zugversuch sollten sich also Bruchspannung und Bruchdehnung erhöhen. Die Bruchspannung nahm jedoch ab, wie es auch bei weichen Elastomeren als Füllstoffe beobachtet wurde.<sup>249</sup> Dies ist eindeutig auf die Hülle der ZnO-Nanopartikel zurückzuführen. Crosby und Lee beschrieben, daß sogar kleine Mengen an niedermolekularen Polymerketten zu einer signifikanten Abnahme des Elastizitätsmoduls und der Bruchspannung führten.<sup>260</sup> Auch Ash et al. beobachteten eine Abnahme der Bruchspannung bei gleichzeitiger Erhöhung der Duktilität am Beispiel von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanopartikeln, die mit (3-Acryloxypropyl)dimethylmethoxysilan umhüllt waren.<sup>261</sup> In den vorliegenden PMMA-ZnO-Nanokompositen hatten die Polymerketten der Partikelhülle ein Molekulargewicht von 10000 g/mol (im Falle der PEHMA-Partikelhülle) bzw. 18000 g/mol (im Falle der PMMA-Partikelhülle), während die Matrix eines von 50000 g/mol hatte. Hier wirkte sich also der Effekt der Partikelhülle deutlich stärker aus als der der harten anorganischen Nanokomposite. Im Gegensatz zu Nanokompositen, bei denen die anorganischen Nanopartikel ohne oder mit niedermolekularen Stabilisatoren zugegeben werden und die Energie direkt auf den harten Kern übertragen werden kann, lassen sich die vorliegenden Nanokomposite eher mit denen vergleichen, die mit weichen Elastomeren gefüllt sind. Die Polymer-Nanopartikelhülle „maskierte“ sozusagen den harten Kern der anorganischen Nanopartikel. Die Partikelhülle wirkte wie ein Weichmacher im Matrixpolymer. Dieser Effekt war bei den „weicheren“ und noch kürzeren PEHMA-



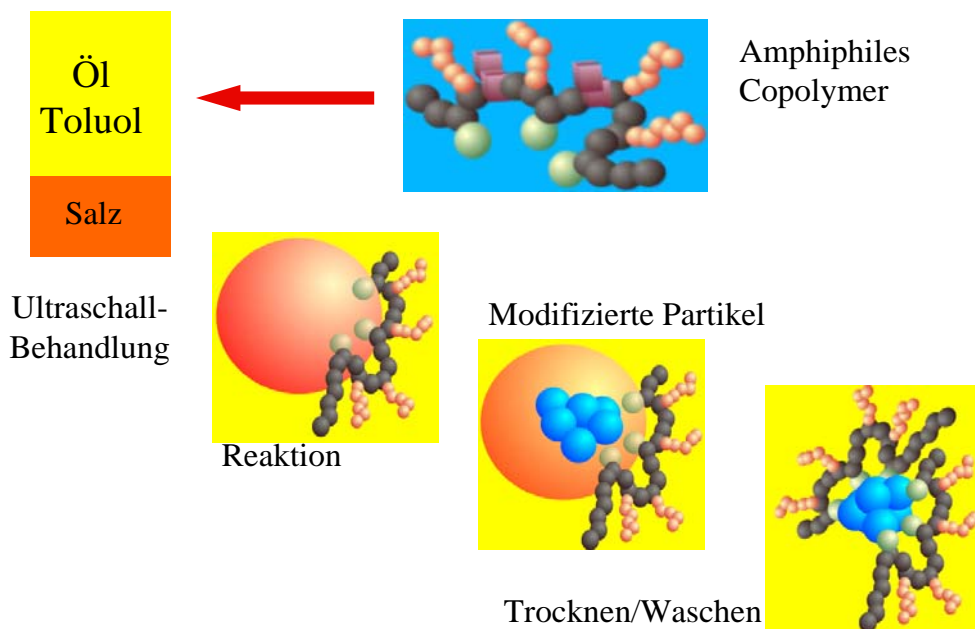
Ketten viel deutlicher zu erkennen als bei den steiferen PMMA-Ketten. Durch diese Versuche konnte gezeigt werden, daß polymermodifizierte, anorganische Nanopartikel neben der Veränderung der optischen Eigenschaften auch dazu geeignet sind, die Schlagzähigkeit zu erhöhen.

#### **6.4.4 Zusammenfassung der mechanischen Eigenschaften**

UV/Vis-Spektren der ZnO-Filme zeigten erneut den Einfluß der Kompatibilität zwischen Partikelhülle und Matrix. War diese geringer, war die Transparenz im sichtbaren Bereich niedriger. Die mechanischen Eigenschaften wurden durch den Zusatz der polymerumhüllten Nanopartikel verändert. Die Einarbeitung von PMMA-umhüllten ZnO-Nanopartikeln in eine PMMA-Matrix resultierte in der Abnahme der Bruchspannung und der Zunahme der Bruchdehnung. Das Verhalten der Probe wurde plastischer. Bei Zugabe von PEHMA-umhüllten ZnO-Partikeln trat dieser Effekt noch stärker auf. Dieses Verhalten der Nanokomposite war dadurch zu erklären, daß die kürzeren Polymerketten der Partikelhülle in der Matrix als Weichmacher fungierten und so die Plastizität der Probe erhöhten. Dieser Effekt überlagerte die erwartete Erhöhung der Bruchspannung der Nanokomposite. Er kann für die Schlagzähmodifizierung von Polymeren genutzt werden.

## 7 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Hydrophobisierung anorganischer Nanopartikel für die Herstellung von Nanokompositen. Da literaturbekannte Verfahren<sup>123-138</sup> der nachträglichen Modifizierung von bereits existierenden Partikeln sehr aufwendig sind und nur begrenzt zu in hydrophoben Medien gut redispergierbaren Partikeln führen, wurde in dieser Arbeit ein Verfahren angewendet, bei dem die Synthese der Partikel und deren Hydrophobisierung in einem Schritt stattfinden. Dabei erfolgte die Fällung der Partikel in wässrigen Tröpfchen einer inversen Emulsion, die als begrenzte Reaktionsräume dienen (Abbildung 111).

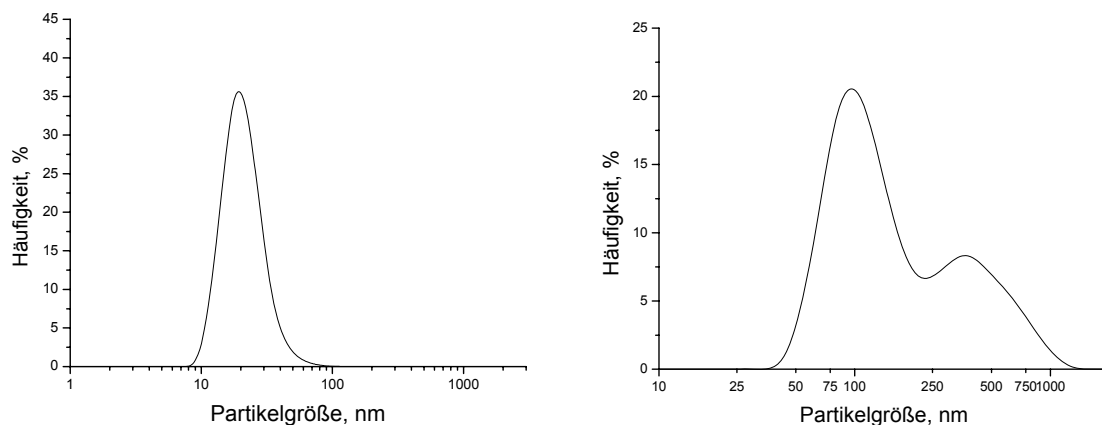


**Abbildung 111:** Schematische Darstellung der Nanopartikelherstellung

Es zeigte sich, daß niedermolekulare Tenside aufgrund der hohen Salzkonzentrationen von Precursormaterial und Fällungsmittel nicht in der Lage waren, die Emulsion zu stabilisieren. Daher wurden mittels anionischer und radikalischer Polymerisation eine Reihe von amphiphilen statistischen und Block-Copolymeren hergestellt, die als Emulgatoren zum Einsatz kamen. Sie hatten einerseits die Funktion, die inverse Emulsion zu stabilisieren und andererseits die Hülle der Partikel zu bilden. Als hydrophober Teil kamen Polymethacrylate und Polystyrol zum Einsatz, als hydrophile Gruppen wurden Sulfobetaingruppen

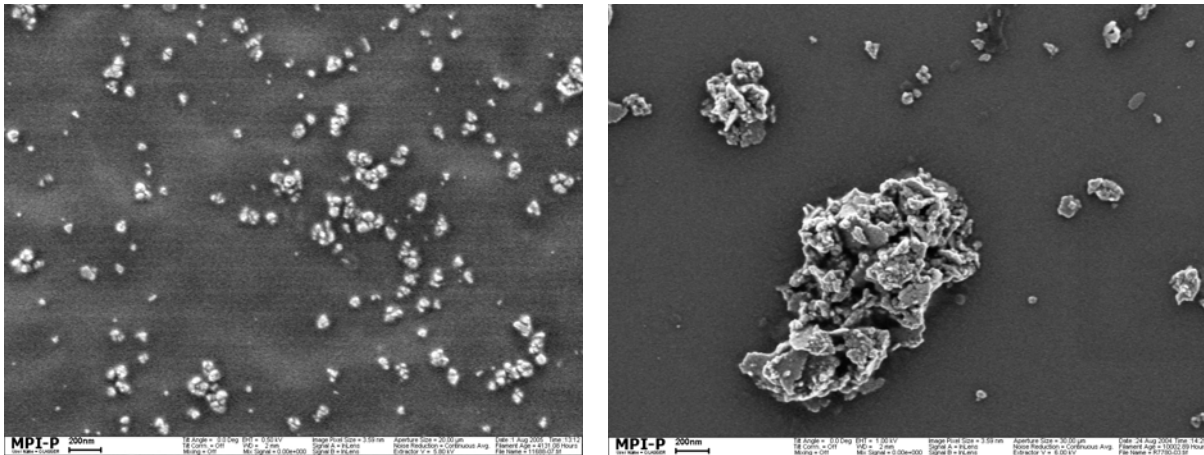
gebunden an Polydimethylaminoethylmethacrylat oder 4-Vinylpyridin sowie Poly(polyethylenglykol)methacrylat eingesetzt.

Von Interesse war, in welcher Weise die unterschiedlichen amphiphilen Copolymere einen Einfluß auf die Partikelbildung ausübten. Von den Blockcopolymeren war durch die geringere Polydispersität und durch die definierte Blockstruktur eine engere Größenverteilung der Nanopartikel als bei deren Herstellung mit statistischen Copolymeren erwartet worden. Diese Erwartung wurde jedoch nicht erfüllt. Bei der Herstellung der Partikel führten die Blockcopolymere zu größeren und breiter verteilten Partikeln. In einigen Fällen war die Verteilung bimodal. Mit den statistischen Copolymeren hingegen bildeten sich kleinere und monomodal verteilte Partikel. Beispielsweise entstanden mit statistischem Poly(ethylhexyl-stat-dimethylaminoethyl)methacrylat monomodal verteilte Zinkoxid-Nanopartikel (kleiner als 100 nm), während sich mit dem entsprechenden Blockcopolymer bis über 1000 nm große, bimodal verteilte ZnO-Partikel formten (Abbildung 112).



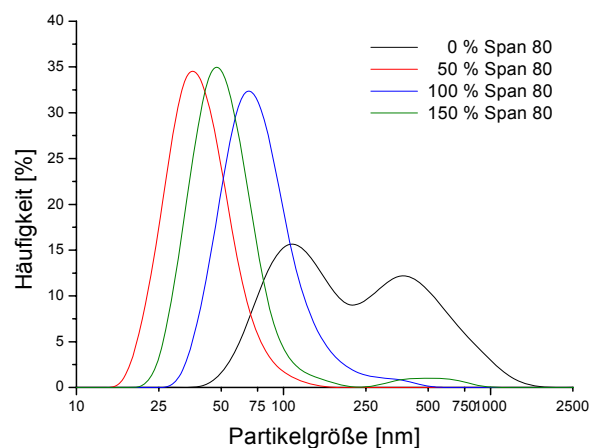
**Abbildung 112:** DLS, 90°, Toluol von ZnO-Nanopartikeln, links: statistisches, rechts: Block-Copolymer

Aufnahmen aus dem Elektronenmikroskop zeigten im Fall des statistischen Copolymers gut redispergierte Nanopartikel, im Fall des Blockcopolymers jedoch starke Aggregatbildung (Abbildung 113).



**Abbildung 113:** SEM-Aufnahmen der ZnO-Nanopartikel: links: statistisches, rechts: Block-Copolymer

Die Untersuchung des Verhaltens der amphiphilen Copolymere im organischen Medium durch dynamische Lichtstreuung zeigte, daß sich die Blockcopolymere von den statistischen durch Mizellbildung unterschieden. In der Literatur sind die Mizellen der Blockcopolymere als „frozen micelles“<sup>183</sup> beschrieben, die kinetisch sehr träge sind. Diese Trägheit der amphiphilen Blockcopolymere hatte zur Folge, daß die Energie des Ultraschalls während der Partikelbildung nicht ausreichte, die Mizellen vollständig zu äquilibrieren, wodurch unterschiedlich große wäßrige Tröpfchen entstanden. Durch Zugabe von niedermolekularen Tensiden konnte die Dynamik der Blockcopolymere erhöht werden, wodurch kleinere und einheitlichere Partikel erhalten wurden. Mit Poly(ethylhexyl-block-dimethylaminoethyl)methacrylat modifizierte ZnO-Nanopartikel konnten durch die Zugabe des niedermolekularen Tensides Span 80 in einer monomodalen Größenverteilung erhalten werden (Abbildung 114).

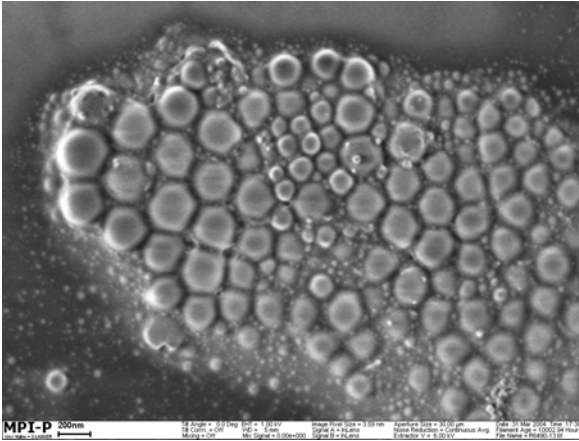


**Abbildung 114:** DLS, 90°, Toluol von ZnO-Nanopartikeln modifiziert mit PEHMA-b-PDMAEMA-betain bei Zugabe von Span 80

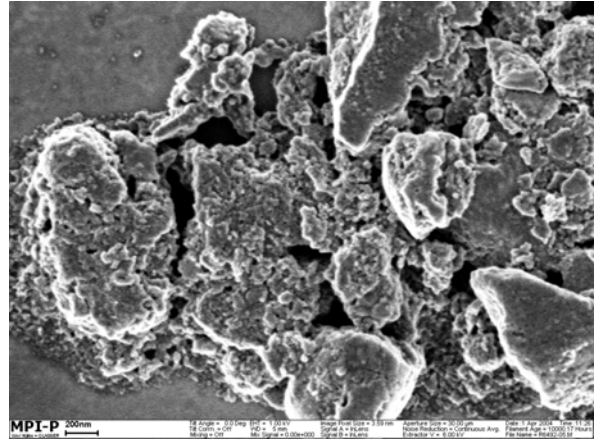
Es hatte sich jedoch auch gezeigt, daß niedermolekulare Tenside allein nicht in der Lage waren, die inversen Emulsionen für die Nanopartikelbildung ausreichend zu stabilisieren, was mit der hohen Salzkonzentration in der dispergierten Phase erklärt werden kann.

Die statistischen Copolymere hingegen bildeten keine Mizellen und lagen im organischen Medium als einzelne Ketten vor, wie durch dynamische Lichtstreuung nachgewiesen wurde. Daher muß für die Partikelbildung mit den statistischen Copolymeren ein anderer Mechanismus zugrunde gelegt werden: Während die Blockcopolymere im organischen Medium Mizellen bilden, die durch den wäßrigen Lösungsaufweitert werden, lagern sich die statistischen Copolymere erst während der Emulsionsbildung an der Grenzfläche an und stabilisieren diese. Sie führten zu vergleichbaren Partikelgrößen wie die Blockcopolymere in Kombination mit den niedermolekularen Tensiden. Angesichts der deutlich einfacheren Synthese der statistischen Copolymere gegenüber den Blockcopolymeren können die Nanopartikel so mit einem stark verringerten Aufwand hergestellt werden.

Um die Synthese der Nanopartikel auf einer anderen Schiene zu vereinfachen, wurde untersucht, ob eine der beiden Emulsionen eingespart werden konnte. Dazu wurde das Zwei-Emulsionsverfahren, bei dem das wasserlösliche Fällungsmittel in einer zweiten Emulsion emulgiert war, mit dem Ein-Emulsionsverfahren, bei dem ein organisch lösliches Fällungsmittel eingesetzt wurde, verglichen. Beim Zwei-Emulsionsverfahren wurde Natriumhydroxid, beim Ein-Emulsionsverfahren ein Amin als Fällungsmittel eingesetzt. Der Unterschied der Partikelbildung bestand darin, daß beim Zwei-Emulsionsverfahren die Fällung der Partikel durch Vereinigung der beiden Emulsionen mittels Ultraschall durchgeführt wurde, während beim Ein-Emulsionsverfahren die Fällung durch Zudosierung des Fällungsmittels in die organische Phase unter Rühren stattfand. Durch diesen geringeren Energieeintrag führte das Ein-Emulsionsverfahren zu undefinierten Partikelstrukturen (Abbildung 115 und Abbildung 116).



**Abbildung 115:** SEM-Aufnahme von  $\text{TiO}_2$ -Partikeln modifiziert mit PS-b-P4VP-betain, NaOH-Fällung



**Abbildung 116:** SEM-Aufnahme von  $\text{TiO}_2$ -Partikeln modifiziert mit PS-b-P4VP-betain, Butylaminfällung

Aufgrund dieser undefinierten Partikelstrukturen eignete sich das Ein-Emulsionsverfahren nicht zur Partikelherstellung.

Mit dem Zwei-Emulsionsverfahren hingegen wurden zahlreiche weitere anorganische Nanopartikel hergestellt. Es konnten Metalle, Sulfide, Carbonate, Hydroxide und Oxide als modifizierte Nanopartikel erhalten werden (Tabelle 44).

**Tabelle 44:** anorganische Nanopartikel, Partikelgrößen nach DLS, Partikelhülle PS-b-P4VP-betain

Partikel	Maximum der Größenverteilung [nm]	Standardabweichung $\sigma$ [nm]
Ag (Hydrazin)	23	15
Ag ( $\text{NaBH}_4$ )	23	13
Ni	43	30
CuS	31	21
CdS	50	16
$\text{CaCO}_3$	29	8
$\text{Mg(OH)}_2$	26	16
ZnO	93	75
$\text{TiO}_2$	227	158
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	101	65

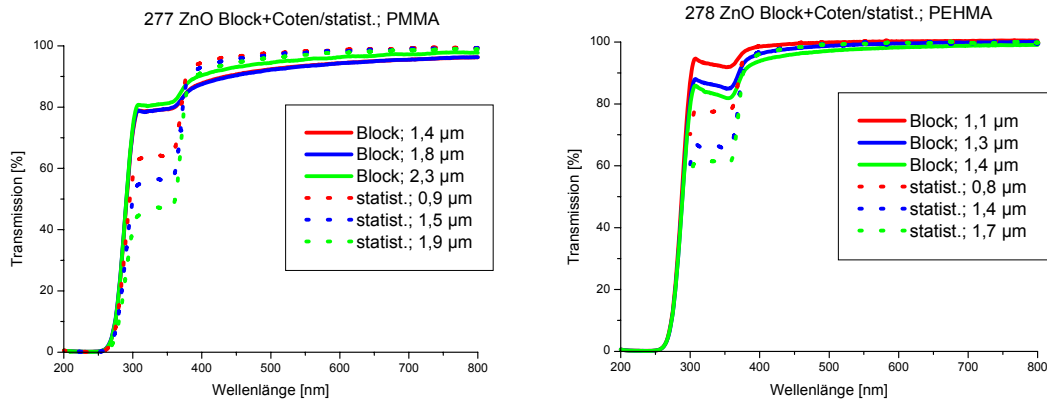
Diese Vielzahl der gewonnenen Nanopartikel zeigte die Universalität des Ansatzes, der prinzipiell auf jede wässrige anorganische Fällungsreaktion anwendbar ist.

Durch Variation verschiedener Größen dieses Multiparametersystems wurde gezeigt, daß es gezielt möglich war, auf die Partikelgröße Einfluß zu nehmen, aber auch, wo die Grenzen des Systems lagen. Die Konzentration der amphiphilen Copolymere war nach unten dadurch begrenzt, daß die Partikelhülle nicht mehr vollständig war, was

zu bis zu 1  $\mu\text{m}$  großen Aggregaten führte. Nach oben war die Konzentration der Polymere durch deren Löslichkeit begrenzt. Die Größe der Nanopartikel nahm mit der Konzentration der Precursormaterialien in der wässrigen Phase zu und war durch die Löslichkeit der Precursor begrenzt. Eine geringere Konzentration führte zu kleineren Nanopartikeln, der anorganische Anteil der Nanopartikel nahm jedoch erwartungsgemäß ebenfalls ab. Ferner war die Größe der Nanopartikel vom anorganischen Material abhängig, beispielsweise waren die Metall-Nanopartikel am kleinsten, die Oxide am größten. Versuchen mit statistischem Copolymer zufolge hatte das Verhältnis zwischen organischer und wässriger Phase keinen Einfluß auf die Partikelgröße. Größerer Energieeintrag durch Ultraschall hingegen resultierte in kleineren Nanopartikeln. Dies ließ erneut die Schlußfolgerung zu, daß die amphiphilen Copolymere keine Mizellen bildeten, sondern die in den wässrigen Tröpfchen entstandenen Nanopartikel sofort nach deren Bildung stabilisierten.

Durch die Einstellung des Multiparametersystems konnten Partikelgrößen von unter 100 nm erreicht werden. Diese im organischen Medium einwandfrei redispergierbaren Nanopartikel sind für optische Anwendungen interessant, da sie das sichtbare Licht kaum streuen. Mit ZnO-, TiO<sub>2</sub>- und CdS-Nanopartikeln wurden durch Einarbeitung in Matrices aus Polyethylhexylmethacrylat bzw. Polymethylmethacrylat transparente Nanokomposite hergestellt. Dabei stellte sich die Kompatibilität zwischen Partikelhülle und Matrix als entscheidend für die Transparenz der Nanokomposite heraus. Partikel mit dem Blockcopolymer Poly(ethylhexylmethacrylat-b-dimethylaminoethylmethacrylat-betain) als Hülle führten nur in einer Matrix aus Polyethylhexylmethacrylat zu transparenten Filmen. In einer Polymethylmethacrylat-Matrix bildeten sie Agglomerate, wodurch die Transparenz im sichtbaren Bereich um 10 % verringert wurde (Abbildung 117 links, durchgehende Linie). Im Vergleich dazu konnten Partikel mit dem analogen statistischen Copolymer besser in der fremdartigen Matrix dispergiert werden (Abbildung 117 links, gepunktete Linie). Dies war auf die geringere Verschlaufung der kürzeren hydrophoben Segmente im statistischen Copolymer mit der Matrix zurückzuführen. In eine gleichartige Matrix konnten die mit dem statistischen Copolymer modifizierten Partikel ebenfalls agglomeratfrei eingearbeitet werden. Die Filme, die mit ZnO beladen waren, wiesen im Wellenlängenbereich von 300 – 400 nm je nach Schichtdicke bis zu 40 % UV-Absorption auf, wobei die Transmission im sichtbaren

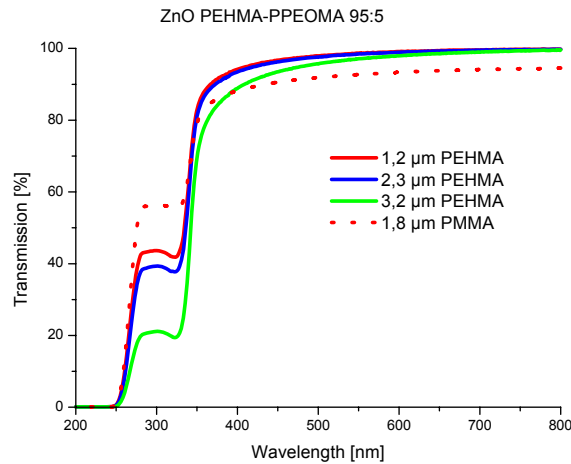
Bereich von 400 – 800 nm bei 100 % lag. Diese Nanokomposite können somit für UV-absorbierende, transparente Materialien eingesetzt werden (Abbildung 117 rechts).



**Abbildung 117:** UV/Vis-Spektren der Filme mit PEHMA-PDMAEMA-betain-umhüllten ZnO-Partikeln: Blockcopolymer mit Cotensid versus statistisches Copolymer. Matrix: links: PMMA, rechts: PEHMA

Da sich die Sulfobetaingruppen-enthaltenden Copolymere als nicht temperaturstabil herausgestellt hatten, wurden die hydrophilen Gruppen durch Polyethylenglykol dargestellt. Mit Polyethylhexylmethacrylat-stat-poly(polyethylenglykol)methacrylat hergestellte Partikel waren bis 250 °C stabil und daher für die Verarbeitung durch Extrusion geeignet. Sie waren jedoch im Vergleich zu den Partikeln, die mit den Sulfobetaingruppen-enthaltenden Copolymeren hergestellt wurden, größer. Trotzdem konnten auch damit transparente Nanokomposite hergestellt werden. Jedoch spielte die Kompatibilität zur Matrix eine größere Rolle als bei den Partikeln, die Sulfobetaingruppen in der Hülle enthielten. Partikel mit einer Polyethylhexylmethacrylat-Hülle konnten agglomeratfrei in eine ebensolche Matrix eingearbeitet werden (Abbildung 118, durchgehende Linie). Gleiches galt für Polymethacrylathülle und -matrix. Polyethylhexylmethacrylat umhüllte Partikel in einer Polymethylmethacrylat-Matrix (Abbildung 118, gepunktete Linie) und umgekehrt führten jedoch nicht zu transparenten Nanokompositen.



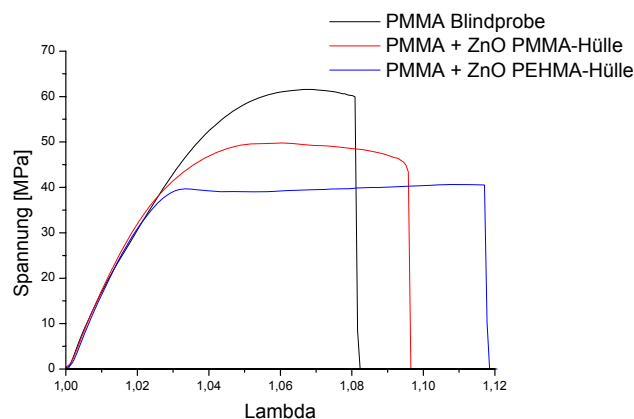


**Abbildung 118:** UV/Vis-Spektren ZnO-Nanopartikel mit PEHMA-Hülle.  
durchgehende Linie: PEHMA-Matrix, gepunktete Linie: PMMA-Matrix

Die Dispergierung von Polystyrol-umhüllten Partikeln in einer Polystyrolmatrix gelang ohne Agglomeratbildung, wobei jedoch Molekulargewichtsunterschiede zwischen dem Polystyrol der Hülle und der Matrix leichte Inhomogenitäten verursachten.

Durch die Einarbeitung von Kupfernanopartikeln in eine Polymermatrix sollten leitfähige Nanokomposite erreicht werden. Zinkoxid und Titandioxid, die Halbleitereigenschaften besitzen, sollten ebenfalls die Leitfähigkeit des Komposites erhöhen. Es zeigte sich jedoch, daß die Matrix nicht dicht genug mit den Partikeln beladen werden konnte, um die Perkolationschwelle zu überschreiten.

Die mechanischen Eigenschaften von Polymethylmethacrylat veränderten sich durch die Einarbeitung von Methacrylat-modifizierten Zinkoxidpartikeln in Richtung höherer Zähigkeit und geringer Sprödigkeit (Abbildung 119).



**Abbildung 119:** Zugversuche von ZnO-beladenen PMMA-Nanokompositen  
schwarz: Blindprobe, rot: ZnO-Partikel mit PMMA-Hülle, blau: ZnO-Partikel mit PEHMA-Hülle

Dies zeigte, daß nicht die anorganischen, harten Partikel einen Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften hatten, was zu einer Erhöhung der Härte und der Sprödigkeit geführt hätte. Vielmehr wirkte sich der Einfluß der Partikelhülle auf die mechanischen Eigenschaften aus. Deren kürzere Polymerketten übten die Funktion eines Weichmachers in den längeren Polymerelementen der Matrix aus. Die modifizierten Nanopartikel eignen sich daher für die Schlagzähmodifizierung.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß das Verfahren der inversen Emulsionen perfekt geeignet ist, die Schwierigkeit der Dispergierung anorganischer Partikel in organischen Matrices zu lösen. Aufgrund der großen, reaktiven Oberfläche neigen Nanopartikel zur Aggregation, besonders in hydrophoben Medien. Um diese Aggregatbildung zu vermeiden, existieren in der Literatur zahlreiche Beispiele, wie Nanopartikel mit einer Hülle ausgestattet werden können (siehe Einleitung). Allen gemeinsam ist, daß die Hülle erst nach der Partikelbildung erzeugt wird, wodurch sich die Entstehung von Primäraggregaten nicht vermeiden läßt. Die Neuheit der in dieser Arbeit angewandten Methode ist die gleichzeitige Bildung der Hülle und der Partikel. Die Fällung der Nanopartikel innerhalb der Polymerhülle schließt eine vorzeitige Aggregation der Partikel aus. Dadurch konnte eine große Anzahl unterschiedlicher anorganischer Nanopartikel hergestellt werden, deren Größe durch Variation der Syntheseparameter beeinflusst werden konnte. Des Weiteren war es durch dieses Verfahren der inversen Emulsionen möglich, eine breite Variationsmöglichkeit der Art der Partikelhülle darzustellen, die sich als maßgeblich für die Kompatibilität zu einer Polymermatrix herausgestellt hatte. Die Kompatibilität zur Matrix ermöglichte eine einwandfreie Dispergierung von unterschiedlichen anorganischen Nanopartikeln im Kompositmaterial. Je nach Auswahl des anorganischen Materials können verschiedene Eigenschaften, wie beispielsweise optische, elektrische, magnetische oder mechanische, beeinflusst werden. In dieser Arbeit wurde der Schwerpunkt auf eine erhöhte UV-Absorption gelegt, wobei sich auch eine verbesserte Schlagzähigkeit der Nanokomposite zeigte. Durch die hervorragende Dispergierung der Nanopartikel in der Matrix waren diese Nanokomposite hochtransparent.

## 8 Experimenteller Teil

### 8.1 Instrumente

#### *Thermogravimetrische Analyse (TGA):*

Mettler TGA851e, Temperaturbereich: 20 – 900 °C, Heizrate 10 K/min, Atmosphäre: Stickstoff

#### *Gelpermeationschromatographie (GPC):*

*THF*: Pumpe: Waters 515, Detektoren: RI 101 ERC und UV-VIS S-3702 Soma (225 nm), Temperatur: 30 °C, Standards: PS oder PMMA, Konzentration: 1 g/l, Durchflußrate: 1 ml/min, Säulen: „MZ-Gel“ Sdplus 500, 10<sup>4</sup>, 10<sup>6</sup> Å, Korngröße 10 µm

*DMF*: Pumpe: Waters 590, Detektoren: RI ERC-7512 und UV-VIS S-3702 Soma (225 nm), Temperatur: 60 °C, Standards: PS oder PMMA, Konzentration: 1 g/l, Durchflußrate: 1 ml/min, Säulen: „MZ-Gel“ Sdplus 500, 10<sup>4</sup>, 10<sup>6</sup> Å, Korngröße 10 µm

#### *<sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie:*

Bruker DPX 250 MHz, Bruker AMX 300 MHz, Bruker ASX Wide Bore-Magnet 500 MHz, Bruker Ultra Shield 700 MHz

#### *MALDI-TOF:*

Bruker Time-of-flight MS Reflex III

#### *Lichtmikroskopie:*

Zeiss AxioTech vario

#### *Rasterelektronenmikroskopie (SEM):*

LEO 1530 Gemini

#### *Dynamische Lichtstreuung (DLS):*

Malvern Zetasizer 3000 HSA, 90 °, 633 nm

ALV 5000-correlator

*Weitwinkel-Röntgendiffraktion (WAXS):*

Seifert XRD 3000 TT, Cu K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ )

*UV/VIS-Spektroskopie:*

Perkin-Elmer Lambda 15

*Zug-Dehnungs-Versuche:*

Instron 6022

*Ultraschallfingerring:*

Brandson-250D, Frequenz 20 kHz, Leistung 70 W

*Herstellung der Filme:*

Spin-Coater: Headway Research

Presse: PLJ40EH, Paul Otto Weber Maschinen- und Anlagenbau GmbH

*Schichtdicke der Filme:*

Step Profiler Tencor P-10

*Elektrische Leitfähigkeit:*

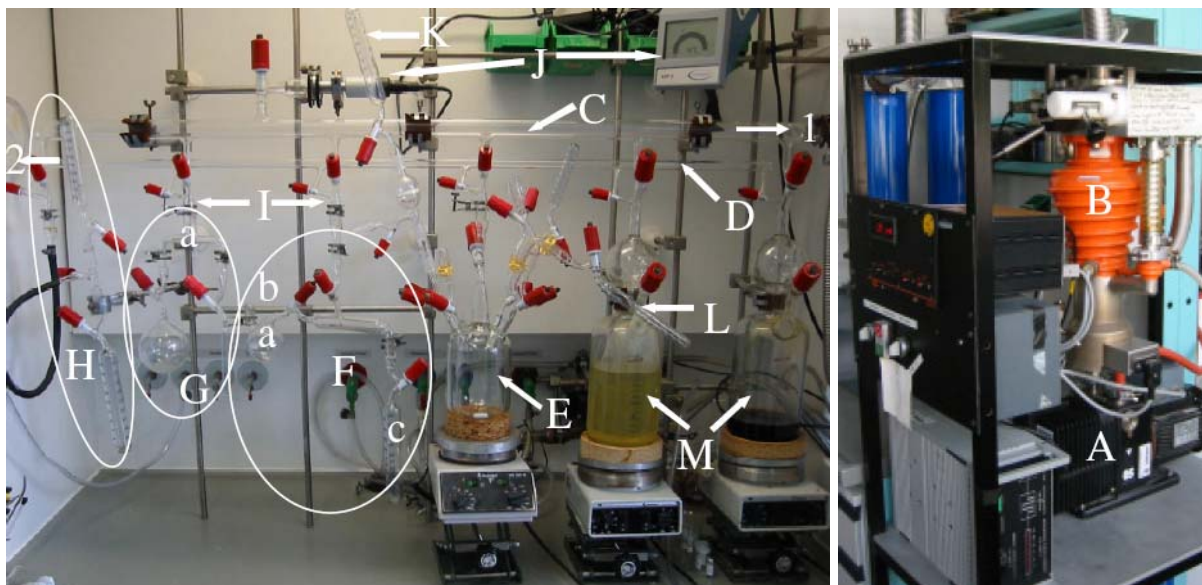
Novocontrol BDC mit Response Analysator Solartron Instruments SI1260

## **8.2 Synthese der amphiphilen Copolymere**

### **8.2.1 Blockcopolymere mittels anionischer Polymerisation**

#### **8.2.1.1 Geräte für die Hochvakuumtechnik**

Bei der anionischen Polymerisation ist ein vollständiger Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit aufgrund des lebenden Charakters des Anions entscheidend. Neben der Absolutierung der Lösungsmittel und der Monomere ist die apparative Durchführung so zu gestalten, daß während des gesamten Syntheseprozesses kein Luftkontakt stattfinden kann. Das übliche Verfahren für diesen Zweck ist die Hochvakuum-Schlenk-Technik (Abbildung 120).



**Abbildung 120:** Vakuuminstrumente. A: Drehschieberpumpe, B: Öldiffusionspumpe, C: Vakuuminstrumente, D: Argonlinie, E: Reaktor, F: Kryodestillationsapparat (a: Vorlage, b: Ventil, c: kalibrierte Ampulle), G: Destillationsapparat (a: Brücke), H: Löse- bzw. Mischapparat, I: Ventile, J: Vakuummeßgerät, K: vertikal, L: horizontal am Reaktor angebrachte Ampulle, M: Vorratsbehälter für absolutierte Lösungsmittel

Die Hauptteile der Vakuuminstrumente sind das Pumpensystem, bestehend aus einer Drehschieberpumpe (Alcatel 2005 C) und einer Öldiffusionspumpe (Alcatel Crystal 62), sowie die Vakuum- und Argonlinie aus Borsilikatglas. Bei den Ventilen handelt es sich um Teflonventile der Marke Rotaflor. Die zwischen Pumpensystem und Vakuuminstrumente geschalteten, mit flüssigem Stickstoff gefüllten, Kühlfallen kondensieren hochflüchtige Substanzen und schützen so das Öl der Pumpen vor Kontamination. Der Druck konnte mit diesem System auf  $10^{-5}$  bis  $10^{-6}$  mbar abgesenkt werden.

### 8.2.1.2 Glasgeräte

Reaktoren, Destillationsapparaturen und Ampullen wurden aus Pyrex-Glas gefertigt. Sämtliche Glasgeräte wurden im Muffelofen bei  $600\text{ °C}$  ausgeheizt bzw. mit einer 30% Wasserstoffperoxid enthaltenden Schwefelsäure gereinigt. Nach gründlicher Spülung mit deionisiertem Wasser wurden die Glasgeräte an der Vakuuminstrumente bei  $10^{-5}$  mbar mit der Heißluftpistole für 30 min auf  $600\text{ °C}$  erhitzt.

### 8.2.1.3 Arbeitsschritte in der Hochvakuumtechnik

*Entgasen:* Um Sauerstoff und andere Gase aus Flüssigkeiten zu entfernen, wurde der „Freeze-Thaw“-Zyklus angewendet. Der Kolben bzw. die Ampulle mit der

Flüssigkeit wurde mittels Ventil mit der Vakuuminlinie verbunden. Das Ventil wurde zwei- bis dreimal kurz geöffnet, bis Blasen entstanden. Die Flüssigkeit wurde daraufhin mit flüssigem Stickstoff eingefroren und auf  $10^{-3}$  mbar evakuiert. Nach Schließen des Ventils wurde die Flüssigkeit aufgetaut und erneut eingefroren. Die über der gefrorenen Flüssigkeit befindlichen Gase wurden erneut abgezogen. Diese Prozedur wurde wiederholt, bis beim Auftauen der Flüssigkeit keine Gase mehr entwichen, was durch die Anzeige am Vakuummeter überprüft wurde.

*Destillation:* Zum Destillieren der Monomere wurde hauptsächlich die Kryodestillation eingesetzt. Die Vorlage wurde leicht erwärmt (30 – 50 °C) und die Ampulle mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Falls das Monomer an der Brücke kondensierte, wurde diese mit der Heißluftpistole leicht erwärmt (Abbildung 120 F). Alternativ wurde auch Flüssigkeits-Vakuumdestillation mittels eines Liebigkühlers durchgeführt.

#### 8.2.1.4 Reinigung der Monomere und Lösungsmittel

*Tetrahydrofuran (THF)* wurde wasserfrei von Acros gekauft, mittels Trichter unter Argon-Gegenstrom in den Vorratsbehälter (Abbildung 120 M) transferiert und mit 1 ‰ 1,1-Diphenylethylen und 1 % 1,3 molarer n-Butyllithium-Lösung in Cyclohexan versehen, worauf die charakteristische rote Farbe des lebenden Anions entstand, das die absolute Trockenheit garantierte.

*Styrol* (Acros) wurde 48 h über KOH und  $\text{CaH}_2$  gerührt und anschließend vakuumdestilliert. Von diesem Vorrat wurde vor jeder Destillation die für die Polymerisation erforderliche Menge in das Vorratsgefäß der Kryodestillationsapparatur überführt, in dem Fluorenyllithium vorgelegt worden war. Letzteres war durch Lösen von 1 g Fluorenyllithium in 3 ml n-BuLi-Lösung in Cyclohexan über Nacht gewonnen worden.

*4-Vinylpyridin* (Aldrich) wurde wie Styrol 48 h über KOH und  $\text{CaH}_2$  gerührt und anschließend vakuumdestilliert. Vor jeder Polymerisation wurde die entsprechende Menge mit Triethylaluminium bis zur leichten Gelbgrünfärbung titriert und anschließend vakuumdestilliert.

*Ethylhexylmethacrylat* (Aldrich) wurde wie 4-Vinylpyridin gereinigt.<sup>262</sup>

*Methanol* (Fisher Scientific, HPLC grade), das für die Terminierung der Polymerisation verwendet wurde, wurde mittels des Freeze-Thaw-Zyklus entgast.

#### **8.2.1.5 Durchführung der Polymerisation**

Die mit Monomer und Initiator befüllten Ampullen wurden unter Argon-Gegenstrom am ausgeheizten Reaktor befestigt. Dieser wurde erneut dreimal evakuiert und mit Argon befüllt, um auch die Anschlüsse zu den Ampullen von Luft und Feuchtigkeit zu befreien. Anschließend wurde der Reaktor mit flüssigem Stickstoff gekühlt, das Ventil zwischen Vakuumlinie und Kühlfallen geschlossen und das Ventil zum Vorratsgefäß mit dem Lösungsmittel geöffnet. Durch den Temperaturunterschied und den niedrigen Druck im System strömte das Lösungsmittel gasförmig in den Reaktor und kondensierte dort. Danach wurde das Ventil am Vorratsgefäß geschlossen und der Reaktor durch Öffnen des Ventils zwischen Vakuumlinie und Kühlfallen evakuiert. Nach zweimaligem Entgasen des Lösungsmittels wurde die Polymerisation durch Zugabe des Initiators und des ersten Monomers gestartet. Vor Zugabe des zweiten Monomers wurde ein kleiner Teil der Reaktionslösung entnommen und terminiert. Das Blockcopolymer im Reaktor wurde nach vollständiger Umsetzung des zweiten Monomers ebenfalls terminiert.

#### **8.2.1.6 Anionische Polymerisation von Poly(styrol-b-4-vinylpyridin)**

*Durchführung:*

Die Herstellung von Poly(styrol-b-4-vinylpyridin) erfolgte mittels *sec*-Butyllithium als Initiator. Zuerst wurde Styrol polymerisiert, davon eine Probe genommen, anschließend 4-Vinylpyridin zugegeben und mit Methanol terminiert. Die Ansätze sind in Tabelle 45 zusammengefaßt. Ab Probe 14 wurde die Initiatormenge auf den 3-fachen berechneten Wert erhöht, um das gewünschte Molekulargewicht von 15000 g/mol zu erreichen. Proben 19-22 und 31-32 wurden in einem gemeinsamen Ansatz durchgeführt. Dazu wurde von der lebenden Polymerisation jeweils ein Teil der Reaktionslösung entnommen, terminiert und zum verbleibenden Rest im Reaktor der in Tabelle 45 angegebene Teil 4-Vinylpyridin hinzugefügt.

**Tabelle 45:** Einwaagen und Ausbeuten für Poly(styrol-block-4-vinylpyridin)

Probe	sec-BuLi-Lsg.		Styrol		4-Vinylpyridin		Ausbeute	
	[ml]	[mmol]	[ml]	[mmol]	[ml]	[mmol]	[g]	[%]
9	0,33	0,50	9,20	80,00	1,66	15,88	9,40	94
12	0,33	0,50	9,20	80,00	1,67	15,88	7,24	72
14	0,98	0,50	9,20	80,00	1,66	15,88	7,81	78
19	1,21	0,50	11,46	100,00	0,51	4,65	1,77	18*)
20					0,38	3,52	1,73	25*)
21					0,51	4,65	1,37	24*)
22					0,38	3,52	3,77	17*)
31	1,21	0,50	11,46	100,00	0,53	4,95	4,76	44**)
32					0,27	2,47	5,19	48**)
57	1,21	1,00	17,19	150,00	0,53	4,96	15,73	97
60	0,60	0,63	11,46	100,00	0,26	2,47	9,60	90

\*) Ausbeute gesamt: 84% \*\*) Ausbeute gesamt: 92%

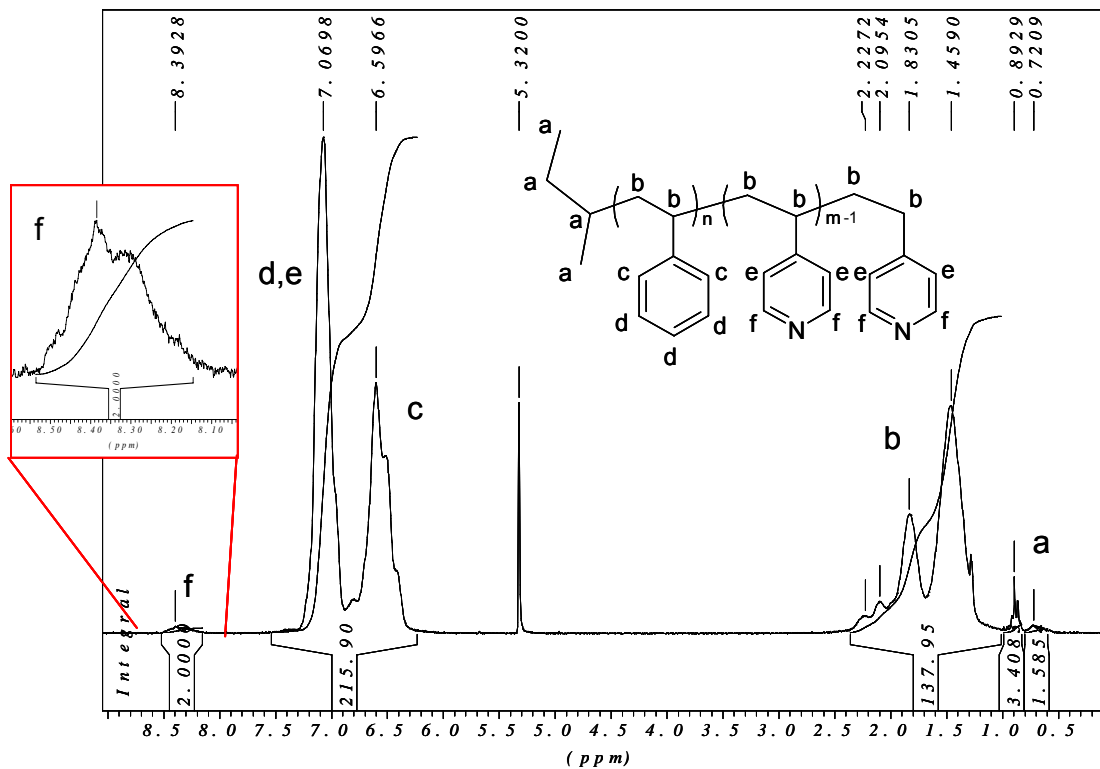
#### *Aufarbeitung:*

Die Fällung des Polymers erfolgte in 500 ml -78 °C kaltem Hexan. Nachdem sich die entstandenen weißen Flocken abgesetzt hatten, wurde die überstehende Lösung abdekantiert, der Niederschlag noch zweimal mit Hexan gewaschen und anschließend im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C getrocknet.

#### *Analyse:*

Die Charakterisierung der Blockcopolymeren erfolgte über GPC, NMR, MALDI-TOF und Elementaranalyse. Das Molekulargewicht des PS-Blocks wurde durch GPC in THF oder DMF relativ zu einem PS-Standard ermittelt, das Molekulargewicht des P4VP wurde relativ zum PS-Block aus dem NMR-Spektrum errechnet. Dazu wurde das Signal der beiden Protonen neben dem Pyridyl-N bei 8,39 in Verhältnis zu den Signalen bei 6,06 und 7,07, die die Styryl-Protonen und die Protonen des Pyridyls an Stelle 3 und 5 enthalten, gesetzt (Abbildung 121).





**Abbildung 121:** NMR-Spektrum PS-*b*-P4VP am Beispiel von Probe 60

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = 0,72-0,89 ( $\text{CH}_3^{\text{a}}$ ,  $\text{CH}_2^{\text{a}}$ ); 1,46-2,23 ( $\text{CH}_2^{\text{b}}$ ); 6,60 ( $\text{CH}^{\text{c}}$ ); 7,07 ( $\text{CH}^{\text{d}}$ ,  $\text{CH}^{\text{e}}$ ); 8,39 ( $\text{CH}^{\text{f}}$ )

Zur Kontrolle dieser Ergebnisse wurden auch MALDI-TOF und Elementaranalysen (Tabelle 46) durchgeführt, deren Daten auf der rechten Seite der Tabelle 47 zum Vergleich angeführt sind.

**Tabelle 46:** Elementaranalyse Poly(styrol-block-4-vinylpyridin)

Probe	%C	%H	%N
9	88,74	7,90	3,31
	88,63	8,03	3,30
12	89,02	8,14	2,44
	89,13	8,17	2,47
14	90,06	7,55	1,79
	90,01	7,89	1,77
19	89,96	7,93	1,04
	90,21	8,21	1,03
20	89,15	8,37	2,11
	89,15	8,42	2,10
21	88,16	8,61	3,10
	88,01	8,61	3,09
22	85,94	8,51	4,81
	85,96	8,42	4,79
31	90,76	8,11	0,58
	90,85	7,99	0,59
32	90,17	8,13	1,25
	90,40	7,88	1,10
57	89,39	7,76	0,48
	89,70	7,66	0,46
60	88,89	7,82	0,47
	88,88	7,58	0,47

**Tabelle 47:** Charakterisierung Poly(styrol-block-4-vinylpyridin)

Probe	M <sub>n</sub> PS [g/mol]	M <sub>n</sub> P4VP [g/mol]	PS:P4VP [mol %]	M <sub>n</sub> Block [g/mol]	D PS	D	PS:P4VP [mol %]	M <sub>n</sub> Block [g/mol]	D
Methode:	GPC	GPC+NMR	NMR	GPC+NMR	GPC	GPC	Elementar	MALDI	MALDI
9	31400	10200	76 : 24	41700	1,16	1,11	75,0 : 25,0	*)	*)
12	33700	7210	83 : 17	40900	1,05	1,51	81,5 : 18,5	*)	*)
14	8780	1220	88 : 12	10000	1,03	1,20	86,7 : 13,3	8510	1,03
19	11900	807	94 : 6	12700	1,30	1,33	92,2 : 7,8	8050	1,08
20	11900	2060	85 : 15	13900	1,33	1,45	84,2 : 15,8	8250	1,06
21	11900	3530	77 : 23	15400	1,33	1,40	76,7 : 23,3	9620	1,07
22	11900	6850	63 : 37	18700	1,33	2,45	64,3 : 35,7	11700	1,07
31	10500	397	96 : 4	10900	1,31	1,40	95,6 : 4,44	6350	1,12
32	10500	937	92 : 8	11500	1,32	1,40	91,7 : 8,3	7380	1,21
57	15700	324	98 : 2	16000	1,27	1,26	96,4 : 3,6	14720	1,10
60	19100	408	97 : 3	19500	1,11	1,16	96,3 : 3,7	18780	1,06

\*) Analyse nicht durchgeführt, da M<sub>n</sub> des Blocks zu hoch

### 8.2.1.7 Quaternisierung von PS-b-P4VP mit 1,3-Propansulton

#### Durchführung:

In einem 100 ml Schlenk-Kolben wurde das Polymer in 40 ml DMF gelöst. 1,3-Propansulton wurde in 1,1-fachem molaren Überschuß bezogen auf den P4VP-Anteil im Polymer eingesetzt (siehe Tabelle 3). Es wurde in 10 ml DMF gelöst und anschließend langsam zur Polymerlösung getropft. Die Reaktion wurde 12 h bei

70 °C durchgeführt. Bei den niedrigeren Molekulargewichten der Polymere erschien das Reaktionsgemisch am Ende gelblich trüb, was auf Mizellbildung schließen ließ. Die länger-kettigen Blöcke bildeten eher weißliche Suspensionen, was durch nicht vollständige Löslichkeit des Produktes im Lösungsmittel verursacht war.

#### *Aufarbeitung:*

Das Polymer wurde in 800 ml Methanol gefällt (-78 °C), wobei sich im Falle längerer Blöcke ( $M_n > 15000$ ) sichtbare Flocken bildeten. Sie wurden durch eine Glassinternutsche der Porosität 4 filtriert. Kürzere Blöcke waren schlechter zu fällen (es bildeten sich keine Flocken, sondern eine milchige Suspension) und wurden daher in der Zentrifuge abgetrennt (90 min bei 6000 Umdrehungen). Der Großteil trennte sich ab, die Methanol-Phase blieb aber leicht trüb. Das Polymer wurde zweimal mit Methanol gewaschen und am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingengt. Es wurde im Vakuumtrockenschrank 12 h bei 60 °C getrocknet.

#### *Analyse:*

Mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (250 MHz, DMF) wurde die Abwesenheit von 1,3-Propansulton durch das Fehlen der Signale bei 2,62; 3,23 und 4,49 ppm überprüft. Die Signale des Polyelektrolyten waren aufgrund der Mizellbildung in organischen Lösungsmitteln nicht deutlich ausgeprägt. Durch die Elementaranalyse (Tabelle 48) wurde durch das Verhältnis Schwefel zu Stickstoff (Mittelwertbildung aus jeweils 2 Meßwerten) der Umsatz der Reaktion überprüft (siehe Tabelle 49).

**Tabelle 48:** Elementaranalyse Umsetzung PS-b-P4VP-Polymer mit 1,3-Propansulton

Probe	%N	%S
16	3,12	6,41
	3,05	6,60
23	0,70	1,56
	0,73	1,35
24	1,80	2,55
	1,74	2,70
25	2,46	5,78
	2,61	5,48
26	3,64	7,55
	3,68	7,50
34	0,55	1,12
	0,61	1,23
35	1,08	2,05
	1,09	1,95
58	0,46	1,14
	0,51	0,89
61	0,58	1,08
	0,52	0,73

Die Berechnung des Umsatzes erfolgte nach Gleichung 4:

$$\text{Umsatz}[\%] = \frac{\%S \cdot 32,066 \text{ g/mol}}{\%N \cdot 14,007 \text{ g/mol}} \quad \text{Gleichung 4}$$

**Tabelle 49:** Umsetzung PS-b-P4VP-Polymer mit 1,3-Propansulton

Probe alt	Probe neu	PS-b-P4VP		1,3-Propansulton		Ausbeute		Umsatz [%]
		[g]	[mmol N]	[g]	[mmol]	[g]	[%]	
9	16	1,00	3,08	0,38	3,11	0,83	83	92
19	23	1,00	0,71	0,095	0,78	0,52	48	89
20	24	1,00	1,41	0,19	1,56	0,63	53	65
21	25	1,00	2,83	0,38	3,11	0,94	70	97
22	26	1,00	4,24	0,57	4,66	1,16	77	90
31	34	4,00	1,21	0,19	1,54	3,46	83	88
32	35	4,00	3,12	0,42	3,44	2,69	61	81
57	58	4,00	0,11	0,015	0,12	3,17	79	92
60	61	4,00	0,15	0,020	0,17	3,28	82	71

Der Umsatz lag in den meisten Fällen zwischen 80 und 100 %. Die Ausbeuten lagen zwischen 50 und 80 %, wobei ein großer Anteil des Polymers bei der Fällung verloren ging. Daher war die Ausbeute bei den längeren Blockcopolymeren aufgrund der besseren Fällbarkeit tendenziell höher.

### 8.2.1.8 Anionische Polymerisation von Poly(2-ethylhexyl-block-dimethylaminoethyl)methacrylat (PEHMA-b-PDMAEMA)

*Durchführung:*

Die Herstellung<sup>263</sup> von Poly(2-ethylhexyl-block-dimethylaminoethyl)methacrylat erfolgte analog der von Polystyrol-b-poly-4-vinylpyridin. Bei dieser Polymerisation wurde jedoch zusätzlich Lithiumchlorid eingesetzt, das über Nacht unter Hochvakuum getrocknet worden war. Weiterhin wurde als Initiator nicht sec-BuLi, sondern 1,1-Diphenylhexyllithium verwendet, um die Esterbindung der Methacrylate nicht anzugreifen. Dazu wurde DPE im Überschuss in 200 ml THF vorgelegt und sec-BuLi zugegeben, wobei bereits beim ersten Tropfen die charakteristisch rote Farbe des Anions entstand. Nun wurde EHMA zugetropft, wobei die rote Farbe verschwand. Nach 20 min wurde eine Probe der lebenden Anionen entnommen und DMAEMA in den Reaktor zugetropft. Nach weiteren 40 min wurde die Reaktion mit entgastem Methanol terminiert. Die Einwaagen und Ausbeuten sind in Tabelle 50 zusammengefaßt.

**Tabelle 50:** Einwaagen und Ausbeuten für Poly(2-ethylhexyl-block-dimethylaminoethyl)methacrylat

Probe	sec-BuLi-Lsg.		DPE		EHMA		DMAEMA		Ausbeute	
	[ml]	[mmol]	[ml]	[mmol]	[ml]	[mmol]	[ml]	[mmol]	[g]	[%]
106	1,60	0,69	0,48	2,76	9,94	44,29	1,30	7,83	6,90	69
127	1,60	0,69	0,48	2,76	11,10	49,50	0,43	2,61	4,23	42
164	3,20	1,38	0,96	5,52	19,77	88,38	2,63	7,60	16,23	81
167	3,20	1,38	0,96	5,52	20,77	92,85	1,08	3,13	12,55	63
241	3,20	1,38	0,96	5,52	19,77	88,38	2,63	7,60	12,98	65
257	1,07	1,38	0,96	5,52	20,77	92,85	1,08	3,13	13,37	67
259	1,07	1,38	0,96	5,52	19,77	88,38	2,63	7,60	17,33	87

*Aufarbeitung:*

Das Polymer wurde analog zur Literatur<sup>264</sup> in Methanol:Wasser 4:1 ausgefällt. Nach einigen Stunden setzten sich die größeren Flocken ab, die überstehende Lösung war trüb und konnte auch durch 2 Stunden Zentrifugieren bei 6000 min<sup>-1</sup> nicht geklärt werden. Die Polymere wurden im Vakuumtrockenschrank bei 60 °C getrocknet. Es bildete sich eine durchsichtige, feste Masse. Diese wurde in wenig Benzol gelöst und gefriergetrocknet.

*Analyse:*

Die Charakterisierung erfolgte über GPC und NMR analog zu der Methode bei PS-b-P4VP, d. h. Bestimmung des Molekulargewichtes des PEHMA-Monoblockes über GPC und anhand der relativen Signalintensitäten der beiden Blöcke über NMR (siehe Tabelle 4 und Abbildung 122). Zur Überprüfung wurde auch das Signal des Initiators bei 7,1450 ppm ausgewertet und ins Verhältnis zur Summe der Signale bei 3,8259 ppm und 4,0519 ppm gesetzt, was in der Regel zu ähnlichen Molekulargewichten führte.

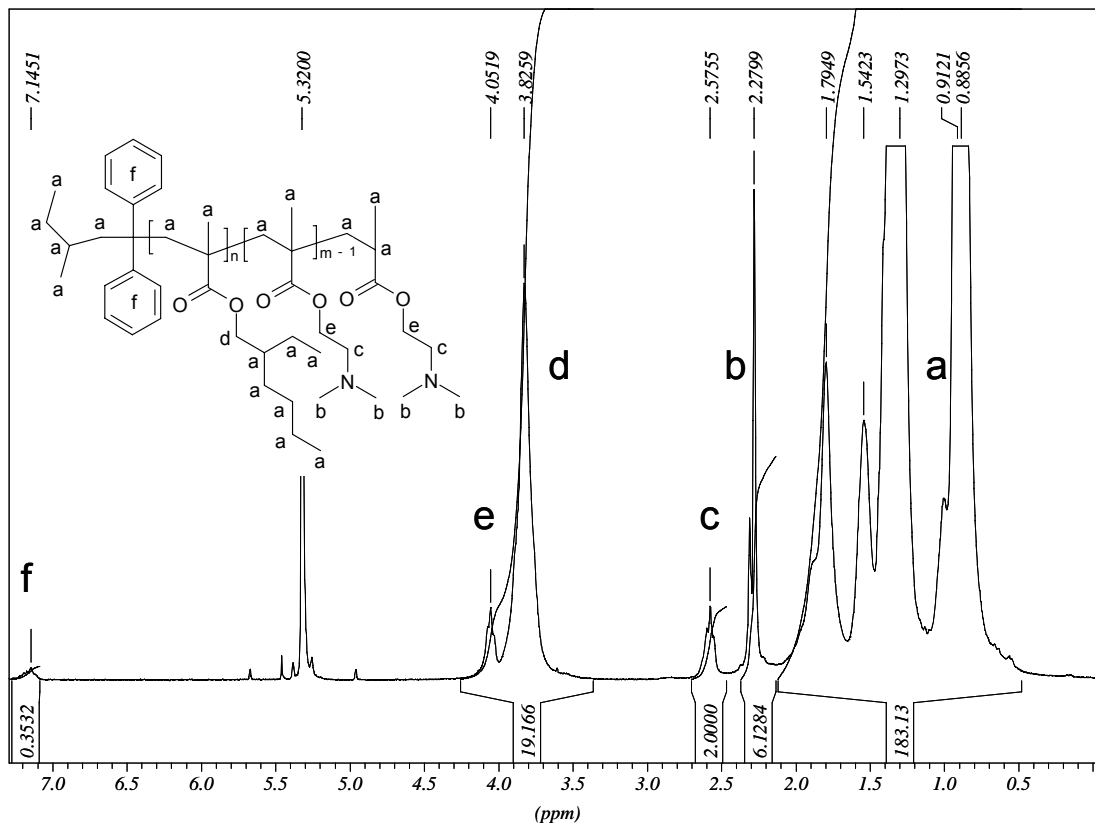


Abbildung 122: NMR-Spektrum PEHMA-b-PDMAEMA am Beispiel von Probe 257

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = 0,89-1,79 ( $\text{CH}_3^a$ ,  $\text{CH}_2^a$ ,  $\text{CH}^a$ ); 2,28 ( $\text{CH}_3^b$ ); 2,58 ( $\text{CH}_2^c$ ); 3,83 ( $\text{CH}_2^d$ ), 4,05 ( $\text{CH}_2^e$ ); 7,15 ( $\text{CH}^f$ )

Tabelle 51: Ergebnisse Poly(2-ethylhexyl-block-dimethylaminoethyl)methacrylat

Probe	$M_n$	PEHMA:PDMAEMA	D
	[g/mol]	[%]	
106	15270	92 : 8	1,70
127	44240	96 : 4	1,74
164	15930	85 : 15	1,11
167	80300	98 : 2	1,06
241	52400	96 : 4	1,07
257	45500	90 : 10	1,06
259	8100	85 : 15	1,11

### 8.2.1.9 Quaternisierung von PEHMA-b-PDMAEMA mit 1,3-Propansulton

Die Umsetzung<sup>265,266</sup> mit 1,3-Propansulton erfolgte in Chloroform bei 61 °C. Aufgrund der schlechten Fällbarkeit des Polymers im Vergleich zu PS-b-P4VP wurde nicht ausgefällt, filtriert und gewaschen, sondern direkt nach der Reaktion mit 1%iger

NaCl-Lösung ausgeschüttelt. Nach 4-maligem Ausschütteln war überschüssiges 1,3-Propansulton laut NMR-Spektrum entfernt.

Der Umsatz der Aminogruppe zur Betaingruppe verlief laut Elementaranalyse (Tabelle 52) zu 100%. Mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (250 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ) wurde die Abwesenheit von 1,3-Propansulton durch das Fehlen der Signale bei 2,62, 3,23 und 4,49 nm überprüft.

Für die Partikelherstellung eigneten sich nur Blöcke mit niedrigerem Molekulargewicht, da die längerkettigen in Toluol nicht vollständig löslich waren. Daher wurden nur die in Tabelle 53 angeführten Polymere mit 1,3-Propansulton umgesetzt.

**Tabelle 52:** Elementaranalyse Umsetzung PEHMA-b-PDMAEMA mit 1,3-Propansulton

Probe	%N	%S
107	0,63	1,48
	0,69	1,60
130	0,50	1,06
	0,47	1,21
165	0,93	2,25
	0,95	2,14
260	1,03	2,71
	1,01	2,55

**Tabelle 53:** Umsetzung PEHMA-b-PDMAEMA mit 1,3-Propansulton

Probe alt	Probe neu	PEHMA-b-PDMAEMA		1,3-Propansulton		Ausbeute		Umsatz [%]
		[g]	[mmol N]	[g]	[mmol]	[g]	[%]	
106	107	3,00	2,86	0,52	4,25	3,27	93	100
127	130	4,16	1,85	0,25	2,05	3,76	85	100
164	165	14,15	10,43	1,40	11,46	13,37	86	100
259	260	17,00	12,44	1,67	13,69	17,18	92	100

## 8.2.2 Statistische Copolymere mittels freier radikalischer Polymerisation

### 8.2.2.1 Radikalische Polymerisation von Poly-2-ethylhexylmethacrylat-stat-poly-2-dimethylaminoethylmethacrylat (PEHMA-stat-PDMAEMA)

x g EHMA und y g DMAEMA (siehe Tabelle 54) wurden in 22 g Toluol in einem 100 ml-Schlenkkolben mit Rührfisch vorgelegt. 0,132 g (1,70 mmol) Mercaptoethanol wurden mittels einer Spritze zudosiert und der Kolben mit einem Gummiseptum verschlossen. Die Lösung wurde dreimal in flüssigem Stickstoff eingefroren und

entgast. Anschließend wurde der Kolben mit Argon gefüllt und auf 70 °C erwärmt. 0,066 g AIBN wurden in 2 g Toluol gelöst und mittels einer Spritze zugegeben. Am nächsten Tag wurde das Polymer unter Rühren in 250 ml Methanol ausgefällt und absetzen gelassen. Das überschüssige Methanol wurde abdekantiert, das Polymer in wenig THF gelöst und erneut in Methanol ausgefällt. Methanol wurde abdekantiert und am Rotationsverdampfer abdestilliert und das Polymer an der Vakuumpumpe bei  $10^{-2}$  mbar über Nacht getrocknet.

Die Ausbeuten sind in Tabelle 54, die Ergebnisse der GPC und der NMR in Tabelle 55 zusammengefaßt.

**Tabelle 54:** Einwaagen und Ausbeuten für Poly(2-ethylhexyl-stat-2-dimethylaminoethyl)methacrylat

Probe	AIBN		EHMA (x)		DMAEMA (y)		Ausbeute	
	[g]	[mmol]	[g]	[mmol]	[g]	[mmol]	[g]	[%]
M462	0,066	0,40	10,96	55,27	1,48	9,40	9,27	75
M450	0,066	0,40	11,42	57,60	1,02	6,50	10,14	81
M449	0,066	0,40	11,89	59,90	0,508	3,30	10,21	83

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = 0,89-1,79 ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$  alipat.); 2,28 ( $\text{N-CH}_3$ ); 2,58 ( $\text{N-CH}_2$ ); 3,70 ( $\text{COO-CH}_2$  PEHMA), 4,08 ( $\text{COO-CH}_2$  PEO)

**Tabelle 55:** Analysenergebnisse Poly(2-ethylhexyl-stat-2-dimethylaminoethyl)methacrylat

Probe	$M_n$	PEHMA:PDMAEMA	D
	[g/mol]	[%]	
M462	10340	82 : 18	1,60
M450	9490	80 : 10	1,53
M449	8280	96 : 4	1,12

Die Umsetzung mit 1,3-Propansulten erfolgte wie in Kapitel 8.2.1.9. Die Elementaranalysen und Endergebnisse sind in Tabelle 56 und Tabelle 57 zusammengefaßt.

**Tabelle 56:** Elementaranalyse Umsetzung PEHMA-stat-PDMAEMA mit 1,3-Propansulten

Probe	%N	%S
M463/ED20	1,13	1,62
	1,03	1,49
M453	0,71	1,44
	0,65	1,33
M452	0,49	1,02
	0,45	0,94



**Tabelle 57:** Umsetzung PEHMA-stat-PDMAEMA mit 1,3-Propansulton

Probe alt	Probe neu	PEHMA-stat-PDMAEMA		1,3-Propansulton		Ausbeute		Umsatz [%]
		[g]	[mmol N]	[g]	[mmol]	[g]	[%]	
M462	M463/ED20	8,68	6,13	0,824	6,74	8,47	89	62
M450	M453	9,88	4,24	0,569	4,67	9,64	92	89
M449	M452	10,12	1,66	0,224	1,83	9,62	93	91

### 8.2.2.2 Radikalische Polymerisation von Poly-(2-ethylhexylmethacrylat-stat-4-vinylpyridin) (PEHMA-stat-P4VP)

Die Durchführung erfolgte analog PEHMA-stat-PDMAEMA. Es wurden 0,132 g Mercaptoethanol eingesetzt.

**Tabelle 58:** Einwaagen und Ausbeuten für Poly-(2-ethylhexylmethacrylat-stat-4-vinylpyridin)

Probe	sec-BuLi-Lsg.		EHMA		4VP		Ausbeute	
	[ml]	[mmol]	[ml]	[mmol]	[ml]	[mmol]	[g]	[%]
M455	3,20	1,38	12,88	57,38	1,09	10,08	10,27	83

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = 0,86-1,72 ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$  aliph.); 3,76 ( $\text{COO-CH}_2$  PEHMA); 7,01 ( $\text{CH}^{3,4,5}$  P4VP); 8,38 ( $\text{CH}^{2,6}$  P4VP)

**Tabelle 59:** Radikalische Polymerisation Poly-(2-ethylhexylmethacrylat-stat-4-vinylpyridin)

Probe	$M_n$	PEHMA:P4VP	D
	[g/mol]	[%]	
M455	9030	85:15	1,78

Die Umsetzung mit 1,3-Propansulton erfolgte wie in Kapitel 8.2.1.9 und ist in Tabelle 61 zusammengefaßt.

**Tabelle 60:** Elementaranalyse Umsetzung PEHMA-stat-P4VP mit 1,3-Propansulton

Probe	%N	%S
M458	1,69	3,13
	1,65	3,06

**Tabelle 61:** Umsetzung PEHMA-stat-P4VP mit 1,3-Propansulton

Probe alt	Probe neu	PEHMA-stat-P4VP		1,3-Propansulton		Ausbeute		Umsatz [%]
		[g]	[mmol N]	[g]	[mmol]	[g]	[%]	
M455	M458	10,00	8,08	1,09	8,90	7,49	74	81

### 8.2.2.3 Radikalische Polymerisation von Poly-2-ethylhexyl-stat-(polyethylenoxid)methacrylat (PEHMA-stat-P(PEO)MA)

Die Durchführung erfolgte analog PEHMA-stat-PDMAEMA. Es wurden 0,132 g Mercaptoethanol eingesetzt. Polyethylenoxid-Methacrylat hatte ein  $M_n$  von 360 g/mol, was 5 Ethylenoxideinheiten entspricht. Es wurde im Unterschied zu PDMAEMA wegen seiner hohen Viskosität nicht destilliert. Die Fällung des Polymers erfolgte in Methanol.

**Tabelle 62:** Einwaagen und Ausbeuten für Poly-2-ethylhexyl-stat-(polyethylenoxid)methacrylat

Probe	AIBN		EHMA (x)		PEOMA (y)		Ausbeute	
	[g]	[mmol]	[g]	[mmol]	[g]	[mmol]	[g]	[%]
287	0,066	0,40	9,09	45,84	2,91	8,08	5,05	42
288	0,066	0,40	9,99	50,38	2,01	5,58	7,86	66
292	0,066	0,40	10,95	55,22	1,05	2,92	9,61	80

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = 0,90-1,89 ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$  aliph.); 3,60 ( $\text{CH}_2$ -O- $\text{CH}_2$  PEO); 3,82 ( $\text{COO-CH}_2$  PEHMA); 4,08 ( $\text{COO-CH}_2$  PEO)

**Tabelle 63:** Analysenergebnisse Poly-2-ethylhexyl-stat-polyethylenoxid)methacrylat

Probe	$M_n$	PEHMA:P(PEO)MA	D
	[g/mol]	[mol %]	
287	10480	88 : 12	1,41
288	10260	92 : 8	1,60
292	9050	96 : 4	1,65

### 8.2.2.4 Radikalische Polymerisation von Poly(methylmethacrylat-stat-polyethylenoxid)methacrylat (PMMA-stat-P(PEO)MA)

Die Durchführung erfolgte analog PEHMA-stat-P(PEO)MA. Da das Copolymer mit dem Verhältnis 85:15 mol% während der Polymerisation in Toluol ausfiel und anschließend auch in THF nicht mehr löslich war, wurde vermutet, daß der hydrophile Anteil zu hoch ist bzw. daß PMMA im Vergleich zu PEHMA zu wenig hydrophob ist, da das Copolymer PEHMA-stat-P(PEO)MA mit dem gleichen Verhältnis in Toluol löslich war. Diese Vermutung bestätigte sich durch die Synthese von PMMA-stat-P(PEO)MA im Verhältnis 95:5, das in Toluol löslich war. Als Zwischenwert diente die Polymerisation von PMMA-stat-P(PEO)MA im Verhältnis 90:10, das jedoch ebenfalls unlöslich war.

**Tabelle 64:** Einwaagen und Ausbeuten für PMMA-stat-P(PEO)MA

Probe	AIBN		MMA (x)		PEOMA (y)		Ausbeute	
	[g]	[mmol]	[g]	[mmol]	[g]	[mmol]	[g]	[%]
ED24	0,066	0,40	6,12	61,12	3,88	10,78	8,84	88
ED26	0,066	0,40	7,14	71,31	2,86	7,94	5,98	60
ED25	0,066	0,40	8,41	84,00	1,59	4,42	5,62	56

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = 0,77-1,82 ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  aliph.); 3,59 ( $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{PEO}$ ;  $\text{COO-CH}_3$  PMMA); 4,05 ( $\text{COO-CH}_2\text{PEO}$ )

**Tabelle 65:** Analysenergebnisse PMMA-stat-P(PEO)MA

Probe	$M_n$	PMMA:P(PEO)MA	D
	[g/mol]	[%]	
ED24	n. lösl. *)	soll: 85:15	n. lösl. *)
ED26	n. lösl. *)	soll: 90:10	n. lösl. *)
ED25	18840	95 : 5	1,42

\*) Da die Proben weder in THF noch in DMF löslich waren, konnte keine GPC durchgeführt werden.

### 8.2.2.5 Radikalische Polymerisation von Poly(styrol-stat-polyethylenglykol)methacrylat (PS-stat-P(PEO)MA) 95:5 mol%

Die Durchführung erfolgte analog bisheriger radikalischer Polymerisationen, die Fällung erfolgte in mit Trockeneis gekühltem Methanol. Die Probe wurde zusätzlich ein zweites Mal in Toluol gelöst und ausgefällt. Als Lösungsmittel für die Polymerisation wurde in einem Fall Toluol (Probe 327), im anderen Fall THF (Probe 331) verwendet.

**Tabelle 66:** Einwaagen und Ausbeuten für Poly(styrol-stat-polyethylenglykol)methacrylat

Probe	AIBN		Styrol (x)		(PEO)MA (y)		Ausbeute	
	[g]	[mmol]	[g]	[mmol]	[g]	[mmol]	[g]	[%]
327	0,066	0,40	11,17	107,25	1,85	5,14	5,48	42
331	0,066	0,40	11,17	107,25	1,85	5,14	3,45	24

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = 1,18-1,91 ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  aliph.); 3,65 ( $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{PEO}$ ); 6,64 ( $\text{CH}^{2,6}$  PS); 7,11 ( $\text{CH}^{3,4,5}$  PS)

**Tabelle 67:** Analysenergebnisse Poly(styrol-stat-polyethylenglykol)methacrylat

Probe	$M_n$	PS:P(PEO)MA	D
	[g/mol]	[mol %]	
327	4400	94 : 6	16,32
331	4230	95 : 5	4,95

Die Wiederholung der Polymerisation in Toluol wurde durchgeführt, da sie in THF zu einer hohen Polydispersität geführt hatte.

### 8.2.2.6 Radikalische Polymerisation von Poly(polydimethylsiloxan-stat-polyethylenglykol)methacrylat (P(PDMS)MA-stat-P(PEO)MA)

Polydimethylsiloxan-Methacrylat hatte ein Molekulargewicht von 1000 g/mol. Es wurde ohne Reinigung durch Destillation direkt eingesetzt. Die Durchführung der Polymerisation erfolgte analog zu den vorhergehenden Versuchen.

**Tabelle 68:** Einwaagen und Ausbeuten für Poly(polydimethylsiloxan-stat-polyethylenglykol)methacrylat

Probe	AIBN		(PDMS)MA		(PEO)MA (y)		Ausbeute	
	[g]	[mmol]	[g]	[mmol]	[g]	[mmol]	[g]	[%]
368	0,066	0,40	11,75	11,75	0,25	0,69	7,02	59
369	0,066	0,40	11,21	11,21	0,79	2,19	7,48	62

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = 0,08 (Si- $\text{CH}_3$ ); 0,54 (Si- $\text{CH}_2$ ); 0,88 (Si- $\text{CH}_2$ ); 1,31 ( $\text{CH}_2$ ); 1,63 ( $\text{CH}_2$ ); 3,65 ( $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$  PEO); 4,07 ( $\text{COO-CH}_2$  PDMS)

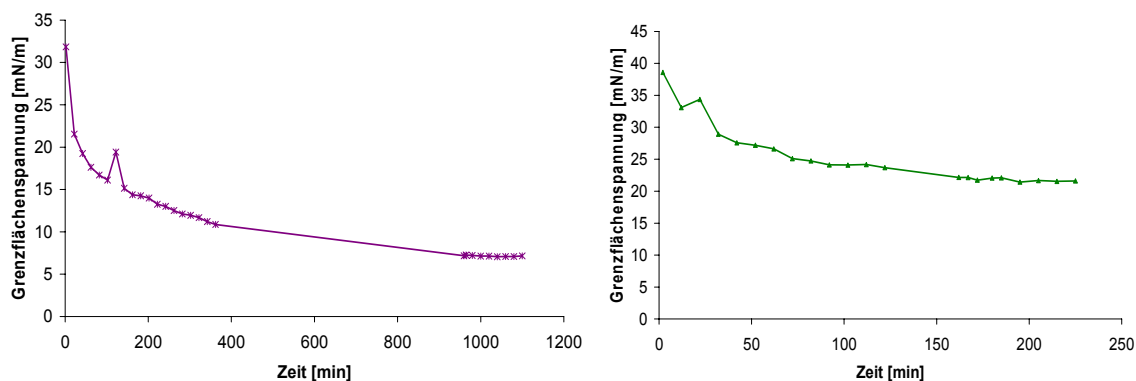
**Tabelle 69:** Analysenergebnisse Poly(polydimethylsiloxan-stat-polyethylenglykol)methacrylat

Probe	$M_n$	P(PDMS)MA:P(PEO)MA	D
	[g/mol]	[mol %]	
368	10100	87 : 13	1,32
369	10200	95 : 5	1,39

## 8.3 Analyse der amphiphilen Copolymere

### 8.3.1 Messung der Grenzflächenspannung mittels PDA

Bei der PDA begann sich das Gleichgewicht Wasser/Toluol beim Eintauchen des wässrigen Tropfens in die Toluolphase einzustellen. Bei niedrigen Konzentrationen (unter  $10^{-2}$  g/l) war es nach ca. 3 Stunden erreicht, bei hohen Konzentrationen (über  $10^{-1}$  g/l) erst nach ca. 16 h. Abbildung 123 zeigte die Einstellung des Gleichgewichtes am Beispiel PS-b-P4VP-betain bei zwei unterschiedlichen Konzentrationen:



**Abbildung 123:** Einstellung des Gleichgewichtes zwischen den Phasen bei der PDA am Beispiel PS-b-P4VP-betain **14**. Konzentrationen: links:  $10^{-1}$  g/l, (Gleichgew. nach 1000 min), rechts:  $10^{-3}$  g/l (Gleichgew. nach 200 min)

Wie aus Abbildung 123 ersichtlich ist, nahm die Grenzflächenspannung anfangs stark ab, bis sie auf einen bestimmten Wert absank. Danach war der Tropfen schon so klein, daß die Daten nicht mehr auswertbar waren, was die starken Schwankungen in der linken Abbildung zeigen.

## 8.4 Herstellung von Nanopartikeln

### 8.4.1 Allgemeine Vorschrift

Die Herstellung der Nanopartikel nach dem inversen Emulsionsverfahren erfolgte prinzipiell immer nach folgender Methode:

Als organische Phase wurden 11,7 g Toluol mit 100 mg des amphiphilen Polymers eingesetzt, als wäßrige Phasen einerseits die Lösung des Precursorsalzes bzw. andererseits die Lösung des Fällungsmittels in 0,5 g – 1,5 g Wasser. Die Konzentration betrug 1,2 mol/l.

In je einem 25 ml-Schnappdeckelglas für Emulsion 1 und Emulsion 2 wurden organische und wäßrige Phase vorgelegt. Anschließend wurden diese 30 min bei  $1000 \text{ min}^{-1}$  gerührt. Danach wurde jede Emulsion 3 min bei 70 W mit Ultraschall behandelt. Beide Emulsionen wurden in ein 50 ml-Schnappdeckelglas gefüllt und erneut beschallt (3 min bei 70 W). Die fertige Emulsion wurde in einen tarierten 50 ml-Rundkolben überführt und am Rotavapor bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  bis zur Trockene eingedampft. Anschließend erfolgte die Trocknung an der Vakuumpumpe oder im Vakuumtrockenschrank (Raumtemperatur, auch bis  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  möglich) über Nacht.

Um die Partikel zu waschen, wurde der Kolben mit 50 ml Milli-Q<sup>®</sup>-Wasser gefüllt und über Nacht bei 500 min<sup>-1</sup> gerührt. Danach wurden die Partikel absetzen gelassen und die Waschlösung abdekantiert. Nach kurzem erneuten Waschen und Entfernen der Waschlösung wurden die Partikel gefriergetrocknet.

Für die Redispersierung wurden 32 mg der Partikel in 17,6 g (=20 ml) Toluol bei 110 °C über Nacht gerührt (50 ml-Kolben, Rückflußkühler).

### 8.4.2 Herstellung von Titandioxid-Nanopartikeln mit niedermolekularen Tensiden

Es wurden 2 Emulsionen hergestellt. Pro Emulsion wurden jeweils 100 mg Span 80 in jeweils 11,7 g Toluol gelöst (organische Phase). Für Emulsion 1 wurde eine 1,2 M Titanoychlorid-Lösung hergestellt, für Emulsion 2 eine 6,83 M Natriumhydroxid-Lösung (siehe Tabelle 70). In je einem 25 ml-Schnappdeckelglas für Emulsion 1 und Emulsion 2 wurden organische und wäßrige Phase vorgelegt. Anschließend wurden diese 30 min bei 1000 min<sup>-1</sup> gerührt. Danach wurde jede Emulsion 3 min bei 70 W mit Ultraschall behandelt. Beide Emulsionen wurden in ein 50 ml-Schnappdeckelglas gefüllt und erneut beschallt. Die fertige Emulsion wurde ein paar Minuten stehengelassen, um deren Stabilität zu beobachten.

**Tabelle 70:** TiO<sub>2</sub>-Partikel mit Lutensol TO3, Span 80, Didecyldimethylammoniumbromid, und AOT

Emulsion 1 (E1)	Emulsion 2 (E2)
100 mg niedermolekulares Tensid	100 mg niedermolekulares Tensid
11,7 g Toluol	11,7 g Toluol
0,57 g TiOCl <sub>2</sub> -HCl-Lösung	0,41 g NaOH
0,93 g H <sub>2</sub> O *)	1,09 g H <sub>2</sub> O 6,83 M**)

\*\*)Zur Herstellung der Titandioxid-Partikel wurde die TiOCl<sub>2</sub>-Lösung in HCl mit NaOH titriert, bis sich ein pH-Wert von 11 einstellte. Damit wurde sichergestellt, daß die gesamte HCl neutralisiert war und außerdem sich das Titandioxid quantitativ gebildet hatte.

**Tabelle 71:** TiO<sub>2</sub>-Partikel mit Span 80, Konzentrationsreihe

Emulsion 1 (E1)	Emulsion 2 (E2)
100 mg Span 80	100 mg Span 80
11,7 g Toluol	11,7 g Toluol
0 - 0,57 g TiOCl <sub>2</sub> -HCl-Lösung *)	0 – 0,41 g NaOH *)
1,50 - 0,93 g H <sub>2</sub> O *)	1,5 - 1,09 g H <sub>2</sub> O *)

\*)

Probe	Salzkonz.	E1 mol/l Ti	E1 / TiOCl <sub>2</sub> -Lsg. [g]	E1 / H <sub>2</sub> O [g]	E2 mol/NaOH	E2 / NaOH [g]	E2 / H <sub>2</sub> O [g]
109	4/4	1,2	0,57	0,93	6,83	0,41	1,09
120	3/4	0,9	0,42	1,08	5,12	0,31	1,19
121	2/4	0,6	0,28	1,22	3,42	0,21	1,30
122	1/4	0,3	0,14	1,36	1,71	0,10	1,40
123	0	0	0	1,50	0	0	1,50

### 8.4.3 Vergleich des Ein- und Zwei-Emulsionsverfahrens

#### 8.4.3.1 Titandioxid-Partikel mit Poly(styrol-b-4-vinylpyridin-betain)

Verfahren mit 2 Emulsionen:

**Tabelle 72:** TiO<sub>2</sub>-Partikel, Verfahren mit 2 Emulsionen

Emulsion 1 (E1)	Emulsion 2 (E2)
100 mg PS-b-P4VP-betain *)	100 mg PS-b-P4VP-betain *)
11,7 g Toluol	11,7 g Toluol
0,57 g TiOCl <sub>2</sub> -HCl-Lösung (entspricht 1,8 mmol Ti <sup>4+</sup> und 6,56 mmol HCl)	0,41 g NaOH (=10,2 mmol)
0,93 g H <sub>2</sub> O	1,09 g H <sub>2</sub> O

\*)

Probe	Blockcopolymer	Partikelgröße [nm]
52	34	110
53	35	100; 420 (bimodal)
74	58	100; 340 (bimodal)
75	61	100; 340 (bimodal)

Verfahren mit einer Emulsion:

**Tabelle 73:** TiO<sub>2</sub>-Partikel, Verfahren mit 1 Emulsion

Emulsion	Aminlösung
100 mg PS-b-P4VP-betain *)	
11,7 g Toluol	11,7 g Toluol
0,57 g TiOCl <sub>2</sub> -HCl-Lösung (entspricht 1,8 mmol Ti <sup>4+</sup> und 6,56 mmol HCl)	0,74 g n-Butylamin (=10,12 mmol) bzw. 1,31 g n-Octylamin (= 10,12 mmol) *)
0,93 g H <sub>2</sub> O	

\*)

Probe	Blockcopolymer	Fällungsmittel	Partikelgröße [nm]
54	34	n-Butylamin	50; 400 (bimodal)
55	35	n-Butylamin	25; 460 (bimodal)
76	58	n-Butylamin	65; 330 (bimodal)
77	61	n-Butylamin	85; 330 (bimodal)
85	58	n-Octylamin	80

Die Herstellung der Emulsion erfolgte analog der allgemeinen Vorschrift (Seite 213). Das Amin wurde in Toluol gelöst und mit Hilfe einer Dosierpumpe im Zeitraum von einer Stunde unter Rühren (500 min<sup>-1</sup>) zugegeben (Einstellung an der Dosierpumpe: 14,1 ml/h). Anschließend wurde noch eine weitere Stunde gerührt und danach Toluol

am Rotavapor entfernt. Waschen und Redispergierung erfolgten ebenfalls nach der allgemeinen Vorschrift (Seite 213).

### 8.4.3.2 ZnO und TiO<sub>2</sub>-Partikel mit Poly(ethylhexyl-b-dimethylaminoethyl)methacrylat

Analog zum vorigen Abschnitt 8.4.3.1 wurden ZnO- und TiO<sub>2</sub>-Partikel im 2- und im Ein-Emulsionsverfahren gefällt. Im Ein-Emulsionsverfahren wurde Triethylamin als Fällungsmittel verwendet (Tabelle 75).

Verfahren mit 2 Emulsionen:

**Tabelle 74:** ZnO und TiO<sub>2</sub>-Partikel, Verfahren mit 2 Emulsionen

Emulsion 1 (E1)	Emulsion 2 (E2)
100 mg PEHMA-b-PDMAEMA 165	100 mg PEHMA-b-PDMAEMA 165
11,7 g Toluol	11,7 g Toluol
0,5 g 1,2 M ZnAc <sub>2</sub> bzw. TiOCl <sub>2</sub> Lösung *)	0,5 g 2,4 M bzw. 6,8 M NaOH -Lösung

\*)

Probe	Precursorlösung Emulsion 1	Partikelgröße [nm]
207	ZnAc <sub>2</sub>	110; 370 (bimodal)
193	TiOCl <sub>2</sub>	125; 940 (bimodal)

**Tabelle 75:** Synthese der ZnO- und TiO<sub>2</sub>-Partikel, pro Emulsion 11,7 g Toluol und 100 mg PEHMA-PDMAEMA

Probe	Emulsion 1: ZnAc <sub>2</sub>	NEt <sub>3</sub>	Partikelgröße [nm]
225	0,5 g	1,2 M	0,34 g (=3,36 mmol)
226	1 g		0,68 g (= 6,72 mmol)
227	2 g		1,36 g (= 13,44 mmol)
	Emulsion 1: TiOCl <sub>2</sub>	NEt <sub>3</sub>	
228	0,5 g	1,2 M	0,34 g (=3,36 mmol)
229	1 g		0,68 g (= 6,72 mmol)
230	2 g		1,36 g (= 13,44 mmol)

### 8.4.4 Herstellung verschiedener anorganischer Partikel mit PS-b-P4VP-betain

Die Durchführung erfolgte analog der allgemeinen Vorschrift (Seite 213).

**Tabelle 76:** Synthese verschiedener anorganischer Partikel mit PS-b-P4VP-betain

Emulsion 1 (E1)	Emulsion 2 (E2)
100 mg PS-b-P4VP-betain 61	100 mg PS-b-P4VP-betain 61
11,7 g Toluol	11,7 g Toluol
1,5 g Precursorlösung 0,5 M *)	1,5 g Fällungsmittel *)



\*)

Probe	Partikel.	Precursor	stöch. Faktor	Fällungsmittel	Partikelgröße [nm]
143	Ag	AgNO <sub>3</sub>	0,5	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	23
150	Ag	AgNO <sub>3</sub>	3	NaBH <sub>4</sub>	23
158	Ni	NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1	NaBH <sub>4</sub>	32
151	CuS	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	1	Na <sub>2</sub> S	31
145	CdS	CdCl <sub>2</sub>	1	Na <sub>2</sub> S	50
146	CaCO <sub>3</sub>	CaCl <sub>2</sub>	1	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	29
147	Mg(OH) <sub>2</sub>	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2	NaOH	26
148	ZnO	ZnAc <sub>2</sub>	2	NaOH	93
149	TiO <sub>2</sub>	TiOCl <sub>2</sub>	2	NaOH	227
144	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	3	NaOH	101

### 8.4.5 Vergleich von statistischen und Block-Copolymeren als Emulgatoren

Die Durchführung erfolgte analog der allgemeinen Vorschrift (Seite 213).

**Tabelle 77:** Synthese verschiedener anorganischer Partikel mit PEHMA-PDMAEMA (Block und statistisch)

Emulsion 1 (E1)	Emulsion 2 (E2)
100 mg PEHMA-stat-PDMAEMA ED20 bzw. 100 mg PEHMA-b-PDMAEMA 165 *)	100 mg PEHMA-stat-PDMAEMA ED20 bzw. 100 mg PEHMA-b-PDMAEMA 165 *)
11,7 g Toluol	11,7 g Toluol
0,5 g Precursorlösung 0,5 M *)	0,5 g Fällungsmittel *)

\*)

Probe	Copolymer	Partikel	Precursor	stöch. Faktor	Fällungsmittel	Partikelgröße [nm]
373	statistisch	Ni	NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,5	NaBH <sub>4</sub>	25
374		CdS	CdCl <sub>2</sub>	3	Na <sub>2</sub> S	25
375		MgCO <sub>3</sub>	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	11
376		ZnO	ZnAc <sub>2</sub>	1	NaOH	19
377		TiO <sub>2</sub>	TiOCl <sub>2</sub>	1	NaOH	29
169	Block	Ni	NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,5	NaBH <sub>4</sub>	33; 319 (bimodal)
170		CdS	CdCl <sub>2</sub>	3	Na <sub>2</sub> S	61
171		MgCO <sub>3</sub>	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	38
173		ZnO	ZnAc <sub>2</sub>	1	NaOH	101; 367 (bimodal)
174		TiO <sub>2</sub>	TiOCl <sub>2</sub>	1	NaOH	39

### 8.4.6 Einfluß von Cotensiden auf die Partikelherstellung mit Blockcopolymeren

Die Durchführung erfolgte analog der allgemeinen Vorschrift (Seite 213).

## Zugabe von Lutensol TO3:

Tabelle 78: Synthese der TiO<sub>2</sub>-Partikel mit Lutensol TO3

Emulsion 1 (E1)	Emulsion 2 (E2)
100 mg PS-b-P4VP-betain 58 + Lutensol TO3	100 mg PS-b-P4VP-betain 58 + Lutensol TO3
11,7 g Toluol	11,7 g Toluol
0,57 g TiOCl <sub>2</sub> -HCl-Lösung	0,41 g NaOH
0,93 g H <sub>2</sub> O	1,09 g H <sub>2</sub> O
50 – 250 mg*) Lutensol TO 3	50 – 250 mg*) Lutensol TO 3

\*)

Probe	Lutensol TO 3 [mg]	Partikelgröße [nm]
92	50	82
84	100	100
93	150	80
100	200	87
101	250	98

## Zugabe von Span 80:

Tabelle 79: Synthese der TiO<sub>2</sub>-Partikel mit Span 80

Emulsion 1 (E1)	Emulsion 2 (E2)
100 mg Tensid	100 mg Tensid
11,7 g Toluol	11,7 g Toluol
0,57 g TiOCl <sub>2</sub> -HCl-Lösung	0,41 g NaOH
0,93 g H <sub>2</sub> O	1,09 g H <sub>2</sub> O
50 – 250 mg*) Span 80	50 – 250 mg*) Span 80

\*)

Probe	Polymer	Span80 [mg]	Partikelgröße [nm]
114	PS-b-P4VP-betain	50	26
115	PS-b-P4VP-betain	150	26
116	PS-b-P4VP-betain	250	20
117	PEHMA-b-PDMAEMA-betain	50	68
118	PEHMA-b-PDMAEMA-betain	150	26
119	PEHMA-b-PDMAEMA-betain	250	26

## Variation der Konzentration des Cotensides Span 80:

Tabelle 80: Variation der Konzentration des Cotensides Span 80

Emulsion 1 (E1)	Emulsion 2 (E2)
100 mg Tensid	100 mg Tensid
11,7 g Toluol	11,7 g Toluol
0,5 g ZnO-Lösung 1,2 M	0,5 g NaOH-Lösung 2,4 M
0 - 150 mg*) Span 80	0 - 150 mg*) Span 80

\*)

Probe	Konz. Span80 [mg]	Partikelgröße [nm]
207	0	110; 390 (bimodal)
204	50	35
205	100	69
206	150	47

## Zugabe von 1-Pentanol:

**Tabelle 81:** Synthese der TiO<sub>2</sub>-Partikel mit Span 80

Emulsion 1 (E1)	Emulsion 2 (E2)
100 mg Tensid	100 mg Tensid
11,7 g Toluol	11,7 g Toluol
0,5 g ZnO-Lösung 1,2 M	0,5 g NaOH-Lösung 2,4 M
0 - 500 mg*) 1-Pentanol	0 - 500 mg*) 1-Pentanol

Probe*)	Konz. 1-Pentanol [mg]	Partikelgröße [nm]
207	0	110; 390 (bimodal)
208	100	47; 370 (bimodal)
209	300	134; 330 (bimodal)
210	500	96; 340 (bimodal)

## 8.4.7 Weitere Einflußfaktoren auf die Partikelgröße

## 8.4.7.1 Einfluß der Konzentration der Precursorlösungen bei Cotensidzugabe

Die Durchführung erfolgte analog der allgemeinen Vorschrift (Seite 213).

**Tabelle 82:** Synthese der Partikel mit Zusatz von Span80, pro Emulsion 11,7 g Toluol und 100 mg PEHMA-b-PDMAEMA und ev. 50 mg Span 80

Probe		Emulsion 1		Emulsion 2	Partikelgröße [nm]
		0,5 g	0,3 M	0,5 g	
170	ZnO	ZnAc <sub>2</sub>		0,6 M NaOH	100; 370 (bimodal)
195	ZnO + Span80				49
193	TiO <sub>2</sub>	TiOCl <sub>2</sub>		1,4 M NaOH	25
194	TiO <sub>2</sub> + Span80				20
174	CdS	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		0,3 M Na <sub>2</sub> S	56
196	CdS + Span80				20

## 8.4.7.2 Einfluß der Konzentration der Blockcopolymeren

Zum üblichen Ansatz (Seite 213) wurden statt 100 mg jeweils 10 und 1 mg Blockcopolymer zugegeben. Dies wurde sowohl mit PS-b-P4VP-betain als auch mit PEHMA-b-PDMAEMA-betain durchgeführt.

**Tabelle 83:** Synthese der TiO<sub>2</sub>-Partikel mit unterschiedlichen Blockcopolymerkonzentrationen

Emulsion 1 (E1)	Emulsion 2 (E2)
1-100 mg Tensid *)	1-100 mg Tensid *)
11,7 g Toluol	11,7 g Toluol
0,57 g TiOCl <sub>2</sub> -HCl-Lösung	0,41 g NaOH
0,93 g H <sub>2</sub> O	1,09 g H <sub>2</sub> O

*)	Probe	Polymer	Einwaage [mg]	Partikelgröße [nm]
	131	PS-b-P4VP-betain 58	100	95; 350 (bimodal)
	132	PS-b-P4VP-betain 58	10	80; 305 (bimodal)
	133	PS-b-P4VP-betain 58	1	155
	134	PEHMA-b-PDMAEMA-betain 107	100	142
	135	PEHMA-b-PDMAEMA-betain 107	10	97
	136	PEHMA-b-PDMAEMA-betain 107	1	52

## 8.4.8 Alternative organische Lösungsmittel zu Toluol

### 8.4.8.1 Zinkoxidpartikel in Ethylcyclohexan und n-Octan

Die Durchführung erfolgte analog der allgemeinen Vorschrift (Seite 213).

**Tabelle 84:** Synthese der ZnO-Partikel, pro Emulsion 11,7 g organische Phase und 100 mg PEHMA-b-PDMAEMA 165 und 50 mg Span 80

Probe	organische Phase	Emulsion 1: ZnAc <sub>2</sub>		Emulsion 2: NaOH		Partikelgröße [nm]
197	Toluol	0,5 g	1,2 M	0,5 g	2,4 M	38
236	EtCycHex					56
237	n-Octan					55

## 8.4.9 Einfluß des Verhältnisses zwischen wäßriger und organischer Phase

Die Durchführung erfolgte analog der allgemeinen Vorschrift (Seite 213), es wurde hier der Anteil der wäßrigen Phase variiert.

**Tabelle 85:** Synthese der TiO<sub>2</sub>-Partikel mit Span 80

Emulsion 1 (E1)	Emulsion 2 (E2)
100 mg PEHMA-stat-PDMAEMA 95:5 ED40	100 mg PEHMA-stat-PDMAEMA 95:5 ED40
11,7 g Toluol	11,7 g Toluol
0,1 - 0,5 g ZnO-Lösung 1,2 M *)	0,1 - 0,5 g NaOH-Lösung 2,4 M *)

\*)

Probe	Anteil wäßriger Phase	mittlere Partikelgröße aus DLS [nm]
351	0,5 g	22
350	0,4 g	22
349	0,3 g	30
348	0,2 g	31
347	0,1 g	18

## 8.5 Nanokomposite

Als Matrixpolymere wurden Poly-2-ethylhexylmethacrylat, Polymethylmethacrylat (MW=35000 g/mol) und Polystyrol (MW=30000 g/mol) verwendet. Die beiden letzteren wurden bei Aldrich gekauft, die Polymerisation von ersterem ist im Folgenden beschrieben.

## 8.5.1 Radikalische Polymerisation von Poly-2-ethylhexylmethacrylat

### Durchführung:

10,96 g EHMA wurden in 22 g Toluol in einem 100 ml-Schlenkkolben mit Rührfisch vorgelegt. 0,033 g Mercaptoethanol wurden mittels einer Spritze zudosiert und der Kolben mit einem Gummiseptum verschlossen. Die Lösung wurde dreimal in flüssigem Stickstoff eingefroren und entgast. Anschließend wurde der Kolben mit Argon gefüllt und auf 70 °C erwärmt. 0,066 g AIBN wurden in 2 g Toluol gelöst und mittels einer Spritze zugegeben. Am nächsten Tag wurde das Polymer unter Rühren in 250 ml Methanol ausgefällt und absetzen gelassen. Das überschüssige Methanol wurde abdekantiert, das Polymer in wenig THF gelöst und erneut in Methanol ausgefällt. Methanol wurde abdekantiert und am Rotationsverdampfer abdestilliert und das Polymer an der Vakuumpumpe bei  $10^{-2}$  mbar über Nacht getrocknet.

Ausbeute: 7,321 g (66 % d. Th.)

GPC-Analyse:  $M_n=16700$  g/mol;  $M_w=34200$  g/mol;  $D= 2,04$

$^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  $\delta$  [ppm] = 0,88-1,00 ( $\text{CH}_3$ ); 1,21-1,50 ( $\text{CH}_2$ ); 1,80 (CH), 3,88 ( $\text{COO-CH}_2$ )

## 8.5.2 Nanokomposite mit speziellen optischen Eigenschaften

### 8.5.2.1 Synthese der modifizierten Partikel ZnO, CdS und $\text{TiO}_2$ mit PEHMA-b-PDMAEMA – Scale Up

Die Durchführung erfolgte analog der allgemeinen Vorschrift (Seite 213).

**Tabelle 86:** Synthese der  $\text{TiO}_2$ -Partikel mit Span 80

Emulsion 1 (E1)	Emulsion 2 (E2)
500 mg PEHMA-b-PDMAEMA 260	500 mg PEHMA-b-PDMAEMA 260
11,7 g Toluol	11,7 g Toluol
2,5 g Precursor-Lösung 1,2 M *)	2,5 g Fällungsmittel-Lösung stöchiometrisch *)
ev. 250 mg Span 80*)	ev. 250 mg Span 80*)

\*)

Probe	Polymer	Partikelgröße [nm]
261	ZnO	100; 305 (bimodal)
271	ZnO + 250 mg Span80	45; 300 (bimodal)
262	CdS	73
273	CdS + 250 mg Span80	45
275	$\text{TiO}_2$	54
274	$\text{TiO}_2$ + 250 mg Span80	49

### 8.5.2.2 Einarbeitung der Partikel in eine Matrix mittels Spin-Coating

Um die modifizierten Nanopartikel in eine Polymermatrix einzubauen, wurde eine Lösung hergestellt, die anschließend am Spin-Coater zu einem Film verarbeitet wurde.

Für die Herstellung der Lösung wurden in einem 10 ml-Rundkolben 200 mg Matrixpolymer und 200 mg Nanopartikel in 3 g Toluol bei 110 °C unter Rückfluß am Magnetrührer bei 500 Umdrehungen  $\text{min}^{-1}$  18 h gerührt. Anschließend wurde die Lösung durch einen hydrophoben 5  $\mu\text{m}$  Spritzenfilter auf einen gereinigten Glasobjektträger aufgetragen und bei 1000, 500 oder 300  $\text{min}^{-1}$  am Spin-Coater zu einem Film verarbeitet.

### 8.5.2.3 Partikel mit dem Copolymer PEHMA-stat-P4VP-betain

Die Durchführung erfolgte analog der allgemeinen Vorschrift (Seite 213).

**Tabelle 87:** Synthese der ZnO und TiO<sub>2</sub>-Partikel mit PEHMA-stat-P4VP-betain

Emulsion 1 (E1)	Emulsion 2 (E2)
100 mg PEHMA-stat-P4VP-betain M458	100 mg PEHMA-stat-P4VP-betain M458
11,7 g Toluol	11,7 g Toluol
0,5 g 1,2 M ZnAc <sub>2</sub> -Lösung bzw. TiOCl <sub>2</sub> -Lösung *)	0,5 g 1,2 M NaOH- bzw. 6,8 M NaOH-Lösung *)

\*)

Probe	Precursorlösung	Partikelgröße [nm]
261	ZnAc <sub>2</sub>	46
271	TiOCl <sub>2</sub>	48

### 8.5.2.4 Synthese von modifizierten Partikeln ZnO, TiO<sub>2</sub>, und CdS mit PEHMA-stat-P(PEO)MA und PMMA-stat-P(PEO)MA

Die Durchführung erfolgte analog der allgemeinen Vorschrift (Seite 213).

**Tabelle 88:** Synthese der ZnO und TiO<sub>2</sub>-Partikel mit PEHMA-stat-P(PEO)MA bzw. PMMA-stat-P(PEO)MA

Emulsion 1 (E1)	Emulsion 2 (E2)
500 mg Polymer	500 mg Polymer
11,7 g Toluol	11,7 g Toluol
2,5 g Precursor-Lösung*)	2,5 g Fällungsmittel-Lösung*)

\*)

Probe	Partikel	Polymer	Emulsion 1		Emulsion 2	Partikelgröße [nm]
			2,5 g	1,2 M	2,5 g	
289	ZnO	PEHMA- P(PEO)MA 85:15 (287)	ZnAc <sub>2</sub>		2,4 M NaOH	50
290	TiO <sub>2</sub>		TiOCl <sub>2</sub> in HCl		6,8 M NaOH	25
291	CdS		Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		1,2 M Na <sub>2</sub> S	80
300	ZnO	PEHMA- P(PEO)MA 95:5 (292)	ZnAc <sub>2</sub>		2,4 M NaOH	43
298	TiO <sub>2</sub>		TiOCl <sub>2</sub> in HCl		6,8 M NaOH	90
299	CdS		Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		1,2 M Na <sub>2</sub> S	44
316	ZnO	PMMA- P(PEO)MA 95:5 (ED25)	ZnAc <sub>2</sub>		2,4 M NaOH	130
317	TiO <sub>2</sub>		TiOCl <sub>2</sub> in HCl		6,8 M NaOH	50
318	CdS		Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		1,2 M Na <sub>2</sub> S	78

### 8.5.2.5 Vergleich der Thermostabilität

Die Untersuchung der Hitzebeständigkeit der Polymere und der Partikel wurde an einem optischen Mikroskop Zeiss Axiotech vario mit Heizplatte durchgeführt. Die Temperatur wurde mit einer Heizrate von 10 °C/min von 20 °C, wo die erste Aufnahme erfolgte, auf 250 °C erhöht und dort für 15 min gehalten. Zu diesem Zeitpunkt erfolgte die zweite Aufnahme, anschließend wurde auf 300 °C erhitzt und die dritte Aufnahme gemacht. Alle Aufnahmen wurden bei 50-facher Vergrößerung und im Dunkelfeld gemacht.

### 8.5.2.6 Einarbeitung der temperaturstabilen ZnO-, TiO<sub>2</sub>- und CdS-Partikel in PEHMA- und PMMA-Matrizes

Die Einarbeitung der Partikel in die Matrix erfolgte analog Abschnitt 8.5.2.2.

### 8.5.2.7 Einarbeitung von ZnO-Partikeln mit Polystyrol-Hülle in eine Polystyrol-Matrix

Die Durchführung der Herstellung der Partikel erfolgte analog der allgemeinen Vorschrift (Seite 213).

**Tabelle 89:** Synthese der ZnO-Partikel mit PS-stat-P(PEO)MA

Emulsion 1 (E1)	Emulsion 2 (E2)
100 mg Polymer 327 bzw. 331 *)	100 mg Polymer 327 bzw. 331 *)
11,7 g Toluol	11,7 g Toluol
1 g 1,2 M ZnAc <sub>2</sub> -Lösung	1 g 2,4 M NaOH-Lösung

\*)

Probe	Polymer	Partikelgröße [nm]
370	327	105
371	331	75

Die Einarbeitung der Partikel in die Matrix erfolgte analog Abschnitt 8.5.2.2. Das Matrix-Polystyrol war von Aldrich mit  $M_n = 35000$  g/mol.

### 8.5.2.8 Partikel mit dem Copolymer P(PDMS)MA-stat-P(PEO)MA

Die Durchführung erfolgte analog der allgemeinen Vorschrift (Seite 213).

**Tabelle 90:** Synthese der ZnO-Partikel mit P(PDMS)MA-stat-P(PEO)MA

Emulsion 1 (E1)	Emulsion 2 (E2)
100 mg P(PDMS)MA-stat-P(PEO)MA 368 bzw. 369 *)	100 mg P(PDMS)MA-stat-P(PEO)MA 368 bzw. 369 *)
11,7 g Toluol	11,7 g Toluol
1 g ZnAc <sub>2</sub> -Lösung 1,2 M	1 g NaOH-Lösung 2,4 M

\*)

Probe	Polymer	Partikelgröße [nm]
372	368	100; 400 (bimodal)
373	369	100; 400 (bimodal)

## 8.5.3 Nanopartikel mit speziellen elektrischen Eigenschaften

### 8.5.3.1 Mit Kupferpartikeln beladene Polyethylhexylmethacrylat-Nanokomposite

Da die nanometergroßen Cu-Partikel sehr oxidationsempfindlich sind, wurde Toluol mittels des Freeze-Thaw-Zyklus' entgast und Wasser mit Argon gespült. Die Fällung der Partikel wurde unter Argon durchgeführt. Da für die Filme größere Mengen an Cu gebraucht wurden und ein Scale-Up aufgrund der begrenzten Ultraschalleistung nicht möglich war, wurden vier gleiche Ansätze parallel durchgeführt (Tabelle 91 und Tabelle 92).

**Tabelle 91:** Synthese der Cu-Nanopartikel, Angaben pro Ansatz

Emulsion 1 (E1)	Emulsion 2 (E2)
200 mg PEHMA-stat-PDMAEMA 85:15 (ED20)	200 mg PEHMA-stat-PDMAEMA 85:15 (ED20)
11,7 g Toluol	11,7 g Toluol
1 g 1,2 M Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -Lösung	1 g 3,6 M Hydrazin-Lösung

**Tabelle 92:** Partikelgröße der Cu-Nanopartikel

Probe	mittlere Partikelgröße aus DLS [nm]
337a	46
337b	50
337c	46
337d	47



Für Leitfähigkeitsmessungen wurden Cu-Filme durch Heißpressung hergestellt. Dabei wurden jeweils 150 mg PEHMA als Matrixpolymer und 50, 75, 100, 125 und 150 mg Cu-Partikel eingesetzt. Die Erzeugung der Filme durch Heißpressung gestaltete sich mit steigendem Cu-Gehalt aufgrund der Sprödigkeit der Filme zunehmend schwieriger. Mittels einer Schablone, die eine Dicke von 200 µm hat, konnten jedoch selbsttragende Filme hergestellt werden.

### 8.5.3.2 Herstellung von Zinkoxid- und Titandioxid-PEHMA-Nanokompositen

ZnO- und TiO<sub>2</sub>-Partikel wurden ebenfalls durch Heißpressung in Filme eingearbeitet. Auch hier waren vier parallele Ansätze notwendig (siehe Tabelle 93 und Tabelle 94 für ZnO bzw. Tabelle 95 und Tabelle 96 für TiO<sub>2</sub>).

**Tabelle 93:** Synthese der ZnO-Partikel, Angaben pro Ansatz

<b>Emulsion 1 (E1)</b>	<b>Emulsion 2 (E2)</b>
200 mg PEHMA-stat-PDMAEMA 85:15 (ED20)	200 mg PEHMA-stat-PDMAEMA 85:15 (ED20)
11,7 g Toluol	11,7 g Toluol
1 g 1,2 M Zinkacetatlösung	1 g 2,4 M NaOH-Lösung

**Tabelle 94:** Partikelgrößen der ZnO-Nanopartikel

<b>Proben-Nr.</b>	<b>Partikelgröße [nm]</b>
CS13a	61
CS13b	64
CS13c	64
CS13d	66

**Tabelle 95:** Synthese der TiO<sub>2</sub>-Partikel, Angaben pro Ansatz

<b>Emulsion 1 (E1)</b>	<b>Emulsion 2 (E2)</b>
200 mg PEHMA-stat-PDMAEMA 85:15 (ED20)	200 mg PEHMA-stat-PDMAEMA 85:15 (ED20)
11,7 g Toluol	11,7 g Toluol
1 g 1,2 M TiOCl <sub>2</sub> -Lösung in 36 % HCl	1 g 6,8 M NaOH-Lösung

**Tabelle 96:** Partikelgrößen der TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel

<b>Proben-Nr.</b>	<b>Partikelgröße [nm]</b>
343	36
344	45
345	37
346	42

Für die Filme wurden jeweils 150 mg PEHMA als Matrixpolymer und 25, 50, 75, 100, 125 und 150 mg TiO<sub>2</sub>-Partikel eingesetzt.

## 8.5.4 Einfluß der Nanopartikel auf die mechanischen Eigenschaften

### 8.5.4.1 Zugversuche an PMMA-Nanokompositen

Die Synthese der modifizierten Partikel ZnO, TiO<sub>2</sub>, und CdS mit PEHMA-stat-P(PEO)MA und PMMA-stat-P(PEO)MA ist in Tabelle 97 zusammengefaßt. Die Durchführung erfolgte analog der allgemeinen Vorschrift (Seite 213).

**Tabelle 97:** Synthese der ZnO und TiO<sub>2</sub>-Partikel mit PEHMA-stat-P(PEO)MA bzw. PMMA-stat-P(PEO)MA

Emulsion 1 (E1)	Emulsion 2 (E2)
500 mg Polymer	500 mg Polymer
11,7 g Toluol	11,7 g Toluol
2,5 g Precursor-Lösung*)	2,5 g Fällungsmittel-Lösung*)

\*)

Probe	Partikel	Polymer	Emulsion 1		Emulsion 2	Partikelgröße [nm]
			2,5 g	1,2 M	2,5 g	
CS04	ZnO	PEHMA-P(PEO)MA 95:5 (Probe <b>292</b> )	ZnAc <sub>2</sub>		2,4 M NaOH	46
CS07	TiO <sub>2</sub>		TiOCl <sub>2</sub> in HCl		6,8 M NaOH	46
CS06	CdS		Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		1,2 M Na <sub>2</sub> S	40
CS08	ZnO	PMMA-P(PEO)MA 95:5 (Probe <b>ED25</b> )	ZnAc <sub>2</sub>		2,4 M NaOH	55
CS09	TiO <sub>2</sub>		TiOCl <sub>2</sub> in HCl		6,8 M NaOH	33
CS10	CdS		Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		1,2 M Na <sub>2</sub> S	63

Für die Herstellung der Prüfstäbe („Knochen“) wurde eine ca. 200 µm starke Platte des Nanokomposits hergestellt. Dazu wurden jeweils 1 g PMMA und 0,1 g der modifizierten Partikel in 10 g Toluol dispergiert. Nach Verdampfen des Lösungsmittels auf einer Teflonfolie, die sich in einem Becherglas befand, wurden 0,5 g des Komposites bzw. des reinen Matrixpolymers als Blindprobe zu einem Film gepresst. Als Matrixmaterial wurde PMMA (radikalisch polymerisiert, M<sub>n</sub> = 50000 g/mol) eingesetzt. Die Prüfstäbe wurden ausgestanzt. Die Zugversuche wurden mit einer Geschwindigkeit von 1 cm/min durchgeführt.

## 9 Literatur

---

- <sup>1</sup> Kaskel S, *Kunststoffe International*, **2006** 06, 36-39.
- <sup>2</sup> Zhang W-G, Li L, Yao S-W, Zheng G-Q, *Corrosion Science*, **2007**, 49(2), 654-661.
- <sup>3</sup> Hayashi C, Kashu S, Oda M, Naruse F, *Materials Science & Engineering, A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing*, **1993**, A163(2), 157-161.
- <sup>4</sup> Pilotek S, Tabellion F, *European Coatings Journal*, **2005**, 4, 170-176.
- <sup>5</sup> Gers-barlag H, Koopmann S, Wendel V, *VDI-Berichte*, **2003**, 1772 (*Nanotechnik als Schlüsseltechnologie*), 39-45.
- <sup>6</sup> Somasundaran P, Chakraborty S, Deo P, Deo N, Somasundaran T, *Skin Delivery Systems*, **2006**, 247-256.
- <sup>7</sup> Winnik M, *Curr. Opinion in Coll. Inter. Sci.*, **1997**, 2, 192-199.
- <sup>8</sup> Taylor JW, Winnik MA, *JCT Res.*, **2004**, 3, 163-190.
- <sup>9</sup> Nakayama Y, *Prog. Org. Coatings*, **2004**, 51, 280-299.
- <sup>10</sup> Padget J J. *Coatings Tech.*, **1994**, 66, 89-105.
- <sup>11</sup> Perera DY, *Prog. Org. Coatings*, **2004**, 50, 247-262.
- <sup>12</sup> Schuman T, Karlsson A, Larsson J, Wikstrom M, Rigdahl M, *Prog. Org. Coatings*, **2005**, 54, 360-371.
- <sup>13</sup> Bierwagen G, Rich D, *Prog. Org. Coating*, **1983**, 11, 339-352.
- <sup>14</sup> Brown RFG, Carr C, Taylor ME, *Prog. Org. Coatings*, **1997**, 30, 185-194.
- <sup>15</sup> Ruiz JM, Busnel JP, Benoit JP, *Pharm. Res.*, **1990**, 7, 928-934.
- <sup>16</sup> Eldridge JH, Hammond CJ, Meulbroek JA, Staas JK, Richard RM, Tice TR, *J. Controlled Release*, **1990**, 11, 205-214.
- <sup>17</sup> Verrijck R, Smolders LJH, McVie JG, Begg AC, *Cancer Chemother. Pharmacol.*, **1991**, 29, 117-121.
- <sup>18</sup> Heya T, Okada H, Ogawa Y, Toguchi H, *Int J Pharm*, **1991**, 72, 199-205.
- <sup>19</sup> Rosillio V, Benoit JP, Deyme M, Thies C, Madelmont G, *J. Biomed. Mater. Res.*, **1991**, 25, 667-682.
- <sup>20</sup> Rolland A, Wanger N, Chatelus A, Shroot B, Schaefer H, *Pharm. Res.*, **1993**, 10, 1738-1744.
- <sup>21</sup> Cohen S, Cochran A, Nardin E, Langer R, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **1992**, 66, 91-97.
- <sup>22</sup> Vasavada RC, Pradhan RS. *Proc. Program Int. Symp. Controlled Release Bioact. 18th*, **1991**, 601.
- <sup>23</sup> Tice TR, Gilley RM, Love DF, Labrie F, Mason DW, *Proc. Program Int. Symp. Controlled Release Bioact. 18th*, **1991**, 467.
- <sup>24</sup> Arshady R, *J. Controlled Release*, **1991**, 17, 1-21.
- <sup>25</sup> Markert G. *Angew. Makromol. Chem.*, **1984**, 123/124, 285-306.
- <sup>26</sup> Angaben des Statistischen Bundesamtes der Bundesrepublik Deutschland, Berlin
- <sup>27</sup> Kadonaga JT, Tjian R. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1986**, 83, 5889-5893.
- <sup>28</sup> Kawaguchi H, Asai A, Ohtsuka Y, Watanabe H, Wada T, Handa H, *Nucl. Acids. Res.*, **1989**, 17, 6229-6240.
- <sup>29</sup> Uhlen M, *Nature*, **1989**, 340, 733-734.
- <sup>30</sup> Aasheim HC, Deggerdal A, Smel EB, Hornes E, *Biotechnology*, **1994**, 16, 716-720.

- 
- <sup>31</sup> Kijas JM, Fowler JC, Garbett CA, Thomas MR, *Biotechniques*, **1994**, 16, 657-660,662.
- <sup>32</sup> Hatakeyama M, Iwato S, Fujimoto K, Handa H, Kawaguchi H, *Colloids Surf. B, Biointerfaces*, **1998**, 10, 171-178.
- <sup>33</sup> Hatakeyama M, Iwato S, Hanashita H, Nakamura K, Fujimoto K, Kawaguchi H, *Colloids Surf. A, Physicochem. Engng. Asp.*, **1999**, 153, 445-451
- <sup>34</sup> Naundorf C, Matsui S, Saito J, Fujita T, Klapper M, Müllen K, *J. Polym. Sci. Part A*, **2006**, 44,9, 3103-3113.
- <sup>35</sup> Brintzinger HH, Fischer D, Mülhaupt R, Rieger B, Waymouth, R. M, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 1143-1170.
- <sup>36</sup> Nenov N, Koch M, Klapper, M, Müllen, K, *Polym. Bull.*, **2002**, 47, 391-398.
- <sup>37</sup> Jang Y J, Nenov N, Klapper M, Müllen K, *Polym. Bull.*, **2003**, 50, 351-358.
- <sup>38</sup> Jang Y J, Nenov N, Klapper M, Müllen K, *Polym. Bull.*, **2003**, 50, 343-350.
- <sup>39</sup> Jang Y J, Naundorf C, Klapper M, Müllen K, *Macromol. Chem. Phys.*, **2005**, 206, 2027-2037.
- <sup>40</sup> Matsui S, Fujita T, Klapper M, Naundorf C, Müllen K, *Jp. Patent Appl.*, 1281112, **2005**
- <sup>41</sup> Jang Y J, Bieber K, Naundorf C, Nenov N, Klapper M, Müllen K, Ferrari D, Knoke S, Fink G, *e-Polymers*, **2005**, No. 013.
- <sup>42</sup> Krueger P, *VDI-Berichte*, **2003**, 1772 (*Nanotechnik als Schlüsseltechnologie*), 21-37.
- <sup>43</sup> Caruso RA, Susha A, Caruso F, *Chemistry of Materials*, **2001**, 13(2), 400-409.
- <sup>44</sup> Allen NS, Edge M, Ortega A, Liauw CM, Stratton J, McIntyre RB, *Polymer Degradation and Stability*, **2002**, 78(3), 467-478.
- <sup>45</sup> Barna E, Bommer B, Kuersteiner J, Vital A, Trzebiatowski O, Koch W, Schmid, B, Graule T, *Composites, Part A: Applied Science and Manufacturing*, **2005**, 36A(4), 473-480.
- <sup>46</sup> Feldmann C, *Solid State Sciences*, **2005**, 7(7), 868-873.
- <sup>47</sup> Hain J, Pich, A Adler, H-J *Farbe + Lack*, **2006**, 112(12), 30-34.
- <sup>48</sup> Zhitomirsky I, *Journal of Materials Science*, **2006**, 41(24), 8186-8195.
- <sup>49</sup> Knez M, Goesele U, *Nature Nanotechnology*, **2006**, 1(1), 22-23.
- <sup>50</sup> Miyamoto Y, Kirihara S, Kanehira S, Takeda MW, Honda K, Sakoda K, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **2004**, 1(1), 40-48.
- <sup>51</sup> Shahinpoor M, *Electrochimica Acta*, **2003**, 48(14-16), 2343-2353.
- <sup>52</sup> Mayer ABR, *Polymers for Advanced Technologies*, **2001**, 12(1-2), 96-106.
- <sup>53</sup> Armes S, *Materials World*, **2000**, 8(2), 15-17.
- <sup>54</sup> Katkar BS, Sasidharan KK, *Chemical Industry Digest*, **2000**, 13(1), 74-77.
- <sup>55</sup> Yan Z, Deng Y, *Micro and Nanoparticles in Papermaking*, **2005**, 37-54.
- <sup>56</sup> Cölfen H, *Curr. Opinion Coll. Inter. Sci.*, **2003**, 8, 23-31.
- <sup>57</sup> Cha J, Stucky G, Morse D., Deming T, *Nature*, **2000**, 403, 289-292.
- <sup>58</sup> Mann S, *J. Mater. Chem.*, **1995**, 5, 935-946.
- <sup>59</sup> Mann S, *Nature*, **1993**, 365, 499-505.
- <sup>60</sup> Mann S, Ozin G, *Nature*, **1996**, 382, 313-318.
- <sup>61</sup> Joannopoulos J, Villeneuve P, Fan S, *Nature*, **1997**, 386, 143-149.
- <sup>62</sup> Russell P, *Science*, **2003**, 29, 358-362.

- 
- <sup>63</sup> Krauss T, De la Rue R, *Prog. Quantum Electronics*, **1999**, 23, 51-96.
- <sup>64</sup> Norris D, Vlasov Y, *Adv. Mater.*, **2001**, 13, 371-376.
- <sup>65</sup> Rogach A, Susha A, Caruso F, Sukhorukov G, Kornowski A, Kershaw S, Mohwald H, Eychmüller A, Weller H, *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 333-337.
- <sup>66</sup> Landfester K, Bechthold N, Tiarks F, Antonietti M, *Macromolecules*, **1999**, 32, 5222-5228.
- <sup>67</sup> Antonietti M, Landfester K, *Prog. Polym. Sci.*, **2002**, 27, 689-757.
- <sup>68</sup> Landfester K., *Topics in curr. Chem.*, **2003**, 227, 75-123.
- <sup>69</sup> Asua J, *Prog. Polym. Sci.*, **2002**, 27, 1283-1346.
- <sup>70</sup> Capek I, *Adv. Polymer. Sci.*, **1999**, 145, 1-55.
- <sup>71</sup> Berresheim A., Müller M, Müllen K, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 1747-1785.
- <sup>72</sup> Wiesler UM, Weil T, Müllen K, *Topics Curr. Chem.*, **2001**, 212, 1-40.
- <sup>73</sup> Bauer R, Grimsdale A, Müllen K, *Topics Curr. Chem.*, **2005**, 245, 253-286.
- <sup>74</sup> Setayesh S, Grimsdale A, Weil T, Enkelmann V, Müllen K, Meghdadi F, List E, Leising G. J., *Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 946-953.
- <sup>75</sup> Bosman AW, Janssen H, Meijer E, *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 1665-1688.
- <sup>76</sup> Grayson S, Frechet J, *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 3819-3867.
- <sup>77</sup> Issberner J, Moors R, Vogtle F, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 2413-2420.
- <sup>78</sup> Patten T, Matyjaszewski K, *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 901-915.
- <sup>79</sup> Kim YH, *J. Pol. Sci.*, **1998** A36, 1685-1698.
- <sup>80</sup> Inoue K, *Prog. Polym. Sci.*, **2000**, 25, 453-571.
- <sup>81</sup> Guan Z, Cotts P, McCord E, McLain S, *Science*, **1999**, 283, 2059-2062.
- <sup>82</sup> Morgenroth F, Müllen K., *Tetrahedron*, **1997**, 53, 15349-15366.
- <sup>83</sup> Sundberg DC, Durant YG, *Polymer Reaction Eng.*, **2003**, 11, 379-432.
- <sup>84</sup> Ballauff M, *Macromol. Chem. Phys.*, **2003**, 204, 220-234.
- <sup>85</sup> Caruso F, *Adv. Mater.*, **2001**, 13, 11-22.
- <sup>86</sup> Keddie J, *Mater. Sci. Eng.*, **1997**, (R)21, 101-170.
- <sup>87</sup> Study of the DG Bank, **2004**
- <sup>88</sup> VDI – Studie, Fecht et al., **2003**
- <sup>89</sup> Wypych F, Satyanarayana KG, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2005**, 285(2), 532-543.
- <sup>90</sup> Vollath D, Szabo DV, *Advanced Engineering Materials*, **2004**, 6(3), 117-127.
- <sup>91</sup> Miyagawa H, Misra M, Mohanty AK, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **2005**, 5(10), 1593-1615.
- <sup>92</sup> Chen B. *British Ceramic Transactions*, **2004**, 103(6), 241-249.
- <sup>93</sup> Fischer S, *Natural Fibers, Plastics and Composites*, **2004**, 345-364.
- <sup>94</sup> Evanoff DD, Chumanov G, *ChemPhysChem*, **2005**, 6(7), 1221-1231.
- <sup>95</sup> Caseri, W, *Macromolecular Rapid Communications*, **2000**, 21(11), 705-722.
- <sup>96</sup> Novakova AA, Lanchinskaya VY, Volkov AV, Gendler TS, Kiseleva TY, Moskvina MA, Zezin SB, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **2003**, 258-259, 354-357.
- <sup>97</sup> Wilson JL, Poddar P, Frey NA, Srikanth H, Mohamed K, Harmon JP, Kotha S, Wachsmuth J, *Journal of Applied Physics*, **2004**, 95(3), 1439-1443.

- <sup>98</sup> Beyer G, *Polymer News*, **2001**, 26(11), 370-378.
- <sup>99</sup> Koo JH, Pilato LA, *Nanoengineering of Structural, Functional, and Smart Materials*, **2006**, 409-441.
- <sup>100</sup> Lewis TJI, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **2005**, 38(2), 202-212.
- <sup>101</sup> Walter P, Mäder D, Reichert P, Mülhaupt, *J. Macromol. Sci. A Pure Appl. Chem.*, **1999**, A36, 1613-1639
- <sup>102</sup> Caseri W. *Macromol. Rapid Commun.*, **2000**, 21, 705-722
- <sup>103</sup> Trindade T, O'Brien P, Pickett NL, *Chemistry of Materials*, **2001**, 13(11), 3843-3858.
- <sup>104</sup> Rossetti R, *Journal of Chemical Physics*, **1984**, 80(9), 4464-4469.
- <sup>105</sup> Henglein A, *Pure and Applied Chemistry*, **1984**, 56(9), 1215-1224.
- <sup>106</sup> Hagfeldt AM. Grätzel M, *Chemical Reviews*, **1995**, 95(1), 49-68.
- <sup>107</sup> Duonghong D, Ramsden J, Grätzel M, *Journal of the American Chemical Society*, **1982**, 104(11), 2977-2985.
- <sup>108</sup> Heath JR, Shiang JJ, Alivisatos AP, *Journal of Chemical Physics*, **1994**, 101(2), 1607-1615.
- <sup>109</sup> Taylor CJ, *Journal of the American Chemical Society*, **1999**, 121(22), 5220-5229.
- <sup>110</sup> Vaisman E, Cook RL, Langford, CH, *Journal of Physical Chemistry B*, **2000**, 104(36), 8679-8684.
- <sup>111</sup> Wang Y, Herron N, *Journal of Physical Chemistry*, **1987**, 91(2), 257-260.
- <sup>112</sup> Kortan, AR, *Journal of the American Chemical Society*, **1990**, 112(4), 1327-1332.
- <sup>113</sup> Steigerwald ML, *Journal of the American Chemical Society*, **1988**, 110(10), 3046-3050.
- <sup>114</sup> Murray CB, Norris DJ, Bawendi MG, *Journal of the American Chemical Society*, **1993**, 115(19), 8706-8715.
- <sup>115</sup> Guzelian AA, *Journal of Physical Chemistry*, **1996**, 100(17), 7212-7219.
- <sup>116</sup> Liu L, Hu Ji-Ming, Zhang JQ, Cao, CN, *Electrochimica Acta*, **2006**, 52(2), 538-545.
- <sup>117</sup> Lei LC, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **1999**, 38(9), 3381-3385.
- <sup>118</sup> Kreuter J, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **2004**, 4(5), 484-488.
- <sup>119</sup> Frenzel J, Joswig JO, Sarkar P, Seifert G, Springborg M, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2005**, (18), 3585-3596.
- <sup>120</sup> Drogenik M, Lisjak D, Makovec D, *Materials Science Forum*, **2005**, 494, 129-136.
- <sup>121</sup> El-Shall, Samy M, *Journal of Saudi Chemical Society*, **2005**, 9(1), 91-97.
- <sup>122</sup> Rajeshwar K, de Tacconi NR, Chenthamarakshan CR, *Chemistry of Materials*, **2001**, 13(9), 2765-2782.
- <sup>123</sup> Okuyama K, Lenggoro IW, *Chemical Engineering Science*, **2003**, 58(3-6), 537-547.
- <sup>124</sup> Bridger K, Fairhurst D, Vincent B, *J. Colloid Interface Sci.*, **1979**, 68, 190-195.
- <sup>125</sup> Bridger K, Vincent B, *Eur. Polym. J.*, 16, **1980**, 1017-1021.
- <sup>126</sup> Auroy P, Auvray L, Leger L, *J. Colloid Interface Sci.*, **1992**, 150, 187-194.
- <sup>127</sup> Espiard P, Guyot A, *Polymer*, **1995**, 36, 4391-4395.
- <sup>128</sup> Jethmalani JM, Ford WT, *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 2138-2146.
- <sup>129</sup> Bourgeat-Lami E, Lang, J, *J. Colloid Interface Sci.*, **1998**, 197, 293-308.
- <sup>130</sup> Tsubokawa N, Kogure A, Maruyama K, Sone Y, Shimomura M., *Polym. J.*, **1990**, 22, 827-833.
- <sup>131</sup> Prucker O, Rühle J, *Macromolecules*, **1998**, 31, 592-601.
- <sup>132</sup> Prucker O, Rühle J, *Macromolecules*, **1998**, 31, 602-613.

- 
- <sup>133</sup> von Werne T, Patten TE, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 7497–7505.
- <sup>134</sup> Litvinov VM, Barthel H, Weis J, *Macromolecules*, **2002**, 35, 4356–4364.
- <sup>135</sup> Luna-Xavier JL, Guyot A, Bourgeat-Lami E, *J. Colloid Interface Sci.*, **2002**, 250, 82-92.
- <sup>136</sup> Landfester K, *Topics in Current Chemistry*, **2003**, 227 (*Colloid Chemistry II*), 75-123.
- <sup>137</sup> Landfester K, *Macromol. Rapid. Commun.*, **2001**, 22, 896-936.
- <sup>138</sup> Hoffmann D, Landfester K, Antonietti M, *Magnetohydrodynamics*, **2001**, 37(3), 217-221.
- <sup>139</sup> Dörfler H-D, Grenzflächen- u. Kolloidchemie, Weinheim: VCH Verlagsges., **1994**
- <sup>140</sup> Lagaly G, Schulz O, Zimehl R, Dispersionen und Emulsionen, Steinkopff Verlag, Darmstadt, **1997**
- <sup>141</sup> Sefcik J, Soos M, Vaccaro A, Morbidelli M, *Chemical Engineering and Processing*, **2006**, 45(10), 936-943.
- <sup>142</sup> Heusch R, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 625-637.
- <sup>143</sup> Heusch R, *Naturwiss.*, **1992**, 79, 450-456.
- <sup>144</sup> Heusch R, in: Kosswig K, Stache H, (eds) Die Tenside. C. Hauser Verlag, München, Wien, **1993**, 203-249.
- <sup>145</sup> Strey R, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 182-189.
- <sup>146</sup> Robertson TB, *Z. Chem. Ind. Coll. (Kolloid Z)*, **1910**, 7, 7-10.
- <sup>147</sup> Ostwald W, *Z. Chem. Ind. Coll. (Kolloid Z)*, **1910**, 6, 103-109.
- <sup>148</sup> Ostwald W, *Z. Chem. Ind. Coll. (Kolloid Z)*, **1910**, 7, 64-69.
- <sup>149</sup> Dickinson E, *J. Coll. Interf. Sci.*, **1982**, 87, 416-423.
- <sup>150</sup> Lehnert S, Tarabishi H, Leuenberger H, *Colloids Surfaces*, **1994**, A 91, 227-235.
- <sup>151</sup> Elias HG, Makromoleküle, Hüthig & Wepf Verlag Basel, Heidelberg, New York, **1990**, 5. Aufl., 446.
- <sup>152</sup> Khrenov V, Klapper M, Koch M, Müllen K, *Macromol. Chem. Phys.*, **2005**, 206, 95–101.
- <sup>153</sup> Lowe AB, Billingham NC, Armes SP, *Macromolecules*, **1998**, 31, 5991-5998.
- <sup>154</sup> Lowe AB, Billingham NC, Armes SP, *Macromolecules*, **1999**, 32, 2141-2148.
- <sup>155</sup> Hart R, Timmerman D, *J. Polym. Sci.*, **1958**, 28, 638-640.
- <sup>156</sup> Laughlin RG, *Langmuir*, **1991**, 7, 842–847.
- <sup>157</sup> Soto VMM, Galin J-C, *Polymer*, **1984**, 25, 121-128.
- <sup>158</sup> Soto VMM, Galin J-C, *Polymer*, **1984**, 25, 254-262.
- <sup>159</sup> Galin M, Galin J-C, *Macromol. Chem. Phys.*, **1997**, 198, 1021-1034.
- <sup>160</sup> Pispas S, Hadjichristidis N, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2000**, 38, 3791-3801.
- <sup>161</sup> Konák C, Rathni RC, Kopecková P, Kopecek J, *Macromolecules*, **1994**, 27, 1992-1996.
- <sup>162</sup> Armentrout RS, McCormick CL, *Macromolecules*, **2000**, 33, 419-424.
- <sup>163</sup> Weers JG, Rathman JF, Axe FU, Crichlow CA, Foland LD, Scheuing DR, Wiersema RJ, Zielske AG, *Langmuir*, **1991**, 7, 854–867.
- <sup>164</sup> Buchweitz K, *Dissertation*, Technische Universität Berlin, **2000**
- <sup>165</sup> Barczynski P, Dega-Szafran Z, Szafran M, *Polish J. Chem.*, **1998**, 72, 277-283.
- <sup>166</sup> Räder HJ, Spickermann J, Müllen K, *Macromol. Chem. Phys.*, **1995**, 196, 3967-3978.
- <sup>167</sup> Räder HJ, Schrepp W, *Acta Polymer*, **1998**, 49, 272-293.
- <sup>168</sup> Nielen M, *Mass Spectrometry Reviews*, **1999**, 18, 309-344.
- <sup>169</sup> Polymer Handbook. Editors: J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, 4<sup>th</sup> Ed., **1999**.

- <sup>170</sup> Nitzsche R, *Chemie in Labor und Biotechnik*, **1997**, 48(10), 422-427.
- <sup>171</sup> van de Hulst HC, Dover Publications Inc., New York **1981**.
- <sup>172</sup> Weiser R, *Chemie in Labor und Biotechnik*, **1997**, (48)31, 84-89.
- <sup>173</sup> Brown W, Editor. Dynamic Light Scattering: The Method and Some Applications, **1993**, 735ff.
- <sup>174</sup> Wu S, Polymer Interface and Adhesion, Marcel Dekker, New York, **1982**.
- <sup>175</sup> <http://www.kruss.de>
- <sup>176</sup> Astafieva I, Zhong X, Eisenberg A, *Macromolecules*, **1993**, 26, 7339-7352
- <sup>177</sup> Khougaz K, Gao Z, Eisenberg A, *Macromolecules*, **1994**, 27, 6341-6346
- <sup>178</sup> Astafieva, I, Khougaz K, Eisenberg A, *Macromolecules*, **1995**, 28, 7127-7134
- <sup>179</sup> Astafieva, I, Khougaz K, Eisenberg A, *Macromolecules*, **1995**, 28, 7135-7147
- <sup>180</sup> Khougaz K, Gao Z, Eisenberg A, *Langmuir*, **1997**, 13, 623-631
- <sup>181</sup> Desjardinis A, Eisenberg A, *Macromolecules*, **1991**, 24, 5779-5790
- <sup>182</sup> Desjardinis A, van den Ven TGM, Eisenberg A, *Macromolecules*, **1992**, 25, 2412-2421
- <sup>183</sup> Moffitt M, Khougaz K, Eisenberg A, *Acc. Chem. Res.*, **29**, **1996**, 95-102.
- <sup>184</sup> Gao Z, Eisenberg A, *Macromolecules*, **1993**, 26, 7353-7360
- <sup>185</sup> Mun GA, Khutoryanskiy VV, Nurkeeva ZS, Urkimbaeva PI, Zhunuspaev D, *J. Polym. Sci. Part B: Polymer Physics*, **2004**, 42(14), 2625-2632.
- <sup>186</sup> Liu E-H, McGrath MK, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2005**, 101-112.
- <sup>187</sup> Gabler A, Wegener, M, Schlauch S, Kraume M, *Chemie Ingenieur Technik*, **2005**, 77(1-2), 80-84.
- <sup>188</sup> Canselier JP, Delmas H, Wilhelm AM, Abismail B, *Journal of dispersion science and technology*, **2002**, 23(1-3), 333-349.
- <sup>189</sup> Aoki T, Decker EA, McClements DJ, *Food Hydrocolloids*, **2005**, 19(2), 209-220.
- <sup>190</sup> Hunter RJ, *Foundations of colloid science Vol. 1*, Oxford University Press, Oxford. **1986**.
- <sup>191</sup> Ogawa S, Decker EA, McClements DJ, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **2004**, 52, 3595-3600.
- <sup>192</sup> Burke SE, Barrett CJ, *Biomacromolecules*, **2003**, 4, 1773-1783.
- <sup>193</sup> Burke SE, Barrett CJ, *Langmuir*, **2003**, 19, 3297-3303.
- <sup>194</sup> Eastoe J, Warne B, *Current Opinion in Coll. & Interf. Sci.*, **1996**, 1:800-805
- <sup>195</sup> Kim SW, Lee DK, Kang YS, Kim YJ, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **2006**, 445, 81[371]-92[382]
- <sup>196</sup> Willert M, Landfester K, Antonietti M, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 4681-4685
- <sup>197</sup> Gobe G, Kon-no K, Kandori K, Kitahara A, *J. Coll. Interf. Sci.* **1983**, 93, 293-295
- <sup>198</sup> Lee KM, Sorensen MS, Klabunde JK, Hadjipanayis GC, *IEEE Trans. Magn.*, **1992**, 28, 3180-3182.
- <sup>199</sup> Liz L, López-Quintela MA, Mira J, Rivas J, *J. Mater. Sci.*, **1994**, 29, 3797-3801
- <sup>200</sup> López-Peres JA, López-Quintela MA, Mira J, Rivas J, *IEEE Trans. Magn.*, **1997**, 33, 4359-4362
- <sup>201</sup> Dresco PA, Zaitsev VS, Gambino RJ, Chu B, *Langmuir*, **1999**, 15, 1945-1951
- <sup>202</sup> Gibert JP, Cuesta JML, Bergeret A, Crespy A, *Polym. Degrad. Stab.*, **2000**, 67, 437-447
- <sup>203</sup> Hollemann F, Wiberg N, Lehrbuch der anorganischen Chemie, Berlin, New York, de Gruyter, **1995**.
- <sup>204</sup> Demir MM, Koynov K, Akbey Ü, Bubeck C, Park I, Lieberwirth I, Wegner G, *Macromolecules*, **2007**, 40, 1089-1100
- <sup>205</sup> <http://database.iem.ac.ru/mincryst/>



- <sup>206</sup> Rager T, Meyer WH, Wegner G, Winnik MA, *Macromolecules*, **1997**, 30 (17), 4911–4919
- <sup>207</sup> Ensminger D, *Ultrasonic: The Low- and High-Intensity Applications*, Marcel Dekker, New York, **1973**.
- <sup>208</sup> Higgins DM, Skauen, DM, *J. Pharm. Sci.*, **1972**, 61(10), 1567–1576.
- <sup>209</sup> Abismail B, Canselier JP, Wilhelm AM, Delmas H, Gourdon C. *Ultrason. Sonochem.* **1999**, 6, 75–83.
- <sup>210</sup> Alegria AE, Lion Y, Kondo T, Riesz P, *J. Phys. Chem.*, **1989**, 93, 4908–4913.
- <sup>211</sup> Asano Y, Sotoyama K, *Food Chem.*, **1999**, 66, 327–331.
- <sup>212</sup> Chanamai R, Coupland JN, McClements DJ, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **1998**, 139, 241–250.
- <sup>213</sup> Price GJ. *Ultrason. Sonochem.* **1996**, 3, S229–S238.
- <sup>214</sup> Ooi SK, Biggs S, *Ultrason. Sonochem.* **2000**, 7, 125–133.
- <sup>215</sup> Behrend O, Ax K, Schubert H, *Ultrason. Sonochem.*, **2000**, 7, 77–85.
- <sup>216</sup> Sivakumar M, Senthikumar P, Majumdar S, Pandit AB, *Ultrason. Sonochem.*, **2002**, 9, 25–30.
- <sup>217</sup> Willert M, Rothe R, Landfester K, Antonietti K, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 4681–4685.
- <sup>218</sup> Khrenov V, Schwager F, Klapper M, Koch M, Müllen K, *Pol. Bull.*, **2007**, 58(5-6), 799–807.
- <sup>219</sup> Khrenov V, Schwager F, Klapper M, Koch M, Müllen K, *Coll. Polym. Sci.*, **2006**, 284, 927–934.
- <sup>220</sup> Caseri W, *Macromol. Rapid Commun.*, **2000**, 21, 705–722.
- <sup>221</sup> Ruzette AV, Leibler L, *Nature Materials*, **2005**, 4, 19–31
- <sup>222</sup> Eastwood E, Viswanathan S, O'Brien CP, Kumar D, Dadmun MD, *Polymer*, **2005**, 46, 3957–3970
- <sup>223</sup> Wu S, *J. Polym. Sci. B*, **1987**, 25, 557–566
- <sup>224</sup> Wu S, *J. Polym. Sci. B*, **1987**, 25, 2511–2529
- <sup>225</sup> Raghava RS, Smitz RW, *J. Polym. Sci. B*, **1989**, 27, 2525–2551
- <sup>226</sup> Lee CF, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, 88, 312–321
- <sup>227</sup> Singh DP, Kalachandra S, Turner DT, *J. Polym. Sci. B*, **1987**, 25, 1557–1561
- <sup>228</sup> Nussbaumer R, Caseri W, Smith P, Tervoort T, *Macromol. Mater. Eng.*, **2003**, 288, 44–49.
- <sup>229</sup> Gavrilov MZ, *Journal of Applied Spectroscopy*, **1971**, 14(6), 836–837.
- <sup>230</sup> Garnier S, Laschewsky A, *Langmuir*, **2006**, 22, 4044–4053.
- <sup>231</sup> Chiad K, Stelzig SH, Gropeanu R, Weil T, Klapper M, Müllen K, *to be published*
- <sup>232</sup> Ramirez-Garcia S, Alegret S, Cespedes S, Forster RJ, *Anal. Chem.*, **2004**, 76, 503–512.
- <sup>233</sup> Chelidze T, Gueguen Y, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **1998**, 31, 2877–2885.
- <sup>234</sup> Knite M, Teteris V, Polyakov B, Erts D, *Mater. Sci. Eng. C*, **2002**, 19, 15–19.
- <sup>235</sup> Tillman ES, Lewis NS, *Sensors Actuators B—Chem.*, **2003**, 96, 329–342.
- <sup>236</sup> Bing C, Bing W, Wu Y, **2004**, *Cement Concrete Compos.*, 26, 291–297.
- <sup>237</sup> Ma CC, Hu AT, Chen DK, *Polym. Polym. Compos.*, **1993**, 1, 93–99.
- <sup>238</sup> Lu G, Li X, Jiang H, Mao X, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1996**, 62, 2193–2199.
- <sup>239</sup> El-Tantawy F, Kamada K, Ohnabe H, *Mater. Lett.*, **2003**, 56, 112–126.
- <sup>240</sup> Das NC, Chaki TK, Khastgir D, *Carbon*, **2002**, 40, 807–816.
- <sup>241</sup> Stauffer, D, Aharony, A, *Introduction to Percolation Theory*, Taylor and Francis, London, **1992**.

- 
- <sup>242</sup> Lebovka N, Lisunova M, Mammunya YP, Vygornitskii N, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2006**, 39, 2264-2271.
- <sup>243</sup> Mamunya YEP, *J. Macromol. Sci.-Phys. B*, **1999**, 38, 615-622.
- <sup>244</sup> Pinto G, Lopez-Gonzalez C, Jimenez-Martin A, *Polym. Compos.*, **1999**, 20, 804-808.
- <sup>245</sup> Jones RAL, *Soft Condensed Matter*; Oxford University Press: New York, **2002**.
- <sup>246</sup> Crosby AJ, Lee J-Y, *Polymer Reviews*, **2007**, 47:2, 217-229
- <sup>247</sup> Schaefer DW, Justice RS, *Macromolecules*, **2007**, 40(24), 8501-8517
- <sup>248</sup> Bréchet Y, Cavaillé J-YY, Chabert E, Chazeau L, Dendievel R, Flandin L, Gauthier C, *Adv. Eng. Mater.*, **2001**, 3(8), 571-577
- <sup>249</sup> Tjong SC, *Materials Science and Engineering R-Reports*, 2006, 53 (3-4), 73-197
- <sup>250</sup> Balazs AC, Emrick T, Russell TP, *Science*, **2006**, 314 (5802), 1107-1110
- <sup>251</sup> Mayes AM, *Nature Materials*, **2005**, 4(9), 651-652
- <sup>252</sup> Ahmed S, Jones FR, *J. Mater. Sci.*, **1990**, 25 (12), 4933-4942
- <sup>253</sup> Ou Y, Yang F, Yu ZZ, *J. Polym. Sci Part B Polym. Phys*, **1998**, 36, 789-795
- <sup>254</sup> Xie XL, Liu QX, Li RKY, Zhou XP, Zhang QX, Yu ZZ, Mai YW, *Polymer*, **2004**, 45, 6665-6673
- <sup>255</sup> Yu YY, Chen CY, Cen WC, *Polymer*, **2003**, 44, 593-601
- <sup>256</sup> Liu YL, Hsu CY, Hsu KY, *Polymer*, **2005**, 46, 1851-1856
- <sup>257</sup> Lazzeri A, Bucknall CN, *J. Mater. Sci*, **1993**, 28, 6799-6808
- <sup>258</sup> Kim GM, Michler GH, *Polymer*, **1998**, 39, 5689-5697
- <sup>259</sup> Kim GM, Michler GH, *Polymer*, **1998**, 39, 5699-5703
- <sup>260</sup> Crosby AJ, Lee J-Y, *Polymer Reviews*, **2007**, 47, 217-299
- <sup>261</sup> Ash BJ, Rogers DF, Wiegand CJ, Schadler LS, Siegel RW, Benicewicz BC, Apple T, *Polymer Composites*, **2002**, 23(6), 1014-1025
- <sup>262</sup> Allen RD, Long TE, McGrath JE, *Pol. Bull.*, **1986**, 15, 127-134.
- <sup>263</sup> Deporter C, Long T, McGrath JE, *Polym. Int.*, **1994**, 33, 205-216.
- <sup>264</sup> Raghundah V, Baskaran D, Sivaram S, *J. Polym. Sci, Part A: Polym. Chem.*, **2004**, 42, 875-882.
- <sup>265</sup> Lowe A, Billingham N, Armes S, *Chem. Commun.*, **1996**, 1555-1557.
- <sup>266</sup> Bütün V, Bennet C, Vamvakaki M, Lowe A, Billingham N, Armes S, *J. Mater. Chem*, **1997**, 7(9), 1693-1695.