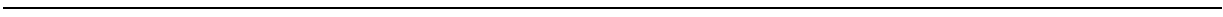


*OBERFLÄCHENFUNKTIONALISIERUNG VON
ANORGANISCHEN MATERIALIEN*

Dissertation zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
im Promotionsfach Chemie
am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Lisa-Maria Ackermann
geboren in Langen

Mainz, 2018



Dekan: Prof. Dr. Dirk Schneider

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Klaus Müllen

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Heiner Detert

Tag der mündlichen Prüfung: 19.10.2018



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 2013 bis März 2017 am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz im Arbeitskreis von Prof. Dr. Klaus Müllen durchgeführt.



Voor mijn Familie



Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
AIBA	2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin) Dihydrochlorid
AIBN	2,2'-Azobis(2-methylpropionitril)
Aliquat 336	<i>N</i> -Methyl- <i>N,N,N</i> -Trioctylammonium Chlorid (Starks' catalyst, Phasentransferkatalysator)
AMPS	2-Acrylamido-2-methylpropylsulfonsäure
ATR	<i>Engl. Attenuated Total Reflection</i>
ATRP	<i>Engl. Atom transfer radical polymerization</i>
LSCFM	<i>Engl. Laser Scanning Confocal Fluorescence Microscopy</i>
Đ	Dispersität
DCC	<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid
DCM	Dichlormethan
DETPMP	Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure)
D	Durchmesser
D _h	Hydrodynamischer Durchmesser
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMA	Dynamisch-mechanische Analyse
DMAEMA	<i>N,N</i> -Dimethylamonium-2-ethylmethacrylat
DMAP	4-(Dimethylamino)pyridin
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DOSY	<i>Engl. Diffusion Ordered Spectroscopy</i>
EHMA	2-Ethylhexylmethacrylat
Eq	Äquivalente (<i>equivalent</i>)

Abkürzung	Bedeutung
ESI	<i>Engl. Electrospray Ionization</i>
ESI-ToF-MS	<i>Engl. Electrospray Ionisation-Time of Flight-Mass spectrometry</i>
EtOAc	Ethylacetat
FD-MS	<i>Engl. Field Desorption Mass Spectrometry</i>
FRP	Freie radikalische Polymerisation
FT-IR	Infrarotspektroskopie
G'	Speichermodul
G''	Verlustmodul
Gew.-%	Gewichtsprozent
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
HPCL	<i>Engl. High Performance Liquid Chromatography</i>
ITC	<i>Engl. Isothermal Titration Calorimetry</i>
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
MA	Methacrylat
4-MABA	4-(Methacryloyloxy)butansäure
MAPHOS	Methacryloyloxyethylphosphonsäure
MAPHOSMe ₂	2-Dimethoxyphosphorylethylmethacrylat
MEHQ	4-Methoxyphenol
MeI	Methyljodid
M _w	Gewichtsmittel
MWCO	<i>Engl. Molecular Weight Cut Off</i>
NMR	<i>Engl. Nuclear Magnetic Resonance</i>
NP	Nanopartikel
NVP	N-Vinylpyrrolidon

Abkürzung	Bedeutung
oP	Organische Phase
oS	Oberflächenaktive Substanz
PBMA	Poly(butylmethacrylat)
PCHMA	Poly(cyclohexylmethacrylat)
PDI	Perylendiimid
PDI-N ₃	Azidfunktionalisiertes PDI
PDMAEMASB	Poly(<i>N,N</i> -Dimethylamino-2-ethylmethacrylatsulfobetain)
PEGMA	Poly(ethylenoxid)methacrylat
PEGMe	Poly(ethylenoxid)methylethermethacrylat
PEMA	Poly(ethylmethacrylat)
PEO	Poly(ethylenoxid)
PMI	Perylenmonoimid
PgMA	Propargylmethacrylat
PIBMA	Poly(isobutylmethacrylat)
PIPMA	Poly(isopropylmethacrylat)
PLMA	Poly(laurylmethacrylat)
PMANa	Poly(Methacrylsäure Natriumsalz)
PMDETA	Bis(2-dimethylaminoethyl)methylamin (<i>N,N,N',N'',N''</i> -Pentamethyldiethylentriamin)
PMMA	Poly(methylmethacrylat)
PMPC	Poly(2-methacryloyloxyethylphosphorylcholin)
ppm	<i>Engl. Parts per million</i>
PTMAEMA	Poly(<i>N,N,N</i> -trimethylamonium-2-ethylmethacrylat iodid)
PVP	Poly(Vinylpyrrolidon)

Abkürzung	Bedeutung
REM	Rasterelektronenmikroskopie
rpm	<i>Engl. Rounds per minute</i>
SEMA	2-Sulofethylmethacrylat
SI	<i>Engl. Scale Inhibitor</i>
SiO ₂ -NP	Silika-Nanopartikel
SS	Styrolsulfonsäure Natriumsalz
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TFA	<i>Engl. Triflouracetic acid</i>
T _g	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TMSBr	Trimethylsilylbromid
ToF	<i>Engl. Time of Flight</i>
VBPA	4-Vinylbenzylphosphonsäure
VPA	Vinylphosphonsäure
VSA	Vinylsulfonsäure

Inhaltsverzeichnis

1.	EINLEITUNG	1
1.1.	Nanopartikel und Kompositmaterialien.....	1
1.2.	Oberflächenfunktionalisierung von anorganischen Materialien.....	5
1.3.	Literatur.....	10
2.	MOTIVATION UND ZIELSETZUNG.....	15
3.	SILIKA-NANOKOMPOSITE.....	19
3.1.	Oberflächenfunktionalisierung von vorgeformten Silika-Nanopartikeln.....	19
3.1.1.	Einfluss des Molekulargewichts des Copolymers	22
3.1.2.	Einfluss der Zusammensetzung des Copolymers auf die Umhüllung der Nanopartikel	26
3.1.3.	Einfluss des Verhältnisses von Copolymer zu Nanopartikel	27
3.1.4.	Zusammenfassung der Oberflächenfunktionalisierung von Silika-Nanopartikeln	28
3.2.	Einbettung der umhüllten SiO ₂ -NP in die Matrix	29
3.2.1.	Mischungsmethoden & Verarbeitung.....	29
3.2.2.	Verwendung unterschiedlicher Matrices	34
3.2.3.	Zusammenfassung der Einbettung in die Matrix.....	38
3.3.	Bestimmung der mechanischen Eigenschaften mittels dynamisch-mechanischer Analyse	39
3.3.1.	Trocknung der Komposite & Einfluss des Lösemittels	42
3.3.2.	Einfluss des Glasübergangspunkts der Matrix	47
3.3.3.	Variationen in der Kompositherstellung und Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften.....	49
3.3.3.1.	Variation des Molekulargewichts des Copolymers.....	49
3.3.3.2.	Variation der Größe der Silika-Nanopartikel	51
3.3.3.3.	Variation des Füllstoffgehalts	53
3.3.4.	Vergleichsmessungen.....	56
3.3.4.1.	Vergleich mit der reinen Matrix	56
3.3.4.2.	Einfluss von P(EHMA- <i>stat</i> -PEGMA) in PBMA auf die Module G' und G''	59
3.3.4.3.	Nicht-funktionalisierte Silika-Nanopartikel in PBMA-Matrix	61
3.3.4.4.	Funktionalisierte Silika-Nanopartikel ohne Matrix	63
3.3.5.	Zusammenfassung der mechanischen Eigenschaften	65
3.4.	Untersuchung mittels Spannungs-Dehnungs-Versuchs.....	66

3.5.	Partikelverteilung im Komposit	70
3.5.1.	Vergleich spin-coating mit Volumenmaterial	71
3.5.2.	Zusammenfassung der Partikelverteilung im Komposit	73
3.6.	Untersuchung der Beständigkeit der Umhüllung.....	73
3.6.1.	Farbstoffmarkierung des Copolymers.....	74
3.6.2.	LSCFM-Untersuchungen	78
3.6.3.	Dialyse- und Zentrifugations-Versuche	85
3.6.4.	Untersuchungen des Verhältnisses zwischen Copolymer und Partikel während der Umhüllung	86
3.6.5.	Zusammenfassung der Untersuchung der Beständigkeit der Umhüllung.....	92
3.7.	Kompositherstellung mittels Mini-Extrusion	93
3.8.	Zusammenfassung der Silika-Nanokomposite	96
3.9.	Literatur	101
4.	EINFLUSS DER STRUKTUR AUF DIE WECHSELWIRKUNG	
	ZWISCHEN ACRYLATEN UND ZINKSULFID.....	106
4.1.	Einleitung.....	106
4.2.	Zielsetzung.....	108
4.3.	Theoretischer Hintergrund der isothermen Titrationskalorimetrie	109
4.4.	Untersuchung des Ausgangsmaterials	113
4.5.	Untersuchung alternativer Strukturen	116
4.6.	Einfluss des thermodynamischen Profils auf die angewandte Temperatur	121
4.7.	ITC-Verhalten verschiedener Homopolymere	124
4.8.	Studien zur Zusammensetzung von Copolymeren.....	130
4.9.	Ringöffnung des NVP.....	134
4.10.	Zusammenfassung und Bewertung des Einflusses der Struktur auf die Wechselwirkung zwischen Acrylaten und Zinksulfid.....	137
4.11.	Literatur	139

5.	OBERFLÄCHENFUNKTIONALISIERUNG VON GOLD-NANOPARTIKELN	143
5.1.	Einleitung und Zielsetzung	143
5.2.	Synthese	144
5.3.	Ergebnisse	147
5.4.	Zusammenfassung.....	149
5.5.	Literatur.....	151
6.	GESAMTZUSAMMENFASSUNG & AUSBLICK.....	153
7.	EXPERIMENTELLER TEIL	158
7.1.	Allgemeine Arbeitstechniken.....	158
7.2.	Instrumentelle Analysemethoden.....	158
7.2.1.	Kernresonanzspektroskopie (<i>engl. Nuclear Magnetic Resonance, NMR</i>).....	158
7.2.2.	Gelpermeationschromatographie (GPC).....	158
7.2.3.	Infrarotspektroskopie (FT-IR)	159
7.2.4.	Massenspektrometrie (FD, MALDI und ESI).....	159
7.2.5.	Thermogravimetrische Analyse (TGA).....	159
7.2.6.	Elektronenmikroskopie (REM und TEM).....	160
7.2.7.	Dynamische Lichtstreuung (DLS)	160
7.2.8.	Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)	160
7.2.9.	Spannungs-Dehnungs-Kurve	161
7.2.10.	Fluoreszenz-Konfokalmikroskopie (<i>engl. Laser Scanning Confocal Fluorescence Microscopy, LSCFM</i>)	161
7.2.11.	Isotherme Titrationskalorimetrie (ITC).....	161
7.2.12.	HPLC (<i>engl. High Performance Liquid Chromatography</i>).....	161
7.2.13.	Step Profiler	162
7.2.14.	Ultraschallfinger	162
7.2.15.	Spin-coater	162
7.2.16.	Mini-Extruder.....	162
7.2.17.	Optische Spektroskopie	162
7.3.	Synthesevorschriften	163
7.3.1.	Monomersynthese – Darstellung von 4-(Methacryloyloxy)butansäure.....	163

7.3.2.	Synthese von Homo- Co- und Terpolymeren auf Basis von Acrylaten und Methacrylaten	165
7.3.2.1.	Allgemeine Synthesevorschrift für die freie radikalische Polymerisation mittels 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril).....	165
7.3.2.2.	Allgemeine Synthesevorschrift für freie radikalische Polymerisation mittels 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin) Dihydrochlorid.....	169
7.3.3.	Postfunktionalisierung zum Einführen von Ladung und Farbstoff	172
7.3.3.1.	Esterhydrolyse der Phosphonsäureester zum Einführen einer negativen Ladung	172
7.3.3.2.	Quaternisierung zum Einführen einer positiven Ladung	173
7.3.3.3.	Quaternisierung zum Einführen einer zwitterionischen Ladung	173
7.3.3.4.	Farbstoffmarkierung.....	173
7.3.3.4.1.	Verseifung von PDI.....	174
7.3.3.4.2.	Einführung des Azids.....	174
7.3.3.4.3.	Click-Reaktion zwischen PDI und Terpolymer	175
7.3.4.	Umhüllung der SiO ₂ -NP mit amphiphilen Copolymeren.....	176
7.3.5.	Herstellung von Silika-Nanokompositen	176
7.4.	NMR-Daten der Polymere	177
7.5.	Literatur	192
I.	LEBENS LAUF	193
II.	PUBLIKATIONEN	195
III.	DANKSAGUNG	197

1. EINLEITUNG

1.1. Nanopartikel und Kompositmaterialien

Nanokomposite (lat. *Composition* = Zusammenstellung) sind eine Unterklasse von Hybridmaterialien, bei denen mindestens eine Komponente im Nanometerbereich (1-100 nm) vorliegt.¹ In dieser Arbeit wird auf Materialien eingegangen, für die anorganische Nanopartikel, eingearbeitet in Polymere, zum Einsatz kommen. Durch die Vielfältigkeit der Nanokomposite hat das wirtschaftliche Interesse an solchen Materialien in den letzten Jahren stark zugenommen. So betrug das Weltmarktvolumen für Nanomaterialien (Nanopartikel, -hohlkörper, -fasern, -komposite, -beschichtungen) 2012 15,9 Mrd. \$ und wird für 2017 auf 37,3 Mrd. \$ geschätzt.²

Der Begriff Nanopartikel (NP) setzt sich aus dem griechischen Wort *nanos* = zwerghaft und dem lateinischen Wort *particular* = Teil zusammen und beschreibt ein Teilchen, welches in der Größenordnung von 10 bis 100 Nanometern zu finden ist.³ Nanopartikel können aus organischen Polymeren oder anorganischen Materialien wie Metallen, Metalloxiden oder auch Kohlenstoffmaterialien aufgebaut sein.⁴ Der Einsatz von Nanopartikeln zur Einarbeitung in andere Materialien und damit der Herstellung eines Hybridmaterials ist in unserem heutigen Leben weit verbreitet. Diese finden Anwendung in Bereichen von der Kosmetik über Klebstoffe, Beschichtungen und Lacke, Pigmente, Farben und synthetischem Kautschuk bis hin zur medizinischen Anwendung in der Wirkstofffreisetzung oder der Diagnostik.⁵⁻²⁰ Auch in der Katalyse ist die Anwendung von Nanopartikeln gängig, ebenso wie in der Papierindustrie.²¹⁻²⁴ So finden sich in unserem Alltag, beispielsweise in Autos, Festplattenlaufwerken und Gartenmöbeln, in Polymere eingearbeitete Nanopartikel, die zur Verstärkung der Kunststoffe dienen und diese somit beständiger gegen äußere Einflüsse wie Abnutzung oder UV-Strahlung machen.^{4, 25-27} Dabei ist die Kombination zweier verschiedenartiger Materialien keinesfalls eine Entwicklung dieses Jahrhunderts. Die Geschichte der Hybridmaterialien reicht bis in die Antike, in der zur Herstellung von hellen und intensiven Farben verschiedene Mischungen aus Farben und anorganischen Pigmenten

eingesetzt wurden.²⁸ Mit dem Beginn der Entwicklung neuer Charakterisierungsmethoden im 19. und 20. Jahrhundert eröffnete sich das Gebiet der sogenannten Kolloidchemie, die sich mit der Erforschung von Partikeldispersionen beschäftigt. Dabei stand die Erforschung von Gold im Vordergrund, welches schon zu Zeiten der Römer in der Glasherstellung Anwendung fand, um dieses rot zu färben, bevor sich das Gebiet nach und nach um weitere Materialien erweiterte.²⁹

Der Einsatz von Nanopartikeln in Kombination mit anderen Materialien hat zusätzlich weitere Anwendungsmöglichkeiten als die Färbung und kann zur Veränderung der Eigenschaften der verwendeten Materialien führen. Das generelle Bestreben bei der Herstellung eines Hybridmaterials, welches mit der Nutzung von Nanopartikeln als Nanokomposit bezeichnet wird, besteht darin, die positiven Eigenschaften der eingesetzten Materialien miteinander zu verknüpfen und die jeweils nachteiligen zu überwinden. Polymere sind einfach zu verarbeiten und zu verformen, jedoch relativ weiche Materialien. Durch die Einbettung von Silika-Nanopartikel, welche ihrerseits schlecht in Form zu bringen, dafür aber mechanisch stabil und hart sind, können Polymere zu einem widerstandsfähigen Material umgewandelt werden. Dieses ist immer noch wie ein Polymer zu verarbeiten, verfügt aber über verbesserte mechanische Eigenschaften.^{28, 30} Auch die Korrosionsbeständigkeit und das elektrisch- oder thermisch-isolierende Verhalten von Polymeren kann auf die anorganischen Materialien einen positiven Einfluss nehmen, welche wiederum den Vorteil mit sich bringen, die Kosten des Materials deutlich zu senken.³¹ Durch die Kombination von anorganischen Nanopartikeln mit Polymeren ergeben sich folglich neuartige Materialien, mit verbesserter Prozessierbarkeit und optimierten Eigenschaften. Zahlreiche Beispiele für die Kombination verschiedener Materialien wurden in den letzten Jahren beschrieben.³²⁻
³³ Eine kleine Übersicht über die Vielfältigkeit der Eigenschaften von Polymeren und anorganischen Materialien soll Tabelle 1-1 geben.

Tabelle 1-1: Übersicht der allgemeinen Eigenschaften typischer Polymere und anorganischer Materialien, H-Brücken=Wasserstoffbrückenbindungen, T_g =Glasübergangspunkt. Übersicht aus dem Original von *Hybrid Materials edited by Guido Kickelbick*.²⁸

Eigenschaften	Polymer	Anorganische Materialien
Art der Bindung	Kovalent, C-C, Van-der-Waals-Wechselwirkung, H-Brücken	Ionisch oder kovalent
Glasübergangspunkt	-120 – 200 °C	>> 200 °C
Thermische Stabilität	<350 – 450 °C	>> 100 °C
Dichte	0,9 – 1,2 kg/m ³	2,0 – 4,0 kg/m ³
Brechungsindex	1,2 – 1,6	1,2 – 2,7
Mechanische Eigenschaften	Elastisch Plastisch Gummiartig	Hart Fest Brüchig
(in Abhängigkeit des T_g)		
Elektronische Eigenschaften	Isolierend bis leitend	Isolierend bis halbleitend
Verarbeitung	Hoch (Formpressen, Gießen, Filmbildung)	Gering für Pulver Hoch für Sol-Gel-Filme

Aufgrund der vielfältigen Einsatzfähigkeiten werden die Komposite bestehend aus Kombinationen von Polymeren und anorganischen Materialien zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften wie Zugfestigkeit, Schlagzähigkeit, Kratzfestigkeit und Härte, aber beispielsweise auch zur Erhöhung der UV-Beständigkeit und des Brechungsindex, der Flammenbeständigkeit und der thermischen Stabilität hergestellt.³⁴⁻³⁷ Dies wird zum Beispiel erreicht, indem ZnO₂-Nanopartikel in PMMA eingebettet werden, um die UV-Beständigkeit von Plexiglas zu erhöhen, da ZnO₂-NP in der Lage sind, UV-Strahlung zu absorbieren. Auf diese Weise wird die Energie vom NP aufgenommen und führt nicht zu einer Zerstörung des Polymers. Werden SiO₂-Nanopartikel in Polyurethanlacke eingebracht, können die NP mechanische Energie aufnehmen und führen somit zur Verbesserung der Kratzfestigkeit.³⁸⁻³⁹ Ebenso kann zur Erhöhung der thermischen Stabilität TiO₂ in PMMA eingearbeitet werden.⁴⁰ Die Vielfältigkeit der eingesetzten anorganischen Materialien wird durch die Variation der

Form weiter erhöht. So können nicht nur sphärische, sondern auch stäbchen-, plättchen- oder faserartige Materialien verwendet werden, welche wiederum neue Eigenschaften in die Materialien einbringen.^{27, 41}

Die eingesetzten Nanopartikel können auf verschiedene Weisen hergestellt werden. Für die Gewinnung von Metalloxid-Nanopartikeln ist der Sol-Gel-Prozess die am weitesten verbreitete Methode. Hierfür wird ein Metall-Alkoxid der allgemeinen Struktur $M(OR)_x$ (M=Metall, R=Alkylgruppe) als Vorläufermaterial eingesetzt. Dieses wird in der Regel in einem Alkohol vorgelegt, und anschließend wird die Hydrolyse und Kondensationsreaktion unter saurer oder basischer Katalyse ausgelöst. Für die Herstellung von SiO_2 -NP mit dieser Methode wird sie auch Stöber-Prozess genannt.⁴²⁻⁴³ Als weiteres Verfahren bietet sich beispielsweise die kontrollierte Fällung in Lösung mittels Ostwald-Reifung an, bei der sich kleine Tröpfchen zu größeren zusammenschließen. Auf diese Weise können unter anderem CdS-, Ag-, TiO_2 - und Ge-NP hergestellt werden.^{23, 44-47} Außerdem werden Partikel mit Hilfe der elektrolytischen Abscheidung und mit dem seltener gebrauchten Verfahren der chemischen Gasphasenabscheidung erhalten.⁴⁸⁻⁴⁹ Eine detaillierte Beschreibung zusätzlicher Methoden wird in der Literatur von Guido Kickelbick beschrieben.⁵⁰

Die resultierenden Partikel unterscheiden sich nicht nur in ihrer Größe, sondern auch in ihrer Dichte und inneren Beschaffenheit. Für den Einfluss auf die Matrix, den die Einbettung der Partikel hervorruft, ist die Partikelgröße jedoch besonders hervorzuheben. Gleichzeitig ist dies der Parameter, der Nanokomposite stark von anderen Kompositen, bei denen Füllmaterialien im Mikrometerbereich eingesetzt werden, unterscheidet. Durch ihre geringe Größe verändert sich das Verhältnis des Volumens zur Oberfläche signifikant, sodass im Vergleich zur Menge der eingesetzten Partikel eine besonders große Oberfläche entsteht, die die Ankerpunkte für die Wechselwirkung mit dem umgebenden Medium bereitstellt.⁵¹⁻⁵² Folglich ist im Nanometerbereich ein deutlich geringerer Füllstoffgehalt nötig, um denselben Effekt wie mit einem Füllstoff im Mikrometerbereich zu erzielen.⁵³ Die Verwendung großer Partikel, ebenso wie einer hohen Anzahl an Nanopartikeln, bringt jedoch gleichzeitig den Nachteil mit sich, dass durch die größere Menge an anorganischem Material eine Sprödigkeit in das finale Material eingebracht werden kann. Dies ist der Literatur beispielsweise für SiO_2 -NP in Acrylnitril-Butadien-Kautschuk beschrieben.⁵⁴

1.2. Oberflächenfunktionalisierung von anorganischen Materialien

Während der Einbettung von Nanopartikeln in ein Polymer, welches als Matrix bezeichnet wird, kann es zum Auftreten von Aggregation kommen, welche unbedingt unterbunden werden muss. Speziell im Fall von Silika-Nanopartikeln ist die interpartikuläre Wechselwirkung stark ausgeprägt, da durch die Elektronegativitätsdifferenz von Silizium und Sauerstoff ein polares Material vorliegt.⁵⁵⁻⁵⁶ Aufgrund der starken Wechselwirkung, die zwischen den Partikeln herrscht, zeigen diese eine hohe Tendenz zur Aggregation, welche durch mangelnde Kompatibilität zur Matrix verstärkt wird. Aus diesem Grund müssen die Partikel oberflächenfunktionalisiert werden. Auf diese Weise wird das Aggregationsverhalten verringert und die Möglichkeit gegeben, die Oberfläche an die entsprechende Matrix, je nach Einsatzgebiet, anzupassen.⁴ Die Unterschiede, die sich in den Materialien dadurch ergeben, sind in Abbildung 1-1 schematisch dargestellt.

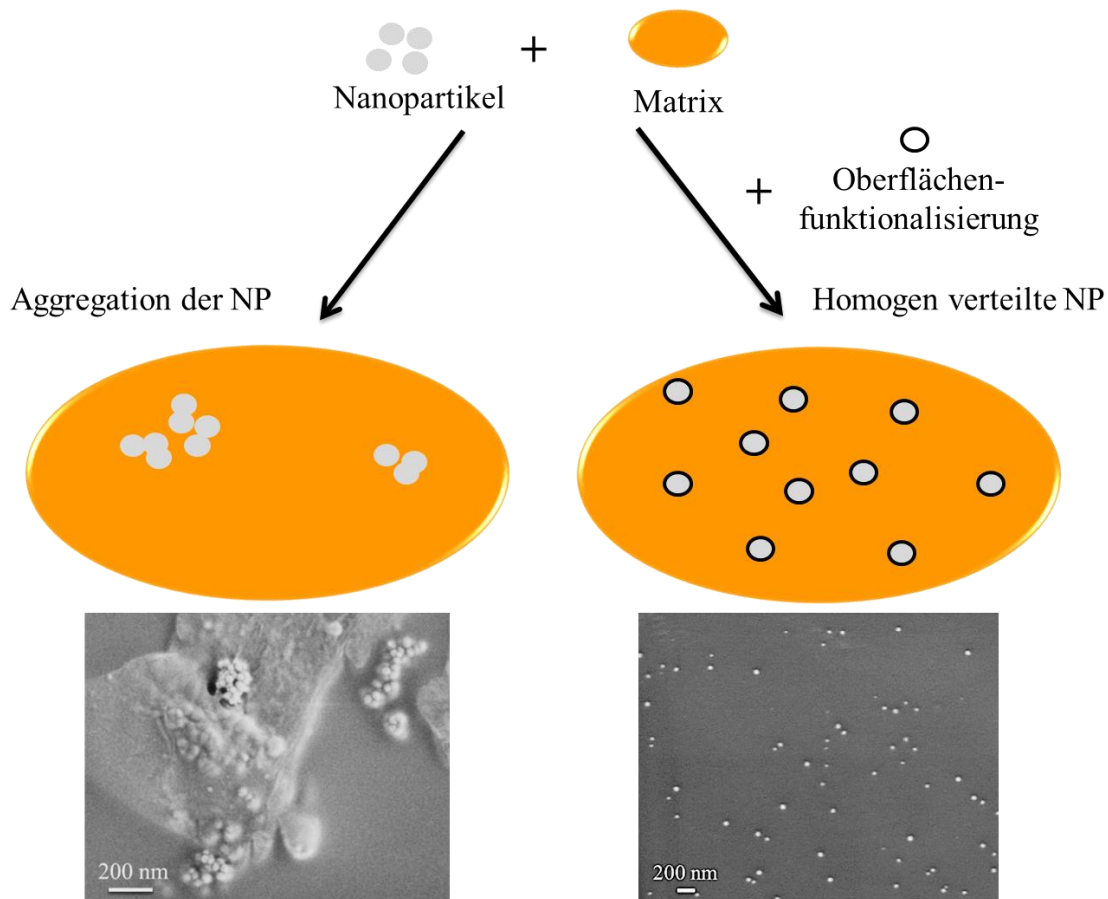


Abbildung 1-1: Schematische Darstellung der Unterschiede für die Einbettung unfunktionalisierter NP gegenüber funktionalisierter NP und resultierender Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen von SiO₂-NP in Poly(*n*-butylmethacrylat)

Für die Oberflächenfunktionalisierung ergeben sich verschiedene, in der Literatur etablierte Methoden, die größtenteils auf der Bildung von kovalenten Bindungen zwischen der Hülle und der Partikeloberfläche beruhen. So kommen im konkreten Fall der Silika-Nanopartikel kleine Moleküle mit einer oder mehreren Silangruppen zum Einsatz, welche in einer Kondensationsreaktion zu kovalenten Si-O-Si Bindungen verbunden werden können.⁵⁷ Auch Polymere können durch verschiedene Methoden für die Oberflächenfunktionalisierung verwendet werden. Durch das Aufbringen von Katalysatoren für die ATRP (*engl. Atom transfer radical polymerization*) oder von Monomeren können mittels der „*grafting from*“-Methode Polymere auf der Oberfläche angebunden werden.⁵⁸⁻⁵⁹ Auch „*grafting-onto*“ ist mit dem Einsatz entsprechender Polymere möglich.⁶⁰⁻⁶² Eine weitere Alternative stellt die *in-situ* Herstellung von Nanopartikeln in einer Emulsion dar, welche in der Literatur beispielsweise von

Khrenov et al. sowie Schmidtke et al. beschrieben wurde.⁶³⁻⁶⁴ Hierbei ist das Knüpfen von kovalenten Bindungen nicht länger nötig, und die Partikelgröße kann mit dem Molekulargewicht des Polymers gesteuert werden. Sollen vorgeformte Nanopartikel zum Einsatz kommen, können ebenfalls ähnliche amphiphile Copolymere für die Kompatibilisierung verwendet werden. Hierfür bietet sich die Verwendung eines Mehrkomponenten-Lösemittelsystems an, welches in der Gruppe von Klaus Müllen entwickelt und patentiert wurde.⁶⁵⁻⁶⁶ Diese Methode macht die Umhüllung verschiedener Nanomaterialien durch den Einsatz von amphiphilen Copolymeren in einem schnellen und wenige Schritte umfassenden Prozess möglich. Durch das Fehlen von kovalenten Bindungen vergrößert sich der Anwendungsbereich der amphiphilen Copolymere, welche durch ihre starke Wechselwirkung zwischen den hydrophilen Bereichen der Copolymere und der Oberfläche der Nanopartikel dennoch den anderen Partikeln im Hinblick auf die Stabilität in nichts nachstehen.

Nach erfolgter Kompatibilisierung der Nanopartikel stellt das Einbetten einen kritischen Schritt dar, weil Aggregation vermieden werden muss. Dieser wird in der Literatur durch simples Mischen mit anschließendem *spin-coaten* oder *drop-cast* beschrieben.⁶⁰ Ein industrienaher Ansatz ist der Einsatz von Extrudern, welche durch entgegengesetzte Scherbewegungen zweier Schnecken zu einer intensiven Durchmischung von zwei oder mehr Komponenten führen. Um ein Aggregieren der Partikel zu unterbinden, kommt häufig zusätzlich Ultraschall zum Einsatz.^{26, 55, 67} Dennoch bleibt nach erfolgreicher Kompatibilisierung der Nanopartikel die Art der Einbettung eine Schlüsselstelle, um die häufig auftretende Re-Aggregation zu vermeiden.⁶⁸ Durch die Re-Aggregation wird der positive Effekt, der durch die Einarbeitung von anorganischen Nanopartikeln in ein Polymer erzielt werden will, umgekehrt, und eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften ist die Folge.⁶⁹ Aufgrund des Vorhandenseins von Aggregaten wird eine inhomogene Substanz erhalten, welche durch die unterschiedlichen Eigenschaften der eingesetzten Komponenten zu einem spröden Material führt.^{54, 70-71} Daher ist es notwendig, die Nanopartikel homogen in der Matrix zu verteilen, um das bestmögliche Resultat zu erzielen.

Sind die Nanopartikel homogen in der Matrix verteilt, können die Kombinationen aus Nanopartikeln und Polymeren unterschiedliche Eigenschaften beeinflussen. Im Vordergrund stehen hier für die Silika-Nanokomposite die mechanischen

Eigenschaften. Hierzu gibt es bereits Studien, wie beispielsweise die Arbeiten der Gruppe von Limin Wu, die sich mit der Einarbeitung von Silika-Partikeln in verschiedenen Matrices beschäftigen und unterschiedliche Einflussfaktoren auf die mechanischen Eigenschaften untersuchen.^{53, 72-73} So konnte 2002 gezeigt werden, dass der E-Modul, aber auch die Zugfestigkeit, die UV-Absorption und die Härte von Polyurethan durch Einarbeitung von bis zu 10 Gew.% Silika mit einer Partikelgröße von 20 nm deutlich gegenüber der Einarbeitung von Mikro-Silika oder *Fumed*-Silika verbessert werden konnte.⁵³ Ebenfalls 2002 konnte dieselbe Forschungsgruppe eine Studie zu verschiedenen Herstellungsarten von acrylischem Latex/Nano-SiO₂ vorstellen und feststellen, dass die nachträgliche Einbringung der Partikel in eine bereits bestehende Matrix mit Hilfe starker Scherkräfte bessere mechanische Eigenschaften (Zugfestigkeit und Reißdehnung) zur Folge hat als die in-situ Polymerisation.⁷² Zusätzlich wurde der Einfluss von 1-7 Gew.% Silika in der Matrix untersucht, mit dem Ergebnis, dass bei einem Anteil von 3 Gew.% Silika ein Maximum für Zugfestigkeit und Reißdehnung erreicht wird. Dasselbe gilt für die Bestimmung des Glasübergangs, der mittels dynamisch-mechanischer Analyse (DMA) bestimmt wurde. 2014 wurde von derselben Gruppe eine Studie publiziert, die im Gegensatz zu den vorangegangenen Kompositen zuvor funktionalisierte Silika-Nanopartikel verwendet.⁷³ Hierfür wurde, wie auch in vielen anderen Publikationen zu finden, ein Silan (genauer: Glycidoxypropyl-trimethoxysilan) verwendet, welches kovalent auf die Oberfläche der Silika-Nanopartikel gebunden werden kann und zu starker Vernetzung führt. Folglich ist es der Gruppe um Limin Wu et al. gelungen, Silika-Nanokomposite mit einem gewichtsprozentualen Anteil an Silika von bis zu 60 % in Poly(methylmethacrylat-butylacrylat)-Matrix herzustellen. Wie zu erwarten, konnten durch den enormen Anteil an anorganischem Material der E-Modul und die Härte gegenüber herkömmlichen Polymeren stark verbessert werden.⁷³ Dennoch deckt diese Studie nicht alle Einflussfaktoren ab. Beispielsweise wurde nicht untersucht, welchen Unterschied eine Veränderung des kompatibilisierenden Agenzes auf die mechanischen Eigenschaften hat. Mit dieser Frage beschäftigt sich die Gruppe um Zhijun Zhang.⁷⁴ Hier wurde Silika mittels 3-Aminopropyltrimethoxysilan oder Hexamethyldisilazan aminiert bzw. methyliert, um die mechanischen Eigenschaften nach Einbettung in eine Polyoxymethylen-Matrix mit 0,1-5 Gew.% zu untersuchen. Hierbei wurde festgestellt, dass aminierte Silika-Partikel aggregieren, wohingegen methylierte Silika-Partikel

homogen in die Matrix eingebettet werden können (mittels *melt-blending*). Folglich sind auch die mechanischen Eigenschaften des letzteren besser, dennoch können auch die aminierten Partikel der E-Modul und die Zugfestigkeit gegenüber dem unbehandelten Polymer verbessern.⁷⁴ Abschließend lässt sich sagen, dass in der Literatur zwar Studien zu den einzelnen Parametern im Silika-Nanokomposit vorgestellt werden, jedoch nie der komplette Zusammenhang zwischen den Parametern und den mechanischen Eigenschaften dargestellt wird.^{52, 75-86} Zusätzlich wird dies nicht in den Kontext der Art der Herstellung und der Verarbeitung gestellt, sodass diese Einflussfaktoren auf die resultierenden Eigenschaften außer Acht gelassen werden.

1.3. Literatur

1. Kickelbick, G., Introduction to Hybrid Materials. In Hybrid Materials, Kickelbick, G., Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, **2007**.
2. Forschung, B. f. B. u. nano.DE-Report; **2013**.
3. Toh, H. S.; Compton, R. G., 'Nano-impacts': An Electrochemical Technique for Nanoparticle Sizing in Optically Opaque Solutions. *ChemistryOpen*, **2015**, *4* (3), 261-3.
4. Vengatesan, M. R. M., Vikas, Surface Modification of Nanomaterials for Application in Polymer Nanocomposites: An Overview. In Surface Modification of Nanoparticle and Natural Fiber Fillers, OUP Oxford: **2011**.
5. Raj, S.; Jose, S.; Sumod, U. S.; Sabitha, M., Nanotechnology in cosmetics: Opportunities and challenges. *Journal of Pharmacy & Bioallied Sciences*, **2012**, *4* (3), 186-193.
6. Taylor, J. W.; Winnik, M. A., Functional latex and thermoset latex films. *JCT Research*, **2004**, *1* (3), 163-190.
7. Nakayama, Y., Development of novel aqueous coatings which meet the requirements of ecology-conscious society: novel cross-linking system based on the carbonyl-hydrazide reaction and its applications. *Progress in Organic Coatings*, **2004**, *51* (4), 280-299.
8. Padget, J. C., Polymers for water-based coatings - a systematic overview. *J. Coat. Technol.*, **1994**, *66* (839), 89-105.
9. Appel, E. A.; Scherman, O. A., Gluing gels: A nanoparticle solution. *Nat Mater*, **2014**, *13* (3), 231-232.
10. Perera, D. Y., Effect of pigmentation on organic coating characteristics. *Progress in Organic Coatings*, **2004**, *50* (4), 247-262.
11. Ahamed, M.; AlSalhi, M. S.; Siddiqui, M. K. J., Silver nanoparticle applications and human health. *Clin. Chim. Acta*, **2010**, *411* (23-24), 1841-1848.
12. Pulit-Prociak, J.; Stoklosa, K.; Banach, M., Nanosilver products and toxicity. *Environ. Chem. Lett.*, **2015**, *13* (1), 59-68.
13. Bierwagen, G., The physical chemistry of organic coatings revisited—viewing coatings as a materials scientist. *Journal of Coatings Technology and Research*, **2008**, *5* (2), 133-155.
14. Markert, G., Neue aspekte der industriellen emulsionspolymerisation. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, **1984**, *123* (1), 285-306.
15. Mittal, V., Effects of processing conditions. In Nanocomposites with Biodegradable Polymers: Synthesis, Properties, and Future Perspectives, OUP Oxford: **2011**.
16. Mura, S.; Nicolas, J.; Couvreur, P., Stimuli-responsive nanocarriers for drug delivery. *Nat. Mater.*, **2013**, *12* (11), 991-1003.
17. Kamaly, N.; Xiao, Z.; Valencia, P. M.; Radovic-Moreno, A. F.; Farokhzad, O. C., Targeted polymeric therapeutic nanoparticles: design, development and clinical translation. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41* (7), 2971-3010.
18. Lewinski, N.; Colvin, V.; Drezek, R., Cytotoxicity of Nanoparticles. *Small*, **2008**, *4* (1), 26-49.
19. Zhang, L.; Gu, F. X.; Chan, J. M.; Wang, A. Z.; Langer, R. S.; Farokhzad, O. C., Nanoparticles in Medicine: Therapeutic Applications and Developments. *Clinical Pharmacology & Therapeutics*, **2008**, *83* (5), 761-769.

20. Bao, G.; Mitragotri, S.; Tong, S., Multifunctional nanoparticles for drug delivery and molecular imaging. *Annu. Rev. Biomed. Eng.*, **2013**, *15*, 253-282.
21. Nietzel, S.; Joe, D.; Krumpfer, J. W.; Schellenberger, F.; Alsaygh, A. A.; Fink, G.; Klapper, M.; Müllen, K., Organic nanoparticles as fragmentable support for Ziegler–Natta catalysts. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2015**, *53* (1), 15-22.
22. Naundorf, C.; Matsui, S.; Saito, J.; Fujita, T.; Klapper, M.; Müllen, K., Ultrahigh molecular weight polyethylene produced by a bis(phenoxy-imine) titanium complex supported on latex particles. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2006**, *44* (9), 3103-3113.
23. Schwager, F. Synthese von modifizierten anorganischen Nanopartikeln für polymere Nanokomposite. **2009**.
24. Schottner, G., Hybrid Sol-Gel-Derived Polymers: Applications of Multifunctional Materials. *Chemistry of Materials*, **2001**, *13* (10), 3422-3435.
25. Pinnavia, T. J. a. B., G. W., Polymer-Clay Nanocomposites. John Wiley & Sons: New York, **2000**.
26. Gupta, R. K. K., Elliot; Kim, Wwang-Jea, Polymer Nanocomposites Handbook. Boca Raton, **2010**.
27. Pukánszky, B., Interfaces and interphases in multicomponent materials: past, present, future. *European Polymer Journal*, **2005**, *41* (4), 645-662.
28. Borchardt, L.; Oschatz, M.; Frind, R.; Kockrick, E.; Lohe, M. R.; Hauser, C. P.; Weiss, C. K.; Landfester, K.; Buchner, B.; Kaskel, S., Ceria/silicon carbide core-shell materials prepared by miniemulsion technique. *Beilstein journal of nanotechnology*, **2011**, *2*, 638-44.
29. Stelzig, S. H., Synthese organisch-anorganischer Hybridmaterialien in Mehrkomponenten-Lösungsmittelsystemen. **2009**.
30. Jeon, I.-Y.; Baek, J.-B., Nanocomposites derived from polymers and inorganic nanoparticles. *Materials*, **2010**, *3*, 3654-3674.
31. Sharp, K. G., Inorganic/organic hybrid materials. *Advanced Materials*, **1998**, *10* (15), 1243-1248.
32. Kango, S.; Kalia, S.; Celli, A.; Njuguna, J.; Habibi, Y.; Kumar, R., Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic–inorganic nanocomposites—A review. *Prog Polym Sci*, **2013**, *38* (8), 1232-1261.
33. Reddy, B. S. R.; Editor, Advances in diverse industrial applications of nanocomposites. InTech: **2011**; p 578 pp.
34. Breiner, J. M.; Mark, J. E., Preparation, structure, growth mechanisms and properties of siloxane composites containing silica, titania or mixed silica-titania phases. *Polymer*, **1998**, *39* (22), 5483-5493.
35. Rong, M. Z. Z., Ming Qiu; Zheng, Yong Xiang; Zeng, Han Min; Walter, R.; Friedrich, K., Structure-property relationships of irradiation grafted nano-inorganic particle filled polypropylene composites. *Polymer*, **2001**, *42*, 167-183.
36. Yang, H.; Zhang, Q.; Guo, M.; Wang, C.; Du, R.; Fu, Q., Study on the phase structures and toughening mechanism in PP/EPDM/SiO₂ ternary composites. *Polymer*, **2006**, *47* (6), 2106-2115.
37. Sinha Ray, S.; Okamoto, M., Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, **2003**, *28* (11), 1539-1641.
38. Barna, E.; Bommer, B.; Kürsteiner, J.; Vital, A.; Trzebiatowski, O. v.; Koch, W.; Schmid, B.; Graule, T., Innovative, scratch proof nanocomposites for clear

- coatings. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **2005**, 36 (4), 473-480.
39. Yeganeh, S. P. K., M., R., Optimization of Mechanical Properties of Polyurethane/SiO₂ Nanocomposite on Polypropylene for Automotive Clear Coating by Taguchi Method. *Progress in Color, Colorants and Coatings*, **2015**, 8, 295-307.
40. Patra, N.; Salerno, M.; Malerba, M.; Cozzoli, P. D.; Athanassiou, A., Improvement of thermal stability of poly(methyl methacrylate) by incorporation of colloidal TiO₂ nanorods. *Polym. Degrad. Stab.*, **2011**, 96 (7), 1377-1381.
41. Terrones, M., Carbon nanotubes: synthesis and properties, electronic devices and other emerging applications. *International Materials Reviews*, **2013**, 49 (6), 325-377.
42. Bourgeat-Lami, E., Hybrid Organic/Inorganic Particles. In *Hybrid Materials*, Kickelbick, G., Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, **2007**.
43. Stoeber, W.; Fink, A.; Bohn, E., Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *J. Colloid Interface Sci.*, **1968**, 26 (Copyright (C) 2013 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.), 62-9.
44. Rossetti, R.; Ellison, J. L.; Gibson, J. M.; Brus, L. E., Size effects in the excited electronic states of small colloidal CdS crystallites. *The Journal of Chemical Physics*, **1984**, 80 (9), 4464-4469.
45. Henglein, A., Chemical and optical properties of small metal particles in aqueous solution. *Isr. J. Chem.*, **1993**, 33 (1), 77-88.
46. Hagfeldt, A.; Grätzel, M., Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems. *Chem. Rev.*, **1994**, 95, 49-68.
47. Heath, J. R.; Shiang, J. J.; Alivisatos, A. P., Germanium quantum dots: optical properties and synthesis. *J. Chem. Phys.*, **1994**, 101 (2), 1607-15.
48. Liu, L.; Hu, J.-M.; Zhang, J.-Q.; Cao, C.-N., Improving the formation and protective properties of silane films by the combined use of electrodeposition and nanoparticles incorporation. *Electrochim. Acta*, **2006**, 52 (2), 538-545.
49. Lei, L.; Chu, H. P.; Hu, X.; Yue, P.-L., Preparation of heterogeneous photocatalyst (TiO₂/Alumina) by metallo-organic chemical vapor deposition. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1999**, 38 (9), 3381-3385.
50. Kickelbick, G., *Hybrid Materials - Synthesis, Characterization, and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, **2007**.
51. Spanoudakis, J.; Young, R. J., Crack propagation in a glass particle-filled epoxy resin. Part 1. Effect of particle volume fraction and size. *J. Mater. Sci.*, **1984**, 19 (2), 473-86.
52. Rong, M. Z. Z., Ming Qiu; Pan, Shun Long; Friedrich, Klaus, Interfacial Effects in Polypropylene-Silica Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, **2004**, 92 (3).
53. Zhou, S. W., Limin; Sun, Jian; Shen, Weidian, The change of the properties of acrylic-based polyurethane via addition of nano-silica. *Progress in Organic Coatings*, **2002**, 45, 33-42.
54. de Castro, J. G.; Zargar, R.; Habibi, M.; Varol, S. H.; Parekh, S. H.; Hosseinkhani, B.; Adda-Bedia, M.; Bonn, D., Nonmonotonic fracture behavior of polymer nanocomposites. *arXiv.org, e-Print Arch., Condens. Matter*, **2015**, 1-5.

-
55. Isayev, A. I. H., C. K.; Kim, K. J., Continuous mixing and compounding of polymer/filler and polymer/polymer mixtures with the aid of ultrasound. *Rubber Chem. Technol.*, **2003**, 76 (4), 923.
 56. Kim, W. J. W., J. L., Breakdown of silica agglomerates and other particles during mixing in an internal mixer and their processing character. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2000**, 6 (4), 262-269.
 57. Reculosa, S. P.-L., C.; Ravaine, S.; Mingotaud, C.; Duguet, E.; Bourgeat-Lami, E., Syntheses of Raspberry-like Silica/Polystyrene Materials. *Chem. Mater.*, **2002**, 14.
 58. Matyjaszewski, K.; Dong, H.; Jakubowski, W.; Pietrasik, J.; Kusumo, A., Grafting from Surfaces for "Everyone": ARGET ATRP in the Presence of Air. *Langmuir*, **2007**, 23 (8), 4528-4531.
 59. El Harrak, A.; Carrot, G.; Oberdisse, J.; Jestin, J.; Boué, F., Atom transfer radical polymerization from silica nanoparticles using the 'grafting from' method and structural study via small-angle neutron scattering. *Polymer*, **2005**, 46 (4), 1095-1104.
 60. Zou, H. W., Shishan; Shen, Jian, Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and Applications. *Chem. Rev.*, **2008**, 108.
 61. Bauer, F.; Glasel, H.-J.; Decker, U.; Ernst, H.; Freyer, A.; Hartmann, E.; Sauerland, V.; Mehnert, R., Trialkoxysilane grafting onto nanoparticles for the preparation of clear coat polyacrylate systems with excellent scratch performance. *Prog. Org. Coat.*, **2003**, 47 (2), 147-153.
 62. Flesch, C.; Delaite, C.; Dumas, P.; Bourgeat-Lami, E.; Duguet, E., Grafting of poly(ϵ -caprolactone) onto maghemite nanoparticles. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2004**, 42 (23), 6011-6020.
 63. Khrenov, V.; Klapper, M.; Koch, M.; Müllen, K., Surface Functionalized ZnO Particles Designed for the Use in Transparent Nanocomposites. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2005**, 206 (1), 95-101.
 64. Schmidtke, K.; Stelzig, S. H.; Geidel, C.; Klapper, M.; Müllen, K., Complex Inorganic/Organic Core-Shell Particles by an Inverse Emulsion Technique. *Macromol Symp*, **2010**, 296 (1), 28-37.
 65. Stelzig, S. H.; Klapper, M.; Müllen, K., A Simple and Efficient Route to Transparent Nanocomposites. *Advanced Materials*, **2008**, 20 (5), 929-932.
 66. Pahnke, J. J., Gerhard; Koch, Matthias; Klapper, Markus; Stelzig, Simon Mit Copolymeren oberflächenmodifizierte Partikel. **2006**.
 67. Ansarifard, A. W., L.; Ellis, R. J.; Kirtley, S. P., Method for preparing rubber formulations using silanized silica nanofillers. *Rubber World*, **2007**, 236 (1), 24-29.
 68. Ashton, H. C., The Incorporation of Nanomaterials into Polymer Media. In *Polymer Nanocomposites Handbook*, Gupta, R. K. K., Elliot; Kim, Kwang-Jea, Ed. Taylor and Francis Group, LLC: **2010**.
 69. Oberdisse, J., Aggregation of colloidal nanoparticles in polymer matrices. *Soft Matter*, **2006**, 2 (1), 29-36.
 70. Zhu, Z.-K.; Yang, Y.; Yin, J.; Qi, Z.-N., Preparation and properties of organosoluble polyimide/silica hybrid materials by sol-gel process. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1999**, 73 (14), 2977-2984.
 71. Roesler, J., Harders, Harald; Baeker, Martin, *Mechanical Behaviour of Engineering Materials*. Springer: Berlin, Heidelberg, New York, **2007**.

-
72. Xiong, M. W., Limin; Zhou, Shuxue; You, Bo, Preparation and characterization of acrylic latex/nano-SiO₂ composites. *Polymer International*, **2002**.
 73. Wu, Y.; Hu, D.; Su, Y.-H.; Hsiao, Y.-L.; You, B.; Wu, L., Synthesis and film performances of SiO₂/P(MMA-BA) core-shell structural latex. *Progress in Organic Coatings*, **2014**, 77 (6), 1015-1022.
 74. Guo, L.; Xu, X.; Zhang, Y.; Zhang, Z., Effect of functionalized nanosilica on properties of polyoxymethylene-matrix nanocomposites. *Polymer Composites*, **2014**, 35 (1), 127-136.
 75. Wu, C. L. Z., Ming Qiu; Rong, Min Zhi; Friedrich, Klaus, Tensile performance improvement of low nanoparticles filled polypropylene composites. *Composites Science and Technology*, **2002**.
 76. Chau, J. L. H.; Hsieh, C.-C.; Lin, Y.-M.; Li, A.-K., Preparation of transparent silica-PMMA nanocomposite hard coatings. *Prog Org Coat*, **2008**, 62 (4), 436-439.
 77. Chang, T. C. W., Y.T.; Hong, Y.S.; Chiu, Y.S., Organic-Inorganic Hybrid Materials. V. Dynamics and Degradation of Poly(methyl methacrylate) Silica Hybrids. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2000**, 38.
 78. Dashtizadeh, A.; Abdouss, M.; Tabarzadi, M.; Rahimi, A., Preparation of a silica nano-composite emulsion resin and study of properties and behaviors. *Materialwiss. Werkstofftech.*, **2009**, 40 (9), 684-689.
 79. Ma, J.-Z.; Hu, J.; Zhang, Z.-J., Polyacrylate/silica nanocomposite materials prepared by sol-gel process. *European Polymer Journal*, **2007**, 43 (10), 4169-4177.
 80. Bokobza, L. G., Gilles; Mark, James E.; Jethmalani, Jgdish M.; Seabolt, Edward E.; Ford, Warren T., Effects of Filler Particle/Elastomer Distribution and Interaction on Composite Mechanical Properties. *Chem. Mater.*, **2002**, 14.
 81. Yu, W.-Y. C., Ching-Yi; Chen, Wen-Chang, Synthesis and characterization of organic-inorganic hybrid thin films from poly(acrylic) and monodispersed colloidal silica. *Polymer*, **2003**, 44.
 82. Sugimoto, H.; Daimatsu, K.; Nakanishi, E.; Ogasawara, Y.; Yasumura, T.; Inomata, K., Preparation and properties of poly(methylmethacrylate)-silica hybrid materials incorporating reactive silica nanoparticles. *Polymer*, **2006**, 47 (11), 3754-3759.
 83. Liu, Y.-L.; Hsu, C.-Y.; Hsu, K.-Y., Poly(methylmethacrylate)-silica nanocomposites films from surface-functionalized silica nanoparticles. *Polymer*, **2005**, 46 (6), 1851-1856.
 84. Silvestri, B.; Luciani, G.; Costantini, A.; Tescione, F.; Branda, F.; Pezzella, A., In-situ sol-gel synthesis and characterization of bioactive pHEMA/SiO₂ blend hybrids. *Journal of biomedical materials research. Part B, Applied biomaterials*, **2009**, 89 (2), 369-78.
 85. Becker, C.; Mueller, P.; Schmidt, H., Optical and thermomechanical investigations on thermoplastic nanocomposites with surface modified silica nanoparticles. *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, **1998**, 3469 (Copyright (C) 2013 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.), 88-98.
 86. Shin, Y.; Lee, D.; Lee, K.; Ahn, K. H.; Kim, B., Surface properties of silica nanoparticles modified with polymers for polymer nanocomposite applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2008**, 14 (4), 515-519.

2. MOTIVATION UND ZIELSETZUNG

Diese Arbeit verfolgt Ziele, die sich alle mit der Oberflächenfunktionalisierung unterschiedlicher anorganischer Materialien beschäftigen. Zur Übersicht sind die einzelnen Themen in Abbildung 2-1 dargestellt.



Abbildung 2-1: Übersicht der einzelnen Kapitel

Das Ziel des in Kapitel 3 dieser Arbeit vorgestellten Projekts ist die Kompatibilisierung von Silika-Nanopartikeln mit anschließender Einbettung in polymere Matrices zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften. Hierfür sollen vorgeformte Nanopartikel in wässriger Dispersion eingesetzt werden. Außerdem kommen amphiphile Copolymere zum Einsatz, deren hydrophile Bereiche mit der hydrophilen Oberfläche der Nanopartikel wechselwirken können. Auf diese Weise werden die Partikel hydrophobisiert, nach außen hin im organischen Medium stabilisiert und für die

Einarbeitung in polymere Matrices kompatibelisiert. Die Umhüllung soll mit Polymeren auf Methacrylatbasis durchgeführt werden. Dies ist notwendig, um die Partikel in organischen Matrices gleichmäßig einbetten zu können und somit die mechanischen Eigenschaften beeinflussen zu können. Ein solches Verhalten ist literaturbekannt, jedoch ist bislang unklar, wie die Variation der einzelnen Parameter wie Partikelgröße und -gehalt, Verhältnis und Molekulargewicht der zur Umhüllung eingesetzten Copolymere und der Einsatz unterschiedlicher Matrixmaterialien die Verteilung und letztlich die mechanischen Eigenschaften der finalen Materialien beeinflussen. Dies soll nun untersucht werden. Im Gegensatz zur Literatur wird es um die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen der Komposite gehen und nicht um die Verbesserung einer bestimmten Größe oder Wertes. Es soll vielmehr festgestellt werden, wie das Material im Hinblick auf die Anforderungen modifiziert werden kann. Ein weiterer Fokus liegt auf den Arbeitsschritten während der Probenvorbereitung, die im Hinblick auf die Beeinflussung der Materialeigenschaften besonders kritisch sind.

Die Literatur bietet hierzu eine empirische Datensammlung, die eine große Anzahl an Kompositmaterialien beschreibt. Wenngleich einige einzelne Bereiche abgedeckt werden, kann dies jedoch nicht als vollständige Studie begriffen werden, da eine Gesamtübersicht fehlt.

Aus diesem Grund sollen im Rahmen dieser Arbeit folgende Punkte betrachtet werden:

- Charakterisierung und Optimierung der Umhüllung von vorgeformten Silika-Nanopartikeln (Molekulargewicht und Zusammensetzung der Hülle, Verhältnis zwischen Partikel und Hülle)
- Einflüsse während der Einbettung dieser in polymere Matrices
 - o Mischungsmethode (Rührer, Ultraschallbad bzw. Ultraschallfinger)
 - o Verarbeitung (Auftropfen oder Rotationsbeschichten)
 - o Dauer und Art der Trocknung (Rotationsverdampfung, Hochvakuum bzw. Vakuumofen)
 - o Art des Lösemittels und der Matrix
 - o Vergleich der Verarbeitung in Lösung und in der Schmelze (Mini-Extruder)
- Folgen der Verarbeitung in Lösung und des Ultraschalleintrags
 - o Untersuchung der Beständigkeit der Copolymer-Hülle

- Untersuchung des Re-Aggregationsverhaltens
- Herstellung verschiedener Nanokomposite und die Bestimmung des Einflusses auf die mechanischen Eigenschaften durch Variation
 - der Größe der Silika-Nanopartikel
 - der Menge der eingebetteten Silika-Nanopartikel
 - der Copolymerzusammensetzung und des Molekulargewichts
 - des Matrixmaterials

Kapitel 4 (Einleitung und detaillierte Motivation sind im Kapitel zu finden) knüpft bei der Fragestellung der Oberflächenfunktionalisierung anorganischer Materialien an. Diese ist nicht nur für die Herstellung homogen verteilter Nanokomposite, sondern auch in anderen Bereichen relevant, wie beispielsweise in der Ölgewinnung. Das hier eingesetzte Meerwasser enthält Salze, etwa ZnS, die als Folge von Sedimentation und Aggregation zur Blockade der Bohrlöcher führen können. Um dies zu unterbinden, sind Additive nötig. Deshalb soll im Rahmen dieser Arbeit die Wechselwirkung verschiedener organischer Monomere und Polymere mit Zinksulfid untersucht werden. Hierfür wird in Kooperation mit Clariant eine umfangreiche Studie unter Zuhilfenahme der isothermen Titrationskalorimetrie (ITC) durchgeführt werden. Dabei soll die Wechselwirkung verschiedener Ankergruppen mit Zinksulfid betrachtet werden, um die Eigenschaften des Additivs besser zu verstehen. Hierfür werden sowohl Monomere als auch Homopolymere und Copolymere untersucht, um zusätzlich den Einfluss der funktionellen Gruppen aufeinander und das Molekulargewicht zu analysieren. Außerdem wird die Auswirkung der aziden Bedingungen innerhalb der Bohrlöcher untersucht.

Zuletzt wird der Fokus auf die amphiphilen Copolymere gelegt, die nicht nur zur Hydrophobisierung von SiO₂-NP, sondern auch zur Hydrophilisierung von Gold-Nanopartikeln eingesetzt werden können. Die resultierenden Materialien sollen im biologischen Medium stabil sein. Aus diesem Grund soll der Einfluss verschiedene relevante Parameter (pH-Wert, Salz- und Proteinkonzentration) getestet werden. Die Copolymer-Hülle der Nanopartikel soll mit einem Farbstoff markiert werden, um die Verteilung nach erfolgter Zellaufnahme zu analysieren. Durch die Markierung der Hülle kann diese unabhängig vom Kern lokalisiert werden, um die jeweilige Verteilung zu beobachten. Das amphiphile Copolymer soll des Weiteren verschiedene Ladungen

tragen können, um die Stabilität und Zellaufnahme in Abhängigkeit von der Ladung zu untersuchen.

3. SILIKA-NANOKOMPOSITE

Im Rahmen dieses Projekts werden die für die Herstellung von Silika-Nanokompositen kritischen Schritte untersucht. Einflussfaktoren, wie die Art der Trocknung oder die Wahl des Lösemittels, müssen entwickelt werden, um funktionelle Kompositmaterialien herstellen zu können. Zwar ist bekannt, dass diese Parameter einen Einfluss auf Komposite ausüben, dennoch müssen sie für jedes System neu erarbeitet und angepasst werden. Aus diesem Grund werden in den folgenden Unterkapiteln zuerst die Oberflächenfunktionalisierung der Partikel mit amphiphilen Copolymeren betrachtet (Unterkapitel 3.1.), bevor anschließend die funktionalisierten Partikel zur Einbettung in verschiedene Matrices eingesetzt werden (Unterkapitel 3.2.). Hierfür muss eine Verarbeitungstechnik entwickelt werden, die es erlaubt, die Nanopartikel nach der Umhüllung homogen einzuarbeiten. Diese muss jeden Schritt bis zum finalen Material berücksichtigen. Folglich werden in den Unterkapiteln 3.2. und 3.3.1. verschiedene Verarbeitungstechniken, Mischungs- und Trocknungsmethoden analysiert und für das vorhandene System ausgearbeitet. In den darauffolgenden Unterkapiteln werden einzelne Parameter in den Kompositen variiert (Partikelgröße, Molekulargewicht des Copolymers und Füllstoffgehalt) und auf ihre mechanischen Eigenschaften (Unterkapitel 3.3. und 3.4.) sowie ihre Beschaffenheit (Unterkapitel 3.5. und 3.6.) untersucht. Abschließend wird in Unterkapitel 3.8. eine alternative Mischungsmethode vorgestellt, um die Verarbeitung in Lösung und in der Schmelze gegenüber zu stellen.

3.1. Oberflächenfunktionalisierung von vorgeformten Silika-Nanopartikeln

Um die Oberfläche der SiO_2 -NP mit der Matrix zu kompatibilisieren, wird hier die Methode des Mehrkomponenten-Lösemittel-Systems angewandt.¹⁻² Dabei wird ausgenutzt, dass sich aus nicht mischbaren Lösemitteln wie Wasser und *n*-Heptan unter Zugabe von Ethanol ein Einphasengemisch bildet. Auf diese Weise können vorgeformte SiO_2 -NP als wässrige Dispersion, mit Ethanol verdünnt, eingesetzt werden. Das

Copolymer, welches der Oberflächenmodifizierung dient, wird in *n*-Heptan gelöst. Im Anschluss wird das Nanopartikelgemisch hinzugegossen, sodass ein monophases Gemisch entsteht. Das eingesetzte Copolymer wird aus hydrophilen und hydrophoben Einheiten aufgebaut. Die daraus resultierende Amphiphilie ist erforderlich, um eine Wechselwirkung mit der hydrophilen Partikeloberfläche zu ermöglichen, diese jedoch nach außen hin zu hydrophobisieren, damit die notwendige Kompatibilität mit dem organischen Medium erhalten wird.³ In der entstandenen Monophase können die Polymere mit der Oberfläche der Partikel in Wechselwirkung treten. Die tropfenweise Zugabe ist hierbei von großer Bedeutung, da auf diese Weise kein Überschuss an Partikeln entsteht und eine Aggregation verhindert werden kann.

Durch die Zugabe von H₂O (0,2 mL auf 8 mL *n*-Heptan/Ethanol) wird eine Phasentrennung induziert, da das Lösemittelgemisch unter diesen Bedingungen entmischt wird. Die Ethanolmenge ist nicht mehr ausreichend, um die nicht mischbaren Lösemittel Wasser und *n*-Heptan in einem Einphasengemisch zu halten. So werden die umhüllten Partikel in die organische Phase transferiert und können auf einfache Weise von möglicherweise nicht umhüllten Partikeln abgetrennt werden. Zum besseren Verständnis ist die Methode in Abbildung 3-1 graphisch dargestellt.

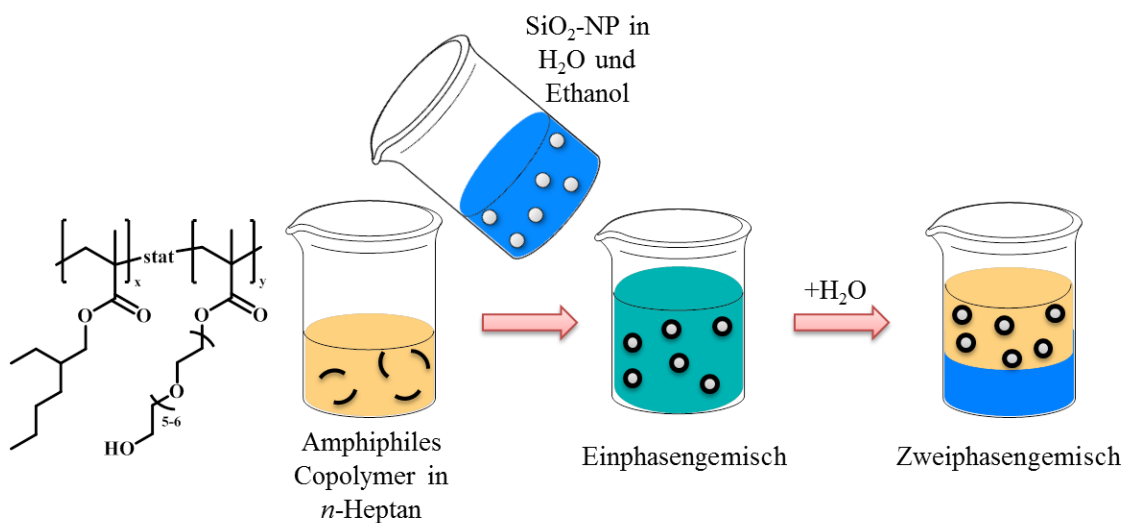


Abbildung 3-1: Schematische Darstellung der Umhüllung von SiO₂-NP mit einem amphiphilen Copolymer P(EHMA-*stat*-PEGMA) im Mehrkomponenten-Lösemittel-System

Die mittels Dekantieren abgetrennte, organische Phase kann zur Untersuchung mit dynamischer Lichtstreuung (DLS) und Rasterelektronenmikroskopie (REM) eingesetzt

oder getrocknet werden, um weiterführende Analytik wie Infrarotspektroskopie (FT-IR) und thermogravimetrische Analyse (TGA) durchzuführen. Nach dem Entfernen des Lösemittels können die kompatibilisierten Partikel außerdem aggregatfrei redispergiert werden, was durch die monodisperse Verteilung in der DLS festgestellt wird, und eignen sich somit für die Einarbeitung in eine polymere Matrix.

In dieser Arbeit kamen für die Umhüllung Copolymere zum Einsatz, die aus den Monomeren 2-Ethyl-hexylmethacrylat (EHMA) und Poly(ethylenoxid)methacrylat (PEGMA) aufgebaut wurden. Die Wechselwirkung zwischen PEGMA und der SiO₂-Oberfläche wird in der Literatur als stark beschrieben.³ Dies wurde in der Vergangenheit in unserer Gruppe mittels isothermer Titrationskalorimetrie überprüft und bestätigt ($K=6 \cdot 10^4$ mol/L, starke, nicht-kovalente Wechselwirkung).⁴

Die Eigenschaften der auf diese Weise um die Partikel entstehenden Copolymer-Hülle hat sowohl einen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der finalen Kompositmaterialien als auch für die erfolgreiche Durchführung der Kompatibilisierung. Aus diesem Grund wird dieser Schritt in den nachfolgenden Unterkapiteln genauer untersucht.

Mit diesem Ansatz unterschied sich die Struktur der finalen Nanokomposite grundlegend von den in der Literatur beschriebenen.⁵⁻¹¹ Diese basieren auf der kovalenten Anbindung verschiedener Moleküle, die entweder als Hülle zur Kompatibilisierung dienen oder die Polymerisation einer Hülle oder der Matrix ermöglichen.¹¹ Daraus ergibt sich, dass für die einzelne Anwendung die Oberfläche entsprechend neu gestaltet werden muss. In diesem Punkt ist die hier angewandte Methode in ihrer Vielfältigkeit überlegen. Durch die nicht-kovalente Aufbringung der Hülle ist es ausreichend, den hydrophilen Teil, der für die Anbindung zuständig ist, konstant zu halten.¹⁻² Gleichzeitig lässt sich der hydrophobe Teil des Polymers entsprechend der Anforderungen weiter modifizieren, beispielsweise durch das Einführen eines Farbstoffs zur Markierung (Vgl. Unterkapitel 3.6.). Aus diesem Grund ist jedoch keine vollständige Vergleichbarkeit mit anderen Systemen möglich, da diese häufig durch die Verwendung kovalenter Bindungen einem anderen Aufbau unterliegen. Zwar gibt es in der Literatur andere bekannte Systeme, die auf die Physisorption von oberflächenaktiven Substanzen aufbauen, jedoch werden diese, wie im Review von Wilhelm Huck beschrieben,¹² zur weiteren Polymerisation eingesetzt. So tragen die

absorbierten Gruppen polymerisierbare Einheiten, um ein *grafting from* zu beginnen. Die Physisorption ist im Gegensatz zur Knüpfung kovalenter Bindungen die in der Literatur weniger verwendete Methode,¹³ da diese im Falle von kleinen *surfactants* oder Block-Copolymeren zur Ablösung bei der Verwendung guter Lösemittel führt.¹⁴ Auch der Einsatz von mechanischer Belastung, wie beispielsweise im Extruder, kann Abrieb zur Folge haben.¹⁵ Durch die Verwendung von amphiphilen Copolymeren – wie in dieser Arbeit erfolgt – können die oben genannten Nachteile überwunden werden. Auf Grund der statistischen Verteilung der oberflächenaktiven Bereiche im Copolymer stehen mehrere Ankerpunkte pro Polymerkette zur Verfügung, die ein gleichzeitiges Ablösen aller unwahrscheinlich machen.

3.1.1. Einfluss des Molekulargewichts des Copolymers

Die zur Umhüllung der Partikel eingesetzten statistischen, amphiphilen Copolymere P(EHMA-*stat*-PEGMA) wurden mittels freier radikalischer Polymerisation (FRP) hergestellt. Als Radikalstarter diente 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) (AIBN), welches durch den Einsatz unterschiedlicher Mengen gleichzeitig die Steuerung des Molekulargewichts ermöglichte. Die Verwendung von Mercaptoethanol als Kettenüberträger führte zu einer engeren Verteilung. Die daraus resultierenden Copolymere, sind in Tabelle 3-1 zusammengefasst.¹⁶ Auf diese Weise wurden statistische P(EHMA-*stat*-PEGMA) Copolymere mit einem relativen Molekulargewicht (Gewichtsmittel, M_w) zwischen 7.900 und 31.700 g/mol und Dispersitäten ($\mathfrak{D} = M_w/M_n$) zwischen 1,59 und 2,18 (bestimmt mittels GPC in THF gegen PMMA Standard) erhalten. Die Zusammensetzung im Copolymer wurde mittels ¹H-NMR bestimmt. Hierfür wurden die signifikanten, isolierten Signale der COOCH₂ der Seitenkette (3,9 – 4,2 ppm) integriert.

Tabelle 3-1: Übersicht der zur Umhüllung eingesetzten P(EHMA-*stat*-PEGMA) Copolymere, hergestellt durch FRP. M_w bestimmt mittels GPC in THF gegen PMMA, Verhältnis im Copolymer bestimmt mittels $^1\text{H-NMR}$

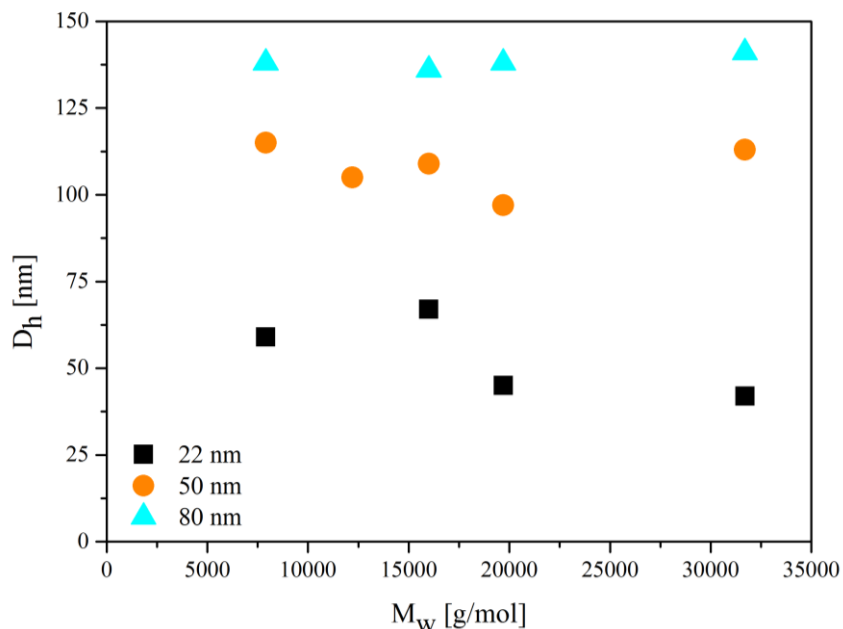
	M_w [g/mol]	\bar{D}	Verhältnis EHMA:PEGMA
Polymer I	7.900	1,59	90:10
Polymer II	12.200	1,81	85:15
Polymer III	16.000	2,18	89:11
Polymer IV	19.700	1,84	90:10
Polymer V	31.700	1,91	89:11

Die erhaltenen Verhältnisse der hydrophilen und hydrophoben Monomereinheiten entsprachen mit 10:90 den angestrebten. Dieses Verhältnis ist aus vorangegangenen Studien als geeignet bekannt.¹⁷ Hierbei wurde außerdem untersucht, dass ähnliche Copolymerisationsparameter der Monomere vorliegen, diese folglich gleichmäßig verbraucht und in die Ketten eingebaut werden, sodass statistisch verteilte Copolymere entstehen.¹⁷ Zwar war die optimale Zusammensetzung der P(EHMA-*stat*-PEGMA) bereits literaturbekannt, jedoch wurde der Einfluss des Molekulargewichts auf die resultierende Größe der umhüllten Nanopartikel bislang nicht untersucht. Außerdem wurde bisher nicht untersucht, ob sich das System auch für die Umhüllung von NP unterschiedlicher Größe eignet. Aus diesem Grund wurden die Polymere I-V mit Molekulargewichten von 7.900 bis 31.700 g/mol für die Umhüllung mit der in Unterkapitel 3.1. beschriebenen Methode verwendet. Hierfür kamen kommerziell erhältliche Dispersionen zum Einsatz, die SiO_2 -NP in der Größe von je 22, 50 bzw. 80 nm Durchmesser enthielten. DLS Untersuchungen (zehnfach Bestimmung) der organischen Phase (oP) erfolgten nach der Umhüllung (Tabelle 3-2).

Tabelle 3-2: Übersicht der DLS-Ergebnisse der organischen Phase nach Umhüllung der verschiedenen großen SiO₂-NP mit unterschiedlichen Copolymeren

Polymer	M _w	Đ	D _h [nm] oP		
			22 nm	50 nm	80 nm
I	7.900	1.59	59 ± 23	115 ± 2	138 ± 40
II	12.200	1.81	-	105 ± 7	-
III	16.000	2.18	67 ± 16	109 ± 9	136 ± 5
IV	19.700	1.84	45 ± 8	97 ± 13	138 ± 3
V	31.700	1.91	42 ± 10	113 ± 2	141 ± 30

Die DLS-Ergebnisse zeigen monodisperse Verteilungen mit geringen Abweichungen. Das macht deutlich, dass mit dieser Methode verschieden große SiO₂-NP mit Copolymeren unterschiedlichen Molekulargewichts erfolgreich umhüllt werden konnten. Im Falle von unvollständiger Umhüllung würde in der DLS die Aggregation der SiO₂-NP zu beobachten sein. Zur Verdeutlichung sind die Ergebnisse graphisch in Abbildung 3-2 dargestellt, wobei der hydrodynamische Durchmesser (D_h) in nm gegen das M_w in g/mol aufgetragen wurde.

**Abbildung 3-2:** Graphische Darstellung der DLS-Ergebnisse der organischen Phase nach Umhüllung der verschieden großen SiO₂-NP mit verschiedenen Copolymeren

Gleichzeitig bestätigen die DLS-Ergebnisse die Übertragung der SiO₂-NP in die organische Phase und somit deren erfolgreiche Hydrophilisierung. Zusätzlich wurde während der Umhüllung eine vollständige Phasenseparation erzielt, was ein Anzeichen für eine gute Stabilität und somit eine vollständige Umhüllung der Partikel ist. Auf diesen Zusammenhang wird in Unterkapitel 3.6.4. genauer eingegangen. Dies verdeutlicht die vielfältige Einsetzbarkeit der erarbeiteten Methode und ermöglicht die Verwendung einer großen Anzahl verschiedener Molekulargewichte. Im Falle von Polymer II (P(EHMA-*stat*-PEGMA)_{12.000; 1,81; 85:15}) konnte die Umhüllung nur eingeschränkt durchgeführt werden, was auf die abweichende Zusammensetzung der hydrophilen zu hydrophoben Einheit (85:15) zurückzuführen ist. Darauf wird im Detail im folgenden Unterkapitel 3.1.2. eingegangen.

Wie zu erwarten war, wurden durch den Einsatz größerer Partikel auch größere hydrodynamische Durchmesser nach der Umhüllung erzielt. Überraschend war jedoch, dass der Anstieg des Molekulargewichts des eingesetzten Copolymers keinen eindeutigen Einfluss auf die resultierende Partikelgröße hatte. In allen drei Fällen variierten die Durchmesser nach der Umhüllung, sie blieben jedoch in einem Bereich von ±15 nm konstant. Durch den Einsatz von amphiphilen Copolymeren werden bei der Umhüllung Schlaufen der hydrophoben Bereiche gebildet, wohingegen die hydrophilen Einheiten mit der Oberfläche wechselwirken.¹⁸⁻¹⁹ Bislang wurde angenommen, dass durch den Einsatz von größeren Molekulargewichten größere Schlaufen um die Partikel gebildet werden, welche zu einer stärkeren Zunahme der Partikelgröße führen. Entgegen dieser Vorstellung zeigen die Ergebnisse in Tabelle 3-2 jedoch, dass das nicht der Fall war. Dieses Verhalten kann mit dem Verhältnis der Monomere im Copolymer erklärt werden: Es blieb konstant, wodurch die Schlaufen zwischen den einzelnen Ankerpunkten nicht größer wurden.²⁰ Der Wert, der durch den Einsatz von länger-kettigen Copolymeren beeinflusst wurde, ist die Menge an Ketten, die für die Stabilisierung eines Partikels erforderlich war. Als Beispiel zum Verständnis sollen die folgenden, fiktiven Werte dienen: Waren mit einem Molekulargewicht von 10.000 g/mol beispielsweise drei Ketten notwendig (Abbildung 3-3 A, links), um einen Partikel vollständig zu umhüllen, ist mit einem Molekulargewicht von 30.000 g/mol nur noch eine Kette nötig (Abbildung 3-3 B, rechts). Die Dicke der Hülle und somit die resultierende Partikelgröße wird davon aber nicht beeinflusst und bleibt folglich

konstant. Folgende Illustration (Abbildung 3-3) soll die beschriebene Vermutung verdeutlichen.

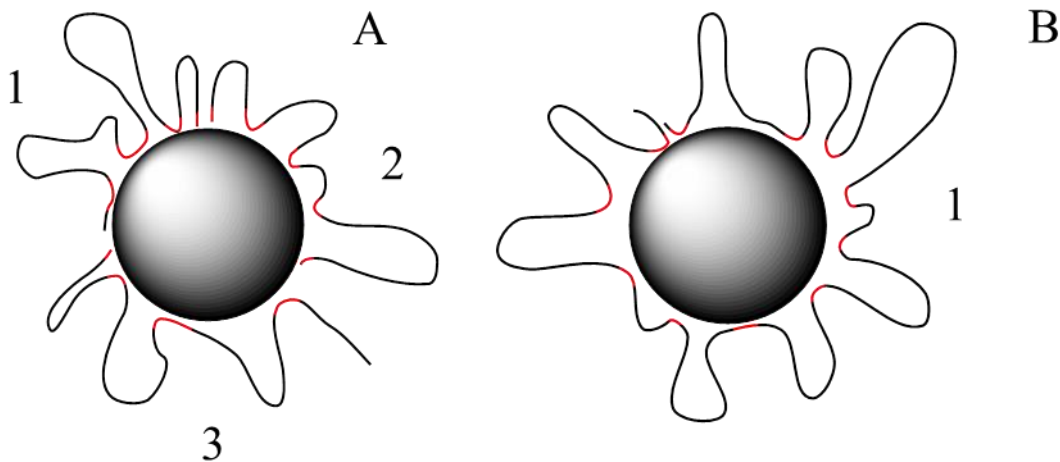


Abbildung 3-3: A: Schematische Darstellung der Umhüllung eines Nanopartikels mit drei kurzen Polymerketten, B: Schematische Darstellung der Umhüllung eines Nanopartikels mit einer langen Polymerkette. Rot: Hydrophile Bereiche; schwarz: Hydrophobe Bereiche

Abschließend lässt sich festhalten, dass die zuvor beschriebene Methode vielfältig einsetzbar ist. Die Umhüllung verschieden großer SiO₂-NP (22, 50 bzw. 80 nm) konnte auf diese Art mit amphiphilen Copolymeren im Molekulargewichtsbereich von 7.900 bis 31.700 g/mol erfolgreich durchgeführt werden. Die daraus resultierenden umhüllten SiO₂-NP wiesen in der DLS – unabhängig von dem Molekulargewicht des eingesetzten Copolymers – konstante Partikelgrößen auf.

3.1.2. Einfluss der Zusammensetzung des Copolymers auf die Umhüllung der Nanopartikel

Neben der Variation des Molekulargewichts wurde auch die Zusammensetzung des Copolymers verändert. Zuvor wurden für die Umhüllung der SiO₂-NP Copolymere eingesetzt, die aus EHMA und PEGMA bestanden und in einem Verhältnis von 90:10 im Copolymer vorlagen.¹⁷ Um die bestehende Methode auf die hier eingesetzten NP zu übertragen, wurde zur Überprüfung der Zusammensetzung ein Copolymer synthetisiert, das eine Zusammensetzung von 80:20 (bestimmt mittels ¹H-NMR, M_w=12.200 g/mol, Đ=1,81, bestimmt mittels GPC in THF gegen PMMA) aufwies. Mit diesem war die Umhüllung auf die übliche Weise jedoch nicht möglich, da durch den erhöhten hydrophilen Anteil die Löslichkeit in *n*-Heptan nicht mehr gegeben war. Um dieses

Polymer dennoch einsetzen zu können, wäre ein Wechsel zu einem polarerem Lösemittel wie beispielsweise 1,4-Dioxan notwendig gewesen. Dies wurde jedoch aus Gründen der Vergleichbarkeit nicht weiterverfolgt. Auffällig ist allerdings, dass bereits im zuvor beschriebenen Unterkapitel 3.1.1. festgestellt werden konnte, dass das Copolymer mit einer abweichenden Zusammensetzung von 85:15 nur die Partikel mit einem Durchmesser von 50 nm erfolgreich umhüllen konnte. In den beiden anderen Fällen war keine Isolation von umhüllten Partikeln möglich. Dies wies darauf hin, dass ein solches Polymer nur in Ausnahmefällen zu einer Stabilisierung der Partikel führt, wie es auch in der Literatur² beschrieben ist. Von vorangegangenen Studien ist außerdem bekannt, dass der Einsatz von höheren Mengen an hydrophiler Einheit nicht zur erfolgreichen Umhüllung führt.¹⁷

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass das literaturbekannte Verhältnis von 90:10 (EHMA:PEGMA) bestätigt wurde und auch für die hier eingesetzten NP Gültigkeit besitzt. Folglich wird in den kommenden Untersuchungen mit diesem weitergearbeitet. Ein Wechsel zu anderen Lösemittelgemischen würde laut Literatur den Einsatz weiterer Verhältnisse ermöglichen.¹⁷

3.1.3. Einfluss des Verhältnisses von Copolymer zu Nanopartikel

Um festzustellen, welchen Einfluss das Verhältnis der eingesetzten Materialien auf die Vollständigkeit der Umhüllung hat, wurden diese im Folgenden variiert. Üblicherweise wurden für die Umhüllung von SiO₂-NP die in Tabelle 3-3 dargestellten Verhältnisse eingesetzt.

Tabelle 3-3: Standardverhältnisse der Komponenten zur Umhüllung von SiO₂-NP

Lösung A	Lösung B
80 mg SiO ₂ -Lsg (34 Gew.-%) \cong 27,2 mg SiO ₂ -NP	100 mg Copolymer
2 mL Ethanol	6 mL <i>n</i> -Heptan

Wie in Unterkapitel 3.1. beschrieben wurde, wird zur Umhüllung Lösung A zu Lösung B hinzugetropft und nach einer Stunde eine Phasenseparation durch die Zugabe von 0,2 mL Wasser induziert.¹⁷ Um zu untersuchen, ob dieses Verhältnis optimiert werden

könnte und weniger Polymer für die Stabilisierung der SiO₂-NP ausreichend ist, wurden die Anteile in Lösung A verdoppelt und verdreifacht. In allen Fällen konnte auf diese Weise eine Monophase erzielt werden, welche notwendig ist, um eine Wechselwirkung der hydrophilen Anteile der Polymere mit der Oberfläche der Nanopartikel zu ermöglichen. Nach Zugabe von 0,4 bzw. 0,6 mL H₂O wurde eine Phasentrennung erzielt und die organische Phase mittels REM analysiert. Die Aufnahmen zeigten hauptsächlich Polymere und nur wenige vereinzelte SiO₂-NP, was auf eine ungenügende Umhüllung schließen lässt. Dies stimmte mit den Ergebnissen der FT-IR-Spektren überein, die ebenfalls nur einen geringen Anteil an Silika feststellen ließen. Dies wurde mit Vergleichsmessungen der reinen SiO₂-NP und des reinen Copolymers gezeigt. Die Abwesenheit der SiO₂-Banden 2330 1/cm (ν Si-H), 1150 1/cm (ν Si-O) und 1100 1/cm (δ Si-OH) machten deutlich, dass die Umhüllung nicht erfolgreich war. Dementsprechend war die Menge an eingesetztem Copolymer nicht ausreichend, um eine größere Menge an SiO₂-NP zu umhüllen – das System konnte auf diese Weise nicht mehr stabilisiert werden, das Copolymer verbleibt in der organischen Phase.

Auf diese Weise konnte der Einsatz von 80 mg SiO₂-NP-Lösung zu 100 mg P(EHMA-*stat*-PEGMA) als optimales Verhältnis bestätigt werden. Die Verwendung einer größeren Menge an SiO₂-NP eignet sich nicht, da keine kompatibilisierten Partikel erhalten werden, weil das Polymer die Partikel nicht ausreichend stabilisieren konnte.

3.1.4. Zusammenfassung der Oberflächenfunktionalisierung von Silika-Nanopartikeln

Die Umhüllung von verschiedenen großen SiO₂-NP (22, 50 bzw. 80 nm) kann mit Hilfe von statistischen P(EHMA-*stat*-PEGMA) Copolymeren erfolgreich durchgeführt werden. Die Copolymere können dabei ein Molekulargewicht von 7.900 – 31.700 g/mol aufweisen. Die resultierenden Durchmesser der umhüllten Partikel werden vom Molekulargewicht des Copolymers nicht beeinflusst. Das Verhältnis von hydrophober zu hydrophiler Einheit soll 90:10 betragen, um eine optimale Umhüllung zu gewährleisten. Für eine vollständige Stabilisierung werden 100 mg Copolymer für 27,2 mg SiO₂-NP (80 mg der Dispersion) eingesetzt, Variationen dieses Verhältnisses führten nicht zur vollständigen Umhüllung aller SiO₂-NP. Folglich wird ein vielfältiger

Einsatz unterschiedlicher Molekulargewichte und Partikelgrößen ermöglicht, ohne das System anpassen zu müssen. Dies unterstreicht die Vielseitigkeit der Methode.

3.2. Einbettung der umhüllten SiO₂-NP in die Matrix

Nachdem die Umhüllung der SiO₂-NP analysiert wurde, werden sie in eine polymere Matrix eingearbeitet. Hierbei stellte sich zunächst die Frage, welche Materialien ausgewählt werden. Die Art der Einarbeitung stellt den kritischen Kernpunkt in der Herstellung von Nanokompositen dar und muss deswegen im Detail für die eingesetzten Komponenten erarbeitet werden. Die Art und Weise der Einbettung in Lösung wird in Unterkapitel 3.2.1. ausgearbeitet. Da die Copolymer-Hülle der Partikel auf Methacrylaten basiert, soll auch die Matrix über ein solches Rückgrat verfügen, sodass eine Kompatibilität zwischen der Oberfläche der Partikel und der Matrix herrscht. Weil die Seitenkette für die Kompatibilität ausschlaggebend ist, wird die Variation dieser in Unterkapitel 3.2.2. diskutiert. Anschließend werden die resultierenden Komposite zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften analysiert (Unterkapitel 3.3.).

3.2.1. Mischungsmethoden & Verarbeitung

Es ist literaturbekannt, dass eine homogene Verteilung der Nanopartikel im Kompositen vorliegen muss, um die Matrix positiv zu beeinflussen. Ebenso wurde berichtet, dass die Probenvorbereitung einen entscheidenden Einfluss auf die Verteilung hat.²¹⁻²² Zwar scheinen diese Kenntnisse trivial, doch stellen sie die Forschung vor eine große Herausforderung, da für jedes System eine angepasste Verarbeitung erfolgen muss. Aus diesem Grund gibt es zahlreiche Ansätze, die Aggregation der NP zu unterbinden und eine homogene Verteilung zu erhalten. Diese sind im Übersichtsartikel von Hua, Shishan und Jian ausführlich beschrieben.¹¹ Im Allgemeinen besteht die Möglichkeit, die Komposite entweder in der Schmelze oder in Lösung bzw. Dispersion herzustellen. Durch den Einsatz von Extrudern, Mühlen und Gießmethoden lassen sich einheitliche Materialien erhalten, die verbesserte Eigenschaften aufweisen.

In dieser Arbeit wurde zunächst mit Ultraschall in Lösung gearbeitet, da diese Methode zu einer starken Durchmischung der behandelten Materialien führt und sich somit zur Herstellung einer homogenen Probe eignet. Zusätzlich ist die Handhabung in Lösung

und bei Raumtemperatur praktikabler und materialschonender als die Verarbeitung in der Schmelze. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass die Komponenten starken Scherkräften unterzogen werden.

Die umhüllten SiO₂-NP (22 nm, Polymer III P(EHMA-*stat*-PEGMA)_{16.000; 2,18; 89:11}) und Poly(*n*-butylmethacrylat) (PBMA), welches auf Grund der strukturellen Ähnlichkeit zu EHMA als Matrixmaterial ausgewählt wurde, wurden mit Toluol gemischt und mit Hilfe eines Ultraschallbades für 18 Stunden dispergiert. (Die experimentellen Details sind hier erwähnt, da diese einen entscheidenden Einfluss auf die Verteilung der Partikel haben und im Folgenden variiert werden). Die Untersuchung mittels REM wurde nach Auftropfen (*engl. drop-casting*) auf einen Silizium-Wafer durchgeführt (Abbildung 3-4). Zunächst lässt sich erkennen, dass kleine Abstände zwischen den einzelnen SiO₂-NP vorhanden sind, die die erfolgreiche Umhüllung der NP sichtbar machen. Des Weiteren zeigt die Darstellung, dass die NP zwar nicht zu Klumpen aggregieren, jedoch stark ausgeprägte Domänen (Ansammlung von Partikeln) bilden.

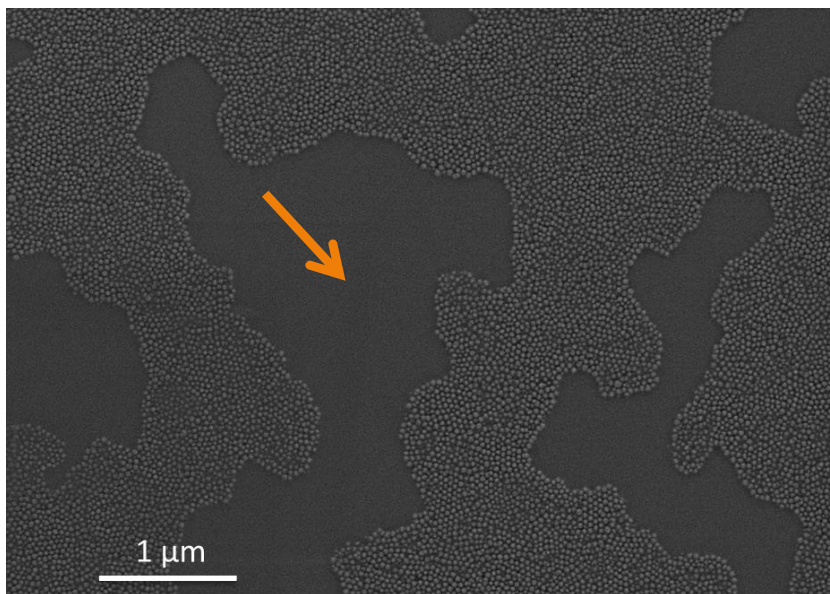


Abbildung 3-4: REM-Aufnahme der umhüllten SiO₂-NP in PBMA, 18 h Ultraschallbad, *drop-casting*

Zusätzlich wird durch Entstehung der partikelfreien Bereiche (oranger Pfeil in Abbildung 3-4) angenommen, dass die Kompatibilität zwischen Partikeloberfläche und Matrix nicht ausreichend ist bzw. ein Mangel in der Probenvorbereitung vorliegt. Da die Auswahl der Matrix so getroffen wurde, dass eine hohe Kompatibilität durch die strukturelle Ähnlichkeit mit EHMA (hydrophober Baustein der Copolymer-Hülle)

erzielt wird, wurde die Ursache in der Probenvorbereitung vermutet (die Kompatibilität wird zudem in Unterkapitel 3.2.2. tiefgehend erläutert).²³ Möglicherweise war der Einfluss der Scherkräfte, die durch das Ultraschallbad verursacht wurden, nicht stark genug, um die SiO₂-NP vollständig mit der Matrix zu durchmischen. Aus diesem Grund wurden die Parameter der Vermischung variiert.

Zunächst wurde eine weitere Probe hergestellt, die die gleichen Verhältnisse, wie oben beschrieben, aufweist. Diese wurde jedoch mit Hilfe eines Ultraschallfingers, der eine stärkere Beschallung (400 Watt) besitzt als ein gängiges Ultraschallbad (40 Watt), für zwölf Minuten behandelt. Die nachfolgende Untersuchung mittels REM zeigte zwar eine verringerte Domänengröße, jedoch keine einzeln dispergierten SiO₂-NP. Anschließend wurden weitere Parameter wie Nanopartikelkonzentration (1-14 Gew.-%), Lösemittel (Toluol und THF) und Dauer der Ultraschallbehandlung (10 s - 10 min) variiert, die jedoch keine signifikante Verbesserung der Verteilung zur Folge hatten. Aus diesem Grund wurde im nächsten Schritt die Verarbeitung mittels Rotationsbeschichtung (*engl. spin-coating*) als Alternative zum *drop-casting* getestet, da die Rotationsbeschichtung eine anwendungsnähere Methode darstellt.²⁴⁻²⁵ Während der Verarbeitung mittels *drop-casting* muss das Lösemittel verdampfen, sodass eine dem Vakuum in REM standhaltende Probe erhalten wird. Während dieser Phase können die Partikel re-aggregieren, was auf die – wenngleich geringfügig stärkeren Kompatibilität zwischen den einzelnen Partikeln im Gegensatz zur Matrix – zurückzuführen ist. Deshalb wurde die Probe mittels *spin-coating* auf einen Silizium-Träger aufgebracht (1 Min., 1,000 rpm). Auf diese Weise konnte eine deutliche Verbesserung der Verteilung erzielt werden. Die daraus resultierende Probe zeigte immer noch Domänen (oranger Pfeil, Abbildung 3-5), diese bestanden jedoch aus weitaus weniger Partikeln als zuvor.

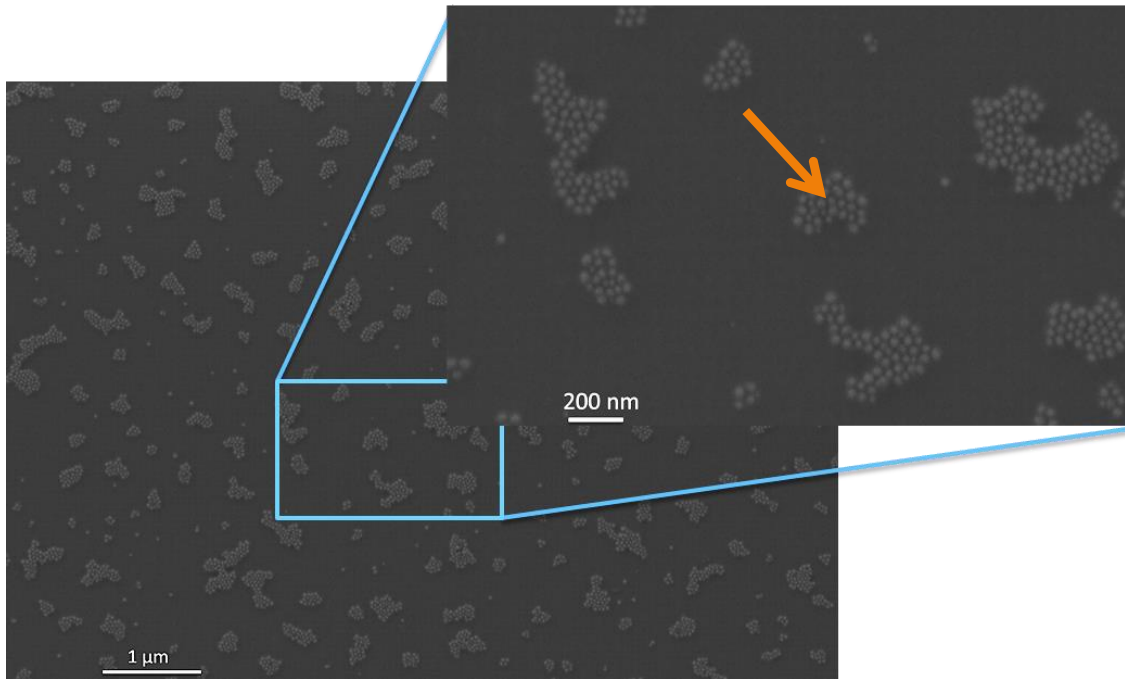


Abbildung 3-5: REM Aufnahme der umhüllten SiO₂-NP in PBMA, 18 h Ultraschallbad, *spin-coating*

Durch die Kombination der Behandlung mittels Ultraschallbad (18 h, über Nacht) und Ultraschallfinger (12 Minuten) sowie einer stärkeren Verdünnung der Lösung zum *spin-coaten* konnte die benötigte homogene Verteilung der Nanopartikel in PBMA erzielt werden (Abbildung 3-6).

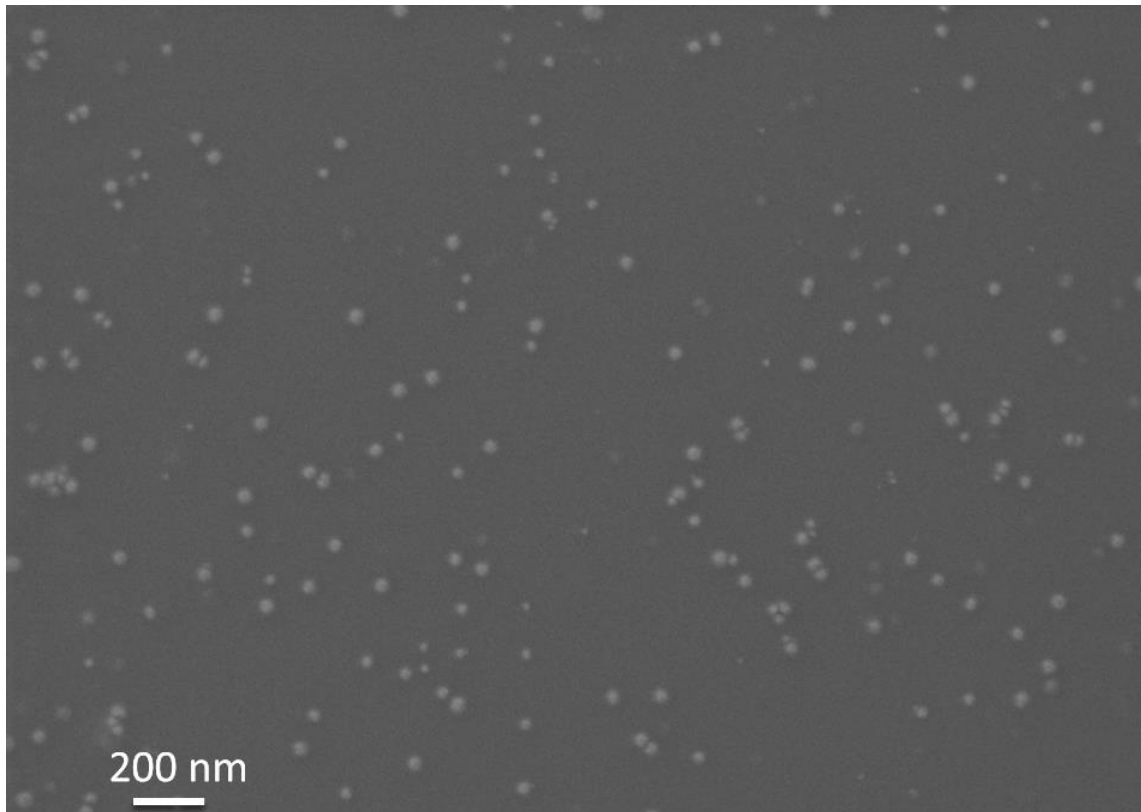


Abbildung 3-6: REM Aufnahme der umhüllten SiO₂-NP in PBMA, 18 h Ultraschallbad, 12 Min Ultraschall-Finger, *spin-coating*

Die REM-Aufnahme zeigt deutlich, dass die Aggregation bzw. Ausbildung von Domänen der SiO₂-NP mit der optimierten Verarbeitung vollständig unterbunden werden kann und die Partikel gleichmäßig in der Matrix verteilt sind.

Der Einfluss der Konzentration ist damit zu erklären, dass das Matrix-Polymer PBMA – beim Einsatz einer geringeren Menge an Lösemittel – eine weitere Schicht um die Partikel bilden kann, welche zu einer verstärkten Aggregation führt, wie für SiO₂-NP in Polystyrol beschrieben wird.²⁶ Für die weitere Anwendung hat die Konzentration der Lösung während des *spin-coatings* keinen negativen Einfluss, da für die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften, welche in den nachfolgenden Unterkapiteln 3.3. und 3.4. diskutiert wird, mit lösemittelfreien Proben gearbeitet wird.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass sowohl die Verarbeitung der Lösung als auch die Konzentration und der Energieeintrag in die Probe aufeinander abgestimmt werden mussten, damit eine gleichmäßige Verteilung der SiO₂-NP in der PBMA-Matrix erzielt wurde. Dies war nötig, da inhomogen verteilte NP die mechanischen

Eigenschaften des finalen Materials nicht verbessern, sondern verschlechtern würden.¹¹ Durch die Kombination verschiedener Techniken war es möglich, die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Partikeln zu überwinden und folglich eine homogene Verteilung von Einzelpartikeln zu erzielen. Durch den Einsatz des *spin-coating*, welches zum Erhalt eines bereits trockenen Films führte, konnte die Re-Aggregation, die während des Trocknens nach dem *drop-casting* auftrat, unterbunden werden. Nach Optimierung der Probenvorbereitung kann im Folgenden die Verwendung unterschiedlicher Matrixmaterialien untersucht werden.

3.2.2. Verwendung unterschiedlicher Matrices

Um die Kompatibilität zwischen Matrix und Copolymer-Hülle zu verstehen, wurden die umhüllten SiO₂-NP (22 nm, Polymer III (P(EHMA-*stat*-PEGMA)_{16.000; 2,18; 89:11}) in verschiedene Matrices auf Methacrylatbasis mit der zuvor erarbeiteten Methode (Unterkapitel 3.2.1.) eingebettet. Hierfür kamen die in Tabelle 3-4 aufgelisteten Materialien (kommerziell erhältlich) zum Einsatz.

Tabelle 3-4: Übersicht der verwendeten Matrixmaterialien mit Abkürzung, Molekulargewicht und Dispersität (bestimmt mittels GPC gegen PMMA in THF)

Material	Abkürzung	M _w [g/mol]	Đ
Poly(methylmethacrylat)	PMMA	100.000	2,3
Poly(ethylmethacrylat)	PEMA	311.000	2,6
Poly(isopropylmethacrylat)	PIPMA	115.000	2,2
Poly(<i>n</i>-butylmethacrylat)	PBMA	205.000	2,5
Poly(isobutylmethacrylat)	PIBMA	294.000	2,8
Poly(cyclohexylmethacrylat)	PCHMA	105.000	3,7

Die REM-Aufnahmen der entstandenen Komposite zeigen die unterschiedlich homogene Verteilung je nach Kompatibilität der Matrix zur Hülle. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3-7 bis Abbildung 3-12 dargestellt.

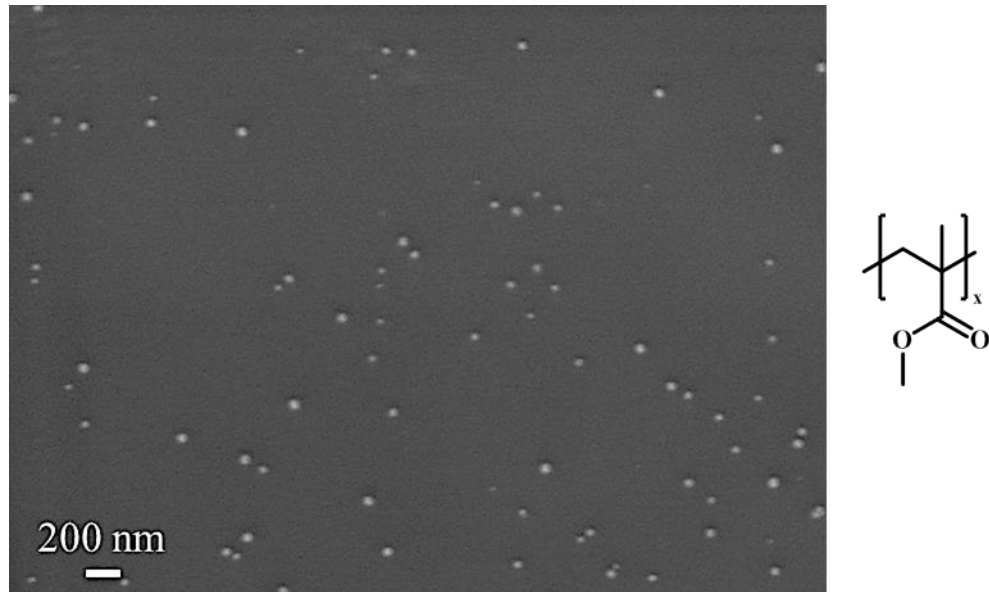


Abbildung 3-7: Kompatibilisierte SiO₂-NP in Poly(methylmethacrylat) Matrix

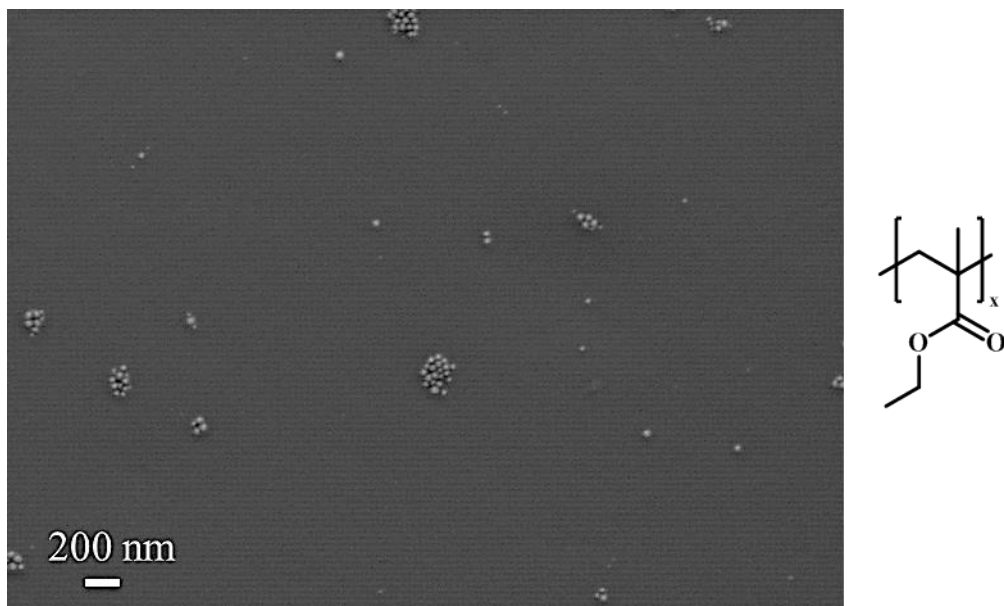


Abbildung 3-8: Kompatibilisierte SiO₂-NP in Poly(ethylmethacrylat) Matrix

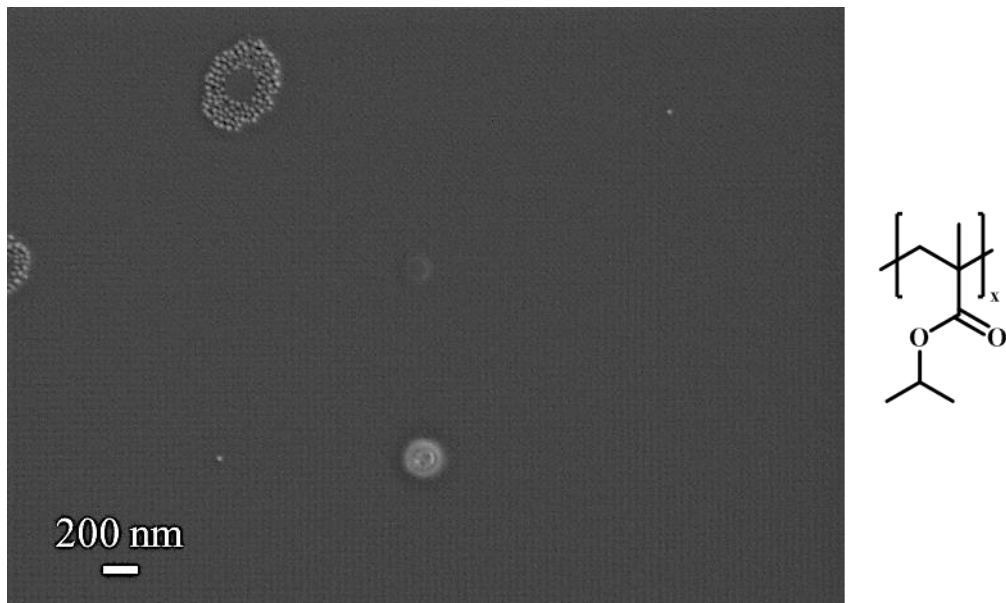


Abbildung 3-9: Kompatibilisierte SiO₂-NP in Poly(isopropylmethacrylat) Matrix

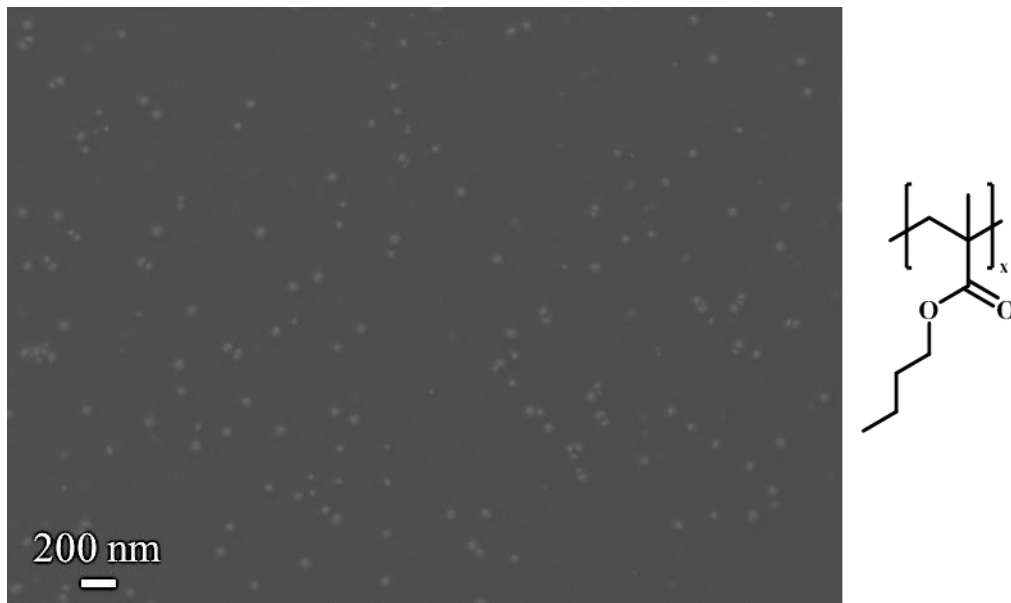


Abbildung 3-10: Kompatibilisierte SiO₂-NP in Poly(butylmethacrylat) Matrix

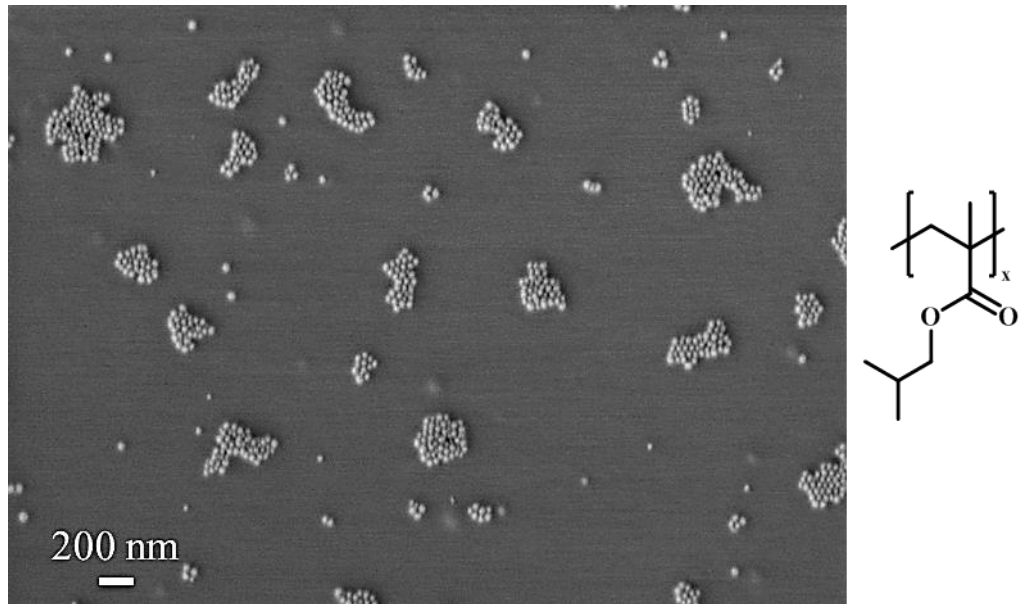


Abbildung 3-11: Kompatibilisierte SiO₂-NP in Poly(isobutylmethacrylat) Matrix

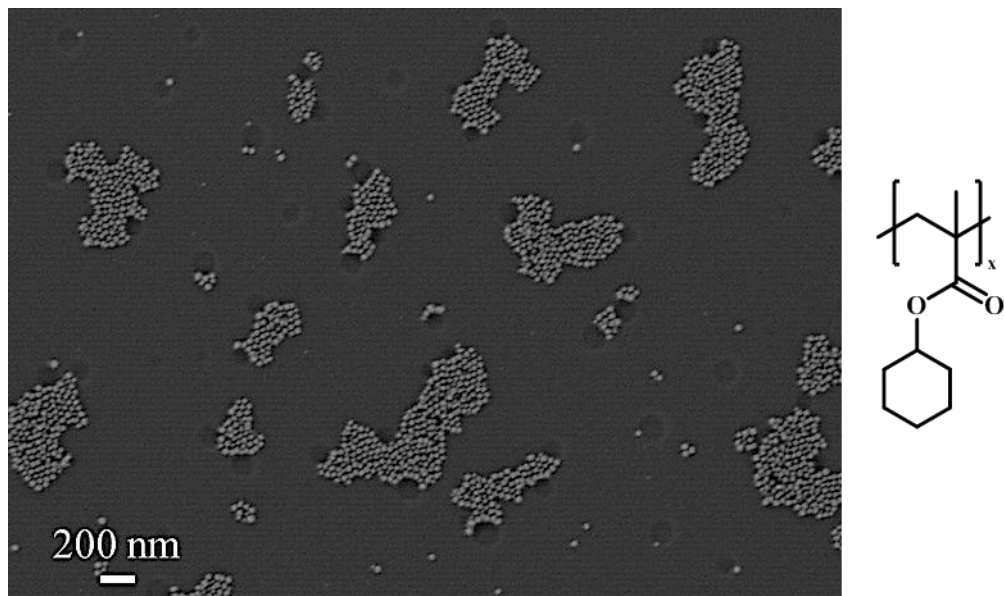


Abbildung 3-12: Kompatibilisierte SiO₂-NP in Poly(cyclohexylmethacrylat) Matrix

Wie anhand der Abbildung 3-7 bis 3-12 zu erkennen ist, konnte die höchste Homogenität durch die Einbettung in Poly(butylmethacrylat) (Abbildung 3-10) bzw. Poly(methylmethacrylat) (Abbildung 3-7) erzielt werden. In allen anderen Fällen waren

die Partikel zwar gleichmäßig verteilt, jedoch in Domänen unterschiedlicher Größe angeordnet und lagen nicht als Einzelpartikel vor.

Die Domänen in der am geringsten kompatiblen Matrix Poly(cyclohexylmethacrylat) (Abbildung 3-12) waren größer (ca. 80 Partikel/Domäne) im Vergleich zu denjenigen in besser kompatiblen Matrizes wie Poly(isobutylmethacrylat) (Abbildung 3-11) oder Poly(ethylmethacrylat) (Abbildung 3-8) (ca. 30 Partikel/Domäne). Überraschend war die Anordnung in Poly(isopropylmethacrylat), bei der eine sphärische Organisation der Partikel zu beobachten war. Da die Bildung von Domänen generell zu unterbinden war, wurde dieses Phänomen jedoch nicht weiter untersucht.

Aus vorangegangenen Arbeiten der Arbeitsgruppe Müllen ist bekannt, dass der Einsatz einer Ankergruppe in der Copolymer-Hülle zu verbesserter Kompatibilität mit der Matrix führt. Dafür kam zusätzlich Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEMA) als Comonomer zum Einsatz, um die Wechselwirkung mit der dort verwendeten PU-Matrix zu erhöhen.¹ Da in der hier vorgestellten Arbeit jedoch der Fokus auf methacrylatbasierten Matrizes lag, konnte der Ansatz der zusätzlichen Ankergruppe nicht übertragen werden. Aus diesem Grund wird die Kompatibilität über die Seitenkette der Copolymer-Hülle und der Matrix gesteuert.

Die Kompatibilität zwischen Matrix und Copolymer-Hülle hat einen entscheidenden Einfluss auf die Partikelverteilung.²² Die Hülle, deren hydrophober Anteil aus 2-Ethylhexylmethacrylat besteht, konnte sowohl mit den kurzen Methylresten des PMMA als auch mit den strukturell verwandten Butylresten des PBMA wechselwirken. Folglich konnten in diesen beiden Matrizes homogen verteilte Einzelpartikel beobachtet werden, wohingegen in den anderen getesteten Materialien die Organisation der Partikel in Domänen unterschiedlicher Größe – je nach Kompatibilität – auftrat. Mit Hilfe dieser Vergleiche konnte sowohl PMMA als auch PBMA als Matrix für die homogene Einarbeitung von SiO₂-NP - umhüllt mit P(EHMA-*stat*-PEGMA) - identifiziert werden. Diese werden für die Weiterarbeit eingesetzt.

3.2.3. Zusammenfassung der Einbettung in die Matrix

Die Art der Mischungsmethode und Verarbeitungstechnik bildet einen kritischen Schritt zur Herstellung eines homogenen Materials. Wenngleich diese Erkenntnis bereits zuvor

bekannt war, ist es dennoch erforderlich, dies für ein neues System anzupassen. In der Verarbeitung in Lösung wurde durch die Kombination von einer stärkeren Verdünnung der Lösung, Ultraschallbad und Ultraschallfinger und anschließender Rotationsbeschichtung ein homogenes Material erhalten. Diese Proben berücksichtigen jedoch noch nicht die Trocknung zum Volumenmaterial.

Nach Optimierung der Probenvorbereitung wurde der Einsatz verschiedener Matrixmaterialien untersucht und bestätigt, dass die Kompatibilität der Matrix zur Copolymer-Hülle einen entscheidenden Einfluss auf die Verteilung der SiO₂-NP in der Matrix ausübt.²² PMMA und PBMA weisen strukturell eine hohe Ähnlichkeit mit 2-EHMA auf, welches in der Copolymer-Hülle als hydrophober Baustein eingesetzt wurde. Infolgedessen haben sie sich als am besten geeignete Materialien herausgestellt, die zum Erhalt von homogenen Materialien führten. Während des Einsatzes anderer Matrix-Materialien mit geringerer Kompatibilität wurde hingegen eine Aggregation der SiO₂-NP beobachtet. Aus diesem Grund werden für die Weiterarbeit PMMA und PBMA verwendet.

3.3. Bestimmung der mechanischen Eigenschaften mittels dynamisch-mechanischer Analyse

Es werden nun die mechanischen Eigenschaften der Kompositmaterialien in Abhängigkeit von Partikelgröße, Molekulargewicht des Copolymers und Füllstoffgehalt untersucht, sodass eine Studie zum Erhalt von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen durchgeführt werden kann. Hierzu wurde die dynamisch-mechanische Analyse (DMA) eingesetzt. Dabei wird die Probe als Tablette zwischen zwei Platten eingespannt, welche oszillieren. Die Messungen können entweder frequenz-, temperatur- oder spannungsabhängig durchgeführt werden. In dieser Arbeit wurden temperaturabhängige Messungen gewählt, bei der die untere Platte mit einer gleichbleibenden Frequenz (10 rad/s) oszilliert. Das zu untersuchende Material wird in das Gerät eingespannt und entsprechend der gewählten Methode beansprucht sowie mit Hilfe der Temperierkammer auf die gewünschte Temperatur gebracht. Für spannungsabhängige Messungen ergeben sich außerdem weitere Variationsmöglichkeiten zwischen Zug, Biegung, Schub und Torsion. In der hier angewandten Messart wird eine sinusförmige

Last wird auf die Probe übertragen. Ein viskoelastisches Material reagiert auf die eingetragene Spannung mit einer verzögerten Dehnung, die um eine bestimmte Phase der Spannung hinterher läuft. Mit Hilfe des Kraft- und Wegaufnehmers wird der resultierende Kraft-Weg-Verlauf detektiert und in ein Spannungs-Dehnungs-Diagramm umgerechnet.²⁷ Auf diese Weise entstehen unterschiedlich verlaufende Kurven, welche in Abbildung 3-13 schematisch dargestellt sind.

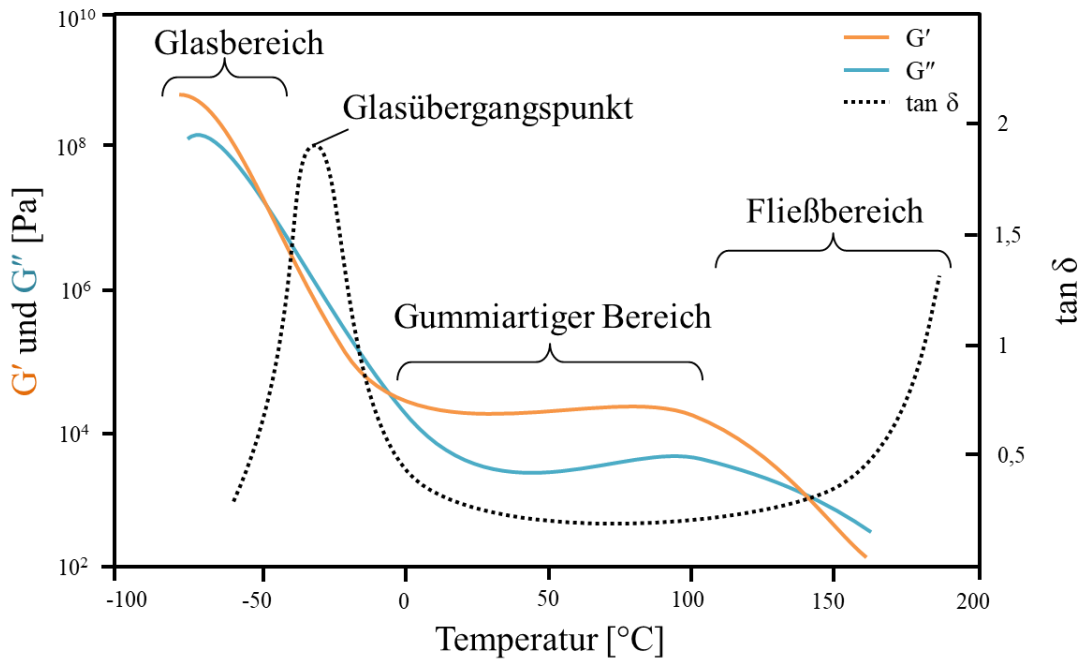


Abbildung 3-13: Schematische Darstellung der bei der DMA-Kurven. Aufgetragen sind auf der linken y-Achse die Module G' und G'' in Pa, auf der rechten y-Achse die resultierende Größe des Verlustfaktors $\tan \delta$. Beide wurden gegen die Temperatur auf der x-Achse aufgetragen (in Anlehnung an die Abbildung von: http://www.eastman.com/Markets/Tackifier_Center/Tackifier_Selection/Compatibility/Pages/DMA.aspx.²⁸)

In Abbildung 3-13 ist in orange der typische Kurvenverlauf des Speichermoduls (G' , y-Achse) für Methacrylate dargestellt. Anhand dessen lässt sich zunächst der Temperaturbereich erkennen, in dem das Material glasartig vorliegt, bevor es bei zunehmender Temperatur (hier ab -10 °C) in den gummiartigen Zustand gelangt. Das Abfallen der Kurve am Ende (hier ab 100 °C) macht den Beginn des Fließbereichs deutlich. G' spiegelt die elastische Reaktion der Probe wider – ein Teil des Energieeintrags wird wieder abgegeben. Der Verlustmodul in türkis (G'' , y-Achse) hingegen bezeichnet den Energieverlust durch die innere Bewegung. Dies ist der Anteil

der Energie, die vom Material aufgenommen und nicht wieder freigegeben wird. Der Unterschied der beiden Größen ist zur Veranschaulichung in Abbildung 3-14 gezeigt.

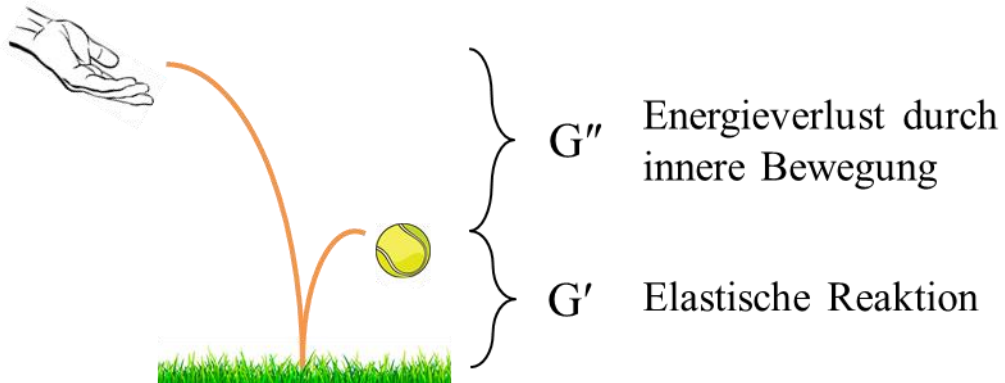


Abbildung 3-14: Vereinfachte Darstellung der Größen G' und G'' (in Anlehnung an die Abbildung von: Lin Li, Thermal Analysis, PerkinElmer Inc., 2000.²⁹)

Durch das Messen bei ansteigender Temperatur ergibt sich eine weitere Kurve (Verlustfaktor, $\tan\delta$, schwarz, Abbildung 3-13, rechte y-Achse), welche aus dem Quotienten von G'' und G' resultiert. Das Maximum dieser Kurve beschreibt den Glasübergangspunkt (T_g).

Durch die Verschiebung der Kurven nach oben lässt sich eine Verstärkung, im Gegensatz dazu bei einer Verschiebung nach unten ein Weicherwerden des Materials erkennen. Zudem kann festgestellt werden, in welchem Temperaturbereich die Probe glasartig (Glasbereich Abbildung 3-13) oder gummiartig ist und ab welcher Temperatur sie zu fließen beginnt. Zusätzlich lässt sich mit Hilfe der DMA erkennen, ob die eingesetzten Materialien kompatibel zueinander sind. Im Falle von auftretender Inkompatibilität würden sich für $\tan\delta$ mehrere Maxima ergeben.³⁰⁻³¹ Durch Vergleichsmessung unterschiedlicher Proben lässt sich somit feststellen, welches Material härter ist, was durch die Verschiebung der Kurven G' und G'' nach oben deutlich wird.

Die in dieser Arbeit beschriebenen DMA-Messungen sollen zum Verständnis der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen in Kompositen führen. Dies wird erzielt, indem einzelne Parameter wie das Molekulargewicht des Copolymers (Unterkapitel 3.3.3.1.), die Partikelgröße (Unterkapitel 3.3.3.2.) oder der Füllstoffgehalt (Unterkapitel 3.3.3.)

variiert werden. Zuvor werden noch weitere Einflussfaktoren wie das Lösemittel bzw. die Lösemittelrückstände und die Wahl des Matrixmaterials diskutiert (Unterkapitel 3.3.1. und 3.3.2.), um das Erzielen von reproduzierbaren Ergebnisse zu ermöglichen.

Diese Messungen wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Kaloian Koynov und Andreas Hanewald (Arbeitskreis Butt, MPI-P) durchgeführt.

3.3.1. Trocknung der Komposite & Einfluss des Lösemittels

Zur Herstellung der Komposite wurden die zuvor umhüllten SiO₂-NP in die Matrix eingearbeitet. Da industrienahen Methoden wie die Extrusion zunächst nicht zur Verfügung standen, wurden die Partikel und die Matrix in einem geeigneten Lösemittel zu einem Komposit verarbeitet. Hierfür wurden beide Materialien in Toluol gelöst, entsprechend des angestrebten Massenanteils der Partikel unter Rühren vermischt – wie in Unterkapitel 3.2.1. beschrieben behandelt (Rühren, Ultraschallbad und Ultraschallfinger) – um eine homogene Verteilung zu erzielen. Anschließend wurde das Gemisch am Rotationsverdampfer und unter Hochvakuum über Nacht getrocknet. Das Entfernen des Lösemittels ist notwendig, da für die Analyse mittels DMA die Materialeigenschaften im trockenen Zustand (kein Aufschäumen während des Heizvorgangs) von einer Probenmenge von etwa 50 mg untersucht werden. Für diese Messungen wurden die Standardpartikel (22 nm, Polymer III, P(EHMA-*stat*-PEGMA)_{16.000; 2,18; 89:11}) eingesetzt. Als Matrix diente PMMA (M_w=75.000 g/mol). Als Vergleichssubstanz wurden außerdem das reine Matrixmaterial und das reine Hüllenpolymer (Polymer III, P(EHMA-*stat*-PEGMA)_{16.000; 2,18; 89:11}) mittels DMA untersucht. Polymer III wurde gewählt, da es das mittlere M_w der fünf untersuchten Polymere trägt. PMMA wurde auf Grund der weit verbreiteten Anwendung als Matrix gewählt. Auf diese Weise wurde festgestellt, wie sich G', G'' und tanδ im Komposit von den einzelnen Bestandteilen unterschieden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3-15 dargestellt.

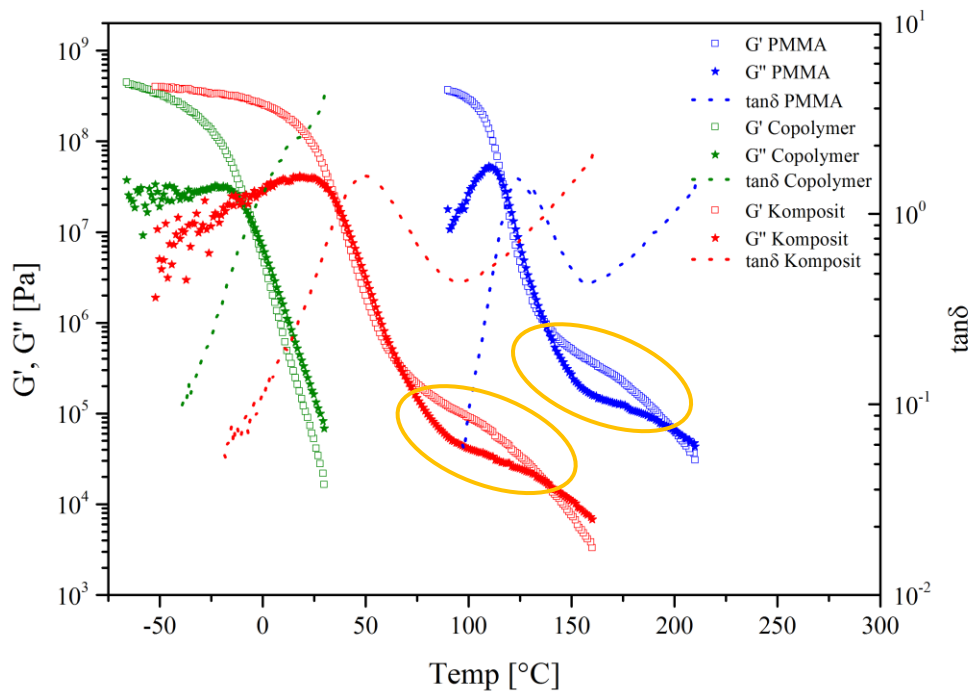


Abbildung 3-15: Dynamisch-mechanische Analyse bei konstanter Scherrate (10 rad/s), temperaturabhängige Messung. □: Speichermodul G' , ★: Verlustmodul G'' , ---: $\tan\delta$. Überlagerung von reinem Copolymer (grün), Komposit (rot) und reiner Matrix (blau)

Anhand dieser Messung lassen sich der Speichermodul (G' , □, linke y-Achse), der Verlustmodul (G'' , ★, linke y-Achse) und der Verlustfaktor $\tan\delta$ ($\tan\delta=G''/G'$, ---, rechte y-Achse) bestimmen. Diese Größen sind für die reine PMMA-Matrix in blau und für die reine Copolymer-Hülle (P(EHMA-*stat*-PEGMA)_{16.000; 2,18; 89:11}) in grün dargestellt. Der Komposit, bestehend aus PMMA-Matrix und SiO₂-NP (22 nm), umhüllt mit Polymer III, (P(EHMA-*stat*-PEGMA)_{16.000; 2,18; 89:11}) ist in rot abgebildet.

Die Kurvenverläufe des Komposits (rot) sind von dem der Matrix PMMA (blau) geprägt, jedoch deutlich in einen kleineren Temperaturbereich verschoben, was ein weiches Material deutlich macht. Dies spiegelt sich auch in den Glasübergangspunkten wider, die an den Maxima der gestrichelten Kurven ($\tan\delta$) abgelesen werden können und in Tabelle 3-5 gegenübergestellt sind.

Tabelle 3-5: Glasübergangstemperaturen der verschiedenen Materialien, abgelesen vom Maximum der Kurve des Verlustfaktors $\tan\delta$

	PMMA Matrix	Nanokomposit	Copolymer
T_g [°C]	120	50	-5

Die Kurven des Speichermoduls (G' , □) zeigen, dass alle drei Proben bei unterschiedlichen Temperaturen beginnen, den glasartigen Bereich (Plateau zu Beginn der Kurven) zu verlassen und im Fall von PMMA (blaue Kurve □) sowie des Komposits (rote Kurve □) in den gummiartigen Zustand (oranger Kreis, Abbildung 3-15) übergehen. Bei weiterer Temperaturerhöhung fangen beide Materialien an zu fließen, wie es für das Copolymer (grüne Kurve □) bereits direkt im Anschluss an den Glasbereich zu beobachten ist. Zusätzlich lässt sich mit Hilfe der DMA erkennen, dass die eingesetzten Materialien kompatibel zueinander sind, da jeweils nur ein Maximum in der Kurve von $\tan\delta$ (---) festzustellen ist.

Im Vergleich der reinen Matrix (blaue Kurven) zum Komposit (rote Kurven) zeigen die dargestellten Kurven und Werte der Tabelle deutlich das Abnehmen von G' und G'' sowie schließlich das Absenken des T_g von 120 auf 50 °C von der reinen Matrix zum Komposit. Aus der Literatur ist bekannt, dass der T_g für Komposite mit verbesserten mechanischen Eigenschaften zunimmt, was hier auch zu erwarten wäre.³² Nach der Untersuchung des reinen Copolymers (grüne Kurven) wurde ersichtlich, dass dieses niedrigviskose und weiche Material mit einem T_g von unter 0 °C den Komposit deutlich beeinflusst und somit zur starken Verringerung der oben genannten Werte führte.³³ Aus diesen Versuchen konnte geschlussfolgert werden, dass die Copolymer-Hülle einen entscheidenden Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des finalen Materials ausübte. Aus diesem Grund wird der Einfluss der Copolymer-Hülle in Unterkapitel 3.3.4.2. näher erläutert.

Die Verschiebung der Komposit-Kurven im Vergleich zu denen der Matrix kann jedoch ebenfalls durch Lösemittelrückstände hervorgerufen worden sein. Während der Messung wurde das Aufschäumen der Proben festgestellt. Dies lässt auf Lösungsmittelrückstände schließen, die dazu führen, dass der Kontakt zum Gerät verloren geht. Deswegen wurde eine weitere Messung bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Hierbei wurde bestätigt, dass nicht allein der Einsatz einer

weichen Hülle zur Verringerung der mechanischen Eigenschaften führte, sondern auch die Lösemittelrückstände zur Verschiebung der Kurven hin zu einem weicherem Material resultierten, wie aus der Literatur für Polymer-Nanokomposite bekannt ist.³⁴ (Der Einfluss von Mischung und Verarbeitung wurde in Unterkapitel 3.2. diskutiert.)

Bereits während der Herstellung der für die DMA-Messung erforderlichen Tabletten konnte ein Aufschäumen der Materialien – hervorgerufen durch Lösemittelrückstände – beobachtet werden. Der Einfluss wurde deutlich, als eine Probe, bestehend aus dem Gemisch des Hüllpolymers und der Matrix, die eigentlich zu Vergleichszwecken dienen sollte, auf zwei unterschiedliche Weisen zur Tablette verarbeitet wurde. Die Mischung der beiden Polymere wurde in Toluol durchgeführt und anschließend unter Hochvakuum (10^{-5} mbar) erst für 16 h und dann für eine Woche im Ölbad (70 °C) getrocknet. Tablette A wurde daraufhin bei 100 °C geformt, wohingegen für Tablette B eine Temperatur von 220 °C angewandt wurde. Dies entsprach der Temperatur, bei der kein Aufschäumen mehr beobachtet wurde. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3-16 dargestellt.

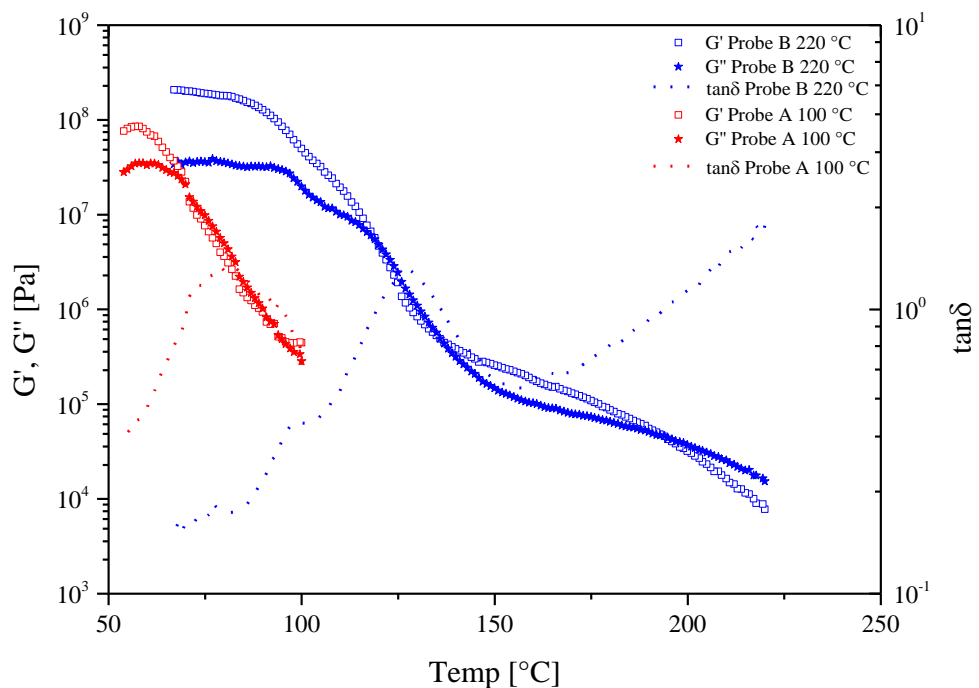


Abbildung 3-16: Dynamisch-mechanische Analyse bei konstanter Scherrate (10 rad/s), temperaturabhängige Messung. □: Speichermodul G' , ★: Verlustmodul G'' , ---: $\tan \delta$. Rot: Probe A, Probenvorbereitung bei 100 °C, blau: Probe B, Probenvorbereitung bei 220 °C

Bei der Gegenüberstellung der beiden Kurven-Gruppen in blau und rot wird deutlich, dass die Messung von Probe A (Probenvorbereitung bei 100 °C) nur bis 100 °C durchführbar war, da bei höheren Temperaturen der Kontakt der Probe zu den Platten des Geräts aufgrund des Aufschäumens abbrach. Durch das Austreten von Gasen – hervorgerufen durch Lösemittelrückstände – wird die Probe inhomogen und eine Messung reproduzierbarer Daten unmöglich. Im Gegensatz hierzu war eine Messung bis hin zu höheren Temperaturen (> 200 °C) bei Probe B (Probenvorbereitung bei 220 °C, blaue Kurven) ohne Probleme machbar. Die zwei entstandenen Maxima der blauen Kurve von $\tan\delta$ wurden durch die Polymermischung hervorgerufen und bestätigen das Vorhandensein zweier Komponenten in einer Probe.³¹ Der generelle Kurvenverlauf ist durch den des reinen PMMA geprägt, wie der Vergleich mit Abbildung 3-15 zeigt.

Die Gegenüberstellung der beiden hier dargestellten Proben A und B macht den Einfluss der Probenvorbereitung deutlich, was folglich erfordert, dass diese genau untersucht wird, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Die Verschiebung der blauen Kurven nach rechts zeigt an, dass ein stabileres Material hergestellt wurde. Dies ist das Resultat der höheren Temperatur während der Herstellung der Tablette (200 °C). Diese sorgt dafür, dass die Probe frei von Lösemittelrückständen ist. Im Gegensatz dazu enthält Probe A (Probenvorbereitung bei 100 °C, rote Kurven) noch Lösemittelrückstände, die die Verschiebung nach links hervorrufen und die Entstehung eines weicheren Materials belegen.

Zwar scheint die vollständige Entfernung des Lösemittels offensichtlich und trivial, sie ließ sich dennoch nicht auf einfache Weise überwinden. Auf Grund dieser Problematik wurden anschließend verschiedene Trocknungsschritte untersucht, um ein vollständiges Entfernen des Lösemittels zu gewährleisten und somit reproduzierbare Werte zu erhalten. Hierfür wurden 250 mg PMMA in 2,5 mL Toluol gelöst und derselben Prozedur unterzogen, wie sie sonst für die Herstellung eines Nanokomposits üblich (Ultraschallbehandlung) war. Anschließend wurde das Lösemittel auf verschiedene Arten entfernt:

- Rotationsverdampfung und Hochvakuum (10^{-7} mbar) für 24 h bei RT.
- Rotationsverdampfung und Hochvakuum für eine Woche.
- Rotationsverdampfung und Hochvakuum in Kombination mit Ölbad für eine Woche.

- Rotationsverdampfung und Vakuumofen bei 50 °C, 70 °C und 100 °C für je eine Woche.
- Gefriertrocknung.

Die Proben wurden anschließend in deuteriertem THF gelöst und mittels $^1\text{H-NMR}$ untersucht, um sie auf Toluol-Rückstände zu testen. In allen Fällen konnten die charakteristischen Signale für Toluol bei 2,31 ppm (CH_3), 7,10 ppm ($\text{CH}(2,4,6)$) und 7,19 ppm ($\text{CH}(3,5)$)³⁵ beobachtet werden. Aus diesem Grund wurde das Lösemittel zum Herstellen der Komposite gegen eine niedrigsiedendere Alternative ausgetauscht. Hier erwies sich der Einsatz von THF als geeignet. Folglich wurden dieselben Bedingungen, wie oben beschrieben, durchgeführt und die Proben mittels $^1\text{H-NMR}$ in deuteriertem Toluol untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass die charakteristischen Signale für THF zwar stark reduziert wurden, nachdem die Probe bei 100 °C im Vakuumofen getrocknet worden war, diese jedoch nicht gänzlich verschwunden waren. Der Einsatz von höheren Temperaturen stellte hier jedoch keine Alternative dar, da die späteren Proben temperaturempfindliche Copolymere enthalten werden, welche ab einer Temperatur von 130 °C (mittels TGA bestimmt) beginnen, sich zu zersetzen. Aus diesem Grund soll zusätzlich ein Wechsel des Matrixpolymers erfolgen, welches im folgenden Unterkapitel 3.3.2. erläutert wird.

3.3.2. Einfluss des Glasübergangspunkts der Matrix

In der Literatur wird beschrieben, dass die vollständige Trocknung der Nanokomposite vom Matrixmaterial und dessen Glasübergangspunkt (T_g) beeinflusst wird.²⁶ Der hohe T_g des PMMA (120 °C) erschwerte die vollständige Entfernung des Lösemittels, da eine geringe Kettenbeweglichkeit den Einschluss von Lösemittelresten wahrscheinlicher macht.³⁶ Aus diesem Grund wurde das Matrixmaterial von PMMA zu PBMA gewechselt, da dieses einen T_g von lediglich 27 °C besitzt.³⁷ Ein Komposit bestehend aus den Standardpartikeln (22 nm, Polymer III, P(EHMA-*stat*-PEGMA)_{16.000; 2,18; 89:11}) und PBMA wurde in THF mit der in Unterkapitel 3.2.1. beschriebenen Methode (Rühren, Ultraschallbad und Ultraschallfinger) hergestellt. Nach einer Trocknungskombination von Rotationsverdampfung und anschließendem Trocknen im Vakuumofen bei 100 °C für die Dauer von einer Woche konnte eine lösemittelrückstandsfreie Probe erhalten werden. Ein Vergleich zwischen dem Ergebnis

nach Gefriertrocknung – als negatives Beispiel – mit einer Referenz-Probe, die nicht mit THF behandelt wurde, sowie die erfolgreich getrocknete Probe ist in Abbildung 3-17 dargestellt.

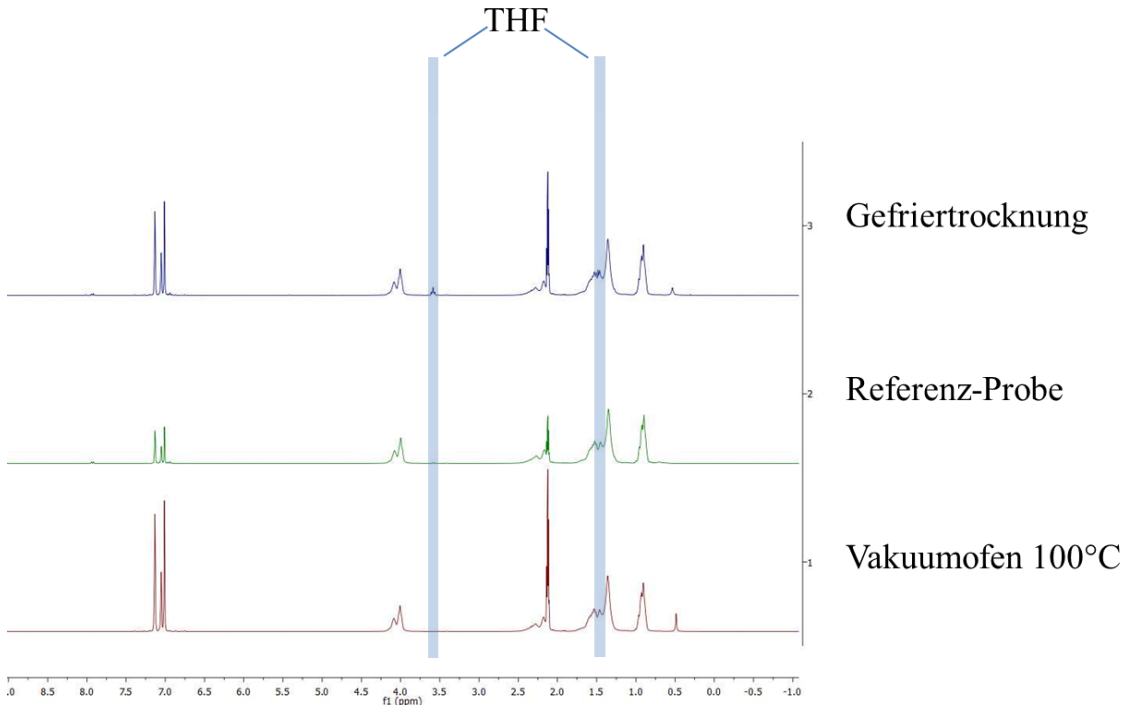


Abbildung 3-17: ¹H-NMR (300 MHz, *d*-Toluol) Vergleich von PBMA nach Gefriertrocknung als negatives Beispiel (obere Zeile), ohne Behandlung von THF als Referenz (mittlere Zeile) und nach Trocknung im Vakuumofen bei 100 °C (untere Zeile)

Anhand der Gegenüberstellung in Abbildung 3-17 wird deutlich, dass der Einsatz des Vakuumofens zu einer THF-freien Probe führt, wie der Vergleich mit der unbehandelten Referenzprobe zeigt. Die Signale, die für THF zu erwarten wären, können in der gefriergetrockneten Probe beobachtet werden, die als Negativbeispiel abgebildet ist. In der Probe, die mittels Vakuumofen getrocknet wurde, bleiben diese jedoch aus.

In der Literatur wird für die Trocknung der Nanokomposite als Alternative die Gefriertrocknung genannt. Ebenso wird erwähnt, dass die Art der Trocknung einen Einfluss auf die Wechselwirkungen im Kompositen hat.³⁸ An konkreten Gegenüberstellungen verschiedener Methoden, die den Einfluss auf die Komposite darstellen, mangelt es jedoch.¹¹

Schlussendlich konnte durch den Einsatz von THF als Lösemittel und PBMA als Matrix für die Herstellung von Nanokompositen eine vollständige Trocknung der Proben erzielt werden, sodass im Folgenden reproduzierbare DMA-Messungen durchgeführt werden können. Es wurde somit eine korrekte Probenvorbereitung erarbeitet.

Abschließend wurde die behandelte (gelöst und mit Ultraschall behandelt), getrocknete Matrix im Vergleich mit einer unbehandelten Matrix jeweils mittels DMA untersucht, um festzustellen, ob ein Einfluss auf die Eigenschaften durch die Behandlung mit Lösemittel und anschließender Trocknung zu beobachten ist. Durch einen identischen Kurvenverlauf in der DMA konnte im Ergebnis jedoch keine Abweichung festgestellt werden. Somit kann die hier erarbeitete Methode zum Herstellen von Nanokompositen eingesetzt werden.

3.3.3. Variationen in der Kompositherstellung und Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften

Im Folgenden wird der Einfluss von Molekulargewicht, Größe der SiO₂-NP, Füllstoffgehalt und Matrixmaterial auf die Komposite mittels DMA untersucht.

3.3.3.1. Variation des Molekulargewichts des Copolymers

Für die Funktionalisierung der 22 nm großen SiO₂-NP wurden die Copolymere III (P(EHMA-*stat*-PEGMA)_{16.000; 2,18; 89:11}) und V (P(EHMA-*stat*-PEGMA)_{31.700; 1,91; 89:11}) eingesetzt. Somit wird der Einfluss des Molekulargewichts der Copolymer-Hülle auf die Module G' und G'' des Komposits untersucht. Die auf diese Weise funktionalisierten SiO₂-NP wurden in PBMA als Matrix eingebettet. Die Polymere bestanden aus PEGMA (A) und EHMA (B), die Details der Copolymere und der entstehenden Komposite sind in Tabelle 3-6 zusammengefasst.

Tabelle 3-6: Übersicht der Parameter der Komposite mit variierendem Molekulargewicht des Hüllenpolymers. M_w und \bar{D} bestimmt mittels GPC in THF gegen PMMA als Standard. Zusammensetzung bestimmt mittels $^1\text{H-NMR}$. Füllstoffgehalt bestimmt mittels TGA

	D [nm]	Copolymer M_w [g/mol]	\bar{D}	Monomer X:Y	Matrix	Füllstoffgehalt [Gew.-%]
Komposit I	22	16.000	2,18	11:89	PBMA	3
Komposit II	22	31.700	1,91	10:90	PBMA	3

Die Komposite wurden nach der in Unterkapitel 3.1. beschriebenen Methode (Mehrkomponenten-Lösemittel-Methode) hergestellt, getrocknet und im Anschluss mittels DMA untersucht. Die Ergebnisse der beiden Komposite, die Partikel mit unterschiedlichem Hüllenpolymer enthalten, sind in Abbildung 3-18 dargestellt.

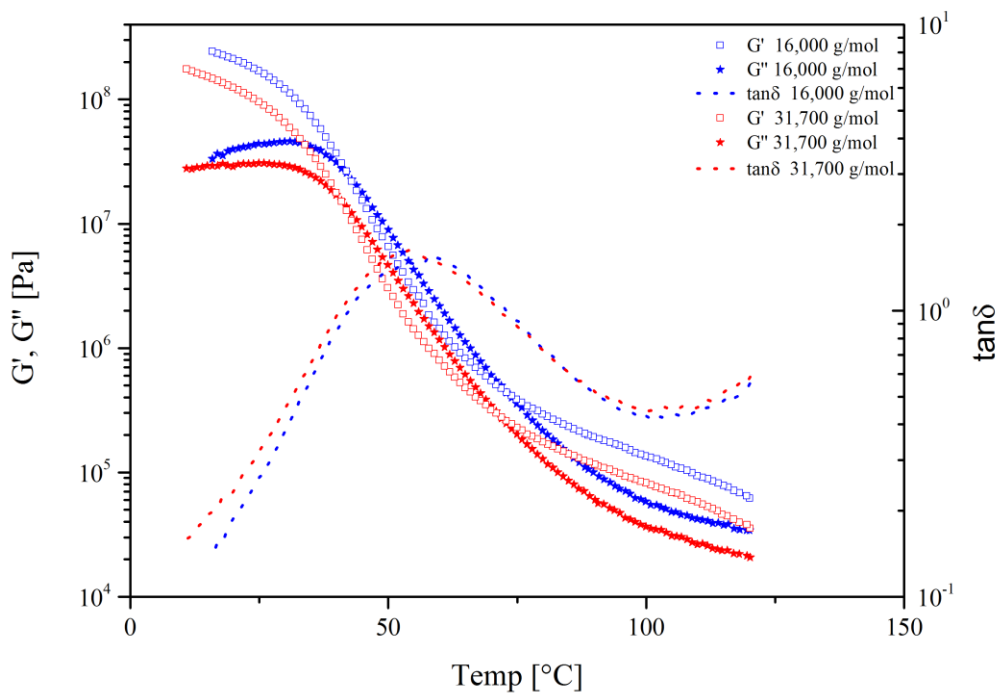


Abbildung 3-18: Vergleich der DMA Ergebnisse zweier Komposite mit variierendem Molekulargewicht des eingesetzten Hüllenpolymers. Konstante Scherrate (10 rad/s), temperaturabhängige Messung. \square : Speichermodul G' , \star : Verlustmodul G'' , ---: $\tan\delta$. Blau: geringeres M_w , rot: höheres M_w

Die blauen Graphen zeigen das Verhalten des Komposits mit dem Hüllenpolymer mit 16.000 g/mol, die roten stellen den Verlauf des Komposits mit dem Hüllenpolymer mit

31.700 g/mol dar. Aus der nach oben gerichteten Verschiebung der blauen Kurven wird erkenntlich, dass es sich bei dem Material, für welches kürzere Ketten zur Oberflächenfunktionalisierung verwendet wurden, um ein härteres handelt. Diese Verschiebung tritt gleichermaßen im gesamten Temperaturbereich auf und lässt sich am signifikantesten mit der Änderung des T_g beschreiben. Dieser liegt für die rote Kurve (31.700 g/mol) bei etwa 54 °C, wohingegen die blaue gestrichelte Kurve (16.000 g/mol) ihr Maximum bei 60 °C erreicht. Diese Beobachtung kann wie folgt erklärt werden: Die Menge an eingesetztem Polymer in Gewichtsprozent war identisch, was bedeutet, dass die Anzahl der einzelnen Gruppen konstant blieb und sich nur die Organisation in kürzeren bzw. längeren Ketten änderte. Dies war ein Anzeichen dafür, dass die Anordnung der Polymere um den Partikel zwar vom Molekulargewicht beeinflusst wurde, diese jedoch keinen Einfluss auf die Partikelgröße in der DLS nahm (vergleiche Kapitel 3.1.1.). Auch in der Literatur wird beschrieben, dass sowohl die Zusammensetzung als auch das Molekulargewicht von amphiphilen Polymeren einen entscheidenden Einfluss auf die Stabilisierung der Partikel haben.^{20, 26, 39} Es wird angenommen, dass durch die Umhüllung mit längeren Ketten eine sterische Hinderung für weitere Ketten entsteht, die somit keine Wechselwirkung mit dem Partikel mehr eingehen können. Auf diese Weise würde ein Überschuss an Polymer in der Probe entstehen, der nicht zur Stabilisierung der Partikel benötigt wird. Dieser Überschuss an Polymer könnte sich wie ein Weichmacher auf das Material auswirken, welches in Kapitel 3.3.4.2. näher diskutiert wird.

Mit Hilfe dieses Vergleichs konnte das Ziel, den Einfluss des Molekulargewichts auf die mechanischen Eigenschaften im Kompositen zu untersuchen, erreicht werden. Es wurde festgestellt, dass Partikel, die mit einem Polymer mit geringerem Molekulargewicht funktionalisiert wurden, eine bessere mechanische Stabilität darbieten, als jene, die mit langkettigen Polymeren umhüllt wurden.

3.3.3.2. Variation der Größe der Silika-Nanopartikel

Für die Funktionalisierung verschiedengroßer SiO_2 -NP wurde Polymer III (P(EHMA-*stat*-PEGMA)_{16.000; 2,18; 89:11}) verwendet. Die eingesetzten SiO_2 -NP besaßen Durchmesser von 22 nm, 50 nm sowie 80 nm und wurden mit der in Unterkapitel 3.1. beschriebenen Methode funktionalisiert. Die SiO_2 -NP wurden in die Matrix PBMA

eingebettet und getrocknet. Die Parameter sind in Tabelle 3-7 aufgelistet. Anschließend wurden diese Komposite mittels DMA untersucht (Abbildung 3-19). Die Gegenüberstellung soll dazu dienen, den Einfluss der Partikelgröße auf die Module G' und G'' der Komposite zu testen.

Tabelle 3-7: Übersicht der Parameter der Komposite mit variierender Nanopartikelgröße. M_w und D bestimmt mittels GPC in THF gegen PMMA als Standard. Zusammensetzung bestimmt mittels $^1\text{H-NMR}$. Füllstoffgehalt bestimmt mittels TGA

	D [nm]	Copolymer M_w [g/mol]	D	Monomer X:Y	Matrix	Füllstoff- gehalt [Gew.-%]
Komposit I	22	16.000	2,18	11:89	PBMA	3
Komposit III	50	16.000	2,18	11:89	PBMA	3
Komposit IV	80	16.000	2,18	11:89	PBMA	3

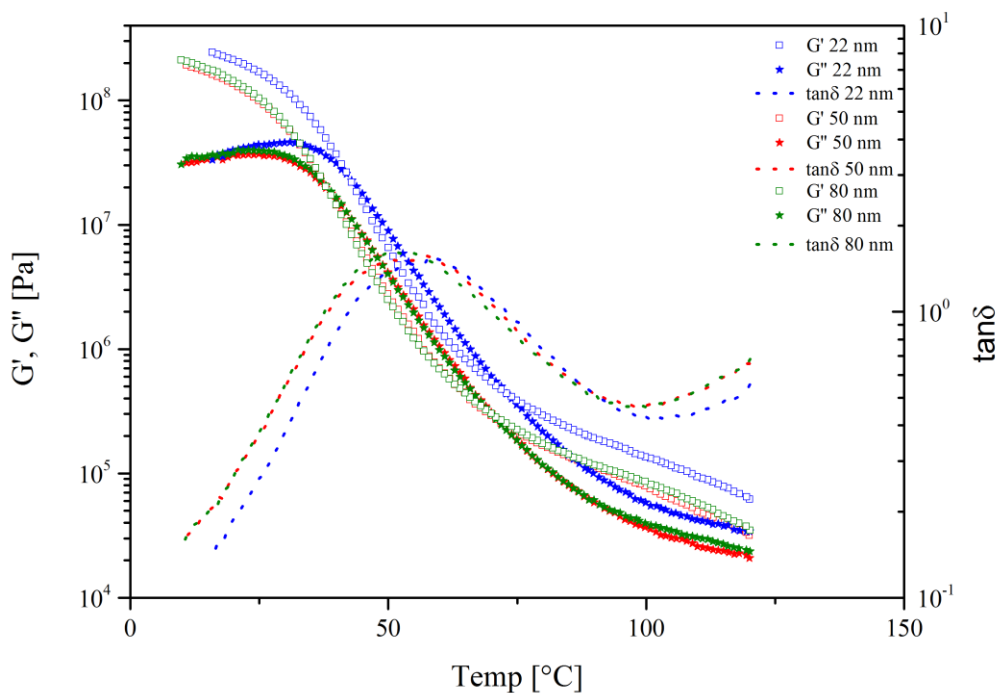


Abbildung 3-19: Vergleich der DMA Ergebnisse zweier Komposite mit variierender Partikelgröße. Konstante Scherrate (10 rad/s), temperaturabhängige Messung. \square : Speichermodul G' , \star : Verlustmodul G'' , ---: $\tan\delta$. Blau: 22 nm, rot: 50 nm, grün: 80 nm

Die in blau dargestellten Kurven repräsentieren den Komposit, der 22 nm große Partikel enthält, rot zeigt die Ergebnisse des Komposits mit 50 nm großen Partikeln und grün steht für das Material, das mit 80 nm großen Partikeln hergestellt wurde.

Anhand dieses Vergleichs wird deutlich, dass sich die Materialien mit 50 nm und 80 nm großen Partikeln in ihrem Verhalten in der DMA nicht unterscheiden, da die Kurven in G' , G'' und $\tan\delta$ (jeweils rot und grün) identisch verlaufen. Beide zeigen einen Glasbereich bis etwa 45 °C, danach einen ausgeprägten gummiartigen Bereich und abschließend ein Plateau, welches das Fließen des Materials beschreibt, beginnend bei einer Temperatur von etwa 65 °C. Im Gegensatz dazu sind die blauen Kurven, die das Verhalten des Materials mit 22 nm großen SiO₂-NP repräsentieren, in allen Bereichen gleichmäßig nach oben verschoben, was auf ein härteres Material schließen lässt. Dass mit der Einbettung von kleineren Partikeln – wie erwartet – ein härteres Material erzielt werden kann, liegt an der höheren Anzahl an Partikeln. Zusätzlich besitzen kleinere NP eine verhältnismäßig größere Oberfläche zu ihrem Volumen, die sie im Verhältnis von größeren unterscheidet.⁴⁰ Dies hat zur Folge, dass mehr Ankerpunkte bei gleicher Menge an Füllstoffgehalt zur Verfügung stehen.⁴¹ Daraus resultiert ein härteres Endmaterial. Aus diesem Grund werden als Füllmaterialien heute vorzugsweise Nanopartikel, anstelle der früher eingesetzten Mikropartikel, verwendet.⁴²

Da dieser Effekt mit einem höheren Füllstoffgehalt noch verstärkt werden kann, werden im Folgenden Materialien auf ihren Füllstoffgehalt hin untersucht.

3.3.3.3. Variation des Füllstoffgehalts

22 nm große SiO₂-NP wurden mit Copolymer III (P(EHMA-*stat*-PEGMA)_{16.000; 2,18; 89:11}) umhüllt und anschließend mit unterschiedlichen Füllstoffgehalten in PBMA als Matrix eingebettet. Die Parameter der Komposite sind in Tabelle 3-8 aufgelistet.

Tabelle 3-8: Übersicht der Parameter der Komposite mit variierender Nanopartikelgröße. M_w und \bar{D} bestimmt mittels GPC in THF gegen PMMA als Standard. Zusammensetzung bestimmt mittels $^1\text{H-NMR}$. Füllstoffgehalt bestimmt mittels TGA

	D [nm]	Copolymer M_w [g/mol]	\bar{D}	Monomer X:Y	Matrix	Füllstoff- gehalt [Gew.-%]
Komposit V	22	16.000	2,18	11:89	PBMA	1
Komposit I	22	16.000	2,18	11:89	PBMA	3
Komposit VI	22	16.000	2,18	11:89	PBMA	13

Die Umhüllung, Einbettung und Trocknung erfolgten anhand der zuvor beschriebenen Methoden, wobei der Füllstoffgehalt von 1 Gew.-% auf 3 Gew.-% und 13 Gew.-% erhöht wurde. Alle drei Komposite wurden anschließend mittels DMA untersucht. Zur besseren Übersichtlichkeit sind nur die Speichermodule G' der jeweiligen Materialien in Abbildung 3-20 dargestellt.

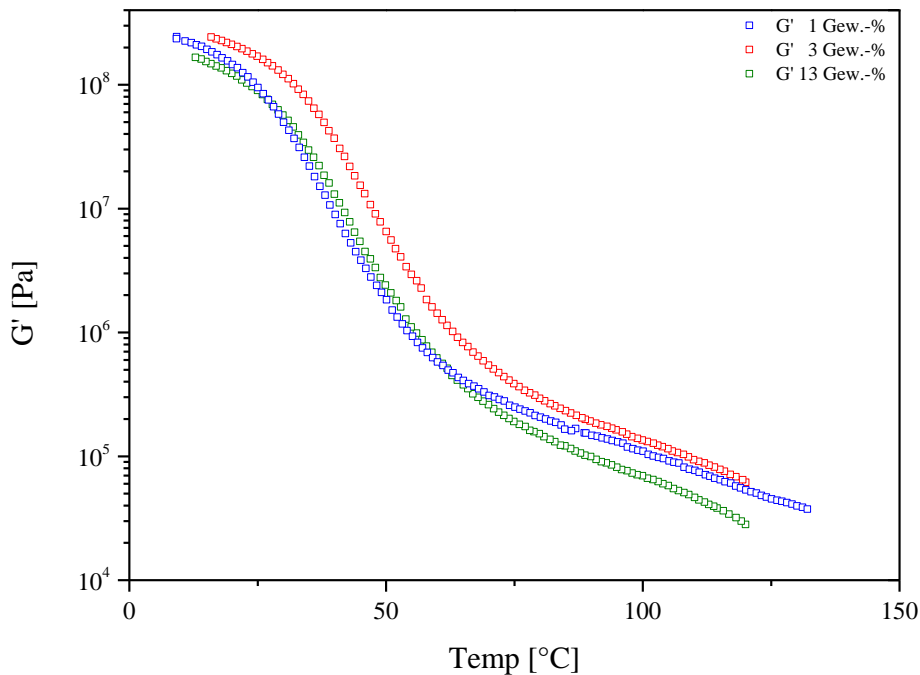


Abbildung 3-20: Vergleich der DMA Ergebnisse von drei Kompositen mit variierendem Füllstoffgehalt der Nanopartikel. Konstante Scherrate (10 rad/s), temperaturabhängige Messung. □: Speichermodul G' . Blau: 1 Gew.-%, rot: 3 Gew.-%, grün: 13 Gew.-%

Beim Vergleich der blauen Kurve (1 Gew.-% Füllstoff) mit der roten (3 Gew.-% Füllstoff) wird, wie erwartet, deutlich, dass im Falle der geringeren Anzahl an Füllstoff ein mechanisch weniger stabiles Material vorliegt. Dies wird durch die Verschiebung der blauen Kurve nach unten deutlich. Erst bei hohen Temperaturen ab 80 °C, in denen die Materialien fließen, nähert sich die blaue Kurve der roten an. Dies zeigt, dass das Material mit 1 Gew.-% SiO₂-NP langsamer weich wird und dem Material mit 3 Gew.-% ähnelt (rote Kurve).

Anhand der gesamten Kurvenverläufe von rot (3 Gew.-%) und grün (13 Gew.-%) lässt sich zu jeder Temperatur feststellen, dass mit der Einbettung eines höheren Anteils an SiO₂-NP in Gewichtsprozent (Gew.-%) ein weicherer Material erzielt wurde. Dieses unerwartete Ergebnis kann verschiedene Ursachen haben:

Es ist möglich, dass das Maximum an mechanischer Stabilität, das durch eine Erhöhung des Füllstoffgehalts hervorgerufen wird, bereits überschritten wurde. Wie in der Literatur beschrieben, sinkt die mechanische Stabilität danach wieder, und das Material beginnt spröde oder weich zu werden.⁴²⁻⁴⁶ Dies ist auf die Ungleichheit der enthaltenen Komponenten des Materials zurückzuführen, woraufhin einzelne Bereiche unterschiedlich auf äußere Einflüsse reagieren. Die Polymerketten werden in ihrer Wechselwirkung ungleich gestört. In Summe ergibt sich daraus eine Verringerung der mechanischen Eigenschaften, die sich in Sprödigkeit äußert.⁴⁷

Ein anderer Grund für die verminderten mechanischen Eigenschaften kann der weichmachende Effekt der Copolymer-Hülle sein.^{33, 48-49} Mit der Einbettung eines höheren Nanopartikelgehalts stieg auch der Anteil an Copolymer, der sich in der Probe befindet. Die kurzen Ketten des Copolymers könnten einen weichmachenden Effekt auf das Material ausüben, welcher durch die Erhöhung des Anteils verstärkt wird, wie auch in der Literatur für Silika-Nanokomposite beschrieben wird.⁵⁰ Allerdings spricht hier der Vergleich mit dem geringeren Anteil (blaue Kurve, 1 Gew.-% SiO₂-NP) dagegen. Dennoch soll diese Vermutung im Folgenden untersucht werden, indem das Copolymer, im selben Verhältnis wie im Komposit, mit der Matrix gemischt und anschließend mittels DMA untersucht wird (Unterkapitel 3.3.4.2.). Zunächst wird zusätzlich getestet, ob die Einbettung von funktionalisierten SiO₂-NP in PBMA generell einen positiven Effekt auf die mechanischen Eigenschaften bewirkt. Aus diesem Grund wird der Komposit mit der reinen Matrix in der DMA verglichen (Unterkapitel 3.3.4.1.).

Zusammenfassend wurde mit Hilfe der DMA-Untersuchungen festgestellt, dass die Umhüllung der SiO₂-NP mit Polymer III (P(EHMA-*stat*-PEGMA)_{16.000; 2,18; 89:11}) und die anschließende Einbettung in PBMA ein härteres Material erzielen als der Einsatz von SiO₂-NP, die mit Polymer V (P(EHMA-*stat*-PEGMA)_{31.700; 1,91; 89:11}) behandelt wurden (Unterkapitel 3.3.3.1.). Die Variation der Nanopartikelgröße machte deutlich, dass die kleinsten SiO₂-NP (22nm) ein härteres Material entstehen ließen, als die größeren Vertreter mit 50 bzw. 80 nm (Unterkapitel 3.3.3.2.). Abschließend konnte ein Füllstoffgehalt von 3 Gew.-% SiO₂-NP gegenüber 1 bzw. 13 Gew.-% das beste Ergebnis in der DMA erzielen (Unterkapitel 3.3.3.3.). Zusammenfassend sind die Ergebnisse aus Unterkapitel 3.3.3. in Tabelle 3-9 dargestellt.

Tabelle 3-9: Übersicht der in Unterkapitel 3.3.3. erzielten Ergebnisse

Unterkapitel	Variable Größe	Bestes Ergebnis
3.3.3.1.	M _w des Copolymers	16.000 g/mol
3.3.3.2.	Größe der SiO ₂ -NP	22 nm
3.3.3.3.	Füllstoffgehalt	3 Gew.-%

3.3.4. Vergleichsmessungen

In den folgenden Unterkapiteln werden die bisherigen Ergebnisse der DMA-Messungen mit den Eigenschaften der reinen Matrix verglichen (Unterkapitel 3.3.4.1.). Außerdem wird der weichmachende Effekt der Copolymer-Hülle näher betrachtet (Unterkapitel 3.3.4.2.). Zusätzlich wird ein Komposit untersucht, der nicht-funktionalisierte SiO₂-NP enthält (Unterkapitel 3.3.4.3.). Zuletzt werden außerdem die Eigenschaften der umhüllten Partikel (ohne Matrix) analysiert (Unterkapitel 3.3.4.4.).

3.3.4.1. Vergleich mit der reinen Matrix

Die höchsten Module der verschiedenen Komposite konnten mit den folgenden Parametern erzielt werden:

- Nanopartikelgröße: 22 nm
- Copolymer-Hülle: Polymer III, (P(EHMA-*stat*-PEGMA)_{16.000; 2,18; 89:11})
- Füllstoffgehalt: 3 Gew.-%

Um das erhaltene Ergebnis vergleichen zu können, wurde eine Probe hergestellt, die allein die Matrix PBMA enthält. Diese wurde der gleichen Trocknungs- und Verarbeitungsmethode unterzogen, um einen Einfluss dieses Verfahrens auszuschließen. Die Probe wurde mittels DMA untersucht, das Ergebnis (rot) ist in Abbildung 3-21 der Kurve des Komposits (blau) gegenübergestellt.

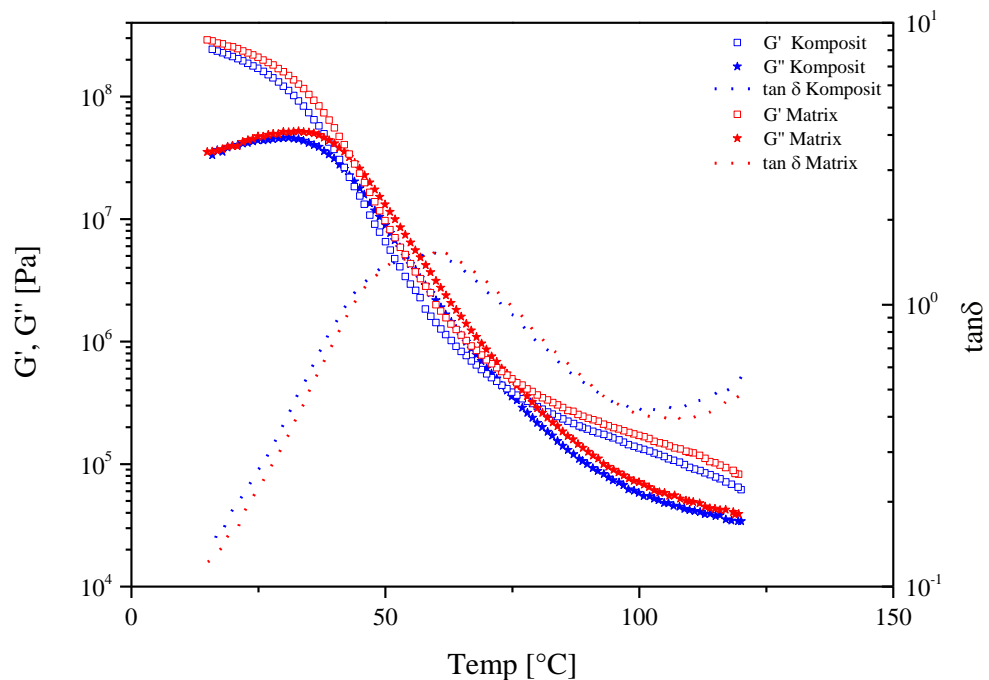


Abbildung 3-21: Vergleich der DMA-Ergebnisse des Komposits in PBMA mit der reinen Matrix PBMA. Konstante Scherrate (10 rad/s), temperaturabhängige Messung. \square : Speichermodul G' , \star : Verlustmodul G'' , $---$: $\tan \delta$. Blau: Komposit, rot: Matrix

Anhand der Darstellung in Abbildung 3-21 lässt sich erkennen, dass die Kurven der Matrix (rot) im Vergleich zum Komposit (blau) nach oben verschoben sind, was eine leicht verbesserte Festigkeit des Materials beschreibt. Diese lässt sich beispielsweise am Maximum von $\tan \delta$ quantifizieren, an der der T_g abgelesen werden kann. Er verschiebt sich von 62 auf 60 $^{\circ}\text{C}$ von der reinen Matrix zum Komposit. Daraus kann geschlossen werden, dass die Einbettung der SiO_2 -NP in die Matrix zu keiner Verbesserung der Module, die in der DMA gemessen werden, geführt hat. Die Verschlechterung im Gegensatz zur reinen Matrix ist gering, aber dennoch überraschend. Die Literatur zeigt, dass SiO_2 -NP in Polyurethan eingearbeitet werden, um sowohl den E-Modul, als auch

die Zugfestigkeit sowie die UV-Absorption und Härte des Polymers zu verbessern.⁴² Auch nach Einbettung in acrylischem Latex wurden die Zugfestigkeit und die Reißdehnung verstärkt.³² Nach Herstellung eines Kompositmaterials aus P(MMA-BA) und SiO₂-NP konnten ebenfalls die Härte sowie der E-Modul erhöht werden,⁵¹ um nur einige Beispiele zu nennen. Daraus ergab sich die Frage nach der Ursache für diese Verschlechterung. Da die einzelnen Schritte in der Kompositherstellung bereits optimiert worden waren, konnten der Einsatz von zu wenig Füllstoff, der Einsatz eines Copolymers mit nicht optimalem Molekulargewicht oder die Größe der Nanopartikel ausgeschlossen werden.^{40, 43, 45} Es blieb zu untersuchen, ob mit einer veränderten Kompatibilität zwischen Copolymer-Hülle und Matrix eine Veränderung erzielt werden konnte. Aus diesem Grund wurde das Matrixmaterial von PBMA zu PEHMA gewechselt, um festzustellen, ob eine erhöhte Kompatibilität erreicht werden kann, die folglich zu besseren Modulen führen könnte. Wie in Abbildung 3-22 deutlich wird, zeigt der Vergleich zwischen einem Komposit basierend auf PEHMA (blau) und der reinen PEHMA-Matrix (rot) gegenüber des Komposits in PBMA (orange) und der reinen PBMA-Matrix (grün) kaum Verbesserung. Zur Vereinfachung sind hier nur die Speichermodule G' dargestellt.

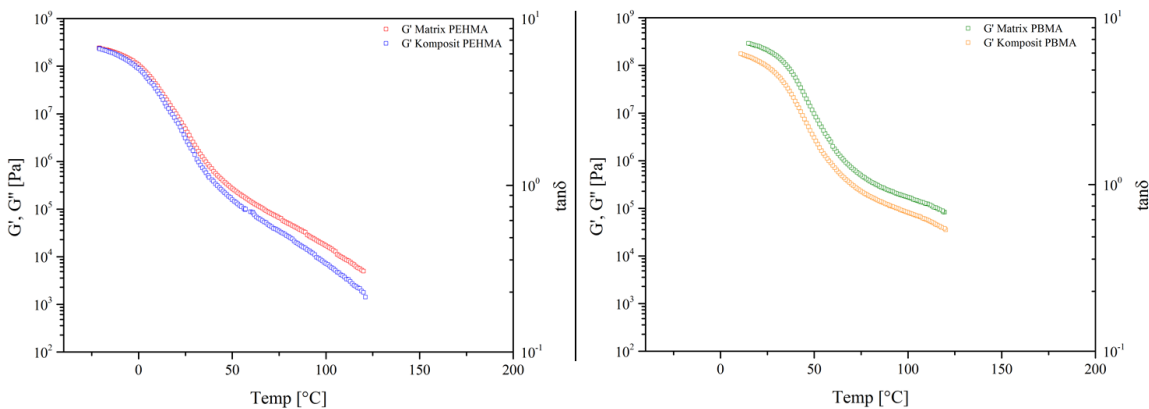


Abbildung 3-22: Vergleich der Komposite basierend auf PBMA und PEHMA mit der jeweils reinen Matrix. Konstante Scherrate (10 rad/s), temperaturabhängige Messung. □: Speichermodul G' . Links: G' Matrix PEHMA (rot), G' Komposit PEHMA (blau). Rechts: G' Matrix PBMA, G' Komposite PBMA (grün)

Der Vergleich des Komposits basierend auf PEHMA (blaue Kurve) und der PEHMA-Matrix (rote Kurve) zeigt nur einen geringen Unterschied unterhalb der Temperatur von 30 °C in den beiden Kurvenverläufen. Jedoch entwickelt er sich zu einer vergleichbaren

Verschlechterung wie im Falle der PBMA-Matrix und des zugehörigen Komposits (Vergleichsweise dargestellt in Abbildung 3-22, rechte Seite, grüne und orange Kurve). Eine Steigerung der Kompatibilität konnte auf diese Weise also nicht erzielt werden, da die Kompatibilität mit PBMA ebenfalls erzielt wurde und somit beide Materialien im gleichen Maße als Matrix geeignet sind.

Es bleibt zu überprüfen, welche Verteilung der SiO₂-NP nach der Trocknung vorliegt. Dies wurde bislang nur durch Verarbeitung in Lösung mittels REM untersucht. Während der Trocknung, könnte eine Re-Aggregation der Partikel auftreten. Ob dies eintritt, wird mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) an zuvor geschnittenen Schichten der Komposite untersucht und in Unterkapitel 3.5. näher erläutert. Zudem ist es erforderlich, den weichmachenden Effekt der Copolymer-Hülle zu untersuchen.^{33, 49} (Unterkapitel 3.3.4.2.). Außerdem wird verglichen, wie sich die Module verändern, wenn nicht-funktionalisierte Partikel in die Matrix eingebettet werden (Unterkapitel 3.3.4.3.). Zuletzt stellt sich die Frage, ob andere Werte als G' und G'' positiv durch die Einbettung der funktionalisierten Partikel beeinflusst werden. Aus diesem Grund werden Spannungs-Dehnungs-Diagramme von einem Kompositen im Vergleich zur reinen Matrix erstellt (Unterkapitel 3.4.).

Zusammenfassend werden folgende Punkte näher betrachtet:

- Einfluss der Copolymer-Hülle (P(EHMA-*stat*-PEGMA) auf die Module G' und G'' (Unterkapitel 3.3.4.2.).
- Einfluss von nicht-funktionalisierten Partikeln (SiO₂-NP ohne Copolymer-Hülle) auf die Module G' und G'' (Unterkapitel 3.3.4.3.).
- Vergleich mit anderen Messmethoden (Unterkapitel 3.4.).
- Re-Aggregation der Partikel während/nach der Trocknung (Unterkapitel 3.5.).

3.3.4.2. Einfluss von P(EHMA-*stat*-PEGMA) in PBMA auf die Module G' und G''

Um den Einfluss von P(EHMA-*stat*-PEGMA), welches zur Oberflächenfunktionalisierung der SiO₂-NP verwendet wurde, zu untersuchen, wurde dieses mit PBMA (Matrix) gemischt, sodass dasselbe Verhältnis wie im Komposit entstand. Das Gemisch wurde auf dieselbe Weise behandelt, getrocknet und mittels DMA untersucht. Die Ergebnisse sind im Vergleich zur reinen Matrix in Abbildung

3-23 dargestellt. Zum Verständnis sind rechts die unterschiedlichen Materialien schematisch dargestellt.

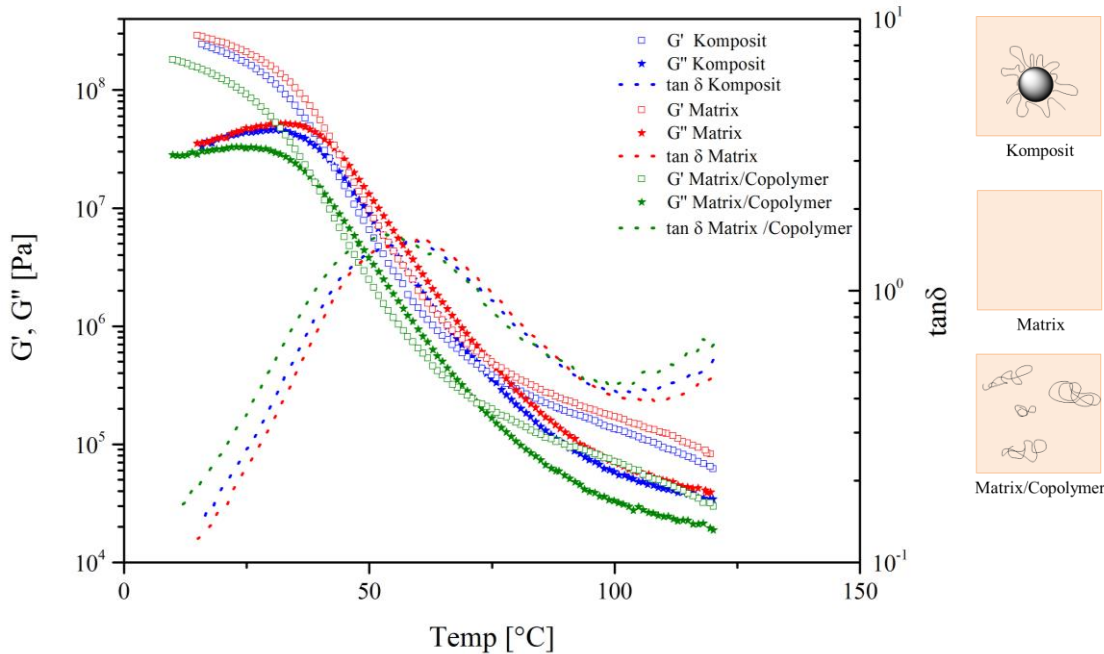


Abbildung 3-23: Vergleich der DMA-Ergebnisse des Komposits mit der reinen Matrix und der Mischung aus Matrix und Copolymer-Hülle. Konstante Scherrate (10 rad/s), temperaturabhängige Messung. □: Speichermodul G' , ★: Verlustmodul G'' , ---: $\tan\delta$. Blau: Komposit, rot: Matrix, grün: Matrix/Copolymer

Die in grün dargestellten Kurven entsprechen der Probe, die das Hüllpolymer (Polymer III, (P(EHMA-*stat*-PEGMA)_{16.000; 2,18; 89:11}) gemischt mit der PBMA (Matrix), jedoch ohne SiO₂-NP, enthält. Die blauen Kurven spiegeln die Eigenschaften des Komposits (22 nm SiO₂-NP, (P(EHMA-*stat*-PEGMA)_{16.000; 2,18; 89:11}), 3 wt%, PBMA) wider, die roten Kurven stellen die Ergebnisse der Messung der reinen PBMA-Matrix dar. Wie aus der Verschiebung der blauen Kurven gegenüber den roten (sowohl G' , G'' als auch $\tan\delta$) zu erkennen ist, zeigt der Komposit, wie in Unterkapitel 3.3.4.1. diskutiert, abgeschwächte Module gegenüber der reinen Matrix. Die Kurven der Mischung aus Copolymer und Matrix (grün) sind im Vergleich zu den beiden anderen Kurven-Gruppen (blau und rot) noch weiter nach unten verschoben, was den negativen Einfluss des Copolymers auf die Matrix verdeutlicht. Die Verschiebung tritt im gesamten Temperaturverlauf in jedem der typischen Bereiche (Glas-, Gummi- und

Fließbereich) auf. Die kurzen Ketten des Copolymers zeigten bereits während der Verarbeitung eine deutlich geringere Viskosität (honigartig) als die anderen Materialien. Basierend auf diesen Ergebnissen stellte sich die Frage, ob dieser weichmachende Effekt auch vorhanden wäre, wenn die Copolymere als Hülle um die Nanopartikel vorliegen oder womöglich ein teilweises Ablösen dieser während der Verarbeitung der Komposite in Lösung hervorrufen würde (schematische Darstellung des resultierenden Materials in Abbildung 3-24).

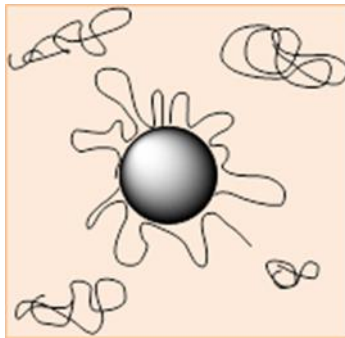


Abbildung 3-24: Schematische Darstellung der Ablösung der Copolymer-Hülle

Dies würde zur Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften führen. Es bleibt zu diskutieren, ob dies die Ursache für die nicht vorhandene Verbesserung der mechanischen Eigenschaften darstellt oder ob die zuvor angesprochene Re-Aggregation der NP auftritt und den positiven Einfluss der NP unterbindet. Aus diesem Grund wird im nächsten Unterkapitel der Einfluss von nicht-funktionalisierten NP untersucht.

3.3.4.3. Nicht-funktionalisierte Silika-Nanopartikel in PBMA-Matrix

Es wurde ein Vergleichsmaterial hergestellt, welches die gleichen Verhältnisse zwischen SiO_2 -NP und Matrix aufwies. Hierbei wurden jedoch SiO_2 -NP eingesetzt, die nicht kompatibel waren. Die Ergebnisse der DMA-Messungen sind in Abbildung 3-25 in rot dargestellt. Im Vergleich dazu stehen die Kurven der reinen Matrix (grün) und die des Komposits (blau). Zum Verständnis sind rechts die unterschiedlichen Materialien schematisch dargestellt.

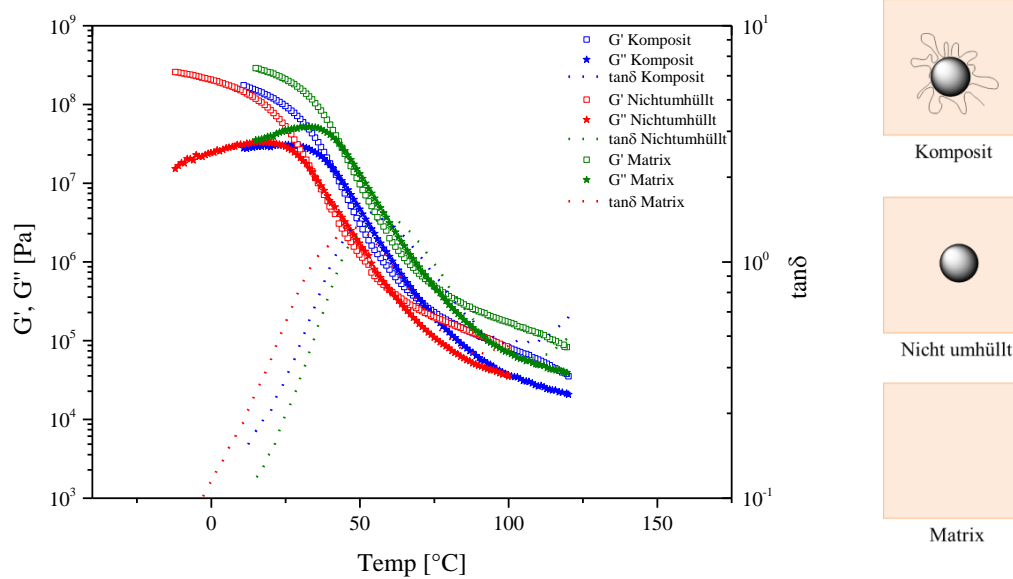


Abbildung 3-25: Vergleich der DMA-Ergebnisse des Komposits mit der reinen Matrix und eines Komposits mit nicht-umhüllten SiO₂-NP. Konstante Scherrate (10 rad/s), temperaturabhängige Messung. □: Speichermodul G', ★: Verlustmodul G'', ---: tanδ. Rot: Komposit mit nichtumhüllten NP, blau: Komposit, grün: Matrix

Der in Abbildung 3-25 dargestellte Vergleich macht deutlich, dass der Einsatz von zuvor nicht funktionalisierten Partikeln (rot) zu einer deutlichen Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften führt, wie durch die Verschiebung aller roten Kurven nach unten zu erkennen ist. Durch die mangelnde Kompatibilität zwischen hydrophilen SiO₂-NP und der hydrophoben Matrix entstehen Aggregate, die wiederum die mechanischen Eigenschaften negativ beeinflussen.²¹ Im Gegensatz dazu können mit den kompatibilisierten Partikeln (blau) höhere Module erzielt werden. Die grünen Kurven der reinen Matrix sind jedoch noch weiter nach oben verschoben. Trotzdem macht diese Messung deutlich, dass der Einsatz einer geeigneten Hülle um die SiO₂-NP nötig ist, um die Module zu gegenüber nicht umhüllten NP zu verbessern, wie es auch in der Literatur⁵² beschrieben ist. Da bislang keine Verbesserung erzielt wurde, bleibt nach wie vor zu untersuchen, ob die Re-Aggregation und der weichmachende Effekt der Copolymer-Hülle dafür verantwortlich sind.

3.3.4.4. Funktionalisierte Silika-Nanopartikel ohne Matrix

Im Folgenden soll ein Vergleich zwischen den DMA-Ergebnissen der reinen Hülle (Copolymer III, P(EHMA-*stat*-PEGMA)_{16.000; 2,18; 89:11}) und der umhüllten Partikel – ohne den Einsatz der Matrix – den Einfluss der Partikel auf das Hüllenpolymer darstellen. Hierzu wurden sowohl das P(EHMA-*stat*-PEGMA)_{16.000; 2,18; 89:11} als auch die umhüllten Partikel mittels DMA untersucht und in Abbildung 3-26 gegenübergestellt. Für diese Proben wurde keine Matrix eingesetzt. Zum Verständnis sind rechts die unterschiedlichen Materialien schematisch dargestellt.

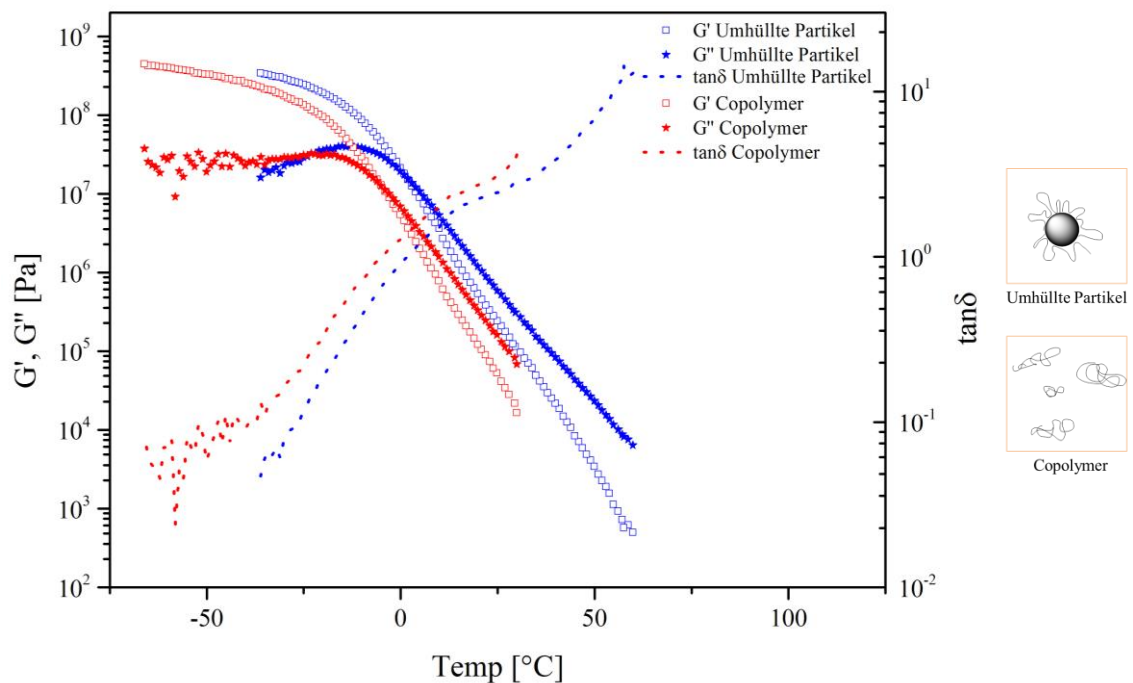


Abbildung 3-26: Vergleich der DMA-Ergebnisse der umhüllten Partikel ohne Matrix mit Copolymer-Hülle und der reinen Matrix. Konstante Scherrate (10 rad/s), temperaturabhängige Messung. □: Speichermodul G' , ★: Verlustmodul G'' , ---: $\tan\delta$. Blau: Matrix, grün: umhüllte Partikel, schwarz: Copolymer-Hülle

Der Vergleich der reinen Hülle (rote Kurven) zu den umhüllten Partikeln (blaue Kurven) zeigt deutlich den positiven Effekt des Einsatzes anorganischer Füllmaterialien, der durch die Verschiebung der blauen Kurven nach rechts bzw. oben erkennbar wird. Die eingesetzten SiO_2 -NP dienen als Ankerpunkt in der Wechselwirkung der einzelnen Ketten miteinander und verstärken diese, ähnlich wie es bei der Vernetzung eines

Polymers der Fall ist.⁵³⁻⁵⁴ Dies konnte beispielsweise auch anhand der Dichte verschiedener, aufgepfropften Ketten (Methylmethacrylat, Ethylacrylat und Butylacrylat) auf SiO₂-NP in Polypropylen gezeigt werden. Hier wurde mit steigender Anzahl an Ankerpunkten eine verbesserte Zugfestigkeit festgestellt.⁴¹

Mit Hilfe dieser Vergleichsmessung wurde untersucht, ob SiO₂-NP in einem vereinfachten System ohne Matrix einen Einfluss auf P(EHMA-*stat*-PEGMA) ausüben. Die Verstärkung des Materials konnte anhand der DMA-Kurven gezeigt werden. Im Gegensatz dazu konnte im vorherigen Unterkapitel 3.3.4.3. bewiesen werden, dass eine unzureichende Kompatibilität der Partikel zur Matrix zu einer Abschwächung der Eigenschaften führte, wie auch in der Literatur für den Einsatz von verschiedenen Matrixmaterialien für die Einbettung von oberflächenfunktionalisierten SiO₂-NP gezeigt wurde.²⁶ Auf Grund der Ergebnisse der Vergleichsmessungen konnte ein Verständnis für die Einflüsse der einzelnen Bestandteile der Komposite aufgebaut werden, um die einzelnen Komponenten besser zu verstehen und Fehlerquellen zu umgehen. Zur Verdeutlichung der Ergebnisse aus Unterkapitel 3.3.4. sind diese in Tabelle 3-10 dargestellt.

Tabelle 3-10: Übersicht der in Unterkapitel 3.3.4. erzielten Ergebnisse

Unterkapitel	Versuch	Ergebnisse
3.3.4.1.	Vgl. reine Matrix / Komposit	Keine Verbesserung im Komposit gegenüber der Matrix
	Variation Matrix	Keine Veränderung
3.3.4.2.	Copolymer in Matrix	Weichmachender Effekt des Copolymers bestätigt
3.3.4.3.	Nicht-funktionalisierte SiO ₂ -NP in Matrix	Verschlechterung gegenüber kompatibilisierten Partikeln
3.3.4.4.	Funktionalisierte SiO ₂ -NP ohne Matrix	Verstärkung des Copolymers

3.3.5. Zusammenfassung der mechanischen Eigenschaften

In Unterkapitel 3.3. wurden die Speicher- und Verlustmodule verschiedener Materialien untersucht. Somit konnten die Erkenntnisse über dieses System um einen entscheidenden Schritt erweitert werden. Bisher gab es für die mittels Mehrkomponenten-Lösemittel-Systeme umhüllten SiO₂-NP keine Untersuchungen der dynamisch-mechanischen-Eigenschaften. Erstmals konnten somit die Einflüsse der einzelnen Parameter innerhalb dieser Materialien deutlich gemacht werden.

- Eine vollständige Trocknung der zu untersuchenden Materialien war notwendig, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, bevor mechanische Tests an den Kompositen durchgeführt werden konnten. Hierfür war die Wahl des Lösemittels und der Matrix entscheidend. Eine lösemittelfreie Probe konnte durch den Einsatz von THF und PBMA erzielt werden. Außerdem wurde die Art und Dauer der Trocknung erarbeitet.
- Der Zusammenhang zwischen dem Molekulargewicht der Copolymer-Hülle, der Partikelgröße bzw. dem Füllstoffgehalt auf die resultierenden Module G' und G'' konnte mittels DMA-Messungen identifiziert werden. Es wurde festgestellt, dass die höchsten Module erzielt werden, wenn
 - die Copolymer-Hülle mit einem M_w von 16.000 g/mol
 - kleine SiO₂-NP mit einer Größe von 22 nm
 - ein mittlerer Füllstoffgehalt von 3 Gew.%eingesetzt werden.
- Gegenüber der reinen Matrix konnte der optimierte Komposit keine Verbesserung der Module aufweisen. Dennoch konnte das Ziel der Studie erreicht werden. Verschiedene Parameter wurden variiert und der Einfluss auf die Eigenschaften im finalen Material wurde gezeigt.
- Gleichzeitig konnte die Copolymer-Hülle als Fehlerquelle identifiziert werden. Die Verschlechterung der Komposit-Eigenschaften gegenüber der Matrix könnten auf den weichmachenden Effekt zurückzuführen sein.
- Ein Komposit mit funktionalisierten Nanopartikeln wies, im Gegensatz zu einem Komposit mit nicht-umhüllten Nanopartikeln, verbesserte Module auf, was die Notwendigkeit der Umhüllung deutlich macht.

- Die Wechselwirkung der Nanopartikel mit der Copolymer-Hülle führte zu einer Verbesserung der Module im Vergleich zur reinen Copolymer-Hülle.

Auch wenn die beschriebenen Ergebnisse noch nicht die erhoffte Verbesserung der mechanischen Eigenschaften zeigten, geben sie dennoch Kenntnisse über die Zusammenhänge der einzelnen Komponenten in den Kompositen. Allerdings sind weitere Untersuchungen nötig, um die Resultate zu verifizieren und die mechanischen Eigenschaften besser zu verstehen.

Im Folgenden werden zunächst die Ergebnisse der DMA mit Hilfe des Spannungs-Dehnungs-Versuchs verifiziert (Unterkapitel 3.4.), um Komposit und Matrix mit einer weiteren Messmethode miteinander vergleichen zu können. Zusätzlich bleibt zu erforschen, ob die Partikel während der Trocknung zur Re-Aggregation neigen und daraufhin eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften auftritt (Unterkapitel 3.5.). Außerdem muss untersucht werden, ob ein Ablösen der Copolymer-Hülle in Lösung auftritt und in Folge dessen die mechanischen Eigenschaften aufgrund des bestätigten weichmachenden Effekts des Copolymers vermindert werden (Unterkapitel 3.6.). Zuletzt wird mit der Mini-Extrusion eine alternative Mischungsmethode zum Einsatz kommen (Unterkapitel 3.7.).

3.4. Untersuchung mittels Spannungs-Dehnungs-Versuchs

Da das Einbetten anorganischer Partikel möglicherweise das Material weniger in der Stabilität beeinflusst, wenn Oszillation angewandt wird, als durch Ziehen der Probe, wird ein Spannungs-Dehnungs-Versuch durchgeführt. Des Weiteren ist es möglich, dass durch den Einsatz einer weichen Hülle zwar der Verlust- und Speichermodul, wie in der DMA gezeigt, negativ beeinflusst werden, jedoch eine Verbesserung im Fall des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens erzielt wird. Somit soll diese Untersuchung die zuvor erzielten Ergebnisse verifizieren. Die Spannungs-Dehnungs-Messung wurde in Zusammenarbeit mit Dr. K. Koynov und A. Hanewald (Arbeitskreis Butt, MPI-P) durchgeführt.

Um den Einfluss der umhüllten SiO₂-NP auf die PBMA-Matrix zu untersuchen, wurden ein Komposit und als Vergleich die reine Matrix einem Spannungs-Dehnungs-Versuch unterzogen. Hierbei wurde jeweils ein Film der Probe hergestellt, sodass ein Prüfkörper

in Form eines Knochens daraus gestanzt werden konnte. Dieser wurde am oberen und unteren Ende in das Prüfgerät eingespannt und mit konstanter Kraft auseinandergezogen, bis das Material jeweils zerriss. Zur Auswertung wird das Spannungs-Dehnungs-Diagramm erstellt, in dem die Dehnung ε des Materials als Funktion der Zugspannung σ aufgetragen wird. Diese Größen stehen im Hookeschen Gesetz (Gl. 1) wie folgt zueinander.⁵³

$$\sigma = E * \varepsilon \qquad \text{Gl. 3-1}$$

σ = Zugspannung

E = Elastizitäts-Modul (E-Modul)

ε = Dehnung

Da in diesem Fall ein Gerät zum Einsatz kam, welches die Dehnung über den Traversenweg (Abstand der Platten am jeweiligen Ende der Probe) und nicht mit Hilfe eines Extensometers ermittelt, ist die Bestimmung des E-Moduls mit diesem Geräteaufbau jedoch nicht möglich. Daraus folgt, dass dies einen Vergleich mit Werten aus der Literatur nicht erlaubt.⁵⁵

Dennoch ermöglicht die Messung den Vergleich zweier Materialien miteinander. Die daraus resultierenden Messkurven sind in Abbildung 3-27 dargestellt.

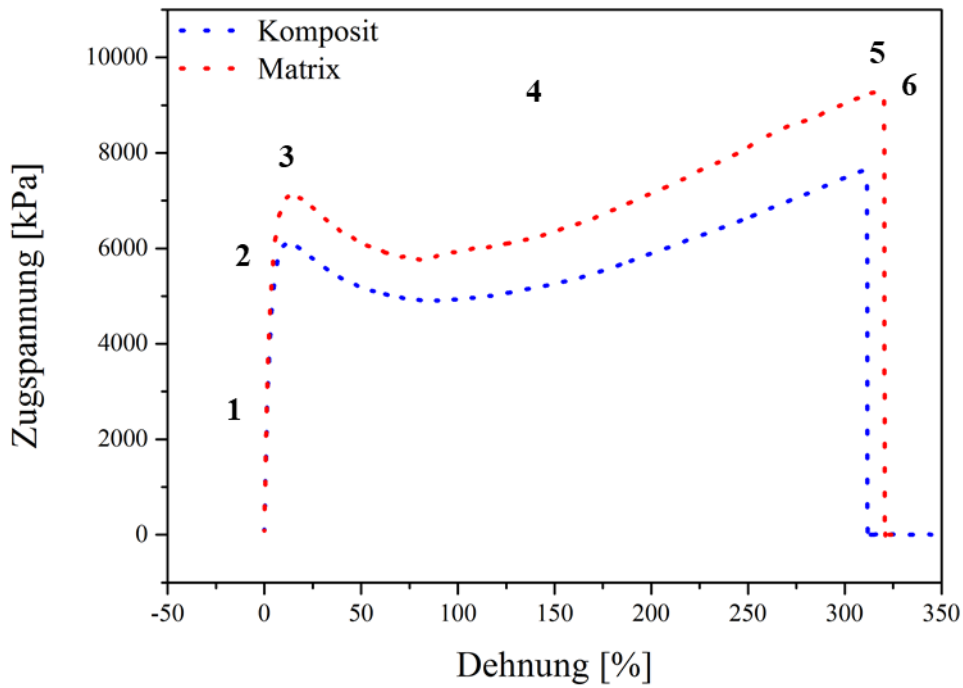


Abbildung 3-27: Spannungs-Dehnungs-Diagramm des Komposits (blau) im Vergleich mit der reinen Matrix PBMA (rot). Geschwindigkeit: 20 mm min⁻¹. 1: Hookescher Bereich, 2: Proportionalitätsgrenze, 3: Streckgrenze, 4: plastische Verformung, 5: Zugfestigkeit, 6: Bruch

Zur Vergleichbarkeit sind in Abbildung 3-28 verschiedene Kunststoffe und deren Spannungs-Dehnungs-Kurven bei Raumtemperatur dargestellt.

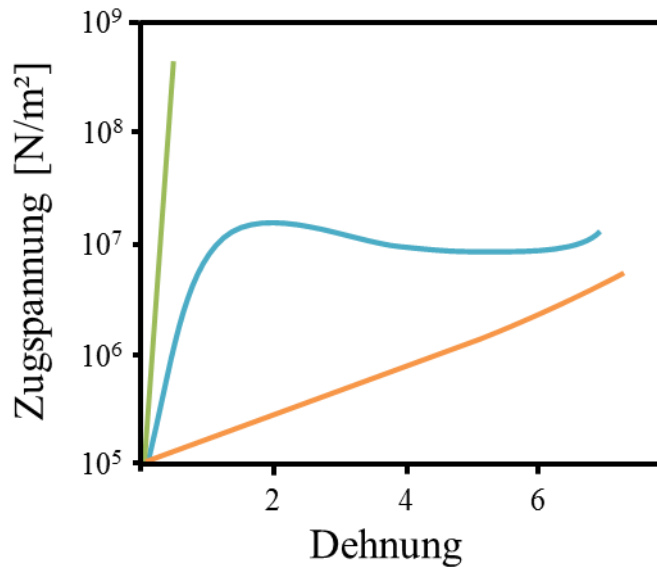


Abbildung 3-28: Spannungs-Dehnungs-Diagramm verschiedener Kunststoffe bei Raumtemperatur.
 Orange: Elastomer, Türkis: Weicher Kunststoff,
 Grün: Faser/harter Kunststoff (in Anlehnung an Makromolekulare Chemie, B. Tiede, 2005.⁵³)

Im Vergleich mit den Referenz-Werkstoffen (Abbildung 3-28) wird ersichtlich, dass es sich bei den gemessenen Kompositen (Abbildung 3-27) um einen für weiche Polymere üblichen Kurvenverlauf handelt. Diese Polymere werden auch als viskoelastische Materialien bezeichnet.⁵³ Es zeigt sich zu Beginn ein linearer Verlauf (Vgl. Abbildung 3-27): der Hookesche Bereich (1). Im Anschluss daran folgt die plastische Verformung (4), die in die Fließzone, die Materialverfestigung und die Einschnürung unterteilt wird, bevor es zum Bruch (6) des Probenkörpers kommt. Der Punkt, an dem die Linearität verloren geht, wird als Proportionalitätsgrenze (2) bezeichnet und liegt kurz vor oder auf dem Punkt der Elastizitätsgrenze. Das erste Maximum der Kurve wird als Streckgrenze (3) bezeichnet und ist ein Maß für den Widerstand eines Materials gegen die plastische Verformung. Das zweite Maximum der Kurve beschreibt die Zugfestigkeit (5), die das Verhältnis zwischen Höchstbelastung und Anfangsquerschnitt der Probe widerspiegelt. Zuletzt folgt der Punkt der Bruchdehnung (6), an dem das Material zerreißt. Sie ist gleichzeitig das Verhältnis der Anfangslänge zur Verlängerung beim Bruch des Materials.⁵⁶

In der zuvor gezeigten Abbildung 3-27 ist die Messkurve des Komposits in blau, die der reinen Matrix in rot dargestellt. Auf den ersten Blick lässt sich erkennen, dass die blaue

Kurve nach unten verschoben ist, was einem schwächeren Material entspricht. Des Weiteren lässt sich anhand der Kurven die Bruchspannung (6) ablesen, die im Fall des Komposits um etwa 10 % nach unten verschoben ist. Der E-Modul, welcher sich anhand dieser Messung nicht absolut, jedoch relativ zueinander bewerten lässt und sich in der Steigung vor Erreichen des ersten Maximums (1) widerspiegelt, ist bei beiden Materialien gleich. Der generelle Kurvenverlauf ist typisch für ein thermoplastisches, unvernetztes Polymer.

Zusammenfassend zeigte der Vergleich, dass mit Hilfe des Spannungs-Dehnungs-Versuchs die Ergebnisse, die mittels DMA erzielt wurden, bestätigt werden konnten. Somit wurde ausgeschlossen, dass es sich bei der Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften des Komposits gegenüber der reinen Matrix um einen analysespezifischen Einfluss handelt. Vielmehr stellt sich nun die Frage der Re-Aggregation und Ablösung des Hüllenpolymers. Diese Fragestellungen werden in Unterkapitel 3.5. diskutiert.

3.5. Partikelverteilung im Komposit

Nach der Untersuchung der Komposite mittels DMA und des Spannungs-Dehnungs-Versuchs stellt sich die Frage, weshalb die Module der Komposite nicht die der Matrix übertreffen, obwohl die Studie zum Einfluss der einzelnen Parameter eindeutige Vorteile der verschiedenen Materialien aufdecken konnte. Folglich kommen zwei Hypothesen in Frage:

1. Die Partikel re-aggregieren und sind nicht wie angenommen homogen in der Matrix verteilt.
2. Die nicht-kovalent gebundene Copolymer-Hülle unterliegt während der Verarbeitung in Lösung der teilweisen Ablösung und hat somit einen weichmachenden Effekt auf den Komposit.

Um diese Hypothesen zu überprüfen, wird in Unterkapitel 3.5.1. die Verteilung der Partikel im getrockneten Material (Volumenmaterial, *engl. bulk*) untersucht und in Unterkapitel 3.6. die Beständigkeit der Polymer-Hülle auf verschiedene Weisen getestet.

3.5.1. Vergleich spin-coating mit Volumenmaterial

Die Herstellung der Nanokomposite wurde, wie in Unterkapitel 3.2. beschrieben, in Lösung durchgeführt. Mit Hilfe des erarbeiteten Prozesses war es möglich, die Partikel homogen in der PBMA-Matrix zu verteilen (Abbildung 3-29).

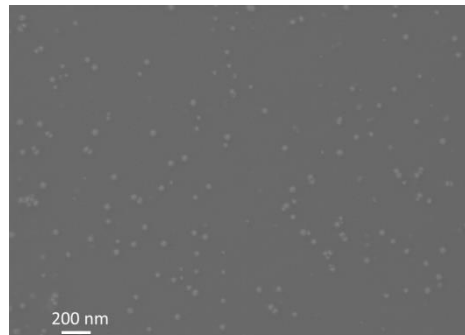


Abbildung 3-29: REM-Aufnahme der umhüllten SiO₂-NP in PBMA, 18 h Ultraschallbad, 12 Min Ultraschall-Finger, *spin-coating*

Diese Darstellung (Abbildung 3-29) zeigt jedoch die Verteilung der Partikel in Lösung und nach dem Einfluss der Kräfte des *spin-coatings*. Um die Komposite weiter untersuchen zu können, war die Trocknung des Materials notwendig, welche mittels Rotationsverdampfung, Hochvakuumlinie und des Einsatzes des Vakuumofens zu einem möglichst schnellen und vollständigen Trocknungsverfahren führte. Anschließend wurde durch Pressen eine Tablette geformt, die für die Untersuchung mittels DMA geeignet war. Während dieser Vorgänge ist nicht auszuschließen, dass die zuvor homogen verteilten Partikel re-aggregieren, bevor die mechanischen Eigenschaften festgestellt werden können, wie in der Literatur am Beispiel eines Bio-Nanokomposits bestehend aus Chitin und Naturkautschuk beschrieben ist.³⁸ Aus diesem Grund wird die Verteilung im Volumenmaterial untersucht. Hierfür wurde eine solche Tablette der DMA-Messung (mit Hilfe eines Diamantmessers) in dünne Schichten geschnitten, die anschließend mittels TEM analysiert wurden. Das Ergebnis ist in Abbildung 3-30 dargestellt und zeigt, dass sich die Partikel erneut in kleinen Domänen organisieren, ähnlich denen, die bei dem Einsatz einer nicht vollständig kompatiblen Matrix zu beobachten waren (Vergleich Unterkapitel 3.2.2.). Diese Probenvorbereitung und Messung wurden von K. Kirchhoff (Arbeitskreis Butt, MPI-P) durchgeführt.

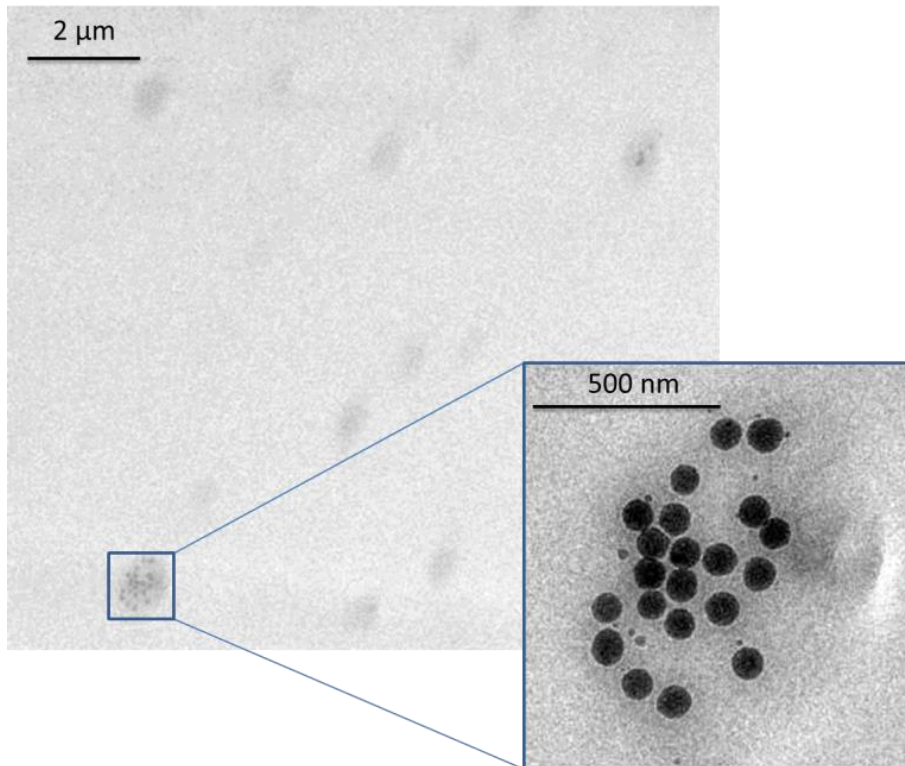


Abbildung 3-30: TEM Aufnahme der Tabletten-Schicht des Volumenmaterials

Mit dieser Erkenntnis kann erklärt werden, wieso die Komposite im Vergleich zur reinen Matrix nicht verbesserte DMA-Ergebnisse zeigten, da ungleichmäßig verteilte Partikel die mechanischen Eigenschaften herabsetzen.¹⁰⁻¹¹ Die Aggregation ließ sich damit beschreiben, dass während des Trocknungsvorgangs eine Art Co-Präzipitation der Partikel auftrat.¹⁷ Während der Trocknung fielen die Partikel in der Matrix in unterschiedlichem Tempo – im Vergleich zu den Matrixmolekülen – aus. Aus diesem Grund fand eine Umorganisation statt und die Partikel bildeten Domänen (Ansammlung von mehreren Partikeln, keine vollständige Aggregation zu Klumpen), welche sich negativ auf die mechanischen Eigenschaften auswirkten. Eine Möglichkeit, das Auftreten der Re-Aggregation zu überwinden, ist der Einsatz eines anderen Mischungs- und Trocknungsverfahrens, da eine Variation des Matrixmaterials, wie in Unterkapitel 3.3.4.1. beschrieben, keine Verbesserung hervorrief. Eine Alternative ist die Verwendung eines Mini-Extruders, der die Verarbeitung in Lösung gänzlich umgeht. Auf diese Weise können ein Ausfallen der Partikel verhindert und die Partikel homogen in die Matrix eingearbeitet werden. Zusätzlich könnte dieses Verfahren außerdem die aufgestellte Hypothese des teilweisen Ablösens der Hülle umgehen, welches

möglicherweise ebenfalls nur in Lösung auftritt. Der Einsatz eines Mini-Extruders wird in Unterkapitel 3.7. erläutert.

Zunächst wird die Beständigkeit der Copolymer-Hülle mittels Fluoreszenz-Konfokalmikroskopie (LSCFM, *engl. Laser Scanning Confocal Fluorescence Microscopy*) untersucht. Die LSCFM-Messungen wurden in Kooperation mit Dr. K. Koynov (Arbeitskreis Butt, MPI-P) durchgeführt.

3.5.2. Zusammenfassung der Partikelverteilung im Komposit

Die TEM-Untersuchung des Komposits, der für die DMA-Messung getrocknet und gepresst wurde, zeigten, dass die Partikel während dieses Trocknungsvorgangs re-aggregieren (Volumenmaterial). Im Gegensatz zu den zuvor mittels *spin-coating* verarbeiteten Kompositen, die eine homogene Verteilung aufwiesen, konnte diese nicht auf das Volumenmaterial übertragen werden. Aus diesem Grund wird der Einsatz eines Mini-Extruders getestet, um die Verarbeitung in Lösung und die damit verbundene Trocknung zu umgehen. Somit soll die Re-Aggregation vermieden werden (Unterkapitel 3.7.).

3.6. Untersuchung der Beständigkeit der Umhüllung

Da die Copolymer-Hülle (P(EHMA-*stat*-PEGMA)) einen weichmachenden Effekt in der DMA gezeigt hat, soll in den folgenden Unterkapiteln untersucht werden, ob die Hülle teilweise vom SiO₂-NP abgelöst wird. Hierzu soll sie mit einem Farbstoff markiert werden (Unterkapitel 3.6.1.), um nach der Einbettung mittels LSCFM lokalisiert zu werden, welches in Unterkapitel 3.6.2. diskutiert wird. Anschließend wird in Unterkapitel 3.6.3. untersucht, ob mittels Dialyse oder Zentrifugation ein Teil der Hülle vom Nanopartikel entfernt wird. Zuletzt wird das Verhältnis zwischen Hülle und Partikel in Unterkapitel 3.6.4. analysiert, um festzustellen, ob bereits während der Umhüllung ein Überschuss vermieden werden kann.

3.6.1. Farbstoffmarkierung des Copolymers

Für die Farbstoffmarkierung des Copolymers wurde anstelle des Copolymers ein statistisches Terpolymer eingesetzt, welches zu den beiden bekannten Komponenten EHMA und PEGMA zusätzlich Propargylmethacrylat (PgMA) enthielt. Letzteres ermöglicht durch das Vorhandensein einer Dreifachbindung eine 1,3-dipolare Cycloaddition zwischen Azid und Alkin (Klick-Reaktion) an der Seitenkette.⁵⁷ Die Struktur des Polymers ist in Abbildung 3-31 dargestellt.

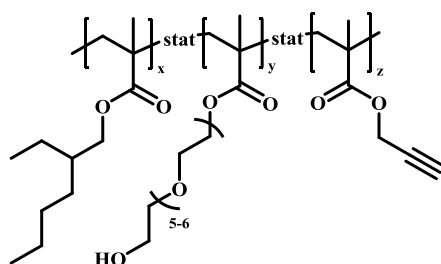


Abbildung 3-31: Chemische Struktur des Terpolymers bestehend aus EHMA, PEGMA und PgMA (Zusammensetzung x:y:z 88:10:2, bestimmt mittels ¹H-NMR, M_w=8.000 g/mol, D=1,85, bestimmt mittels GPC in THF gegen PMMA)

Für die Klick-Reaktion zwischen Alkin und Azid wurde der eingesetzte Farbstoff, basierend auf einem PDI (Perylendiimid), in einer zweistufigen Reaktion mit einem Azid funktionalisiert, wie es in der Literatur für vergleichbare Moleküle beschrieben ist.⁵⁸⁻⁵⁹ Die Synthese des Farbstoffs mit anschließender Funktionalisierung ist in Abbildung 3-32 dargestellt.

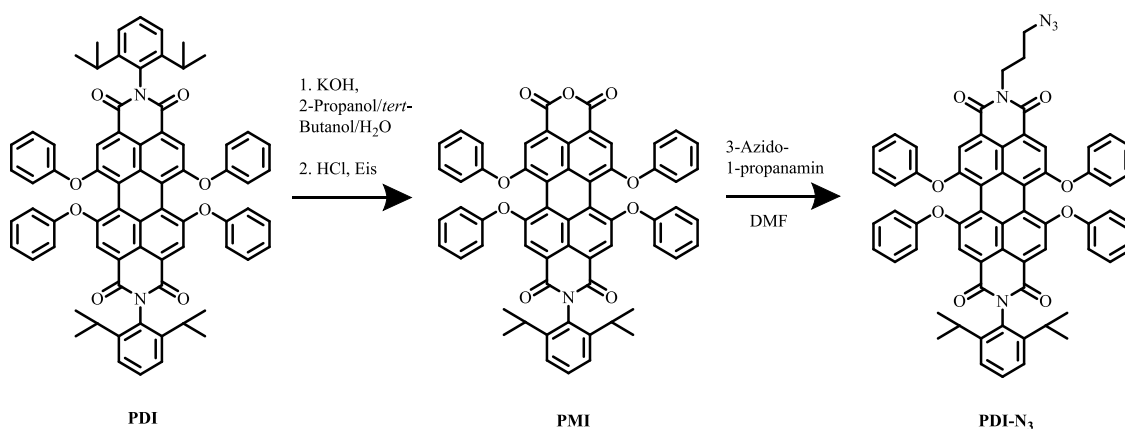


Abbildung 3-32: Zweistufige Syntheseroute zum Erhalt eines azidfunktionalisierten PDI-Farbstoffs für die Klick-Reaktion. PDI: Perylendiimid, PMI: Perylenmonoimid, PDI-N₃: Azidfunktionalisiertes Perylendiimid

Stufe eins wurde, wie in der Literatur von Li Chen beschrieben, durchgeführt.⁵⁸ Während der Reaktion kann es zum doppelt verseiften Produkt kommen. Dieses muss für die Anwendung im Polymer unbedingt unterbunden werden, da es wie ein Vernetzer wirken würde. Aus diesem Grund wurde die Reaktion mittels Dünnschichtchromatographie beobachtet und frühzeitig, vor der Bildung des unerwünschten Nebenprodukts, abgebrochen. Die Aufarbeitung von PMI erfolgte säulenchromatographisch auf Silika-Gel in DCM. Diese muss zügig (> 3 Stunden) durchgeführt werden, da das Anhydrid mit dem Silika-Säulenmaterial wechselwirken kann und ein Zerfall des Produkts auf der Säule resultiert. Auf diese Weise wurde das Produkt von Edukt abgetrennt. Auf Grund des frühzeitigen Abbruchs der Reaktion sowie der Rückreaktion liegt die Ausbeute bei 17,5 % (Literaturwert 24,0 %⁶⁰). Die Reinheit des Produkts wurde mittels ¹H-NMR auf 95 % bestimmt (Standardabweichung im NMR=5 %).

Die Umsetzung zu PDI-N₃ erfolgte analog zu vergleichbaren Strukturen.⁵⁹ Der Einsatz von äquimolaren Mengen von PMI und 3-Azido-1-propanamin führte zur vollständigen Umsetzung, die mittels NMR (¹H-, DOSY-, COSY-NMR) bestätigt wurde. Gleichzeitig wurde somit eine Reinheit von 95 % ermittelt.

Der molare Extinktionskoeffizient von PDI-N₃ in THF beträgt 36.000 L/mol*cm. Das UV/Vis-Spektrum (Abbildung 3-33) zeigt die typische vibronische Feinstruktur des PDI-Grundgerüsts (566, 529 und 490 nm) und zusätzlich die Phenoxy-Struktur (438 nm).

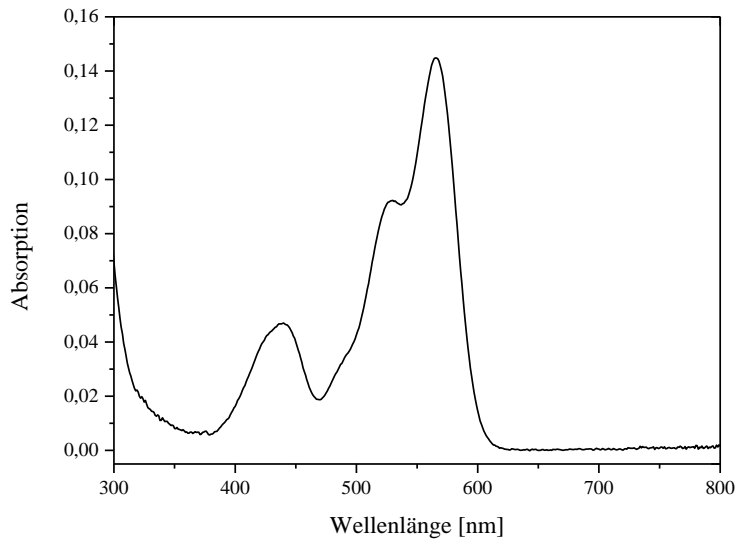


Abbildung 3-33: UV/Vis-Spektrum des azidfunktionalisierten Farbstoffs PDI-N₃

Anschließend konnten das PDI-N₃ und der Terpolymer unter literaturbekannten Bedingungen und dem Einsatz von CuBr als Katalysator⁶¹ zum gewünschten Produkt umgesetzt werden, welches in Abbildung 3-34 dargestellt ist. Dadurch ergibt sich keine Änderung im UV/Vis-Spektrum.

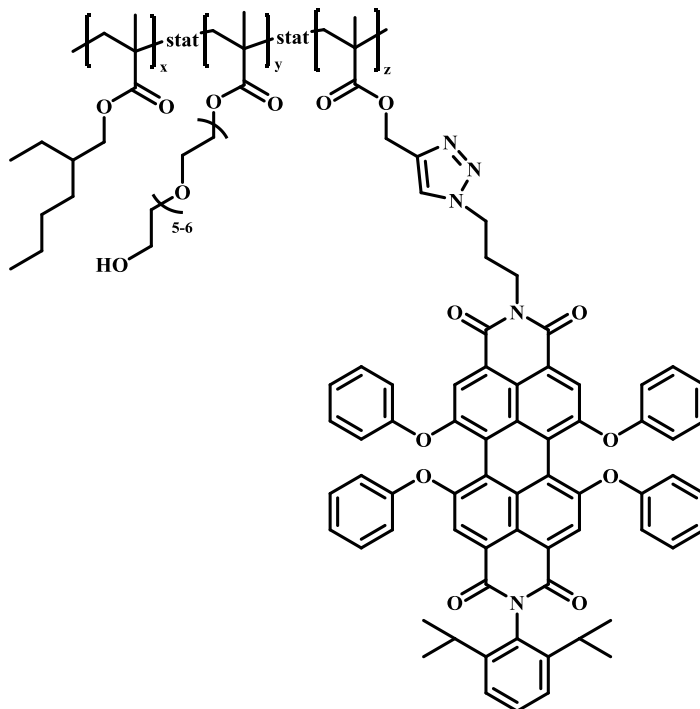


Abbildung 3-34: Chemische Struktur des farbstoffmarkierten statistischen Terpolymers zur Umhüllung von SiO₂-NP

Nach der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch zunächst säulenchromatographisch über Aluminiumoxid aufgereinigt, um CuBr zu entfernen. Anschließend wurde für 2 Tage gegen THF dialysiert, um ungebundene PDI-N₃-Moleküle zu entfernen.

Das resultierende Polymer enthielt 2 mol-% des Farbstoffs (mittels ¹H-NMR bestimmt). Der Vergleich der Ausgangssubstanzen (Terpolymer und PDI-N₃) mit dem resultierenden Polymer zeigte in ¹H-NMR und FT-IR, dass keine freien Ethinyl- und Azidgruppen mehr vorhanden waren. Dies bestätigte die vollständige Reaktion und unterbindet Nebenreaktionen, da freie Ethinylgruppen beispielsweise einer nucleophilen Addition mit Alkoholen oder Carbonsäuren unterliegen könnten.⁶²

Die erfolgreiche Konjugation zwischen Farbstoff und Polymer wurde außerdem mittels DOSY-NMR (*engl. Diffusion-ordered spectroscopy*) und HPLC (*engl. High performance liquid chromatography*) bestätigt. Das DOSY-Spektrum ist in Abbildung 3-35 dargestellt.

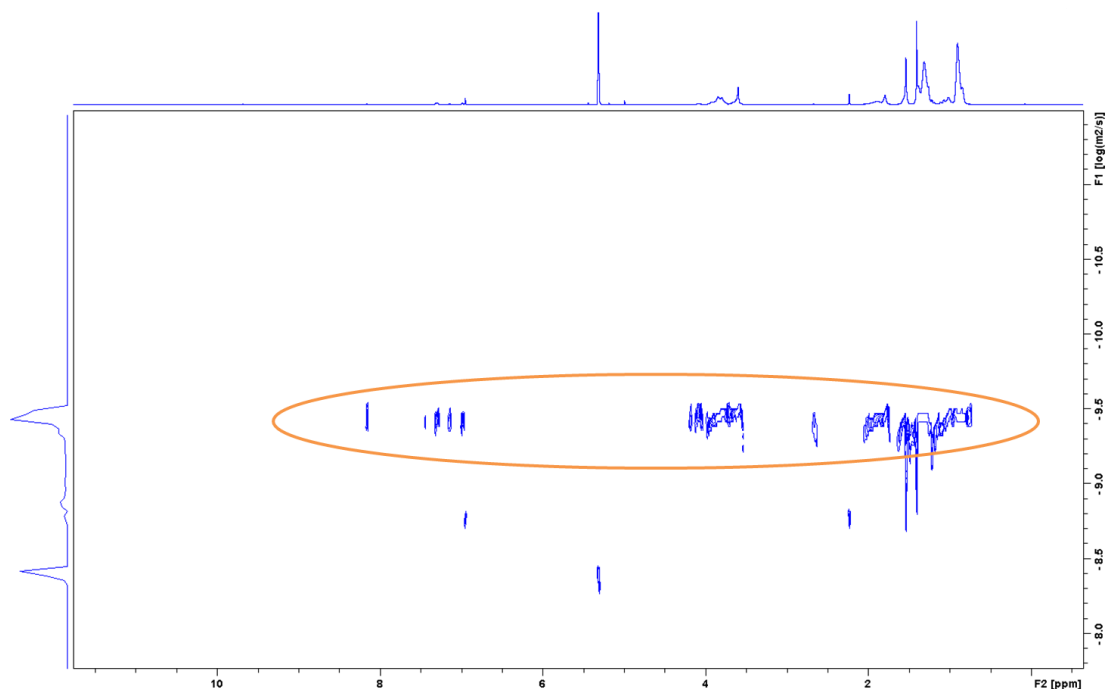


Abbildung 3-35: DOSY-Spektrum in CD₂Cl₂ (700 MHz) nach der Click-Reaktion zwischen Farbstoff und Terpolymer

Die zur Substanz zugehörigen Signale (orange umrandete Signale) zeigen sich auf einer Höhe und weisen somit dieselbe Diffusionskonstante auf. Daraus folgt, dass der Farbstoff (signifikante Signale von 7,0 ppm bis 8,2 ppm) kovalent mit dem Terpolymer P(EHMA-*stat*-PEGMA-*stat*-PgMA) (Seitenkette von 4,2 ppm bis 3,6 ppm, Rückgrat < 2 ppm) verknüpft ist und diese nicht als getrennte Substanzen nebeneinander vorliegen. Diese würden auf Grund der unterschiedlichen Molekulargewichte und Konformationen in Lösung verschiedene Diffusionskonstanten aufweisen und somit nicht auf einer Höhe im Spektrum erscheinen. Auf diese Weise kann zusätzlich die Vollständigkeit der Konjugation bestätigt werden. Freier Farbstoff und freies Polymer würden zu zusätzlichen Signalen führen. Folglich wurde sowohl die Synthese des PDI-N₃-Farbstoffs, als auch die Konjugation mit dem Polymer erfolgreich durchgeführt und ein sauberes Material erhalten, welches zur Umhüllung von SiO₂-NP eingesetzt werden kann.

3.6.2. LSCFM-Untersuchungen

Die LSCFM ist eine schnelle und zerstörungsfreie Methode aus der Zellbiologie. Sie verfügt über eine höhere Auflösung in lateraler und axialer Richtung, da die Photonen aus einem fokussierten Punkt detektiert werden.⁶³ Demgegenüber werden in einem klassischen Lichtmikroskop alle Photonen innerhalb und außerhalb der fokussierten Ebene erfasst. Durch das Fokussieren verschiedener Ebenen nacheinander können optische Querschnitte sowie dreidimensionale Bilder der untersuchten Probe erhalten werden. Hierfür muss die Probe mit einem Fluoreszenz-Farbstoff markiert werden. Mit Hilfe dieser Methode konnte beispielsweise der Fragmentierungsprozess von Katalysatoren für die Polyolefinsynthese aufgeklärt werden.⁶⁴⁻⁶⁶ Abbildung 3-36 zeigt den schematischen Aufbau des LSCFMs und die Entstehung der optischen Querschnitte.

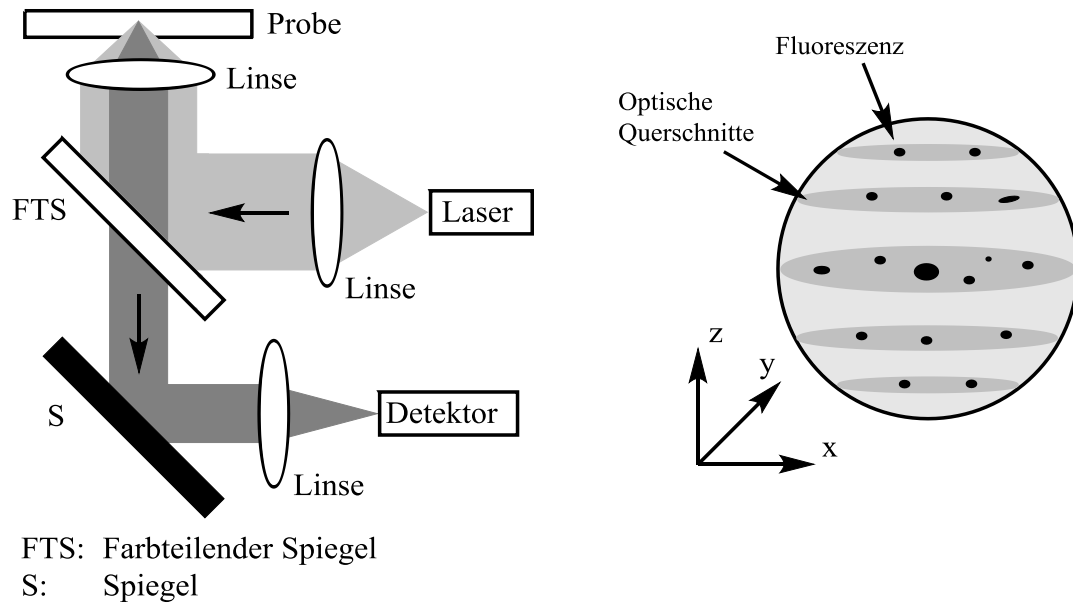


Abbildung 3-36: Schematische Darstellung der Erstellung optischer Querschnitte mittels LSCFM. Veröffentlicht mit der Genehmigung von Dr. Sven Nietzel, Organische Trägermaterialien für Ziegler-Natta Katalysatoren, 2017.⁶⁷

Für die Untersuchung des Komposits wurde die Umhüllung der SiO_2 -NP mit dem farbstoffmarkierten Polymer und dem bekannten Mehrkomponenten-Lösemittel-Verfahren (siehe Unterkapitel 3.1.) durchgeführt. Anschließend wurden die farbstoffmarkierten Partikel in PBMA eingebettet. Dies geschah mit einem Anteil von 1 Gew.-%, um die Überlagerung der Fluoreszenz in der LSCFM zu verhindern. Die Lösung wurde mittels *drop-casting* auf einen für die LSCFM geeigneten Glasträger aufgebracht und getrocknet. Die Messung am $500\ \mu\text{m}$ dicken Film (ermittelt mittels *step-profiler*) erfolgte sowohl im Fluoreszenz- als auch im Reflexions-Modus.

Abbildung 3-37 zeigt eine deutliche Fluoreszenzintensität der gesamten Probe mit stärker fluoreszierenden Bereichen (drei Beispiele orange umrandet). Dies lässt vermuten, dass das fluoreszenzmarkierte Polymer überall in der Probe zu finden ist, was im Folgenden noch näher diskutiert wird. Gleichzeitig zeigt Abbildung 3-37 an einigen Stellen vermehrte Fluoreszenz. Es kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei diesen Bereichen um die Nanopartikel handelt, die mit diesem Polymer umhüllt wurden. Wie zuvor untersucht, liegen die Partikel durch die Verarbeitung mittels *drop-casting* als Domänen (Gruppierung von NP, die jedoch nicht vollständig zu Klumpen aggregiert

sind) vor. Die einzelnen SiO₂-NP liegen mit einem Durchmesser von 22 nm unterhalb der theoretischen lateralen Auflösungsgrenze der eingesetzten Konfokalmikroskopie, was dazu führt, dass die Partikel größer erscheinen. Aus diesem Grund lässt sich anhand dieser Methode nicht zwischen Primärpartikeln und Domänen unterscheiden. Jedoch ist das für die derzeitige Fragestellung kein Nachteil, da mit Hilfe der Kombination der Messungen falsch-positive Ergebnisse ausgeschlossen werden können.

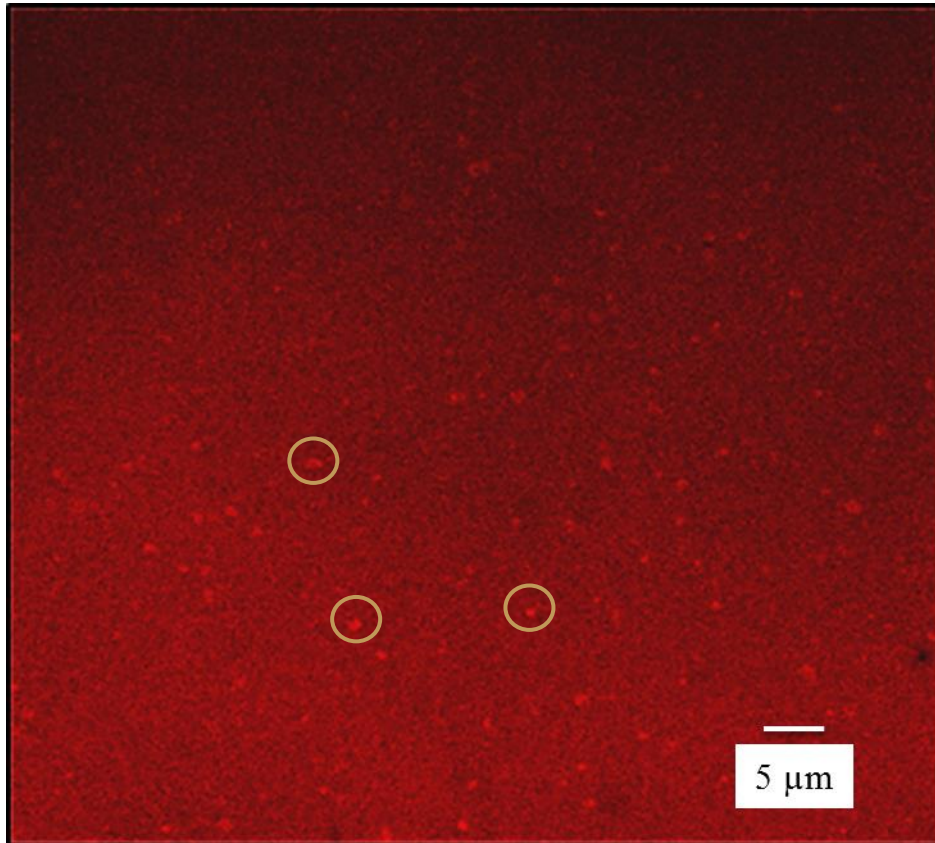


Abbildung 3-37: LSCFM-Aufnahme des Komposits mit farbstoffmarkierter Hülle im Fluoreszenz-Modus

Durch die Fluoreszenz der Partikel und zusätzlich der umliegenden Bereiche muss davon ausgegangen werden, dass das Polymer – wie in der aufgestellten Hypothese beschrieben – teilweise vom Partikel abgelöst wurde. Ein vollständiges Ablösen der Hülle ist aufgrund der starken Wechselwirkung zwischen der hydrophilen Einheit des Hüllenpolymers und der hydrophilen Oberfläche der SiO₂-NP nicht zu erwarten.⁴ Außerdem treten die Ketten von P(EHMA-*stat*-PEGMA) an mehreren Stellen mit der SiO₂-NP-Oberfläche in Wechselwirkung. Aus statistischen Gründen wäre eine gleichzeitige Ablösung an allen Stellen unwahrscheinlich.¹⁹ Dennoch kann durch die

Verarbeitung in Lösung und dem damit verbundenen Ultraschalleintrag hervorgerufen worden sein. Wenngleich das Ablösen des Copolymers unerwünscht ist, so ist dies dennoch eine weitere Erkenntnis der Zusammenhänge im Komposit. Dieses Ergebnis macht deutlich, dass der Einsatz des Mini-Extruders getestet werden muss, um die Verarbeitung in Lösung zu umgehen. Außerdem lässt sich daraus schließen, dass möglicherweise zu viel Polymer für die Umhüllung der Partikel eingesetzt wurde, welches nicht benötigt wird und somit als Multilage um die Partikel vorliegt. Ein solches Verhalten wurde beispielsweise bei Magnetit-Nanopartikeln beobachtet, die während der Umhüllung eine quasi-Doppellage bildeten, was auf die hydrophoben Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten der eingesetzten Substanzen zurückzuführen war.⁶⁸ Um dies zu umgehen, wird in Unterkapitel 3.6.4. das Verhältnis zwischen Copolymer und Partikel während des Umhüllungsprozesses erneut detailliert untersucht. Durch die zuvor erfolgte, intensive Aufreinigung des farbstoffmarkierten Polymers (siehe Unterkapitel 3.6.1.) ist ein Ablösen nicht-kovalent gebundenen Farbstoffs in der Menge, die zu einer solch intensiven Rotfärbung notwendig wäre, nicht anzunehmen.

Neben der Messung im Fluoreszenz-Modus wurde auch die Messung im Reflexions-Modus durchgeführt. Diese beweist in einer dreidimensionalen Darstellung die gleichmäßige Verteilung der Partikel im Komposit. Das Verhältnis von lateraler und axialer Auflösung führt zur Darstellung von „Stäbchen“ in Z-Richtung. Sowohl laterale als auch axiale Auflösung sind zu gering, um zwischen Partikeln und Domänen unterscheiden zu können. Allerdings wird deutlich, dass die SiO₂-NP in jeder Ebene des Materials vorliegen (Abbildung 3-38). Dies beweist, dass die Partikel nicht vollständig aggregieren.

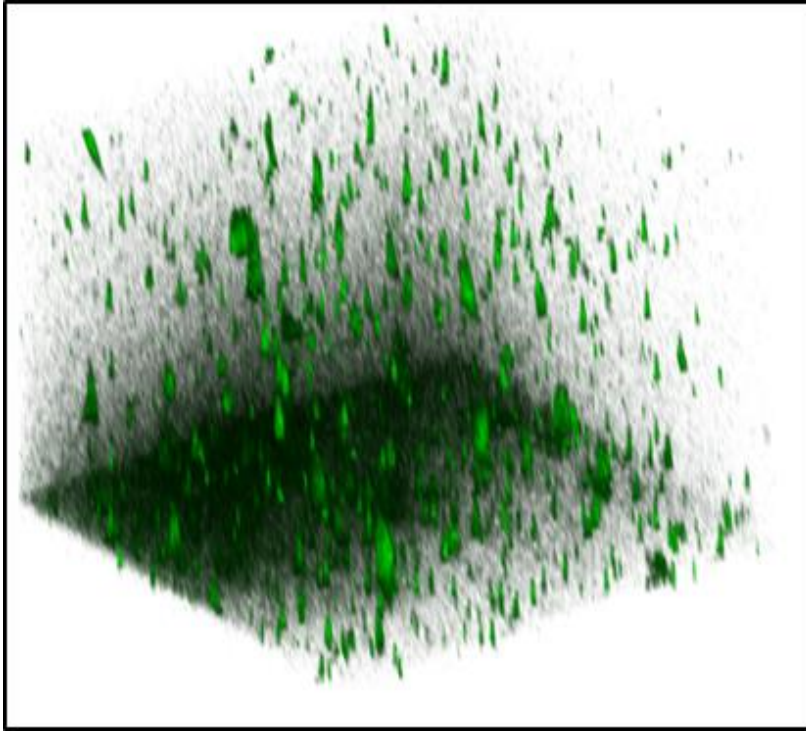


Abbildung 3-38: LSCFM-Aufnahme des Komposits mit farbstoffmarkierter Hülle im Reflexions-Modus.
Abmaße: 90x90x60 μm

Des Weiteren kann mit der Darstellung im Reflexions-Modus ein falsch-positives Ergebnis im Fluoreszenz-Modus ausgeschlossen werden, da hier eindeutig partikelfreie Bereiche beobachtet werden können.

Durch die Kombination der Streuung des Laserlichtstrahls und den Einsatz von Linsen (Abbildung 3-36) können eine Auflösung von etwa 300 nm in X- und Y-Richtung sowie eine Auflösung von etwa 1,2 μm in Z-Richtung erzielt werden. Folglich kann es zu falsch-positiven Ergebnissen kommen, wenn die Partikel kleiner sind und diese somit aus einer unteren Schicht auch zu einem Fluoreszenzsignal führen. Es könnte zu der Annahme kommen, dass sich an einer Stelle farbstoffmarkiertes Material befindet, an der eigentlich keines vorhanden ist, jedoch aus darüber und darunterliegenden Schichten aufgrund der geringeren Auflösung dennoch ein Signal detektiert wird. Zur Verdeutlichung ist dies in Abbildung 3-39 graphisch dargestellt.

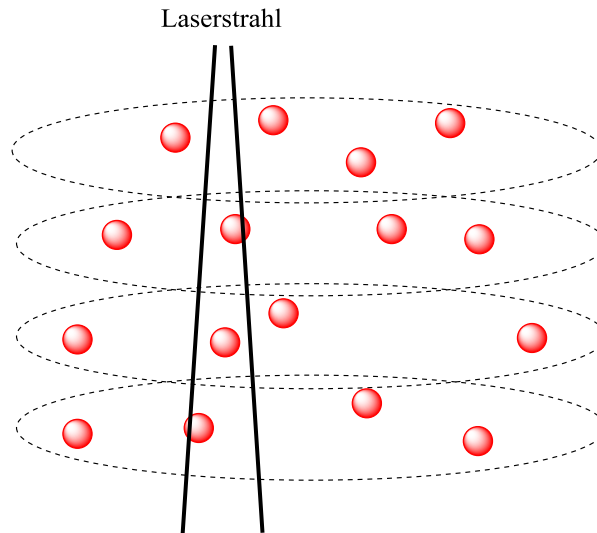


Abbildung 3-39: Schematische Darstellung der falsch-positiven Signalentstehung in der LSCFM

Um dies zu verhindern, ist es notwendig, den Abstand der Partikel groß zu halten, wenn mit kleinen Partikeln gearbeitet wird. Dies ist zum einen im Reflexions-Modus (Abbildung 3-38) zu erkennen. Hier wird deutlich, dass die Partikel oder Aggregate so weit auseinanderliegen, dass sie einzeln detektierbar sind und in den Zwischenräumen keine Reflexion zu beobachten ist. Zum anderen wurde dieser Abstand auch im Elektronenmikroskop bestätigt und zeigte, dass die Partikel oberhalb der Auflösungsgrenze der LSCFM voneinander entfernt liegen. Dies ist ein indirekter Beweis dafür, dass die Partikel auch im Fluoreszenzmodus nicht zu einer flächendeckenden Fluoreszenz führen können. Die Fluoreszenz zwischen den einzelnen Partikeln musste also von einer anderen Quelle stammen. Um sicher zu gehen, dass es sich bei der Rotfärbung tatsächlich um Fluoreszenz und nicht um beispielsweise durch die Messung am Interface zwischen Probe und Glas oder Probe und Luft hervorgerufene Signale handelt, wurde ein sogenanntes *bleaching* Experiment (Bleich-Experiment) durchgeführt. Hierbei wurde die Intensität des Lasers auf einem kleinen Bereich der Probe für einen kurzen Zeitraum von wenigen Sekunden erhöht. Anschließend wurde der Ausschnitt vergrößert und die Probe mit verringerter Intensität beobachtet. Hierbei war deutlich ein schwarzer Fleck zu erkennen, welcher die Stelle darstellt, an der zuvor mit erhöhter Intensität eingestrahlt wurde. Auf diese Weise wurde der Farbstoff zerstört, und es ist keine Fluoreszenz mehr festzustellen. Somit kann bestätigt werden, dass die Rotfärbung durch fluoreszierendes Material hervorgerufen wurde (Abbildung 3-40).

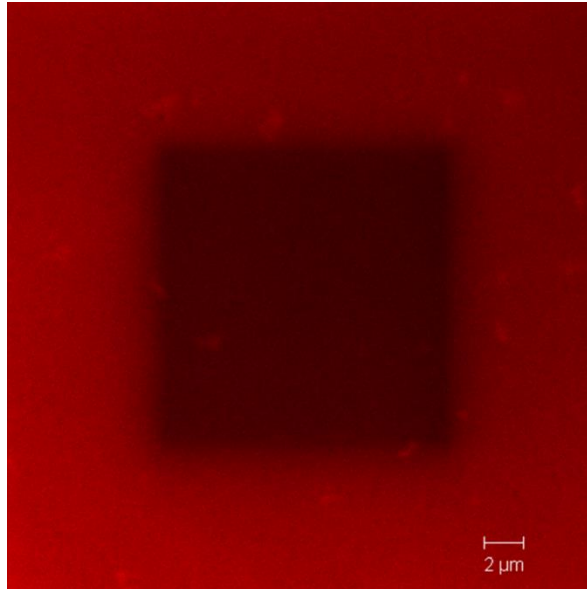


Abbildung 3-40: LSCFM Aufnahme nach Bleich-Experiment

Nach erfolgreichem Bleich-Experiment ließ sich annehmen, dass die vorhandene Fluoreszenz in den Zwischenräumen der Partikel tatsächlich von dem teilweise abgelösten Copolymer stammte. Zwar war nicht gänzlich auszuschließen, dass ein geringer Teil des Farbstoffs nicht kovalent an das Copolymer gebunden war, jedoch würde dieser nicht zu einer flächendeckenden Fluoreszenz führen. Außerdem wurde überschüssiger Farbstoff sorgfältig mittels Dialyse entfernt und die kovalente Bindung zwischen Polymer und Farbstoff mittels DOSY-NMR bestätigt. Zusätzlich zeigten DOSY-NMR und HPLC keinen freien Farbstoff (Unterkapitel 3.6.1.).

Zusammenfassend wurde mit Hilfe der LSCFM gezeigt, dass die Partikel gleichmäßig in der Matrix in dreidimensionaler Richtung verteilt waren. Durch die Farbstoffmarkierung des Copolymers, welches die Partikel umhüllt, konnte das teilweise Ablösen dessen gezeigt werden. Diese Erkenntnisse führen zu der Vermutung, dass das Ablösen nur in Lösung und als Folge des Ultraschalleintrages abläuft. Aus diesem Grund wird in Unterkapitel 3.7. die Verarbeitung mittels eines Mini-Extruders untersucht. Eine andere Vermutung beschreibt einen Überschuss an Copolymer, das als Multilage um die Partikel vorliegt. Dies wird in Unterkapitel 3.6.3. genauer analysiert.

3.6.3. Dialyse- und Zentrifugations-Versuche

Wie zuvor beschrieben, war es möglich, dass während des Umhüllungsprozesses ein Überschuss an Polymer zu einer Multilage aus Polymer um die Partikel herum führt. Das bedeutet, dass nicht alle Copolymerketten mit der Oberfläche der SiO₂-NP in Wechselwirkung treten können (Abbildung 3-41, links).

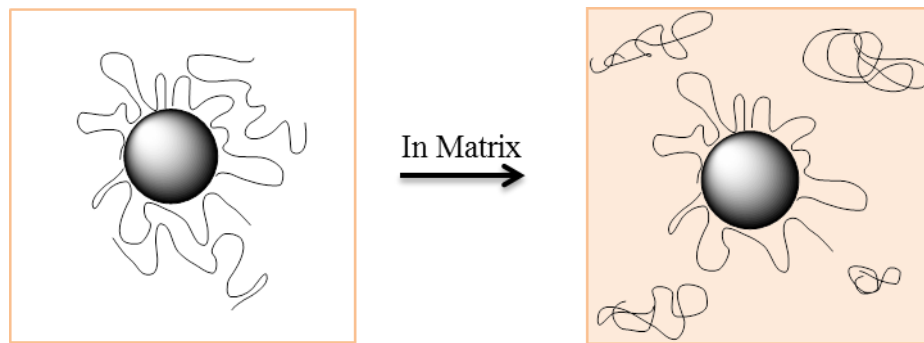


Abbildung 3-41: Schematische Darstellung der Multilage um die NP und das teilweise Ablösen während der Einarbeitung in die Matrix

Diese Multilage könnte unter den Bedingungen der Einbettung in Lösung zu einem teilweisen Ablösen einzelner Polymerketten führen (Abbildung 3-41, rechts), was die Ergebnisse der mechanischen Untersuchungen erklären würde. Dass das Hüllpolymer wie ein Weichmacher auf die Matrix wirkt, wurde in Unterkapitel 3.3.4.2. beschrieben und mittels DMA bewiesen. Unterstützt wurde die These auch durch die in Unterkapitel 3.6.2. beschriebenen LSCFM-Untersuchungen, bei denen eine – durch das Hüllpolymer hervorgerufene – Fluoreszenz in der gesamten Probe festgestellt wurde.

Um das Ablösen der Hülle zu untersuchen, wurde die Dialyse angewandt. Diese wird in der Literatur als Methode beschrieben, um überschüssige oberflächenaktive Substanzen vom Nanopartikel zu entfernen.⁶⁹⁻⁷⁰ Hierfür wurden SiO₂-NP mit der herkömmlichen Methode umhüllt und mittels DLS und TGA untersucht, um die Größe und das Verhältnis zwischen anorganischem und organischem Material festzustellen. Anschließend wurde die Lösung in einen Dialyseschlauch mit einem Molekulargewichtsgrenzwert (MWCO) von 25 kDa (entspricht einer Porengröße von etwa 4 nm) überführt und gegen *n*-Heptan über Nacht dialysiert. Daraufhin wurde erneut eine Probe entnommen und diese mittels DLS und TGA untersucht. Die verbleibende Lösung wurde erneut gegen *n*-Heptan über Nacht dialysiert und abermals wurden DLS- und TGA-Messungen durchgeführt.

Anhand dieser Untersuchungen konnte keine signifikante Veränderung der umhüllten Nanopartikel mittels DLS oder TGA vor oder nach der Dialyse festgestellt werden. Die dialysierten SiO₂-NP wurden dennoch für die Herstellung eines Komposits eingesetzt und mittels DMA untersucht. Der Vergleich zur reinen Matrix machte auch hier deutlich, dass keine Verbesserung der Module erzielt wurde. Die Dialyse hatte folglich keinen Einfluss auf die Beschaffenheit der NP.

Aus diesen Gründen können zwei Schlussfolgerungen gezogen werden:

1. Es war kein Überschuss an Copolymer auf dem Partikel vorhanden.
2. Die Dialyse ist nicht die geeignete Methode, um einen vorhandenen Überschuss zu entfernen.

Um weiterhin zu verifizieren, ob es möglich ist, einen Überschuss an Copolymer auf der Partikeloberfläche zu entfernen, wurde die in der Literatur beschriebene Zentrifugation eingesetzt.⁷¹⁻⁷⁴ Auch mit Hilfe dieser Methode konnte kein Ablösen der Copolymer-Hülle hervorgerufen werden. Aus diesem Grund wird in Unterkapitel 3.6.4. getestet, ob ein Überschuss an Copolymer aufgrund der eingesetzten Verhältnisse von Copolymer zu NP während der Umhüllung vorhanden war und sich verhindern lässt. Dieses Verhältnis wird im Folgenden im Detail untersucht. Hierbei ist es wichtig herauszufinden, welche Menge ausreichend ist, um die Partikel zu stabilisieren und keine Aggregation zu verursachen und gleichzeitig zu keinem Überschuss an Copolymer führt.

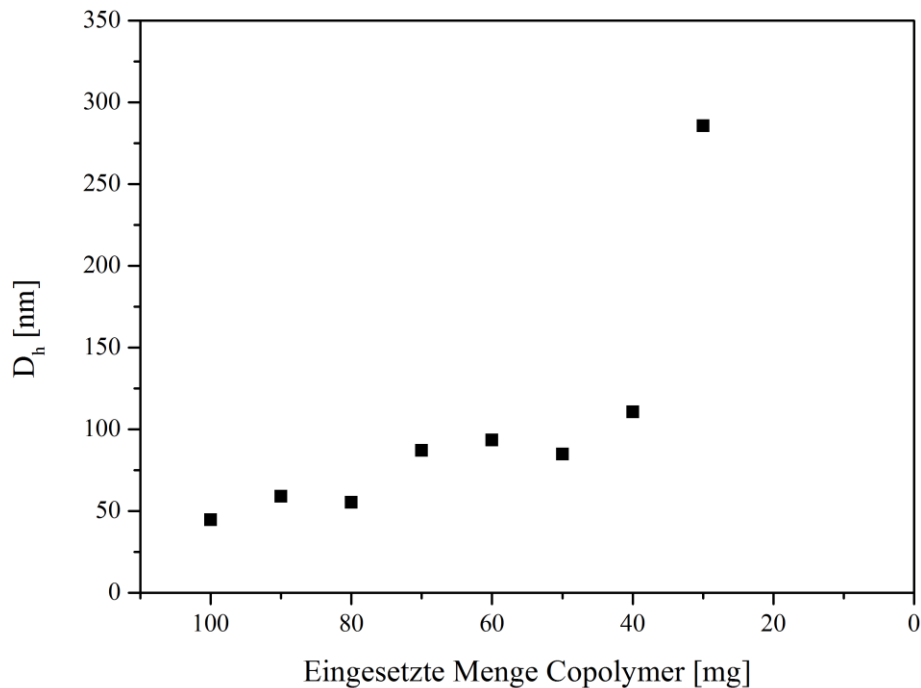
3.6.4. Untersuchungen des Verhältnisses zwischen Copolymer und Partikel während der Umhüllung

Um einem Überschuss an Copolymer-Hülle vorzubeugen, wird untersucht, ob eine geringere Menge an Copolymer ausreichend ist, um die Partikel vollständig zu umhüllen und zu stabilisieren. Dies wurde in Unterkapitel 3.1.3. bereits untersucht, wird aber erneut in kleineren Variationen der eingesetzten Mengen und detaillierter geprüft. Das Standardverhältnis zwischen Copolymer und Partikellösung ist 100 mg Copolymer/80 mg Partikellösung (LUDOX, 34 Gew.-% wässrige Lösung, entspricht 27,2 mg SiO₂-NP). Die Menge an Copolymer wurde je Versuch von 100 mg in 10 mg in 10 mg Schritten auf 0 mg reduziert.

Tabelle 3-11: Verhältnisse zwischen Copolymer und Nanopartikellösung zur Umhüllung

Probe	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
Copolymer [mg]	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Partikel [mg]	27,2										

Die Partikellösung blieb konstant und wurde wie gehabt mit 2 mL Ethanol gemischt und tropfenweise zu der in 6 mL *n*-Heptan gelösten Polymerlösung unter Rühren hinzugegeben. Nach einer Stunde wurden jeweils 0,2 mL H₂O hinzugefügt, um eine Phasentrennung hervorzurufen. Nach erfolgter Trennung wurde die organische Phase abgetrennt und mittels DLS untersucht (Abbildung 3-42). Bereits während der Phasentrennung ließen sich Probleme bei den Proben erkennen, die eine niedrige Menge an Copolymer (ab 60 mg) enthielten, da die unvollständige Umhüllung die Phasentrennung erschwerte.

**Abbildung 3-42:** Hydrodynamische Durchmesser (Bestimmung durch DLS in *n*-Heptan) der SiO₂-NP umhüllt mit verschiedenen Mengen an Copolymer, Hauptsignal

Anhand der Abbildung lässt sich eindeutig erkennen, dass die Partikelgröße mit reduzierter Menge an Copolymer zunimmt. Im Bereich von 100-80 mg eingesetztem Copolymer bleiben die Größen in einem Bereich von etwa 50 nm relativ konstant. Bei Mengen von 70-40 mg steigt die Größe zu etwa 100 nm an, bevor ein starker Anstieg zu mehr als 250 nm erreicht wird, wenn nur 30 mg Copolymer zur Umhüllung eingesetzt werden. Mit geringeren Mengen an Copolymer konnten keine reproduzierbaren Ergebnisse in der DLS erzielt werden. Diese Ergebnisse machen deutlich, dass die Aggregation der Partikel beginnt, sobald eine ungenügende Menge an Copolymer eingesetzt wird, um alle Partikel als Einzelpartikel zu stabilisieren. Die resultierende Aggregation wird stärker mit reduzierter Menge an Copolymer, da die NP gemeinsam umhüllt werden, wie in Abbildung 3-43 schematisch dargestellt ist.

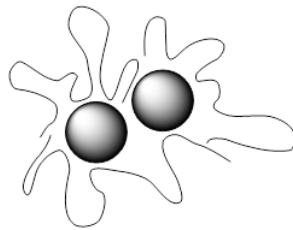


Abbildung 3-43: Schematische Darstellung aggregierter SiO_2 -NP nach gemeinsamer Umhüllung mit P(EHMA-*stat*-PEGMA)

Unterhalb einer Menge von 30 mg Copolymer werden die Partikel nicht mehr in die organische Phase transferiert, da die Menge an Copolymer nicht mehr genügend ist, um die Aggregate ausreichend zu hydrophobisieren. Folglich kommt es zu einer Mischphase, die die Phasentrennung erschwert.

Neben dem Anstieg der Partikelgröße konnte mittels DLS auch ein Anstieg an Aggregation durch das Auftreten einer bimodalen Verteilung festgestellt werden, welche bereits beim Einsatz von 90 mg Copolymer beginnt. Die Ergebnisse (Maxima der Verteilungskurven der DLS) sind in Abbildung 3-44 dargestellt.

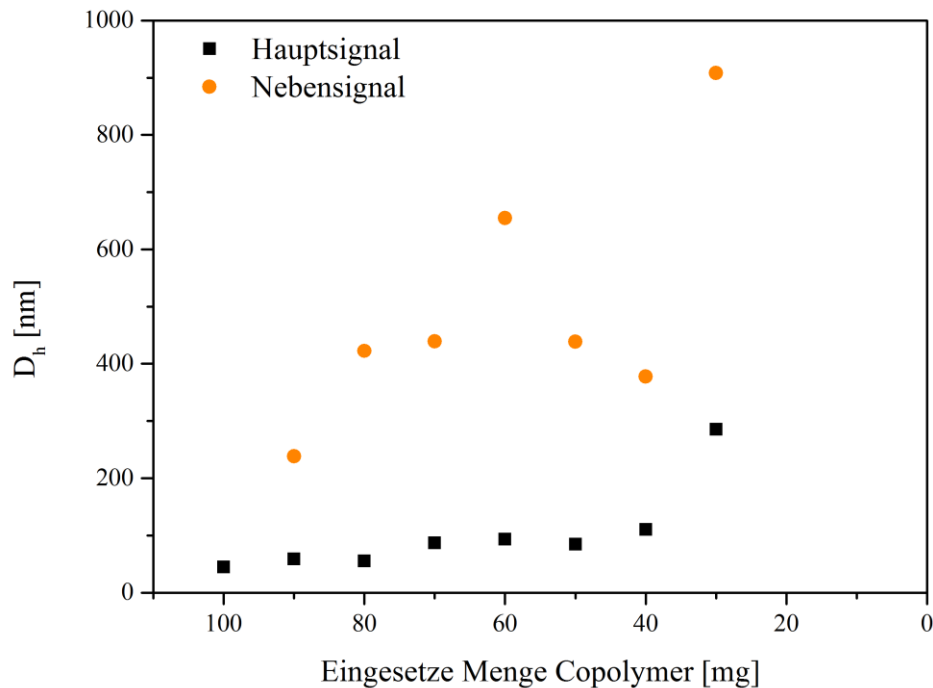


Abbildung 3-44: Hydrodynamische Durchmesser (Bestimmung durch DLS in *n*-Heptan) der SiO₂-NP umhüllt mit verschiedenen Mengen an Copolymer. Bimodale Verteilung dargestellt als Hauptsignal (schwarz) und Nebensignal (orange)

Das in Orange dargestellte Nebensignal wurde mit einer Intensität von weniger als 10 % im Vergleich zum Hauptsignal aufgenommen, steigt jedoch im Verlauf mit reduzierter Menge an Copolymer an. Wenngleich es nicht linear ansteigt, so zeigt es doch einen Trend hin zu größeren Durchmessern. Das Auftreten des Nebensignals macht deutlich, dass bereits beim Einsatz von 90 mg Copolymer für 27,2 mg Partikel Aggregation auftritt und diese Menge nicht ausreichend ist, um die Partikel vollständig als Einzelpartikel zu umhüllen. Dies ist ein erstes Zeichen dafür, dass nur die bisher verwendete Menge von 100 mg Copolymer für 27,2 mg Partikel ausreichend ist. Allerdings stellt neben der Partikelgröße auch die Vollständigkeit der Umhüllung einen entscheidenden Parameter dar. Dieser wird an der Menge der transferierten Partikel gemessen und mittels Wiegen der resultierenden, getrockneten organischen Phase ermittelt.¹⁷ In Tabelle 3-12 sind die gemessenen Mengen der Rückstände im Vergleich zur eingesetzten Menge an Copolymer aufgelistet und zur Verdeutlichung zusätzlich als Grafik in Abbildung 3-45 dargestellt. Aus der Tabelle wird ersichtlich, dass die Menge an Rückstand stetig mit der Verringerung des Copolymeranteils absinkt.

Tabelle 3-12: Verwendete Mengen an Copolymer und daraus resultierende Rückstände der getrockneten organischen Phase nach der Phasentrennung

Probe	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
Copolymer [mg]	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Rückstand organische Phase [mg]	106	98	85	74	59	42	38	27	14	1	0

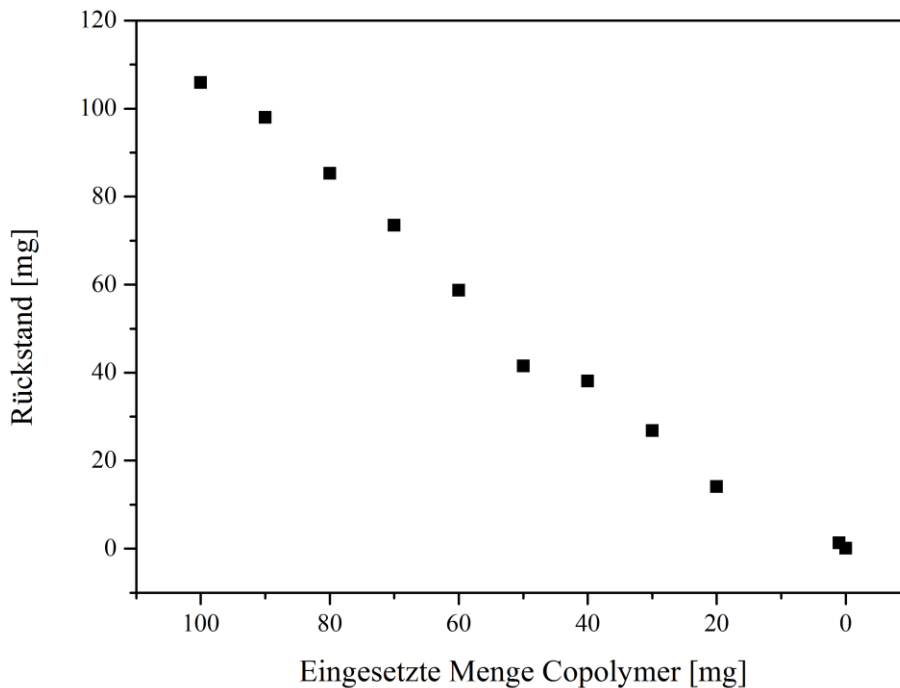
**Abbildung 3-45:** Rückstände der getrockneten organischen Phase nach Phasentrennung aufgetragen gegen die eingesetzte Menge an Copolymer für die Umhüllung

Abbildung 3-45 zeigt, dass für die Proben 11 bis 8 die Menge an Rückstand größer ist als die eingesetzte Menge an Copolymer. Mit dem Einsatz von 60 mg und weniger Copolymer beginnt der Rückstand geringer zu werden. Somit zeigt die erste Gruppe (Probe 11 bis 8), dass nicht nur Copolymer in der organischen Phase zurückbleibt, sondern auch $\text{SiO}_2\text{-NP}$ – die wie angenommen – transferiert werden. Aus diesem Grund ist der Rückstand in der organischen Phase in mg größer als die eingesetzte Menge an Copolymer. Beginnend ab Probe 7 wird nicht einmal die gesamte Menge an Copolymer in der organischen Phase zurückgehalten, was erneut bestätigt, dass die Phasenseparation durch Auftreten einer Mischphase und unvollständig umhüllte

Partikel erschwert wird. Des Weiteren wurden die Rückstände bis Probe 7 mittels TGA untersucht, um das Verhältnis zwischen organischem und anorganischem Anteil zu ermitteln. Die Ergebnisse zeigen, dass mit reduzierter Menge an Copolymer ein Trend zu höheren Mengen an Nanopartikeln festgestellt werden kann. Das bedeutet, dass für eine größere Menge an Nanopartikeln eine geringere Menge an Polymerketten zur Umhüllung zur Verfügung steht. Das führt zu der Schlussfolgerung, dass die Partikel aggregieren und sich zur Stabilisierung gemeinsam umhüllt werden. Dies bestätigt die Ergebnisse der zuvor dargestellten DLS-Untersuchungen. Beide Ergebnisse sind in Abbildung 3-46 gegenübergestellt.

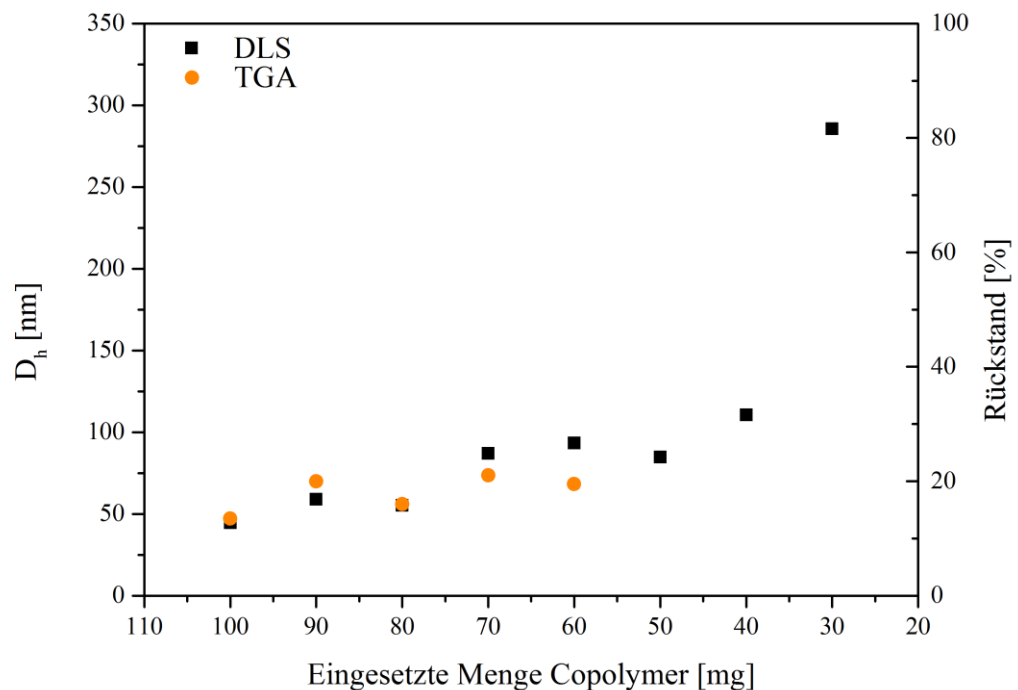


Abbildung 3-46: Vergleich der Ergebnisse aus TGA (orange) und DLS (schwarz)

Die vergleichbaren Tendenzen der Ergebnisse zeigen, dass die Veränderungen der Proben in beiden Methoden (DLS und TGA) festgestellt werden können. Mit steigendem hydrodynamischem Durchmesser in der DLS steigt auch der Anteil des anorganischen Materials in der TGA. Dies bestätigt die verstärkt auftretende Aggregation beim Einsatz einer unzureichenden Menge an Copolymer und stellt den Zusammenhang mit den dafür eingesetzten Verhältnissen her.

Die vorangegangenen Studien zeigten, dass lediglich der Einsatz von 100 mg Copolymer für die vollständige Stabilisierung ohne das Auftreten von Aggregation von 27,2 mg Partikel ausreichend war. Ab dem Einsatz von 90 mg Copolymer und darunter konnte mittels DLS und TGA Aggregation beobachtet werden, die bis zu einer Menge von 30 mg Copolymer immer stärker wurde. Ab diesem Zeitpunkt war die Menge an Copolymer so gering, dass nicht einmal ein Teil der Partikel in die organische Phase überführt werden konnte.

Folglich beweisen diese Ergebnisse, dass kein Überschuss auf den Partikeln während der Umhüllung entstand. Die eingesetzte Menge entsprach dem benötigten Optimum, das für die Stabilisierung aller Partikel ohne das Auftreten von Aggregation verwendet werden muss. Daraus kann weiter geschlossen werden, dass das Ablösen der Copolymer-Hülle auf die Verarbeitung in Lösung und den damit verbundenen Ultraschalleintrag zurückzuführen ist.

3.6.5. Zusammenfassung der Untersuchung der Beständigkeit der Umhüllung

In den Unterkapiteln 3.6.1. bis 3.6.4. wurde die Beständigkeit der Copolymer-Hülle mit Hilfe verschiedener Methoden untersucht. Hierbei zeigte sich während der LSCFM-Messungen, dass die mit farbstoffmarkiertem Copolymer umhüllten Partikel gleichmäßig in der Matrix in dreidimensionaler Richtung verteilt sind. Durch das Vorhandensein des Farbstoffs in der gesamten Probe konnte auf das teilweise Ablösen der Hülle zurückgeschlossen werden.

Dieses Ergebnis sollte mittels Dialyse der umhüllten Partikel bestätigt werden. Es wurde erwartet, dass möglicherweise überschüssiges Copolymer, das nicht auf der Oberfläche der SiO₂-NP gebunden ist, während der Dialyse entfernt wird und kleinere Partikel mit einem geringeren organischen Anteil in der Dialysemembran verbleiben. Die Untersuchung der Lösungen mittels DLS und TGA konnte jedoch kein Ablösen der Copolymer-Hülle nachweisen. Folglich bedeutete dies, dass entweder doch kein Überschuss vorhanden war oder die Dialyse nicht die geeignete Methode für die Entfernung eines solchen Überschusses darstellte. Deshalb wurde anschließend die in der Literatur häufig angewandte Zentrifugation eingesetzt,⁷³ um überschüssiges

Copolymer zu entfernen, was sich für das hier beschriebene System als ungeeignet erwies.

Anschließend wurde das Verhältnis von Copolymer zu Partikel während des Umhüllungsprozesses im Detail untersucht, um einem Überschuss vorzubeugen. Die DLS und TGA bewiesen, dass das zuvor eingesetzte Verhältnis dem Optimum entsprach und durch Reduktion der Copolymermenge keine vollständige Stabilisierung der Partikel erzielt werden konnte, sondern Aggregation auftrat. Auf diese Weise konnte also gezeigt werden, dass kein Überschuss auf den Partikeln vorhanden war.

Dennoch lassen die LSCFM-Messungen vermuten, dass die Hülle abgelöst wurde. Dagegen spricht jedoch, dass weder Dialyse noch Zentrifugation dieses Ergebnis bestätigen konnten. Es wird vermutet, dass das teilweise Ablösen von schwach angebondenen Copolymer-Ketten der Hülle durch den Ultraschalleintrag während der Kompositherstellung in Lösung hervorgerufen wird. Um diese Problematik zu umgehen, wird mit dem Einsatz eines Mini-Extruders eine alternative Mischungsmethode getestet, die eine lösemittelfreie Verarbeitung ohne Ultraschalleintrag ermöglicht. Auf diese Weise wird gleichzeitig der Schritt der Trocknung umgangen. Diese stellte bislang eine weitere Fehlerquelle dar. Durch die auftretende Re-Aggregation der Partikel während der Trocknung erfolgte vermutlich ebenfalls die Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften. Es soll im Folgenden ein Komposit mittels Mini-Extrusion in Kooperation mit dem KIT (Arbeitskreis Wilhelm) hergestellt werden. Die Ergebnisse werden in Unterkapitel 3.7. beschrieben.

3.7. Kompositherstellung mittels Mini-Extrusion

Die Extrusion wird großindustriell angewandt, um Kompositmaterialien oder andere Mischungen herzustellen. Hierbei werden die Materialien gemischt, geschmolzen und durch zwei sich zueinander oder gegeneinander bewegende Schnecken vermischt. Auf diese Weise kann der Einsatz von Lösemitteln vermieden werden. Zusätzlich könnte die Verarbeitung in der Schmelze den Prozess des noch immer ungeklärten teilweisen Ablösens der Copolymer-Hülle verändern.

Für die Verarbeitung mittels Mini-Extrusion wurden zuvor umhüllte SiO₂-NP mit PBMA gemischt (Probe A). Außerdem wurde die reine Matrix derselben Verarbeitung

unterzogen und diente als Referenzmaterial (Probe B). Die genaue Herstellungsweise ist im experimentellen Teil erklärt.

Nach der Extrusion wurden beide Materialien mittels TGA untersucht, um den Feststoffgehalt zu überprüfen. Hierbei wurde ein Gehalt von 1 Gew.% SiO₂-NP im Komposit (Probe A) festgestellt. Die Matrix enthält erwartungsgemäß keine anorganischen Bestandteile.

Anschließend wurde die Partikelverteilung mittels TEM an Schnitten der Probe A untersucht. Mit Hilfe der Extrusion konnte eine homogene Verteilung der Partikel erzielt werden (Abbildung 3-47), ähnlich wie sie für die Verarbeitung mittels *spin-coating* erzielt wurde.

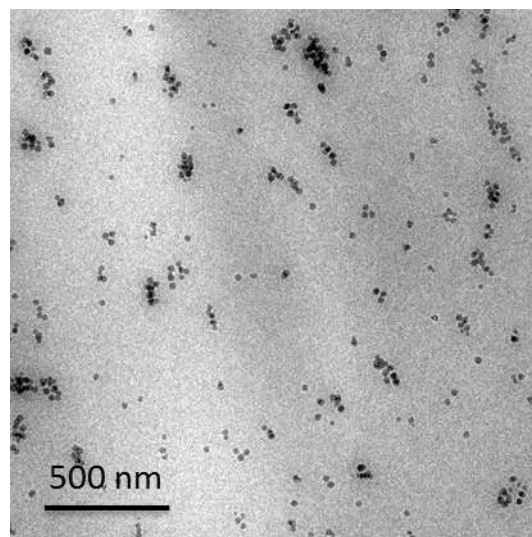


Abbildung 3-47: TEM-Aufnahme von Probe A, geschnitten bei Raumtemperatur, mit Kohlenstoff bedampft

Diese Ergebnisse machen deutlich, dass sich die Extrusion wie erwartet als alternative Mischungsmethode zur Herstellung homogen verteilter Nanokomposite eignet. Folglich wurden anschließend die mechanischen Eigenschaften untersucht. Es galt herauszufinden, ob die Verteilung der Nanopartikel einen entscheidenden Einfluss auf die Materialeigenschaften nimmt oder diese gleichbleibend zu dem Material sind, das die aggregierten Partikel enthält, die nach der Trocknung aus Lösung erhalten werden konnten (Unterkapitel 3.5.1.).

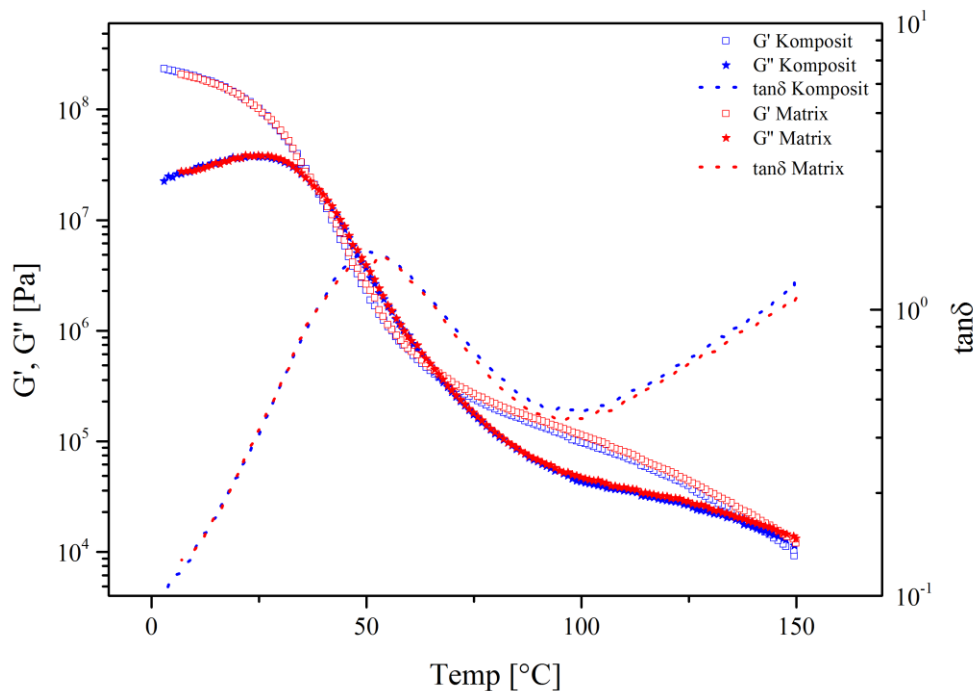


Abbildung 3-48: Vergleich der DMA-Ergebnisse des mittels Extrusion hergestellten Komposits mit der reinen Matrix als Referenz. Konstante Scherrate (10 rad/s), temperaturabhängige Messung. □: Speichermodul G' , ★: Verlustmodul G'' , ---: $\tan\delta$. Blau: Komposit (Probe A), rot: Matrix als Referenz (Probe B)

Der Vergleich der Kurven von Probe A (blau, Komposit) und B (rot, Matrix) zeigen keinen Unterschied in den Modulen (Abbildung 3-48). Alle jeweils blauen und roten Kurven verlaufen exakt identisch. Dies bedeutet, dass die Materialeigenschaften von Komposit und Matrix gleich sind und die Einbettung der Nanopartikel die Module nicht negativ beeinflusst. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass die Verteilung der Partikel den entscheidenden Einfluss nimmt. Zwar können die Materialeigenschaften in dem Füllstoffbereich noch nicht verbessert werden, führen aber auch nicht wie bisher zu einer Verschlechterung im Vergleich zur reinen Matrix. Auf diese Weise konnte erstmals innerhalb dieses Projekts eine mit der Matrix vergleichbare Probe erhalten werden. Dieser Versuch macht deutlich, dass die Verteilung der Partikel – wie in der Literatur beschrieben – homogen sein muss, um die Materialeigenschaften nicht negativ zu beeinflussen.¹⁰⁻¹¹ Wenngleich diese Kenntnis bereits zuvor bekannt war, stellte sie bislang dennoch eine große Herausforderung für das hier beschriebene System dar, die nun bewältigt werden konnte.

Gleichzeitig zeigte dieses Ergebnis, dass der weichmachende Effekt der Copolymer-Hülle nicht mehr auftrat. Dies war ein Hinweis dafür, dass kein Ablösen der Copolymer-Hülle mehr stattfand. Zurückgeführt werden konnte dieses Ergebnis auf die Art der Verarbeitung in der Schmelze. Aus diesem Grund wurde in der LSCFM eine Fluoreszenz in der gesamten Probe beobachtet, da hier die Verarbeitung in Lösung dazu führte, dass schwach gebundenes Copolymer von den Partikeln abgelöst wurde und sich in der Matrix verteilen konnte. Da für die Extrusion keine Lösemittel eingesetzt wurden, traten keine Ablösung und somit auch keine Verringerung der Module auf. Um dieses Ergebnis endgültig zu verifizieren, müssten die farbstoffmarkierten Partikel mittels Extrusion in die Matrix eingearbeitet und anschließend eine LSCFM-Untersuchung durchgeführt werden. Hier wäre zu erwarten, dass keine flächendeckende Fluoreszenz beobachtet werden kann, weil die Hülle nicht länger vom Partikel abgelöst wird.

Zusammenfassend wies das auf diese Weise hergestellte Material keine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften im Vergleich zur reinen Matrix auf. Somit wurde deutlich, dass das Vorhandensein von Primärpartikeln im Gegensatz zu Aggregaten einen entscheidenden Einfluss auf die Materialeigenschaften nahm. Zusätzlich konnte indirekt gezeigt werden, dass kein Ablösen der Copolymer-Hülle abläuft, da in der DMA kein weichmachender Effekt festzustellen war.

Gemeinsam mit diesem Ergebnis konnte das Ziel der Variation der einzelnen Parameter im Komposit erreicht werden. In den vorangegangenen Kapiteln wurde der Einfluss des Molekulargewichts des Copolymers, der NP-Größe und des Füllstoffgehalts gezeigt. Die ausbleibende Verbesserung der mechanischen Eigenschaften konnte mit Hilfe des Extrusions-Versuchs aufgeklärt werden: Sowohl die Re-Aggregation der NP während der Trocknung zum Volumenmaterial als auch das Ablösen der Copolymer-Hülle unter Ultraschalleintrag verminderten die mechanischen Eigenschaften der Komposite. Dies trat nach dem Einsatz des Mini-Extruders nicht mehr auf.

3.8. Zusammenfassung der Silika-Nanokomposite

Ziel dieses Projekts war die Kompatibilisierung von SiO₂-NP und die anschließende Einbettung in Polymermatrizes. Die so entstandenen Materialien wurden auf ihre mechanischen Eigenschaften hin untersucht, um eine Struktur-Eigenschafts-Beziehung

nach Variation einzelner Parameter aufzustellen. Hierfür wurden die Größe der Partikel, die Zusammensetzung und das Molekulargewicht der verwendeten Hüllenpolymere, der Massenanteil an Partikeln im finalen Material und die Art der Matrix variiert. Gleichzeitig mussten Vorgehensweisen entwickelt werden, um die Komposite herzustellen.

Die standardmäßig eingesetzte Umhüllungsmethode basiert auf den Arbeiten von Simon Stelzig, der ein Mehrkomponenten-Lösemittelsystem einsetzte, um vorgeformte Silika-Nanopartikel mit dem Einsatz von amphiphilen Copolymeren nicht-kovalent zu umhüllen.^{2, 17} Auf diese Weise kann in einem schnellen und einfachen Verfahren eine Hydrophobisierung von Silika-Nanopartikeln erfolgen und somit eine Stabilisierung im organischen Medium ermöglicht werden. Diese Partikel können anschließend weiterverarbeitet werden und eignen sich beispielsweise für die Einbettung in eine Matrix zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften.

Um dieses Vorgehen im Detail zu untersuchen und auf die hier eingesetzten SiO₂-NP zu übertragen, wurden zuerst – basierend auf bereits vorangegangenen Studien – verschiedene amphiphile Copolymere bestehend aus EHMA (2-Ethyl-Hexylmethacrylat) und PEGMA (Poly(ethylenglykol)methacrylat) in einem Verhältnis von 90:10 zugunsten des hydrophoben Monomers mit unterschiedlichen Molekulargewichten synthetisiert. Mittels dieser Materialien konnte festgestellt werden, dass eine Umhüllung mit sämtlichen Polymeren im Molekulargewichtsbereich von 7.900 bis 31.700 g/mol durchführbar ist. Auch die hydrodynamischen Durchmesser der entstandenen Partikel waren unabhängig vom eingesetzten Polymer. Außerdem war die Methode für verschiedengroße SiO₂-NP (22, 50 bzw. 80 nm) einsetzbar. Die anschließende Variation des Verhältnisses der Bestandteile des Amphiphils zeigte, dass das Verhältnis von 90:10 dem Optimum entsprach und nur eine geringfügige Variation eine erfolgreiche Umhüllung zuließ. Bereits ab einem Verhältnis von 80:20 verringerte sich die Ausbeute an umhüllten Partikeln. Ebenso war das Verhältnis zwischen Copolymer und Nanopartikel sorgfältig zu wählen, um keinen Überschuss einer Komponente zu generieren. Der Einsatz von 100 mg Copolymer zu 68 mg Nanopartikel hat sich hier als Optimum herausgestellt. Durch die Verwendung einer größeren Menge an Copolymer stiegen die hydrodynamischen Durchmesser an und eine Mehrfachsicht wurde um die Partikel gebildet. Durch die Verringerung des Copolymerenanteils stieg die

Aggregationsrate der Partikel, außerdem sank die Ausbeute an umhüllten Partikeln in der organischen Phase.

Nach der Untersuchung des Umhüllungsprozesses wurden die Partikel zur Einbettung in verschiedene Matrices eingesetzt. Es wurde bestätigt, dass die Kompatibilität und die Art der Probenvorbereitung von entscheidender Bedeutung sind, um eine homogene Verteilung der Partikel im Komposit zu erhalten. Getestet wurden hierfür verschiedene Kombinationen aus Rührplatte, Ultraschallbad und Ultraschallfinger, kombiniert mit unterschiedlichen Verarbeitungsmethoden wie *drop-casting* oder *spin-coating*. Eine Kombination aus Rührplatte, Ultraschallbad und Ultraschallfinger mit anschließendem *spin-coating* wurde erarbeitet und die gewünschte homogene Verteilung erzielt, welche mittels Rasterelektronenmikroskopie bestätigt werden konnte. Wurde jedoch eine Matrix angewandt, die sich strukturell von dem hydrophoben Anteil des Hüllenpolymers zu stark unterschied, konnte dennoch eine Aggregation der Partikel beobachtet werden, die auf mangelnde Kompatibilität zurückzuführen ist.

Die hergestellten Materialien wurden anschließend getrocknet, um eine DMA zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften durchzuführen. Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, war die vollständige Trocknung der Materialien notwendig. Aus diesem Grund waren ein Wechsel von Toluol zu THF und von PMMA zu PBMA als Matrixmaterial, kombiniert mit einer optimierten Trocknungsmethode, die die Anwendung von Trocknen am Rotationsverdampfer, unter Hochvakuum und im Vakuumofen bei 100 °C für 7 Tage vereinte, erforderlich. Erst anschließend war eine Variation der einzelnen Parameter im Komposit möglich, um den Einfluss auf die resultierenden mechanischen Eigenschaften zu untersuchen. Erstmals konnten für Materialien, die mittels des Mehrkomponenten-Lösemittel-Systems hergestellt wurden, die Einflüsse der Komponenten im Komposit identifiziert werden. Die Variation des Molekulargewichts des Hüllenpolymers zeigte, dass das Optimum bei einem Molekulargewicht von 16.000 g/mol vorliegt. Es ist anzunehmen, dass dies durch die verbesserten Möglichkeiten der Wechselwirkung zwischen den eingesetzten Polymeren verursacht wird. Die Verwendung von 22 nm großen SiO₂-NP – im Vergleich zu 50 nm oder 80 nm – führte ebenfalls zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften. Dies ist mit einer vergrößerten Oberfläche im Vergleich zum Volumen zu erklären. Hierbei ergeben sich mehr Ankerpunkte zur Wechselwirkung zwischen Partikel und

Matrix, was zu einer Verstärkung des Materials führt. Die Variation der Matrix erzielte keine signifikante Veränderung der mechanischen Eigenschaften im Vergleich zur jeweils reinen Matrix.

Die Gegenüberstellung von zwei Kompositen mit Füllstoffgehalten von 1 und 3 Gew.-% SiO₂-NP zeigte, dass ein höherer Anteil zu verbesserten mechanischen Eigenschaften führt, da mehr Ankerpunkte für die Wechselwirkung zur Verfügung stehen. Zuletzt wurde der Massenanteil von zuvor 3 auf 13 Gew.-% erhöht, was zu einer Schwächung der mechanischen Eigenschaften in der DMA führte. Nanokomposite haben ein Maximum an Füllstoffgehalt, an dem ihre mechanischen Eigenschaften den Höhepunkt erreichen. Ist dieser überschritten, fallen die Werte wieder ab und das Material beginnt weich zu werden. Dies ist der Fall für den Komposit mit 13 Gew.-% Silika-Nanopartikel. Hier ist das Maximum bereits überschritten, weswegen die Eigenschaften – nicht wie möglicherweise zu erwarten wäre – bei einem höheren Anteil an anorganischem Material steigen, sondern sinken. Im Vergleich zum reinen Matrixmaterial konnte jedoch auch der Komposit mit den optimierten Parametern keine Verbesserung erzielen, was sowohl auf die Aggregation der Partikel während des Trocknungsprozesses als auch auf das teilweise Ablösen des Hüllenpolymers während der Einbettung in Lösung zurückzuführen ist. Die Aggregation konnte nach erfolgter DMA-Untersuchung an einer Schicht der zuvor am TEM vermessenen Probe bestätigt werden. Um die Ablösung des Hüllenpolymers, welches eine weichmachende Wirkung hat – wie in Vergleichsmessungen mittels DMA festgestellt werden konnte – zu untersuchen, wurden die Hülle mit einem Farbstoff kovalent markiert und anschließend die Partikel zur Herstellung eines Komposits eingesetzt. Dieser wurde mittels LSCFM analysiert, wobei die Fluoreszenz, die vom Hüllenpolymer ausgeht, in allen Bereichen der Probe zu finden war. Dies ließ ein teilweises Ablösen des Hüllenpolymers vermuten. Zur Verhinderung der Ablösung des Hüllenpolymers während der Kompositherstellung wurde zusätzlich Dialyse eingesetzt, um überschüssiges Polymer vom Partikel zu lösen und abzutrennen. Hierbei wurden die Partikel vor und nach zweimaliger Dialyse mittels TGA und DLS untersucht, jedoch wurde kein Unterschied in der Partikelgröße oder dem Anteil an organischem Material auf den Partikeln festgestellt. Diese Ergebnisse wurden weiter mittels DMA-Messungen verifiziert. Zusammen könnte das ein Hinweis für die Abwesenheit eines Überschusses sein oder aber die Dialyse als nicht geeignete

Methode zur Entfernung überschüssigen Polymers erklären. Auch mittels Zentrifugation konnte kein Polymer entfernt werden. Aus diesem Grund wurde das Verhältnis zwischen Polymer und Nanopartikel während der Umhüllung erneut detailliert untersucht, um einem Überschuss vorzubeugen. Das Optimum konnte bestimmt und ein Überschuss sowie Aggregatbildung verhindert werden. Folglich konnte von synthetischer Seite keine weitere Optimierung des Systems erfolgen. Der Einsatz eines Extruders stellte hier die vielversprechendste Lösung dar, um eine homogene Verteilung im Volumenmaterial zu erzielen. Hierbei wurden sowohl die Aggregation während der Trocknung als auch die Ablösung des Hüllenpolymers unterbunden, da die Verarbeitung nicht in Lösung, sondern in der Schmelze erfolgt. Nach der Einbettung der kompatibilisierten Partikel in die Matrix mit Hilfe eines Mini-Extruders konnte ein Material mit homogen verteilten Partikeln erhalten werden, sodass eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften auf die Größenordnung der reinen Matrix erzielt werden konnte. Diese Ergebnisse zeigten, dass die Verteilung der Partikel entscheidend war und eine homogene Einbettung vorhanden sein musste, wenn eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erzielt werden sollte. Gleichzeitig ist dies ein indirekter Beweis dafür, dass das Ablösen der Copolymer-Hülle in der Extrusion nicht ablief, da der bekannte Weichmachende-Effekt des Copolymers in der DMA nicht mehr zu beobachten war. Dieser tritt folglich nur dann auf, wenn die Probe in Lösung mit Ultraschalleintrag verarbeitet wurde und erklärte somit die detektierte Fluoreszenz in der gesamten Probe in der LSCFM.

Schlussendlich konnte in diesem Projekt der Einfluss der einzelnen Parameter (SiO_2 -NP Größe, Füllstoffgehalt, Molekulargewicht der Copolymer-Hülle und Matrix-Material) im Komposit gezeigt werden. Gleichzeitig wurde festgestellt, dass eine homogene Einbettung den entscheidenden Schritt zum Erhalt von höheren Modulen G' und G'' darstellt. Außerdem konnte auf diese Weise die Allgemeingültigkeit der eingesetzten Umhüllungsmethode gezeigt und zusätzlich die notwendigen Arbeitsschritte zum Erhalt der Komposite klar definiert werden. Diese sind grundlegend bekannt, müssen aber für jedes System erneut bestimmt werden.

3.9. Literatur

1. Stelzig, S. H.; Klapper, M.; Müllen, K., A Simple and Efficient Route to Transparent Nanocomposites. *Advanced Materials*, **2008**, *20* (5), 929-932.
2. Pahnke, J. J., Gerhard; Koch, Matthias; Klapper, Markus; Stelzig, Simon Mit Copolymeren oberflächenmodifizierte Partikel. **2006**.
3. Reculosa, S. P.-L., C.; Ravaine, S.; Mingotaud, C.; Duguet, E.; Bourgeat-Lami, E., Syntheses of Raspberry-like Silica/Polystyrene Materials. *Chem. Mater.*, **2002**, *14*.
4. Chiad, K.; Stelzig, S. H.; Gropeanu, R.; Weil, T.; Klapper, M.; Müllen, K., Isothermal Titration Calorimetry: A Powerful Technique To Quantify Interactions in Polymer Hybrid Systems. *Macromolecules*, **2009**, *42* (19), 7545-7552.
5. Wang, J.; Shah, Z. H.; Zhang, S.; Lu, R., Silica-based nanocomposites via reverse microemulsions: classifications, preparations, and applications. *Nanoscale*, **2014**, *6* (9), 4418-37.
6. Rong, M. Z. Z., Ming Qiu; Zheng, Yong Xiang; Zeng, Han Min; Walter, R.; Friedrich, K., Structure-property relationships of irradiation grafted nano-inorganic particle filled polypropylene composites. *Polymer*, **2001**, *42*, 167-183.
7. Yang, X.; Dai, T.; Lu, Y., Synthesis of novel sunflower-like silica/polypyrrole nanocomposites via self-assembly polymerization. *Polymer*, **2006**, *47* (1), 441-447.
8. Zou, H.; Armes, S. P., Efficient synthesis of poly(2-hydroxypropyl methacrylate)-silica colloidal nanocomposite particles via aqueous dispersion polymerization. *Polymer Chemistry*, **2012**, *3* (1), 172.
9. Armes, S. P., Synthesis and characterization of Vinyl Polymer-Silica Colloidal Nanocomposites. *Langmuir*, **2000**, *16*, 6313-6920.
10. Xu, X.; Li, B.; Lu, H.; Zhang, Z.; Wang, H., The interface structure of nano-SiO₂/PA66 composites and its influence on material's mechanical and thermal properties. *Applied Surface Science*, **2007**, *254* (5), 1456-1462.
11. Zou, H. W., Shishan; Shen, Jian, Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and Applications. *Chem. Rev.*, **2008**, *108*.
12. Edmondson, S.; Osborne, V. L.; Huck, W. T., Polymer brushes via surface-initiated polymerizations. *Chem Soc Rev*, **2004**, *33* (1), 14-22.
13. Radhakrishnan, B.; Ranjan, R.; Brittain, W. J., Surface initiated polymerizations from silica nanoparticles. *Soft Matter*, **2006**, *2* (5), 386.
14. Zhou, Q.; Wang, S.; Xiaowu, F.; Rigoberto, A., Living Anionic Surface-Initiated Polymerization (LASIP) of a Polymer on Silica Nanoparticles. *Langmuir*, **2002**, *18*.
15. Krumpfer, J. W.; Schuster, T.; Klapper, M.; Müllen, K., Make it nano-Keep it nano. *Nano Today*, **2013**, *8* (4), 417-438.
16. Geidel, C. Kontrolle der Grenzflächeneigenschaften anorganischer Nanopartikel mittels amphiphiler Polymere. Johannes-Gutenberg Universität Mainz, **2012**.
17. Stelzig, S. H., Synthese organisch-anorganischer Hybridmaterialien in Mehrkomponenten-Lösungsmittelsystemen. **2009**.
18. Rossner, C.; Glatter, O.; Saldanha, O.; Koster, S.; Vana, P., The Structure of Gold-Nanoparticle Networks Cross-Linked by Di- and Multifunctional RAFT Oligomers. *Langmuir*, **2015**, *31* (38), 10573-82.

19. Isci, S., Surface Treatment of Sepiolite Particles with Polymers. In Surface Modification of Nanoparticle and Natural Fibre Fillers, Mittal, V., Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, **2015**; pp 151-170.
20. Kamiya, H.; Iijima, M., Surface modification and characterization for dispersion stability of inorganic nanometer-scaled particles in liquid media. *Sci Technol Adv Mater*, **2010**, *11* (4), 044304.
21. Oberdisse, J., Aggregation of colloidal nanoparticles in polymer matrices. *Soft Matter*, **2006**, *2* (1), 29-36.
22. Dunger, S.; Sandler, J. K. W.; Hedicke, K.; Altsadt, V., Deformation and Fracture Behaviour of Nanocomposites. In Fracture of Nano and Engineering Materials and Structures: Proceedings of the 16th European Conference of Fracture, Alexandroupolis, Greece, July 3–7, 2006, Gdoutos, E. E., Ed. Springer Netherlands: Dordrecht, **2006**; pp 93-94.
23. Muller, K.; Bugnicourt, E.; Latorre, M.; Jorda, M.; Echegoyen Sanz, Y.; Lagaron, J. M.; Miesbauer, O.; Bianchin, A.; Hankin, S.; Bolz, U.; Perez, G.; Jesdinszki, M.; Lindner, M.; Scheuerer, Z.; Castello, S.; Schmid, M., Review on the Processing and Properties of Polymer Nanocomposites and Nanocoatings and Their Applications in the Packaging, Automotive and Solar Energy Fields. *Nanomaterials (Basel)*, **2017**, *7* (4).
24. Dubbert, W.; Schwirn, K.; Völker, D.; Apel, P. Einsatz von Nanomaterialien in Beschichtungen; Umweltbundesamt: Dessau-Roßlau, **2014**.
25. Norrman, K.; Ghanbari-Siahkali, A.; Larsen, N. B., 6 Studies of spin-coated polymer films. *Annual Reports Section "C" (Physical Chemistry)*, **2005**, *101*, 174.
26. Lan, Q.; Francis, L. F.; Bates, F. S., Silica nanoparticle dispersions in homopolymer versus block copolymer. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **2007**, *45* (16), 2284-2299.
27. Lechner, M. D.; Gehrke, K.; Nordmeier, E. H., Das Makromolekül als Festkörper und als Schmelze. In Makromolekulare Chemie, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, **2014**; Vol. 5.
28.

http://www.eastman.com/Markets/Tackifier_Center/Tackifier_Selection/Compatibility/Pages/DMA.aspx (accessed **09.06.17**).
29. Li, L., Dynamic Mechanical Analysis (DMA) Basics and Beyond. In Thermal Analysis, PerkinElmer Inc.: **2000**.
30. Menard, K. P., Dynamic mechanical analysis: a practical introduction. CRC press LLC: Boca Raton, London, New York, Washington, D.C., **1999**.
31. Park, J.-S.; Park, J.-W.; Ruckenstein, E., A Dynamic Mechanical and Thermal Analysis of Unplasticized and Plasticized Poly(vinyl alcohol)/Methylcellulose Blends. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, *80*, 1825-1834.
32. Xiong, M. W., Limin; Zhou, Shuxue; You, Bo, Preparation and characterization of acrylic latex/nano-SiO₂ composites. *Polymer International*, **2002**.
33. Oh, H.; Green, P. F., Polymer chain dynamics and glass transition in athermal polymer/nanoparticle mixtures. *Nat Mater*, **2009**, *8* (2), 139-43.
34. Bansal, A.; Yang, H.; Li, C.; Cho, K.; Benicewicz, B. C.; Kumar, S. K.; Schadler, L. S., Quantitative equivalence between polymer nanocomposites and thin polymer films. *Nat Mater*, **2005**, *4* (9), 693-8.
35. Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I., NMR Chemical Shifts of Trace

- Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist. *Organometallics*, **2010**, *29* (9), 2176-2179.
36. Roerdink, E. C., G., Influence of tacticity of poly(methyl methacrylate) on the compatibility with poly(vinylidene fluoride). *Polymer*, **1977**, *19*, 173-178.
 37. Child, W. C. J. F., John D., Dynamic mechanical properties of Poly-n-butyl methacrylate. *Journal of Colloid Science*, **1957**, *12*, 327-341.
 38. Mittal, V., Effects of processing conditions. In *Nanocomposites with Biodegradable Polymers: Synthesis, Properties, and Future Perspectives*, OUP Oxford: **2011**.
 39. Kamiya, H.; Fukuda, Y.; Suzuki, Y.; Tsukada, M.; Kakui, T.; Naito, M., Effect of polymer dispersant structure on electrosteric interaction and dense alumina suspension behavior. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1999**, *82* (12), 3407-3412.
 40. Spanoudakis, J.; Young, R. J., Crack propagation in a glass particle-filled epoxy resin. Part 1. Effect of particle volume fraction and size. *J. Mater. Sci.*, **1984**, *19* (2), 473-86.
 41. Rong, M. Z. Z., Ming Qiu; Pan, Shun Long; Friedrich, Klaus, Interfacial Effects in Polypropylene-Silica Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, **2004**, *92* (3).
 42. Zhou, S. W., Limin; Sun, Jian; Shen, Weidian, The change of the properties of acrylic-based polyurethane via addition of nano-silica. *Progress in Organic Coatings*, **2002**, *45*, 33-42.
 43. Guo, L.; Xu, X.; Zhang, Y.; Zhang, Z., Effect of functionalized nanosilica on properties of polyoxymethylene-matrix nanocomposites. *Polymer Composites*, **2014**, *35* (1), 127-136.
 44. de Castro, J. G.; Zargar, R.; Habibi, M.; Varol, S. H.; Parekh, S. H.; Hosseinkhani, B.; Adda-Bedia, M.; Bonn, D., Nonmonotonic fracture behavior of polymer nanocomposites. *arXiv.org, e-Print Arch., Condens. Matter*, **2015**, 1-5.
 45. Zhu, Z.-K.; Yang, Y.; Yin, J.; Qi, Z.-N., Preparation and properties of organosoluble polyimide/silica hybrid materials by sol-gel process. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1999**, *73* (14), 2977-2984.
 46. Ahmed, L.; Zhang, B.; Hawkins, S.; Mannan, M. S.; Cheng, Z., Study of thermal and mechanical behaviors of flame retardant polystyrene-based nanocomposites prepared via in-situ polymerization method. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, **2017**, *49*, 228-239.
 47. Roesler, J., Harders, Harald; Baeker, Martin, *Mechanical Behaviour of Engineering Materials*. Springer: Berlin, Heidelberg, New York, **2007**.
 48. Han, C. D. S., C.; Yoo, H. J., Effects of Titanate Coupling Agents on the Rheological and MEchanical Properties of Filled Polyolefins. *Polymer Engineering & Science*, **1978**, *18* (11), 849-854.
 49. Tuminello, W. H., Molecular weight and molecular weight distribution from dynamic measurements of polymer melts. *Polym. Eng. Sci.*, **1986**, *26* (19), 1339-47.
 50. LeBaron, P. C.; Wang, Z.; Pinnavaia, T. J., Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. *Applied Clay Science*, **1999**, *15* (1), 11-29.
 51. Wu, Y.; Hu, D.; Su, Y.-H.; Hsiao, Y.-L.; You, B.; Wu, L., Synthesis and film performances of SiO₂/P(MMA-BA) core-shell structural latex. *Progress in Organic Coatings*, **2014**, *77* (6), 1015-1022.

-
52. Furusawa, K.; Kimura, Y.; Tagawa, T., Syntheses of composite polystyrene lattices with silica particles in the core. *J. Colloid Interface Sci.*, **1986**, *109* (1), 69-76.
 53. Tieke, B., Makromolekulare Chemie - Eine Einführung. Wiley-VCH: Weinheim, **2005**; Vol. 2.
 54. Armes, S. P., Synthesis of novel polymer-silica colloidal nanocomposites via free-radical polymerization of vinyl monomers. *Advanced Materials*, **1999**.
 55. V., D. I. f. N. e., Kunststoffe-Bestimmung der Zugeigenschaften. In DIN EN ISO 527-1,2, Berlin, **2012**.
 56. Rau, G. S., Reinhold, Grundwissen für Zahntechniker Band I - Die Metalle. Neuer Merkur GmbH: München, **2004**; Vol. 19.
 57. Huisgen, R., Cycloadditions - definition, classification, and characterization. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1968**, *7* (5), 321-8.
 58. Li, C. Novel Functional Rylene Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2008**.
 59. Shaygan Nia, A.; Enders, C.; Binder, W. H., Hydrogen-bonded perylene/terthiophene-materials: synthesis and spectroscopic properties. *Tetrahedron*, **2012**, *68* (2), 722-729.
 60. Peneva, K. Design, Synthesis and Application of Ultrastable Rylene Dyes for Fluorescent Labeling of Biomolecules. Johannes Gutenberg Universität Mainz, **2008**.
 61. Kitto, H. J.; Schwartz, E.; Nijemeisland, M.; Koepf, M.; Cornelissen, J. J. L. M.; Rowan, A. E.; Nolte, R. J. M., Post-modification of helical dipeptido polyisocyanides using the 'click' reaction. *J Mater Chem*, **2008**, *18* (46), 5615.
 62. Becker, G. O.; Berger, W.; Domschke, G.; Fanghänel, E.; Faust, J.; Fischer, M.; Gentz, F.; Gewalt, K.; Fluch, R.; Mayer, R.; Müller, K.; Pavel, D.; Schmidt, H.; Schollberg, K.; Schwetlick, K.; Seiler, E.; Zeppenfeld, G., Organikum. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: **2009**; Vol. 23.
 63. Földes-Papp, Z.; Demel, U.; Tilz, G. P., Laser scanning confocal fluorescence microscopy: an overview. *International Immunopharmacology*, **2003**, *3* (13), 1715-1729.
 64. Koch, M.; Falcou, A.; Nenov, N.; Klapper, M.; Müllen, K., Reversibly crosslinked networks of nanoparticles in metallocene-catalyzed olefin polymerization. *Macromol. Rapid Commun.*, **2001**, *22* (17), 1455-1462.
 65. Jang, Y.-J.; Naundorf, C.; Klapper, M.; Müllen, K., Study of the Fragmentation Process of Different Supports for Metallocenes by Laser Scanning Confocal Fluorescence Microscopy (LSCFM). *Macromol. Chem. Phys.*, **2005**, *206* (20), 2027-2037.
 66. Dorresteyn, R.; Nietzel, S.; Joe, D.; Gerkmann, Y.; Fink, G.; Klapper, M.; Müllen, K., Metallocene Supported on Porous and Nonporous Polyurethane Particles for Ethylene Polymerization. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2014**, *52* (4), 450-459.
 67. Nietzel, S. Organische Trägermaterialien für Ziegler-Natta Katalysatoren. Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, **2017**.
 68. Sahoo, Y.; Pizem, H.; Fried, T.; Golodnitsky, D.; Burstein, L.; Sukenik, C. N.; Markovich, G., Alkyl Phosphonate/Phosphate Coating on Magnetite Nanoparticles: A Comparison with Fatty Acids. *Langmuir*, **2001**, *17* (25), 7907-7911.

69. Zhang, X.; Neiner, D.; Wang, S.; Louie, A. Y.; Kauzlarich, S. M., A New Solution Route to Hydrogen Terminated Silicon Nanoparticles: Synthesis, Functionalization, and Water Stability. *Nanotechnology*, **2007**, *18* (9), 095601-95601.
70. Lanz-Landazuri, A.; Portilla-Arias, J.; Martinez de Ilarduya, A.; Garcia-Alvarez, M.; Holler, E.; Ljubimova, J.; Munoz-Guerra, S., Nanoparticles of esterified poly(malic acid) for controlled anticancer drug release. *Macromol Biosci*, **2014**, *14* (9), 1325-36.
71. Su, L. J.; Wu, M. S.; Hui, Y. Y.; Chang, B. M.; Pan, L.; Hsu, P. C.; Chen, Y. T.; Ho, H. N.; Huang, Y. H.; Ling, T. Y.; Hsu, H. H.; Chang, H. C., Fluorescent nanodiamonds enable quantitative tracking of human mesenchymal stem cells in miniature pigs. *Sci Rep*, **2017**, *7*, 45607.
72. Aramesh, M.; Shimoni, O.; Ostrikov, K.; Prawer, S.; Cervenka, J., Surface charge effects in protein adsorption on nanodiamonds. *Nanoscale*, **2015**, *7* (13), 5726-36.
73. Kowalczyk, B.; Lagzi, I.; Grzybowski, B. A., Nanoseparations: Strategies for size and/or shape-selective purification of nanoparticles. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **2011**, *16* (2), 135-148.
74. Gurunathan, S.; Kalishwaralal, K.; Vaidyanathan, R.; Venkataraman, D.; Pandian, S. R.; Muniyandi, J.; Hariharan, N.; Eom, S. H., Biosynthesis, purification and characterization of silver nanoparticles using *Escherichia coli*. *Colloids Surf B Biointerfaces*, **2009**, *74* (1), 328-35.

4. EINFLUSS DER STRUKTUR AUF DIE WECHSELWIRKUNG ZWISCHEN ACRYLATEN UND ZINKSULFID

Das Verständnis für die Wechselwirkung zwischen anorganischen Materialien und oberflächenaktiven Substanzen (oS) spielt nicht nur für die Herstellung von Nanokompositen, wie in Kapitel 3 diskutiert wurde, eine wichtige Rolle, sondern auch in anderen Bereich wie der Ölgewinnung. Dort werden Additive eingesetzt, um mit verschiedenen Salzen in Wechselwirkung zu treten. Diese Vorgehensweise wird in Kapitel 4 näher beschrieben und soll die vielfältige Bedeutung der Oberflächenfunktionalisierung von anorganischen Materialien verdeutlichen. Wie in Kapitel 3 wird die Oberflächenfunktionalisierung durchgeführt, um eine Änderung der Kompatibilität zwischen dem anorganischen Material und dem umgebenden Medium zu erzielen. In diesem Fall geschieht dies, um die Aggregation von Sulfiden zu unterbinden, die während der Ölgewinnung zu Blockaden der hierfür eingesetzten Rohre führen können. Durch die Oberflächenfunktionalisierung der Sulfide sollen diese in Lösung gehalten und auf diese Weise entfernt werden.

4.1. Einleitung

Durch den Einsatz von Salzwasser ist die Entstehung von sogenannten *Scales* (Ablagerungen) ein bekanntes Problem in der Ölgewinnung (*oil well production*).¹⁻² Als *Scales* werden hier anorganische Ablagerungen bezeichnet, die sich überall im Bohrloch ansiedeln und Schäden zur Folge haben können, die von verminderter Flussrate bis hin zur vollständigen Verstopfung der Rohre reichen können.³ Das Ausfallen der Salze ist eine Folge von Veränderungen im pH-Wert, Druck, Zusammensetzung oder Temperatur des eingesetzten Salzwassers.¹ Hierbei stellen Salze wie Calciumcarbonat oder Bariumsulfat die bekanntesten Vertreter dar, welche bislang im Mittelpunkt der Forschung standen, gut kontrolliert werden können und folglich weniger problematisch sind.³⁻⁴ Für Ablagerungen dieser Art wurden Inhibitoren entwickelt, die es ermöglichen, die *Scales* zu verhindern, indem entweder die Ursache ihrer Bildung oder deren

Ablagerung unterbunden wird. Dies wird durch den Einsatz beispielsweise von Phosphonaten in kleinen Molekülen oder in Polymeren erzielt.⁴ Die häufigsten Vertreter der industriell eingesetzten *Scale*-Inhibitoren (SI) sind Poly(phosphoncarbonsäure) (PPCA) und Diethylentriaminpenta-(methylenphosphonsäure) (DETPMP).¹ Diese sorgen durch die Verhinderung des Kristallwachstums für eine Unterbindung der Ablagerung.

Im Gegensatz zu Calciumcarbonat und Bariumsulfat stellen Eisen-, Zink- oder Bleisulfid eine seltenere Spezies der Ablagerung dar, die aber durch den Trend hin zu tieferen und heißeren Bohrlöchern immer häufiger eine Rolle spielen.⁵⁻⁷ Die Entstehung von Eisen-, Zink- oder Bleisulfid-Ablagerungen kann schwerwiegende Schäden innerhalb der Produktionsrohre verursachen und folglich zu einer reduzierten Produktion von Öl führen.⁸ Konventionelle SI, die für die Unterbindung der Entstehung von CaCO_3 und BaSO_4 zum Einsatz kommen, zeigen für Sulfid-*Scales* keine Wirkung.⁴⁹ Allerdings gibt es auch für diese Art der Ablagerungen diverse Lösungsansätze. Neben mechanischen Methoden, die nur für gut erreichbare Ablagerungen erfolgreich eingesetzt werden können, werden in der Literatur einige weitere Materialien für die Inhibierung von Sulfid-Ablagerungen beschrieben.¹⁰ Unter anderem ist der Einsatz von starken anorganischen Säuren weit verbreitet, was jedoch gleichzeitig zu einer vermehrten Freisetzung von H_2S führen kann, welches neben den Metallionen, die im Formationswasser vorkommen, die Hauptursache für die Entstehung der Sulfid-Ablagerungen ist.¹¹⁻¹³ H_2S reagiert in diesem Fall mit Zn^{2+} , sodass ZnS und 2H^{2+} entstehen.¹ Folglich wird die Bildung neuer Ablagerungen auf diese Weise begünstigt. Aus diesem Grund wurden weitere Materialien entwickelt, die als SI für Sulfid-Ablagerungen dienen können.⁸ Diese arbeiten als Komplexbildner, Tensid, Biozid oder Korrosionsschutzmittel.¹⁴ Hier ist der Einsatz von Tetrakis(hydroxymethyl)phosphoniumsulfat, Phosphonaten, Maleinsäuren oder sulfonierten Polymeren üblich^{4, 10, 15}, die jedoch eine geringe Wirksamkeit zeigen und hohe Konzentrationen erfordern.¹⁴ Dementsprechend wichtig ist die Forschung zur Entwicklung geeigneter Sulfid-*Scale*-Inhibitoren, die in der Lage sind, effektiv und in geringen Konzentrationen zu wirken.

Die folgenden Ergebnisse wurden in Kooperation mit Clariant erzielt, wobei die Synthese der SI und anschließende Analyse am MPI-P durchgeführt wurden.

4.2. Zielsetzung

Um einen neuen SI zu entwickeln, wird von einem existierenden SI ausgegangen, der in der Industrie derzeit für die Inhibition von Sulfiden Anwendung findet (Abbildung 4-1).

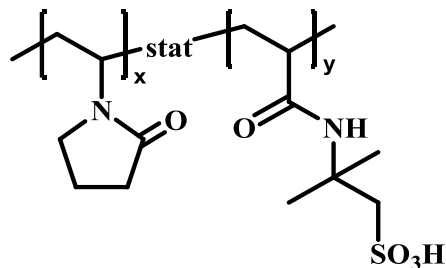


Abbildung 4-1: Chemische Struktur des statistischen Copolymers bestehend aus *N*-Vinylpyrrolidon (NVP) und 2-Acrylamidopropylsulfonsäure (AMPS). Bisher verwendeter SI

Ausgehend von dieser Struktur sollen zuerst Einblicke in die Wechselwirkungen zwischen dem bekannten SI und ZnS gewonnen werden, bevor neue Strukturen entwickelt werden. Infolgedessen sollen verschiedene Monomere mit unterschiedlichen Ankergruppen mittels ITC untersucht werden. Eine Erläuterung zum theoretischen Hintergrund dieser vielseitig einsetzbaren Methode zur Bestimmung von Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Molekülen ist im Unterkapitel 4.3. zu finden. Gleichzeitig soll mit Hilfe des Einsatzes von kostengünstigeren Edukten die Materialkosten gesenkt werden, ohne Effizienz einzubüßen. Anhand der Erkenntnisse, die mit Hilfe dieser Methode erzielt werden können, werden Screenings und die Synthese großer Materialmengen zu Testzwecken unnötig, da ungeeignete Materialien von geeigneten sofort unterschieden und verworfen werden können. Außerdem kann auf diese Weise nicht nur eine qualitative, sondern eine quantitative Analyse erfolgen.

Nach der Untersuchung der verschiedenen Monomere sollen Homopolymere der erfolgversprechenden Monomere mittels freier radikalischer Polymerisation hergestellt werden. Diese Methode bietet den Vorteil, dass sie Zugriff auf eine große Bandbreite unterschiedlicher Strukturen erlaubt. Somit soll der Einfluss des Molekulargewichts der verschiedenen Homopolymere auf die Stärke der Wechselwirkung mit Sulfiden mittels ITC untersucht werden. Im folgenden Schritt sollen Copolymere analysiert werden, welche strukturell eine größere Ähnlichkeit mit den in der Industrie verwendeten Polymeren darstellen, die in der Regel aus mehreren Einheiten aufgebaut sind. Mit Hilfe

der ITC-Ergebnisse soll es möglich sein, die Verhältnisse der Monomere zueinander im finalen Polymer einzustellen, um somit die maximale Bindung zu erzielen und das Material gleichzeitig wasserlöslich zu halten, welches ein weiteres Kriterium an die Materialien darstellt. Eine starke Anbindung an die anorganischen Substanzen ist bei der Anwendung in der Ölgewinnung außerdem von besonderer Bedeutung, da hier starke Scherkräfte wirken können, die zur Ablösung der SI von der Oberfläche der Ablagerungen führen können. Nachdem der Einfluss einzelner Parameter wie die Verwendung der richtigen Ankergruppe, das Molekulargewicht und die Zusammensetzung verstanden wurden, soll ein maßgeschneidertes Material hergestellt werden können, welches eine effiziente Anbindung an die Sulfid-*Scales* gewährleistet. Als Beispielsubstanz wird hier die Wechselwirkung mit ZnS genauer untersucht.

4.3. Theoretischer Hintergrund der isothermen Titrationskalorimetrie

Für die Untersuchung der Wechselwirkung zwischen der Oberfläche anorganischer Materialien und organischer Substanzen werden in der Literatur verschiedene Methoden wie Spektroskopie, analytische Ultrazentrifugation oder Mikro-Kalorimetrie beschrieben.¹⁶ Gegenüber dieser Methoden birgt die isotherme Titrationskalorimetrie (*engl. Isothermal titration calorimetry, ITC*) den Vorteil, mit einer geringen Probenmenge im mikromolaren Bereich, kurzer Vorbereitungszeit und ohne zusätzliches Markieren der Substanzen auszukommen. Mit einer Messung und der zugehörigen Verdünnungsmessung (siehe S.118) kann ein komplettes thermodynamisches Profil zweier wechselwirkender Substanzen, bestehend aus Enthalpie (ΔH), Entropie (ΔS , in dieser Arbeit als gemeinsamen Term mit der Temperatur zusammengefasst zu $T\Delta S$) und Gibb's Energie (ΔG) erstellt werden. Gleichzeitig werden Werte für die Bindungskonstante (K) und das stöchiometrische Verhältnis (N) der beiden Reaktanden erhalten. Hierfür wird das Material, welches als *Host*, also aufnehmendes Material dient, in einem wässrigen oder organischen Medium in die Probenzelle vorgelegt und vom Gerät bei konstanter Temperatur gehalten. In eine weitere Kavität, die Referenzzelle, wird das verwendete Lösemittel ohne Zugabe des *Hosts* eingefüllt und ebenfalls auf dieselbe Temperatur temperiert. Die

oberflächenaktive Substanz (oS, auch *Guest*), die auf der Oberfläche des *Host* aufgenommen werden soll, wird in demselben Lösemittel gelöst und in eine Spritze gefüllt, welche in die Probenzelle eingeführt wird. Diese Spritze ist an ihrem Ende mit einem Rührer versehen, welcher die gleichmäßige Durchmischung der Lösung gewährleisten soll. Mit Hilfe der Spritze wird in zuvor definierten Volumina die oS schrittweise zur Lösung hinzutitriert. Währenddessen wird die auftretende Temperaturdifferenz zwischen der Proben- und der Referenzzelle gemessen. Die schematische Darstellung eines solchen Geräts ist in Abbildung 4-2 dargestellt.

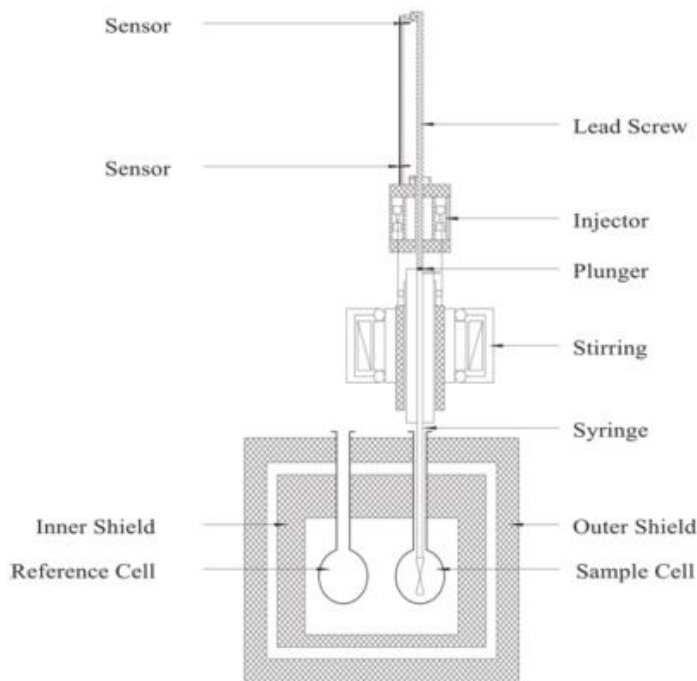


Abbildung 4-2: Schematische Darstellung des ITC-Geräts (Quelle: Veröffentlicht mit Genehmigung von Chiad et al., *Isothermal Titration Calorimetry: A Powerful Technique To Quantify Interactions in Polymer Hybrid Systems*, *Macromolecules*, 2009.¹⁶ Copyright 2017 American Chemical Society)

Durch den Einsatz eines Überschusses an oS wird zum Ende der Titration eine Sättigung erreicht, und es tritt keine weitere Wärmetönung auf. Aus der Wärmetönung, den bekannten Konzentrationen und dem Verbrauch der Lösung kann eine Grafik, wie in Abbildung 4-3 dargestellt ist, erzielt werden.

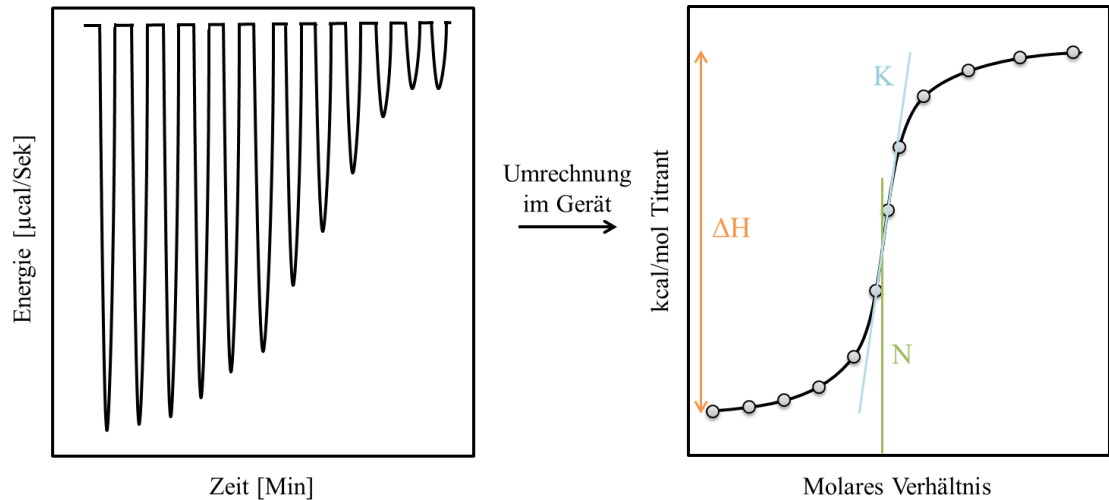


Abbildung 4-3: Beispielhaftes Resultat der Ergebnisse der ITC-Messung. Links: Aufgenommene Temperaturdifferenz zwischen Referenz- und Probenzelle in $\mu\text{cal/s}$ gegen die Zeit. Rechts: Resultierende Kurve aus Umrechnung der Integration der Fläche der Temperaturdifferenz und dem Verbrauch der oS zur Bestimmung von H (Enthalpie), N (Stöchiometrisches Verhältnis) und K (Bindungskonstante)

Anhand dieses Kurvenverlaufs, den das Gerät automatisch generiert, lassen sich die Werte H (Y-Achsenabschnitt), K (Steigung) und N (Wendepunkt) bestimmen. Mit Hilfe von Gleichung Gl. 4-1 und Gl. 4-2 lassen sich alle weiteren Werte errechnen.

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K \quad \text{Gl. 4-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad \text{Gl. 4-2}$$

ΔG =Gibb's Energie [cal/mol]

R =Allgemeine Gaskonstante 1,986 cal/mol*K

T =Temperatur [K]

K =Bindungskonstante [1/mol]

ΔH =Enthalpie [cal/mol]

$T\Delta S$ =Entropie [cal/mol]

Generell handelt es sich um eine Methode, die mit einem Fehler von wenigen Prozent eine hohe Genauigkeit und gute Reproduzierbarkeit aufweist.¹⁷ Allerdings muss beachtet werden, dass verschiedene Faktoren diese Genauigkeit beeinträchtigen können. Diese betreffen die auftretende Verdünnung der oS in das Lösemittel, unvollständige Temperaturübereinstimmung zwischen Titrant und Lösung oder Spritze, Unterschiede in der Zusammensetzung des eingesetzten Lösemittels/Puffers und Uneinheitlichkeit der

zur Verfügung stehenden anorganischen Oberfläche.¹⁸ Auf diese Weise entstehen unterschiedlich starke Adsorptionen in Abhängigkeit der Anzahl an reaktiven Stellen.¹⁹

Um Lösemittleffekte ausschließen zu können, wird deshalb für jedes zu untersuchende System zusätzlich eine Verdünnungsmessung durchgeführt. Hierbei wird die oS derselben Konzentration wie bei der Probenmessung in die Spritze gefüllt, jedoch zum reinen Lösemittel (ohne *Host*) hinzutitriert. Die erhaltene Wärmetönung wird von der Probenmessung abgezogen, um die Wechselwirkung und Verdünnung der oS und die dabei entstehende Wärmedifferenz abzuziehen und einzig die Wärmetönung der Wechselwirkung zwischen oS und *Host* zu berücksichtigen.

Die ITC fand lange Zeit vor allem in der Biochemie weitreichende Anwendungen. So wurden beispielsweise die Wechselwirkungen zwischen Protein-Protein, Protein-DNA, Protein-Lipid oder Wirkstoff-Enzym untersucht.²⁰⁻²² In den letzten Jahren hat sich die Anwendung erweitert, sodass auch Peptid-Lösemittel-, Peptid-Oberfläche-, Peptid-Peptid-, Polymer-Nanopartikel- oder Polymer-Polymer-Wechselwirkungen untersucht werden.^{16, 21, 23} In den folgenden Unterkapiteln 4.4. bis 4.10. wird die Anwendungen der ITC auf die Wechselwirkung zwischen Polymeren und anorganischen Materialien diskutiert.

Hierbei ergeben sich die unterschiedlichen Wechselwirkungen als Überlagerung, sodass die einzelnen Beiträge zu Enthalpie- und Entropieänderungen nicht separat quantifiziert werden können.²⁴⁻²⁵ Anhand der Kurvenverläufe, die wie in Abbildung 4-3 beispielhaft gezeigt ist resultieren, ergibt sich nur ein Ausschlag pro Titration, der nicht in zwei oder mehr Bereiche unterteilt ist. Zur weiteren Unterscheidung wären zusätzliche Messungen mit anderen Methoden nötig, wie in der Literatur beschrieben wird.²⁶⁻²⁷ Ebenso weisen die Kurven nur einen Wendepunkt auf, was darstellt, dass die auftretenden Wechselwirkungen gleichzeitig ablaufen. Dennoch ergeben sich unterschiedliche thermodynamische Profile, die wie folgt (Tabelle 4-1) untergliedert werden können und von Khalid Chiad anschaulich beschrieben wurden:²⁸

Tabelle 4-1: Übersicht der einzelnen thermodynamischen Profile

	Enthalpie	Entropie	Gibb's Energie
A	Negativ-dominant	Negativ	Negativ
B	Negativ	Positiv-dominant	Negativ
C	Negativ-dominant	Positiv	Negativ
D	Positiv	Positiv-dominant	Negativ

Im Fall von A zeigt die dominante, negative Enthalpie die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen oder Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen dem anorganischen Material und der oS an. Die negative Entropie spiegelt Konformationsänderungen bei einem oder beiden Reaktionspartnern wider, die in reduzierten Freiheitsgraden resultiert. Ebenso herrscht eine geringe Ordnung des Wasserstoffbrückennetzwerks vor.

Bei Profil B dominiert die positive Entropie, was durch Lösemittelumlagerungen und hydrophobe Wechselwirkungen hervorgerufen wird. Häufig wird diese Art des Profils bei der Wechselwirkung mit Nucleinsäuren beobachtet, da eine Verdrängung der Lösemittelmoleküle aus der kleinen Furche (*engl. Minor groove*) und ein Transfer der oS vom Lösemittel zum Makromolekül abläuft.

Typ C beschreibt eine kleine, favorisierte Reorganisation des Wasserstoffbrückennetzwerkes (positive Entropie) und einen moderaten Anteil an hydrophilen Beiträgen (negative Enthalpie) insgesamt.

Das entropiegetriebene Profil D resultiert durch den Gewinn der Teilchenzahl, hervorgerufen durch die Reorganisation des Wasserstoffbrückennetzwerks ebenfalls in einem exergonen Prozess, weil die positive Enthalpie übertroffen wird. Außerdem wird die Wechselwirkung von hydrophoben Interaktionen dominiert.

4.4. Untersuchung des Ausgangsmaterials

Im zurzeit verwendeten SI-Polymer machen *N*-Vinylpyrrolidon (NVP) und 2-Acrylamidopropylsulfonsäure (AMPS) die Hauptbestandteile aus (Abbildung 4-1). Dieses wird in einer Fällungspolymerisation, initiiert mit AIBN, hergestellt.

Um die Leistungsfähigkeit dieses Materials zu steigern, soll zunächst die Wechselwirkung der einzelnen Hauptbestandteile mit ZnS auf der molekularen Ebene verstanden werden, da bis jetzt mittels sogenannter „*trial and error*“ Versuche die Entwicklung eines SI gestaltet wurde, ohne genauer auf die Interaktionen einzugehen, diese zu verstehen und zu quantifizieren. Aus diesem Grund wurde die Methode der ITC für diese Zwecke eingeführt, um die verschiedenen Monomere auf kommerziell erhältlichem ZnS und FeS zu untersuchen. Auf diese Weise soll identifiziert werden, welches der Monomere für die Anbindung auf den Ablagerungen verantwortlich ist.

Die Kurven in Abbildung 4-4 und Abbildung 4-5 zeigen die jeweilige Messkurve nach Abzug der Verdünnungsmessung. Eine Verdünnungsmessung ist nötig, um die eventuell auftretenden Wechselwirkungen der oS mit dem Lösemittel, in das es hinzutitriert wird, zu ermitteln und im Anschluss von der aufgenommenen Messkurve zu subtrahieren. Auf der linken Seite ist jeweils die Wechselwirkung zwischen AMPS und dem jeweiligen Salz dargestellt, die rechte Seite zeigt die Wechselwirkung im Fall von NVP. Die Messkurve zeigt im oberen Teil der jeweiligen Abbildung die bei der Reaktion entstehende Wärmetönung, die am Ende die Sättigung der Reaktion deutlich macht. Der untere Kurvenverlauf spiegelt die Energie wider, die durch die gemessene Wärmetönung (Temperaturdifferenz zwischen Referenzzelle und Probenzelle) und den Verbrauch der oS errechnet werden kann. Durch den entstehenden Kurvenverlauf kann das thermodynamische Profil der Reaktion bestimmt werden.

Dabei wurde festgestellt, dass in beiden Fällen AMPS eine deutliche Wechselwirkung mit den Salzen eingeht, wohingegen bei Interaktion von NVP keinerlei Wärmetönung entstand.

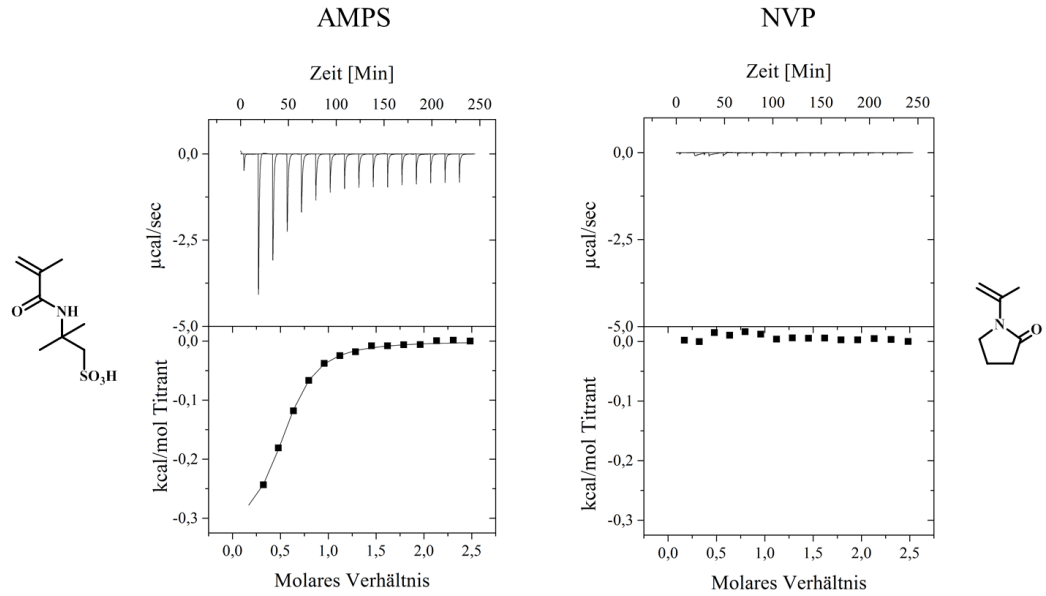


Abbildung 4-4: ITC-Ergebnisse der Wechselwirkung von AMPS (links) und NVP (rechts) mit FeS

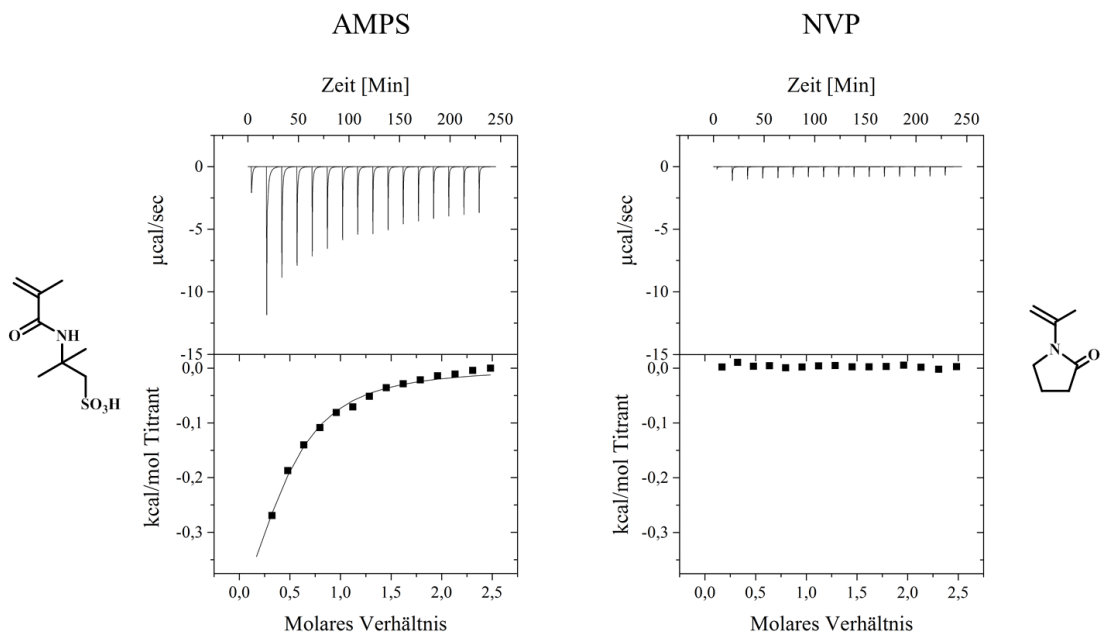


Abbildung 4-5: ITC-Ergebnisse der Wechselwirkungen von AMPS (links) und NVP (rechts) mit ZnS

Die Werte, die nach der Auswertung der Kurvenverläufe für die Wechselwirkungen von AMPS auf ZnS und FeS entstanden sind, sind in Tabelle 4-2 aufgelistet.

Tabelle 4-2: Übersicht der ITC-Ergebnisse der Wechselwirkung von ZnS und FeS mit AMPS

	K [1/M]	ΔH [kcal/mol]	TΔS [kcal/mol]	ΔG [kcal/mol]
FeS	4620 \pm 400	-0,3 \pm 0,01	4,7	-5,0
ZnS	1040 \pm 220	-0,7 \pm 0,17	3,5	-4,1

Im vierstelligen Bereich spiegelt die Bindungskonstante K eine moderate Affinität zwischen oS und Salz wider, die in einem für nicht-kovalente Wechselwirkungen typischen Größenordnung liegt.^{16, 21, 29} Die negativen Enthalpie-Änderungen zeigen, dass es sich um einen favorisierten Prozess handelt, was ein Resultat von nicht-kovalenten Wechselwirkungen wie beispielsweise der Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen oder Van-der-Waals-Wechselwirkungen ist.³⁰ Die positive Entropieänderung kann durch die Reorganisation des Wasserstoffbrückennetzwerkes, was zum Gewinn der Teilchenzahl beiträgt, erklärt werden.³¹ Zusätzlich beeinflusst die Konformationsänderung der oS die Entropie auf positive Weise. Die negative Gibb's Energie, einhergehend mit einer negativen Enthalpie und positiven Entropie, bestätigt einen exergonen, sowohl enthalpisch als auch entropisch begünstigten Prozess.^{16, 30, 32} Folglich kann aus diesen Ergebnissen geschlossen werden, dass AMPS für die Anbindungen auf Sulfid-*Scales* zuständig ist, wohingegen NVP – zumindest in diesem Temperaturbereich – keine Interaktion zeigt, da keine Wärmetönung in der ITC beobachtet werden konnte.

Infolgedessen wurden verschiedene Ankergruppen getestet, um herauszufinden, ob andere sulfonsäurehaltige Materialien sogar stärkere Wechselwirkungen hervorrufen können und ob ähnliche Materialien wie phosphon- oder carbonsäurehaltige Monomere vergleichbare Ergebnisse erzielen können.

4.5. Untersuchung alternativer Strukturen

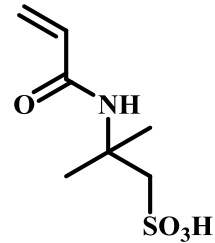
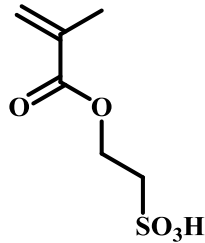
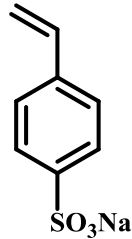
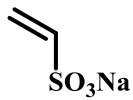
Neue Monomere (Tabelle 4-3) werden mit Hilfe von ITC untersucht, um ihre Wechselwirkung mit ZnS zu testen. Ziel hierbei war es, alternative Strukturen für das vergleichsweise kostspielige AMPS zu finden und dieses ersetzen zu können. Außerdem wird die Stärke der Wechselwirkung beim Einsatz anderer Ankergruppen analysiert. Zu diesem Zweck wurden verschiedene phosphon-, carbon- und

sulfonsäurehaltige Monomere getestet. Tabelle 4-3 zeigt die untersuchten Materialien und Abkürzungen der Namen, Abbildung 4-6 stellt die Ergebnisse der ITC-Messungen dar. Die separierte Analyse von Monomeren und Polymeren dient dazu, zunächst die Effekte der funktionellen Gruppen zu verstehen, bevor zusätzlich das Molekulargewicht der Polymere einen Einfluss auf die Wechselwirkung ausüben kann. Auf diese Weise können zunächst die Monomere, die eine Wechselwirkung mit ZnS eingehen, identifiziert werden und im Anschluss die zugehörigen Polymere untersucht werden.

Tabelle 4-3: Übersicht über die getesteten Monomere

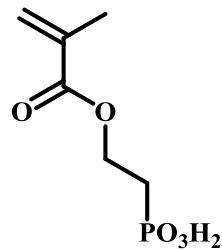
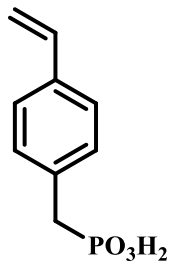
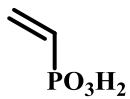
Sulfonsäuren

Vinylsulfon- säure (VSA)	Styrolsulfonsäure Natriumsalz (SS)	Sulfonsäureethyl- methacrylat (SEMA)	2-Acrylamidopropyl- sulfonsäure (AMPS)
-----------------------------	---------------------------------------	---	---



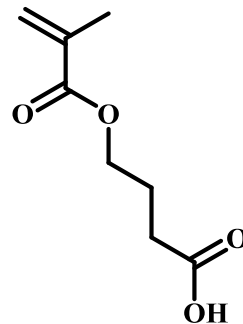
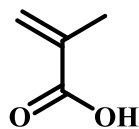
Phosphonsäuren

Vinylphosphonsäure (VPA)	4-Vinylbenzyl- phosphonsäure (VBPA)	Methacryloyloxyethyl- phosphonsäure (MAPHOS)
-----------------------------	--	---



Carbonsäuren

Methacrylsäure (MA)	4-Methacryloyloxybutansäure (4-MABA)
---------------------	---



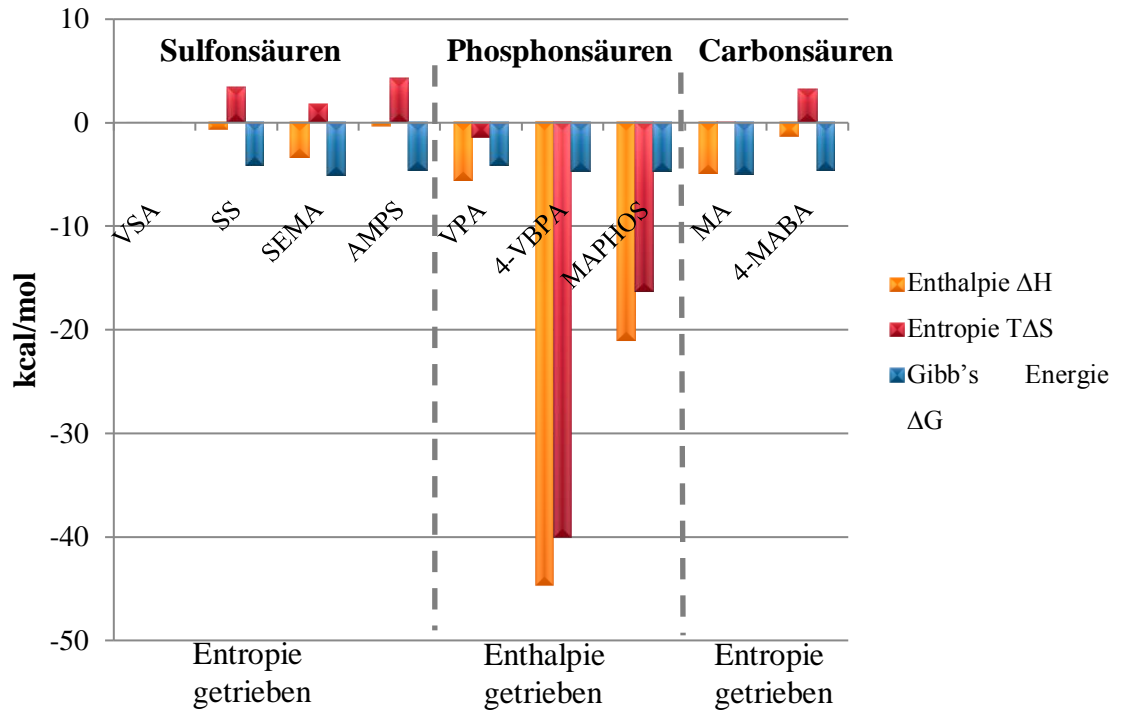


Abbildung 4-6: Übersicht der ITC-Ergebnisse der getesteten Monomere gegen ZnS

Anhand der dargestellten Daten (Abbildung 4-6) lässt sich erkennen, dass sämtliche getesteten Materialien eine Wechselwirkung mit ZnS eingingen, die mit Hilfe der ITC gemessen werden konnte. In Abhängigkeit der Art der Ankergruppe ließen sie sich in drei Gruppen einteilen, die jeweils ein ähnliches thermodynamisches Profil aufwiesen. Die Gruppe der Sulfon- und Carbonsäuren zeigten hier jeweils ein vergleichbares Profil, wohingegen die phosphonsäurehaltigen Monomere ein unterschiedliches thermodynamisches Verhalten präsentierten. Im Allgemeinen ließ sich feststellen, dass alle, aufgrund der negativen Enthalpie und freien Energie, einem favorisierten Prozess unterliegen. Allerdings wies die negative Entropie von VPA, VBPA und MAPHOS Unterschiede in der Anbindung auf. Diese war, im Gegensatz zu den entropiegetriebenen Verhalten der anderen beiden Gruppen, enthalpiegetrieben. Dies repräsentierte die Stärke der elektrostatischen Wechselwirkung, die die Phosphonsäuren ausbilden kann, da es sich hierbei um eine zweiprotonige Säure handelt.³⁶ Wie aus der Literatur bekannt ist, eignen sich Phosphonsäuren, wie auch Phosphorigensäure und Phosphorsäure für die Anbindung auf anorganische Materialien im besonderen Maße.³³ Aus diesem Grund werden sie beispielsweise eingesetzt, um Metalloxid-Nanopartikel zu funktionalisieren³⁴ oder um eine starke Anbindung auf Knochen für medizinische Anwendungen zu erhalten.³⁵

Eine Abhängigkeit der thermodynamischen Wechselwirkung in Bezug auf die Ankergruppen wird auch für Untersuchungen der Oberflächenfunktionalisierung von Gold- und SiO₂-Nanopartikel mit unterschiedlichen oS beschrieben.^{20, 37} SiO₂-NP, die zuvor mit PEG-Ketten funktionalisiert wurden, interagierten nicht mit BSA, wohingegen nicht-funktionalisierten NP eine Wechselwirkung eingingen, die auf Hydroxygruppen auf der SiO₂-NP-Oberfläche zurückgeführt wird. Für Au-NP wird ein Unterschied bei der Anbindung von Lysin bzw. Asparaginsäure ersichtlich, die auf Grund ihrer unterschiedlichen isoelektrischen Punkte bei demselben pH-Wert verschiedene Affinitäten aufwiesen. Dies führt dazu, dass Lysin in protonierter Form keine Interaktion mit Au-NP eingeht. Detaillierte Untersuchungen, die von Khalid Chiad in der Gruppe von Klaus Müllen durchgeführt wurden, zeigten, dass hydrophobe und hydrophile Seitenketten im Methacrylat-Monomer einen Wechsel der Enthalpie von positiv zu negativ hervorrufen können.¹⁶ Zusätzlich beeinflussen die Länge der PEG-Gruppe in der Seitenkette sowie deren Verzweigung die Stärke der Interaktion. Auch wenn die oS gleich bleibt, während das Material der Partikel jedoch variiert wird, ist eine Veränderung in der Anbindung zu sehen, wie im Fall von Proteinen auf Silika- bzw. Polystyrol-NP gezeigt wurde.³⁸ Diese Ergebnisse zeigen, dass die Wechselwirkung zwischen zwei Materialien individuell verschieden ist, strukturell verwandte Materialien jedoch in Gruppen eingeteilt werden können, die ein jeweils ähnliches thermodynamisches Profil aufweisen.

Einzig im Falle von Vinylsulfonsäure konnte keine Wärmetönung in der ITC detektiert werden und somit keine Auswertung erfolgen. Dies ist durch erhöhte Wasserlöslichkeit und Unattraktivität bezüglich der ZnS-Oberfläche zu erklären. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Interaktion von PVP (Poly(Vinylpyrrolidon)) bzw. PEO (Poly(ethylenoxid)) auf SiO₂-NP (umhüllt mit Aluminium) durch das eingesetzte Lösemittel beeinflusst wird. So wird die Enthalpie wie auch die Entropie bei Verwendung von Puffer gegenüber Wasser deutlich reduziert.³⁹

Im Gegensatz zu VSA zeigen sämtliche andere getesteten Monomere ein exergones Profil (negative freie Energie, blaue Balken), was sie zu geeigneten Materialien für die Anwendung in möglichen SI macht, wie zu erwarten war.^{4, 14} Auf diese Weise ergibt sich ein breites Spektrum für das Design verschiedener Materialien. Dennoch sollten

phosphonsäurehaltige Monomere bevorzugt werden, da hier eine besonders starke Anbindung auf ZnS erzielt werden kann. Allerdings stehen der Enthalpie- und der Entropieterm (gepaart mit der Temperatur) durch den mathematischen Zusammenhang (Gl. 4-3) in Konkurrenz. Im Fall der phosphonsäurehaltigen Monomere ist die Entropie im Gegensatz zu den anderen beiden Gruppen negativ. Bei hohen Temperaturen würde sich der Entropieterm verstärken, wodurch er dominant werden und somit in einer positiven Gibb's Energie resultieren würde. Dieser Effekt wird in Unterkapitel 4.6. näher beschrieben.

4.6. Einfluss des thermodynamischen Profils auf die angewandte Temperatur

Wie zuvor beschrieben wurde, unterschieden sich die thermodynamischen Profile der Sulfonsäuren/Carbonsäuren von denen der Phosphonsäuren. Dieser Unterschied machte sich im Falle von hohen Temperaturen bemerkbar, wie in der folgenden Gleichung Gl. 4-3 beschrieben ist:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad \text{Gl. 4-3}$$

ΔG =Gibb's Energie [kcal/mol]
 ΔH =Enthalpie [kcal/mol]
 ΔS =Entropie [kcal/mol]
 T =Temperatur [K]

Der Zusammenhang beschreibt, dass der Entropieterm nur dann dominant wird, wenn die Temperatur entsprechend hoch ist und somit zu einer positiven freien Energie führt. Abbildung 4-7 macht deutlich, wie sich die freie Energie in den verschiedenen Szenarien entwickelt.

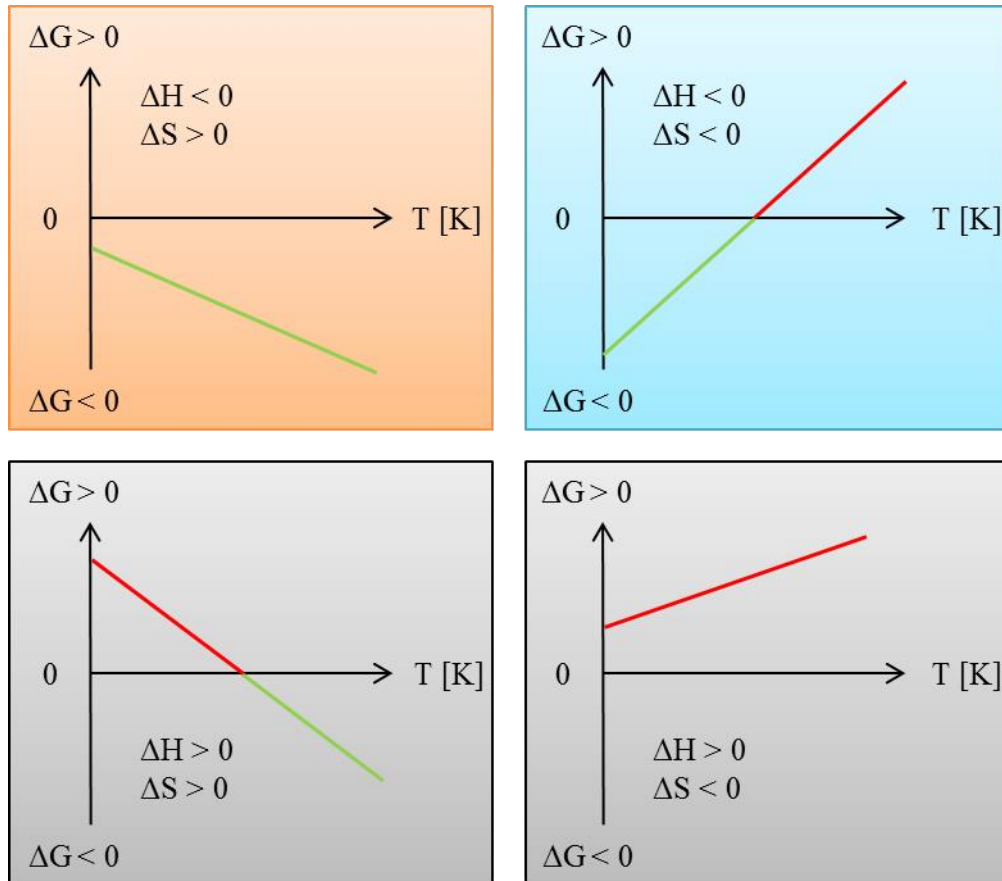


Abbildung 4-7: Abhängigkeit der freien Gibb's Energie von Enthalpie-, Temperatur- und Entropieänderungen

Dies bedeutet für die hier getesteten Gruppen, dass nur die phosphonsäurehaltigen Monomere bei einer hohen Temperatur zu einem endergonischen Prozess übergehen würden (blau hinterlegt). Die sulfon- und carbonsäurehaltigen Monomere erzeugen über die gesamte Temperatur eine negative Gibb's Energie (orange hinterlegt).

Zum besseren Verständnis soll das Rechenexempel am Beispiel von VPA dienen:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta S = \frac{(\Delta G - \Delta H)}{T}$$

$$\Delta S = \frac{(-4,15 - (-5,57))}{298,15}$$

$$\Delta S = -0,005 \text{ kcal/mol}$$

$$T(\Delta G = 0) = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

$$T(\Delta G = 0) = \frac{-5,57}{-0,005}$$

$$T(\Delta G = 0) = 1169 \text{ K}$$

ΔG =Gibb's Energie [kcal/mol]

ΔH =Enthalpie [kcal/mol]

ΔS =Entropie [kcal/mol]

T=Temperatur [K]

Auf diese Weise ließ sich durch das Einsetzen von $\Delta G=0$ die Temperatur berechnen, bei der der Übergang eines freiwillig ablaufenden Prozesses zu einem unfreiwillig ablaufenden übergehen würde. Wie sich dies tendenziell für die einzelnen Gruppen ausübt, ist in Tabelle 4-4 als Übersicht dargestellt.

Tabelle 4-4: Übersicht der verschiedenen Gruppen und das zugehörige thermodynamische Profil

	Enthalpie [kcal/mol]	Freie Energie [kcal/mol]	Entropie [kcal/mol]	T bei G=0 [K]
SO₃H, COOH	- Exotherm	- Exergonisch	+ Favorisiert	- Exergonisch bei jeder Temperatur
PO₃H₂	- Exotherm	- Exergonisch	- Nicht favorisiert	+ Exergonisch bis zu einer bestimmten Temperatur

Mit steigenden Temperaturen sinkt folglich die Affinität der Phosphonsäuren auf ZnS. Allerdings müssten sie einen Wert von 100 °C überschreiten, um zu einer positiven

freien Energie und so zu einer nicht favorisierten Anbindung der Phosphonsäuren auf ZnS zu führen. Da das Material maximal Temperaturen von 80 °C ausgesetzt werden soll, war dieser Fall somit zu vernachlässigen und führte zu dem Schluss, dass sowohl phosphon-, als auch carbon- und sulfonsäurehaltige Monomere für den Einsatz in SI geeignet sind, da in diesem Temperaturbereich die negative Enthalpie von der positiven Entropie kompensiert werden kann.¹⁸ Diese Ergebnisse machen deutlich, dass der Unterschied im thermodynamischen Profil zwischen den phosphonsäurehaltigen Monomeren und den anderen beiden Gruppen im angezielten Temperaturbereich (< 80 °C) keinen Einfluss auf die verfolgten Ziele hat. Somit bleibt die große Auswahl an Monomeren erhalten. Außerdem kann die ausgeprägte Enthalpie der phosphonsäurehaltigen Monomere zunutze gemacht werden, sodass eine starke Anbindung zwischen dem SI und ZnS herrscht, um somit das Ablösen als Folge vorhandener Scherkräfte zu erschweren. Des Weiteren bestätigt diese Untersuchung die Anwendungsmöglichkeit in einem großen Temperaturbereich.

Bislang wurde die Wechselwirkung verschiedener Monomere mit ZnS untersucht. Im Allgemeinen kommen jedoch Polymere als SI zum Einsatz. Um den Einfluss der Ankergruppe zu verstehen, wurden zunächst Monomere untersucht. Um ein Verständnis für das Molekulargewicht zu erzielen, werden im kommenden Unterkapitel 4.7 Homopolymere synthetisiert und analysiert.

4.7. ITC-Verhalten verschiedener Homopolymere

Nachdem mit Hilfe von ITC gezeigt werden konnte, dass verschiedene Monomere eine Wechselwirkung mit ZnS eingehen und sich somit als mögliche Bestandteile in einem SI eignen, wurden Homopolymere von einzelnen Monomeren in diversen Molekulargewichten hergestellt, um den Einfluss auf die Wechselwirkung mit ZnS zu untersuchen. Das Molekulargewicht stellt einen wichtigen Parameter dar, da es einen großen Einfluss auf die thermodynamische Wechselwirkung zweier Materialien aufeinander haben kann.⁴⁰ Aus diesem Grund ist es notwendig, Homopolymere mit verschiedenem Molekulargewicht zu untersuchen, wenn ein geeigneter SI entwickelt werden soll. Dafür wurden verschiedene Monomere ausgewählt, aus denen mittels freier radikalischer Polymerisation Homopolymeren synthetisiert wurden. Hierzu zählen

AMPS, SEMA, SS, VPA und MA, die eingesetzt werden, um sowohl die Unterschiede gleicher Ankergruppen in verschiedenen polymerisierbaren Materialien zu untersuchen als auch den Einfluss in den verschiedenen Ankergruppen wie Sulfon-, Phosphon- und Carbonsäure zu verstehen. Die so erhaltenen Homopolymere wurden anschließend mittels ITC untersucht. Hierbei konnte festgestellt werden, dass nur ein Teil der Polymere eine Wechselwirkung mit ZnS einging. Sämtliche hergestellten Polymere, die zur ITC-Untersuchung verwendet wurden, sind zunächst in Tabelle 4-5 als Übersicht dargestellt. Die Ergebnisse werden im Anschluss diskutiert.

Tabelle 4-5: Übersicht der synthetisierten Homopolymere. M_w ermittelt mittels GPC (gegen Poly(methacrylsäure Natriumsalz) in H_2O). *: Kommerziell erhältliches Produkt, Herstellerangaben, keine \bar{M}_n verfügbar

Polymer	M_w [g/mol]	\bar{M}_n
AMPS I	23.600	2,9
AMPS II	27.200	2,7
AMPS III	179.000	6,3
SEMA I	21.000	3,0
SEMA II	26.800	4,7
SEMA III	89.200	3,7
SS I	17.400	3,9
SS II*	70.000	
SS III	82.000	3,9
VPA I	600	1,8
VPA II	1.700	1,5
VPA III	13.500	1,9
VPA IV	24.000	2,2
VPA V	37.100	2,0
VPA VI	50.000	1,8
MA I	2.100	3,6
MA II	3.400	3,0
MA III*	9.500	
MA IV	64.400	1,2

Die Ergebnisse der ITC-Untersuchung der Wechselwirkung der Polymere mit ZnS sind im Folgenden zusammengefasst:

Drei AMPS-Homopolymere wurden synthetisiert und anschließend mittels ITC untersucht. Die Ergebnisse zeigten, dass Polymer I (23.600 g/mol, $\bar{M}_w=2.9$) eine Wechselwirkung mit ZnS einging, wohingegen Polymer II (27.200 g/mol, $\bar{M}_w=2.7$) und Polymer III (179.000 g/mol, $\bar{M}_w=6.3$) keine signifikante Wärmetönung in der ITC aufwies.

Von den drei SEMA-Homopolymeren zeigte ebenfalls nur Polymer II (26.800 g/mol, $\bar{M}_w=4.7$) eine Wechselwirkung mit der Oberfläche von ZnS. Polymer I (21.000 g/mol, $\bar{M}_w=3,0$) und Polymer III (89.200 g/mol, $\bar{M}_w=3.7$) zeigten eine Wechselwirkung im Bereich des Rauschens der Messung und lieferten folglich keine auswertbaren Ergebnisse.

Im Fall der SS-Homopolymere konnte in einem Molekulargewichtsbereich von 17.400 bis 82.000 g/mol keine Wechselwirkung mit ZnS im Rahmen der ITC-Untersuchungen festgestellt werden. Zusätzlich wurden für diese Struktur ein kommerziell erhältliches Polymer (Sigma Aldrich) mit einem Molekulargewicht von 70.000 g/mol untersucht und auch die Konzentrationen während der Messung variiert. Dennoch konnten auch hier keine messbaren Ergebnisse erzielt werden, da die Wechselwirkung lediglich im Bereich des Rauschens der Messung lagen.

Diese Ergebnisse machten bereits deutlich, dass die Interaktion eines Polymers mit der ZnS-Oberfläche stark molekulargewichtsabhängig ist. Ein solches Verhalten wird in der Literatur für die Wechselwirkung von SiO₂-NP mit Poly(ethylenoxid) und Poly(vinylpyrrolidon) ebenfalls beschrieben.^{39, 41-42}

Die Ergebnisse der ITC-Messungen der Wechselwirkungen von P(VPA) und P(MA) mit ZnS sind in Abbildung 4-8 und Abbildung 4-9 dargestellt. Sie zeigen die Übersicht der mittels ITC erzielten Ergebnisse der thermodynamischen Profile und der dazugehörigen Molekulargewichte, welche deutlich machen, dass auch in diesen Fällen die Kettenlänge einen starken Einfluss auf die Ergebnisse hat.

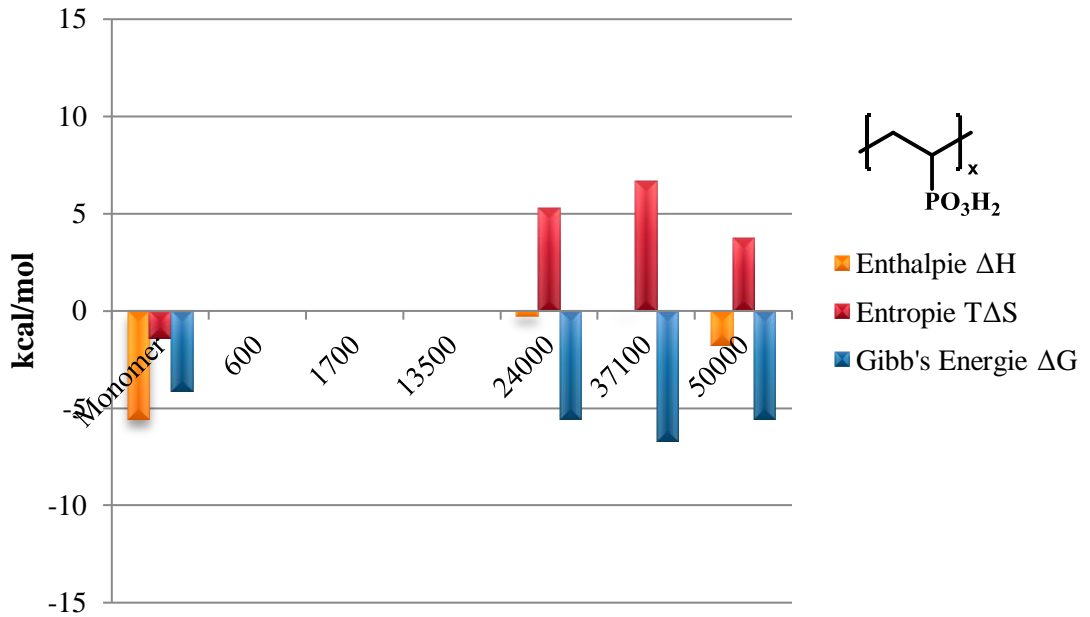


Abbildung 4-8: Übersicht der ITC-Ergebnisse von Poly(vinylphosphonsäure) mit unterschiedlichem Molekulargewicht

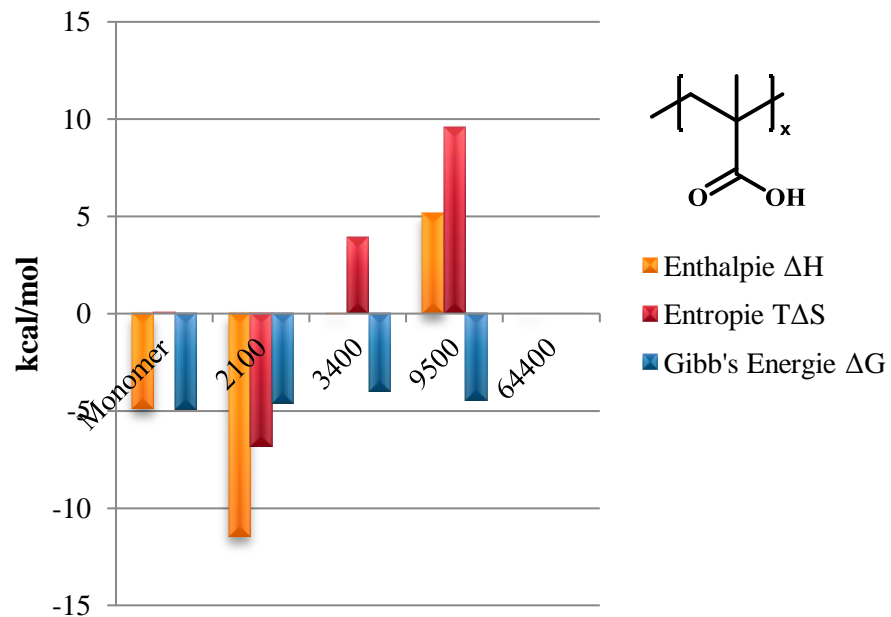


Abbildung 4-9: Übersicht der ITC-Ergebnisse von Poly(methacrylsäure) mit unterschiedlichem Molekulargewicht

Wie anhand der in Abbildung 4-8 und Abbildung 4-9 dargestellten Grafiken festzustellen ist, werden Wechselwirkungen der Polymere mit ZnS nur für einen

bestimmten Molekulargewichtsbereich deutlich. Für P(VPA) liegt dieser im Bereich von 24.000 bis 50.000 g/mol, für P(MA) von 2.100 bis 9.500 g/mol.

Im Falle der Vinylphosphonsäure ist eine negative und somit favorisierte Enthalpie (orange) sowohl im Monomer als auch im Polymer zu finden, was im Gegensatz dazu für die Entropie nicht zutrifft. Hier findet ein Wechsel von negativer Entropie (Monomer) zu positiver Entropie (Polymer) statt. Der Anstieg der Entropie und die gleichzeitige Abnahme der Enthalpie im Vergleich Monomer/Polymer sind ein Hinweis auf eine geringere Ordnung der Wassermoleküle, die die Oberfläche umgeben. Diese werden durch die Adsorption der P(VPA) Moleküle verdrängt und hat eine positive Auswirkungen auf die Entropie und negativen Einfluss auf die Enthalpie.¹⁸ Der Einfluss des Wasserstoffbrücken-Netzwerks konnte durch Vergleichsmessungen mit H₂O und D₂O⁴³⁻⁴⁴ sowie durch den Austausch durch Glycerin oder anderer Osmolyte in der Literatur gezeigt werden.⁴⁵⁻⁴⁸ Anhand der hier gezeigten Kurven lassen sich jedoch die einzelnen Beiträge zu Enthalpie bzw. Entropie nicht unterscheiden, da sie überlagern.

Die gesamte freie Energie (blau) bleibt in allen Fällen der Wechselwirkung zwischen ZnS und PVP negativ, da ein exergoner Prozess bei allen Molekulargewichten vorliegt. Werden die Werte der Polymere verglichen, so ist eine zunehmende negative Enthalpie bei gleichzeitig zunehmendem Molekulargewicht zu beobachten. In der Literatur wird für die Wechselwirkung zwischen P(VP) und SiO₂-NP ebenfalls beschrieben, dass die Adsorptionenthalpie mit zunehmendem Molekulargewicht abnimmt, was in Übereinstimmung mit den hier dargestellten Ergebnissen ist.⁴²

Zusätzlich zeigen die Ergebnisse, dass Homopolymere aus VPA mit Molekulargewichten von 600 bis 13.500 g/mol keine Interaktion mit der ZnS-Oberfläche eingehen. Dieses Verhalten kann anhand der Anordnung der einzelnen Polymerketten erklärt werden. Kürzere Ketten haben das Bestreben, mit mehreren Punkten an die Oberfläche anzuknüpfen, wozu sie jedoch – aufgrund ihrer reduzierten Flexibilität – nicht in der Lage sind. Im Gegensatz dazu können sich längere Ketten entsprechend einfacher um die Partikel falten und diese mit zahlreichen Ankerstellen bedecken. Allerdings ist dieses Verhalten abhängig von der Art der Ankergruppe, was der Vergleich der Homopolymere aus MA zeigt. Diese weisen ein Limit zum oberen Ende des Molekulargewichts auf. Kleine Moleküle mit einem Molekulargewicht bis zu 9.500 g/mol wechselwirken mit ZnS, wohingegen das Polymer mit einem

Molekulargewicht von 64.400 g/mol dies nicht tut. Des Weiteren ist eine Änderung im thermodynamischen Profil zu beobachten. Die Enthalpie verändert sich von negativ zu positiv, und gleichzeitig steigt die Entropie von unfavorisiert zu favorisiert (positiv) an. Dies sind erneute Zeichen für eine Verringerung der Ordnung der Wassermoleküle und eine verbesserte Konformation, wie bereits zuvor beschrieben wurde (Unterkapitel 4.4).²⁹ Die freie Energie bleibt weiterhin negativ und bestätigt somit, dass die Prozesse kontinuierlich freiwillig ablaufen ($\Delta G < 0$).

Eine Molekulargewichtsabhängigkeit wird in der Literatur für den Einsatz verschiedener Alkanthiole ebenfalls beschrieben, welche für die Oberflächenfunktionalisierung von Gold-Nanopartikeln verwendet werden. Auch hier kann eine zunehmend exotherme Enthalpie beobachtet werden, wenn die Länge der Alkylkette zunimmt.⁴⁹ Im Falle von TiO₂-Nanopartikeln, deren Stabilisierung in der Gruppe von Klaus Müllen in Kooperation mit dem Institut für Partikelforschung in Braunschweig mittels ITC untersucht wurden, konnte ebenfalls eine Abhängigkeit der Länge der Alkylkette beobachtet werden. Verschiedene Amine wurden zur Oberflächendekoration eingesetzt und zeigten, dass die Enthalpie mit zunehmender C-Kettenlänge abnimmt und die Entropie von negativen zu positiven Werten umschlägt. Damit einher ging eine nahezu gleichbleibende Gibb's Energie, die die freiwillig ablaufende Reaktion bestätigt.⁵⁰ Diese Ergebnisse machen deutlich, dass Struktur und Kettenlänge einen deutlichen Einfluss auf die Wechselwirkung zwischen Partikel und oS ausüben, auch wenn Ankergruppe und Partikel selbst keiner Variation unterliegen. Bei der Wechselwirkung von Proteinen mit Nanopartikeln führt die Interaktion dazu, dass das Protein seine Funktion verliert, was durch die Konformationsänderung nach dem Binden auf die Oberfläche hervorgerufen wird.⁵¹ Der Einsatz von Polymeren zur Oberflächenfunktionalisierung führt im Fall von PEO und NVP ebenfalls zu einer Molekulargewichtsabhängigkeit, wie von verschiedenen Gruppen beschrieben wird.^{39, 42, 52} Die Gruppe von Xiang-ling Ji berichtet jedoch, dass die Wechselwirkung von PEO mit SiO₂ unabhängig vom Molekulargewicht abläuft.⁵³ Diese Kontroversität macht deutlich, dass die Molekulargewichtsabhängigkeit vom jeweiligen Material individuell beeinflusst wird und variieren kann. So wird zum Beispiel für die Wechselwirkung zwischen PEO und SiO₂ mit einem hohen Molekulargewicht von 5.000.000 g/mol eine endotherme, entropisch getriebene Interaktion beobachtet, wohingegen bei einem PEG

mit geringerem Molekulargewicht von bis zu 40.000 g/mol eine leicht exotherme Reaktion abläuft.⁵⁴

Zusammenfassend wurde festgestellt, dass die Anbindung der Homopolymere auf ZnS nur für einen gewissen Molekulargewichtsbereich erzielt werden konnte. Ähnliches ist in der Literatur für die Wechselwirkung von Polymeren mit Silika-Oberflächen beschrieben, welche durch amphiphile Copolymere stabilisiert werden.¹⁶ Des Weiteren erklärten diese Ergebnisse die Erkenntnisse, die bereits mit den Homopolymeren aus SS, SEMA und AMPS gemacht wurden. Hierbei wurde festgestellt, dass nur Polymere mit gewissen Molekulargewichten eine Wechselwirkung mit ZnS eingehen konnten. Dies konnte durch die detaillierten Untersuchungen an VPA- und MA-basierten Homopolymeren bestätigt werden.

Auf diese Weise konnte mit Hilfe von ITC bewiesen werden, dass das Molekulargewicht für die Entwicklung eines SI von großer Bedeutung ist. Dieses Wissen kann eingesetzt werden, um einen neuen SI mit optimierter Wirksamkeit zu entwickeln.

4.8. Studien zur Zusammensetzung von Copolymeren

Neben den Untersuchungen der Homopolymere wurden verschiedene Copolymere der oben beschriebenen Monomere synthetisiert, um diese Materialien ebenfalls mit der ITC zu untersuchen. Industriell eingesetzte SI bestehen in der Regel aus zwei oder mehr Monomeren. Aus diesem Grund war für die weitere Entwicklung ein Verständnis zwischen Auswahl und Zusammensetzung der Monomere notwendig. Durch die Untersuchung der Verhältnisse könnten außerdem die Kosten für das Material gesenkt werden, wenn das Limit für kostenintensivere Monomere minimal gehalten werden kann, ohne Effizienz einzubüßen. Ausgehend von einer 1:1-Zusammensetzung und zukünftiger Variation wird es möglich sein, das am besten geeignete Material mit den geringsten Kosten zu identifizieren. Bevor diese Variationen durchgeführt werden können, muss zuerst der Effekt der Kombination verschiedener Monomere verstanden werden. Hierfür wurden unterschiedliche Kombinationen gewählt und mittels freier radikalischer Polymerisation copolymerisiert.

Als Beispiel ist Poly(MA-co-AMPS) in Abbildung 4-10 und Tabelle 4-6 und Poly(MA-co-VPA) in Abbildung 4-11 und Tabelle 4-7 gezeigt.

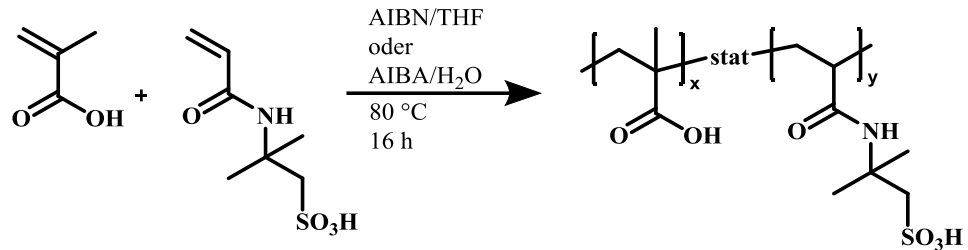


Abbildung 4-10: Synthese von Poly(MA-co-AMPS)

Tabelle 4-6: Übersicht der Poly(MA-co-AMPS) Polymere und zugehörigem ITC-Ergebnis

	M_w [g/mol]	\bar{D}	ITC-Ergebnis
MA-AMPS-I	4.800	3,1	Keine messbare Wechselwirkung
MA-AMPS-II	16.200	2,7	Keine messbare Wechselwirkung
MA-AMPS-III	145.300	3,7	Keine messbare Wechselwirkung

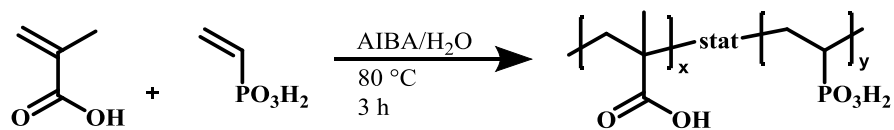


Abbildung 4-11: Synthese von Poly(MA-co-VPA)

Tabelle 4-7: Übersicht der Poly(MA-co-VPA) Polymere und zugehörigem ITC-Ergebnis

	M_w [g/mol]	\bar{D}	ITC-Ergebnis
MA-VPA-I	89.700	1,8	Keine messbare Wechselwirkung
MA-VPA-II	121.000	1,7	Keine messbare Wechselwirkung

Beide Copolymer-Gruppen interagieren laut ITC-Ergebnissen in keinem der getesteten Molekulargewichtsbereiche mit der ZnS-Oberfläche. Diese Ergebnisse machen deutlich, dass nicht allein die Auswahl der richtigen Einheit und das Molekulargewicht des entstehenden Polymers, sondern auch deren Zusammensetzung von Bedeutung ist, um eine Wechselwirkung mit ZnS zu erzielen. Die hier eingesetzten Monomere zeigten

sowohl als Monomer als auch als Homopolymer eine Wechselwirkung mit ZnS, die nach der Copolymerisation verloren ging, obwohl die Materialien in dem zuvor identifizierten und geeigneten Molekulargewichtsbereich lagen. Ein ähnliches Verhalten wird in der Literatur für Polymer-Nanopartikel beschrieben, deren Wechselwirkung mit Serum-Proteinen untersucht wurde.⁵⁵ Hier zeigen die ITC-Ergebnisse eine Abhängigkeit der Zusammensetzung im Copolymer. Auch der Einsatz von Block-Copolymeren und den jeweiligen Homopolymeren zeigt eine Auswirkung auf die Art der Adsorption auf SiO₂-NP.⁵⁶

Zudem stimmen diese Ergebnisse mit Erfahrungen überein, die während der industriellen Variation der Strukturen zur Identifikation neuer SI gemacht wurden, bei denen der Einfluss von Zusammensetzung und Molekulargewicht festgestellt wurde. Jedoch wurden diese dort nicht weiter untersucht, was nun nachgeholt wird.

Im Gegensatz zu den im vorherigen Abschnitt beschriebenen Strukturen wurden im nächsten Schritt zuvor aktive Monomere wie VPA und SEMA mit einem Poly(ethylenoxid)methacrylat (PEGMe) copolymerisiert, welches zum Erhalt einer verbesserten Wasserlöslichkeit eingesetzt wurde und als Beispiel für ein Monomer mit einer hydrophilen Seitenkette diente. Eine verbesserte Wasserlöslichkeit ist wünschenswert, um die Wechselwirkung mit den Salzen zu erhöhen und die Polymere nicht in die Ölphase zu transferieren. Bei Untersuchungen mit dem PEGMe Monomer allein wurde festgestellt, dass dieses selbst keine Aktivität auf ZnS in der ITC zeigt. Allerdings kann eine Wechselwirkung nach erfolgter Copolymerisation beobachtet werden, wie in Abbildung 4-12, Tabelle 4-8 und Abbildung 4-13 dargestellt ist. Die Wechselwirkung tritt bis zu einem Molekulargewicht von bis zu 65.100 g/mol auf.

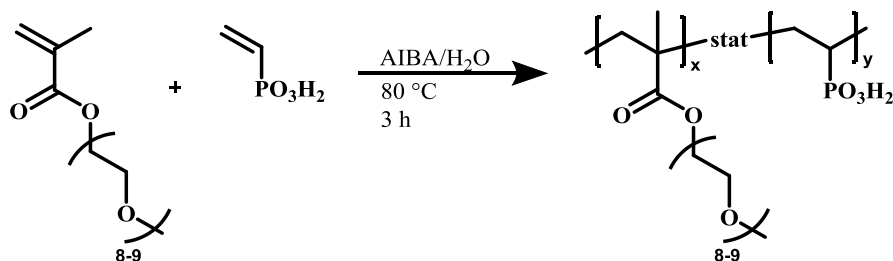
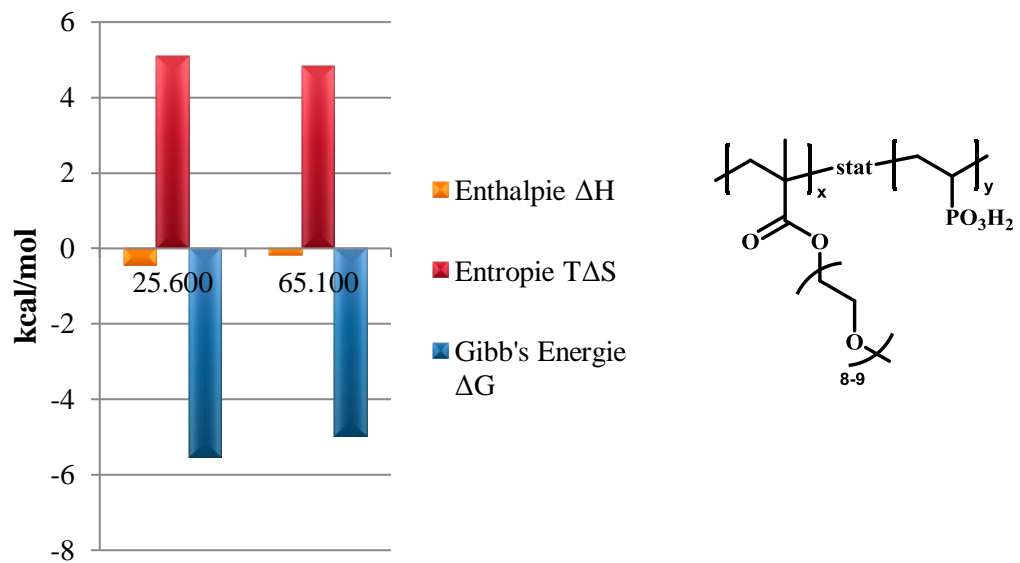


Abbildung 4-12: Synthese von Poly(VPA-co-PEGMe)

Tabelle 4-8: Übersicht der Poly(VPA-co-PEGMe) Polymere und zugehörigem ITC-Ergebnis

	M_w [g/mol]	\bar{D}	ITC-Ergebnis
VPA-PEGMe-I	25.600	4,3	Wechselwirkung tritt auf
VPA-PEGMe-II	65.100	4,2	Wechselwirkung tritt auf
VPA-PEGMe-III	271.500	3,1	Keine messbare Wechselwirkung

**Abbildung 4-13:** Übersicht der ITC-Ergebnisse von Poly(VPA-co-PEGMe) mit verschiedenen Molekulargewichten mit ZnS in Wasser

Anhand dieses thermodynamischen Profils wird deutlich, dass die Wechselwirkung von Poly(VPA-co-PEGMe) mit ZnS für einen weiten Molekulargewichtsbereich von 25.600 g/mol bis 64.100 g/mol etwa konstant ist. Des Weiteren zeigt das System mit einer negativen Enthalpie sowie positiver und dominierender Entropie eine insgesamt negative und somit favorisierte freie Energie, die eine exergone Reaktion widerspiegelt. Die Bindung ist von hydrophoben Wechselwirkungen dominiert und wird von schwachen elektrostatischen Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen begleitet. Zudem wird vermutet, dass eine Lösemittelumlagerung stattfindet, die sowohl Enthalpie als auch Entropie beeinflusst, wie in Unterkapitel 4.7 beschrieben wurde.^{28,31} Aufgrund der Überlagerung kann diese aber nicht separat quantifiziert werden. Somit kann eine vergleichbare Intensität der Wechselwirkung vom Copolymer Poly(VPA-co-

PEGMe) und vom Homopolymer Poly(VPA) festgestellt werden, die nun über einen weiteren Molekulargewichtsbereich erhalten wird.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen des Copolymers Poly(VPA-*co*-PEGMe) zeigen die Copolymere bestehend aus PEGMe und SEMA keine erfolgreiche Wechselwirkung zwischen den Copolymeren unterschiedlichen Molekulargewichts und ZnS, wie die Übersicht in Tabelle 4-9 zeigt. Es wird vermutet, dass die Interaktion durch die Kombination mit PEGMe verloren geht, welches bereits als Monomer keine Wechselwirkungen mit ZnS eingeht. Da sich das thermodynamische Profil von SEMA von dem des VPA unterscheidet, kann VPA die fehlende Wirksamkeit von PEGMe überdecken, wohingegen SEMA dazu nicht in der Lage ist. In der Literatur wird für die Adsorption von SDS auf Polymer-Nanopartikel ebenfalls eine Abhängigkeit des Materials und auch der Größe der Partikel festgestellt, was den Bezug der Zusammensetzung der beteiligten Materialien deutlich macht.²³

Tabelle 4-9: Übersicht der Poly(PEGMe-*co*-SEMA) Polymere und zugehörigem ITC-Ergebnis

	M_w [g/mol]	D	ITC-Ergebnis
PEGMe-SEMA-I	75.000	4,1	Keine messbare Wechselwirkung
PEGMe-SEMA-II	113.200	4,7	Keine messbare Wechselwirkung

Die Untersuchungen der verschiedenen Copolymere unterschiedlichen Molekulargewichts sind zudem eine Bestätigung für die zuvor dargestellten Ergebnisse der Homopolymere, die zeigten, dass nur ein gewisser Molekulargewichtsbereich für eine Wechselwirkung mit ZnS geeignet ist. Außerdem wurde deutlich, dass die Wahl der kombinierten Monomere entscheidend ist, um die Aktivität des Materials nicht zu verlieren.

4.9. Ringöffnung des NVP

Das im derzeit industriell eingesetzten SI enthaltene NVP zeigte, wie in Unterkapitel 4.4. beschrieben, keine Wechselwirkung mit ZnS. Dieses Ergebnis stand entgegen den Erwartungen, denn während der Untersuchungen, die von Clariant im Vorfeld dieses Projekts durchgeführt wurde, wurde eine deutliche Verbesserung der

Wirksamkeit des SI festgestellt, nachdem NVP in das Polymer eingeführt wurde. Diese Ergebnisse sind in der Publikation von Savin et al. zusammengefasst.⁴

In der Literatur⁵⁷ ist beschrieben, dass ähnliche Strukturen unter aziden Bedingungen und erhöhter Temperatur einer Ringöffnung unterliegen. Im Falle von NVP würde dies zur Entstehung einer Carbonsäure führen, die, wie zuvor gezeigt, zu den aktiven Ankergruppen zählt. Aus diesem Grund wurde Poly(NVP) mit einem Überschuss an HCl (1 M) versetzt, um die in Abbildung 4-14 dargestellte Reaktion hervorzurufen. In Abständen von einer Stunde wurden ¹³C-NMR-Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-15 dargestellt.

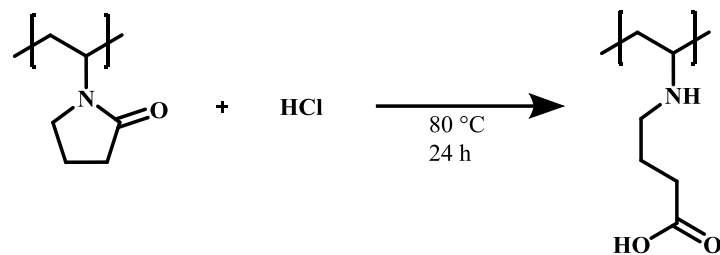


Abbildung 4-14: Reaktionsgleichung der Ringöffnung von Poly(NVP) durch den Einsatz von HCl

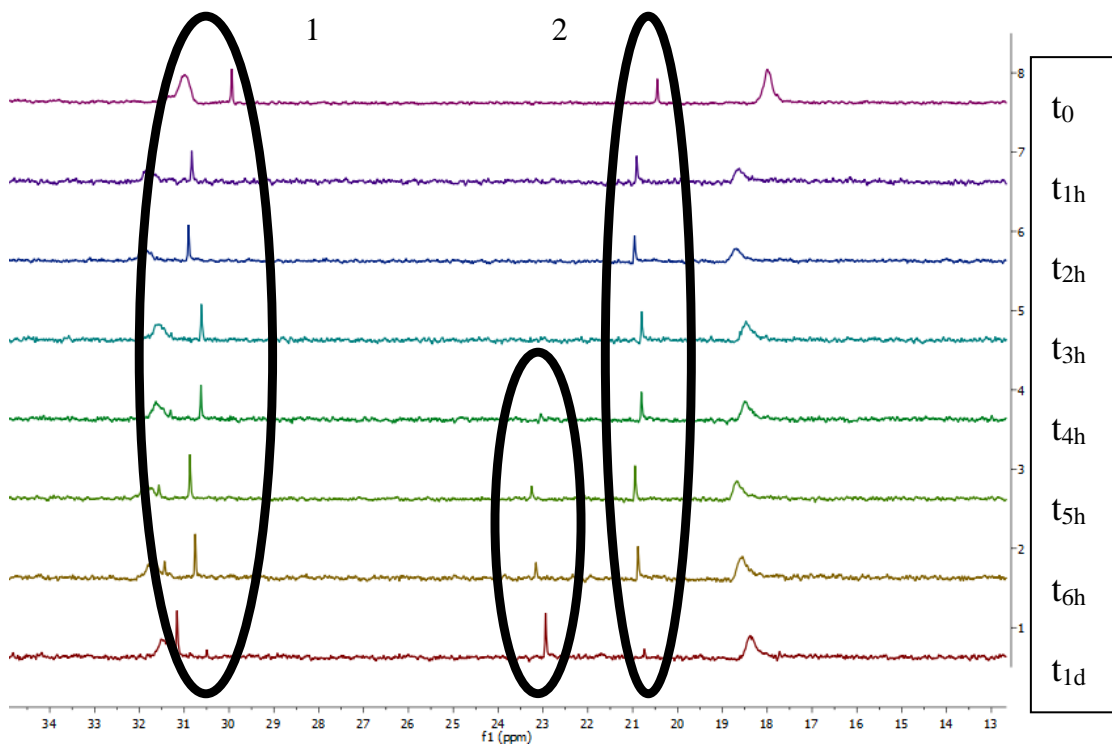


Abbildung 4-15: Ausschnitt der ¹³C-NMR Spektren in DMSO-*d*₆ von NVP während der Reaktion mit HCl über den Zeitraum von einem Tag, beginnend bei t₀

Anhand der chemischen Verschiebung der relevanten CH₂-Gruppen bei 20,5 ppm und 30,2 ppm lässt sich erkennen, dass eine Änderung in der Struktur auftritt. Die chemische Verschiebung der mit „2“ markierten CH₂-Gruppe bei 20,5 ppm verschwindet und wird durch das tieffeldverschobene Signal bei 22,9 ppm ersetzt. Parallel dazu wird das Signal der mit „1“ gekennzeichneten CH₂-Gruppe von 30,2 ppm zu 30,9 ppm verschoben.

Mit Hilfe dieser Messungen kann eine Ringöffnung des NVP bestätigt werden. Dieses Material wurde anschließend für die Untersuchung mittels ITC eingesetzt, um die Wechselwirkung mit ZnS zu analysieren. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-16 dargestellt und zeigen deutlich, dass eine Wechselwirkung stattfindet, welche durch die frei gewordene Wärme und die dadurch vorhandene Enthalpie, Entropie und freie Energie ersichtlich wird.

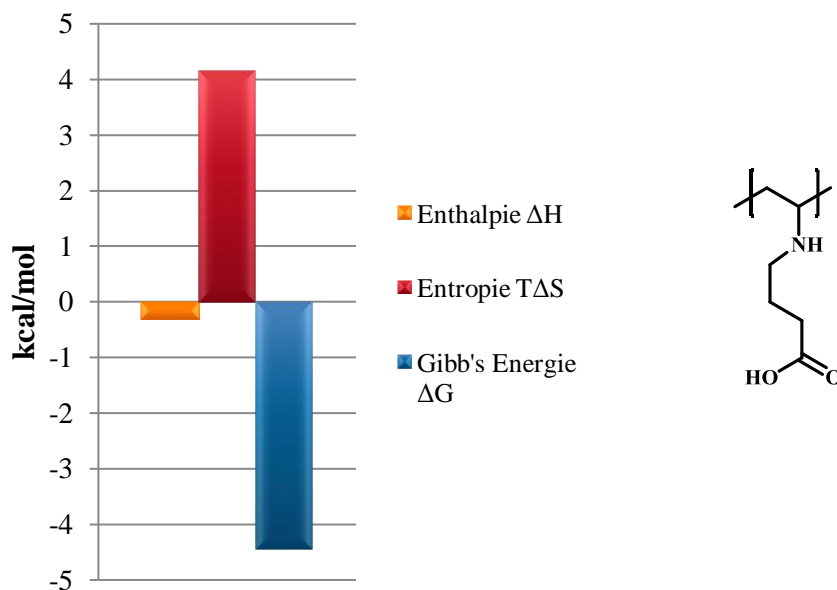


Abbildung 4-16: Ergebnisse der ITC. Wechselwirkung von HCl-behandeltem NVP mit ZnS

Im Gegensatz zum unbehandelten NVP, dessen ITC-Untersuchung in Unterkapitel 4.4. in Abbildung 4-4 dargestellt ist, weist das behandelte NVP eine Wechselwirkung mit ZnS auf, die zuvor nicht messbar war. Die Größenordnung der Wechselwirkung ist mit denen der anderen carbonsäurehaltigen Monomere aus Unterkapitel 4.5. gleichzusetzen.

Auf diese Weise konnte bestätigt werden, dass am NVP im SI unter den im Bohrloch vorherrschenden sauren Bedingungen und auf Grund erhöhter Temperatur eine

Ringöffnung ablaufen kann, welche zur Entstehung einer Carbonsäure im Molekül führt. Dieses Material war im Gegensatz zum unbehandelten NVP in der Lage, eine Wechselwirkung mit ZnS einzugehen. Der Einsatz des geschlossenen anstelle des geöffneten NVP liegt in der kommerziellen Verfügbarkeit und den damit verbundenen Kosten für die Synthese begründet.

4.10. Zusammenfassung und Bewertung des Einflusses der Struktur auf die Wechselwirkung zwischen Acrylaten und Zinksulfid

Mit Hilfe der ITC wurden die derzeit verwendeten Materialien, die zur Herstellung eines SI eingesetzt werden, auf ihre Wechselwirkung mit ZnS untersucht. Ausgehend von diesen Ergebnissen wurden weitere Monomere getestet, die zeigten, dass verschiedene Einheiten mit Carbon-, Sulfon- oder Phosphonsäuren jeweils eine Wechselwirkung mit ZnS eingehen, die für die Entwicklung eines neuen SI notwendig ist. Um ein weiteres Verständnis für die Einflussfaktoren auf die Wirksamkeit der eingesetzten Materialien zu erhalten, wurden zunächst Homopolymere der zuvor getesteten Monomere mittels freier radikalischer Polymerisation hergestellt. Auf diese Weise konnte eine für jedes Monomer individuelle Molekulargewichtsabhängigkeit festgestellt werden, die einen großen Einfluss auf die Wechselwirkung mit ZnS ausübt. Da industriell eingesetzte SI in der Regel aus mehreren Bausteinen aufgebaut sind, wurden im Anschluss verschiedene Copolymere synthetisiert, die die molekulargewichtsabhängige Wechselwirkung bestätigten. Außerdem zeigte sich hier, dass die Auswahl der zu kombinierenden Monomere ebenfalls einen Einfluss auf die Wirksamkeit des resultierenden Materials hat.

Zusammenfassend konnte festgestellt werden, dass zunächst eine Vielzahl an carbon-, sulfon- und phosphonsäurehaltigen Monomeren eine Wechselwirkung mit ZnS eingeht, die Herstellung eines potentiellen SI jedoch zusätzlich von Faktoren wie dem Molekulargewicht und der Kombination der Bausteine abhängig ist. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass das NVP, welches im industriell eingesetzten Material als Baustein Anwendung findet, im nativen Zustand keine Wechselwirkung mit ZnS eingeht. Unter aziden Bedingungen, wie sie in den Bohrlöchern vorhanden sind, konnte

eine Ringöffnung beobachtet werden. Das resultierende Material zeigte eine mittels ITC messbare Wechselwirkung mit ZnS. Dieses Resultat erklärte die verbesserte Wirksamkeit nach der Einführung von NVP in den eingesetzten SI.

Die stärkste Wechselwirkung zwischen Polymer und ZnS – der in dieser Arbeit getesteten Materialien – ist mit dem Homopolymer Poly(MA) und einem Molekulargewicht von 9.500 g/mol erzielt worden. Durch den Einsatz eines Comonomers und die daraus resultierende Herstellung eines Copolymers aus Poly(VPA-co-PEGMe) konnte jedoch der Molekulargewichtsbereich von 25.000 bis 65.000 g/mol deutlich erweitert werden. Diese Ergebnisse zeigten den positiven Einfluss des Einsatzes eines Copolymers gegenüber den Homopolymeren, die nur über einen kleinen Molekulargewichtsbereich eine starke Wechselwirkung zeigten.

Die in dieser Zusammenarbeit gewonnen Erkenntnisse können eingesetzt werden, um in Zukunft einen optimierten SI designen zu können, da die Abhängigkeiten der Ankergruppen und des Molekulargewichts zuvor nicht bekannt waren. Hierfür wird es weiterhin notwendig sein, die Zusammensetzung der Copolymere zu untersuchen, um die optimale Wechselwirkung zwischen Polymer und ZnS zu erzielen. Es konnte festgestellt werden, dass die ITC hier einen entscheidenden Beitrag leisten kann, aufwendige Variationen einzelner Strukturen, wie sie zuvor in der Industrie durchgeführt wurden zu minimieren, um die Wechselwirkung mit der ZnS-Oberfläche zu untersuchen.

Beruhend auf den Ergebnissen dieses Projekts sollte der zukünftige SI aus einem phosphonsäurehaltigen Monomeren und PEGMe aufgebaut sein, um eine starke Anbindung auf ZnS sowie die benötigte Wasserlöslichkeit zu erzielen. Das Molekulargewicht soll zwischen 25.000 und 65.000 g/mol liegen. Um die Stärke der Wechselwirkung noch zu intensivieren, sollte der Anteil an VPA erhöht werden.

4.11. Literatur

1. Olajire, A. A., A review of oilfield scale management technology for oil and gas production. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **2015**, *135*, 723-737.
2. Orski, K. G., B.; Menezes, C.A.; Qzin, E., Fightin Lead and Zinc Sulphide Scales on a North Sea HP/HT Field. *European Formation Damage Conference 2007*.
3. Wang, B. C., Tao; Chen, Ping; Montgomerie, Harry; Hagen, Thomas; Liu, Xuan; Yang, Xu, Development of Test Method and Environmentally Acceptable Inhibitors for Zinc Sulfide Deposited in Oil and Gas Fields. *SPE International Conference and Exhibition on Oilfield Scale 2012*.
4. Savin, A. J. A., B.; Wylde, J.J.; Kerr, J.R., Sulfide Scale Control: A High Efficacy Breakthrough Using an Innovative Class of Polymeric Inhibitors. *SPE International Oilfield Scale Conference and Exhibition 2014*.
5. Okocha, C. S., Kenneth Stuart, Effects of Sulphide Scales (PbS, ZnS & FeS) on BaSO₄ Crystal Growth and Dissolution. *SPE International Conference on Oilfield Scale 2010*.
6. Jordan, M. M. S., K.; Edgerton, M.C., Brude, R., Inhibition of Lead and Zinc Sulphide Scale Deposits Formed during Production from High Temperature Oil and Condensate Reservoirs. *Society of Petroleum Engineers*, **2000**.
7. Okocha, C. S., Kenneth Stuart, Scale Prediction for Iron, Zinc and Lead Sulphides and Its relation to Scale Test Desgin. *SPE Internation Symposium on Oilfield Chemistry 2013*.
8. Kelland, M. A., Production Chemicals for the Oil and Gas Industry. Second ed.; CRC Press: **2014**.
9. Lopez, T. H. Y., Mingdong; Williamson, Danny Andy; Przybylinski, John. L., Comparing Efficacy of Scal Inhibitors for Inhibition of Zinc Sulfide and Lead Sulfide Scales. *SPE International Symposium on Oilfield Scale 2005*.
10. Collins, I. R. J., M.M., Occurrence, Prediction, and Prevention of Zinc Sulfide Scale Within Gulf Coast and North Sea High-Temperature and High-Salinity Fields. *Society of Petroleum Engineers*, **2003**, *18* (3), 200-209.
11. Cord-Ruwisch, R.; Kleinitz, W.; Widdel, F., Sulfate-reducing bacteria and their activities in oil production. *JPT, J. Pet. Technol.*, **1987**, *39* (1), 97-106.
12. Nasr-El-Din, H. A., Al-Humaidan A.Y., Iron Sulfide Scale: Formation, Removal and Prevention. *International Symposium on Oilfield Scale 2001*.
13. Wylde, J. J. O., Cyril; Smith, Rashod; Mahmoudkhani, Amir; Kelly, Craig J., Dissolution of Sulfide Scale: A Step Change With a Novel, High Performance, Non-Mineral Acid Chemical. *SPE International Oilfield Scale Conference and Exhibition 2016*.
14. Wylde, J. J. O., Cyril; Bluth, Matthew; Savin, Adam; Adamson, Ben, Iron Sulfide Inhibition: Field Application of an Innovative Polymeric Chemical. *Society of Petroleum Engineers*, **2015**.
15. Talbot, R. E.; Gilbert, P. D.; Veale, M. A.; Hernandez, K., TetrakisHydroxymethylPhosphonium Sulfate (THPS) for Dissolving Iron Sulfides Downhole and Topsides - A Study of the Chemistry Influencing Dissolution. *CORROSION 2002*.
16. Chiad, K.; Stelzig, S. H.; Gropeanu, R.; Weil, T.; Klapper, M.; Müllen, K., Isothermal Titration Calorimetry: A Powerful Technique To Quantify

- Interactions in Polymer Hybrid Systems. *Macromolecules*, **2009**, *42* (19), 7545-7552.
17. Loh, W.; Brinatti, C.; Tam, K. C., Use of isothermal titration calorimetry to study surfactant aggregation in colloidal systems. *Biochim Biophys Acta*, **2016**, *1860* (5), 999-1016.
 18. Jelesarov, I.; Bosshard, H. R., Isothermal titration calorimetry and differential scanning calorimetry as complementary tools to investigate the energetics of biomolecular recognition. *J. Mol. Recognit.*, **1999**, *12* (1), 3-18.
 19. Saha, A., A simultaneous volumetric adsorption–isothermal titration calorimetry study of small molecules on supported metallic nanoparticles. *J Therm Anal Calorim*, **2016**, *124* (3), 1623-1634.
 20. Joshi, H.; Shirude, P. S.; Bansal, V.; Ganesh, K. N.; Sastry, M., Isothermal titration calorimetry studies on the binding of amino acids to gold nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108* (31), 11535-11540.
 21. Limo, M. J.; Perry, C. C., Thermodynamic Study of Interactions Between ZnO and ZnO Binding Peptides Using Isothermal Titration Calorimetry. *Langmuir*, **2015**, *31* (24), 6814-22.
 22. Ghai, R.; Falconer, R. J.; Collins, B. M., Applications of isothermal titration calorimetry in pure and applied research--survey of the literature from 2010. *J Mol Recognit*, **2012**, *25* (1), 32-52.
 23. Hamberger, A.; Landfester, K., Influence of size and functionality of polymeric nanoparticles on the adsorption behavior of sodium dodecyl sulfate as detected by isothermal titration calorimetry. *Colloid Polym Sci*, **2010**, *289* (1), 3-14.
 24. Loh, W.; Brinatti, C.; Tam, K. C., Use of isothermal titration calorimetry to study surfactant aggregation in colloidal systems. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects*, **2016**, *1860* (5), 999-1016.
 25. Hoffmann, I. Aggregations- und Adsorptionsverhalten von Polymer-Tensidmischungen. TU Berlin, Berlin, **2011**.
 26. Dimova, R.; Lipowsky, R.; Mastai, Y.; Antonietti, M., Binding of Polymers to Calcite Crystals in Water: Characterization by Isothermal Titration Calorimetry. *Langmuir*, **2003**, *19* (15), 6097-6103.
 27. Huang, R.; Lau, B. L. T., Biomolecule–nanoparticle interactions: Elucidation of the thermodynamics by isothermal titration calorimetry. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects*, **2016**, *1860* (5), 945-956.
 28. Chiad, K. Adsorption of Macromolecules on Interfaces Studied by Isothermal Titration Calorimetry. Dissertation, **2012**.
 29. Fotticchia, I.; Fotticchia, T.; Mattia, C. A.; Giancola, C., Chitosan-based nanoparticles studied by isothermal titration calorimetry. *J Therm Anal Calorim*, **2016**, *125* (2), 585-593.
 30. Leavitt, S. F.; Ernesto, Direct measurement of protein binding energetics by isothermal titration calorimetry. *Current Opinion in Structural Biology*, **2001**, *11* (5), 560-566.
 31. Bhat, T. N.; Bentley, G. A.; Boulot, G.; Greene, M. I.; Tello, D.; Dall'Acqua, W.; Souchon, H.; Schwarz, F. P.; Mariuzza, R. A.; Poljak, R. J., Bound water molecules and conformational stabilization help mediate an antigen-antibody association. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **1994**, *91* (3), 1089-93.
 32. Jelesarov, I. B., Hans Rudolf, Isothermal titration calorimetry and differential scanning calorimetry as complementary tools to investigate the energetics of biomolecular recognition. *Journal of Molecular Recognition*, **1999**, *12*, 3-18.

33. Mutin, P. H.; Guerrero, G.; Vioux, A., Organic–inorganic hybrid materials based on organophosphorus coupling molecules: from metal phosphonates to surface modification of oxides. *Comptes Rendus Chimie*, **2003**, *6* (8), 1153-1164.
34. Neouze, M.-A.; Schubert, U., Surface Modification and Functionalization of Metal and Metal Oxide Nanoparticles by Organic Ligands. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*, **2008**, *139* (3), 183-195.
35. Mukherjee, S.; Huang, C.; Guerra, F.; Wang, K.; Oldfield, E., Thermodynamics of Bisphosphonates Binding to Human Bone: A Two-Site Model. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131* (24), 8374-8375.
36. Bhattacharya, A.; Das, S.; Mukherjee, T. K., Insights into the Thermodynamics of Polymer Nanodot-Human Serum Albumin Association: A Spectroscopic and Calorimetric Approach. *Langmuir*, **2016**, *32* (46), 12067-12077.
37. Pilloni, M.; Nicolas, J.; Marsaud, V.; Bouchemal, K.; Frongia, F.; Scano, A.; Ennas, G.; Dubernet, C., PEGylation and preliminary biocompatibility evaluation of magnetite-silica nanocomposites obtained by high energy ball milling. *Int J Pharm*, **2010**, *401* (1-2), 103-12.
38. Monopoli, M. P.; Walczyk, D.; Campbell, A.; Elia, G.; Lynch, I.; Bombelli, F. B.; Dawson, K. A., Physical-chemical aspects of protein corona: relevance to in vitro and in vivo biological impacts of nanoparticles. *J Am Chem Soc*, **2011**, *133* (8), 2525-34.
39. McFarlane, N. L.; Wagner, N. J.; Kaler, E. W.; Lynch, M. L., Calorimetric study of the adsorption of poly(ethylene oxide) and poly(vinyl pyrrolidone) onto cationic nanoparticles. *Langmuir*, **2010**, *26* (9), 6262-7.
40. Stelzig, S. H., Synthese organisch-anorganischer Hybridmaterialien in Mehrkomponenten-Lösungsmittelsystemen. **2009**.
41. Robinson, S. W., P.A., Inhibition of Protein Adsorption onto Silica by Polyvinylpyrrolidone. *Langmuir*, **2002**, *18*, 8743-8748.
42. Cohen Stuart, M. A.; Fleer, G. J.; Bijsterbosch, B. H., Adsorption of poly(vinyl pyrrolidone) on silica. II. The fraction of bound segments, measured by a variety of techniques. *J Colloid Interf Sci*, **1982**, *90* (2), 321-334.
43. Connelly, P. R.; Thomson, J. A.; Fitzgibbon, M. J.; Bruzzese, F. J., Probing hydration contributions to the thermodynamics of ligand binding by proteins. Enthalpy and heat capacity changes of tacrolimus and rapamycin binding to FK506 binding protein in D₂O and H₂O. *Biochemistry*, **1993**, *32* (21), 5583-90.
44. Chervenak, M. C.; Toone, E. J., A Direct Measure of the Contribution of Solvent Reorganization to the Enthalpy of Binding. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116* (23), 10533-9.
45. Kornblatt, J. A.; Kornblatt, M. J.; Hoa, G. H. B.; Mauk, A. G., Responses of two protein-protein complexes to solvent stress: does water play a role at the interface? *Biophys. J.*, **1993**, *65* (3), 1059-65.
46. Jelesarov, I.; Bosshard, H. R., Thermodynamics of Ferredoxin Binding to Ferredoxin:NADP⁺ Reductase and the Role of Water at the Complex Interface. *Biochemistry*, **1994**, *33* (45), 13321-8.
47. Goldbaum, F. A.; Schwarz, F. P.; Eisenstein, E.; Cauerhff, A.; Mariuzza, R. A.; Poljak, R. J., The effect of water activity on the association constant and the enthalpy of reaction between lysozyme and the specific antibodies D1.3 and D44.1. *J. Mol. Recognit.*, **1996**, *9* (1), 6-12.

48. Xavier, K. A.; Shick, K. A.; Smith-Gill, S. J.; Willson, R. C., Involvement of water molecules in the association of monoclonal antibody HyHEL-5 with bobwhite quail lysozyme. *Biophys. J.*, **1997**, *73* (4), 2116-2125.
49. Ravi, V.; Binz, J. M.; Rioux, R. M., Thermodynamic profiles at the solvated inorganic-organic interface: the case of gold-thiolate monolayers. *Nano Lett.*, **2013**, *13* (9), 4442-8.
50. Grote, C.; Chiad, K. J.; Vollmer, D.; Garnweitner, G., Unspecific ligand binding yielding stable colloidal ITO-nanoparticle dispersions. *Chemical communications*, **2012**, *48* (10), 1464-6.
51. Omanovic-Miklicanin, E.; Manfield, I.; Wilkins, T., Application of isothermal titration calorimetry in evaluation of protein–nanoparticle interactions. *J Therm Anal Calorim*, **2016**, *127* (1), 605-613.
52. Zaman, A. A.; Bjelopavlic, M.; Moudgil, B. M., Effect of Adsorbed Polyethylene Oxide on the Rheology of Colloidal Silica Suspensions. *J Colloid Interf Sci*, **2000**, *226* (2), 290-298.
53. Wang, D.-p.; Yang, M.-q.; Dong, Z.-x.; Bo, S.-q.; Ji, X.-l., Interaction between poly (ethylene oxide) and silica nanoparticles in dilute solutions. *Chinese J Polym Sci*, **2013**, *31* (9), 1290-1298.
54. Moudgil, B. M.; Behl, S.; Kulkarni, N. S., Measurement of heat of adsorption of polyethylene oxide on dolomite, silica, and alumina by microcalorimetry. *J Colloid Interf Sci*, **1992**, *148* (2), 337-342.
55. Borros, S.; Morera, I. In Influence of the nanoparticle composition in the protein corona adsorption, American Chemical Society: 2015; pp PHYS-340.
56. Louguet, S.; Kumar, A. C.; Sigaud, G.; Duguet, E.; Lecommandoux, S.; Schatz, C., A physico-chemical investigation of poly(ethylene oxide)-block-poly(l-lysine) copolymer adsorption onto silica nanoparticles. *J Colloid Interf Sci*, **2011**, *359* (2), 413-422.
57. McElvain, S. M. V., J.F., Piperidine Derivatives. XX. The preparation and reactions of 1-methyl-3-piperidone. *J. Am. Chem. Soc.*, **1949**, *71* (3), 896-900.

5. OBERFLÄCHFUNKTIONALISIERUNG VON GOLD-NANOPARTIKELN

5.1. Einleitung und Zielsetzung

Die Oberflächenfunktionalisierung von Nanopartikeln ist nicht nur für die Einbettung in Polymer-Matrizes notwendig, sondern auch für die Anwendung in der Biomedizin von großer Bedeutung, um Kompatibilität zum Medium herzustellen oder *Cargoes* (Ladung wie Wirkstoffe oder Farbstoffe) zu transportieren.¹ Gold-Nanopartikel (Au-NP) werden aufgrund ihrer einzigartigen physikochemischen Eigenschaften in Bereichen wie beispielsweise dem Wirkstofftransport, der Diagnostik oder der Visualisierung eingesetzt.²⁻⁴ Hierfür ist eine gute kolloidale Stabilität im biologischen Medium erforderlich, da diese aus komplexen Gemischen wie Proteinen und Elektrolyten bestehen, die in Wechselwirkung mit den Nanopartikeln treten können.⁵ Folglich kann das zu unerwünschter Aggregation der Nanopartikel führen, weswegen die Interaktion verstanden werden muss, um sie zu unterbinden.⁶

Die Arbeit basiert auf einer vorangegangenen Studie aus der Gruppe von Wolfgang Parak,⁷ bei der ähnlich zu den in Kapitel 3 verwendeten, methacrylatbasierte Polymere eingesetzt wurden, um Au-NP zu hydrophilisieren. In der Studie ging es um die Zellaufnahme in Abhängigkeit der Ladung. Diese Studie soll in dieser Arbeit um die zwitter-ionischen Strukturen erweitert werden, die bislang nicht untersucht wurden. Es ist literaturbekannt, dass zwitterionische Strukturen sogenannte *anti-biofouling*-Eigenschaften besitzen, die die Adsorption von Proteinen, Zellen und Bakterien herabsetzen oder verhindern.⁸⁻¹⁰ Durch die zwitterionische Struktur können diese mehr Wassermoleküle an der Oberfläche binden als hydrophile Polymere, was zur verminderten Anlagerung der oben genannten Substanzen führt. Zusätzlich sorgt die zwitterionische Struktur dafür, dass Proteine ihre quaternäre Struktur nicht an die Oberfläche der Partikel anpassen können. Das führt dazu, dass Proteine an geladenen Oberflächen besser binden.¹¹ Diese Gründe machen zwitterionische Strukturen zu guten Alternativen von hydrophilen Oberflächen, wie sie derzeit in der Literatur beschrieben

werden. Bei letzteren kommen beispielsweise Strukturen zum Einsatz, die mit einer Poly(ethylenglykol)-Kette modifiziert wurden.¹²

Um die Verwendung von zwitterionischen Strukturen für die Oberflächenfunktionalisierung zu testen, wurden verschiedene Strukturen synthetisiert. Mit einem phosphocholinhaltigen Polymer wurde die Gruppe der Zwitterionen innerhalb einer Kette abgedeckt. Als Alternative hierzu wurden Sulfobetaine eingesetzt, um neben der Phosphobetain- auch eine Sulfobetain-Gruppe testen zu können, die in der Literatur mit unterschiedlichen Eigenschaften beschrieben werden, wenn sie für Oberflächenfunktionalisierung gegen Zellablagerung eingesetzt werden.¹³ Um zusätzlich die Zusammensetzung zu testen, wurden die Copolymere mit Sulfobetaingruppen in unterschiedlichen Verhältnissen hergestellt. Des Weiteren dienen positiv und negativ geladene Copolymere als Vergleichssubstanzen. Außerdem wurde ein Terpolymer, welches die Sulfobetaingruppe enthält, zusätzlich mit einem Farbstoff markiert. Die hergestellten Materialien sollen zur Oberflächenfunktionalisierung und Hydrophilisierung von Au-NP dienen, sodass diese im wässrigen Medium stabilisiert werden. Um diese Stabilität im Hinblick auf den Einsatz im biologischen Medium zu untersuchen, werden der pH-Wert, die Salzkonzentration und die Proteinkonzentration des Mediums variiert, sodass der Einfluss auf die Stabilität der Partikel erforscht werden kann.

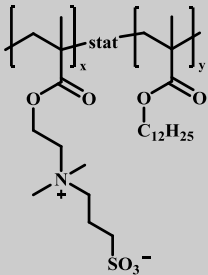
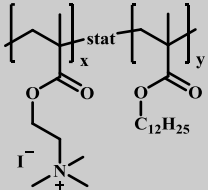
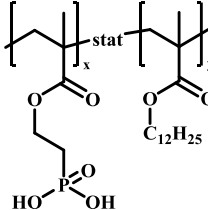
Die in dieser Arbeit hergestellten Polymere wurden von mir synthetisiert, wohingegen die weiterführenden Arbeiten wie Nanopartikelumhüllung und Stabilitätsprüfungen von meinem Kooperationspartner Daniel Valdepérez (Arbeitskreis Parak, Philipps-Universität Marburg) durchgeführt wurden.

5.2. Synthese

Mittels freier radikalischer Polymerisation wurden die in Tabelle 5-1 zusammengefassten Polymere hergestellt. Im Fall von SB1 wurde die zwitterionische Ladung durch die Postfunktionalisierung von DMAEMA mit 1,3-Propansultaon eingeführt. Auf dieselbe Weise wurde die positive Ladung (Pos) in PTMAEMA-*stat*-PLMA mittels Methyljodid, nach erfolgter Polymerisation von DMAEMA und LMA, in das Molekül eingebracht. Die negative Ladung (Neg) wurde durch Entschützung des

MAPHOS(Me)₂ erhalten. Die Zusammensetzung der Polymere wurde in mol-% mittels ¹H-NMR, das Molekulargewicht mittels GPC in THF und PMMA als Standard bestimmt.

Tabelle 5-1: Übersicht der zur Umhüllung der Au-NP eingesetzten Polymere. PDMAEMASB: Poly(N,N-Dimethylaminoethylmethacrylatsulfobetain); PLMA: Poly(laurylmethacrylat); PMPC: Poly(2-methacryloyloxyethylphosphorylcholine); PTMAEMA: Poly(N,N,N-trimethylamonium-2-ethylmethacrylat Iodid); PMAPHOS: Poly((2-methacryloyloxy)ethyl)phosphonsäure); PPGMA: Poly(Propargylmethacrylat)

Abkürzung	Polymer	Struktur	Zusammensetzung x:y:z	M _w [g/mol]	Đ
SB1	P(DMAEMASB _x -stat-LMA _y)		13,5:86,5	8.600	1,7
SB2			53,7:46,3	6.300	1,7
SB3			62,5:37,5	4.700	1,5
PhC	P(MPC _x -stat-LMA _y)		48,7:51,3	22.900	1,6
Pos	P(TMAEMA _x -stat-LMA _y)		49,0:51,0	11.300	1,3
Neg	P(MAPHOS(OH) _{2x} -stat-LMA _y)		48,0:52,0	9.400	1,9

Abkürzung	Polymer	Struktur	Zusammensetzung x:y:z	M _w [g/mol]	D
SB*	P(TMAEMASB _x - <i>stat</i> -LMA _y - <i>stat</i> - PgMA _z)	s. Abbildung 5-1	52,9:44,6:2,5	6.000	1,6

Terpolymer SB* wurde zusätzlich mit einem PDI-Farbstoff funktionalisiert, analog zur Beschreibung in Unterkapitel 3.6.1.. Die kovalente Bindung zwischen dem Polymer und dem Farbstoff wurde mittels DOSY-NMR überprüft und bestätigt. Zur Verifizierung dieses Ergebnisses wurde zusätzlich die HPLC angewandt. Diese Methode ermöglicht die Auftrennung von einzelnen Stoffen. Durch das Vorhandensein von nur einem Eluenten konnte auf eine kovalente Bindung zwischen Polymer und Farbstoff geschlossen werden. Die resultierende Struktur ist in Abbildung 5-1 dargestellt.

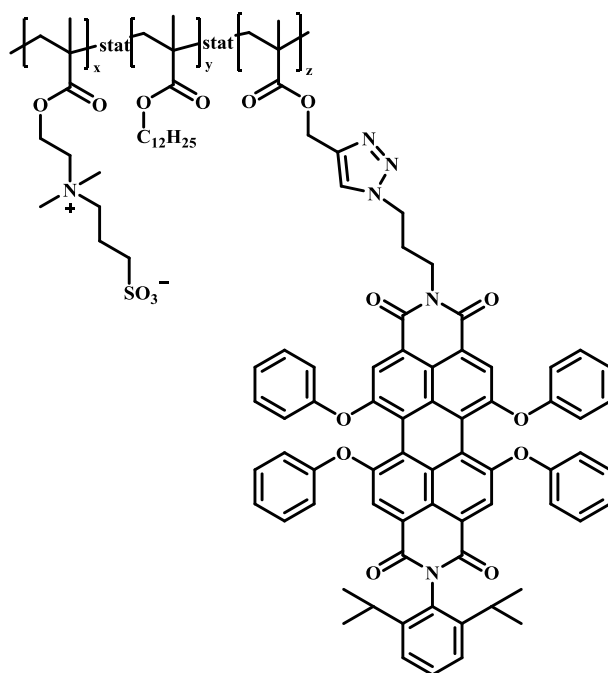


Abbildung 5-1: Chemische Struktur des zwitterionischen Polymers nach Farbstoffmarkierung mit PDI

Die Umhüllung der Au-NP wurde – wie in der Literatur beschrieben⁷ – von Daniel Valdepérez durchgeführt. Hierfür kamen 18 nm große Au-NP zum Einsatz, die mittels Alkylthiol im organischen Medium stabilisiert wurden. Diese Alkylketten konnten mit

den hydrophoben Bausteinen der Polymere in Wechselwirkung treten und ermöglichten somit die Oberflächenfunktionalisierung mit diesen.

5.3. Ergebnisse

Es ist bekannt, dass sowohl die Zusammensetzung des Copolymers als auch die daraus resultierende Ladungsdichte im Copolymer Einfluss auf die Effektivität der Umhüllung von Nanopartikeln haben. Aus diesem Grund wurde die Ladungsdichte für das hier angewandte System untersucht. Hierfür wurden drei Copolymere hergestellt, die aus DMAEMASB und LMA bestehen (Vgl. Tabelle 5-1: SB1, SB2, SB3). Die von mir synthetisierten Materialien wurden von Daniel Valdepérez für verschiedene Studien verwendet. Zunächst wurden Au-NP nach der in der Gruppe von Wolfgang Parak etablierten Methode umhüllt.⁷ Der Einsatz von SB1 führte zu Aggregaten der Au-NP, die nicht in das wässrige Medium überführt werden konnten, nachdem sie umhüllt wurden. Dies ist mit der ungenügenden Anzahl an Ladung zu erklären, die die Partikel im wässrigen Medium nicht stabilisieren kann. Die anderen beiden Polymere hingegen waren in der Lage, die Au-NP zu stabilisieren, wenn alkalische Konditionen gewählt wurden. Diese Ergebnisse waren zu erwarten und sind in Übereinstimmung mit der Literatur, die die Abhängigkeit der Ladungsdichte mit der erfolgreichen Umhüllung von Au-NP beschreibt.¹⁴

Im nächsten Schritt wurde der Einfluss der Struktur auf die Stabilität der umhüllten Au-NP untersucht. Hierfür wurden die Polymere SB2, SB3, PhC (Phosphocholin-Seitenkette), ein Polymer mit positiv geladener Seitenkette (Pos) und ein Polymer mit negativ geladener Seitenkette (Neg), für die Umhüllung von Au-NP eingesetzt. Die erfolgreiche Umhüllung der Au-NP wurde durch den Transfer ins wässrige Medium deutlich. Die aggregatfreie Umhüllung wurde mittels DLS bestätigt. Zusätzlich konnte die Abwesenheit von Aggregaten mittels UV/Vis-Spektroskopie bestätigt werden. Hier würde im Falle von Aggregationsbildung eine Signalverbreiterung des Plasmon-Peaks und eine Verschiebung der Absorption zu einer Wellenlänge von $\lambda=600-650$ nm entstehen.⁷ Da dies nicht beobachtet wurde, ist auf eine Abwesenheit von Aggregaten der umhüllten Au-NP zu schließen

Für die Anwendung im biologischen Medium ist die Stabilität gegenüber dem pH-Wert, der Salzkonzentration und der Proteinadsorption von besonderer Bedeutung. Aus diesem Grund wurde im ersten Versuch die kolloidale Stabilität der umhüllten Au-NP im pH-Wert Bereich von 5-8 mittels DLS und Zeta-Potential-Messungen untersucht. Die Werte wurden bei $t=0$ bzw. $t=24$ h bestimmt. Hierbei wurden konstante hydrodynamische Durchmesser der umhüllten Partikel nach 24 h festgestellt. Einzig die Au-NP, die mit dem negativ-geladenen Polymer umhüllt wurden, wiesen eine Verdopplung von d_h auf, die sich jedoch nicht im Zeta-Potential widerspiegelte. Dieses war konstant bei -15 mV. Alle weiteren umhüllten Au-NP zeigten ebenfalls konstante Zeta-Potentiale, bis auf die zwitter-ionischen Materialien. Wie zu erwarten war, reagierten diese auf die Änderung des pH-Wertes und zeigten isoelektrische Punkte (Zeta-Potential = 0) im physiologischen Bereich von 6,5 bis 7,5 für Au-NP-PhC und von 6 bis 7 für Au-NP-SB2.

Der Einfluss der Salz-Konzentration im Medium wurde am Beispiel von NaCl gezeigt. Hier konnte beobachtet werden, dass die mit zwitterionischen Strukturen umhüllten Au-NP eine höhere Beständigkeit gegenüber Aggregation aufweisen als die Polymere mit einfacher Ladung. Dies war mit den elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Zwitterionen zu erklären, die zu einer knäuelartigen (*coil-like*) Struktur führen. Im Gegensatz dazu liegen die Partikel mit einfacher Ladung als kollabierte Kugeln (*collapsed globule*) vor, die unter erhöhter Salzkonzentration instabil sind.¹⁵ Hervorzuheben ist zusätzlich, dass besonders die Sulfobetaingruppe einen positiven Einfluss auf die Stabilität der Au-NP ausübte. Eine exzellente Stabilität konnte auch nach 24 h bei einer Salzkonzentration von 150 mM beobachtet werden.

Auch die Protein-Adsorption, welche mit Hilfe von BSA als Model-Protein untersucht wurde, führte im Fall der zwitterionisch funktionalisierten Au-NP zu den besten Ergebnissen, wie auf Grund der Literatur zu erwarten war.¹² Im Bereich von 0,1 bis 100 μ M BSA-Lösung konnte für SB2 und SB3 eine gute Stabilität, ohne das Auftreten von Aggregation, beobachtet werden. Im Fall der mit den Polymeren Pos und Neg umhüllten Au-NP wurde eine signifikante Zunahme der D_h detektiert, die die Bildung einer Protein-Corona bestätigte, wie es auch für weitere geladene Nanopartikel in der Literatur beschrieben wird.¹⁶⁻¹⁷ Im Gegensatz dazu konnten die zwitterionischen Au-NP in allen Fällen einen D_h von 80 nm nicht überschreiten und zeigen somit, dass diese

Strukturen gegenüber der Bildung einer Protein-Corona resistenter sind als die einfach geladenen Au-NP.

5.4. Zusammenfassung

Die dargestellten Ergebnisse zeigten, dass die Ladung der Polymere, die zur Oberflächenfunktionalisierung von Au-NP eingesetzt wurden, einen deutlichen Einfluss auf die Stabilität der Partikel ausübte. Durch die von mir hergestellten Polymere mit zwitterionischen Strukturen und unterschiedlicher Zusammensetzung konnte getestet und herausgefunden werden, dass eine Mindestmenge an hydrophiler Einheit im Copolymer vorhanden sein muss, um eine erfolgreiche Stabilisierung der Au-NP im wässrigen Medium zu erzielen, wie bereits in vorangegangenen Studien für andere Systeme gezeigt werden konnte.

Um die zwitterionischen Strukturen mit einzeln, positiv wie negativ geladenen Copolymeren zu vergleichen, wurden diese ebenfalls zur Oberflächenfunktionalisierung von Au-NP eingesetzt. Die Stabilität der erfolgreich umhüllten Nanopartikel wurde gegenüber dem pH-Wert, der Salzkonzentration und der Proteinadsorption von Daniel Valdepérez untersucht. Hierbei konnte festgestellt werden, dass die zwitterionischen Strukturen den einfach geladenen Strukturen im Bereich der Salzkonzentration und der Proteinadsorption deutlich überlegen sind, wohingegen im Fall des pH-Werts alle Polymere zu aggregationsfreien Materialien im pH-Wertbereich von 5-8 führten. Diese Ergebnisse machten deutlich, dass der Einsatz von zwitterionischen Strukturen im Bereich der biomedizinischen Anwendung zu bevorzugen ist, da eine bessere Stabilität gegenüber äußeren Einflüssen und der Ausbildung einer Protein-Corona zu erwarten sind.

Für weitere Studien wurde zusätzlich ein zwitterionisches Polymer mit einem Farbstoff verknüpft, um in Zukunft die Verteilung der Polymer-Hülle und des Au-NP-Kerns nach der Zellaufnahme untersuchen zu können.

Mit Hilfe dieser Studien konnten neue Erkenntnisse über die Einsatzmöglichkeiten von zwitterionischen Polymeren für die Oberflächenfunktionalisierung von Au-NP gewonnen werden. Somit kann die positive Eigenschaft von zwitterionischen Strukturen – das *anti-biofouling* – in Zukunft in Kombination mit Au-NP eingesetzt werden. Au-

NP werden schon jetzt in der Biomedizin verwendet. Durch die Verbindung mit zwitterionischen Oberflächen kann auf diese Weise die Adsorption von beispielsweise Proteinen oder Bakterien herabgesetzt werden. Dies würde die kolloidale Stabilität im biologischen Medium erhöhen und den Wirkstofftransport oder die Visualisierung mit Au-NP effektiver machen.

5.5. Literatur

1. Pelaz, B.; del Pino, P.; Maffre, P.; Hartmann, R.; Gallego, M.; Rivera-Fernandez, S.; de la Fuente, J. M.; Nienhaus, G. U.; Parak, W. J., Surface Functionalization of Nanoparticles with Polyethylene Glycol: Effects on Protein Adsorption and Cellular Uptake. *ACS Nano*, **2015**, *9* (7), 6996-7008.
2. Huehn, J.; Carrillo-Carrion, C.; Soliman, M. G.; Pfeiffer, C.; Valdeperez, D.; Masood, A.; Chakraborty, I.; Zhu, L.; Gallego, M.; Yue, Z.; Carril, M.; Feliu, N.; Escudero, A.; Alkilany, A. M.; Pelaz, B.; del Pino, P.; Parak, W. J., Selected Standard Protocols for the Synthesis, Phase Transfer, and Characterization of Inorganic Colloidal Nanoparticles. *Chem. Mater.*, **2017**, *29* (1), 399-461.
3. Valdeperez, D.; Wang, T.; Eussner, J. P.; Weinert, B.; Hao, J.; Parak, W. J.; Dehnen, S.; Pelaz, B., Polymer-coated nanoparticles: Carrier platforms for hydrophobic water- and air-sensitive metallo-organic compounds. *Pharmacol. Res.*, **2017**, *117*, 261-266.
4. Valdeperez, D.; del Pino, P.; Sanchez, L.; Parak, W. J.; Pelaz, B., Highly active antibody-modified magnetic polyelectrolyte capsules. *J. Colloid Interface Sci.*, **2016**, *474*, 1-8.
5. Bao, C.; Beziere, N.; del Pino, P.; Pelaz, B.; Estrada, G.; Tian, F.; Ntziachristos, V.; de la Fuente, J. M.; Cui, D., Nanoprisms: Gold Nanoprisms as Optoacoustic Signal Nanoamplifiers for In Vivo Bioimaging of Gastrointestinal Cancers (Small 1/2013). *Small*, **2013**, *9* (1), 67.
6. Koh, W. L.; Tham, P. H.; Yu, H.; Leo, H. L.; Yong Kah, J. C., Aggregation and protein corona formation on gold nanoparticles affect viability and liver functions of primary rat hepatocytes. *Nanomedicine (London, U. K.)*, **2016**, *11* (17), 2275-2287.
7. Huehn, D.; Kantner, K.; Geidel, C.; Brandholt, S.; De, C. I.; Soenen, S. J. H.; Rivera-Gil, P.; Montenegro, J.-M.; Braeckmans, K.; Muellen, K.; Nienhaus, G. U.; Klapper, M.; Parak, W. J., Polymer-Coated Nanoparticles Interacting with Proteins and Cells: Focusing on the Sign of the Net Charge. *Acs Nano*, **2013**, *7* (Copyright (C) 2013 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.), 3253-3263.
8. Brault, N. D.; Gao, C.; Xue, H.; Piliarik, M.; Homola, J.; Jiang, S.; Yu, Q., Ultra-low fouling and functionalizable zwitterionic coatings grafted onto SiO₂ via a biomimetic adhesive group for sensing and detection in complex media. *Biosens. Bioelectron.*, **2010**, *25* (10), 2276-2282.
9. Zhang, H.; Chiao, M., Anti-fouling Coatings of Poly(dimethylsiloxane) Devices for Biological and Biomedical Applications. *J Med Biol Eng*, **2015**, *35* (2), 143-155.
10. Schlenoff, J. B., Zwitteration: coating surfaces with zwitterionic functionality to reduce nonspecific adsorption. *Langmuir*, **2014**, *30* (32), 9625-36.
11. Khung, Y. L.; Narducci, D., Surface modification strategies on mesoporous silica nanoparticles for anti-biofouling zwitterionic film grafting. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2015**, *226* (Part_B), 166-186.
12. Estephan, Z. G.; Schlenoff, P. S.; Schlenoff, J. B., Zwitteration As an Alternative to PEGylation. *Langmuir*, **2011**, *27* (11), 6794-6800.
13. West, S. L.; Salvage, J. P.; Lobb, E. J.; Armes, S. P.; Billingham, N. C.; Lewis, A. L.; Hanlon, G. W.; Lloyd, A. W., The biocompatibility of crosslinkable

- copolymer coatings containing sulfobetaines and phosphobetaines. *Biomaterials*, **2004**, 25 (7-8), 1195-204.
14. Geidel, C.; Schmachtel, S.; Riedinger, A.; Pfeiffer, C.; Mullen, K.; Klapper, M.; Parak, W. J., A general synthetic approach for obtaining cationic and anionic inorganic nanoparticles via encapsulation in amphiphilic copolymers. *Small*, **2011**, 7 (20), 2929-34.
 15. Ranka, M.; Brown, P.; Hatton, T. A., Responsive Stabilization of Nanoparticles for Extreme Salinity and High-Temperature Reservoir Applications. *ACS Appl Mater Interfaces*, **2015**, 7 (35), 19651-8.
 16. Grafe, C.; Weidner, A.; Luhe, M. V.; Bergemann, C.; Schacher, F. H.; Clement, J. H.; Dutz, S., Intentional formation of a protein corona on nanoparticles: Serum concentration affects protein corona mass, surface charge, and nanoparticle-cell interaction. *Int J Biochem Cell Biol*, **2016**, 75, 196-202.
 17. Weidner, A.; Grafe, C.; von der Luhe, M.; Remmer, H.; Clement, J. H.; Eberbeck, D.; Ludwig, F.; Muller, R.; Schacher, F. H.; Dutz, S., Preparation of Core-Shell Hybrid Materials by Producing a Protein Corona Around Magnetic Nanoparticles. *Nanoscale Res Lett*, **2015**, 10 (1), 992.

6. GESAMTZUSAMMENFASSUNG & AUSBLICK

Ziel der Arbeit war die Oberflächenfunktionalisierung verschiedener, anorganischer Materialien und die damit verbundene Untersuchung der Wechselwirkung zweier Materialien. Durchgeführt wurden diese Untersuchungen an unterschiedlichen Systemen. So wurden Silika-Nanokomposite hergestellt und für diesen Ansatz die dafür benötigten Nanopartikel hydrophobisiert, um eine ausreichende Kompatibilität mit der einzusetzenden Matrix zu generieren. Des Weiteren wurde die Wechselwirkung zwischen Monomeren und Polymeren zu Zinksulfid (ZnS) untersucht. Ein solches Verständnis ist für die Ölgewinnung von großer Bedeutung, da ausfallendes ZnS innerhalb der Rohre zu Verstopfung und damit verbundenen Ausbeuteverlusten führen kann. Hierbei wurde die isotherme Titrationskalorimetrie (ITC) eingesetzt. Abschließend wurden farbstoffmarkierte Polymere für die Hydrophilisierung von Gold-Nanopartikeln (Au-NP) synthetisiert, sodass die veränderte Wechselwirkung mit biologischen Medien untersucht werden konnte.

Silika-Nanokomposite

Die Herstellung und Analytik von Silika-Nanokompositen ist in der Literatur weitreichend bekannt. Dennoch stellt jede Kombination von Materialien ein individuelles System dar, welches erneut verstanden werden muss. Ziel der hier vorgestellten Studie war es, die Zusammenhänge der einzelnen Komponenten, die für die Kompositherstellung benötigt wurden, zu verstehen. Aus diesem Grund wurden das Molekulargewicht und die Zusammensetzung der Copolymer-Hülle, die zur Kompatibilisierung der Silika-Nanopartikel (SiO₂-NP) mit der Matrix diente, variiert. Gleiches wurde mit der Nanopartikelgröße, dem Füllstoffgehalt sowie dem Matrixmaterial durchgeführt und die Effekte auf die resultierenden mechanischen Eigenschaften untersucht.

Zunächst wurde erarbeitet, dass die eingesetzte Copolymerhülle, bestehend aus EHMA (2-Ethyl-Hexylmethacrylat) und PEGMA (Poly(ethylenglykol)methacrylat) in einem Verhältnis von 90:10 und einem Molekulargewicht von 7.900 bis 31.700 g/mol vorliegen soll, sodass eine Umhüllung von SiO₂-NP mit Größen von 22, 50 bzw. 80 nm erfolgreich durchgeführt werden kann.

Mit der Kombination aus Rührplatte, Ultraschallbad und Ultraschallfinger mit anschließendem *spin-coating* wurde für die Einbettung der umhüllten NP in die Methacrylat-Matrix, die sowohl Methyl- als auch Butylseitenketten tragen kann, eine homogene Verteilung erzielt.

Durch die Variation der oben genannten Parameter im Komposit konnte mit Hilfe der dynamisch-mechanischen Analyse (DMA) festgestellt werden, dass die besten mechanischen Eigenschaften mit der folgenden Kombination erzielt wurden:

- Molekulargewicht der Copolymer-Hülle: 16.000 g/mol
- Nanopartikelgröße: 22 nm
- Füllstoffgehalt: 3 Gew.%

Im Vergleich zum reinen Matrixmaterial zeigte dieser Komposit jedoch keine Verbesserung, was sowohl auf die Aggregation der Partikel während des Trocknungsprozesses als auch auf das teilweise Ablösen des Hüllenpolymers während der Einbettung in Lösung zurückzuführen ist. Die Aggregation konnte nach erfolgter DMA-Untersuchung an einer Schicht der zuvor am Transmissionselektronenmikroskop (TEM) vermessenen Probe bestätigt werden. Um die Ablösung des Hüllenpolymers, welches eine weichmachende Wirkung hat – wie in Vergleichsmessungen mittels DMA festgestellt werden konnte – zu untersuchen, wurde die Hülle mit einem Farbstoff kovalent markiert und anschließend die Partikel zur Herstellung eines Komposits eingesetzt. Dieser wurde mittels LSCFM (*engl. Laser Scanning Confocal Fluorescence Microscopy*) analysiert, wobei die Fluoreszenz, die vom Hüllenpolymer ausgeht, in allen Bereichen der Probe zu finden war. Dies ließ ein teilweises Ablösen des Hüllenpolymers vermuten.

Das Ablösen konnte weder mit Dialyse noch Zentrifugation überprüft werden. Ein Überschuss an Copolymer-Hülle wurde ebenfalls ausgeschlossen. Folglich wurde vermutet, dass schwach gebundenes Copolymer durch den Ultraschall-Eintrag während der Verarbeitung in Lösung abgelöst wurde. Dies wurde mit dem Einsatz des Mini-Extruders zur Herstellung eines Komposits in der Schmelze überprüft. Dadurch wurde gleichzeitig die Re-Aggregation während der Trocknung unterbunden. Nach der Einbettung der kompatibilisierten Partikel in die Matrix mit Hilfe eines Mini-Extruders konnte ein Material mit homogen verteilten Partikeln erhalten werden, sodass eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften auf die Größenordnung der reinen Matrix erzielt werden konnte.

Schlussendlich konnte in diesem Projekt der Einfluss der einzelnen Parameter im Komposit gezeigt werden. Gleichzeitig wurde festgestellt, dass eine homogene Einbettung den entscheidenden Schritt zum Erhalt von mechanisch stabileren Materialien darstellt. All dies wurde für Materialien, die mittels des Mehrkomponenten-Lösemittel-Systems umhüllt wurden, erstmals charakterisiert. Bislang waren *proof-of-concept* Komposite hergestellt worden, deren mechanischen Eigenschaften jedoch nicht analysiert worden waren. Im Besonderen war der Einfluss der einzelnen Komponenten nicht bekannt. Dies wurde innerhalb dieses Projekts erarbeitet.

Um weitere Einblicke in die Zusammenhänge der Komponenten innerhalb der Komposite zu erhalten, sollen in Zukunft folgende Tests erfolgen:

- 1) Einarbeitung der farbstoffmarkierten SiO₂-NP in die Matrix mittels Mini-Extrusion

Auf diese Weise kann eindeutig bewiesen werden, ob das Ablösen der Copolymer-Hülle während der Extrusion nicht mehr auftritt. Dies kann im Anschluss mittels LSCFM visualisiert werden.

- 2) Variationen der Parameter (M_w Copolymer-Hülle, Partikelgröße und -gehalt, Matrix) und anschließender Verarbeitung mittels Mini-Extrusion

Somit kann der Einfluss der einzelnen Parameter nicht nur relativ zueinander bestimmt werden, sondern auch eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Komposite gegenüber der reinen Matrix erwartet werden.

Insgesamt konnte innerhalb dieser Arbeit ein Verständnis für die Einflüsse der einzelnen Komponenten im Kompositen, wie auch der Probenvorbereitung und der Verarbeitungsschritte erhalten werden. Dies macht es in Zukunft möglich, Komposite in einem einfachen und schnellen Verfahren herzustellen. Durch die variable Copolymer-Hülle können auf diese Weise weitere Funktionen in die Komposite eingeführt werden, wie es auch am Beispiel des Farbstoffs gezeigt wurde.

Einfluss der Struktur auf die Wechselwirkung zwischen Acrylaten und Zinksulfid

Für die während der Ölgewinnung auftretenden, anorganischen Ablagerungen in den Bohrlöchern werden Additive eingesetzt. Diese verhindern durch die Wechselwirkung mit den Ablagerungen die Blockade der Rohre. Diese Materialien wurden bislang durch Ausprobieren ermittelt, ohne jedoch die Wechselwirkung oder Bindungsstärke auf die Ablagerungen zu kennen. Dies wurde innerhalb dieses Projekts erforscht. Ausgehend

von einem Material, das derzeit Anwendung als sogenannter *scale inhibitor* (SI) findet, wurden die einzelnen Bestandteile des Copolymers 2-Acrylamido-2-methylpropylsulfonsäure (AMPS) und *N*-Vinylpyrrolidon (NVP) untersucht. Aufbauend auf den Resultaten wurden weitere Strukturen getestet und diese als Homo- und Copolymere synthetisiert. Anhand der Ergebnisse konnte festgestellt werden, dass eine Vielzahl an Ankergruppen, nämlich Carbon-, Sulfon- und Phosphonsäuren für die Wechselwirkung im speziellen mit ZnS geeignet sind. Außerdem wurde eine Molekulargewichtsabhängigkeit beobachtet, die von Material zu Material individuell ist. Zuletzt konnte die Ringöffnung des eingesetzten NVP unter den im Bohrloch herrschenden, aziden Bedingungen gezeigt werden. Gemeinsam führen diese Ergebnisse zu der Erkenntnis, dass sich Phosphonsäuren im Besonderen für den Einsatz als SI eignen. Als zweiprotonige Säuren können sie starke Wechselwirkungen mit anorganischen Oberflächen eingehen. Außerdem lässt sich ein Molekulargewichtsbereich zwischen 25.000 und 65.000 g/mol vorschlagen. Um die Wasserlöslichkeit zu gewährleisten, sollte außerdem ein Anteil an PEGME eingebracht werden.

Erstmals konnte somit charakterisiert und quantifiziert werden, wieso sich SI für die Wechselwirkung mit ZnS eignen. Dank der Erkenntnisse wird es in Zukunft einfacher sein, einen neuen SI zu designen. Dennoch sind weitere Untersuchungen nötig, die beispielsweise die Synthese von Terpolymeren einschließen. Außerdem sollen auch Copolymere mit unterschiedlichen Verhältnissen, abweichend von 1:1 hergestellt werden, um den Einsatz von kostenintensiven Monomeren zu minimieren. Nach der Darstellung sollen die Materialien nach wie vor mittels ITC untersucht werden, um die Wechselwirkung mit ZnS zu charakterisieren. Zuletzt sollen die vielversprechenden Materialien in den entsprechenden Tests in Kooperation mit Clariant unter den realen Bohrlochbedingungen analysiert werden.

Oberflächenfunktionalisierung von Gold-Nanopartikeln

Um den Einfluss der Ladung im Polymer auf die Stabilität der damit funktionalisierten Au-NP zu untersuchen, wurden Polymere mittels freier-radikalischer Polymerisation hergestellt, die unterschiedliche Ladungen trugen. Zunächst wurde dabei festgestellt, dass eine Mindestmenge an hydrophilen Einheiten im Copolymer vorhanden sein muss, um eine Stabilisierung im wässrigen Medium zu erhalten. Im Anschluss konnte das Verhalten bei verschiedenen pH-Werten, Salz-Konzentrationen und gegenüber

Proteinen von Daniel Valdepérez untersucht werden. Die zwitterionischen Strukturen zeigten hierbei eine bessere Stabilität im Bereich der Salzkonzentration und der Proteinadsorption gegenüber den einfach geladenen positiven wie negativen Strukturen. Alle Polymere führten dahingegen zu aggregationsfreien Materialien im pH-Wertbereich von 5 bis 8. Diese Ergebnisse machten deutlich, dass der Einsatz von zwitterionischen Strukturen im Bereich der biomedizinischen Anwendung zu bevorzugen ist, da eine bessere Stabilität gegenüber äußeren Einflüssen und der Ausbildung einer Protein-Corona zu erwarten sind.

In Zukunft sollen Zellaufnahmestudien durchgeführt werden, um den Einfluss der Ladung nun auch mit zwitter-ionischen Vertretern vergleichen zu können, da dieser bislang nur für negative und positive Polymere dieser Art untersucht wurde. Zur separaten Lokalisierung von Kern und Hülle wurden zusätzlich farbstoffmarkierte Polymere synthetisiert. Diese Studien sollen Aufschluss über die Distribution nach der Zellaufnahme geben, da bislang nicht bekannt ist, ob die einzelnen Bestandteile nach der Aufnahme separat in der Zelle verteilt werden.

Die Ergebnisse dieser Studie brachte neue Erkenntnisse über die Einsatzmöglichkeiten von zwitterionischen Polymeren für die Oberflächenfunktionalisierung von Au-NP. Somit kann die *anti-biofouling*-Eigenschaft von zwitterionischen Strukturen in Zukunft mit Au-NP kombiniert werden. Au-NP werden schon jetzt in der Biomedizin verwendet. Das Aufbringen zwitterionischer Strukturen kann auf diese Weise die Adsorption von Proteinen oder Bakterien herabsetzen. Dies würde die kolloidale Stabilität im biologischen Medium erhöhen und den Wirkstofftransport oder die Visualisierung mit Au-NP effektiver machen.

7. EXPERIMENTELLER TEIL

7.1. Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Polymerisationen wurden unter Standard-Schlenkbedingungen durchgeführt. Alle verwendeten Chemikalien wurden über Sigma-Aldrich, Acros, abcr, Alfa Aesar, Iris Biotech, Fisher Scientific, Nanocomposix, Scientific Polymer Products, Specific Polymers oder VWR bezogen und, soweit nicht anders angegeben, ohne weitere Aufreinigung verwendet. Methacrylatbasierte Monomere wurde über Calciumhydrid getrocknet und destilliert.

7.2. Instrumentelle Analysemethoden

7.2.1. Kernresonanzspektroskopie (*engl. Nuclear Magnetic Resonance, NMR*)

¹H- und ¹³C-NMR-Messungen wurden an DRX 250-, DRX 300-, DRX 500-, und DRX 700-Spektrometern der Firma Bruker in deuterierten Lösemitteln bei 278 K durchgeführt. Hierbei wurden die Restsignale der ¹H-Kerne bzw. das der ¹³C-Kerne im Lösemittel als interner Standard verwendet, die chemische Verschiebung δ wurde in parts per million (ppm) angegeben.¹ Zweidimensionale Spektren sowie DOSY-NMR Messungen wurden am DRX 500- oder DRX 700-Spektrometer der Firma Bruker in deuterierten Lösemitteln durchgeführt. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit der Software TopSpin oder MestreNova. Als Abkürzungen für die Multiplizitäten wurden die folgenden gewählt: s=Singulett, d=Dublett, t=Triplett, q=Quartett, p=Pentett (Quintett), m=Multipllett

7.2.2. Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Größenausschlusschromatographie wurde auf MZ-Gel-Säulen SDplus 10E6, E0E4 und 500 in verschiedenen Lösemitteln (H₂O, THF) durchgeführt. Zur Kalibration dienten PMMA-Standards. Zur Detektion kamen Brechungsindex- und UV-Detektoren der Firmen Waters, ERC, Rheodyne und Soma zum Einsatz. Die Messungen wurden bei

einer Flussrate von 1 mL/min durchgeführt. Um ein vollständiges Lösen der Proben zu gewährleisten, wurden diese für mehrere Stunden auf einem Schüttler homogenisiert und durch einen 0,2 µm Teflonfilter der Firma Millipore filtriert, um mögliche unlösliche Bestandteile zu entfernen.

Da bei dieser Methode mit strukturell verwandten Materialien kalibriert wird, handelt es sich um eine relativ-Methode. Zur absolut-Bestimmung der Molekulargewichte der Polymere, wäre die Synthese von Standards des jeweiligen Polymers nötig. Auch unter optimalen Bedingungen beträgt der Fehler 3-10 %.²

7.2.3. Infrarotspektroskopie (FT-IR)

Die Aufnahme von Fourier-transformierten IR-Spektren erfolgte an einem Nicolet 730-Spektrometer mit einem single reflection ATR-IR-Probenkopf (*engl. Attenuated Total Reflection, ATR*) der Firma Thermo-Spectra-Tech. Mit Hilfe eines He/Ne-Lasers mit einer Emissionswellenlänge von 633 nm wurden die auf dem Kristall aufgetragenen Proben als Feststoff mit je 100 Scans vermessen.

7.2.4. Massenspektrometrie (FD, MALDI und ESI)

FD-MS (*engl. Field desorption mass spectrometry*) wurde an einem VG Instrument ZAB 2-SE-FPD mit einer Anregungsspannung von 8 kV durchgeführt. ESI-ToF-MS (*engl. Electrospray Ionization Time of Flight Mass Spectrometry*) wurde an einem QToF Ultima 3 der Firma Micromass/waters im positiven Modus am Institut für organische Chemie der JGU Mainz, durchgeführt.

7.2.5. Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Zur thermischen Charakterisierung der Polymere wurde TGA an einem TGA-851 der Firma Mettler Toledo durchgeführt. Hierfür wurden jeweils etwa 10 mg der Substanz unter Stickstoff-Atmosphäre bei einer Heizrate von 10 K min⁻¹ vermessen. Die TGA wurde neben der Bestimmung der Zersetzungstemperatur (T_z) auch zur Bestimmung des Gewichtsprozentualenanteils (Gew.-%) der anorganischen Füllstoffe in Kompositen verwendet.

7.2.6. Elektronenmikroskopie (REM und TEM)

REM wurde an einem Gemini-1530-Mikroskop der Firma Zeiss durchgeführt. Hierbei kamen Beschleunigungsspannungen von 100-750 kV zum Einsatz. Die Proben wurden aus Dispersion auf Si-Wafer aufgetropft oder mittels *spin-coating* zu einem gleichmäßigen Film verarbeitet. Die Darstellung mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) erfolgte an einem Tecnai-F20-Mikroskop der Firma FEI mit einer Beschleunigungsspannung von 80-200 kV. Hierfür wurden die Substanzen aus Lösung auf Kupfer-Maschen-Gitter (überzogen mit einem Kohlenstofffilm) aufgetropft. Alternativ wurden mittels eines Ultraschall-Diamantmessers Ultracut UCT der Firma Leica Schnitte von Kompositen hergestellt, um das Bulk-Verhalten zu untersuchen.

7.2.7. Dynamische Lichtstreuung (DLS)

DLS wurde an einem Zetasizer3000 der Firma Malvern durchgeführt, um den hydrodynamischen Durchmesser (D_h) zu bestimmen. Hierfür wurden die Lösungen verdünnt, sodass sie nahezu transparent erschienen. 3 mL der Probelösung wurden in eine Glasküvette gefüllt und bei einer Emissionswellenlänge von 633 nm mittels He/Ne-Lasers bei einem festen Streuwinkel von 90° vermessen. Zusätzliche Messungen wurden an einem ALV 5000 durchgeführt. Hierbei wurde die gemittelte Autokorrelationsfunktion von 5x30 sec ausgewertet. Die Messung wurde bei Raumtemperatur und 5 bis 9 Winkeln durchgeführt.

7.2.8. Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)

Zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften wurde dynamisch-mechanische Analyse an einem Advanced Thematic Expansion System (ARES) durchgeführt. Das Gerät war ausgestattet mit einem Kräfte-Wandler und einer Platten-Platten-Geometrie von 6 mm, deren Abstand 1 mm betrug. Die Messung erfolgte unter Stickstoff-Atmosphäre, die Oszillator-Scher-Deformation wurde unter Bedingungen einer kontrollierten Deformationsamplitude durchgeführt. Isochrone Temperaturabhängigkeiten von G' und G'' wurden für $\omega = 10 \text{ rad s}^{-1}$ und einer Wobbelgeschwindigkeit von 2 K/min bestimmt.

7.2.9. Spannungs-Dehnungs-Kurve

Das Spannungs-Dehnungs-Verhalten wurde mit einer Universalprüfmaschine der Firma Zwick/Roell am Modell Z005 mit einer Geschwindigkeit von 20 mm/min, einer Einspannlänge von 13 mm und einer *preload* Kraft von 0,1 N durchgeführt. Die Dicke der Materialien betrug 0,4 mm, die Breite 2 mm.

7.2.10. Fluoreszenz-Konfokalmikroskopie (*engl. Laser Scanning Confocal Fluorescence Microscopy, LSCFM*)

LSCFM-Aufnahmen wurden an einem FluoView FV300 der Firma Olympus, Japan, durchgeführt. Das Gerät war mit einem IX70 Mikroskop sowie je einem PLAPON 60x und MPLAPO 50x Objektiv ausgestattet. Das farbstoffmarkierte Polymer wurde bei einer Wellenlänge von 633 nm von einem 20 mW Argon Laser angeregt. Gemessen wurde sowohl im Fluoreszenz- als auch im Reflektionsmodus.

7.2.11. Isotherme Titrationskalorimetrie (ITC)

ITC wurde an einem VP-ITC Mikrokalorimeter der Firma Microcal, Inc. (Northampton, MA) durchgeführt. Die Messtemperatur betrug 278 K. Für eine konstante Durchmischung der Lösungen wurde eine Rührgeschwindigkeit von 308 rpm gewählt. In der Regel wurden 15 Titrationsschritte von je 15 μL durchgeführt, wobei eine Zugabe von lediglich 1,5 μL voranging. Diese diente der Regulierung von möglichen Verdünnungen während der *equilibration time*, die der eigentlichen Messung voranging. Diese Zugabe wurde bei der Datenauswertung ignoriert. Die Auswertung erfolgte mittels *Origin*.

7.2.12. HPLC (*engl. High Performance Liquid Chromatography*)

HPLC wurde an einem Agilent Technologies Series 1200 durchgeführt. Dieses war mit einem Injektionsventil Rheodyne 7725 i und ELSD-Detektor 385-LC der Firma Varian ausgestattet. Als Säulenmaterial standen Sepax CNT Sec-300, Merck WP 300 und Agilent PSM zur Verfügung, als Eluent wurden verschiedene Mischungen von THF/H₂O verwendet, welche mit 0,1 % TFA versetzt wurde. Die Flussrate betrug 1 mL/min, die Messtemperatur betrug 20 °C.

7.2.13. Step Profiler

Die Schichtdicke der Filme wurde mittels Step Profiler Tencor P-10 bestimmt.

7.2.14. Ultraschallfingler

Zur vollständigen Dispergierung der Partikel wurde ein Brandson-250D Ultraschallfingler eingesetzt, welcher mit einer Frequenz von 20 kHz und einer Leistung von 400 W arbeitete.

7.2.15. Spin-coater

Zur Herstellung der Filme wurde ein *Spin-coater* der Firma Headway Research eingesetzt, welcher mit Geschwindigkeiten von 1.000 bis 6.000 rpm betrieben wurde.

7.2.16. Mini-Extruder

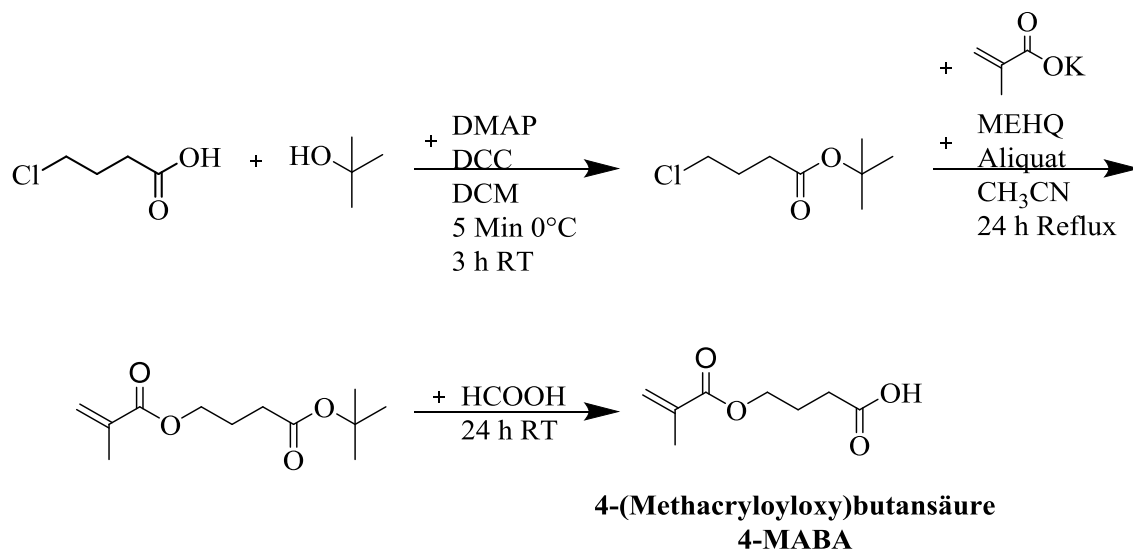
Für die Verarbeitung mittels Extruder wurde ein MiniLab Rheomix CTW 5 von Thermo Scientific Haake (gleichläufiger Doppelschneckenextruder) eingesetzt. Die Temperatur betrug 100 °C bei einer Geschwindigkeit von 25 Ncm und 71 Umdrehungen pro Minute. Für den Komposit wurden 550 mg der umhüllten Partikel mit 4,4 g PBMA gemischt, das Referenzmaterial bestand aus 5,0 g PBMA.

7.2.17. Optische Spektroskopie

UV/Vis-Absorptionsspektren wurden bei Raumtemperatur in einem Gerät des Typs Perkin-Elmer Lambda 900 gemessen. Es wurden Quatzküvetten mit 10 mm dicke verwendet. Die Messung des molaren Extinktionskoeffizienten erfolgte über die Messung bei unterschiedlichen Konzentrationen, die gegen die Absorption aufgetragen wurden. Aus der Steigung der daraus entstehenden Kurve wurde mit Hilfe des Lambert-Beerschen-Gesetztes der molare Extinktionskoeffizient errechnet. Die Konzentration betrug $9,9 \cdot 10^{-5}$ mol/L (THF).

7.3. Synthesevorschriften

7.3.1. Monomersynthese – Darstellung von 4-(Methacryloyloxy)butansäure



Das carboxensäurehaltige Monomer 4-MABA (Vgl. Kapitel 4.5.) wurde in einer Dreistufenreaktion dargestellt. Stufe eins wurde, wie in der Literatur beschrieben, durchgeführt.³ Hierfür wurden 1 g 4-Chlorbutansäure (1 eq., 6,16 mmol), 2,32 mL *tert*-Butanol (3 eq., 24,5 mmol) und 100 mg DMAP (0,1 eq., 0,816 mmol) in trockenem DCM gelöst. Das Gemisch wurde auf 0 °C heruntergekühlt, bevor 1,85 g DCC (1,1 eq., 8,98 mmol) hinzugefügt wurden. Die Lösung wurde für 5 Minuten bei 0°C und anschließend für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag (Harnsäurederivat) wurde abgetrennt und das Lösemittel mittels Vakuumevaporation entfernt. Der Rückstand wurde zweimal mit 0,5 N HCl und zweimal mit gesättigter NaHCO₃ Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und anschließend das Lösemittel mittels Vakuumevaporation entfernt. Das Produkt wurde mittels Destillation isoliert und ergab 650 mg (45 %) 4-Chlorbutansäure-*tert*-butylester.

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 3.59 (t, J = 6.5 Hz, 2H, ClCH₂CH₂), 2.37 (t, J = 6.7 Hz, 2H, CH₂COOH), 2.02 (p, J = 6.7 Hz, 2H, CH₂CH₂CH₂), 1.43 (s, 9H, C(CH₃)₃).

ESI-ToF-MS: m/z: 201,10 [M+Na]⁺

Für Stufe zwei wurde der erste Reaktionsschritt nochmals wiederholt und das erhaltene Produkt mit einer Reinheit von 90 % eingesetzt. Die Verunreinigung besteht aus überschüssigem *tert*-Butanol aus Stufe eins, welches die Reaktion nicht beeinflussen.

Die Reaktion wurde, wie in der Literatur beschrieben, durchgeführt.⁴ 5 g Chlorbutansäure-*tert*-butylester (90 %, 1 eq, 25,2 mmol), 4,59 g Kaliummethacrylat (1,5 eq, 37,8 mmol), 312 µg MEHQ (0,0001 eq, 2,52 µmol) und 509 mg Aliquat (5 eq, 1,26 mmol) wurden in 25 mL Acetonitril gelöst und für 24 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch filtriert und mit DCM extrahiert. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet, das Lösemittel wurde mittels Vakuumevaporation entfernt. Das erhaltene Produkt wurde ohne weitere Aufarbeitung für die folgende Stufe eingesetzt.

¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 6.04 (s, 1H, CH₂CCO₂), 5.66 (s, 1H, CH₂CCO₂), 4.10 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H, CO₂CH₂), 2.30 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, CH₂CO₂C(CH₃)₃), 1.87 (m, 5H, CH₂CH₂CH₂, CH₃CCO₂), 1.40 (s, 9H, C(CH₃)₃).

Stufe drei wurde, in Anlehnung an die Literatur, durchgeführt, die ähnliche Strukturen beschreibt.⁴ 2,45 g *tert*-Butyl-4-(methacryloyloxy)butanoat (1 eq, 10,7 mmol) wurden in 5,26 mL Ameisensäure (13 eq, 140 mmol) gelöst und für 24 h gerührt. Die Säure wurde mittels Vakuumevaporation entfernt, der Rückstand mit NaHCO₃-Lösung (10 %) behandelt, mit Ethylacetat gewaschen und mit HCl angesäuert. Das Rohprodukt wurde erneut mit Ethylacetat extrahiert, mit Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösemittel wurde mittels Vakuumevaporation entfernt. Ein Teil des Rohprodukts wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt (SiO₂, EtOAc/Hexan 1/3) und ergab 583 mg von 4-(Methacryloyloxy)butansäure.

¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 12.17 (s, 1H, COOH), 6.02 (s, 1H, CH₂CCO₂), 5.66 (s, 1H, CH₂CCO₂), 4.10 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H, CO₂CH₂), 2.31 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H, CH₂COOH), 2.03 – 1.62 (m, 5H, CH₂CH₂CH₂, CH₃CCO₂).

¹³C NMR (126 MHz, DMSO): δ 173.91 (CH₂COOH), 166.50 (C₂COOC), 135.86 (CH₃C₂COOC), 125.67 (CH₂CCH₃), 63.62 (CCOOCCH₂), 30.22 (CH₂COOH), 23.69 (CH₂CH₂CH₂), 17.97 (CH₃CCOOC) (Bestätigt durch 2D NMR: Cosy, HSQC 500 MHz)

ESI-ToF-MS: m/z 195,07 [M+Na]⁺

7.3.2. Synthese von Homo- Co- und Terpolymeren auf Basis von Acrylaten und Methacrylaten

7.3.2.1. Allgemeine Synthesevorschrift für die freie radikalische Polymerisation mittels 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril)

Entsprechend des angestrebten Verhältnisses wurden die Monomere (EHMA, PEGMA, MAPHOSMe₂, LMA, DMAEMA, MPC bzw. PgMA) in Toluol gelöst. Mercaptoethanol wurde als Kettenübertragungsmittel eingesetzt. Die Lösung wurde mittels zwei *freeze-pump-thaw* Zyklen entgast, bevor entsprechend des angestrebten Molekulargewichts 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) (AIBN) zugefügt wurde. Ein weiterer *freeze-pump-thaw* Zyklus wurde durchgeführt, bevor die Lösung für 16 h bei 70 °C unter Argonatmosphäre gerührt wurde. Je nach Zusammensetzung wurde das erhaltene Polymer in Methanol oder *n*-Hexan gefällt. Der Rückstand wurde anschließend für 24 h im Hochvakuum getrocknet.

Auf diese Weise wurde das Homopolymer aus EHMA (2-Ethylhexylmethacrylat) dargestellt⁵ (Tabelle 7-1). Außerdem wurden die Copolymere, aufgelistet in Tabelle 7-2 und die Terpolymere, zusammengefasst in Tabelle 7-4, nach dieser Vorschrift synthetisiert.

Tabelle 7-1: Eingesetzte Menge, Ausbeute, Molekulargewicht und Dispersität des Homopolymers P(EHMA)

Kapitel 3					
Polymer	Monomer x		Ausbeute	M_w	Đ
	[mmol]	[g]	[%]	[g/mol]	
P(EHMA)	50,43	10,00	96	192.200	1,9

Tabelle 7-2: Übersicht der synthetisierten Copolymere (bestehend aus EHMA, PEGMA, MAPHOSMe₂, LMA, DMAEMA bzw. MPC) mit eingesetzten Verhältnissen und Ausbeute

Kapitel 3					
Polymer	Monomer x		Monomer y		Ausbeute
	[mmol]	[g]	[mmol]	[g]	[%]
P(EHMA_x-stat-PEGMA_y) I	50,43	10,00	5,60	1,96	96
P(EHMA_x-stat-PEGMA_y)II	50,43	10,00	5,60	1,96	92
P(EHMA_x-stat-PEGMA_y) III	50,43	10,00	5,60	1,96	89
P(EHMA_x-stat-PEGMA_y) IV	25,21	5,00	2,80	0,980	91
P(EHMA_x-stat-PEGMA_y) V	25,21	5,00	6,30	2,21	85
Kapitel 5					
P(MAPHOSMe_{2x}-stat-LMA_y)	1,35	0,34	1,35	0,300	77
P(DMAEMA_x-stat-LMA_y) I	7,86	2,00	0,870	0,140	80
P(DMAEMA_x-stat-LMA_y) II	5,90	1,50	5,90	0,93	74
P(DMAEMA_x-stat-LMA_y) III	5,90	1,50	0,880	1,39	76
P(MPC_x-stat-LMA_y)	1,02	0,258	1,02	0,300	63

In Tabelle 7-3 ist die Zusammensetzung (bestimmt mittels NMR), das Molekulargewicht und die Dispersität (bestimmt mittels GPC) der erhaltenen Copolymere (bestehend aus EHMA, PEGMA, MAPHOSMe₂, LMA bzw. MPC) aus Tabelle 7-2 zusammengefasst.

Tabelle 7-3: Übersicht der synthetisierten Copolymere bestehend aus den Monomeren EHMA, PEGMA, MAPHOSMe₂, LMA bzw. MPC, mit Zusammensetzung (NMR), Molekulargewicht und Đ (GPC)

Kapitel 3				
Polymer	Monomer x	Monomer y	M_w	Đ
	[mol-%]	[mol-%]	[g/mol]	
P(EHMA_x-stat-PEGMA_y) I	90,0	10,0	7.900	1,6
P(EHMA_x-stat-PEGMA_y) II	85,0	15,0	12.200	1,8
P(EHMA_x-stat-PEGMA_y) III	89,0	11,0	16.000	2,2
P(EHMA_x-stat-PEGMA_y) IV	90,0	10,0	19.700	1,8
P(EHMA_x-stat-PEGMA_y) V	89,0	11,0	31.700	1,9
Kapitel 5				
P(MAPHOSMe_{2x}-stat-LMA_y)	52,0	48,0	9.900	1,9
P(DMAEMA_x-stat-LMA_y) I	86,5	13,5	8.100	1,7
P(DMAEMA_x-stat-LMA_y) II	46,0	54,0	6.300	1,7
P(DMAEMA_x-stat-LMA_y) III	37,5	62,5	4.700	1,5
P(MPC_x-stat-LMA_y)	51,0	49,0	23.000	1,6

Zur Darstellung von Terpolymeren (bestehend aus EHMA, PEGMA, PgMA, DMAEMA bzw. MAPHOSMe₂) wurde ebenfalls die oben beschriebene allgemeine Vorschrift angewandt. Die Zusammensetzung der Monomere und die Ausbeute der Polymere sind in Tabelle 7-4 zusammengefasst.

Tabelle 7-4: Übersicht der synthetisierten Terpolymere bestehend aus EHMA, PEGMA, PgMA, DMAEMA bzw. MAPHOSMe₂ mit eingesetzten Verhältnissen und Ausbeute

Kapitel 3							
Polymer	Monomer x		Monomer y		Monomer z		Ausbeute
	[mmol]	[g]	[mmol]	[g]	[mmol]	[g]	
P(EHMA_x-stat-PEGMA_y-stat-PgMA_z)	15,13	3,00	1,53	0,54	0,340	0,040	93
Kapitel 5							
P(LMA_x-stat-DMAEMA_y-stat-PgMA_z) I	27,83	7,08	5,57	0,96	22,3	3,50	95
P(LMA_x-stat-DMAEMA_y-stat-PgMA_z) II	5,90	1,50	0,240	0,030	5,90	0,93	88
P(LMA_x-stat-DMAEMA_y-stat-PgMA_z) III	5,90	1,50	0,310	0,039	9,15	1,44	90
P(LMA_x-stat-MAPHOSMe_{2y}-stat-PgMA_z) I	2,81	0,716	0,560	0,070	2,25	0,50	82
P(LMA_x-stat-MAPHOSMe_{2y}-stat-PgMA_z) II	2,81	0,716	0,560	0,070	2,25	0,50	89

In Tabelle 7-5 ist die Zusammensetzung (bestimmt mittels NMR), das Molekulargewicht und der Dispersität (GPC) der erhaltenen Terpolymere (bestehend aus EHMA, PEGMA, PgMA, DMAEMA bzw. MAPHOSMe₂) aus Tabelle 7-4 zusammengefasst.

Tabelle 7-5: Übersicht der synthetisierten Terpolymere bestehend aus EHMA, PEGMA, PgMA, DMAEMA bzw. MAPHOSMe₂ mit Zusammensetzung (NMR), Molekulargewicht und Đ (GPC)

Kapitel 3					
Polymer	Monomer x	Monomer y	Monomer z	M_w	Đ
	[mol-%]	[mol-%]	[mol-%]	[g/mol]	
P(EHMA_x-stat-PEGMA_y-stat-PgMA_z)	83	16	1	8.800	1,9
Kapitel 5					
P(LMA_x-stat-DMAEMA_y-stat-PgMA_z) I	36	2	62	4.000	1,6
P(LMA_x-stat-DMAEMA_y-stat-PgMA_z) II	45	3	53	4.200	1,6
P(LMA_x-stat-DMAEMA_y-stat-PgMA_z) III	49	5	56	9.100	1,9
P(LMA_x-stat-MAPHOSMe_{2y}-stat-PgMA_z) I	61	8	31	9.400	1,6
P(LMA_x-stat-MAPHOSMe_{2y}-stat-PgMA_z) II	60	9	31	11.200	1,8

7.3.2.2. Allgemeine Synthesevorschrift für freie radikalische Polymerisation mittels 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin) Dihydrochlorid

Die radikalische Polymerisation der hydrophilen Monomere (AMPS, SEMA, SS, VPA bzw. MA) für die Kollaboration mit Clariant wurde in Wasser unter Verwendung des wasserlöslichen Initiators 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin) Dihydrochlorid (AIBA)

durchgeführt. Die Monomere wurden entsprechend der angestrebten Zusammensetzung eingesetzt und in Wasser gelöst. Die Lösung wurde mittels Argonstrom entgast, bevor der Initiator entsprechend des angestrebten Molekulargewichts hinzugegeben wurde. Anschließend wurde erneut entgast und die Lösung für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufreinigung erfolgte mittels Dialyse in Wasser.

Auf diese Weise wurden die Homopolymere aus AMPS, SEMA, SS, VPA bzw. MA dargestellt (Tabelle 7-6). Außerdem wurden die Copolymere (bestehend aus MA, AMPS, VPA, PEGMe, SEMA bzw. PEGMA), aufgelistet in Tabelle 7-7, nach dieser Vorschrift synthetisiert.

Tabelle 7-6: Übersicht der synthetisierten Homopolymere bestehend aus AMPS, SEMA, SS, VPA bzw. MA mit eingesetzten Verhältnissen, Molekulargewicht, \bar{M}_w (GPC) und Ausbeute

Kapitel 4					
Polymer	Monomer		M_w	\bar{M}_w	Ausbeute
	[mmol]	[g]			
P(AMPS) I	4,83	1,00	23.600	2,9	92
P(AMPS) II	4,83	1,00	27.200	2,7	93
P(AMPS) III	4,83	1,00	179.000	6,3	88
P(SEMA) I	5,15	1,00	21.000	3,0	71
P(SEMA) II	5,15	1,00	26.800	4,7	73
P(SEMA) III	5,15	1,00	89.200	3,7	70
P(SS) I	4,85	1,00	17.400	3,9	85
P(SS) II*	4,85	1,00	70.000		
P(SS) III	4,85	1,00	82.000	3,9	81
P(VPA) I	2,31	0,25	600	1,8	57
P(VPA) II	2,31	0,25	1.700	1,5	75
P(VPA) III	2,31	0,25	13.500	1,9	81
P(VPA) IV*	2,78	0,30	24.000	2,2	
P(VPA) V	2,78	0,30	37.100	2,0	87
P(VPA) VI	2,31	0,25	50.000	1,8	77
P(MA) I	2,90	0,25	2.100	3,6	89
P(MA) II	2,90	0,25	3.400	3,0	92

Kapitel 4					
Polymer	Monomer		M_w	\bar{D}	Ausbeute
	[mmol]	[g]	[g/mol]		
P(MA) III*	2,90	0,25	9.500		
P(MA) IV	2,90	0,25	64.400	1,2	61

*:Kommerzielles Produkt, zum Teil kein \bar{D} angegeben

Tabelle 7-7: Übersicht der synthetisierten Copolymere bestehend aus MA, AMPS, VPA, PEGMe, SEMA bzw. PEGMA mit eingesetzten Verhältnissen und Ausbeute

Kapitel 4					
Polymer	Monomer x		Monomer y		Ausbeute
	[mmol]	[g]	[mmol]	[g]	
P(MA _x -stat-AMPS _y) I	0,387	0,075	3,48	0,30	75
P(MA _x -stat-AMPS _y) II	0,387	0,075	3,48	0,30	98
P(MA _x -stat-AMPS _y) III	0,387	0,075	3,48	0,30	80
P(VPA _x -stat-MA _y) I	0,926	0,10	0,926	0,08	73
P(VPA _x -stat-MA _y) III	0,926	0,10	0,926	0,08	81
P(PEGMe _x -stat-VPA _y) I	0,463	0,20	0,463	0,05	53
P(PEGMe _x -stat-VPA _y) II	0,463	0,20	0,463	0,05	57
P(PEGMe _x -stat-VPA _y) III	0,463	0,20	0,463	0,05	55
P(SEMA _x -stat-PEGMA _y) I	0,515	0,10	0,515	0,23	88
P(SEMA _x -stat-PEGMA _y) II	0,515	0,10	0,515	0,23	92

In Tabelle 7-8 ist die Zusammensetzung (bestimmt mittels NMR), das Molekulargewicht und die Dispersität (bestimmt mittels GPC) der erhaltenen Copolymere (bestehend aus MA, AMPS, VPA, PEGMe, SEMA bzw. PEGMA) aus Tabelle 7-7 zusammengefasst.

Tabelle 7-8: Übersicht der synthetisierten Copolymere bestehend aus MA, AMPS, VPA, PEGMe, SEMA bzw. PEGMA mit Zusammensetzung (NMR), Molekulargewicht und \bar{M}_w (GPC)

Kapitel 4				
Polymer	Monomer x	Monomer y	M_w	\bar{M}_w
	[mol-%]	[mol-%]	[g/mol]	
P(MA_x-stat-AMPS_y) I	45	55	4.800	3,1
P(MA_x-stat-AMPS_y) II	50	50	16.200	2,7
P(MA_x-stat-AMPS_y) III	47	53	145.300	3,7
P(VPA_x-stat-MA_y) I	53	47	89.700	1,8
P(VPA_x-stat-MA_y) III	51	49	121.000	1,7
P(PEGMe_x-stat-VPA_y) I	50	50	25.600	4,3
P(PEGMe_x-stat-VPA_y) II	52	48	65.100	4,2
P(PEGMe_x-stat-VPA_y) III	55	45	271.500	3,0
P(SEMA_x-stat-PEGMA_y) I	49	51	75.000	4,1
P(SEMA_x-stat-PEGMA_y) II	51	49	113.200	4,7

7.3.3. Postfunktionalisierung zum Einführen von Ladung und Farbstoff

7.3.3.1. Esterhydrolyse der Phosphonsäureester zum Einführen einer negativen Ladung

Die als Ester geschützten Phosphonsäuren von MAPHOSMe₂ wurden nach der Polymerisation mittels Trimethylsilylbromid (TMSBr) zur freien Phosphonsäure entschützt. Diese Reaktionen wurden in Anlehnung an die Literatur durchgeführt.⁶ Hierzu wurden die Polymere, die methylierte MAPHOS-Monomere enthielten, in DCM gelöst (20 mL pro 1 g Polymer). 6 eq TMSBr (bezogen auf die Menge an MAPHOS) wurden hinzugegeben. Die Lösung wurde in einem Glas-Druckgefäß der Firma Sigma Aldrich bei 60 °C für 24 Stunden gerührt. Die vollständige Reaktion wurde mittels ¹H-NMR überprüft, woraufhin das Lösemittel unter reduziertem Druck entfernt wurde. Der Rückstand wurde in THF gelöst und in Methanol gefällt. Der Niederschlag wurde unter Vakuum getrocknet.

7.3.3.2. Quaternisierung zum Einführen einer positiven Ladung

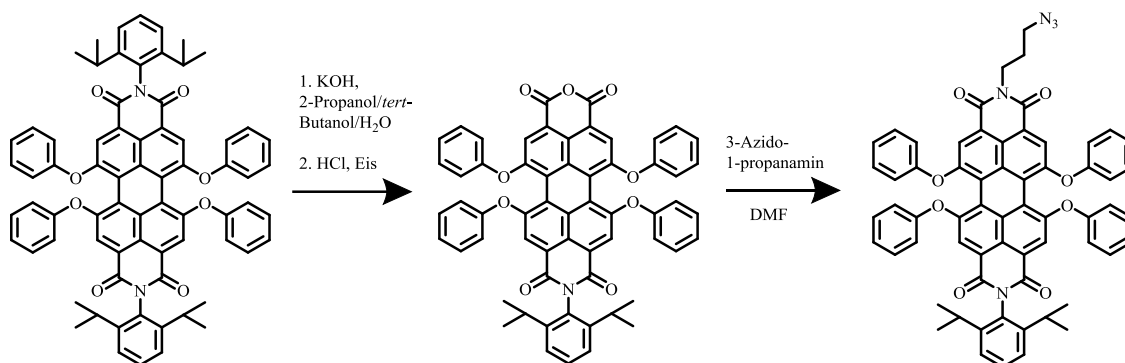
Zum Einführen einer positiven Ladung in die Seitenkette wurde DMAEMA mittels Methyljodid (MeI) quaternisiert. Diese Reaktionen wurden in Anlehnung an die Literatur durchgeführt.⁶ Hierzu wurde das Polymer, das DMAEMA enthielt, in DCM gelöst (20 mL pro 1 g Polymer). 1 eq MeI (bezogen auf die Menge an DMAEMA) wurde hinzugegeben. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur für 24 Stunden gerührt. Die vollständige Reaktion wurde mittels ¹H-NMR überprüft, woraufhin das Lösemittel unter reduziertem Druck entfernt wurde. Der Rückstand wurde in THF gelöst und in Methanol gefällt. Der Niederschlag wurde unter Vakuum getrocknet.

7.3.3.3. Quaternisierung zum Einführen einer zwitterionischen Ladung

Zum Einführen einer zwitterionischen Ladung in die Seitenkette wurde DMAEMA mittels 1,3-Propansulton umgesetzt. Diese Reaktionen wurde in Anlehnung an die Literatur durchgeführt.⁷ Hierzu wurde das Polymer, das DMAEMA enthielt, (40 mL pro 1 g Polymer) und 1,1 eq 1,3-Propansulton (bezogen auf die Menge an DMAEMA) in Chloroform gelöst und langsam zu der Polymerlösung hinzugegeben. Die Lösung wurde bei 66 °C für 24 Stunden gerührt. Die vollständige Reaktion wurde mittels ¹H-NMR überprüft. Zum Entfernen des überschüssigen 1,3-Propansultons wurde die Lösung mehrfach mit wässriger NaCl-Lösung (1 %) extrahiert, bis die Signale bei 2,6 ppm, 3,2 ppm und 4,49 ppm im ¹H-NMR (CDCl₃) nicht mehr zu sehen waren. Die organische Phase wurde unter reduziertem Druck eingeeengt und der Rückstand unter Vakuum getrocknet.

7.3.3.4. Farbstoffmarkierung

Zur Farbstoffmarkierung verschiedener, ethynylhaltiger Terpolymere (Vgl. Kapitel 3.6.1 und Kapitel 5.2) wurde ein auf PDI basierender Farbstoff mit einem Azid funktionalisiert, um anschließend an zuvor synthetisierte Terpolymere kovalent gebunden zu werden. Hierzu wurde die im Folgenden beschriebene Synthese durchgeführt. Der erste Schritt wurde wie in der Dissertation von Chen Li beschrieben, durchgeführt.⁸ Der zweite Schritt⁹ sowie die Click-Reaktion am ethynylfunktionalisierten Polymer¹⁰ erfolgten in Anlehnung an die Literatur, die verwandte Systeme beschreibt.



7.3.3.4.1. Verseifung von PDI

3.78 g PDI (1 eq, 3,50 mmol) wurden in 0,25 L 2-Propanol:*tert*-Butanol (v:v 1:1) und 100 g KOH (509 eq, 1,78 mol) in 25 mL H₂O gelöst. Die Lösungen wurden vereint und unter Argon bei 110 °C für 2 Stunden refluxiert. Die Reaktion wurde sorgfältig mittels Dünnschichtchromatographie (in DCM) beobachtet, um das Entstehen der Nebenprodukte zu kontrollieren. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung in 0,5 L H₂O und 150 mL HCl_{conc} gegeben, ein Becherglas Eis wurde hinzugefügt, um die Reaktion abzukühlen. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und unter Vakuum bei 60 °C im Vakuumofen getrocknet. Der resultierende Rückstand wurde aus 100 mL Essigsäure bei 80 °C umkristallisiert und in Wasser gefällt. Das Produkt konnte mittels säulenchromatographischer Aufreinigung (SiO₂, DCM) erhalten werden und ergab 565 mg (17,5 %) PDI-Monoimid.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.1 (d, *J*=6.9 Hz, (CH₃)₂CHPh), 2.7 (hept, *J*=6.8 Hz, (CH₃)₂CHPh), 7.0 (m, *o*-OPh), 7.1 (m, *p*-OPh), 7.3 (m, *m*-NPh, *m*-OPh), 7.5 (t, *J*=7.8, *p*-NPh), 8.2 (s,s, C₆H₁)

FD-MS: *m/z*: 920,3 (berechnet für C₆₀H₄₁NO₉ = 919,3)

7.3.3.4.2. Einführung des Azids

565,8 mg (1 eq, 615,01 μmol) des zuvor synthetisierten PDI-Monoimids wurden in 20 mL DMF gelöst und 60,37 μL 3-Azido-1-propanamin (1 eq, 615,01 μmol) hinzugefügt. Die Lösung wurde für 24 Stunden bei 70 °C gerührt und führte zur vollständigen Umsetzung des Edukts.

¹H-NMR (700 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.1 (d, *J*=6.9 Hz, (CH₃)₂CHPh), 2.0 (p, *J*=6.9 Hz, CH₂CH₂CH₂N₃), 2.7 (hept, *J*=6.8 Hz, (CH₃)₂CHPh), 3.4 (t, *J*=6.8 Hz, CH₂CH₂CH₂N₃), 4.2 (t, *J*=7.0 Hz, CH₂CH₂CH₂N₃), 7.0 (m, *o*-OPh), 7.1 (m, *p*-OPh), 7.3 (m, *m*-NPh, *m*-

OPh), 7.5 (t, $J=7.8$, *p*-NPh), 8.2 (s,s, C₆H₁)

FD-MS: m/z 1002,2 (berechnet für C₆₃H₄₇N₅O₈ = 1001,3)

UV-Vis (THF): λ_{max} (ϵ) = 438 (0,047), 490 (0,035), 529 (0,093), 566 (0,146)

Der molare Extinktionskoeffizient von PDI-N₃ in THF beträgt 36.000 L/mol*cm.

7.3.3.4.3. Click-Reaktion zwischen PDI und Terpolymer

Um ein ethynylhaltiges Terpolymer (Vgl. Kapitel 3.6.1 und Kapitel 5.2) mit dem azidfunktionalisiertem PDI-basierten Farbstoff zu markieren, wurde das Polymer in THF gelöst (40 mL pro 1 g Polymer), 1 eq PDI-N₃ (bezogen auf die Menge an PPgMA) und 2 eq PMDETA (bezogen auf PDI-N₃) hinzugefügt.¹⁰ Die Lösung wurde für 10 Minuten mittels Argonstrom entgast, bevor 1 eq CuBr (bezogen auf PDI-N₃) hinzugegeben wurde. Die Lösung wurde für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das CuBr wurde mittels säulenchromatographischer Aufreinigung (Aluminiumoxid) entfernt, weitere kleine Moleküle wurden mittels Dialyse entfernt. Die erfolgreiche Konjugation wurde mittels DOSY-NMR, die Vollständigkeit mittels ¹H-NMR bestätigt.

7.3.4. Umhüllung der SiO₂-NP mit amphiphilen Copolymeren

Für die standardmäßige Umhüllung der SiO₂-NP wurde eine wässrige Dispersion mit 34 Gew.-% SiO₂-NP eingesetzt. Diese wurde mit 2 mL Ethanol vermischt. In einem weiteren Gefäß wurden 100 mg des amphiphilen Copolymers in 6 mL *n*-Heptan gelöst. Unter Rühren wurde die Partikellösung langsam zur Polymerlösung hinzugetropft. Eine Monophasenphase wurde gebildet. Im Anschluss wurden 0,2 mL H₂O (entionisiert) hinzugegeben, um eine Phasenseparation zu induzieren. Zur vollständigen Trennung wurde das Gemisch über Nacht stehen gelassen und am folgenden Tag wurde die organische Phase mit einer Spritze separiert. Die erfolgreiche Umhüllung kann mittels DLS, TGA, IR und SEM überprüft werden und ist in den entsprechenden Kapiteln näher erläutert.

7.3.5. Herstellung von Silika-Nanokompositen

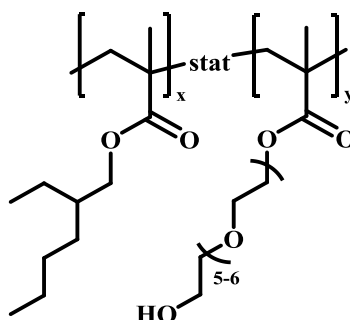
Für die Herstellung von Silika-Nanokompositen wurden die zuvor umhüllten SiO₂-NP mit der Matrix im angestrebten Verhältnis gemischt. Die Materialien wurden in THF (20 mL / 1 g) gelöst, für 24 h bei 600 rpm gerührt, anschließend für 16 h mittels Ultraschallbad behandelt und zum Schluss für 12 Min. mittels Ultraschallfinger dispergiert. Zur Herstellung von REM-Proben wurde direkt im Anschluss die Rotationsbeschichtung durchgeführt. Zum Trocknen der Materialien wurde das Lösemittel mittels Rotationsverdampfung entfernt und das Material im Anschluss für 1 Woche im Vakuumofen bei 100 °C getrocknet.

7.4. NMR-Daten der Polymere

Im Folgenden sind die NMR-Daten der oben beschriebenen Polymere aufgelistet. Die Zusammensetzungen, Molekulargewichte und PDI sind in den vorangegangenen Tabellen aufgeführt. Weiterführende Analytik ist, wenn relevant, in den entsprechenden Kapiteln beschrieben.

PEHMA-*stat*-PPEGMA

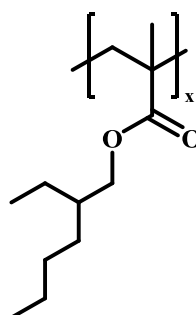
Kapitel 3, PEHMA-*stat*-PPEGMA Polymer III



$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.05$ (s, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), $4.02 - 3.72$ (s, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}$), $3.72 - 3.56$ (s, $\text{CO}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{5-6}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), $2.16 - 1.75$ (m, CH_2CCH_3), 1.54 (s, CH), $1.46 - 1.17$ (m, CHCH_2CH_3 , $\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), $1.17 - 0.50$ (m, CHCH_2CH_3 , $\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$).

PEHMA Homopolymer

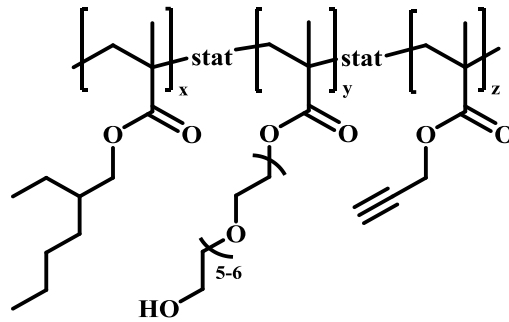
Unterkapitel 3.3.4.1.



$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, Chloroform-*d*) $\delta = 3.8$ (s, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}$), $2.0 - 1.7$ (m, CH_2CCH_3), 1.6 (s, CH), $1.5 - 1.2$ (m, $\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.0 (s, CHCH_2CH_3), $1.0 - 0.7$ (m, CHCH_2CH_3 , $\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$).

PEHMA-*stat*-PPEGMA-*stat*-PgMA

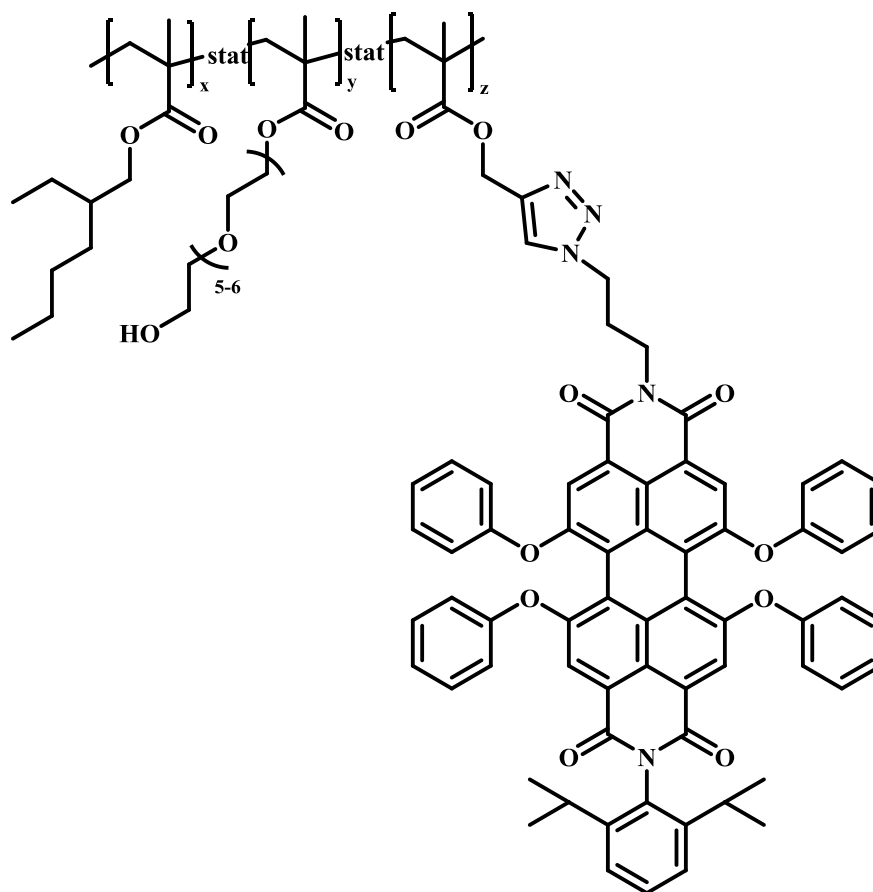
Unterkapitel 3.6.1.



$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, Chloroform-*d*) $\delta = 4.6$ (s, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CCH}$), 4.1 (s, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.9 (s, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}$, $\text{CO}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{5-6}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 2.1 – 1.7 (m, CH_2CCH_3), 1.6 – 1.5 (m, CH_2CCH , CH), 1.5 – 1.2 (m, CHCH_2CH_3 , $\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1.2 – 0.6 (m, CHCH_2CH_3 , $\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$).

PEHMA-*stat*-PPEGMA-*stat*-PPgMAPDI

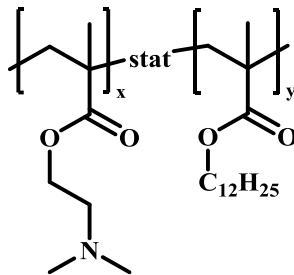
Unterkapitel 3.6.1.



¹H NMR (500 MHz, Methylene Chloride-*d*₂) δ = 8.2 (s, s, C₆H₁), 7.5 (*J*=7.8, *p*-NPh), 7.3 (m, *m*-NPh), 7.2 (s, *m*-OPh), 7.1 (s, CCHN), 7.1 – 7.0 (m, *p*-OPh), 4.1 (m, CO₂CH₂CCH, CO₂CH₂CH₂O), 3.9 (s, CO₂CH₂CH), 3.7 (s, CO₂(CH₂CH₂O)₅₋₆CH₂CH₂OH), 2.2 (s, CH₂CCH), 1.9 (m, CH₂CCH₃, CH₂CCH), 1.6 (m, CH), 1.4 (m, CHCH₂CH₃, CH(CH₂)₃CH₃), 1.1 (m, CHCH₂CH₃), 0.9 (m, CH(CH₂)₃CH₃).

PDMAEMA-*stat*-PLMA

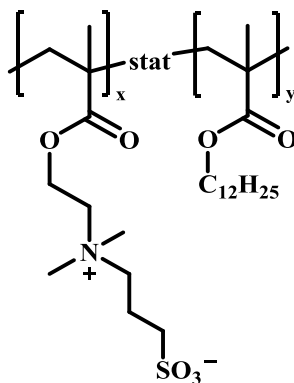
Kapitel 5



$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.0$ ppm (s, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.9 (s, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}_{11}\text{H}_{23}$); 2.3 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 2.5 (s, NCH_2); 1.8 (s, CCH_2); 1.6 (s, $(\text{CH}_2)_{10}$); 1.3 (s, $(\text{CH}_2)_{10}$); 1.0 (s, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2$); 0.9 (s, CCH_3)

PDMAEMASB-*stat*-PLMA

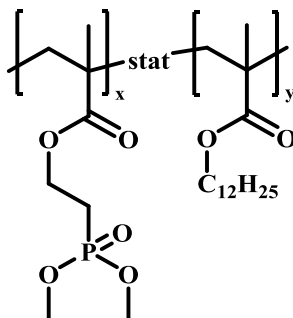
Kapitel 5



$^1\text{H-NMR}$ kann aufgrund von auftretender Mizellbildung im organischen Lösemittel nicht ausgewertet werden.

PMAPHOSMe₂-stat-PLMA

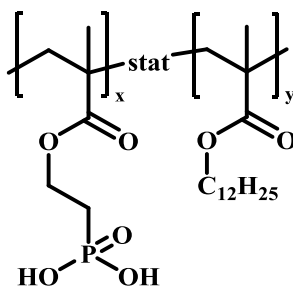
Kapitel 5



¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 4.2$ (s, CO₂CH₂CH₂P(O)(OCH₃)₂), 3.9 (s, CO₂CH₂C₁₁H₂₃), 3.8 (d, P(O)(OCH₃)₂), 2.2 (s, CH₂P(O)(CH₃)₂), 1.9 (s, CCH₂), 1.6 (s, (CH₂)₁₀), 1.3 (s, (CH₂)₁₀), 1.0 (s, CH₃(CH₂)₁₀CH₂), 0.9 (s, CCH₃)

PMAPHOS-stat-PLMA

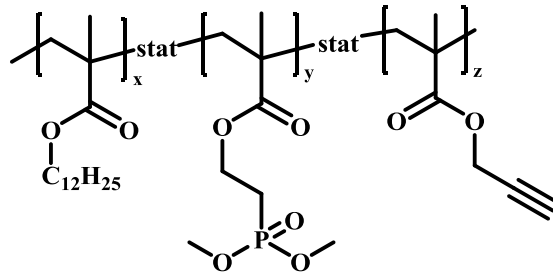
Kapitel 5



¹H NMR (250 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.5$ (s, P(O)(OH)₂), 4.2 (s, CO₂CH₂CH₂PO₃H₂), 3.9 (s, CO₂CH₂C₁₁H₂₃), 2.1 (s, CH₂PO₃H₂), 1.9 (s, CCH₂), 1.6 (s, (CH₂)₁₀), 1.3 (s, (CH₂)₁₀), 1.0 (s, CH₃(CH₂)₁₀CH₂), 0.9 (s, CCH₃)

PLMA-*stat*-PMAPHOSMe₂-*stat*-PPgMA LA113

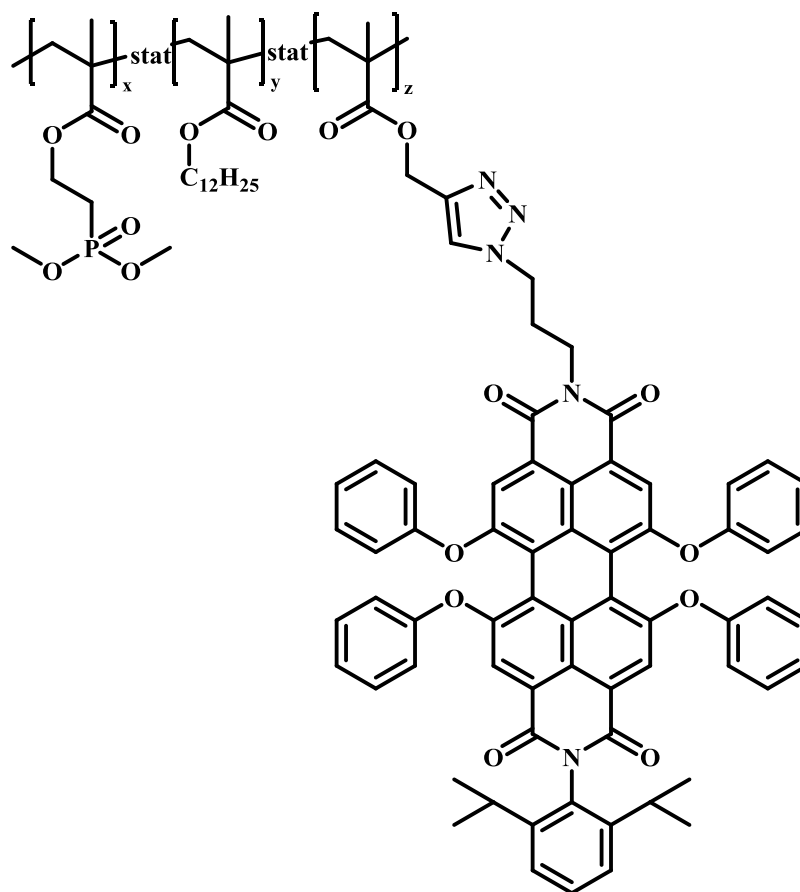
Kapitel 5



¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ = 4.5 (s, CO₂CH₂CCH), 4.1 (s, CO₂CH₂CH₂P), 3.9 (s, CO₂CH₂C₁₂H₂₅), 3.7 (d, P(O)(OCH₃)₂), 2.4 (s, CCH), 2.1 (s, CH₂P), 1.8 (s, CCH₂), 1.6 (s, CH₂CH₂(CH₂)₉), 1.2 (s, (CH₂)₉), 1.1 (s, CH₂CH₃), 0.8 (s, CCH₃).

PLMA-*stat*-PMAPHOSMe₂-*stat*-PPgMAPDI

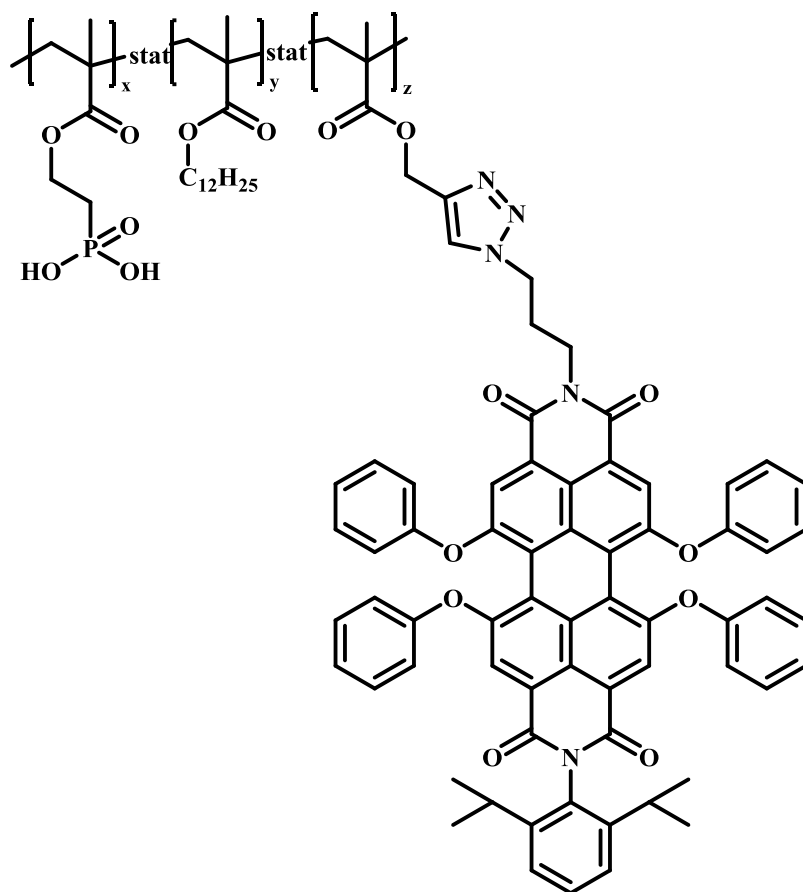
Kapitel 5



¹H NMR (700 MHz, Methylene Chloride-*d*₂) δ = 8.1 (s, s, C₆H₁), 7.4 (*J*=7.8, *p*-NPh), 7.3 (m, *m*-NPh, *m*-OPh, CCHN), 7.1 (m, *p*-OPh), 6.9 (m, *o*-OPh), 4.3 (s, CO₂CH₂CCH), 4.1 (m, CO₂CH₂CH₂P, CH₂CH₂CH₂N₃), 3.8 (s, CO₂CH₂C₁₂H₂₅, P(O)(OCH₃)₂), 2.6 (s, CH₂CH₂CH₂N₃, (CH₃)₂CHPh), 2.4 – 2.1 (m, CH₂P), 2.1 – 1.6 (m, CCH₂, CH₂CH₂CH₂N), 1.5 (s, CH₂CH₂(CH₂)₉), 1.4 – 1.1 (m, CH₂)₉, (CH₃)₂CHPh), 1.0 (s, CH₂CH₃), 0.8 (s, CCH₃).

PLMA-*stat*-PMAPHOS-*stat*-PPgMAPDI

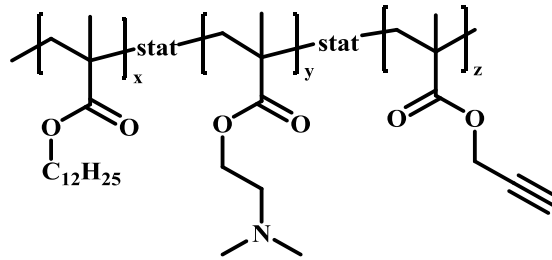
Kapitel 5



$^1\text{H NMR}$ (700 MHz, Methylene Chloride- d_2) δ = 8.1 (s, s, C_6H_1), 7.4 ($J=7.8$, $p\text{-NPh}$), 7.3 (m, $m\text{-NPh}$, $m\text{-OPh}$, CCHN), 7.1 (m, $p\text{-OPh}$), 6.90 (m, $o\text{-OPh}$), 4.3 (s, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CCH}$), 4.1 (m, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$), 3.8 (s, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}$), 2.6 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHPh}$), 2.4 – 2.1 (m, CH_2P), 2.1 – 1.6 (m, CCH_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 1.5 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_9$), 1.4 – 1.1 (m, CH_2), $(\text{CH}_3)_2\text{CHPh}$), 1.0 (s, CH_2CH_3), 0.8 (s, CCH_3).

PLMA-*stat*-PDMAEMA-*stat*-PPgMA

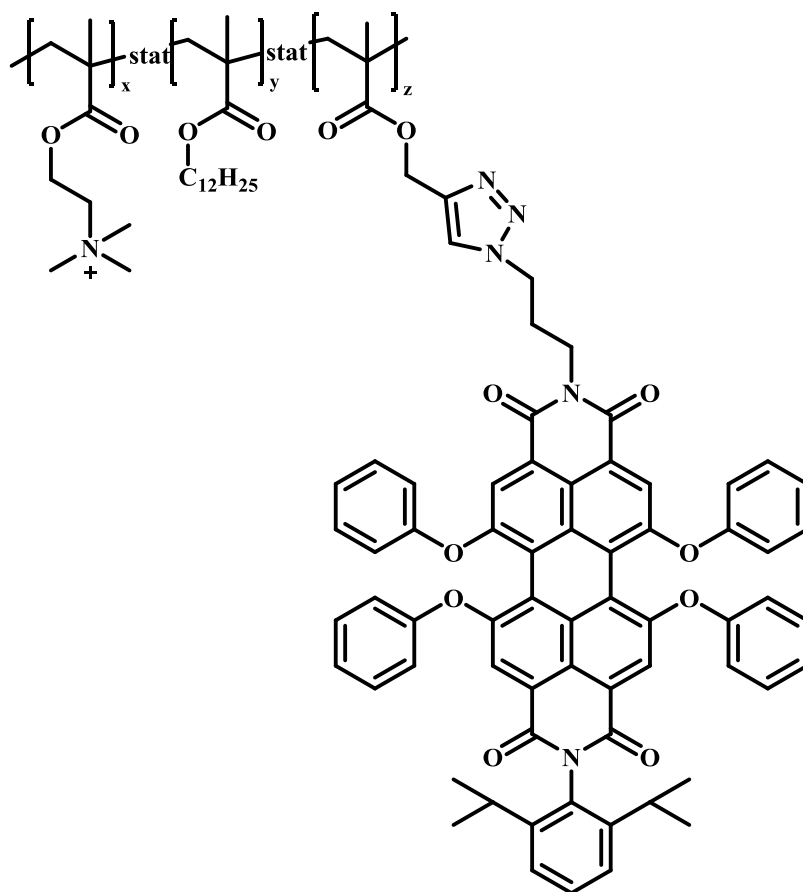
Kapitel 5



¹H-NMR (700 MHz, D₂O): δ = 4.6 (s, CO₂CH₂CCH), 4.0 (s, CO₂CH₂CH₂N), 3.9 (s, CO₂CH₂C₁₁H₂₃), 2.5 (s, CH₂N), 2.2 (s, N(CH₃)₂), 1.9 (m, CCH₂), 1.6 (s, CH₂CH₂(CH₂)₉); 1.3 (s, (CH₂)₉); 1.0 (s, CH₂CH₃), 0.9 (s, CCH₃)

PLMA-*stat*-PDMAEMA-*stat*-PPgMA

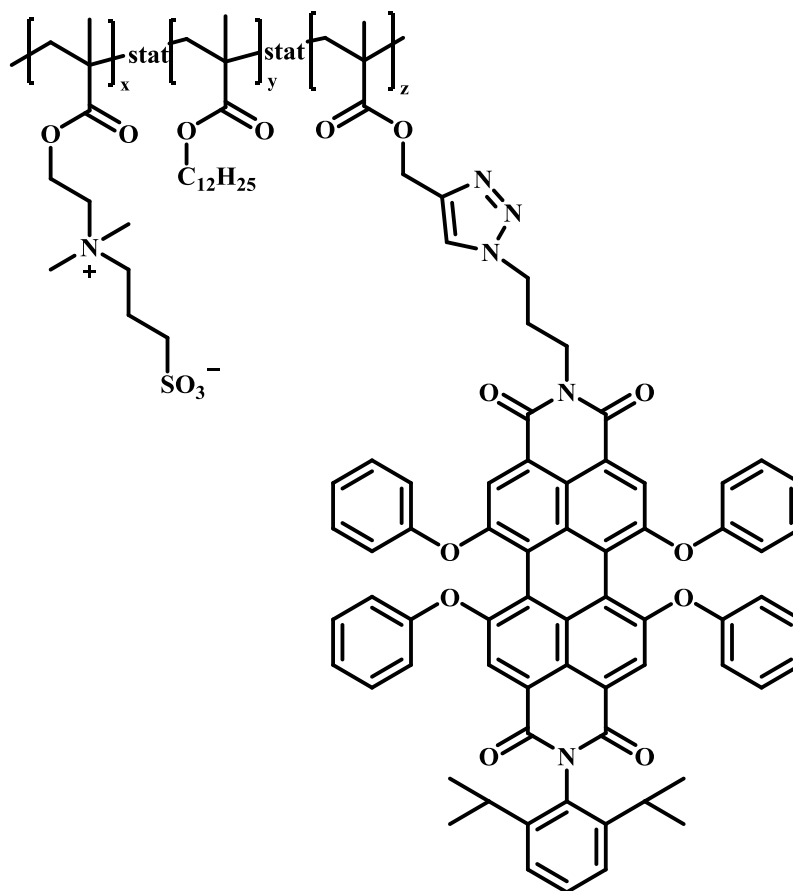
Kapitel 5



$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, D_2O): $\delta = 8.2$ (s, s, C_6H_1), 7.5 (t, $J=7.8$, $p\text{-NPh}$), 7.3 (m, $m\text{-NPh}$, $m\text{-OPh}$, CCHN), 7.1 (m, $p\text{-OPh}$), 7.0 (m, $o\text{-OPh}$), 4.6 (s, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CCH}$), 4.1 (t, $J=7.3$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$), 4.0 (s, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.9 (s, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}_{11}\text{H}_{23}$), 3.3 (t, $J=7.0$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$), 2.7 (m, $(\text{CH}_3)_2\text{CHPh}$), 2.5 (s, CH_2N), 2.2 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1.9 (m, CCH_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$), 1.6 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_9$); 1.3 (s, $(\text{CH}_2)_9$); 1.1 (d $J=6.7$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHPh}$), 1.0 (s, CH_2CH_3), 0.9 (s, CCH_3);

PLMA-*stat*-PDMAEMA-*stat*-PPgMAPDI

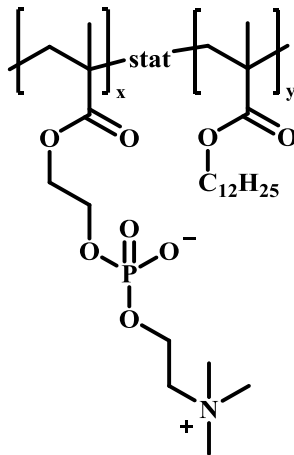
Kapitel 5



$^1\text{H-NMR}$ (700 MHz, D_2O): $\delta = 8.2$ (s, s, C_6H_1), 7.5 (t, $J=7.8$, $p\text{-NPh}$), 7.3 (m, $m\text{-NPh}$, $m\text{-OPh}$, CCHN), 7.1 (m, $p\text{-OPh}$), 7.0 (m, $o\text{-OPh}$), 4.4 (m, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CCH}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$), 4.1 (t, $J=7.3$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$), 4.0 (s, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.9 (s, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}_{11}\text{H}_{23}$), 3.3 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$), 2.7 (m, $(\text{CH}_3)_2\text{CHPh}$), 2.5 (s, CH_2N), 2.2 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 1.9 (m, CCH_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$), 1.6 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_9$); 1.3 (s, $(\text{CH}_2)_9$); 1.1 (d $J=6.7$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHPh}$), 1.0 (s, CH_2CH_3), 0.9 (s, CCH_3)

PMPC-*stat*-PLMA

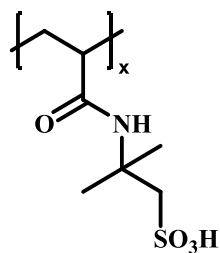
Kapitel 5



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O): $\delta = 4.3$ (m, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$; $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 4.1 (s, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}_{11}\text{H}_{23}$), 4.3 (s, $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 3.7 (s, CH_2N), 3.2 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$), 1.9 (s, CCH_2), 1.7 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_9$); 1.4 (s, $(\text{CH}_2)_9$); 1.1 (s, CH_2CH_3), 0.9 (s, CCH_3)

PAMPS

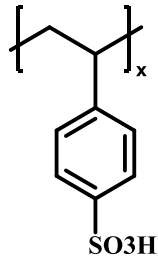
Unterkapitel 4.7. – PAMPS IV



$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, Deuterium Oxide) $\delta = 3.6 - 3.2$ (s, $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$), 2.1 (s, CHCH_2), 1.5 (s, $\text{NHC}(\text{CH}_3)_2$).¹¹

PSS

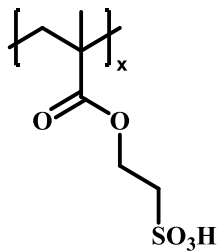
Unterkapitel 4.7. – PSS II



$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6) $\delta = 7.7 - 7.2$ (s, *o*-Ph), 6.4 (s, *m*-Ph), 1.8 – 1.5 (s, CH₂CH).¹²

PSEMA

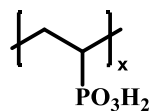
Unterkapitel 4.7. – PSEMA III



$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6) $\delta = 4.1$ (s, CO₂CH₂), 2.9 (s, CH₂SO₃H), 2.1 – 1.6 (m, CCH₂), 1.1 – 0.6 (m, CCH₃).

PVPA

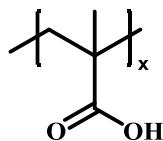
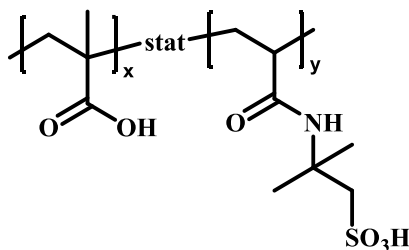
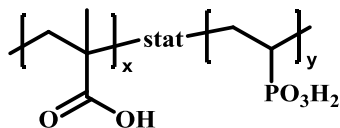
Unterkapitel 4.7. – PVPA V



$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, Deuterium Oxide) $\delta = 2.3$ (s, CHPO₃H₂), 2.2 – 1.2 (m, CH₂CH).¹³

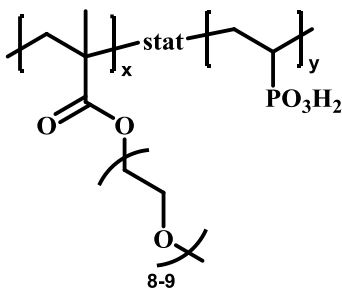
PMA

Unterkapitel 4.7. – PMA IV


 $^1\text{H NMR (300 MHz, Deuterium Oxide)} \delta = 1.9 \text{ (s, } \underline{\text{CH}_2\text{CH}}), 1.6 - 0.6 \text{ (s, } \text{CH}_2\underline{\text{CH}}).$ ¹⁴
PMA-*stat*-PAMPSUnterkapitel 4.8. – PAMPS-*stat*-MA IV
 $^1\text{H NMR (300 MHz, Deuterium Oxide)} \delta = 3.5 - 3.1 \text{ (s, } \underline{\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}}), 1.9 \text{ (m, } \underline{\text{CHCH}_2} \text{ (AMPS), } \underline{\text{CH}_2\text{CH}} \text{ (MA))}, 1.7 - 1.4 \text{ (m, } \text{NHC}(\underline{\text{CH}_3})_2), 1.0 \text{ (} \underline{\text{CH}_2\text{CH}} \text{ (MA)).}$
PMA-*stat*-PVPAUnterkapitel 4.8. – PVPA-*stat*-PMA I
 $^1\text{H NMR (500 MHz, Deuterium Oxide)} \delta = 2.5 - 1.5 \text{ (m, } \underline{\text{CH}_2\text{CH}} \text{ (MA), } \underline{\text{CHPO}_3\text{H}_2} \text{ (VPA))}, 1.1 \text{ (m, } \text{CH}_2\underline{\text{CH}} \text{ (MA), } \underline{\text{CH}_2\text{CH}} \text{ (VPA)).}$

PPEGMe-*stat*-PVPA

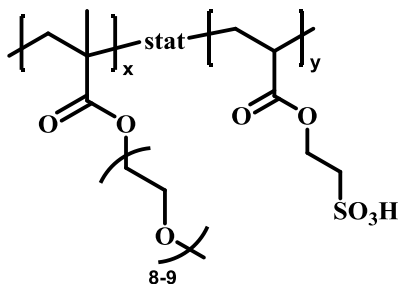
Unterkapitel 4.8. – PVPA-*stat*-PPEGMe I



$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, Deuterium Oxide) $\delta = 4.1$ (s, CO_2CH_2), 3.6 (s, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{8-9}\text{CH}_3$), 2.0 (s, CHPO_3H_2 , CH_2C), 1.1 (m, CH_2CH , CCH_3).

PPEGMe-*stat*-PSEMA

Unterkapitel 4.8. – PSEMA-*stat*-PPEGMe II



$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, Deuterium Oxide) $\delta = 4.3$ (s, CO_2CH_2 (SEMA)), 4.1 (s, CO_2CH_2 (PPEGMe)), 3.6 (s, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{8-9}\text{CH}_3$), 3.2 (s, $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$), 2.0 – 1.7 (m, CCH_2 , CCH_2), 1.2 – 0.6 (m, CCH_3 , CCH_3).

7.5. Literatur

1. Gottlieb, H. E.; Kotlyar, V.; Nudelman, A., NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities. *The Journal of Organic Chemistry*, **1997**, 62 (21), 7512-7515.
2. Hofe, T., Präzision und Reproduzierbarkeit: Wie exakt ist die GPC? *LaborPraxis - GPC Tipps & Tricks*, **2005**, 5, 80.
3. Neises, B.; Steglich, W., 4-Dialkylaminopyridines as acylation catalysts. 5. Simple method for the esterification of carboxylic acids. *Angew. Chem.*, **1978**, 90 (7), 556-7.
4. Curci, M.; Mieloszynski, J.-L.; Paquer, D., Synthesis of Functionalized Acrylates. *Organic Preparations and Procedures International*, **1993**, 25 (6), 649-657.
5. Yokoe, M.; Yamauchi, K.; Long, T. E., Controlled radical polymerization of anthracene-containing methacrylate copolymers for stimuli-responsive materials. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2016**, 54 (15), 2302-2311.
6. Geidel, C. Kontrolle der Grenzflächeneigenschaften anorganischer Nanopartikel mittels amphiphiler Polymere. Johannes-Gutenberg Universität Mainz, **2012**.
7. Schwager, F. Synthese von modifizierten anorganischen Nanopartikeln für polymere Nanokomposite. **2009**.
8. Li, C. Novel Functional Rylene Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2008**.
9. Yu, Y.; Li, Y.; Chen, S.; Liu, T.; Qin, Z.; Liu, H.; Li, Y., Synthesis of a Naphthalene-diimide Cyclophane for Tuning Supramolecular Interactions by Metal Ions. *European Journal of Organic Chemistry*, **2012**, 2012 (23), 4287-4292.
10. Kitto, H. J.; Schwartz, E.; Nijemeisland, M.; Koepf, M.; Cornelissen, J. J. L. M.; Rowan, A. E.; Nolte, R. J. M., Post-modification of helical dipeptido polyisocyanides using the 'click' reaction. *J Mater Chem*, **2008**, 18 (46), 5615.
11. Bouhamed, H.; Boufi, S.; Magnin, A., Alumina interaction with AMPS-MPEG random copolymers. *J Colloid Interf Sci*, **2003**, 261 (2), 264-272.
12. Davin, L. B.; Jourdes, M.; Patten, A. M.; Kim, K. W.; Vassao, D. G.; Lewis, N. G., Dissection of lignin macromolecular configuration and assembly: comparison to related biochemical processes in allyl/propenyl phenol and lignan biosynthesis. *Nat Prod Rep*, **2008**, 25 (6), 1015-90.
13. Bingöl, B.; Meyer, W. H.; Wagner, M.; Wegner, G., Synthesis, Microstructure, and Acidity of Poly(vinylphosphonic acid). *Macromolecular rapid communications*, **2006**, 27 (20), 1719-1724.
14. Yokoyama, Y.; Yusa, S.-i., Water-soluble complexes formed from hydrogen bonding interactions between a poly(ethylene glycol)-containing triblock copolymer and poly(methacrylic acid). *Polymer Journal*, **2013**, 45 (9), 985-992.

I. LEBENSLAUF

II. PUBLIKATIONEN

- Lelle, M.; Hameed, A.; **Ackermann, L. M.**; Kaloyanova, S.; Wagner, M.; Berisha, F.; Nikolaev, V. O.; Peneva, K., Functional non-nucleoside adenylyl cyclase inhibitors. *Chem Biol Drug Des* **2015**, 85 (5), 633-7.
- Xiong, Y.; Chen, Z.; Wang, H.; **Ackermann, L. M.**; Klapper, M.; Butt, H. J.; Wu, S., An autonomic self-healing organogel with a photo-mediated modulus. *Chemical communications* **2016**, 52 (98), 14157-14160.
- Krumpfer, J. W.; Giebel, E.; Frank, E.; Müller, A.; **Ackermann, L.-M.**; Tironi, C. N.; Mourgas, G.; Unold, J.; Klapper, M.; Buchmeiser, M. R.; Müllen, K., Poly(Methyl Vinyl Ketone) as a Potential Carbon Fiber Precursor. *Chem Mater* **2017**, 29 (2), 780-788.
- Becker, G.; **Ackermann, L. M.**; Schechtel, E.; Klapper, M.; Tremel, W.; Wurm, F. R., Joining two natural motifs: catechol-containing poly(phosphoester)s. *Biomacromolecules* **2017**.
- Ambrosone, A.; Roopin, M.; Pelaz, B.; Abdelmonem, A. M.; **Ackermann, L. M.**; Mattera, L.; Allocca, M.; Tino, A.; Klapper, M.; Parak, W. J.; Levy, O.; Tortiglione, C., Dissecting common and divergent molecular pathways elicited by CdSe/ZnS quantum dots in freshwater and marine sentinel invertebrates. *Nanotoxicology* **2017**, 11 (2), 289-303.
- **Ackermann, L.-M.**, Klapper, M., Kayser, C., Kaiser, A., Isothermal Titration Calorimetry: A New Tool for the Development of Structure Activity Relationships for Sulphide Scale Control. *Society of Petroleum Engineers* 2017. doi:10.2118/184549-MS
- Braun, M., **Ackermann, L.-M.**; Klapper, M.; Landfester, K.; Münnemann, K., NMR hyperpolyirzation of functionalized silica nanoparticles. *In Preparation* **2018**.
- Valdepérez, D., **Ackermann, L.-M.**; Pelaz, B.; Klapper, M.; Parak, W.J., Zwitterionic polymer coated nanoparticles stability procedures. *In Preparation* **2018**.
- Zellmer, S., **Ackermann, L.-M.**; Vollmer, D.; Klapper, M.; Garnweitner, G., Stabilization studies of ZrO₂ nanoparticles using isothermal titration calorimetry. *In Preparation* **2018**.

Ausgewählter Vortrag

Ackermann, Lisa-Maria, Stelzig, Simon; Klapper, Markus; Müllen, Klaus;
Methacrylate-based amphiphilic copolymers for the compatibilization of inorganic
nanoparticles in polymer Matrices. (252nd ACS National Meeting & Exposition,
Philadelphia, PA, United States)

III. DANKSAGUNG

