Nanopartikelcharakterisierung: Untersuchung des Retentionsverhaltens in der AF-FFF und der bimodalen Größenverteilung sauer katalysierter Poly(organosiloxan)-Dispersionen

Dissertation

zur Erlangung des Grades
‘Doktor der Naturwissenschaften‘
im Promotionsfach Chemie

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

Christian Scherer

geboren in Mainz

JOHANNES GUTENBERG UNIVERSITÄT MAINZ

Mainz 2010

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 16. Oktober 2006 bis zum 31. März 2010 am Institut für Physikalische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz angefertigt.

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: Montag, der 26. April 2010

„Das Schaffen selbst ist eitel Bewegung,
das stümpert sich leicht in kurzer Frist;
jedoch der Plan, die Überlegung
das zeigt erst wer ein Künstler ist.“

Heinrich Heine, Schöpfungslieder

Allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

DANKE!

Kurzfassungen

Nanoparticle characterization: Investigation of the retention behavior in the AF-FFF and the bimodal size distribution of acid catalyzed poly(organosiloxane) dispersions

Polymeric hollow spheres have stimulated great interest due to their hollow core structure with the ability to encapsulate large quantities of guest molecules and potential applications in e.g. controlled delivery systems. Such well defined structures are synthesized via the sol-gel-process by hydrolysis and condensation of dialkoxydialkyl - and trialkoxyalkylsilanes in aqueous dispersion in presence of a surfactant. This synthesis allows the formation of multiple shell topologies, including hollow nanoparticles, with diameters of 10-100 nm. Depending on the synthetic parameters, a bimodal size-distribution of the particles can be observed in contrast to the normally found monomodality. Bimodal samples were separated with the circular asymmetrical flow field-flow instrument (CAFFFE). NMR-investigations suggested that the core formation of the particles is responsible for the bimodality. MALDI-TOF-MS and GC-measurements showed that the core of the larger fraction consists only of cyclic condensation products, while the core of the smaller particles contains polydimethylsiloxane (PDMS) chains in addition. Assuming that the PDMS chains act as an ultrahydrophobe, the phenomenon of Ostwald ripening can be discussed as cause of the bimodality. Increasing the amount of PDMS chains, which are necessary to stabilize the particles against the ripening, during the synthesis of the core-dispersion leads to monomodal size distributions.

Nanopartikelcharakterisierung: Untersuchung des Retentionsverhaltens in der AF-FFF und der bimodalen Größenverteilung sauer katalysierter Poly(organosiloxan)-Dispersionen

Polymere Hohlstrukturen eignen sich um eine große Anzahl an Gastmolekülen zu verkapseln und bieten somit interessante Anwendungsmöglichkeiten, z.B. im Bereich kontrollierter Transportsysteme. Solche wohl definierten Strukturen lassen sich mittels des Sol-Gel-Prozesses durch Hydrolyse und Kondensation von Dialkoxydialkyl- und Trialkoxyalkylsilanen in wässriger Dispersion in Gegenwart von Tensiden synthetisieren. Die Methode ermöglicht den Aufbau verschiedener Kern-Schale-Systeme, inklusive Hohlkugelarchitekturen, mit Durchmessern von 10-100 nm. Abhängig von den eingestellten Parametern wird dabei eine bimodale Größenverteilung der Partikel beobachtet. Die bimodalen Proben wurden mittels der circularen asymmetrischen Fluss Feld-Fluss Fraktionierung (CAFFFE) fraktioniert. NMR-Untersuchungen deuten darauf hin, dass die Ursache der bimodalen Verteilung in der Synthese der Kerndispersion zu liegen scheint. MALDI-TOF-MS und GC-Messungen zeigen, dass der Kern der größeren Partikel ausschließlich aus zyklischen Kondensationsprodukten besteht, während im Kernmaterial der kleineren Partikel zusätzlich noch lineare Polydimethylsiloxan-Ketten vorhanden sind. Unter der Annahme, dass PDMS als Ultrahydrophob wirkt, lässt sich die Ostwaldreifung als Ursache der Bimodalität ausmachen. Eine Erhöhung des PDMS-Anteils, der zur Stabilisierung gegen den Reifungsprozess notwendig ist, führt zu einer monomodalen Verteilung der erhaltenen Partikel.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 1

1.1 Allgemeine Einführung 1

1.2 Problemstellung 4

2 Theoretische Grundlagen 6

2.1 Kolloidale Systeme 6

2.2 Stabilität kolloidaler Dispersionen 8

2.2.1 Elektrostatische Abstoßung 9

2.2.2 Van-der-Waals Anziehung 11

2.2.3 DLVO-Theorie 14

2.2.4 Spezifische Ioneneffekte 18

2.3 Emulsionen 19

2.3.1 Makro-, Mikro- und Miniemulsionen 20

2.3.2 Alterungsprozesse 21

2.4 Poly(organosiloxane) 25

2.4.1 Polykondensation von Alkoxysilanen im Sol-Gel-Verfahren 26

2.4.1.1 Hydrolyse der Alkoxysilane 26

2.4.1.2 Kondensation der Alkoxysilane 28

2.4.2 Polykondensation der Alkoxysilane 29

2.4.2.1 Polykondensation von Alkoxysilanen in Dispersion 30

2.4.3 Redispergierbare Polyorganosiloxanmikrogele 32

2.4.4 Funktionalisierte Polyorganosiloxanmikrogele 33

3 Charakterisierungsmethoden 35

3.1 Feld–Fluss Fraktionierung 35

3.1.1 Grundlagen 35

3.1.2 Methoden 37

3.1.3 Theorie 40

3.1.4 Asymmetrische Fluss Feld-Fluss Fraktionierung 43

3.1.4.1 Apparativer Aufbau und Trennprinzip der AF-FFF 43

3.1.4.2 Theorie der AF-FFF 46

3.1.4.3 Detektoren 49

3.2 Lichtstreuung 51

3.2.1 Statische Lichtstreuung 51

3.2.2 Dynamische Lichtstreuung 54

3.2.3 Das ρ-Verhältnis 57

3.3 Kleinwinkelröntgenstreuung 58
3.3.1 Allgemeine Grundlagen 58
3.3.2 Guinier-Bereich 64
3.3.3 Fourier-Bereich 65
3.3.4 Porod-Bereich 66
3.3.5 Streuverhalten ungeordneter Zweiphasensysteme 67
3.4 Gelpermeationschromatographie 71
3.5 Zetapotentialmessungen 73
3.6 Transmissionselektronenmikroskopie 76

4 Untersuchung der Retentionsverhältnisse in der AF-FFF 77

4.1 Einleitung 77
4.2 Membran und Kanalhöhe 78
4.3 Ionenstärke und Elektrolytart 86
4.4 Nicht konstante Flussbedingungen 109

5 Poly(organosiloxan)-Nanopartikel mit Hohlkugel Architektur 118

5.1 Einleitung 118
5.2 Synthese der Poly(organosiloxan)partikel mit Kern-Schale-Architektur 119
5.3 Charakterisierung der wässrigen Dispersionen der Poly(organosiloxan)-Partikel mit Kern-Schale-Architektur 120
5.4 Synthese der Hohlkugeln 122
5.5 Einflusses verschiedener Parameter auf die Bimodalität 124
5.5.1 Temperatur 124
5.5.2 Flottenverhältnis 127
5.5.3 pH-Wert 128
5.5.4 Rührgeschwindigkeit 132
5.6 Separation der bimodalen wässrigen Dispersion 133
5.7 Kernanalyse 136
5.8 Simulation der Kerndispersion 140
5.9 Bestimmung der Porosität von Poly(organosiloxan)-Partikeln 145
5.9.1 Synthese der Poly(organosiloxan)-Partikel unterschiedlicher Porosität 146
5.9.2 Ergebnisse der N_2-Adsorptionsmessungen 147
5.9.3 Ergebnisse der SAXS-Messungen 150

6 Zusammenfassung und Ausblick 156

6.1 Zusammenfassung 156
6.2 Ausblick 158

7 Experimenteller Teil 160

7.1 Chemikalien und Lösungsmittel 160
7.2 Synthese 160
7.2.1 Synthese der basisch katalysierten Kern-Schale Systeme 160
7.2.2 Synthese der sauer katalysierten Kern-Schale-Systeme 162
7.2.3 Synthese der sauer katalysierten Kern-Schale Systeme bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen 163
7.2.4 Synthese der sauer katalysierten Kern-Schale Systeme bei Veränderung des Flottenverhältnisses 164
7.2.5 Synthese der sauer katalysierten Kern-Schale Systeme bei Veränderung des pH-Werts 165
7.2.6 Synthese der sauer katalysierten Kern-Schale Systeme bei Veränderung der Rührgeschwindigkeit 166
7.2.7 Synthese der sauer katalysierten Kern-Schale Systeme mit simuliertem Kern 167
7.2.8 Synthese der basisch katalysierten Kern-Schale Systeme mit unterschiedlichen Porengrößen 168
7.3 Methoden und Geräte 170
7.3.1 Asymmetrische Fluss-Feldflussfraktionierung 170
7.3.2 Lichtstreuung 170
7.3.3 Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS) 170
7.3.4 Gelpermeationschromatographie 171
7.3.5 MALDI-TOF 171
7.3.6 Gaschromatographie 171
7.3.7 Transmissionselektronenmikroskopie 171
7.3.8 CAFFFE-Anlage 171
7.3.9 Ultrafiltration 172
7.3.10 ^{29}Si-NMR 172
7.3.11 N_2-Adsorptionsmessungen 172
7.3.12 Zetapotentialmessungen 172

8 Literatur 173

9 Abkürzungen und Symbole 178

9.1 Abkürzungen 178
9.2 Symbole 180

10 Anhang ..... Fehler! Textmarke nicht definiert.

12.1 Zusätzliche experimentelle Ergebnisse 185
12.2 Zusätzliche bei der Simulation verwendete Wechselwirkungspotentiale 196

1 Einleitung

1.1 Allgemeine Einführung

”Die Welt der vernachlässigten Dimensionen” nannte Ostwald 1915 in seinem gleichnamigen Buch die Kolloidchemie.[1] Er war der Auffassung, dass die Kolloidchemie eine Wissenschaft für sich sei, und hatte damit sicherlich Recht, hängen doch die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Kolloide wesentlich von der Größe und Gestalt der Teilchen ab. Zwei Parameter die sonst in vielen Bereichen der Chemie eine mehr als untergeordnete Rolle spielen. Der Begriff "Kolloid" (von griech. Kolla = Leim) wurde 1861 von Thomas Graham vorgeschlagen, und zwar in der, wie wir heute wissen, irrigen Annahme, dass bestimmte Eigenschaften der Materie auf der Amorphität oder Leimartigkeit dieser Stoffe im Gegensatz zur Kristallinität anderer Materialien beruhen. Kolloide sind kleine Partikel oder Tröpfchen einer Substanz, die in einer anderen Substanz, dem Dispersionsmittel, gleichmäßig verteilt sind. Materialien, die aus diesen “Nanoteilchen“ aufgebaut sind, begegnen uns in vielfältigen Anwendungen des täglichen Lebens. So enthalten z.B. Farben und Lacke kleinste, in Wasser dispergierte Pigment- und Kunststoffteilchen. Keramische Erzeugnisse werden aus kleinsten Feststoffpartikeln hergestellt und moderne Arzneimittel sowie Kosmetika sind oftmals in kleinsten Kapseln transportierte Wirkstoffe. Eine Vielzahl von Wasch- und Reinigungsmitteln zerlegen Schmutz und Fett in kleinste Partikel, die dadurch im Wasser weg transportiert werden können. Die wissenschaftliche Beschäftigung mit Kolloiden ist so alt wie ihre Nutzung und hat in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts gerade in Deutschland eine eindrucksvolle Blüte erlebt. Sie ist seit jeher interdisziplinär angelegt und umfasst Aspekte der Chemie, der Physik und - vor allem in jüngerer Zeit - auch der Biologie und Medizin. Bedingt durch ihre geringe Größe besitzen kolloidale Teilchen eine große spezifische Oberfläche. In einem Volumen von nur einem Liter kann die Partikeloberfläche die Größe mehrerer Fußballstadien überschreiten. Aus der Kombination von Dispergiermedium und dispergiertem Stoff, die beide in festem, flüssigem oder gasförmigem Zustand vorliegen können, resultiert die kaum überschaubare Vielfalt an Ausprägungsformen der Kolloide in der Natur und in technischen Systemen.

"Ich weiß keinen Zweig der heutigen Naturwissenschaften, der derartig viele und verschiedenartige Interessenkreise berührt, wie die Kolloidchemie. Gewiß, auch Atomtheorie und Radioaktivität interessieren heute jeden intellektuell wachen Menschen. Aber dies sind geistige Delikatessen verglichen mit der Kolloidchemie, die für viele theoretische und praktische Gebiete heute nötig ist wie das liebe Brot."

Wolfgang Ostwald, 1922

Trotz der rasanten Entwicklung, die die Kolloidchemie in den folgenden Jahrzehnten nahm, blieb die Welt der nanometergroßen Teilchen für lange Zeit vernachlässigt. Erst seit einigen Jahren betreiben Chemiker und Physiker Grundlagenforschung auf dem Gebiet der „Nanotechnologie". Die Herstellung von Nanopartikeln ist aufgrund ihrer interessanten Materialeigenschaften, welche zwischen denen einzelner Moleküle und makroskopischer Festkörper rangieren, und der daraus resultierenden neuen Applikationsmöglichkeiten von herausragender wissenschaftlicher und technologischer Bedeutung. Die bereits erwähnte große Oberfläche im Vergleich zum geringen Volumen führt aufgrund von Oberflächen- und Quanteneffekten zu neuen elektronischen, optischen, magnetischen und metallischen Eigenschaften.[2] Dies eröffnet eine große Bandbreite neuer Einsatzmöglichkeiten z.B. als Katalysatoren, magnetische Speichermedien, Halbleiter, Supraleiter oder Beschichtungsmaterialien.[3,4]

Das Auftreten von Größeneffekten bei physikalischen Eigenschaften von nanometergroßen Teilchen hängt meistens neben der Größe auch von der Größenverteilung der Teilchen ab. So treten beispielsweise bei *sogenannten „quantum dots" in kolloidalen Halbleitern eine Reihe von interessanten Eigenschaften auf, die sich nur beobachten lassen, wenn die untersuchten Proben nahezu monodispers sind.*[5] *Ein weiteres Beispiel ist der Einsatz von ultrafeinen Edelmetallpartikeln, die zur Herstellung* von neuartigen Katalysatoren verwendet werden. Die Aktivität und Selektivität eines Katalysators steigt um ein Vielfaches, je kleiner und monodisperser die Metallpartikel im Katalysator sind.[6,7,8] Auch für den Einsatz als Drug-Delivery bzw. Drug-Release Systeme im menschlichen Körper ist eine möglichst geringe Größenverteilung essentiell.[9,10] Um die bestmögliche Qualität der Produkte sicherzustellen, werden hohe Anforderungen an die Eigenschaften der Nanopartikel gestellt: So müssen diese möglichst gleich groß sein und eine einheitliche Form haben. Eine Möglichkeit dies zu erreichen ist die Synthese im Sol-Gel-Prozess.[11, 12]

Unter dem Namen Sol-Gel-Prozess verbirgt sich ein komplexer Reaktionsablauf, dessen Kernpunkt die Bildung eines anorganischen nichtmetallischen, polymeren

Netzwerkes über eine chemische Reaktion in Lösung darstellt. Als Sole werden Dispersionen fester Partikel im Größenbereich zwischen 1-100 nm bezeichnet, die sich fein verteilt in Wasser oder organischen Lösungsmitteln befinden. Beim Sol-Gel-Verfahren erfolgt die Herstellung der Werkstoffe jeweils vom flüssigen Sol-Zustand aus, der durch eine Sol-Gel-Transformation in einen festen Gel-Zustand überführt wird. Während dieser Umwandlung kommt es zu einer dreidimensionalen Vernetzung der Nanopartikel im Lösungsmittel, wodurch das Gel Festkörpereigenschaften erhält. Die Sol-Gel-Chemie hat in den letzten Jahren im Bereich der Glas- und Keramikforschung große Aufmerksamkeit erlangt.[13,14] Eine Vielzahl von Materialien wie z.B. schützende Beschichtungen, poröse Filme und Faserstoffe für elektronisch und optisch relevante Anwendungen werden durch den Sol-Gel-Prozess hergestellt. Darüber hinaus lässt sich die Reaktion für die Entwicklung von Trägermaterialien für Katalysatoren, optische Filter und Biosensoren für diagnostische Anwendungen verwenden.[15,16,17] Die vielseitige Nutzbarkeit des Prozesses resultiert aus der Möglichkeit die Materialien in verschiedenartigen amorphen Formen, wie beispielweise Filme, Fasern oder Pulvern mit bestimmter Größenverteilung der Partikel und porösen Membranen herzustellen. Vorteilhaft ist, dass bei relativ milden Bedingungen (z.B. niedrige Temperaturen) homogene, oxidische Materialien mit besonderen Eigenschaften wie Härte, thermische Stabilität, optische Transparenz, chemische Haltbarkeit und kontrollierter Porenstruktur produziert werden können. Durch die hohe Reinheit und Homogenität, sowie durch die milden Reaktionsbedingungen lassen sich organische Moleküle in die Materialien einlagern. Neben der Einlagerung von Aromastoffen, Proteinen, Enzymen, Pestiziden und Insektiziden spielt der Einbau pharmazeutischer Wirkstoffe eine besonders große Rolle.[18,19]

Ziel aktueller Forschungsstrategien ist es, solche nanostrukturierten Systeme mit definierter Partikeldimension gezielt herzustellen und anzuwenden. Dabei gelingt es zwar vielen Wissenschaftlern, kleine Partikel mit einer engen Größenverteilung herzustellen, allerdings sind diese Erkenntnisse größtenteils auf experimentelle Befunde beschränkt. Meistens fehlen Informationen, wie es zur Entstehung von Partikeln mit genau dieser Größe und Größenverteilung kommt und wie man Nanopartikel anderer Größe herstellen kann. Es ist eine genaue Kenntnis des Mechanismus der Partikelbildung erforderlich, um gezielt Einfluss auf die Größe und Größenverteilung der Nanopartikel zu nehmen.

Ein bereits relativ gut untersuchtes nanostrukturiertes System, welches durch den Sol-Gel-Prozess hergestellt wird, sind sphärische Poly(organosiloxan)-Partikel, die durch

Polykondensation von Alkoxysilanen synthetisiert werden. Durch kontinuierliches Nachdosieren der Monomere während der Reaktion können dabei gezielt Kern-Schale-Architekturen aufgebaut werden. Die Größe der erhaltenen Partikel lässt sich dabei hauptsächlich durch das Flottenverhältnis, dem Verhältnis von Tensid- zu Monomermasse, einstellen.[20,21] Die Polyorganosiloxannanopartikel sind durch den gezielten Einbau von funktionellen Gruppen sowohl im Kern, wie auch auf der Oberfläche modifizierbar und nach Absättigung der reaktiven Oberflächengruppen wieder partikulär in unpolaren, organischen Lösungsmitteln redispergierbar.[22] Verwendung finden die Polyorganosiloxanmikrogele auf Grund ihrer vielfältigen Gestaltungsmöglichkeiten in den unterschiedlichsten Bereichen: Zum Beispiel als farbige Tracermoleküle, hergestellt durch Umsetzung chlorbenzylfunktionalisierter Kugeln mit Farbstoffen, zur Untersuchung des Glasübergangs kolloidaler Systeme[23,24,25] oder auch als edelmetallgefüllte Container, synthetisiert durch Umsetzung Si-H funktionalisierter Kern-Schale-Partikel mit Metallsalzen.[26,27] Ebenso ist die Synthese von Hohlkugeln auf Polyorganosiloxan-Basis möglich, indem die Kerne aus linearem Polydimethylsiloxan durch Ultrafiltration aus der Schale herausgelöst werden.[28,29] Dabei muss das verwendete Verhältnis von Vernetzer zu Kettenbildner, über welches sich die Porengröße und die Maschenweite der Partikel steuern lässt, so gewählt werden, dass ein Herausdiffundieren des Kernmaterials gewährleistet ist. Die Einführung von Hydridgruppen auf der Oberfläche der Partikel ermöglicht über eine Hydrosilylierungsreaktion die Kopplung mit Polyethylenoxid und führt zu wasserlöslichen Kern-Schale Systemen.[30]

1.2 **Problemstellung**

Für potentielle Anwendungen der Poly(organosiloxan)partikel als Drug-Delivery- oder Drug-Release-Systeme im Bereich der pharmazeutischen Wirkstoff- verkapselung ist neben einer möglichst geringen Größe der Partikel, wie bereits erwähnt, eine monomodale Größenverteilung vorteilhaft. Zusätzlich müssen die Systeme löslich im wässrigen Medium sein. Dies wiederum verlangt die Einführung von Hydridfunktionalitäten in die Schale der Nanopartikel, wozu diese durch saure Katalyse hergestellt werden müssen. Vorangegangene Untersuchungen haben gezeigt, dass die sauer katalysierte Darstellung von eng verteilten Poly(organosiloxan)nanokugeln mit Kern-Schale-Architektur vermehrt zu einer breiten bis teilweise sogar bimodalen Größenverteilung führt. Ein exaktes Verständnis des Mechanismus der Partikelbildung ist notwendig, um gezielt Einfluss auf Größe und Polydispersität der Mikrogele zu nehmen.[31] Desweiteren ist zur Beladung bzw. Freisetzung von Substanzen der in

Wasser löslichen Kern-Schale Systeme mit Hohlkugelarchitektur die Kenntnis der Porengröße hilfreich.

Zentraler Punkt dieser Arbeit war die Analyse des Ursprungs der bimodalen Größenverteilung der sauer synthetisierten Poly(organosiloxan)nanopartikel. Dazu wurden verschiedene Parameter während der Synthese der Partikel variiert und der resultierende Einfluss auf die Größenverteilung beobachtet. Zur genaueren Analyse sollten die einzelnen Fraktionen der bimodal verteilten Probe getrennt voneinander untersucht werden. Zur Trennung der Partikel wurde eine größenselektive Separationsmethode benötigt, welche die bimodal verteilte Probe im präparativen Maßstab fraktioniert. Für wässrige, kolloidale Systeme bot sich dabei die 2001 neu entwickelte CAFFFE-Anlage (Circularer Asymmetischer Fluss Feld-Fluss Eluator) an.[32]

Diese semipräparative Fraktionierungsmethode basiert auf den Trennprinzipien der klassischen asymmetrischen Fluss Feld-Fluss-Fraktionierung (AF-FFF). Dabei ist die Elutionszeit umgekehrt proportional zum Diffusionskoeffizienten der in der Probe enthaltenen Makromoleküle, weswegen sich aufgrund der Beziehung $1/D \propto R_h$ eine Trennung bezüglich der hydrodynamischen Radien der in der Probe enthaltenen Moleküle ergibt.

Neben der präparativen Fraktionierung der Partikel wurde die AF-FFF auch als Hauptmethode zur Charakterisierung der synthetisierten wässrigen Dispersionen in Hinblick auf Größe und Verteilung der Partikel verwendet. Aus diesem Grund lag ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit auf grundlegenden Untersuchungen zu dieser Methode. Es wurden detaillierte Studien bezüglich des Einflusses verschiedener Parameter auf das Retentionsverhalten von Poly(organosiloxan)- und kommerziell erwerblichen Polystyrolpartikeln durchgeführt. Neben der Kanalhöhe und dem Membranmaterial wurden dabei auch die dem Laufmittel zugefügten Elektrolyte in ihrer Art und Ionenstärke variiert. Die experimentellen Ergebnisse wurden abschließend mit durchgeführten Simulationen verglichen.

Als ergänzende analytische Methoden wurde dynamische Lichtstreuung, sowie Transmissionselektronenmikroskopie als bildgebende Methode eingesetzt.

Poly(organosiloxan)partikel mit unterschiedlichen Verhältnissen von Kettenbildner zu Vernetzer wurden synthetisiert und die jeweiligen Porengrößen mittels Kleinwinkelröntgenstreuung untersucht.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Kolloidale Systeme

Die Verteilung eines Stoffes in einem Dispersionsmittel (kontinuierliche Phase) wird als kolloidal bezeichnet, wenn mindestens eine Dimension der dispergierten Phase < 1 mm ist (siehe Abbildung 2.1). Üblicherweise grenzt man die kolloidalen Dispersionen bei etwa 1 nm gegen die echten Lösungen ab (IUPAC-Definition).[33]

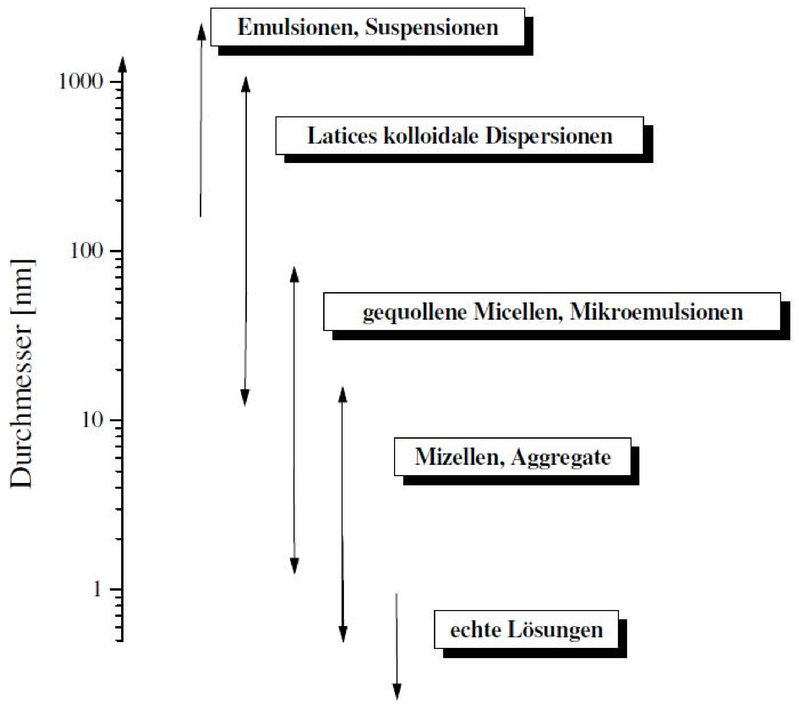


Abbildung 2.1: Typische Durchmesser kolloidaler Systeme.[33]

Der Begriff „Kolloide“ (von griech. „kolla“ = Leim) wurde zum ersten Mal von Thomas Graham (1805-1869) für Stoffe benutzt, die in Lösungen unsichtbar sind, aber dennoch bei der Dialyse nicht durch poröse Membranen diffundieren.[34] Die drei Grundtypen kolloidaler Systeme sind die zweiphasigen Dispersionen, die Lösungen makromolekularer Stoffe und die Assoziationskolloide. Die makromolekularen Lösungen sind einphasige Systeme, während die Mizellbildung sowohl mit einphasigen Modellen (nach dem Massenwirkungsgesetz) als auch mit zweiphasigen (Phasentrennung) beschrieben werden kann.

Medium	Teilchen	Name	Beispiele
Flüssig	Fest	Suspension	Flusswasser, Tinte
Flüssig	flüssig	Emulsion	Milch, Mayonnaise
Flüssig	gasförmig	Schaum	Bier, Badeschaum
Fest	fest	feste Suspension	Knochen, Granit
Fest	flüssig	feste Emulsion	Opale, Perlen
Fest	Gasförmig	fester Schaum	Bimsstein, Porenbeton
Gasförmig	Fest	Festaerosol	Rauch, Pollen
Gasförmig	flüssig	Flüssigaerosol	Dampf, Wolken
Gasförmig	gasförmig	-	keine Kolloide !!!

Tabelle 2.1:Überblick über die verschiedenen Arten kolloidaler Dispersionen.

Die wichtigsten Typen zweiphasiger Systeme sind in Tabelle 2.1 zusammengestellt. In vielen Fällen ist die dispergierte Phase in Teilchen bzw. Tröpfchen kolloidaler Dimensionen aufgeteilt (Nebel, Dunst, Rauch, Aerosole), während Schäume relativ grobe Dispersionen von Gasblasen in einer Flüssigkeit sind. Die Gasblasen sind durch einen Flüssigkeitsfilm kolloidaler Dicke voneinander getrennt. Ähnliches lässt sich auch in Emulsionen beobachten wo die dispergierten Öltröpfchen (in O/W-Emulsionen) bzw. die dispergierten Wassertröpfchen (in W/O-Emulsionen) viel größer als 1 mm Durchmesser sind.[35] Bei der Annäherung zweier Tröpfchen wird die kontinuierliche Phase bis auf einen Flüssigkeitsfilm kolloidaler Dimension verdrängt, der für die Stabilität der Emulsion ausschlaggebend ist, so dass auch in diesem Beispiel die Stabilität auf den Gesetzmäßigkeiten der Kolloidik beruht. Suspensionen sind Dispersionen aus so schweren Teilchen, dass diese aufgrund der Schwerkraft schnell sedimentieren. Um mit solchen Teilchen kolloidale Dispersionen herzustellen, hilft keine noch so gute Stabilisierung, sondern nur eine Verringerung des Dichteunterschieds zwischen Teilchen und Dispersionsmittel oder eine Verteilung im Gel.

Wegen der Größenordnung der kolloidalen Strukturen ist das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen groß. Ein großer Teil der Atome oder Moleküle eines Kolloidteilchens ist deshalb räumlich im Bereich der Grenzflächen Teilchen/ Lösungsmittel angesiedelt. Diese Moleküle weisen andere Eigenschaften bezüglich ihrer Energie und molekularen Anordnung auf als Moleküle, die innerhalb der

Volumenphase liegen. Sie befinden sich in einem Zustand erhöhter Energie, da bei ihnen nicht aus allen Richtungen gleiche Anziehungskräfte wirken wie bei einem Molekül innerhalb einer festen oder flüssigen Phase. Das bedeutet, dass bei der Berechnung thermodynamischer Größen ein erheblicher, häufig sogar überwiegender Beitrag von den Molekülen im Grenzflächenbereich berücksichtigt werden muss. Aus diesem Grund ist die Oberflächenchemie von großer Bedeutung für die Kolloidchemie. Kolloidale Eigenschaften können bei Teilchengrößen unter 1 mm eine Rolle spielen.

Grundsätzlich stellt eine kolloidale Dispersion einen Zustand höherer freier Enthalpie dar als das entsprechende Material in reiner Volumenphase. Die freie Enthalpie nimmt daher ab, sobald sich Kolloidteilchen einander nähern und sich berühren, was schließlich zur irreversiblen Aggregation führt. Deshalb bestehen zwischen Kolloiden in den meisten Fällen anziehende Wechselwirkungen. Eine Umwandlung in einen Zustand geringerer freier Enthalpie wird daher spontan eintreten, wenn nicht eine entsprechend große Energiebarriere die Aggregation und damit die Zerstörung des kolloidalen Zustands verhindert. Ist eine solche Barriere vorhanden, so nennt man diesen Zustand kolloidal stabil. Daher ist die Herstellung und Stabilität von kolloidalen Systemen eng mit den Faktoren verknüpft, welche die Barrieren der freien Enthalpie so weit erhöhen, dass sie den Zusammenbruch des kolloidalen Zustands verhindern.[36] Kolloidale Dispersionen können durch das Induzieren abstoßender Kräfte zwischen den Oberflächen der Kolloidteilchen stabilisiert werden.

2.2 **Stabilität kolloidaler Dispersionen**

Die kolloidale Verteilung der in einer kontinuierlichen Phase dispergierten Teilchen ist nur stabil, solange die Teilchen durch abstoßende Kräfte auseinander gehalten werden. Man unterscheidet im Wesentlichen drei Stabilisierungsmechanismen: die elektrostatische, die sterische und die Verarmungsstabilisierung. Zur elektrostatischen Stabilisierung müssen an der Oberfläche der Teilchen bzw. im Grenzbereich Ladungen vorhanden sein. Die Oberflächenladungen werden durch die Gegenionen kompensiert. Die Gegenionen sitzen nicht direkt auf der Oberfläche, sondern bilden eine diffuse Ionenschicht um die Teilchen. Die Abstoßung zwischen den diffusen Ionenschichten stabilisiert die Dispersion. Da zwischen den Teilchen auch attraktive Van-der-Waals-Kräfte wirken, werden die Dispersionen unter bestimmten Bedingungen instabil. Der Einfluss beider Kräfte auf die Stabilität wird durch die DLVO-Theorie beschrieben (DLVO von Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek). Die sterische Stabilisierung tritt auf, wenn Makromoleküle durch Adsorption oder kovalente Bindung an der

Teilchenoberfläche angeheftet sind. Wenn das Lösungsmittel in Bezug auf die Makromoleküle der Hülle gut ist, können sich die Hüllen der Teilchen nicht wesentlich ineinander schieben. Folglich sind die Teilchen weit genug auseinander und die Dispersion somit stabil. Gelöste, nicht adsorbierende Makromoleküle destabilisieren eine Dispersion häufig (depletion flocculation). Die Destabilisierung führt zur Phasentrennung oder Flockung, wobei beide Prozesse reversibel ablaufen können. Bei hohen Polymerkonzentrationen kann die Dispersion wieder stabil werden und man spricht dann von einer Verarmungsstabilisierung.

2.2.1 **Elektrostatische Abstoßung**[37,38,39]

Geladene Kolloidteilchen besitzen an ihrer Oberfläche ionisierbare Gruppen, welche in einer polaren Flüssigkeit wie z.B. Wasser zumindest teilweise dissoziieren und sogenannte „Makroionen“ mit großer Elementarladung bilden. Zusammen mit den Gegenionen und (gegebenenfalls) Elektrolytionen des Dispersionsmediums bilden sich elektrische Ladungsdoppelschichten um die Kolloide. Wenn sich zwei solcher „Makroionen“ einander annähern, führt dies unweigerlich zu einer Überlappung ihrer Doppelschichten und daraus folgend zu einer stark repulsiven Kraft, welche die Teilchen gegenüber Aggregation stabilisiert.

Das einfachste Modell einer elektrischen Doppelschicht wurde 1879 von Helmholtz entwickelt. Die Oberfläche der dispersen Phase ist dabei dicht mit Gegenionen bedeckt. Gemäß der klassischen Elektrostatik ist das Potential $\psi(x)$ links und rechts von einer solchen Helmholtzschen Doppelschicht konstant und nimmt innerhalb der Schicht linear ab. Auf Grund der thermischen Bewegung bilden die Gegenionen aber nicht eine starre Schicht, die die Oberfläche der dispersen Phase bedeckt. Vielmehr nimmt die Konzentration der Gegenionen mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche kontinuierlich ab, analog zum Modell der Ionenwolke in der Debye-Hückel-Theorie. Auf dieser Vorstellung bauten Gouy (1910) und Chapman (1913) ihre Theorie der diffusen Doppelschicht auf. Um diese Verhältnisse mathematisch zu erfassen geht man zur Berechnung der Ionenkonzentrationsverteilung von der Poisson-Boltzmann-Gleichung aus. Im Falle, dass das elektrische Potential ψ nur von der x-Koordinate abhängig ist, lautet sie

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = -\frac{F}{\varepsilon_0 \varepsilon_r}\sum_i z_i c_i \exp\left[-\frac{z_i F}{RT}\psi(x)\right] \quad , \tag{2.1}$$

wobei *F* die Faradaykonstante, z_i die Ladung, c_i die Konzentration, *T* die Temperatur und *R* die Gaskonstante ist. Diese Gleichung ist im Rahmen der Debye-Hückel-Näherung $\left|z_i F\psi(x)\right| \ll RT$ geschlossen lösbar und man erhält folgenden Ausdruck:

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = \kappa^2\psi(x) \qquad \text{mit} \qquad \kappa^2 = \frac{2F^2 I}{\varepsilon_0 \varepsilon_r RT} \ . \tag{2.2}$$

Die allgemeine Lösung dieser Differentialgleichung lautet $\psi(x) = ae^{\kappa x} + be^{-\kappa x}$. Ist $\psi(0)$ vorgegeben und setzt man die Randbedingung $\lim_{x\to\infty}\psi(x) = 0$, so ergibt sich die Lösung zu

$$\psi(x) = \psi(0)e^{-\kappa x} . \tag{2.3}$$

Das Potential nimmt also mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche des kolloidalen Teilchens exponentiell ab. Im Abstand $x = 1/\kappa$ ist das Potential um den Faktor *e* kleiner als an der Oberfläche. Die Debye-Länge $1/\kappa$ bezeichnet man auch als Dicke der diffusen Doppelschicht. Die diffuse Doppelschicht wird bei zunehmender Elektrolytkonzentration immer dünner. Außerdem ist das Potential an der Partikeloberfläche umso höher, je stärker die Oberfläche geladen ist.

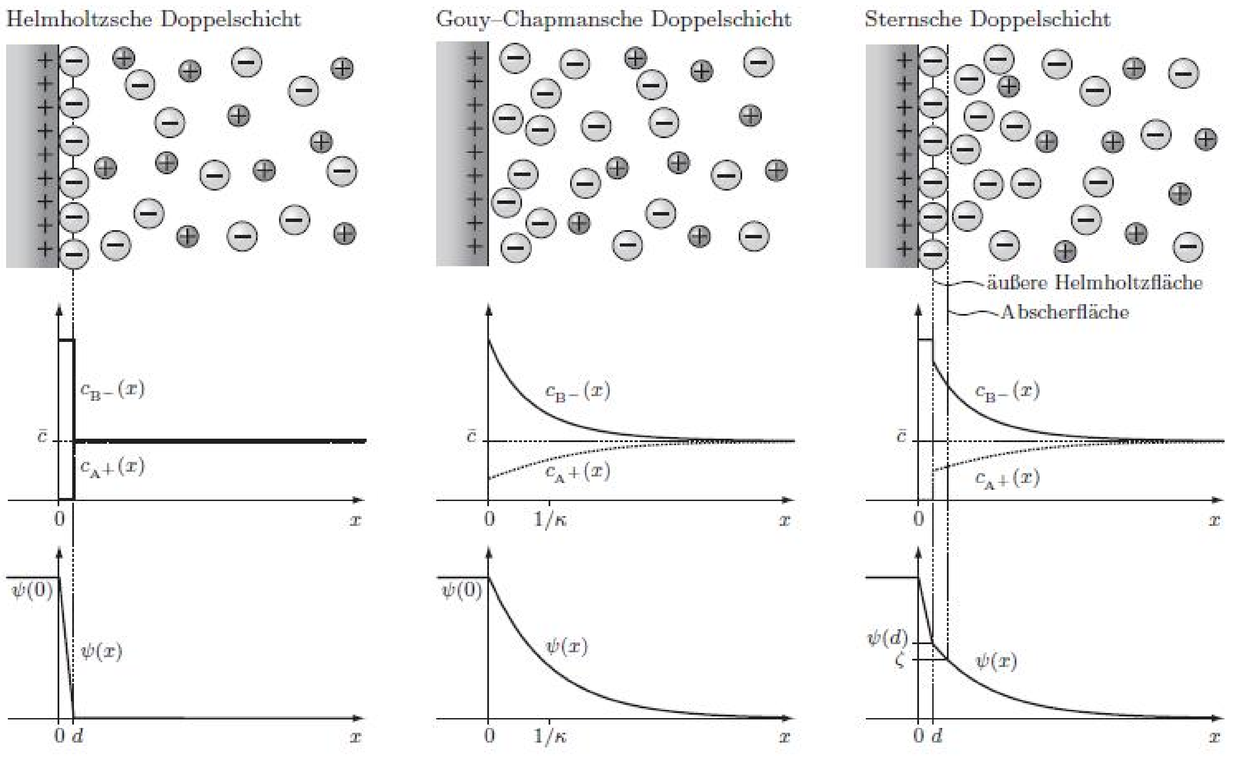


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der verschiedenen Modelle der elektrischen Doppelschicht.

Im Gouy-Chapman-Modell werden die Ionen als Punktladungen angesehen, so dass sich die Ladungsschwerpunkte der Gegenionen beliebig dicht der Partikeloberfläche annähern können. Da auf Grund der räumlichen Ausdehnung der Ionen dies nicht der Fall ist, entwickelte Stern (1924) ein Modell bestehend aus zwei Schichten. Eine innere Schicht (Stern-Schicht) entspricht der Helmholtzschen Doppelschicht. Sie wird von Gegenionen gebildet, die an der Oberfläche hinreichend fest adsorbiert sind, so dass sie von der thermischen Bewegung in der Lösung nicht beeinflusst werden. Die äußere Schicht entspricht der zuvor diskutierten Gouy–Chapman-Schicht. Die Ebene, auf der die Mittelpunkte der adsorbierten Ionen liegen (sie liegt im Abstand *d* von der Oberfläche, wobei *d* der Radius der Gegenionen ist), nennt man äußere Helmholtz-Fläche (Stern-Fläche). Zwischen der Oberfläche und der Stern-Fläche fällt das elektrische Potential $\psi(x)$ in guter Näherung linear ab. Für $x \geq d$, also im Bereich der diffusen Doppelschicht, gelten analoge Beziehungen wie die bereits im Rahmen der Gouy-Chapman-Theorie hergeleiteten. Die Fläche, an welcher sich der Übergang zwischen adsorbierten Gegenionen und thermisch bewegten Gegenionen vollzieht, nennt man Abscherfläche. Den Wert von $\psi(x)$ an dieser Abscherfläche bezeichnet man mit dem Buchstaben ζ. Dieses ζ-Potential ist experimentell gut zugänglich und kann als Näherungswert für $\psi(d)$ benutzt werden. Es liegt typischerweise im Bereich zwischen −100 mV und +100 mV.

2.2.2 **Van-der-Waals Anziehung**[40,41,]

Bei Wechselwirkung nichtstabilisierter Kolloide ist die rein anziehende, relativ kurzreichweitige van-der-Waals Kraft zwischen zwei Teilchen maßgeblich. Diese resultiert aus fluktuierenden, elektromagnetischen Feldern, die ihre Ursache in der Polarisierbarkeit der Teilchen haben. Summieren über alle möglichen Paare von Atomen führt zu folgendem Ausdruck für die van-der Waals Wechselwirkung V_A zwischen zwei Kolloidteilchen:

$$V_A(r) = -\frac{A}{6}\left[\frac{2R^2}{r^2 - 4R^2} + \frac{2R^2}{r^2} + \ln\left(1 - \frac{4R^2}{r^2}\right)\right], \tag{2.4}$$

wobei r der Abstand der beiden Zentren der wechselwirkenden Kolloidteilchen ist. Im Grenzfall großer Abstände zwischen zwei Kolloidteilchen erhält man ganz analog zu Atomen ein r^{-6}-Verhalten:

$$\lim_{r\to\infty} V_A(r) = -\frac{16}{9} A(R/r)^6 . \tag{2.5}$$

Im Grenzfall eines kleinen Abstandes zwischen den Teilchen gilt für das Potential:

$$\lim_{r\to 2R} V_A(r) = -\frac{A}{12}\frac{R}{(r-2R)} . \tag{2.6}$$

Die van-der-Waals Wechselwirkung verursacht bei kolloidalen Systemen ein tiefes Minimum in ihrem effektiven Paarpotential für $r \approx 2R$, welches den Wert für die thermische Energie $k_B T$ (k_B: Boltzmann-Konstante, T: Temperatur) um ein Mehrfaches übertreffen kann. Dies führt unweigerlich zur irreversiblen Aggregation der Kolloide: Die Teilchen sind nicht mehr in der Lage, allein mit Hilfe der vom dispergierenden Medium vermittelten thermischen Energie dieses Minimum wieder zu verlassen. Zur Vermeidung der Aggregation muss eine Potentialbarriere im Paarpotential erzeugt werden, deren Höhe mehrere $k_B T$ beträgt.

In allen Gleichungen ist A die sogenannte Hamaker-Konstante, die bei gegebener Geometrie allein die Höhe der Van-der-Waals Wechselwirkung bestimmt. Die Hamaker-Konstante ist durch Materialeigenschaften der Kolloide relativ zum umgebenden Medium bestimmt, vor allem durch den Unterschied der frequenzabhängigen Polarisierbarkeit, die durch die Interaktionskonstante C beschrieben wird:.

$$A = \pi^2 C q_1 q_2 \tag{2.7a}$$

wobei q_1 und q_2 die Anzahl der Atome bzw. Moleküle pro Volumeneinheit der beteiligten Stoffe sind.

In erster Näherung ist A vom Elektrolytgehalt der Dispersion und dem Abstand der Teilchen unabhängig. Die Hamaker-Konstanten für wässrige Dispersionen liegen in folgenden Bereichen:

Metalle	$A \approx (15-30)*10^{-20}\,J$
Oxide, Silicate	$A \approx (1-5)*10^{-20}\,J$
Salze	$A \approx (0,3-5)*10^{-20}\,J$
Polymere (Latices)	$A \approx (0,3-1,4)*10^{-20}\,J$

Tabelle 2.2: Hamaker-Konstanten verschiedener Substanzen.

Die in Tabelle 2.2 angegebenen Werte beziehen sich bereits auf Wasser als Medium zwischen den kolloidalen Teilchen. Diese Hamaker-Konstante für die Wechselwirkungen zwischen Teilchen (2) über das Medium (1) lässt sich wie folgt ausdrücken:

$$A_{212} = A_{11} + A_{22} - 2A_{12} \ . \qquad (2.7b)$$

A_{212} setzt sich zusammen aus den Hamaker-Konstanten A_{11} für die Wechselwirkung zwischen den Molekülen der Teilchen und A_{22} für die Wechselwirkung zwischen den Molekülen des Mediums. Für die Hamaker-Konstante A_{12}, die die Wechselwirkung zwischen unterschiedlichen Substanzen beschreibt, kann man in guter Näherung das geometrische Mittel der Hamaker-Konstante der beiden Substanzen verwenden, nämlich $A_{12} \simeq \sqrt{A_{11}A_{22}}$. Damit lässt sich Gleichung 2.7b nun umschreiben als

$$A_{212} = \left(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{22}}\right)^2 . \qquad (2.8)$$

Mit Hilfe von Gleichung 2.8 lässt sich nun die Hamaker-Konstante zwischen zwei Teilchen in Abhängigkeit der Hamaker-Konstante des Mediums berechnen. Man erkennt, dass durch das Einbringen der Teilchen in ein Medium die Anziehung zwischen den Teilchen reduziert werden kann. In der Theorie wird $A_{212} = 0$ wenn $A_{11} = A_{22}$. Abschließend soll noch der Fall unterschiedlicher Teilchen in einem Medium beschrieben werden. Für diesen gilt:

$$A_{213} = A_{23} + A_{11} - A_{12} - A_{13} \approx \left(\sqrt{A_{32} - \sqrt{A_{11}}}\right)\left(\sqrt{A_{22} - \sqrt{A_{11}}}\right). \qquad (2.9)$$

Wichtig ist hier vor allem, dass der Fall eintreten kann, dass $A_{22} > A_{11}$ und $A_{32} < A_{11}$ gilt. Dann wird A_{213} negativ, was einer Van der Waals Abstoßung entspricht.

Eine von Lifshitz ab 1955 entwickelte Theorie erlaubt eine genauere Berechnung der Van-der-Waals Wechselwirkungen. Teilchen und Medium werden hierbei als Kontinua betrachtet, und die Wechselwirkungsenergie wird aus den dielektrischen Spektren der einzelnen Stoffe ermittelt. Eine bedeutsame Einschränkung verlangt, dass die Teilchen so weit voneinander entfernt bleiben, dass sie gegenseitig als Kontinuum aufzufassen sind. Die Lifshitz-Theorie berücksichtigt ebenfalls die Probleme der paarweisen Summation und der Retardationseffekte die in der Hamaker-Theorie auftreten.[42]

2.2.3 **DLVO-Theorie** [43,44,45]

Zwischen den Partikeln eines Sols wirken zweierlei Kräfte: einerseits die anziehenden van-der-Waals Kräfte und andererseits die abstoßenden Kräfte, die von der Überlappung der elektrischen Doppelschichten herrühren. Gibt man zu einem hydrophoben Sol eine hinreichende Menge eines Inertelektrolyts hinzu, so wird die elektrische Doppelschicht derart dünn, dass die anziehenden van-der-Waals Kräfte überhand nehmen: das Kolloid koaguliert. Die Elektrolytkonzentration, ab der eine solche Koagulation stattfindet, nennt man kritische Koagulationskonzentration („critical coagulation concentration“, abgekürzt c.c.c.). Die c.c.c. hängt sehr stark von der Ladungszahl der Gegenionen ab. Dieser Sachverhalt ist unter dem Namen Schulze-Hardy-Regel bekannt.[46]

Eine quantitative Theorie wurde in den 1940er Jahren von Derjagin und Landau, sowie von Verwey und Overbeek entwickelt und ist heute unter dem Namen DLVO-Theorie bekannt. Ausgangspunkt sind die Kräfte zwischen zwei kugelförmigen Kolloidpartikeln (unter der Annahme eines identischen Radius). Diese Kräfte führen zu einer potentiellen Energie, die eine Funktion des Abstandes zwischen den Partikeloberflächen ist. Sie besteht aus zwei Summanden, die von der Elektrolytkonzentration weitgehend unabhängige Van-der-Waals Anziehung V_A und die empfindlich vom Salzgehalt abhängige elektrostatische Abstoßung V_R.

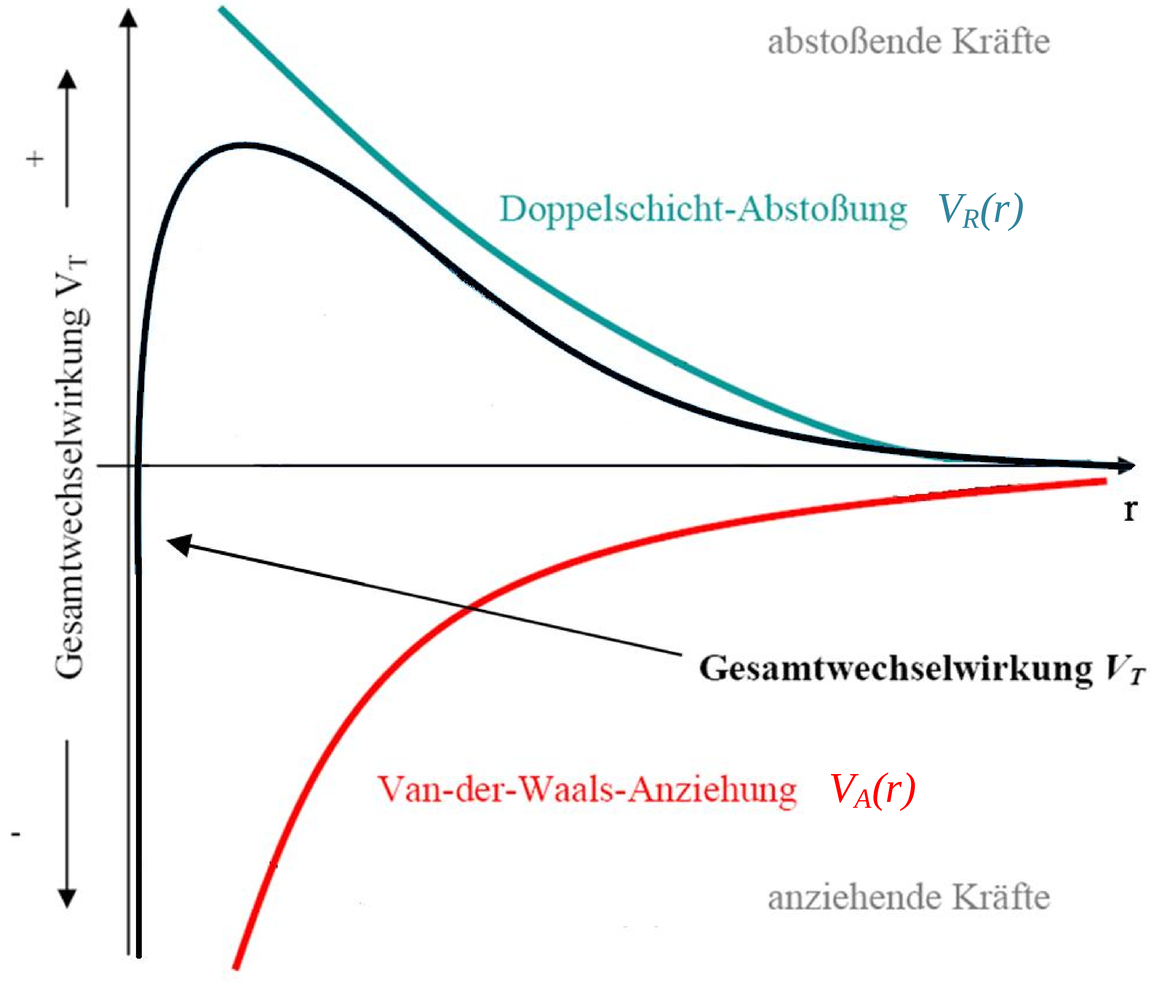


Abbildung 2.3: DLVO-Potential $V_T(r)$ und seine Komponenten $V_R(r)$ (grün) und $V_A(r)$ (rot).

Beide überlagern sich zur Gesamtwechselwirkungskurve (siehe Abbildung 2.3)

$$V_T(r) = V_A(r) + V_R(r)\,. \tag{2.10}$$

Die Herleitung zeigt, dass $V_R(r)$ für symmetrische Elektrolyte näherungsweise gegeben ist durch

$$V_R(r) = \frac{32\pi\varepsilon_0\varepsilon_r (RT)^2\gamma^2}{F^2 z^2 \kappa} e^{-\kappa r} \qquad \text{mit} \qquad \gamma = \tanh\frac{zF\psi(d)}{4RT}\,. \tag{2.11}$$

Die Näherung gilt für $e^{-\kappa r} \ll 1$, also für Partikelabstände, die deutlich größer sind als die Dicke der elektrischen Doppelschicht. Abbildung 2.4 zeigt den Verlauf der gesamten potentiellen Energie $V_T(r)$ für verschiedene Werte von κ.

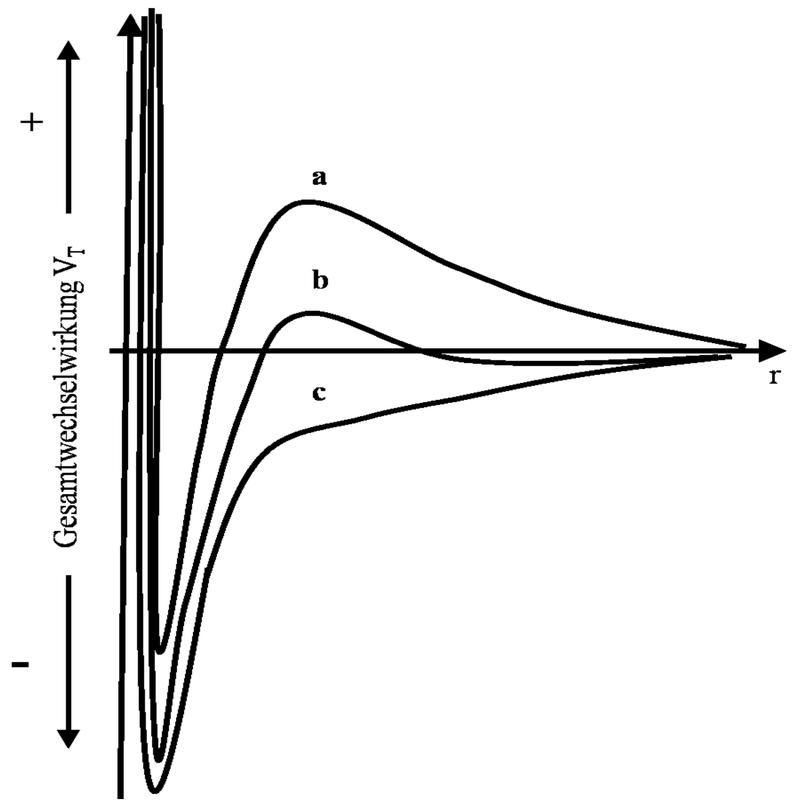


Abbildung 2.4: DLVO-Potential $V_T(r)$ bei unterschiedlichen Werten für κ.

Für kleine Werte von κ (d.h. wenn die elektrische Doppelschicht dick ist, also bei niedriger Elektrolytkonzentration (a)) liegt ein ausgeprägtes Maximum der potentiellen Energie vor. Somit ist zur Koagulation eine hohe Aktivierungsenergie nötig und das Kolloid somit (meta-)stabil. Für größere Werte von κ (d.h. wenn die elektrische Doppelschicht dünn ist, also bei einer höheren Elektrolytkonzentration) ist das Maximum weniger ausgeprägt (b) oder verschwindet sogar ganz (c). Folglich ist das Kolloid instabil und koaguliert. Der Übergang zwischen stabilem und instabilem Kolloid wird in der DLVO-Theorie nun recht willkürlich auf den Wert festgelegt, an dem das Maximum die r-Achse berührt.

In dem Ausdruck für $V_T(r)$ in Gleichung 2.10 wurde nicht berücksichtigt, dass für sehr kleine Abstände zwischen den Partikeln (Größenordnung < 0,1 nm) eine abstoßende Kraft vorliegt, die weitaus stärker als die Van-der-Waals Anziehung ist. Diese so genannte Bornsche Abstoßung führt zu einem dritten Summanden in V_T:

$$V_T(r) = V_A(r) + V_R(r) + V_B(r) \ . \qquad (2.12)$$

Somit strebt $V_T(r)$ nicht nach $-\infty$ für $r \rightarrow 0$, sondern der Graph von $V_T(r)$ hat bei einem kleinen Wert von r ein tiefes Minimum, das so genannte primäre Minimum (Abbildung 2.5), welches dem koagulierten Kolloid entspricht.

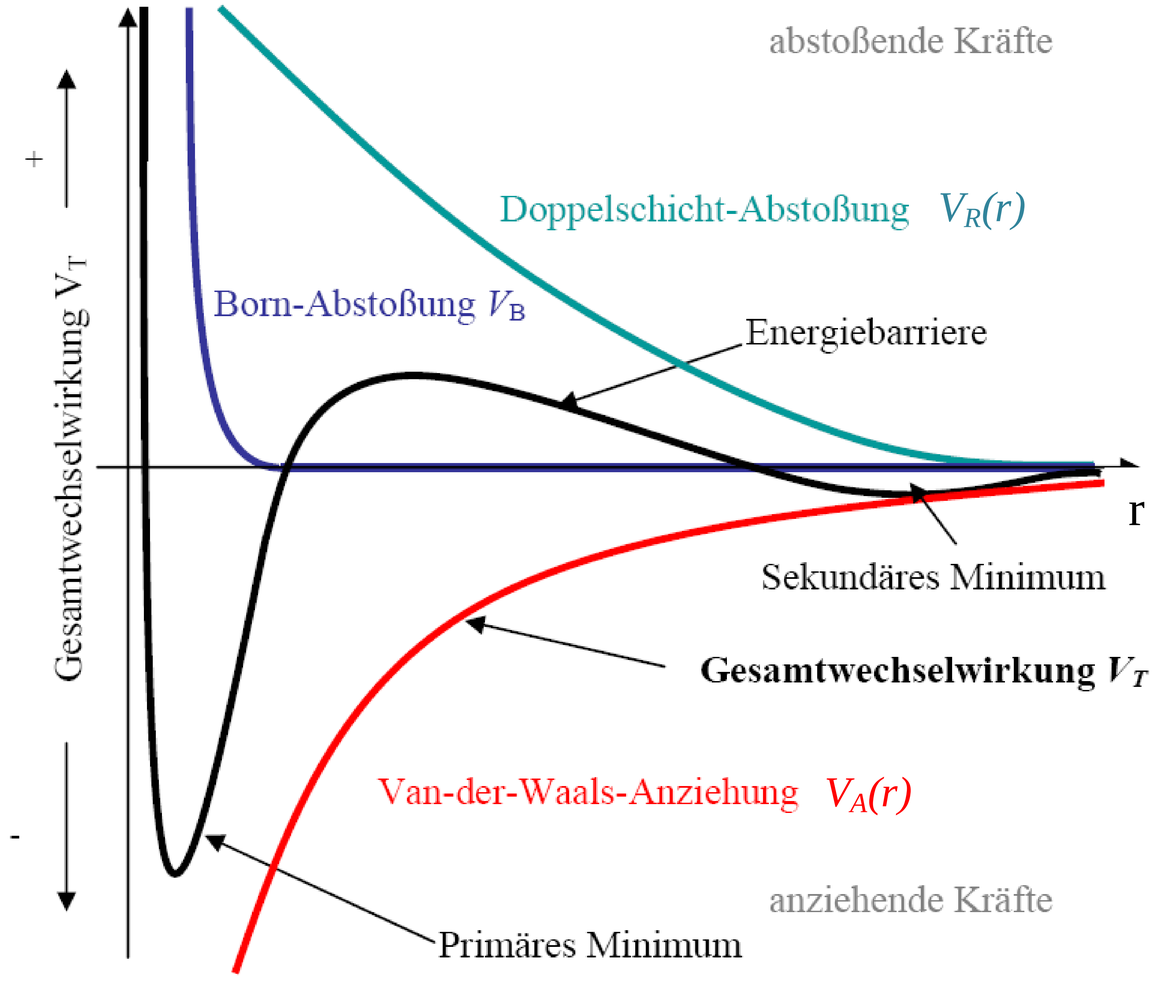


Abbildung 2.5: DLVO-Potential $V_T(r)$ und seine Komponenten $V_R(r)$ (grün), $V_A(r)$ (rot) und $V_B(r)$ (blau).

Wie man aber in Abbildung 2.5 sieht, gibt es im Graphen der potentiellen Energie $V_T(r)$ unter gewissen Umständen ein zusätzliches, lokales Minimum, das so genannte sekundäre Minimum. Ist dieses Minimum ”tiefer“ als die thermische Energie RT/N_A, so können sich die Kolloidteilchen auf reversible Weise zusammenballen. Dieses Phänomen nennt man Flokkulation. Flokkulation kann oft durch Schütteln wieder rückgängig gemacht werden, im Gegensatz zur irreversiblen Koagulation.

Eine der wesentlichen Approximationen der DLVO-Theorie ist die Verwendung der Poisson-Boltzmann Gleichung zur Beschreibung der elektrostatischen Wechselwirkungen.[47] Diese Methode behandelt Ionen in Lösung als Punktladungen wodurch die Ionenspezifität verloren geht. Die DLVO-Theorie funktioniert somit recht zuverlässig für geringe Salzkonzentrationen (bis ca. 0,01 M), wo die elektrostatischen Kräfte dominieren. Sie verliert aber ihre Gültigkeit bei höheren Ionenkonzentrationen. Ninham et al. haben zur Behebung dieses Problems ein zusätzliches Dispersions-Potential in die DLVO-Theorie eingeführt. Diese erweiterte Theorie ermöglicht nun auch die Beschreibung des Einflusses spezifischer Ioneneffekte auf die Wechselwirkung zwischen geladenen Partikeln.[49]

2.2.4 **Spezifische Ioneneffekte**

Die kritische Koagulationskonzentration wird zwar in erster Linie durch die Wertigkeit der Gegenionen bestimmt (Schulze-Hardy-Regel), doch ändert sie sich auch innerhalb der Reihe homologer Ionen, also z.B. von Lithium- zu Cäsiumionen. Der Einfluss der Gegenionen folgt der lyotropen Reihe. Diese geht auf Hofmeister (1888) zurück, der die eiweißfällende Wirkung von Salzen untersuchte. Die Abfolge der Ionen in der Hofmeister-Reihe ist in der Literatur unterschiedlich zitiert, daher sei hier zunächst die Originalangabe aufgeführt bei der die Salze nach der Konzentration geordnet wurde, die zur Fällung von Hühnereiweiß benötigt wurde.[48] Für Natriumsalze gilt:

$$Citrat, Tatrat, Acetat, SO_4^{2-}, PO_4^{3-} < HCO_3^{2-} CrO_4^{2-} < Cl^- < NO_3^-, ClO_4^- .$$

In einer weiteren Arbeit untersuchte Hofmeister (1889) die fällende Wirkung auf Serumeiweiß, Leim, Eisenoxid und Natriumoleat. Für Eisenoxid stieg die Fällungskonzentration der Natriumsalze von Acetat zu Iodid an:

$$Acetat < Cl^- < NO_3^- < Br^- < ClO_3^- < I^- .$$

Für Kaliumsalze galt die gleiche Reihenfolge, wobei die jeweiligen Konzentrationen immer größer als bei den Natriumsalzen waren. In der aktuellen Literatur findet man die folgende Reihenfolge für die Fähigkeit von Anionen bzw. Kationen die Wasserstruktur zu ändern:[49,50]

$$SO_4^{2-} > F^- > Cl^- > NO_3^- > Br^- > I^- > ClO_4^- > SCN^-$$
$$NH_4^+ > Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$$

Abbildung 2.6: Hofmeister-Reihe für Anionen und Kationen.

Auf der der linken Seite der lyotropen Reihe in Abbildung 2.6 stehen die sogenannten kosmotropen Salze. Diese erhöhen die Oberflächenspannung eines Lösungsmittels und erniedrigen somit die Löslichkeit unpolarer Moleküle (man spricht in diesem Zusammenhang von einem „salting out“-Effekt). Allgemein gesehen verstärken kosmotrope Salze aufgrund ihrer stark hydratisierten Anionen (bzw. schwach hydratisierten Kationen) hydrophobe Wechselwirkungen und wirken sich somit stabilisierend auf z.B. Dispersionen aus. Auf der rechten Seite sind die chaotropen Salze zu finden, welche sich durch einen „salting in“-Effekt auszeichnen, d.h. sie

erhöhen die Löslichkeit von unpolaren Molekülen. Insgesamt schwächen chaotrope Salze die hydrophoben Wechselwirkungen und wirken folglich destabilisierend.

Der spezifische Effekt der Ionen ist im Wesentlichen eine Folge ihrer Größe, die sich zum einen direkt, zum anderen über den Einfluss auf die Wasserstruktur auswirkt. Nach Van de Ven[51] beeinflusst die Größe der Ionen den hydrodynamischen Widerstand beim Annähern zweier Teilchen. Außerdem wird durch den von der Größe abhängigen Reibungskoeffizienten laut der Theorie von Honig die Diffusionsgeschwindigkeit zweier kolloidaler Partikel während der Koagulation beeinflusst. Der Reibungskoeffizient der Ionen lässt sich dabei aus den Grenzwerten der Äquivalenzleitfähigkeiten ableiten und nimmt mit steigendem Ionenradius zu. Der von der Ionengröße abhängige hydrodynamische Effekt erhöht die kritische Salzkonzentration, und zwar umso mehr, je höher der Reibungskoeffizient des Gegenions d.h. je kleiner dieses ist. Die Wechselwirkungen der Ionen mit der Wasserstruktur wurden unter anderem 1978 von Luck et al. ausgiebig untersucht.[52] Je weniger streng das Gegenion hydratisiert ist, desto besser kann es sich der Grenzfläche nähern und in der Stern-Schicht anreichern. Das Stern-Potential wird dadurch abgesenkt, die elektrische Abstoßung reduziert und die kritische Salzkonzentration erniedrigt.

2.3 **Emulsionen**

Emulsionen sind disperse Systeme, bei denen eine flüssige Phase (dispergierte Phase) in einer anderen flüssigen Phase (kohärente Phase) verteilt ist. Im thermodynamischen Sinne ist dieser Zustand nicht stabil. Das System der emulgierten Tröpfchen wird folglich das Bestreben haben, sich wieder zu einer einheitlichen Phase zu vereinen, also den Ausgangszustand vor der Emulsionsbildung wiederherzustellen. Diese Entmischung kann durch ein Dispergiermittel (Tensid) kinetisch gehemmt werden und zu einer wesentlich größeren Stabilität solcher „geschützten“ Emulsionen führen. Bei der Bildung einer Emulsion nimmt die Grenzfläche zwischen zwei Phasen zu. Bei diesem Prozess erhöht sich die Gibbs-Energie des Systems. Die Dispergierung zweier flüssiger, nicht mischbarer Phasen erfordert Arbeit zur Vergrößerung der Grenzfläche. Zur Schaffung der Grenzfläche A ist die Arbeit $W = A\gamma_{LL}$ zu leisten, wobei γ_{LL} die Grenzflächenspannung zwischen beiden Phasen bezeichnet. Je kleiner die Grenzflächenspannung zwischen den zu emulgierenden Phasen ist, desto weniger Arbeit muss geleistet werden und desto eher bildet sich eine Emulsion. Die nötige Energie zur Ausbildung der Grenzfläche kann durch Absenken der

Grenzflächenspannung erniedrigt werden. Dies kann durch den Zusatz von Tensiden erreicht werden. Die benötigte Menge an Tensid hängt davon ab, wie stark die Grenzflächenspannung mit der Tensidkonzentration abnimmt. In gebildeten Emulsionen bewirkt die Schicht von Tensidmolekülen eine Stabilisierung, d.h. einen Schutz gegen Alterung der Tröpfchen durch Kollision. Die zur Stabilisierung notwendige Tensidmenge hängt von der mittleren Teilchengröße ab. Je feinteiliger die Emulsion ist, d.h. je größer die Grenzfläche zwischen den beiden Phasen, desto mehr Tensid ist zur Absenkung der Grenzflächenspannung notwendig. Mit abnehmender Grenzflächenspannung nimmt die Tendenz zur Bildung von Emulsionen zu und die erreichbare Tröpfchengröße wird kleiner. In der Literatur werden drei Emulsionsarten unterschieden: Makroemulsionen, Miniemulsionen und Mikroemulsionen. Sie unterscheiden sich durch ihre Tröpfchengröße, ihre Thermodynamik und ihre Präparation bzw. Art der Homogenisierung.

2.3.1 **Makro-, Mikro- und Miniemulsionen**

Bei konventionellen Emulsionen (Makroemulsionen) wird die Ölphase durch Rühren in der wässrigen Phase dispergiert. Der Zusatz eines Tensides begünstigt die Emulgierung und erhöht die Stabilität der Emulsion. Die Größe der gebildeten Tröpfchen liegt in einem weiten Größenbereich und die Tensidkonzentration ist häufig so gewählt, dass parallel noch Tensidaggregate, d.h. Mizellen vorliegen. Die Makroemulsionen sind instabil und brechen innerhalb kurzer Zeit. Der Begriff Mikroemulsion wurde 1959 von Schuhmann et al eingeführt.[53] Eine Mikroemulsion ist eine klare bis opaleszente homogene Flüssigkeit aus zwei normalerweise nicht miteinander mischbaren Flüssigkeiten und einem Tensid. Häufig wird eine Kombination aus Tensid und Cotensid verwendet, wobei definitionsgemäß das Tensid mit den lipophileren Eigenschaften als Cotensid bezeichnet wird.[54,55] Im Gegensatz zu Emulsionen sind Mikroemulsionen thermodynamisch stabile Systeme und werden daher auch als kritische Lösungen angesehen. Sie haben den Vorteil, dass sie sich spontan bilden, ohne dass hohe Scherkräfte angewendet werden müssen wie es bei der Herstellung von Emulsionen zur Zerteilung der inneren Phase notwendig ist. Außerdem bleiben Mikroemulsionen auch nach längerem Stehen stabil und neigen nicht wie normale Emulsionen zum brechen. Weitere Kriterien einer Mikroemulsion sind sehr niedrige Grenzflächenspannungen gegen nichtmischbare Gegenphasen, ein reversibles Temperaturverhalten, sowie ein ausgeprägtes Löseverhalten für andere Stoffe. Die wesentlichen Unterschiede zwischen den Makro- und Mikroemulsionen

bestehen folglich in der Stabilität und in der Teilchengröße. Die Makroemulsionen sind kinetisch, die Mikroemulsionen thermodynamisch stabil.

Miniemulsionen sind stabile Dispersionen, die im Allgemeinen eine sehr enge Tröpfchengrößenverteilung zeigen. Miniemulsionen unterscheiden sich im Wesentlichen durch zwei Besonderheiten von den anderen Emulsionsarten. Zum einen wird der Monomerphase (Öl) ein hydrophobes Reagenz zugesetzt und zum anderen wird die Dispergierung nach intensivem Rühren durch Ultraschall oder einen äquivalenten Energieeintrag erreicht. Beide Faktoren bewirken, dass Miniemulsionen Tröpfchen in einem Größenbereich zwischen 30 und 550 nm aufweisen und kinetisch stabil sind.[56] Des Weiteren ist eine Miniemulsion im Gleichgewichtszustand in osmotischer Hinsicht beständig, aber kinetisch stabilisiert bezüglich ihrer kolloidalen Struktur. Die Grenzflächenenergie zwischen disperser und kontinuierlicher Phase ist deutlich größer Null, das heißt die Oberflächenbedeckung der Tröpfchen mit Tensid ist unvollständig. Folglich liegen die Grenzflächenspannungen im Vergleich zu Makro- und Mikroemulsionen deutlich höher. Die verwendeten Tensidmengen sind bei Miniemulsionen im Vergleich zu Mikroemulsionssystemen sehr niedrig, meist unterhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration („critical micell concentration“ (cmc)). Die Herstellung einer Miniemulsion erfordert hohe Scherkräfte, um einen stationären Zustand zu erreichen, der durch das Gleichgewicht zwischen der Teilung und dem Verschmelzen der Tröpfchen gegeben ist.[57] Die Stabilität einer Miniemulsion hinsichtlich diffusionsbedingter Prozesse wie der Ostwald-Reifung (siehe Kapitel 2.3.2) wird durch den osmotischen Druck des Tröpfchens direkt beeinflusst. Der osmotische Druck kann durch Zugabe eines osmotisch wirksamen Reagenzes (im Falle von direkten Miniemulsionen spricht man auch von einem Ultrahydrophob) wie Hexadecan oder Polydimethylsiloxan erhöht werden und unterdrückt dadurch weitestgehend die Diffusion von Monomer aus den Tröpfchen. Das Tröpfchenwachstum ist in Miniemulsionen auf Grund der Zugabe von Ultrahydrophoben und deren Auswirkungen auf die Polymerisationsprozesse nahezu Null. Durch das osmotische Agens spielt der Einfluss von schnell wachsenden Polymerketten auf den osmotischen Druck und somit auf die Diffusion keine Rolle.[58,59,60]

2.3.2 **Alterungsprozesse**

In der Literatur werden im Wesentlichen zwei Mechanismen diskutiert, die zum Brechen einer Emulsion führen können: Koaleszenz und Ostwald-Reifung. Als Koaleszenz bezeichnet man die Verschmelzung zweier Tröpfchen durch Kollision.

Ostwald-Reifung beschreibt die Monomerdiffusion von einem kleineren zu einem größeren Tröpfchen, in deren Verlauf sich aufgrund unterschiedlicher chemischer Potentiale das kleine Tröpfchen zu Gunsten des großen auflöst.[61] In Abbildung 2.7 sind die beiden Prozesse schematisch dargestellt.

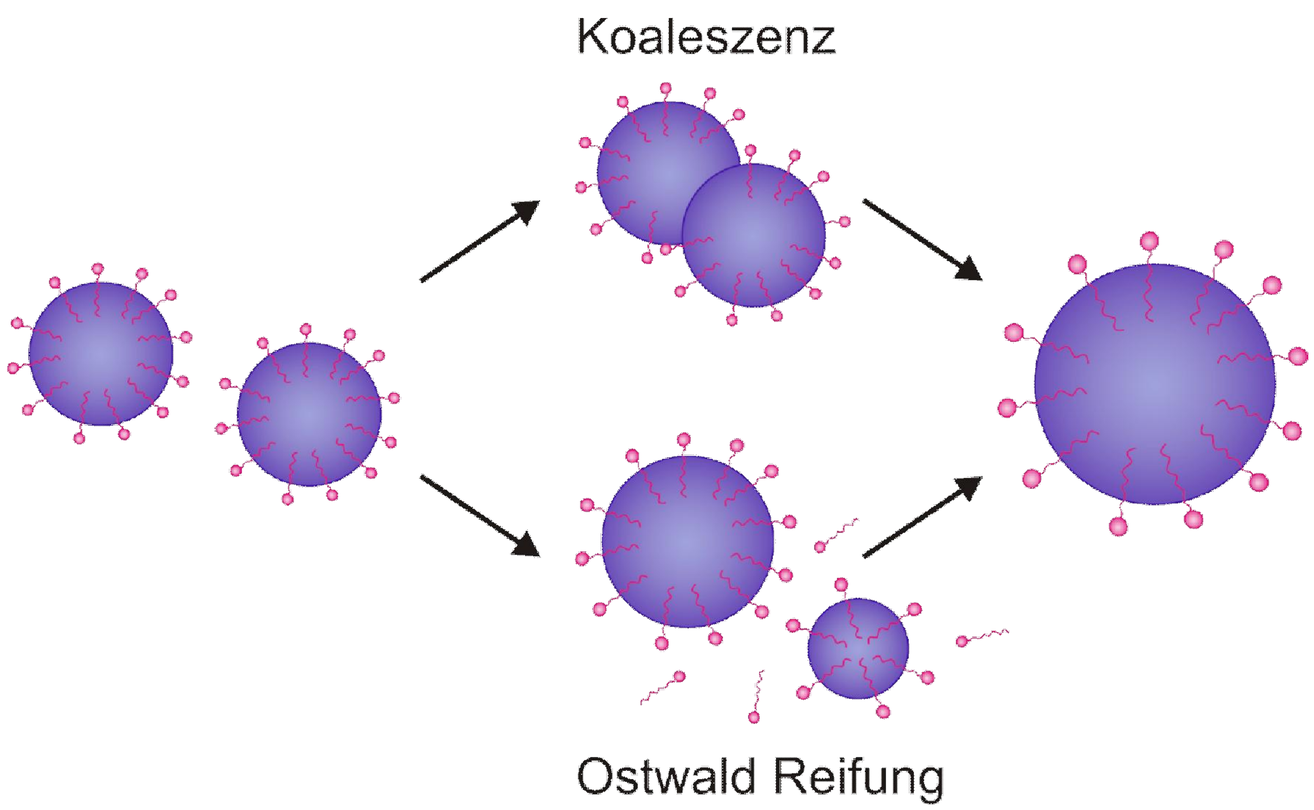


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Koaleszenz und der Ostwaldreifung.

Die kolloidale Verteilung der in einer kontinuierlichen Phase dispergierten Teilchen ist nur solange stabil, wie die Teilchen durch abstoßende Kräfte auseinander gehalten werden. Bei der Koaleszenz bewirkt die gegenseitige Annäherung der Tröpfchen, dass die Schichtdicke des Dispersionsmediums zwischen den Tröpfchen abnimmt. Es entsteht so ein sehr dünner Film zwischen den beiden Tröpfchen. Dieser Film zerreißt schließlich und die beiden Tröpfchen vereinigen sich unter Bildung eines größeren Tropfens. Dabei nimmt die Gesamtoberfläche ab. In diesem Fall ist die den Prozess behindernde Energiebarriere mit den Endstadien der Verdrängung des Flüssigkeitsfilms und dem Platzen des Films verbunden, der die beiden Tröpfchen trennt. Während der Verdrängung des Films zwischen den Tröpfchen ändern sich sowohl die Größe der Grenzfläche als auch die Oberflächenspannung des Films. Deshalb nimmt die freie Energie zu. Nach der Koaleszenz ist die Größe der Gesamtoberfläche jedoch verkleinert.[62] Dies führt insgesamt zu einer Verminderung der Gibbs'schen Energie (siehe Abbildung 2.8). Die langsame Diffusion der Tensidmoleküle in den schmalen Bereich zwischen zwei Tröpfchen unterstützt die Emulgierung. Die Grenzflächenspannung im Spalt nimmt im Allgemeinen langsamer ab

als an der übrigen Grenzfläche. Die Folge ist eine Bewegung von Tensidmolekülen zusammen mit einer dünnen Flüssigkeitsschicht zwischen die Teilchen. Dies wirkt der Verringerung der Spaltdicke und damit der Koaleszenz entgegen (Marangoni-Effekt). Außerdem fördern die beim Zerreißen der Tropfen entstehenden Strömungen bzw. Turbulenzen die Bildung neuer Tröpfchen und setzen damit die Koaleszenzgeschwindigkeit herab.

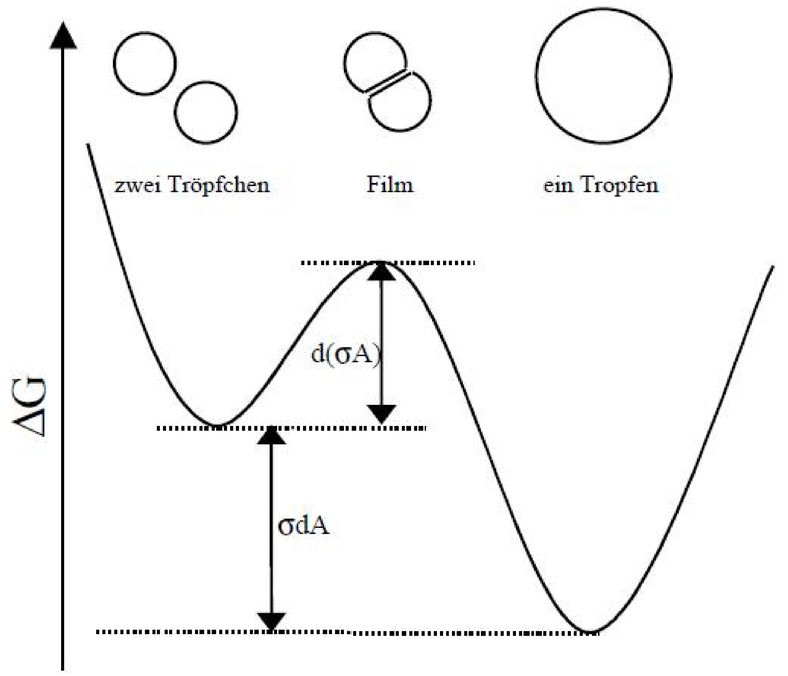


Abbildung 2.8: Verlauf der Gibb'schen Energie beim Koaleszenz-Prozess.

Wenn ein fein verteilter Stoff im Dispersionsmittel zu einem geringen Prozentsatz löslich ist, reduziert ein anderer Mechanismus die Größe der Gesamtoberfläche ohne gegenseitige Berührung der Teilchen. Kleine Tröpfchen zeigen eine verstärkte Tendenz, sich zu Gunsten von größeren Tröpfchen aufzulösen. Dies wird als Ostwald-Reifung bezeichnet und resultiert aus den unterschiedlichen Laplace-Drücken innerhalb der Tröpfchen:

$$P_{Laplace} = \frac{2\sigma}{r} \tag{2.13}$$

In Gleichung 2.13 steht σ für die Grenzflächenspannung und *r* für den Tröpfchenradius. In einer Emulsion mit unterschiedlich großen Tröpfchen haben die kleineren Tröpfchen dementsprechend einen wesentlich höheren Innendruck und damit eine höhere Löslichkeit. Eine große Verteilung der Tröpfchengrößen begünstigt ebenfalls die Ostwald-Reifung, da das System versucht die unterschiedlichen chemischen Potentiale der verschieden großen Tröpfchen auszugleichen. Die kleinen Tröpfchen verschwinden mit der Zeit, und die durchschnittliche Tröpfchengröße nimmt zu. Im

Laufe der Ostwald-Reifung wird die Größenverteilung der Tröpfchen immer enger. Ostwald-Reifung macht sich bei den konventionellen Emulsionen kaum bemerkbar, da die Zunahme des Radius gemäß

$$\frac{\delta r}{\delta t} \propto \left(\frac{1}{r^2}\right)\frac{\delta r^3}{\delta t} \tag{2.14}$$

mit r^2 abnimmt. Jedoch ist die Ostwald-Reifung keineswegs vernachlässigbar bei sehr feinteiligen Emulsionen oder bei vergleichsweise hoher Löslichkeit der dispergierten Phase. Aus Gleichung 2.14 lässt sich entnehmen, dass die Tendenz zur Reifung mit zunehmender Tröpfchengröße und abnehmender Anzahldichte abnimmt. Da der Laplace-Druck für kleinere Tröpfchen stärker ist als für größere, findet ein Diffusionsprozess von Flüssigkeit aus den kleinen Tröpfchen in die großen, bei endlicher Löslichkeit der dispersen Phase in der kontinuierlichen Phase, statt. Dieser Prozess kann durch Zugabe eines in der kontinuierlichen Phase unlöslichen Stoffes, einem sogenannten Ultrahydrophob in direkten bzw. einem Ultralipophob in indirekten Phasen, deutlich vermindert werden. Dieser baut einen dem Laplace-Druck entgegenwirkenden osmotischen Druck innerhalb der Tröpfchen auf.[63]

$$\Pi = \frac{nRT}{\frac{4}{3}\pi r^3}. \tag{2.15}$$

R bezeichnet die Gaskonstante, T die Temperatur und n die Anzahl an Ultrahydrophobmolekülen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es sich bei dem Laplace-Druck um eine von außen auf die Grenzfläche eines Tröpfchens wirkende Kraft handelt, während der osmotische Druck als eine von innen dagegen wirkende Kraft angesehen werden kann. Der daraus resultierende Differenzdruck ist die Nettokraft, die auf die Grenzfläche der Tröpfchen wirkt:[64]

$$\Delta P = P_K - \Pi = \frac{2\sigma}{r} - \frac{nRT}{\frac{4}{3}\pi r^3} \tag{2.16}$$

2.4 **Poly(organosiloxane)**

Die Polykondensation von Alkoxysilanen führt zur Bildung von Polysiloxanen, die im Allgemeinen unter dem Namen Silikone bekannt sind. Polysiloxane bezeichnen eine Gruppe synthetischer Polymere, bei denen Siliziumatome über Sauerstoffatome zu Molekülketten und dreidimensionalen Netzwerken verknüpft sind. Die restlichen freien Valenzelektronen des Siliziums sind dabei durch Kohlenwasserstoffreste abgesättigt. Die Anzahl der reaktiven Alkoxygruppen am Siliziumatom bestimmt die Funktionalität der einzelnen Bausteine. Die entsprechenden Siloxaneinheiten können also mono-, di-, tri- oder tetrafunktionell sein, wofür im Folgenden die abkürzende Schreibweise M, D, T und Q verwendet wird.[65]

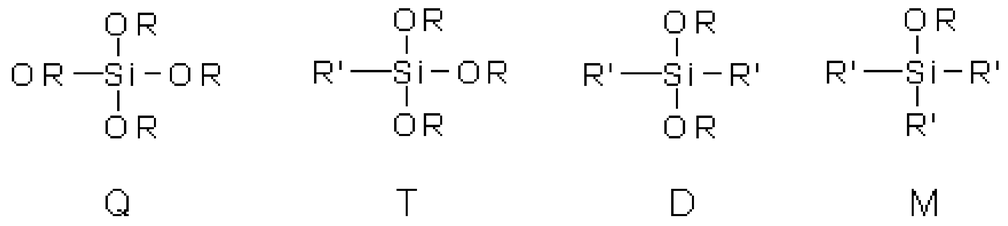


Abbildung 2.9: Tetra-, tri-, di- und monofunktionelle Silanmonomere.

Wie bei anderen Polymeren auch, basiert die Vielzahl der möglichen Verbindungen darauf, dass verschiedene Siloxaneinheiten im Molekül miteinander verknüpft werden können. Man unterscheidet lineare Polysiloxane der Bauform M-D-M; verzweigte Polysiloxane, die als verzweigende Elemente tri- und tetrafunktionelle Siloxaneinheiten aufweisen, wobei die Verzweigungsstellen in eine Kette oder einen Ring eingebaut sind; zyklische Polysiloxane, die ausschließlich aus difunktionellen Komponenten bestehen und vernetzte Polysiloxane, die ketten- oder ringförmige Moleküle sind, welche aus tri- und tetrafunktionellen Siloxaneinheiten bestehen und zu planaren oder dreidimensionalen Netzwerken verknüpft sind. Die Eigenschaften der verschiedenen Polysiloxanstrukturen lassen sich zusätzlich noch durch Variation der für die Netzwerkbildung unrelevanten Reste R’ verändern.

2.4.1 **Polykondensation von Alkoxysilanen im Sol-Gel-Verfahren**

Die Polykondensation von Alkoxysilanen im Sol-Gel-Prozess ist, obwohl es das am besten untersuchte System zur Polykondensation von anorganischen Alkoxiden ist, nur in Ansätzen verstanden. Gesichert ist jedoch die Tatsache, dass zunächst eine Hydrolyse bzw. Teilhydrolyse der Alkoxybindung stattfindet, der sich dann die eigentliche Kondensation anschließt.[66]

2.4.1.1 Hydrolyse der Alkoxysilane

Die Hydrolyse, bzw. die Teilhydrolyse der Monomere lässt sich durch folgende Reaktionsgleichung beschreiben:

$$R_n^{'}Si(OR)_{4-n} \underset{H_2O/RT}{\overset{Katalysator/Tensid}{\rightleftharpoons}} R_n^{'}Si(OH)(OR)_{3-n} + R^{'}OH \qquad (2.17)$$

n = 0, 1, 2, 3

R : Methyl, Ethyl, Propyl, Phenyl, …

R’ : Alkyl, Aryl, Vinyl, Acrylat, …

Kat. : Säuren oder Basen

Das die Hydrolyse von Alkoxysilanen sowohl von Säuren, wie auch von Basen katalysiert werden kann, zeigten Untersuchungen zur pH-Abhängigkeit von Pratt et al..[67] Die Geschwindigkeitskonstante der Hydrolyse k_h zeigt in Abhängigkeit vom pH-Wert einen V-förmigen Verlauf (Abbildung 2.10), der ein Minimum bei einem pH-Wert im Bereich von 6-7 zeigt.

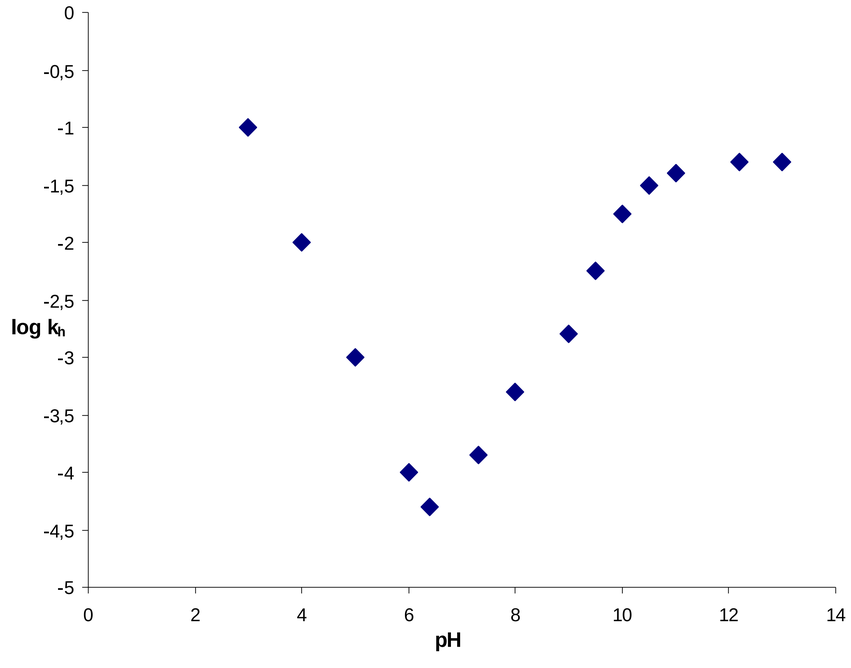


Abbildung 2.10: pH-Abhängigkeit der Hydrolyse von Phenyl-bis(2-methoxyethoxy)silanol.

Betrachtet man den Mechanismus der Hydrolyse ausführlicher zeigt sich, dass dieser ebenfalls pH-Wert abhängig ist. Im Basischen erfolgt die Hydrolyse durch Austausch einer Alkoxygruppe gegen eine Hydroxygruppe am Siliziumatom gemäß einer nucleophilen Substitution (S_N2-Mechanismus). Im sauren Medium hingegen findet eine elektrophile Substitution des Siliziumatoms durch ein Proton am Alkoxysauerstoff statt. Das kondensationsfähige Silanol entsteht schließlich durch Anlagerung eines Wassermoleküls, wobei noch der entsprechende Alkohol als Nebenprodukt anfällt.[68] Aufgrund dieser verschiedenen Hydrolysemechanismen wird die Geschwindigkeit der nachfolgenden Hydrolyseschritte durch die Zahl der bereits vorhandenen Hydroxygruppen am Siliziumatom beeinflusst. Während im Basischen der erste Hydrolyseschritt am langsamsten ist und die Geschwindigkeit mit der Anzahl der Hydroxygruppen wächst:

$$k_{h1} < k_{h2} < k_{h3} < k_{h4} \quad , \tag{2.18}$$

kehrt sich im sauren Milieu die Reihenfolge um und der letzte Hydrolyseschritt wird der Geschwindigkeitsbestimmende.

$$k_{h1} > k_{h2} > k_{h3} > k_{h4} \tag{2.19}$$

Erklären lässt sich dieser Trend durch die Zunahme der positiven Partialladung am Siliziumatom mit steigendem Hydrolysegrad, die den nucleophilen Angriff der Hydroxygruppe erleichtert, während eine elektrophile Substitution erschwert wird. Des Weiteren beeinflussen Anzahl, Elektronegativität und Sterik der Organosubstituenten am Silizium ebenfalls die Hydrolysegeschwindigkeit. Beispielweise steigt die Hydrolysegeschwindigkeit im Sauren mit der Anzahl der Substituenten aufgrund des +I-Effektes der Alkylreste der die elektrophile Substitution begünstigt. Elektronenziehende Gruppen R’ am Silizium beschleunigen aufgrund der höheren induzierten positiven Partialladung immer, d. h. unabhängig von der Art des Katalysators, die Hydrolyse der Alkoxygruppen.[69]

2.4.1.2 Kondensation der Alkoxysilane

Die Kondensation der Alkoxysilane und Silanole zu Siloxanverbindungen lässt sich mit den folgenden Reaktionsgleichungen beschreiben:

$$2R_n^{'}Si(OH)_{4-n} \underset{H_2O/RT}{\overset{Katalysator}{\rightleftarrows}} R_n^{'}Si(OH)_{3-n}OSiR_n^{'}Si(OH)_{3-n} + H_2O \quad (2.20)$$

$$R_n^{'}Si(OH)_{4-n} + R_n^{'}Si(OR)_{4-n} \underset{H_2O/RT}{\overset{Katalysator}{\rightleftarrows}} R_n^{'}Si(OH)_{3-n}OSiR_n^{'}Si(OR)_{3-n} + ROH \quad (2.21)$$

$$R_n^{'}Si(OH)_{4-n} + HOSi-Oberfläche \underset{H_2O/RT}{\overset{Katalysator}{\rightleftarrows}} R_n^{'}Si(OH)_{3-n}OSi-Oberfläche + H_2O \quad (2.22)$$

n = 0, 1, 2, 3

R : Methyl, Ethyl, Propyl, …

R’ : Alkyl, Aryl, Vinyl, …

Auch bei der Kondensationsreaktion handelt es sich, wie bei der Hydrolyse, um eine vom pH-Wert abhängige Gleichgewichtsreaktion (Abbildung 2.11). Jedoch liegt hier das Minimum der Kondensationsgeschwindigkeit weiter im sauren Bereich bei einem pH-Wert von 4.[68]

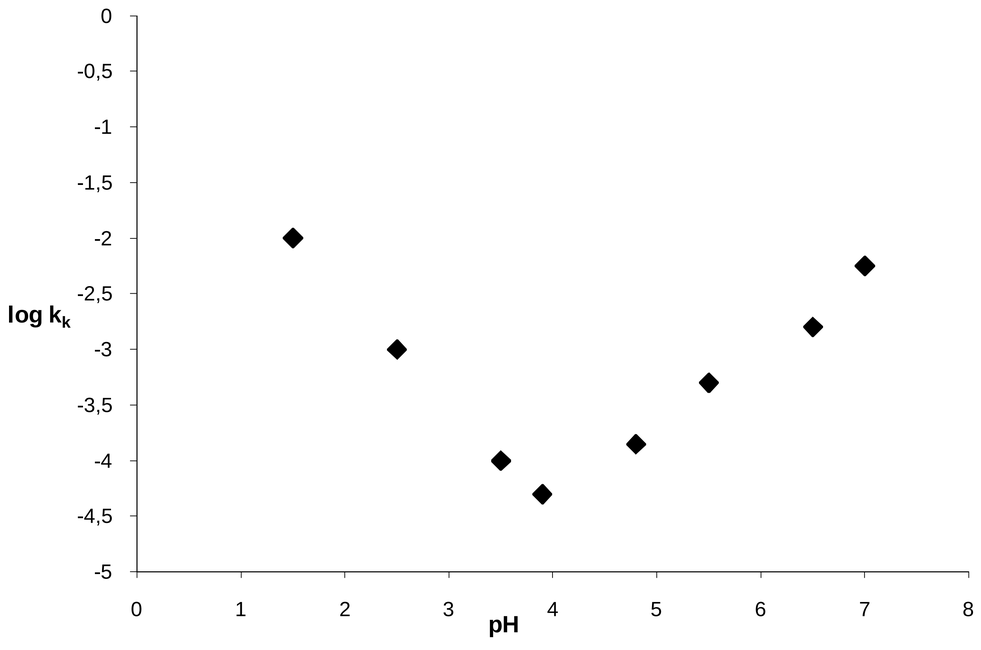


Abbildung 2.11: pH-Abhängigkeit der Kondensation von Phenyl-bis(2-methoxyethoxy)silanol.

Der Kondensationsmechanismus der Alkoxysilane ist unabhängig vom pH-Wert und verläuft sowohl im Sauren, als auch im Basischen nach einem S_N2-Mechanismus am Siliziumatom.

Im Gegensatz zur Hydrolyse nimmt die Kondensationsgeschwindigkeit mit steigender Anzahl der Organosubstituenten am Silizium ab, da die negative Ladungsdichte am Siliziumatom durch den +I-Effekt der Alkylgruppen erhöht und somit eine nucleophile Substituion erschwert wird. Daraus lässt sich ableiten, dass die Reaktivität der Silanmonomere mit der Anzahl der jeweiligen Alkoxygruppen abnimmt. Es gilt:

$$Q > T > D > M \tag{2.23}$$

Zusätzlich wird die Kondensationsgeschwindigkeit noch von sterischen Effekten beeinflusst und unterliegt einer Diffusionskontrolle. Dadurch lässt sich erklären, dass die Reaktion zweier Monomere deutlich schneller verläuft als die Reaktion zwischen zwei Oligomeren.[70]

Betrachtet man zusammenfassend die Kinetik von Hydrolyse und Kondensation zeigt sich, dass bei Sol-Gel-Prozessen im Basischen die Hydrolyse der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, weshalb sich in der Anfangsphase der Kondensation fast ausschließlich Hexaalkoxysiloxane bilden.

$$k_h < k_k \tag{2.24}$$

Im Sauren hingegen ist die Kondensation der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Man findet hier hauptsächlich Hexahydroxysiloxane als Kondensationsprodukt.

$$k_h > k_k \tag{2.25}$$

2.4.2 **Polykondensation der Alkoxysilane**

Bei der Polykondensation von oligomeren Siloxanen finden zu Beginn neben der eigentlichen Polymerisation auch Zyklisierungsreaktionen als Nebenreaktionen statt, bei denen hauptsächlich kleine und mittlere Siloxanringe gebildet werden. Aus den aus Dimeren und Trimeren gebildeten Oligomeren entstehen mit zunehmendem Kondensationsgrad zunächst subkritisch verzweigte Strukturen, die oberhalb des kritischen Umsatzes, am so genannten Gelpunkt, gelieren. Die erwähnten Zyklisierungsreaktionen erhöhen dabei den tatsächlichen Umsatz an funktionellen Gruppen am Gelpunkt. Das Gelierungsverhalten ist ebenfalls abhängig von Art und Menge des verwendeten Katalysators. Im Falle einer basisch katalysierten Reaktion steigt die Geschwindigkeit der Gelierung mit zunehmendem Katalysatorgehalt. Es ist

jedoch auch möglich, dass das basisch katalysierte Alkoxysilansystem das Wachstum der subkritisch verzweigten Strukturen bereits im Vorgelbereich beendet und es nicht zur makroskopischen Gelierung kommt. Im Gegensatz dazu gelieren sauer katalysierte Systeme immer.[71,72]

Aufgrund des unterschiedlichen Gelierungsverhaltens unterscheiden sich auch die Eigenschaften der erhaltenen Gele, in Abhängigkeit des verwendeten Katalysatorsystems. Im Basischen bilden sich heterogen vernetzte Gele, da sich wegen der geringen Hydrolysegeschwindigkeit zunächst polyalkoxyfunktionelle, verzweigte subkritische Strukturen bilden, welche die weitere Kondensation erschweren. An diesen schwach vernetzten Oligomerstrukturen finden weitere Hydrolysereaktionen statt, weshalb das weitere Wachsen der Partikel als Cluster-Monomer-Aggregation abläuft. Bei der sauren Katalyse entstehen optisch transparente homogene Gele, da hier die Hydrolyse der Kondensation vorgelagert ist und somit bereits zu Beginn der Reaktion schon alle Monomere größtenteils voll hydrolysiert sind.

2.4.2.1 Polykondensation von Alkoxysilanen in Dispersion

Die Polymerisation in wässriger Dispersion hat sich zu einem allgemein anerkannten Verfahren entwickelt, um monodisperse, streng kugelförmige Mikronetzwerke in einem Größenbereich von 15-200 nm zu entwickeln.[74,75] Die Größe der Netzwerke hängt dabei theoretisch in erster Linie von dem sogenannten Flottenverhältnis ab, dem Verhältnis von eingesetzter Tensid- zu Monomermenge.

$$S = \frac{m_T}{m_m} \tag{2.26}$$

Zur Beschreibung der Abhängigkeit der Partikelgröße existieren zwei Modellvorstellungen, die von Antonietti [75] und Wu[76] entwickelt wurden. Beide Modelle gehen davon aus, dass die Oberfläche einer Mikrogelkugel komplett mit einer Tensidschicht umgeben ist. Während nach Antoniettis Vorstellungen die hydrophoben Alkylketten des Tensids nicht in der Polymermatrix gelöst sind, sondern sich quasi phasensepariert auf der Kugeloberfläche befinden, postuliert Wu in seinem modifizierten Modell, dass die Alkylketten des Tensids in die Polymermatrix hineinreichen und lediglich die Kopfgruppe noch einen Beitrag zum hydrodynamischen Radius der Polymermikrogelkugel liefert.

Beide Modelle lassen sich jedoch nicht auf die Polykondensation von Alkoxysilanen in Dispersion anwenden, da hier die Teilchenstabilisierung nicht ausschließlich durch Tensidmoleküle auf der Oberfläche erfolgt, sondern auch noch zwei weitere Effekte eine Rolle spielen. Auf der einen Seite werden die destabilisierend wirkenden Methylgruppen auf der Partikeloberfläche durch das Tensid abgeschirmt und zum anderen wirken die Hydroxy-, Methoxy- und Silikatgruppen selbststabilisierend.[22]

Bereits im Jahre 1969 wurden die ersten technischen Synthesevorschriften zur Polykondensation in Emulsion veröffentlicht.[77]Jedoch erfolgten die ersten quantitativen Untersuchungen erst 1994 an Emulsionssystemen bestehend aus Trimethoxymethylsilan als Vernetzer und Diethoxydimethysilan als Kettenbildner.[22] Folgende Abbildung (Abbildung 2.12) zeigt die Hydrolyse und Kondensation der Silanmonomere zu sphärischen Polyorganosiloxan-netzwerken.

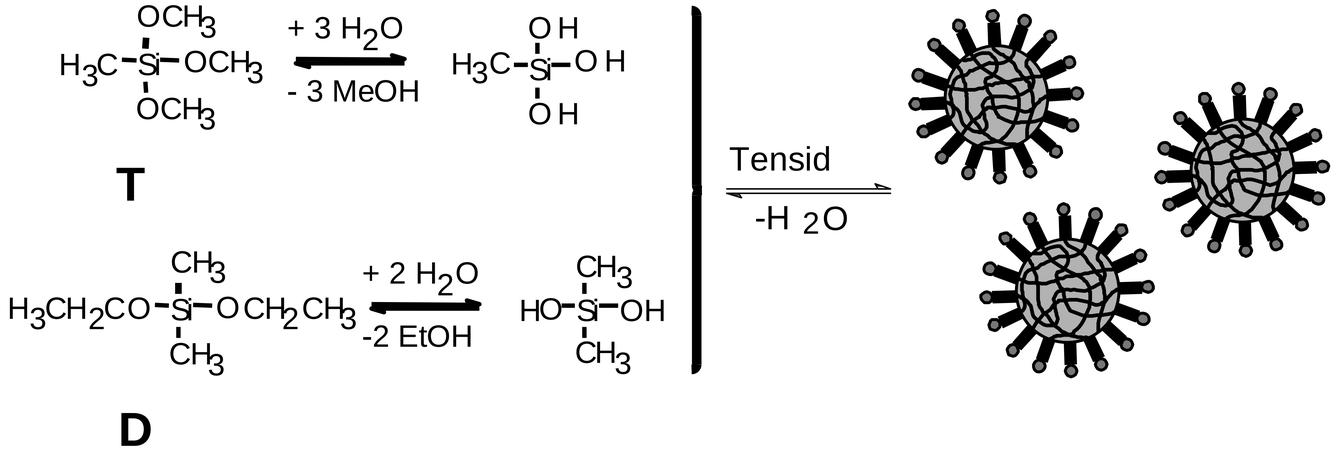


Abbildung 2.12: Syntheseschema der Hydrolyse und Kondensation von Polysiloxannetzwerken.

Als Tensid dient bei der basischen Synthese Benzethoniumchlorid (Abbildung 2.13) und als Katalysator wird Natriumhydroxid verwendet.

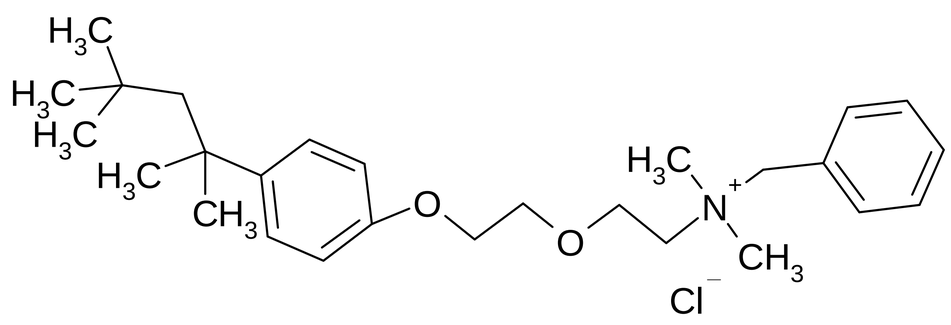


Abbildung 2.13: Benzethoniumchlorid.

Verfolgt man eine saure Syntheseroute wird Dodecylbenzolsulfonsäure benutzt (Abbildung 2.14), die sowohl als Tensid, als auch als Katalysator fungiert.

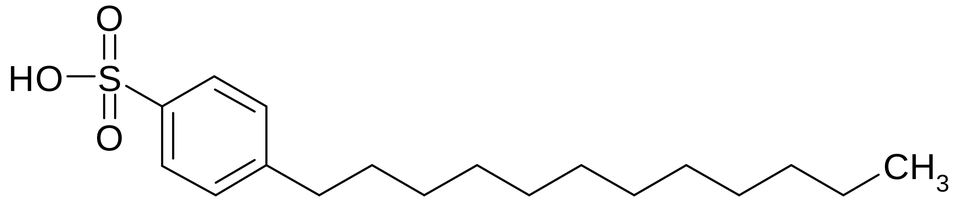


Abbildung 2.14: Dodecylbenzolsulfonsäure.

2.4.3 **Redispergierbare Polyorganosiloxanmikrogele**

Die durch Polykondensation synthetisierten Polyorganosiloxanpartikel verfügen auf der Oberfläche noch über kondensationsfähige Alkoxy-, Silanol- und Silikatgruppen. Dadurch ist es ihnen möglich, bei dem Versuch die Mikronetzwerke durch z.B. Aussalzen oder Eintrocknen der Dispersion zu isolieren, interpartikulär zu kondensieren, da dabei das stabilisierende Tensid entfernt wird. Die auf diese Weise entstehenden makroskopisch vernetzten Partikel sind, unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel, nicht mehr dispergierbar. Zur Herstellung von redispergierbaren Partikeln muss also die interpartikuläre Kondensation verhindert werden. Dies erreicht man in zwei Schritten (Abbildung 2.15):

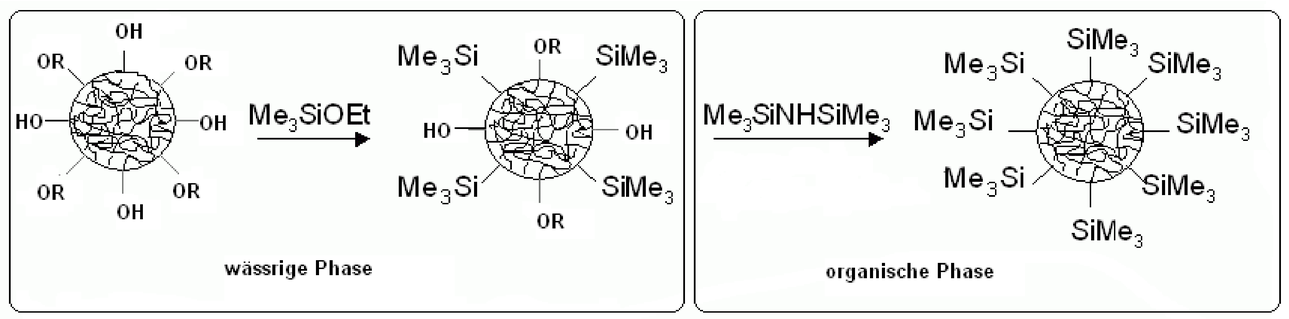


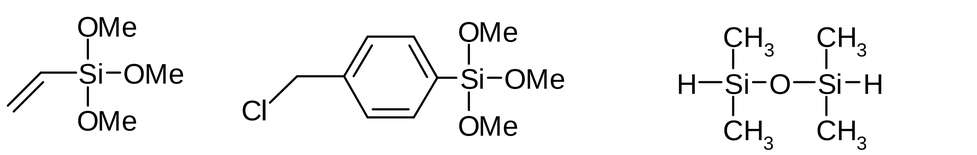
Abbildung 2.15: Schematische Darstellung des Syntheseprinzips redispergierbarer Polyorganosiloxan-Mikrogele.

Im ersten Schritt werden die kondensationsfähigen Gruppen mit einem monofunktionellen Alkoxysilan (z.B. Trimethylmethoxysilan) noch im wässrigen Medium umgesetzt. Dabei erfolgt jedoch nur eine teilweise Absättigung der reaktiven Gruppen, weshalb die in Methanol ausgefällten Gelpartikel in Toluol aufgenommen werden, und in einem zweiten Schritt mit einem monofunktionellen Silan (z.B. Hexamethylsilazan HMN) nochmals abgesättigt werden. Die auf diese Art

geendstoppten Mikrogele lassen sich isolieren und in vielen Lösungsmitteln wieder vollständig redispergieren.[22]

2.4.4 **Funktionalisierte Polyorganosiloxanmikrogele**

Polyorganosiloxanmikrogele zeichnen sich durch eine kugelförmige Gestalt mit einem kleinen Radius aus. Daher besitzen sie relativ zu ihrem Volumen eine große Oberfläche von etwa 600 m^2/g (bei einem Radius von ca. 11 nm und einer Dichte von 1,1-1,3 g/L), was sie zu einem idealen Träger von funktionalisierten Gruppen auf der Partikeloberfläche macht. Die Funktionalisierung ist dabei sowohl bei der Netzwerkbildung, durch Verwendung von funktionalisierten Monomeren, wie auch auf der Partikeloberfläche, mit Hilfe von funktionalisierten Endstoppern, möglich. Da eine große Auswahl verschieden funktionalisierter Monomere und Endstopper zur Verfügung stehen, ergeben sich fast grenzenlose Möglichkeiten. Einschränkungen ergeben sich durch die Wasserlöslichkeit und die verschiedenen Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeiten der Monomere. Eine zu große Wasserlöslichkeit destabilisiert die Dispersion und ein stark unterschiedliches Lösungsverhalten kann im Extremfall zu einer getrennten Polymerisation führen. Im Falle von zu großen Differenzen bei den Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeiten kann es zur Formierung von heterogenen Netzwerken kommen. Zur weiteren Modifikation der Partikel ist eine nachträgliche Umsetzung der ein- oder aufkondensierten funktionalisierten Monomere möglich. Um die große Bandbreite der sich ergebenden Möglichkeiten aufzuzeigen folgen einige bereits realisierte Beispiele. C. Roos gelang durch Umsetzung SiH-funktionalisierter Kern-Schale Partikel mit Metallsalzen die Synthese von edelmetallgefüllten Polysiloxanmikrogelen. Durch Umsetzung mit im Inneren chlorbenzylfunktionalisierten Polysiloxankugeln mit Farbstoffen konnte Graf farbige Tracerpartikel herstellen. Zusammenfassend lässt sich sagen, da die Oberflächen fast beliebig chemisch eingestellt werden können, diese Systeme für eine große Anzahl von Fragestellungen interessante Lösungsansätze bieten.
Abbildung 2.16 zeigt die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten funktionalisierten Monomere.



Vinyl-T (V-T) Chlorbenzyl-T (ClBz-T) Tetramethyldisiloxan (M-H)

Abbildung 2.16: Verwendete funktionalisierte Monomere.

Das chlorbenzyl-funktionalisierte Monomer wurde hauptsächlich aus zwei Gründen verwendet. Auf der einen Seite liefert die Chlorbenzylgruppe aufgrund ihrer charakteristischen Absorption im UV-Spektrum (250-290 nm) eine einfache Nachweismethode für die Polyorganosiloxankugeln. Auf der anderen Seite ist durch die Funktionalisierung eine polymeranaloge Quatenisierungsreaktion, die zur Bildung von amphiphilen Nanocontainern führt, durchführbar. Durch den Einbau von Tetramethyldisiloxan lassen sich hydrido-funktionalisierte Polysiloxanmikrogele erhalten, die ebenfalls eine große Bandbreite an Modifikationen der Polymeroberfläche bieten. Durch Hydrosilylierungsreaktionen mit geeigneten Katalysatoren lassen sich fast beliebige Seitenäste in das Polymer einführen.

3 Charakterisierungsmethoden

3.1 Feld–Fluss Fraktionierung

Die Methoden, die gegenwärtig zur Größenauftrennung und zur Charakterisierung von Makromolekülen und Partikeln angewendet werden, sind u. a. die Größenausschlußchromatographie, die Ultrazentrifugation und die Elektrophorese. Neben diesen leistungsfähigen Techniken gewinnen jedoch zunehmend die verschiedenen Methoden der Feld-Fluss Fraktionierung an Bedeutung.

3.1.1 Grundlagen

Bei der Familie der Feld-Fluss Fraktionierung handelt es sich um eine Reihe von chromatographieähnlichen Trenntechniken, mit denen die unterschiedlichsten Makromoleküle und Partikel aus den Bereichen Biochemie, Polymerchemie, Umweltanalytik u. a. charakterisiert werden können. Der Anwendungsbereich der FFF umfasst Molmassen von 10^3 bis 10^{18} g/mol, wobei die Größe des Analyten von wenigen Nanometern bis hin zu hundert Mikrometern reichen kann. [78]

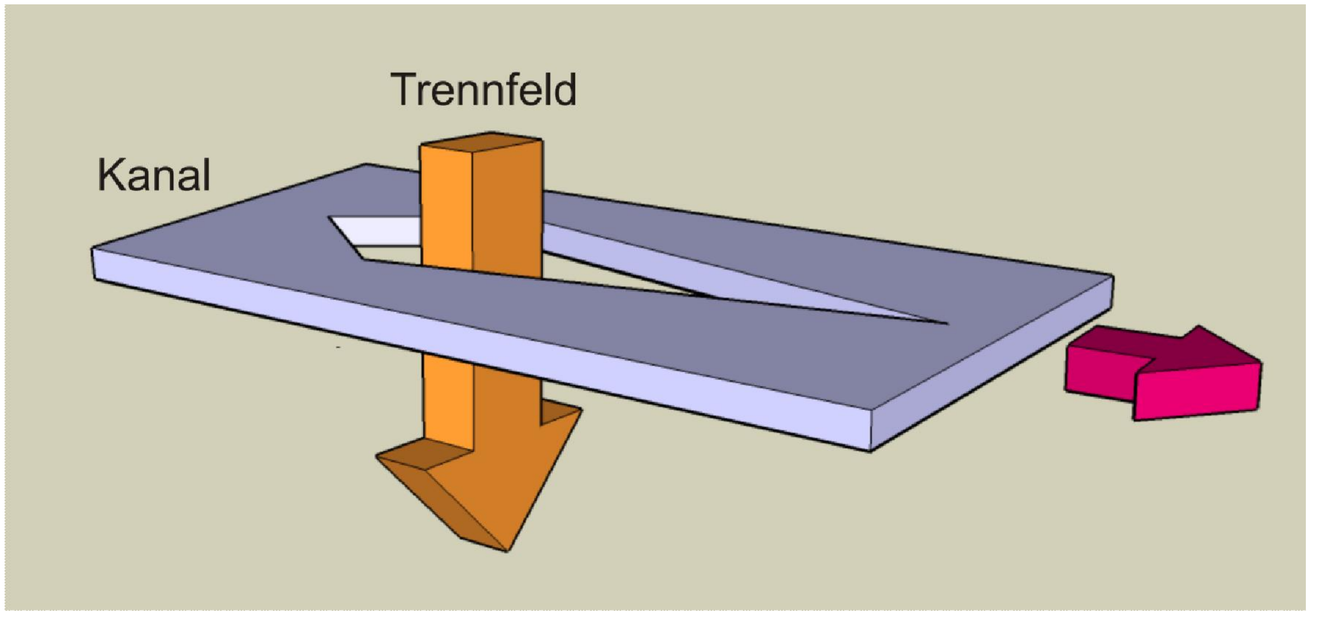


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Trennprinzips der FFF.

Die Trennung in der FFF basiert auf der Überlagerung eines Flusses und eines Kraftfeldes, die senkrecht aufeinander treffen (Abbildung 3.1). Der Analyt wird in einen Kanal eingebracht, in dem sich aufgrund der geringen Höhe ein parabolisches Strömungsprofil unter der Annahme eines laminaren Flusses ausbildet. Analog zur klassischen Chromatographie werden die verschiedenen Probenkomponenten zu bestimmten Retentionszeiten aus dem Kanal eluiert. Im Gegensatz zur Chromatographie jedoch erfolgt die Retention nicht durch Wechselwirkung der Probe

mit einer stationären Phase, sondern aufgrund der Wechselwirkung von Probe und angelegtem physikalischem Feld. Bei Wechselwirkung der gelösten Moleküle oder Partikel mit dem angelegten Kraftfeld werden die Komponenten in Feldrichtung auf eine Kanalwand hin abgelenkt. Diese Wand, an der sich die Probe sammelt, nennt man Akkumulationswand. Der erzeugte Konzentrationsgradient bewirkt wiederum einen Diffusionsprozess in die entgegen gesetzte Richtung, wodurch sich nach kurzer Zeit ein Gleichgewicht einstellt. Dieser Prozess wird Relaxation genannt. Durch das bereits erwähnte parabolische Geschwindigkeitsprofil werden die Makromoleküle, in Abhängigkeit von dem jeweiligen Abstand zur Kanalwand mit unterschiedlicher Geschwindigkeit in longitudinaler Richtung im Kanal transportiert.[79] Im Normalfall erfolgt die Auftrennung von kleinen zu großen Komponenten hin, da sich größere Moleküle gewöhnlich näher an der Kanalwand befinden und damit langsamer eluiert werden. Es existieren jedoch zwei Grenzfälle, die beide abhängig von dem externen Feld sind. Der erste Fall tritt ein, wenn die Intensität des Feldes so groß ist, dass die Brownsche Bewegung der vorhandenen Teilchen gegenüber deren Radien zu vernachlässigen ist. Man spricht in diesem Fall von der sterischen FFF, die sich als eigenständige Methode etabliert hat. Die Partikel befinden sich unter diesen Bedingungen vereinfacht betrachtet vollständig an der Akkumulationswand. Da die größeren Teilchen weiter in den Flüssigkeitsstrom hineinreichen als die kleineren, werden sie zuerst eluiert (Abbildung 3.2a). Die Separation erfolgt also von großen zu kleinen Komponenten und verhält sich damit umgekehrt zur normalen FFF.[80]

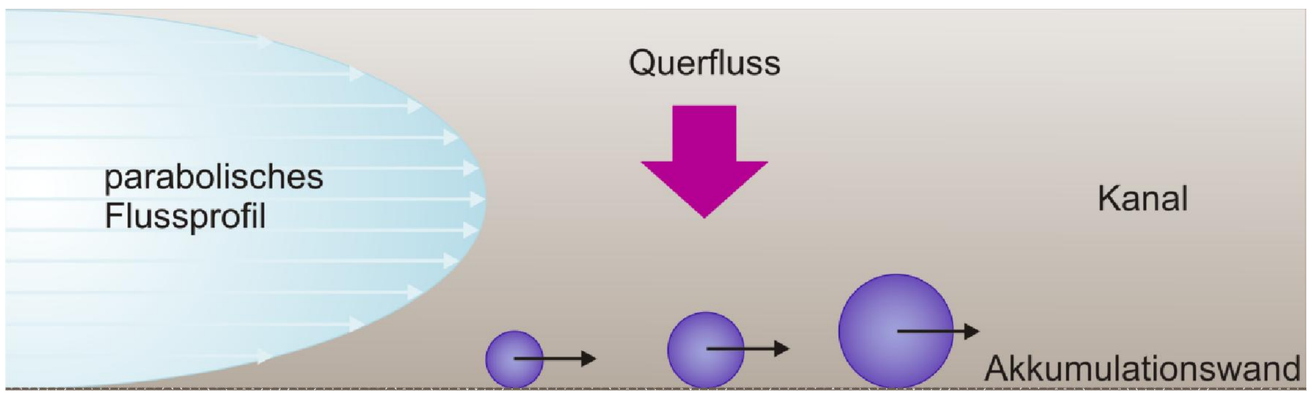


Abbildung 3.2a: Schematische Darstellung des sterischen Modus.

Erhöht man bei der sterischen FFF die Flussgeschwindigkeit, eluieren die Teilchen schneller als theoretisch berechnet. Grund hierfür ist die Ausbildung einer so genannten Hyperschicht von Partikeln durch hydrodynamische Auftriebskräfte (Abbildung 3.2b). Mit der Hyperschicht-FFF ist wegen der hohen Flussrate eine sehr schnelle Trennung großer Teilchen möglich.

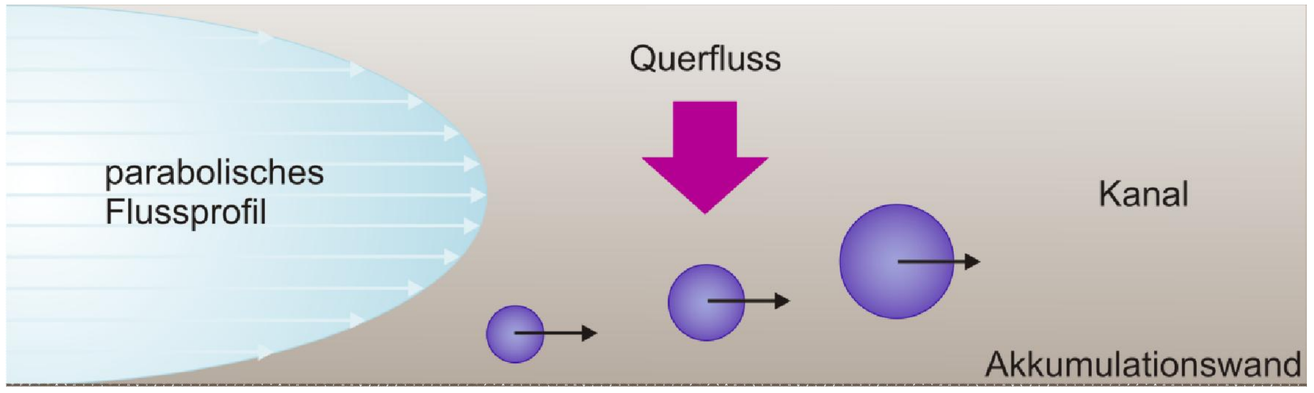


Abbildung 3.2b: Schematische Darstellung des Hyperschicht-Modus.

Der andere Grenzfall tritt bei der Ausschaltung der externen Kraft ein, was zur Folge hat, dass keine durch die Kraft bedingte Bewegung der Teilchen in transversaler Richtung zum Lösungsmittelfluss mehr stattfindet. Jedoch lässt sich weiterhin ein Trenneffekt beobachten aufgrund von Scherkräften unter Bedingung eines hohen laminaren Flusses. Dieser so genannte Tubular-Pinch- Effekt findet Anwendung in der hydrodynamischen Chromatographie. Hier werden die Partikel durch die Scherkräfte in der Strömung an die Kanalwand bewegt. Wie in der sterischen FFF erfolgt auch hier die Elution von den größeren Komponenten vor der der kleineren, da sich Teilchen mit größeren Radien länger in Bereichen mit einer höheren axialen Geschwindigkeit aufhalten.[81]

3.1.2 **Methoden**

Theoretisch lassen sich eine große Anzahl unterschiedlicher physikalischer Kraftfelder zur FFF einsetzen. Die Wahl des jeweiligen Feldes, bzw. der jeweiligen Kraft, richtet sich dabei nach der zu untersuchenden Probe. Von der Vielzahl der Methoden haben sich hauptsächlich vier Anwendungen bei der Entwicklung von FFF-Techniken durchgesetzt.

Sedimentations-FFF: Bei dieser Technik befindet sich der Kanal in einem Zentrifugenrotor, so dass sich an jeder Position des Kanals die Achse des Lösungsmittelflusses senkrecht zur Sedimentationskraft befindet. Die Retention der Partikel wird durch die Umdrehungszahl des Rotors bestimmt, wobei die Separation der Probe entsprechend den Unterschieden in Masse und Dichte der einzelnen Komponenten stattfindet. Die Sedimentations-FFF findet hauptsächlich Anwendung in der Biologie und der Biochemie, zur Trennung von DNA, Liposomen und Proteinen.[82]

Thermische-FFF: Die Methode der thermischen FFF basiert auf der Existenz eines Temperaturgradienten zwischen den Wänden des Kanals, der zwischen zwei

Metallblöcken aufgebaut wird, in denen sich der Spacer mit dem Kanal befindet. Die entstehende Temperaturdifferenz induziert das Phänomen der thermischen Diffusion. Die Retention einer Probe in der thermischen FFF ist abhängig von dem Verhältnis des Diffusionskoeffizienten D zum thermischen Diffusionskoeffizienten D_T. Der Quotient D/D_T ist in der Literatur unter dem Namen Soret-Koeffizient bekannt. Die thermische FFF wird vorwiegend zur Trennung von organischen Lösungen verwendet, da der thermische Diffussionskoeffizient von wässrigen Lösungen, z.B. von Biopolymeren in Wasser, zu klein ist.[83]

Elektrische-FFF: Hier wird die Retention durch ein elektrisches Feld erzeugt. Das Trennprinzip erfolgt aufgrund der Tatsache, dass Teilchen mit einer höheren elektrischen Ladung stärker auf eine Wand hin abgelenkt werden und entsprechend unterschiedlich schnell eluiert werden. Zusätzlich spielt noch das spezifische Verhältnis von elektrophoretischer Mobilität zum Diffusionskoeffizienten eine Rolle bezüglich der Selektivität. Der Hauptanwendungsbereich der elektrischen FFF liegt in der Proteintrennung.[84]

Fluss-FFF: In der Fluss-FFF wird ein so genannter Querfluss der senkrecht zum axialen Fluss wirkt, als Trennkraft eingesetzt, dessen Erzeugung auf drei verschiedene Arten möglich ist. In der symmetrischen Fluss-FFF (Abbildung 3.3) besteht die Ober- und Unterseite des Kanals aus einem porösen Material, durch die ein zum Trägerstrom senkrechter Fluss geleitet wird.

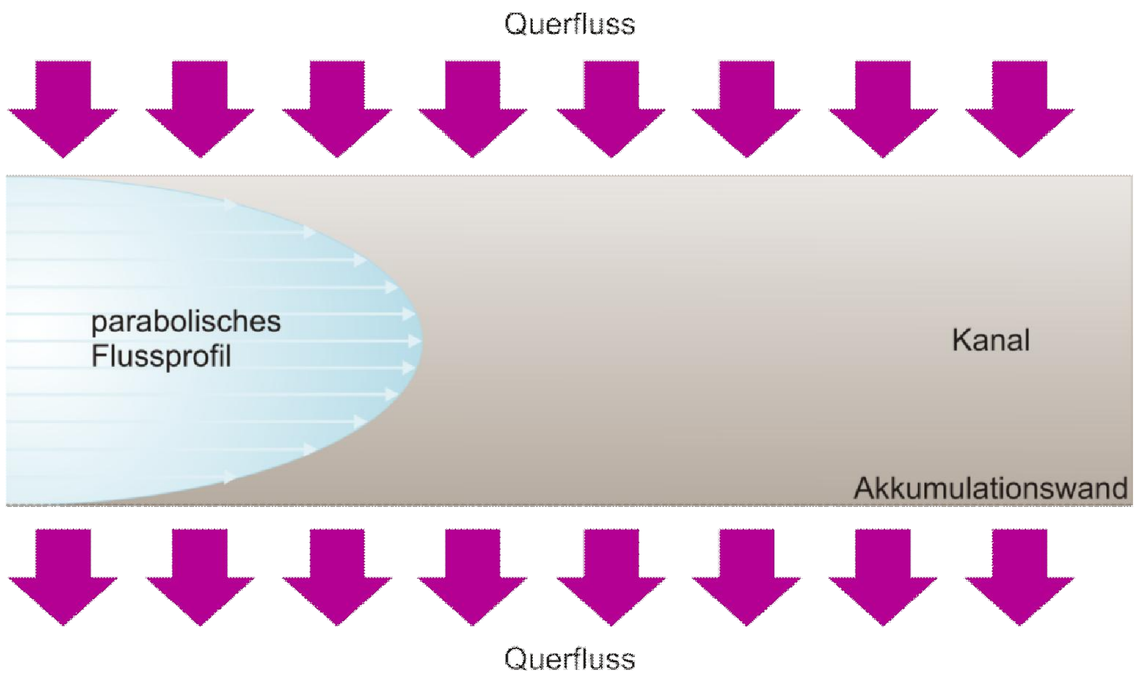


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der SF-FFF.

In der asymmetrischen Fluss-FFF (Abbildung 3.3) hingegen wird nur eine durchlässige Kanalbegrenzung auf der Unterseite des Kanals benötigt, da hier der Querfluss vom Trägerstrom abgezweigt wird.[85]

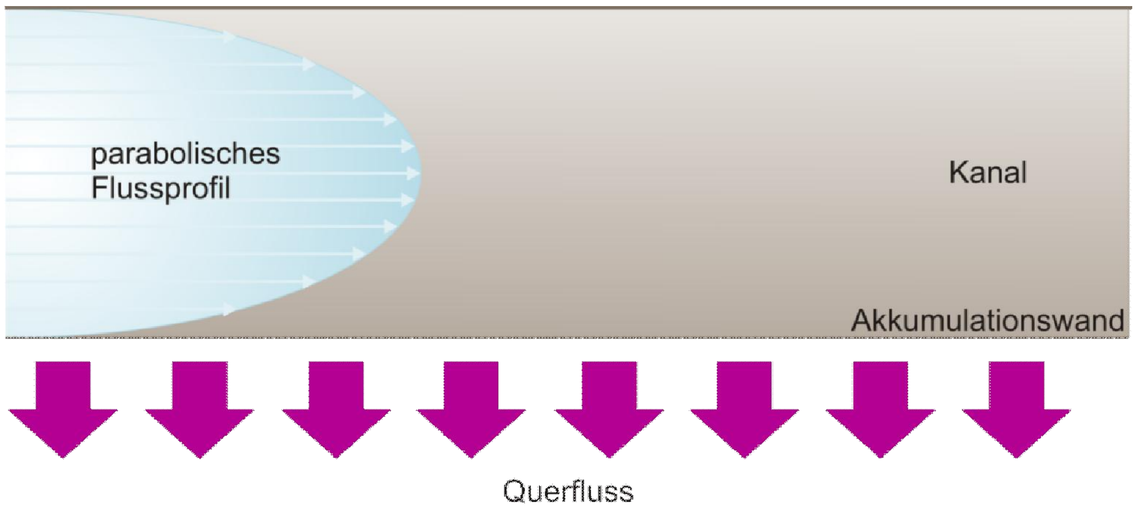


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der AF-FFF.

Die Hohlfaser Fluss-FFF wird hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt und für nähere Informationen auf die Literatur verwiesen.[86]

Außerdem sind weitere Varianten wie die Akustische-FFF, die Dielektrische- FFF, die Scher-FFF, die Konzentations-FFF oder die Magnetische-FFF, mit der z.B. Metalloxidpartikel analysiert werden können, untersucht worden.[87,88]

Welche Technik für die jeweilige Applikation am besten geeignet ist, hängt von den chemischen und physikalischen Eigenschaften und insbesondere der Größe der zu untersuchenden Partikel ab, die man sich für die Trennung zunutze machen möchte.

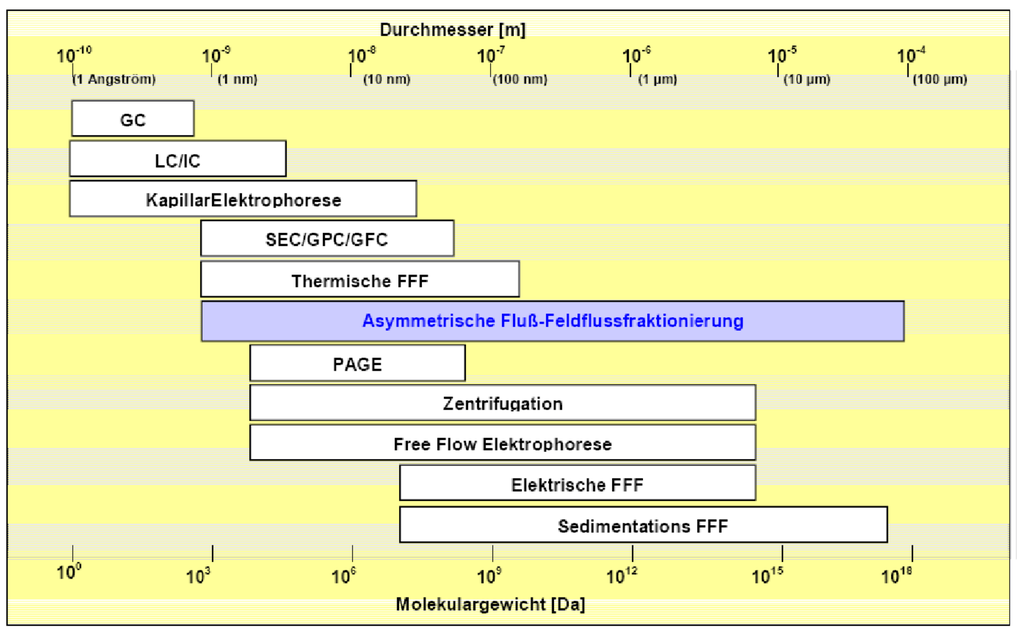


Abbildung 3.5: Überblick der Trennbereiche der FFF-Techniken im Vergleich zu anderen Methoden.

3.1.3 **Theorie** [89,90,91]

Unter der Voraussetzung, dass die Geometrie und das parabolische Flussprofil exakt bekannt sind, lassen sich meist sehr genaue Vorhersagen über die Retention und die Trennleistung der verschiedenen Systeme treffen. Das Konzentrationsprofil einer Probenkomponente an der Akkumulationswand ist durch die allgemeine Gleichung für den Stofftransport gegeben:

$$J_z = -D\frac{dc(x)}{dx} + Uc(x)\ . \qquad (3.1)$$

x : Entfernung von der Kanalwand parallel zur Feldachse

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

D : Diffusionskoeffizient

U : Driftgeschwindigkeit der Moleküle verursacht durch das angelegte Feld

Gleichung (3.1) besteht aus zwei Summanden, der erste entspricht dem Diffusionsfluss der Probe von der Wand weg, und der zweite der durch das Feld erzeugten entgegen gerichteten Bewegung. Ein dynamischer Gleichgewichtszustand ist erreicht, wenn beide Bewegungen sich kompensieren und somit ein Gesamtfluss von 0 resultiert.

$$D\frac{dc(x)}{dx} = Uc(x) \qquad (3.2)$$

Integriert man nun Gleichung (3.2) ergibt sich für das Konzentrationsprofil:

$$c(x) = c_0 \exp\left(-\frac{x|U|}{D}\right)\ . \qquad (3.3)$$

c_0 : Probenkonzentration an der Akkumulationswand

Durch die Wahl des Koordinatenursprungs gibt |*U*| den absoluten Wert der Driftgeschwindigkeit an. Die Driftgeschwindigkeit *U* ist die Kraft *F* die auf den Analyten wirkt geteilt durch den Reibungskoeffizienten *f*.

$$U = \frac{F}{f}\ . \qquad (3.4)$$

Gemäß der Stokes-Einstein Gleichung wird der Diffusionskoeffizient beschrieben durch:

$$D = \frac{kT}{f} \quad . \tag{3.5}$$

k : Boltzmann-Konstante

T : absolute Temperatur

Durch Kombination von Gleichung (3.4) mit Gleichung (3.5) ergibt sich der allgemeine Ausdruck

$$F = kT\frac{U}{D} \tag{3.6}$$

für die Kraft auf den Analyten in den verschiedenen FFF-Methoden. Setzt man den Ausdruck (3.6) in die Gleichung (3.3) für das Konzentrationsprofil ein erhält man:

$$c(x) = c_0 \exp\left(-\frac{Fx}{kT}\right) \quad . \tag{3.7}$$

Gleichung (3.7) zeigt, wenn man die Kraft von einem der verschiedenen Felder auf die Partikel spezifiziert, wird ebenfalls die transversale Konzentrationsabhängigkeit *c(x)* spezifiziert. Daraus lässt sich dann das Retentionsverhältnis berechnen. Das Retentionsverhältnis *R* ist definiert durch:

$$R = \frac{\overline{v}}{\langle v(x) \rangle} \quad . \tag{3.8}$$

Unter dem Retentionsverhältnis versteht man also das Verhältnis der mittleren Geschwindigkeit $\overline{v}$ einer Probenkomponente zur mittleren Geschwindigkeit $\langle v(x) \rangle$ des Lösungsmittels. In integraler Form lautet Gleichung (3.8):

$$R = \frac{\int_0^w c(x)v(x)dx}{\int_0^w c(x)dx \int_0^w v(x)dx} \quad . \tag{3.9}$$

Das Retentionsverhältnis *R* steht mit dem dimensionslosen Retentionsparameter λ im Zusammenhang, der im Folgenden hergeleitet werden soll. λ ist definiert als der Quotient aus Schichtdicke *l* und der Kanalhöhe *w*:

$$\lambda = \frac{l}{w} = \frac{kT}{Fw} \quad . \tag{3.10}$$

Die effektive Schichtdicke *l* mit der Dimension einer Länge entspricht dem mittleren Abstand der Probenkomponente zur Wand. Sie verhält sich umgekehrt proportional zu der auf die Teilchen ausgeübte Kraft, d.h. starke Kräfte bewirken eine geringe Schichtdicke.

$$l = \frac{kT}{F} \tag{3.11}$$

Um den bereits erwähnten Zusammenhang zwischen *R* und λ herzuleiten, geht man von einer isoviskosen Flüssigkeit zwischen zwei parallelen Wänden aus. Für das Flussprofil ergibt sich unter diesen Annahmen:

$$v(x) = \frac{\Delta p}{2\eta L} x(w - x) \quad . \tag{3.12}$$

ΔP : Druckabfall entlang des Kanals

L : Kanallänge

η : Viskosität des Elutionsmittels

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

Die mittlere Geschwindigkeit $\langle v(x) \rangle$ im Kanal beträgt 2/3 des Wertes für die maximale Strömungsgeschwindigkeit bei $x = w/2$:

$$\langle v(x) \rangle = \frac{\Delta p w^2}{12\eta L} \quad . \tag{3.13}$$

Löst man nun mit Hilfe von (3.12) und (3.13) das Integral aus Gleichung (3.9) erhält man die gewünschte Beziehung zwischen dem Retentionsverhältnis *R* und dem dimensionslosen Retentionsparameter λ:

$$R = 6\lambda \left[\coth\left(\frac{1}{2\lambda}\right) - 2\lambda \right] \quad . \tag{3.14}$$

Im Grenzfall für $\lambda \to 0$ gilt die Näherung:

$$\lim_{x \to 0} R = 6\lambda \quad . \tag{3.15}$$

Mit Hilfe von Gleichung (3.10) lässt sich, unter Kenntnis der Wechselwirkungskraft zwischen Probe und Feld, λ berechnen, so wie die Höhe der Retention unter Verwendung von Gleichung (3.14).

Das Retentionsverhältnis *R* lässt sich auch durch die Retentionszeit oder durch das Retentionsvolumen ausdrücken:

$$R = \frac{t_0}{t_r} = \frac{V_0}{V_r} \quad . \tag{3.16}$$

t_0 : Totzeit

t_r : Retentionszeit

V_0 : Totvolumen

V_r : Retentionsvolumen

Unter der Totzeit versteht man die Zeit, die ein hypothetisches Molekül ohne Wechselwirkung mit einem Feld zum Durchfließen des Kanals benötigt.

3.1.4 **Asymmetrische Fluss Feld-Fluss Fraktionierung**

Wahlund et al. modifizierte die symmetrische Fluss Feld-Fluss Fraktionierung 1986 indem sie die Wand, durch die der Querfluss in den Kanal hineinfließt, durch eine feste, transparente Platte ersetzten. Ergebnis war eine neue Methode der Fluss-FFF, die in der Literatur unter dem Namen asymmetrische Fluss-FFF, bzw. abgekürzt AFFFF, zu finden ist.[92,93,94] Der Querfluss entsteht bei dieser Methode durch den kontrollierten Lösungsmittelverlust durch die untere semipermeable Membran. Um die laminare Flussgeschwindigkeit bis zum Kanalende konstant zu halten, wird ein trapezoidal geformter Trennkanal verwendet. Im Vergleich zur symmetrischen Fluss Feld-Fluss Fraktionierung, deren Ober- und Unterseite des Kanals aus durchlässigen Fritten besteht, werden dadurch höhere Trennleistungen, bessere Auflösungen und Peakkapazitäten erzielt.

3.1.4.1 Apparativer Aufbau und Trennprinzip der AF-FFF

Der Trennkanal in der Asymmetrischen Fluss Feld-Fluss Fraktionierung ist prinzipiell aus den folgenden Bestandteilen aufgebaut (Abbildung 3.6): Die obere Begrenzung

bildet eine Deckplatte die aus Teflon, PMMA oder Glas besteht. Sie enthält Öffnungen für den Laminarfluss und den Injektionsfluss. Die Unterseite besteht zumeist aus einem Teflon- oder Edelstahlblock, in den eine poröse Keramik- oder Metallplatte mit aufliegender spezieller Trennmembran eingelassen ist. Je nach Größe und Art der zu vermessenden Probe, muss die Membran entsprechend ihrer Porengröße und ihrem Material gewählt werden. Der Auslass für den Querfluss befindet sich im unteren Block. Ein so genannter Spacer, der entweder aus einer Mylar-Folie besteht oder direkt in die obere Kanalbegrenzung eingearbeitet ist, bestimmt die Höhe und die Form des eigentlichen Trennkanals.

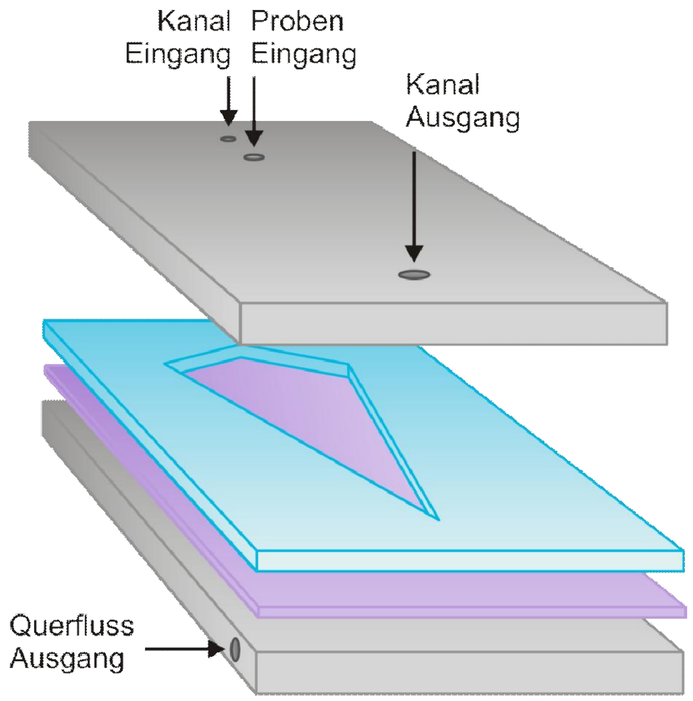


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des AF-FFF-Kanals.

Eine Trennung erfolgt prinzipiell in vier Schritten: Injektion, Fokussierung, Relaxation und Elution.

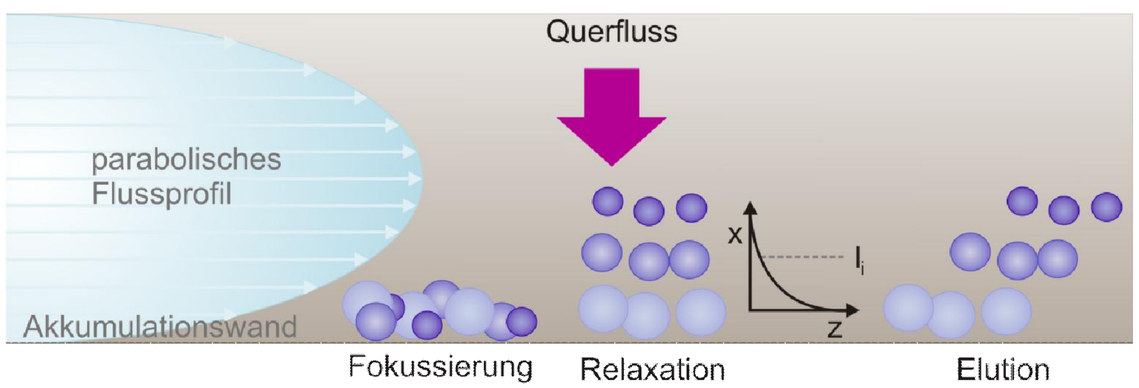


Abbildung 3.7: Trennprinzip der Asymmetrischen Fluss Feld-Fluss Fraktionierung.

Im ersten Schritt wird die in die Probenschleife eingespritzte Probe in den Kanal gebracht. Dabei wird versucht die Probenzone möglichst schmalbandig zu halten, um

bei der Separation eine Peakverbreiterung zu vermeiden. Dazu wird während der Injektion gleichzeitig sowohl am Kanaleingang wie auch am Kanalausgang Eluent eingeführt (Abbildung 3.8). Die beiden Teilströme werden so zueinander eingestellt, dass sich ihre Fronten unterhalb des Probeneinlasses treffen und nach unten durch die Membran abfließen. An dieser Stelle, dem so genannten Fokussierungspunkt, ist die Flussgeschwindigkeit gleich null.

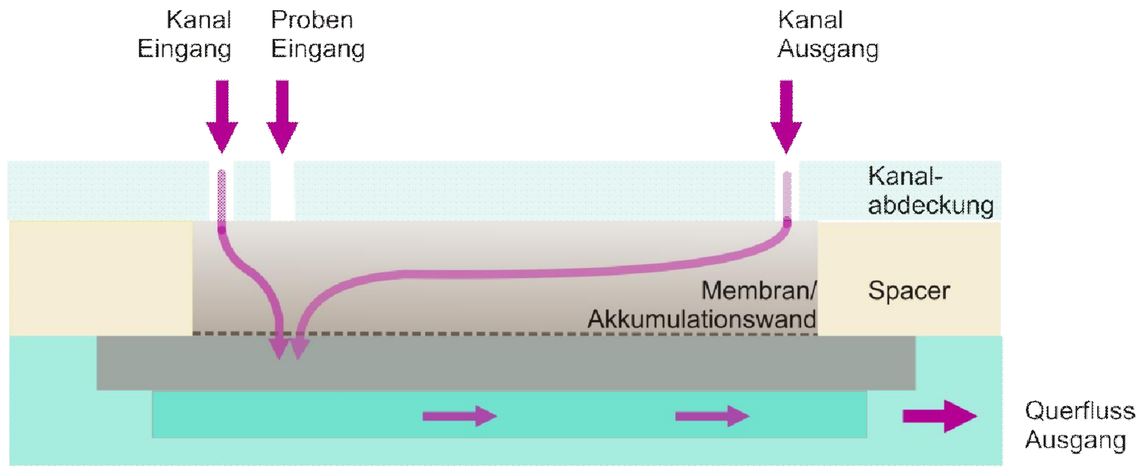


Abbildung 3.8: Flussverhältnisse während Injektion, Fokussierung und Relaxation.

Da ein Auseinanderfließen der Probe bei der Injektion nie ganz zu verhindern ist, wird nach der Injektion die Probe fokussiert. Bei der Fokussierung bleibt der geteilte Laminarfluss unverändert, jedoch wird die Injektionspumpe abgeschaltet. Dadurch wird die Probe auf einen schmalen Bereich an der Akkumulationswand konzentriert. Der erzeugte Konzentrationsgradient bewirkt eine Diffusion in die entgegengesetzte Richtung bis zur Gleichgewichtseinstellung. Diesen Prozess bezeichnet man als Relaxation. Als letzter Schritt erfolgt die eigentliche Trennung. Dazu wird der gesamte Laminarfluss durch den Kanaleingang gepumpt und das notwendige parabolische Strömungsprofil erzeugt (Abbildung 3.9). Die Probenmoleküle werden, entsprechend ihrem Abstand von der Akkumulationswand, zu unterschiedlichen Zeiten eluiert.

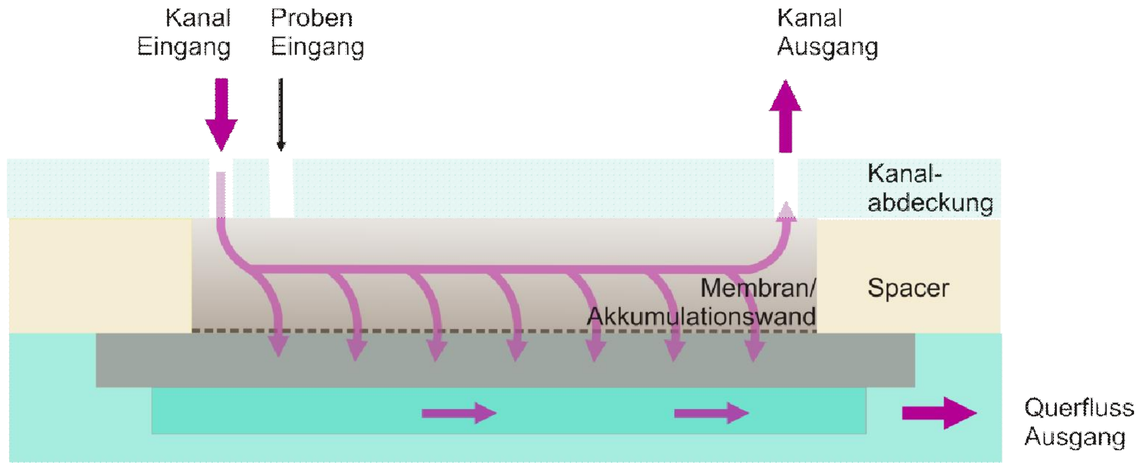


Abbildung 3.9: Flussverhältnisse während der Elution.

3.1.4.2 Theorie der AF-FFF [95]

Die theoretische Betrachtung basiert auf dem erreichten Gleichgewicht zwischen dem durch den Querfluss erzeugten Drift in Richtung der Akkumulationswand und der molekularen Diffusion in die entgegengesetzte Richtung. Die theoretische Beschreibung der Retention erfolgt bei der AF-FFF unter der Annahme verschiedener Voraussetzungen, die das Modell vereinfachen. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass sich unter bestimmten experimentellen Umständen die Gleichungen auf die gültigen Gleichungen für einen symmetrischen Kanal reduzieren. Die AF-FFF wird gewöhnlich mit einer trapezoidalen Kanalform durchgeführt (Abbildung 3.9).

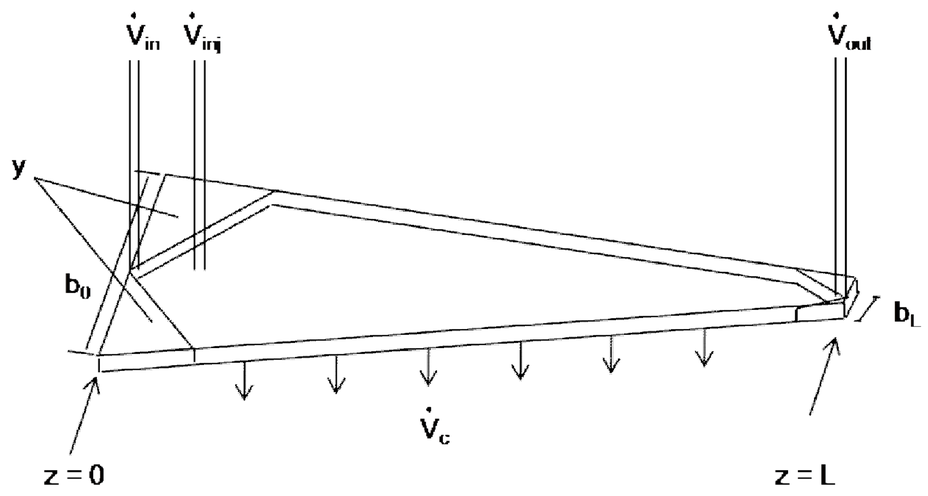


Abbildung 3.9: Kanalgeometrie einer trapezoidalen Kanalform.

Ein Querfluss stellt sich ein, wenn Anteile der Trägerflüssigkeit während der Strömung durch den Kanal die Wand passieren. Ausgehend von einem einfachen Modell für den Massentransport, leitet sich daraus die Gleichung für die Driftgeschwindigkeit *U* des Querflusses in *x*-Richtung ab:

$$U = -|u_0|\left(1 - \frac{3x^2}{w^2} + \frac{2x^3}{w^3}\right), \tag{3.17}$$

wobei $|u_0|$ die Querflussgeschwindigkeit an der Anreicherungswand und *w* die Kanalhöhe ist. Die axiale Flussgeschwindigkeit nimmt in einem asymmetrischen Kanal entlang des Kanals ab. In einem trapezoidalen Kanal wirkt sich die Abnahme der Kanalbreite zweifach auf den Geschwindigkeitsgradienten des Flusses aus. Der Fluss verringert sich mit jedem Längenabschnitt in Richtung des Kanalauslasses, gleichzeitig reduziert sich auch die Fläche des Querflusses, wodurch die Abnahme der Flussgeschwindigkeit eine geringere Ausprägung besitzt. Die mittlere

Flussgeschwindigkeit $\langle v \rangle$ an einem beliebigen Punkt *z* ist gegeben durch den Quotienten von volumetrischer Flussrate zur Querflussfläche an diesem Punkt:

$$\langle v \rangle = \frac{\dot{V}_{in} - |u_0| A(z)}{w b(z)} \quad . \tag{3.18}$$

$\dot{V}_{in}$ ist die Flussrate der Trägerflüssigkeit am Kanaleinlass, *A(z)* ist die Fläche der Akkumulationswand vom Einlass bis zum Punkt *z* und *b(z)* die Kanalbreite am Punkt *z*:

$$b(z) = b_0 - \frac{z(b_0 - b_L)}{L} \quad . \tag{3.19}$$

Wobei b_0 und b_L den Kanalbreiten bei *z = 0* und *z = L* entsprechen, *L* ist die Länge des Kanals. *A(z)* ist gegeben durch:

$$A(z) = \int_0^z b(z)dz = b_0 z - \frac{z^2(b_0 - b_L)}{2L} . \tag{3.20}$$

Kombiniert man die Gleichungen (3.18) bis (3.20) ergibt sich unter der Annahme einer konstante Querflussgeschwindigkeit für die longitudinale Geschwindigkeit in einem trapezoidalen Kanal:

$$\langle v \rangle = \frac{\dot{V}_{in} - |u_0| \left(b_0 z - \frac{z^2(b_0 - b_L)}{2L} \right)}{w \left(b_0 - \frac{z(b_0 - b_L)}{L} \right)} \quad . \tag{3.21}$$

Einen Ausdruck für das Konzentrationsprofil in der asymmetrischen Fluss-FFF erhält man durch das Einsetzen von Gleichung (3.17) in Gleichung (3.1) und darauf folgender Integration:

$$c(x) = c_0 \exp\left(\frac{-|u_0| x}{D} \left[1 - \frac{x^2}{w^2} + \frac{x^3}{2w^3} \right] \right) . \tag{3.22}$$

Der Term in der eckigen Klammer in Gleichung (3.22) repräsentiert die Ungleichmäßigkeit der Querflussgeschwindigkeit und ist somit charakteristisch für

einen asymmetrischen Kanal. Im Fall dass *x/w* < 0,1 ist, lässt sich Gleichung (3.22) näherungsweise durch folgenden Ausdruck beschreiben.

$$c(x) = c_0 \exp\left(\frac{-|u_0|\,x}{D}\right). \tag{3.23}$$

Das Verhältnis $D/|u_0|$ wird gewöhnlich durch die effektive Schichtdicke *l* ausgedrückt. Durch Einsetzen in Gleichung (3.10) folgt für den dimensionslosen Retentionsparameter λ für die AF-FFF:

$$\lambda = \frac{D}{|u_0|\,w} \tag{3.24}$$

Daraus lässt sich der absolute Diffusionskoeffizient bestimmen wenn $|u_0|$ bekannt ist und *l* oder λ aus experimentellen Daten berechnet werden können. Die Ermittlung von λ erfolgt über das Retentionsverhältnis *R* (siehe Gleichung (3.8) bzw. (3.16)). Die Totzeit t_0, die Zeit, die ein hypothetisches Molekül ohne Wechselwirkung mit dem angelegten Feld zum Durchfließen des Kanals benötigt, ist für einen asymmetrischen Kanal gegeben durch:

$$t_0 = \frac{V_0}{\dot{V}_c} \ln\left(1 + \frac{\dot{V}_c}{\dot{V}_{out}}\left(1 - \frac{A(z') - y}{A_{tot}}\right)\right), \tag{3.25}$$

wobei *z'* den Fokussierungspunkt bezeichnet, *y* ist die verminderte Fläche der Akkummulationswand infolge des spitz zu laufenden Kanaleinlasses, $\dot{V}_c$ und $\dot{V}_{out}$ sind die Querfluss- und die Kanalausgangsflussrate und V_0 das Totvolumen. Die Fläche der Akkumulationswand entspricht A_{tot} und die unkorrigierte Wandfläche vom Kanaleingang bis zum Fokussierungspunkt *A(z').* Unter der Annahme eines ungestörten parabolischen Geschwindigkeitsprofils folgt für den Zusammenhang zwischen dem Retentionsverhältnis *R* und dem Retentionsparameter λ:

$$\lambda = \frac{V_0 D}{\dot{V}_c w^2}\ . \tag{3.26}$$

Unter der vernünftigen Annahme, dass die Näherung aus Gleichung (3.15) auch hier gültig ist, ergibt sich durch Verknüpfung von Gleichung (3.16) mit der Definition des

dimensionslosen Retentionsparameters aus Gleichung (3.20) letztendlich die gesuchte Retentionszeit t_r:

$$t_r = \frac{t_0 \dot{V}_c w^2}{6DV_0} = \frac{\dot{V}_c w^2}{6D\dot{V}} \quad . \tag{3.27}$$

Wobei $\dot{V}$ die Kanalausgangsflussrate ist, die sich wie folgt definiert:

$$\dot{V} = \frac{V_0}{t_0} \quad . \tag{3.28}$$

Über die Stokes-Einstein Beziehung in Verbindung mit Gleichung (3.27) ist es nun auch möglich unter Kenntnis der Kanalgeometrie und der Flussraten, den hydrodynamischen Radius R_h der gemessenen Partikel anhand der Retentionszeit zu bestimmen. Der Zusammenhang lautet:

$$R_h = \frac{kTt_r\dot{V}}{\pi\eta\dot{V}_c w^2} \quad . \tag{3.29}$$

3.1.4.3 Detektoren

Zur Detektion einer fraktionierten Probe lassen sich in der FFF eine Vielzahl von Detektoren verwenden, die in der Regel sowohl in Reihe wie auch parallel geschaltet werden können. Um eine Probe exakt charakterisieren zu können, müssen speziell bei Makromolekülen mehrere Detektoren simultan verwendet werden. Um die Kenngrößen wie Molekulargewicht und Trägheitsradius eines Polymers zu bestimmen, kombiniert man meist einen Lichtstreudetektor mit einem Konzentrationsdetektor, da die Konzentration zur Bestimmung des Molekulargewichts bekannt sein muss. Als Lichtstreudetektor dient ein Vielwinkellichtstreuer (Abbildung 3.10), auch MALLS („multi angle laser light scattering“) genannt. Die Proben werden nach der Separierung im FFF-Kanal durch den Detektor geleitet. Ein in die Zelle eintretender Laserstrahl wird in der Probenzelle des MALLS an den Probenmolekülen in alle Richtungen gestreut. Die Intensität des gestreuten Lichtes wird bei verschiedenen Streuwinkeln, die gleichmäßig um die Zelle verteilt sind, detektiert.

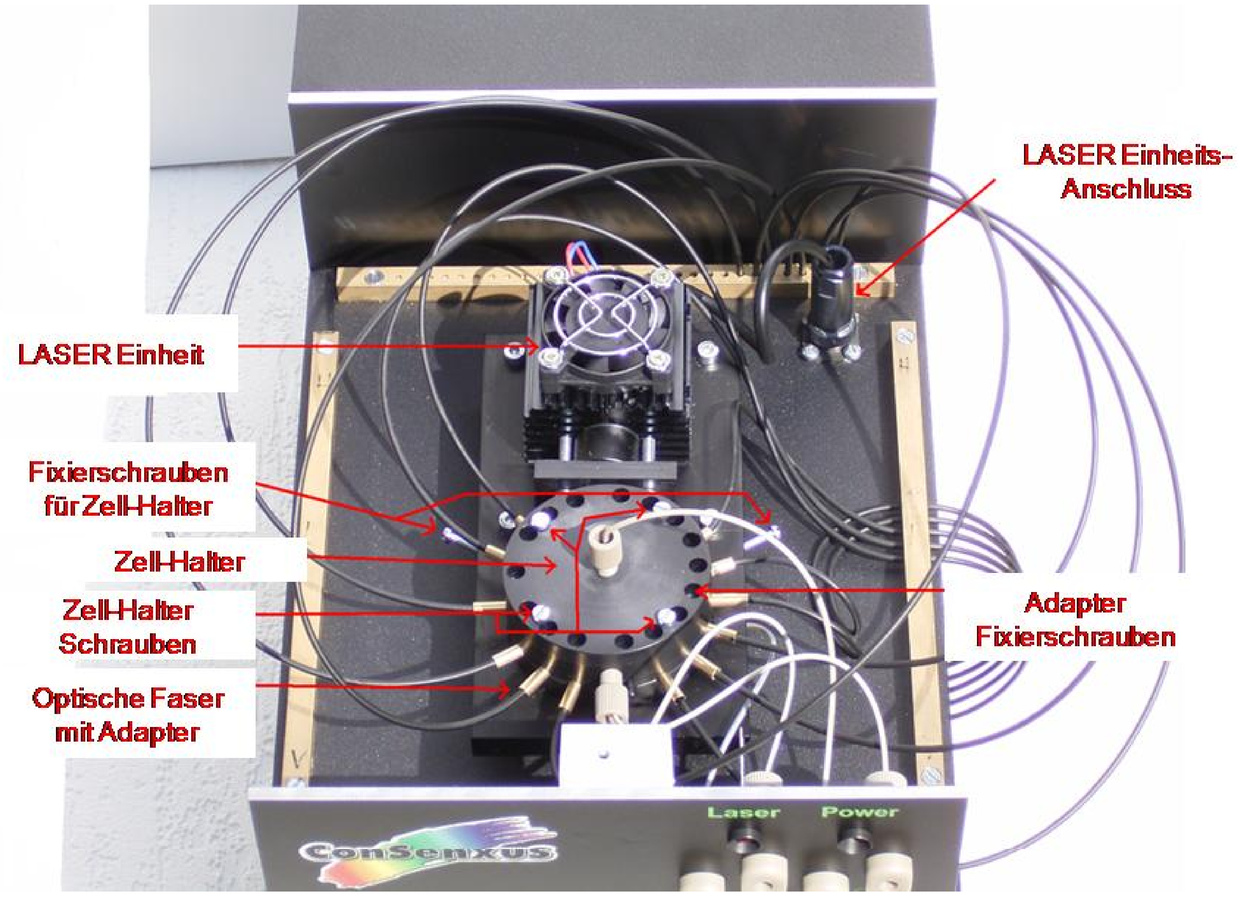


Abbildung 3.10: Vielwinkellichtstreudetektor.

Wie in Kapitel 3.2 beschrieben, können aus der Streuintensität bei verschiedenen Winkeln Informationen über das Molekulargewicht, den Trägheitsradius und den zweiten Virialkoeffizienten der einzelnen Fraktionen der analysierten Probe erhalten werden. Als Konzentrationsdetektoren werden im Allgemeinen Brechungsindex- oder UV-Detektoren verwendet.

3.2 **Lichtstreuung**

Ziel der Lichtstreuung ist es Informationen über die statischen und dynamischen Eigenschaften gelöster Makromoleküle zu erhalten. In der statischen Lichtstreuung (SLS) beobachtet man die gemittelte Streuintensität über ein längeres Zeitintervall bei unterschiedlichen Winkeln und erhält Aussagen zur Struktur der Moleküle, wie das Gewichtsmittel der Molmasse M_W, das z-Mittel des Trägheitsradienquadrats $<R_g^2>$ und den zweiten Virialkoeffizienten A_2, der die intra- und intermolekularen thermodynamischen Wechselwirkungen zwischen gelöstem Polymer und Lösungsmittel beschreibt. Aus der Winkelabhängigkeit des Streulichts lässt sich für hinreichend große Teilchen die Form der Makromoleküle ermitteln. In der dynamischen Lichtstreuung (DLS) beobachtet man die zeitlichen Änderungen der Streuintensität als Funktion der Zeit und erhält Informationen über die dynamischen Eigenschaften der Moleküle, wie das z-Mittel des Diffusionskoeffizienten D_z bzw. über die Stokes-Einstein-Gleichung den kugeläquivalenten hydrodynamischen Radius R_h.

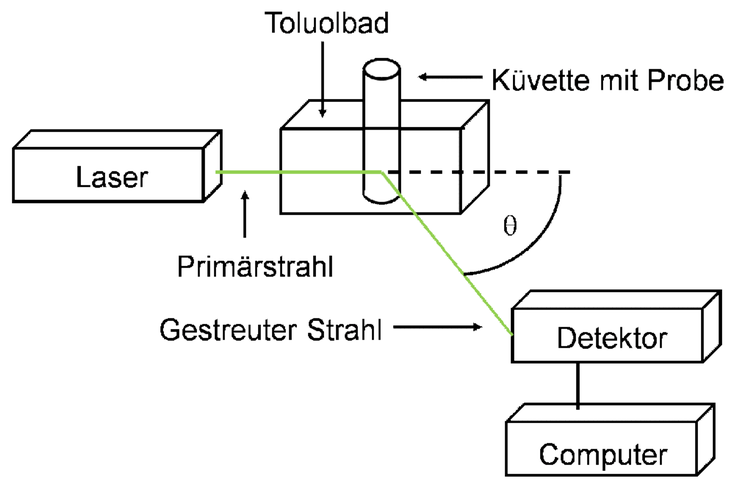


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung einer Lichtstreuapparatur.

3.2.1 **Statische Lichtstreuung**

Das fluktuierende elektrische Feld des Primärstrahls induziert in den Elektronenhüllen der Moleküle des durchstrahlten Mediums oszillierende Dipole, die aufgrund der Schwingung des elektrischen Feldvektors der elektromagnetischen Strahlung ebenfalls schwingen, wodurch die Moleküle nun selber elektromagnetische Strahlung als ungerichtetes Streulicht emittieren. Der überwiegende Anteil dieser Sekundärstrahlung stimmt in Frequenz und Phase mit der Primärstrahlung überein.

Lord Rayleigh leitete mit Hilfe der Maxwell’schen Theorie der Elektrodynamik die fundamentale Gleichung zur statischen Lichtstreuung theoretisch ab und zeigte, dass die Streuintensität für ideale Gase von der Teilchenzahl, der Wellenlänge des Lichts,

dem Beobachtungswinkel und der Polarisierbarkeit abhängt.[96] Diese Gleichung wurde von Einstein und Smoluchowski zur Fluktuationstheorie erweitert, welche Konzentrations- und Dichteschwankungen mit als Ursache für die Streuung von Licht berücksichtigt und somit auf Lösungen anwendbar ist.[97,98] Debye übertrug diese Theorie schließlich auf Makromoleküle, deren Dimension gegenüber der Wellenlänge des Lichts nicht länger vernachlässigbar ist.[99] Für kleine Teilchen (< λ/20) in Lösung gilt:

$$R(\Theta) = \frac{4\pi^2}{\lambda^4 N_A}\left[\rho n_0^2 (dn/d\rho)^2 RT\beta + n_0^2 (dn/dc)^2 \frac{M_0 RTc}{\rho_0 (d\Delta\mu/dc)}\right] . \qquad (3.30)$$

R(Θ) *: Rayleigh Verhältnis der Lösung*

λ : Wellenlänge des Lichts des Primärstrahls

N_A : Avogadrokonstante

ρ, ρ_0 : Dichte der Lösung, des reinen Lösungsmittels

n, n_0 : Brechungsindex der Lösung, des reinen Lösungsmittels

R : Gaskonstante

T : Temperatur in Kelvin

c : Konzentration der Teilchen in Lösung

β : isotherme Kompressibilität

$\Delta\mu$: Differenz zwischen chemischem Potential der Lösung und des reinen Lösungsmittels

M_0 : Molmasse des Lösungsmittels

In Gleichung (3.30) trägt der erste Summand dem Beitrag der Dichtefluktuationen und der zweite Summand dem Beitrag der Konzentrationsschwankungen zur Streuintensität Rechnung. Für verdünnte Lösungen kann näherungsweise angenommen werden, dass die Dichtefluktuationen der Lösung gleich denen des reinen Lösungsmittels sind. Für die resultierende Streustrahlung ergibt sich:

$$R(\Theta) = R(\Theta)_{Lsg} - R(\Theta)_0 = \frac{4\pi^2 n_0^2}{\lambda^4 N_A}\left(\frac{dn}{dc}\right)^2 \frac{M_0 RTc}{\rho(d\Delta\mu/dc)} . \qquad (3.31)$$

Die Änderung des chemischen Potentials mit der Konzentration kann als Änderung des osmotischen Drucks mit der Konzentration beschrieben werden:

$$-\left(\frac{d\Delta\mu}{dc}\right)=\frac{M_0}{\rho_0}\left(\frac{d\Pi}{dc}\right) \quad . \tag{3.32}$$

Π : osmotischer Druck

Der osmotische Druck lässt sich in einer Virialreihe nach der Konzentration entwickeln. Ein Abbruch dieser Entwicklung nach dem ersten Glied und ableiten nach der Konzentration führt durch Einsetzen in Gleichung (3.31) zu:

$$\frac{Kc}{R(\Theta)}=\frac{1}{M}+2A_2c \quad . \tag{3.33}$$

K : optische Konstante $=\frac{4\pi^2 n_0^2}{\lambda^4 N_A}\left(\frac{dn}{dc}\right)^2$

A_2 : zweiter Virialkoeffizient des osmotischen Drucks

Gleichung (3.4) gilt nur für kleine (<λ/20), statistisch im Raum angeordnete und optisch isotrope Teilchen in verdünnter Lösung. Für Partikel hingegen, die größer als λ/20 sind, oder wenn die Lösung eine intermolekulare Ordnung zeigt, muss Gleichung (3.33) modifiziert werden, da *Kc/R(Θ)* zu einer Funktion des Beobachtungswinkels Θ wird. Diese Winkelabhängigkeit wird von der räumlichen Ausdehnung des streuenden Teilchens verursacht. Das Streulicht, welches von verschiedenen Streuzentren des gleichen Teilchens erzeugt wird, kann einen Gangunterschied aufweisen, der die Interferenz des Streulichts verursacht. Dieser Effekt wird durch den intramolekularen Formfaktor *P(q)*, der die räumliche Verteilung der Streuzentren angibt, berücksichtigt. Für verdünnte Lösungen lässt sich der Teilchenformfaktor als Funktion des Streuvektors *q* und des Trägheitsradius R_g formulieren:

$$P(q)=1-\frac{1}{3}\langle R_g^2\rangle q^2 \quad . \tag{3.34}$$

Setzt man diese Definition von *P(q)* unter Berücksichtigung der Polydispersität der Teilchen in Gleichung (3.33) ein, erhält man die bekannte Zimm-Gleichung:

$$\frac{Kc}{R(\Theta)}=\frac{1}{M_w}\left(1+\frac{1}{3}\langle R_g^2\rangle_z q^2\right)+2A_2c \quad . \tag{3.35}$$

Mit Hilfe des aus Gleichung (3.35) ableitbaren Zimm-Plots kann durch Extrapolation von $q^2 \to 0$ bzw. von $c \to 0$ das Gewichtsmittel M_w, das z-Mittel des Trägheitsradienquadrats $<R_g^2>_z$ und der zweite Virialkoeffizient des osmotischen Drucks A_2 bestimmt werden.[100]

3.2.2 **Dynamische Lichtstreuung**

In der dynamischen Lichtstreuung beobachtet man die Fluktuation des Streulichts als Funktion der Zeit *t*. Die Fluktuationen werden durch die thermische Bewegung der Moleküle verursacht und liegen im Picosekunden- bis Minutenbereich. Im Gegensatz zur statischen Messung werden in der dynamischen Lichtstreuung keine zeitlichen Mittelwerte der Streulichtintensität bestimmt, sondern deren zeitliche Fluktuation detektiert, die mit den zeitlichen Fluktuationen der Anzahldichte der Streuteilchen im Streuvolumen zusammenhängt. Da die Fluktuation der Anzahldichte der Streuteilchen im Streuvolumen auf die Diffusion der Streuteilchen durch das Streuvolumen zurückzuführen ist, werden diese Fluktuationen dann um so stärker sein, je größer der Diffusionskoeffizient ist. Aus dem Zeitverhalten der Fluktuationen lässt sich also eine Aussage über den Diffusionskoeffizient treffen und damit über die dynamischen Eigenschaften der Moleküle in Lösung. Dieses Zeitverhalten der Fluktuationen lässt sich mittels Korrelation der zeitlich aufgelösten Streulichtintensitäten bestimmen, man erhält die Autokorrelationsfunktion $g_2(t)$ der Streuintensität.[101] Aus dieser experimentell bestimmten Funktion erhält man mit Hilfe der Siegert-Relation die Autokorrelationsfunktion $g_1(t)$ des Streufeldes:[102]

$$g_1(t) = \sqrt{\frac{g_2(t) - C}{C}} \quad . \tag{3.36}$$

C : experimentell bestimmte Basislinie der Korrelationsfunktion

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

$$g_1(t) = Be^{(-q^2 Dt)} \quad . \tag{3.37}$$

B : Signal-Rausch-Verhältnis

D : translatorischer Diffusionskoeffizient

Gleichung (3.37) ist allgemein nur näherungsweise gültig und zwar dann, wenn die Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen in Lösung vernachlässigt werden kann. Exakte Berechnungen ergeben, dass unter dieser Annahme nur der Langzeitgrenzwert der Teilchenbewegung ermittelt wird. Für Makromoleküle ist diese Vereinfachung zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten gerechtfertigt, da die Bewegung der Moleküle im Langzeitlimit liegt.

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

$$g_1(t) = B\frac{\sum m_i M_i e^{(-q^2 D_i t)}}{\sum m_i M_i} \quad . \tag{3.38}$$

m_i : Massenanteil des i-ten Teilchens

M_i : Molmasse des i-ten Teilchens

D_i : translatorischer Diffusionskoeffizient des i-ten Teilchens

Aus der Anfangssteigung von Gleichung (3.38) erhält man das z-Mittel des Diffusionskoeffizienten:

$$\left[\frac{d(\ln g_1(t))}{dt}\right]_{t\to 0} = q^2 \frac{\sum m_i M_i D_i}{\sum m_i M_i} = q^2 D_z \quad . \tag{3.39}$$

Für große polydisperse Teilchen muss zusätzlich der Formfaktor $P(q)$ berücksichtigt werden:

$$g_1(t) = B\frac{\sum m_i M_i P_i(q) e^{(-q^2 D_i t)}}{\sum m_i M_i P_i(q)} \quad . \tag{3.40}$$

P_i : Formfaktor des i-ten Teilchens

$$\left[\frac{d(\ln g_1(t)}{dt}\right]_{t\to 0} = q^2 \frac{\sum m_i M_i D_i P_i(q)}{\sum m_i M_i P_i(q)} = q^2 D_z(q) \quad . \tag{3.41}$$

Die Stokes-Einstein-Beziehung liefert aus den extrapolierten Werten einen kugeläquivalenten hydrodynamischen Radius, der für polydisperse Systeme ein inverses z-Mittel darstellt:

$$R_h = \langle \frac{1}{R_h} \rangle_z^{-1} = \frac{kT}{6\pi\eta_0 D_z} \quad . \tag{3.42}$$

η : Viskosität des reinen Lösungsmittels

Bei polydispersen Proben treten Abweichungen vom monoexponentiellen Verlauf auf. Der resultierende multiexponentielle Abfall der Korrelationsfunktion $g_1(t)$ lässt sich durch einen Kumulantenfit nähern. Man erhält:

$$\ln g_1(t) = -\Gamma t + \frac{\mu_2}{2!}\Gamma_2^2 t^2 - \ldots + \frac{\mu_n}{n!}\Gamma_n^n t^n \tag{3.43}$$

Γ_n : Kumulant n-ter Ordnung

Aus der Anfangssteigung dieser Näherung lässt sich ein scheinbarer translatorischer Diffusionskoeffizient D_{app} bestimmen, der nach Extrapolation von $q \to 0$, nach Gleichung (3.39), das z-Mittel des Diffusionskoeffizienten liefert. Die μ_2-Werte aus dem Kumulantenfit repräsentieren ein qualitatives Maß für die Polydispersität der Probe, solange die Korrelationsfunktion $g_1(t)$ nur von der Translationsdiffusion der Moleküle abhängt und somit der Effekt von internen Segmentbewegungen vernachlässigt werden kann. Dies ist für harte, kugelsymmetrische Teilchen immer erfüllt und der zweite Kumulant kann mit der Standardabweichung σ_D der Diffusionskoeffizienten-Verteilung verknüpft werden:

$$\mu_2 = \left(\frac{\overline{D_z^2} - \overline{D_z}^2}{\overline{D_z}^2} \right) = \sigma_D^2 \quad . \tag{3.44}$$

Für monodisperse Proben ergeben sich μ_2-Werte < 0,05, während Werte > 0,1 auf stark polydisperse Proben hinweisen. Abschließend ist zu beachten, dass der Wert von μ_2 die Verteilung der hydrodynamischen Radien zeigt, woraus folgt, dass bereits relativ geringe Uneinheitlichkeiten bezüglich der hydrodynamischen Radien zu extremen Polydispersitäten bezüglich der Molmasse führen können, aufgrund des Zusammenhangs $M \propto r^3$.

3.2.3 **Das ρ-Verhältnis**

Das ρ-Verhältnis ist definiert als Quotient aus dem Trägheitsradius und dem kugeläquivalenten hydrodynamischen Radius:[103]

$$\rho = \frac{\sqrt{\langle R_g^2 \rangle_z}}{\left(\langle R_h^{-1} \rangle_z \right)^{-1}} \quad . \tag{3.45}$$

Durch den Vergleich des gemessenen ρ-Verhältnisses mit den theoretisch berechneten Werten sind Aussagen über die geometrische Form der untersuchten Teilchen möglich. In Tabelle 3.1 sind berechnete und experimentell bestimmte Werte für die in dieser Arbeit wichtigsten Teilchengeometrien gegenübergestellt.

Teilchenform	**theor. ρ-Verhältnis**	**exp. ρ-Verhältnis**
Harte Kugel	0,775	+
Hohlkugel	1,0	+
Ellipsoid	0,775-4,0	+

Tabelle 3.1: ρ-Verhältnisse verschiedener Teilchenformen.
+ : relativ gute Übereinstimmung von berechneten und experimentellen Werten

3.3 **Kleinwinkelröntgenstreuung** [104,105,106,107,108,109]

Röntgenstrahlen sind elektromagnetische Wellen mit einer Wellenlänge von 0,01 nm bis 10 nm (Photonenenergie zwischen 100 eV und 1200 keV). Treffen Röntgenstrahlen auf eine Probe so interagieren sie mit den Elektronen der Probe und gestreute Wellen werden emittiert. Die winkelabhängige Intensität lässt Rückschlüsse auf die Struktur der untersuchten Probe zu. Da Längenskala in der Probe und der Winkel der gestreuten Intensität invers proportional zueinander sind (Bragg Gesetz), wird der Winkel unter dem Informationen über die Struktur erlangt werden umso kleiner, je größer die vermessenen Objekte werden. Daher eignet sich die Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS, engl. *small-angle X-ray scattering*) besonders um weiche Materie wie Polymermischungen, biologische Makromoleküle oder Mikroemulsionen zu betrachten. Von Kleinwinkelröntgenstreuung spricht man bis zu einem Streuwinkel von 5°. Braggabstände von einigen wenigen bis zu ein paar hundert Nanometer können so untersucht werden. Die SAXS ist eine typische Methode zum Studium der Gestalt kolloidaler und makromolekularer Teilchen. Aus den Kleinwinkelstreukurven lassen sich folgende wesentliche Informationen gewinnen: die Teilchengeometrie; das mittlere Schwankungsquadrat der Elektronendichte und der inneren Oberfläche; geometrische Parameter von Kettenmolekülen; der mittlere Knäuelgrad von Makromolekülen und die Polydispersität kolloidaler Systeme. Zur Erzeugung einer intensiven Primärstrahlung werden meist Drehanodenröhren eingesetzt. Synchrotronstrahlung ist infolge der geringen Registrierzeiten besonders für zeitlaufgelöste Prozesse geeignet. Insgesamt ist bei der SAXS ein größerer instrumenteller Aufwand erforderlich als bei klassischen Röntgenstrukturanalysen von Kristallen. Die Streueffekte liegen außerdem dicht beim Durchlass des Primärstrahls. Die größte technische Herausforderung ist daher die Ausblendung des Primärstrahls und die Minimierung von parasitärer Strahlung mittels Blockkollimationssystemen. Die Erzeugung eines möglichst dünnen, parallelen und monochromatischen Röntgenstrahls ist für eine quantitative Auswertung von Streudiagrammen unabdingbar.

3.3.1 **Allgemeine Grundlagen**[110,111]

Trifft Röntgenstrahlung auf Materie wird ein Teil der Strahlung die Probe ungestört passieren, während ein anderer Teil mit der Materie in Form von Absorption und Streuung wechselwirkt. Bei der Absorption schlägt ein Photon der hochenergetischen Röntgenstrahlung ein fest gebundenes Elektron aus einer inneren Schale des Atoms

heraus. Aus einer weiter außen gelegenen Schale kann dann ein schwächer gebundenes Elektron in diese Lücke springen. Dabei wird Strahlung emittiert, deren Frequenz durch die Energiedifferenz zwischen den Zuständen bestimmt ist zwischen denen der Sprung erfolgte. Das Atom emittiert also Fluoreszenzstrahlung, d.h. Röntgenstrahlung mit unterschiedlicher Wellenlänge im Vergleich zur ursprünglich einfallenden Strahlung. Die Absorption ist am effizientesten an der sogenannten Absorptionskante, wo die Elektronen des Materials die höchste Wahrscheinlichkeit besitzen angeregt zu werden. Generell findet Absorption jedoch bei allen Wellenlängen statt. Die jeweilige Effizienz ist durch den sogenannten Massenschwächungskoeffizienten (μ/ρ) gegeben, wobei μ der lineare Schwächungskoeffizient und ρ die Dichte des Materials ist. Für qualitativ gute SAXS-Daten muss die Absorption möglichst gering gehalten werden.

Bei der Streuung von Strahlung an Materie unterscheidet man solche mit und ohne Verlust von Energie. Das heißt die gestreute Strahlung kann eine unterschiedliche Wellenlänge im Vergleich zur einfallenden Strahlung haben, wie im Fall der Compton Streuung (inkohärente Streuung), oder einfallende und gestreute Strahlung besitzen dieselbe Wellenlänge. In letzterem Fall spricht man von Rayleigh, bzw. kohärenter Streuung. Compton Streuung entsteht wenn ein Photon auf ein vergleichsweise locker gebundenes Elektron trifft und an diesem durch einen elastischen Stoß abgelenkt wird. Dabei wird ein Teil der Photonenergie auf das Elektron übertragen und die resultierende Streustrahlung hat eine andere Wellenlänge als die einfallende Strahlung und steht in keiner Phasenbeziehung mehr zu dieser. Auf Grund dieser Tatsache kann die Comptonstrahlung nicht mehr interferieren und trägt daher bezogen auf das SAXS Experiment keinerlei strukturelle Informationen. Rayleigh Streuung hingegen tritt auf wenn Photonen mit stark gebundenen Elektronen kollidieren. Diese beginnen auf Grund der Kollision mit derselben Frequenz wie die eintreffende Strahlung zu oszillieren und emittieren Strahlung identischer Wellenlänge. Die erzeugten kohärenten Wellen können am Detektor interferieren. Die entstehenden Interferenzbilder beinhalten die gewünschten Informationen über die Partikelstruktur. Die Interferenz kann konstruktiv (in Phase), destruktiv (außer Phase) oder dazwischen liegen abhängig vom Beobachtungswinkel 2θ, der Orientierung und der Distanz r der lichtemittierenden Atome von einander.

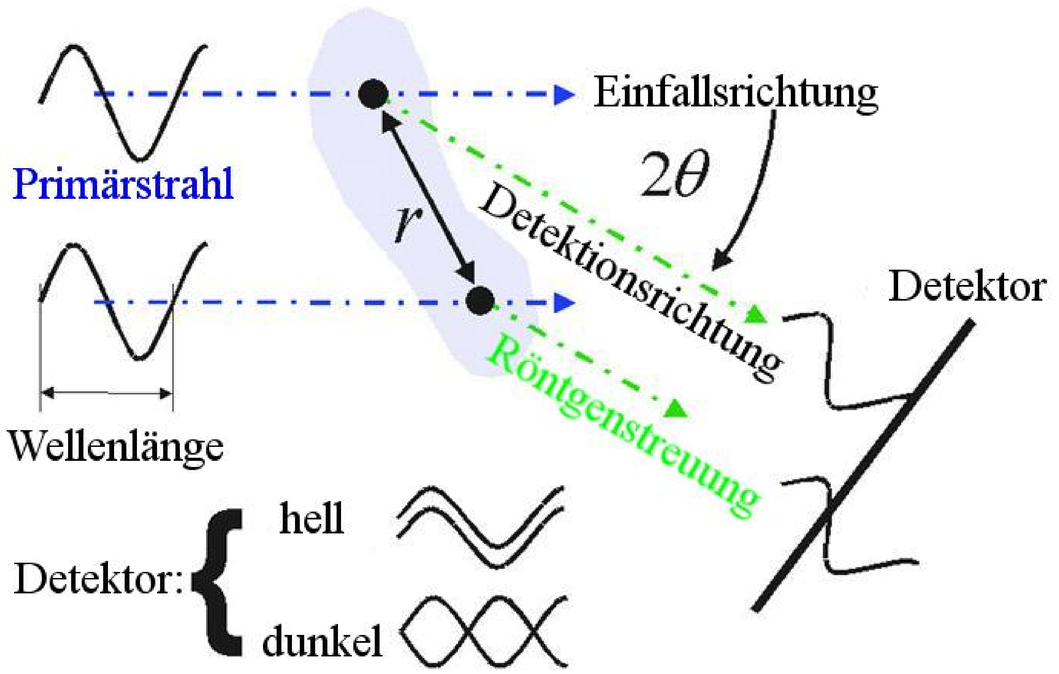


Abbildung 3.12: Schematische Darstellung des Streuvorgangs.

Im Falle konstruktiver Interferenz wird am Detektor ein heller Bereich erzeugt, wohingegen bei einer destruktiven Konstellation die Wellen sich gegenseitig auslöschen und ein dunkler Fleck entsteht. Ergebnis ist ein zweidimensionales Interferenzbild, indem die Intensität von Position zu Position in der Detektionsebene variiert. Dieses Interferenzmuster ist charakteristisch für die interne Struktur des Materials. Jede Distanz zwischen den Atomen wird relativ zur Wellenlänge λ des einfallenden Strahls gemessen. Es wird also jedes Mal, wenn das Verhältnis $\frac{r}{\lambda}$ gleich ist ein identisches Interferenzbild erzeugt. Um diese Bilder unabhängig von der Wellenlänge vergleichen zu können, werden Streubilder als Funktionen des Betrags des Streuvektors $\vec{q}$ definiert:

$$\vec{q} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta \quad . \tag{3.46}$$

Die Größe θ ist der halbe Streuwinkel, der Streuvektor $\vec{q}$ ist der Differenzvektor aus einfallendem und gestreutem Wellenvektor. Häufig wird der Betrag des Streuvektors auch selbst als Streuvektor oder aber als *q*-Wert bezeichnet.

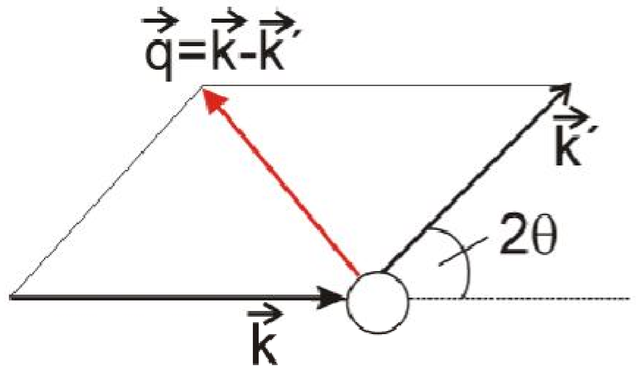


Abbildung 3.13: Geometrische Bestimmung des Streuvektors.

Die Effizienz, mit der die Röntgenstrahlen an einem Material gestreut werden, hängt von der Anzahl an bestrahlten Elektronen ab. Jedes bestrahlte Elektron liefert dabei denselben Beitrag an Streustrahlung. Für Röntgenstrahlung wird die Streulänge eines einzelnen Elektrons auf einen Wert von $b_e = 0,28 \times 10^{-12} cm = 2,8 \times 10^{-6} nm$ angegeben, woraus sich die Streulänge für jedes Atom als Vielfaches ergibt. Die Streulängendichte (SLD, engl. *scattering length density*) ist definiert als Quotient aus der Streulängensumme der einzelnen Atome und dem ausgefülltem Volumen:

$$\mathrm{SLD} = \frac{\sum b_i}{V};\ \left[\mathrm{SLD}\right] = \frac{cm}{cm^3} = cm^{-2}\ . \tag{3.47}$$

Die mittlere Elektronendichte

$$\rho_e = Z_m \rho_m = N_A \frac{Z_e}{M} \rho_m \tag{3.48}$$

beschreibt die Anzahl der Elektronen pro nm^3 und berechnet sich aus der entsprechenden mittleren Massendichte ρ_m multipliziert mit der Anzahl der Elektronen pro Gramm Z_m. Diese ist gegeben durch die Avogadrozahl N_A, die Anzahl der Elektronen pro Molekül Z_e und dem Molekulargewicht M. Multipliziert mit der Streulänge eines Elektrons folgt die SLD. Die Verwendung der Elektronendichte ist gleichbedeutend mit der SLD.

Da die elektromagnetische Strahlung an den Elektronenwolken der beteiligten Atome gestreut wird, besteht ein Zusammenhang zwischen der Streuintensität *I(q)* bzw. der komplexen Streuamplitude $I(q) = \left|A(q)\right|^2$ und der Elektronendichteverteilung. Die gestreute Welle ist eine lineare Superposition der kohärenten Streuung an *N* Zentren der Streukraft ρ_n mit den Ortskoordinaten r_n (Fraunhofer-Näherung). Es gilt:

$$A(q) = \sum_{n=1}^{N} \rho_n \exp(2i\pi r_n q) \tag{3.49}$$

Bei Berücksichtigung einer kontinuierlichen Elektronendichteverteilung, wie sie in Atomen tatsächlich vorkommt, muss die Summe durch eine Integration ersetzt werden. Man erhält:

$$A(q) = \int_V d^3 r \, \rho(r) \exp(2i\pi r q) \tag{3.50}$$

Damit ist die komplexe Streuamplitude gleich der Fouriertransformierten der Elektronendichteverteilung $A(q) =\Leftrightarrow \rho(r)$. Experimentell zugänglich ist aber nicht die komplexe Streuamplitude $A(q)$, mit der die Elektronendichteverteilung exakt ermittelt werden könnte, sondern lediglich deren Betragsquadrat, die Streuintensität *I(q).* Die Größe *I(q)* wird auch als differentieller Wirkungsquerschnitt bezeichnet. Aus ihr lassen sich Größe, Form und Struktur von Partikeln bestimmen. Durch Absolutmessungen können zusätzlich das Molekulargewicht und die Partikelanzahl bestimmt werden. Die Fouriertransformation der Streuintensität liefert die Autokorrelations- bzw. Pattersonfunktion *P(r):*

$$I(q) =\Leftrightarrow P(r) = \int dV P(r) \exp(2\pi i r q) = \iint dV dV_y \rho(r+y) \rho(y) \exp(2\pi i r q)\,. \tag{3.51}$$

Die Zusammenhänge zwischen dem realen und dem reziproken Raum werden durch das Schema in Abbildung 3.14 (auch magisches Quadrat genannt) wiedergegeben.

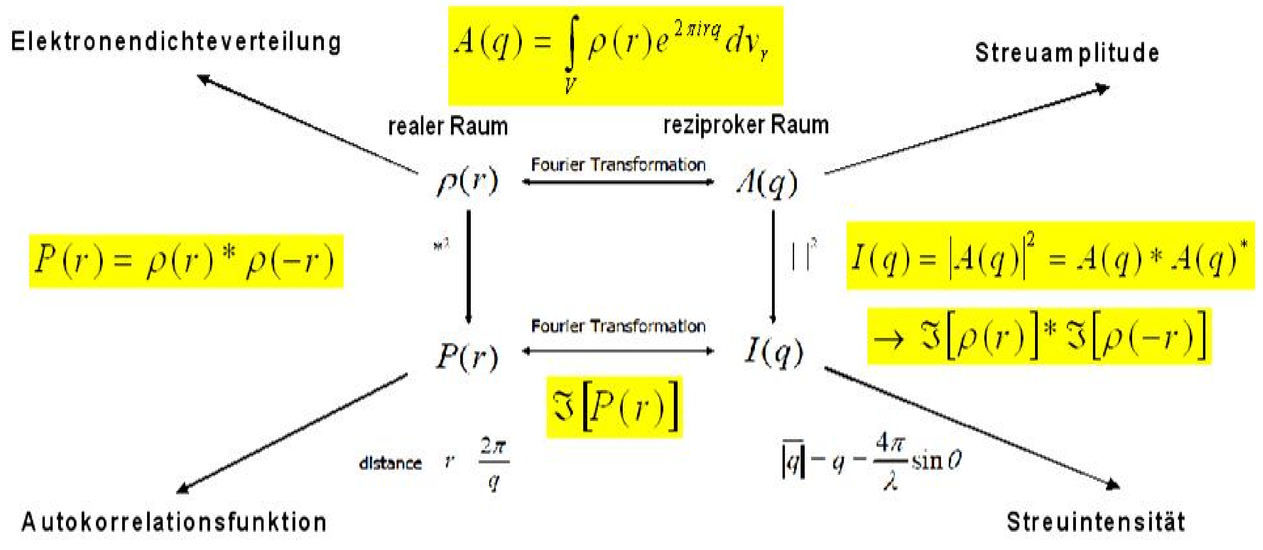


Abbildung 3.14: Zusammenhang zwischen realem und reziprokem Raum (magisches Quadrat).

Mittels einer Messung von *I(q)* geht also die Information über die Phase verloren (Phasenproblem). Die durch Fouriertransformation ermittelten Elektronendichten repräsentieren Strukturvorschläge, die konform zu der beobachteten Streuung und Intensitätsverteilung sind. Diese Vorschläge müssen gegebenenfalls aber durch unabhängige Methoden weiter verifiziert werden.

Im Vergleich zur Beugung erfolgt Streuung auch an nur einem Streuzentrum (Atom) und die Überlagerung mehrerer Streuzentren erfolgt konstruktiv. Werden nur unabhängige Partikel (z.B. in verdünnter Lösung) untersucht, entspricht die Streuintensität *I(q)* dem Formfaktor *P(q)*. Der Formfaktor *P(q)* ist für verschiedene Geometrien (z.B. Kugel, Hohlkugel, Rotationsellipsoid und Zylinder) der streuenden Objekte bekannt, so dass sich bei monodispersen Proben die Form der streuenden Objekte aus der Streukurve bestimmen lässt. Aus der Anpassung der Modelle erhält man in diesem Fall die Größe der Streuobjekte (den Radius bzw. die charakteristische Länge). Bei der Auswertung der Streukurven polydisperser Objekte müssen Annahmen über die Form oder die Größenverteilung der streuenden Strukturen getroffen werden. Wechselwirken die Partikel miteinander (z.B. in konzentrierter Lösung), setzt sich *I(q)* aus dem Produkt von Formfaktor *P(q)* und Strukturfaktor *S(q)* zusammen.

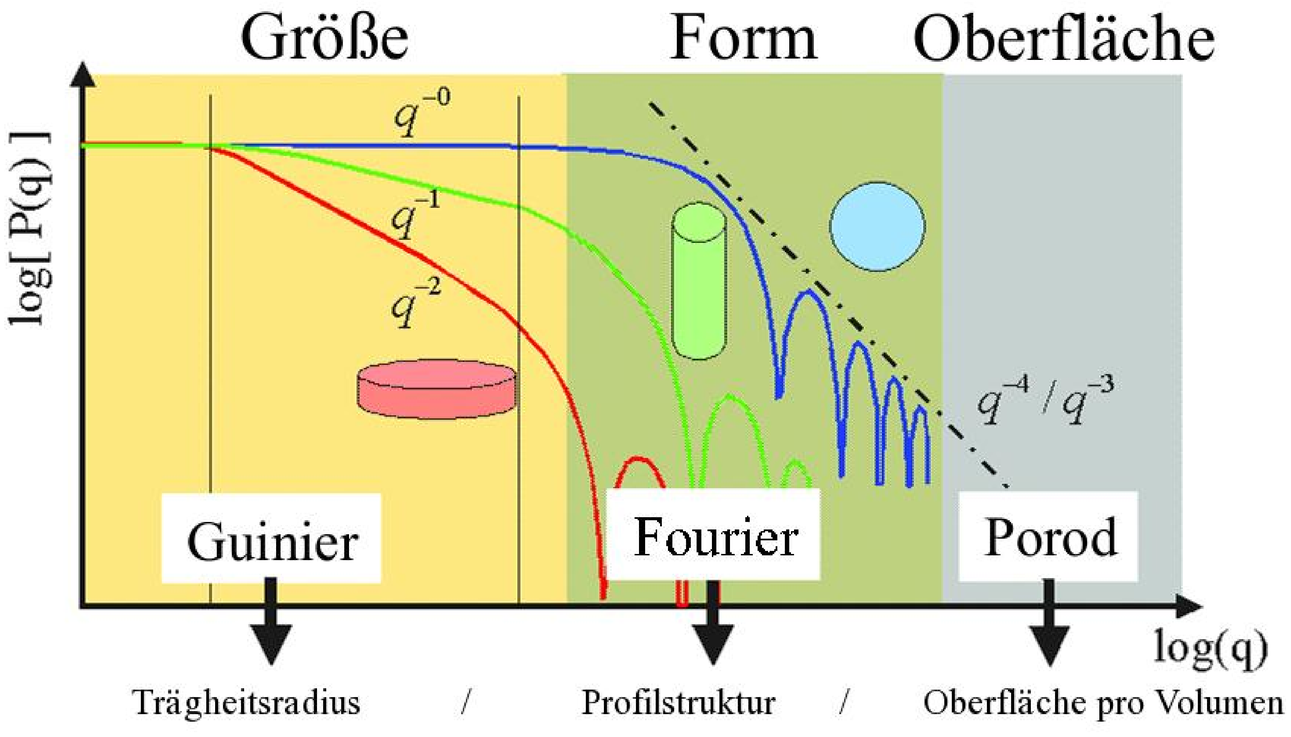


Abbildung 3.15: Schematischer Verlauf des Formfaktors.

Abbildung 3.15 zeigt exemplarisch den Verlauf des Formfaktors für verschiedene geometrische Partikelformen. Aus der Steigung des Formfaktors bei kleinen Winkeln lassen sich Informationen über die Partikelgröße gewinnen, wohingegen die Steigung

bei großen Winkeln Aussagen über die Oberfläche liefert. Informationen über die Form sowie über die innere Dichteverteilung der Partikel finden sich im oszillierenden mittleren Bereich des Formfaktors.

3.3.2 **Guinier-Bereich**[105]

Durch eine Guinier-Annäherung kann der Streumassen-, bzw. der Gyrationsradius (definiert wie der Trägheitsradius in der Mechanik, R_g) direkt aus den Streukurven ermittelt werden. Der Streumassenradius R_g eines Teilchens ist eine modellfreie Größenangabe, die keine Rücksicht auf die Geometrie des Teilchens nimmt. Jeder Körper besitzt einen Trägheitsradius, welcher in der Krümmung der Streukurve bei $q \rightarrow 0$ steckt. Entsprechend dem Momenten-Theorem der Fouriertransformation ist das Trägheitsmoment (zweites Moment) der Funktion proportional der negativen Krümmung (zweite Ableitung) der Fouriertransformierten. Der Gyrationsradius R_g ist im Allgemeinen über die Dichteverteilung $\rho(r)$ definiert:

$$R_g^2 = \frac{\int_v r^2 \rho(r) dv}{\int_v \rho(r) dv} \quad . \tag{3.52}$$

Im einfachen Fall für kugelförmige Streuer mit einem Radius r_0 lässt sich R_g geschlossen darstellen:

$$R_g^2 = \frac{\int_0^R r^4 \rho(r) dr}{\int_0^R r^2 \rho(r) dr} = \frac{\frac{1}{5} r^5 \Big|_0^R}{\frac{1}{3} r^3 \Big|_0^R} = \frac{3}{5} r_0^{\,2} \text{ und somit folgt } R_g = \sqrt{\frac{3}{5}} r_0 \quad . \tag{3.53}$$

In der Näherung nach Guinier wird eine Streukurve durch eine Gauß'sche Glockenkurve approximiert. Die Form dieser Gaußkurve ist durch die Größe des Partikels bestimmt. Es gilt:

$$P(q) = I(q) = I_0 \exp\left(-\frac{1}{3} R_g^2 q^2 \right) \tag{3.54}$$

Diese Relation gilt im Bereich kleiner Streuvektoren $(qR \leq 1,2)$. In einer Auftragung von ln $I(q)$ gegen q^2 lässt sich aus der Steigung der Kurve bei kleinen q der Streumassen- bzw. Gyrationsradius bestimmen. Im Falle polydisperser Streuobjekte

muss die Guinier-Näherung entsprechend modifiziert werden. Besteht in der Probe eine Fernordnung (Strukturfaktor), ist die Guinier-Näherung nicht mehr anwendbar.

3.3.3 **Fourier-Bereich**[112,113]

Der oszillierende Bereich des Formfaktors lässt sich am profitabelsten durch eine Transformation in den realen Raum untersuchen. Die dazu verwendeten Methoden sind klassische Fourier-Transformationen. Die daraus resultierenden Kurven sind die sogenannten „pair-distance distribution functions“ (PDDF’s). Eine PDDF ist ein Histogramm von Distanzen, die innerhalb eines Partikels gefunden werden können. Die Form eines Partikels kann anhand dieser Funktionen leicht identifiziert werden.

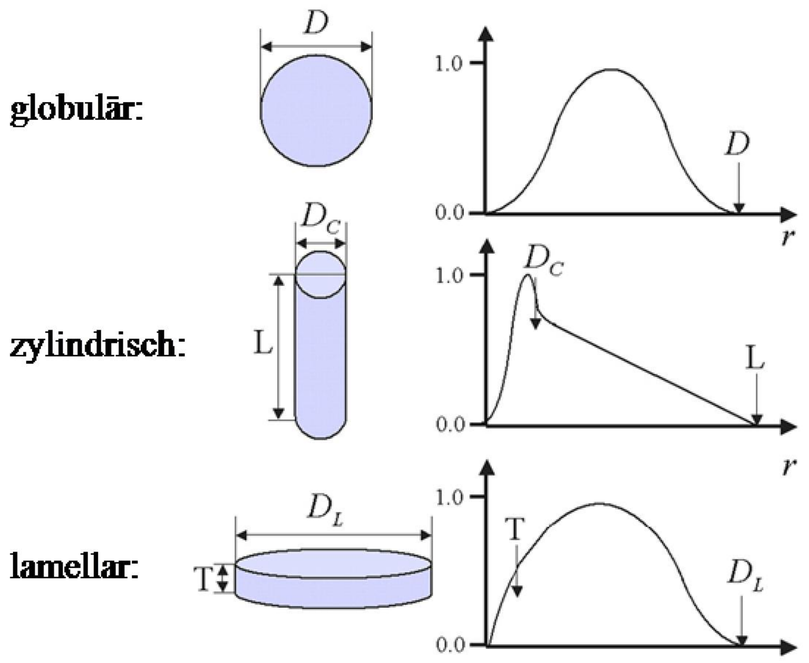


Abbildung 3.16: PDDFs unterschiedlicher geometrischer Formen.

Sphärische Objekte sind dabei durch einen symmetrisch geformten Peak erkennbar. Zylindrische Formen zeichnen sich hingegen durch ein schmales Maximum mit anschließendem linearem Abfall in der PDDF aus. Die Verteilungsfunktion lamellarer Strukturen weist eine steile Steigung bei kleinen Radien, gefolgt von einem linearen Anstieg, auf. Alle PDDF’s fallen bei der größten Distanz, die sich innerhalb des untersuchten Partikels finden lässt, auf Null ab. Eine erste gröbere Abschätzung in Hinblick auf die Form der untersuchten Probe erhält man durch die Analyse des „power laws“ im Guinierbereich, also bei kleinen Winkeln. In einer doppelt logarithmischen Auftragung signalisiert eine Anfangssteigung von 0, -1 oder -2 globuläre, zylindrische oder lamellare Formen. Ist die Steigung steiler (z.B. -3 oder -4) sind die Partikel zu groß um aufgelöst zu werden, d.h. der größte Teil des Formfaktors ist zu nahe am

Primärstrahl. In diesem Fall ist lediglich noch der Porodbereich des Formfaktors experimentell zugänglich.

Inhomogenitäten oder auch Kern-Schale Systeme sind anhand einer PDDF ebenfalls schnell identifiziert, da das bereits erwähnte Histogramm der Distanzen zusätzlich mit deren verbundenen Kontrastwerten (D_r) gewichtet wird. Das heißt das alle Distanzen, die die Grenze von positiven zu negativen Kontrastwerten überschreiten, negativ zählen. Dies verursacht einen „Dip“ in der Verteilungsfunktion, dessen Tiefe abhängig vom Elektronendichtekontrast von z.B. Kern und Schale ist (siehe Abbildung 3.17)

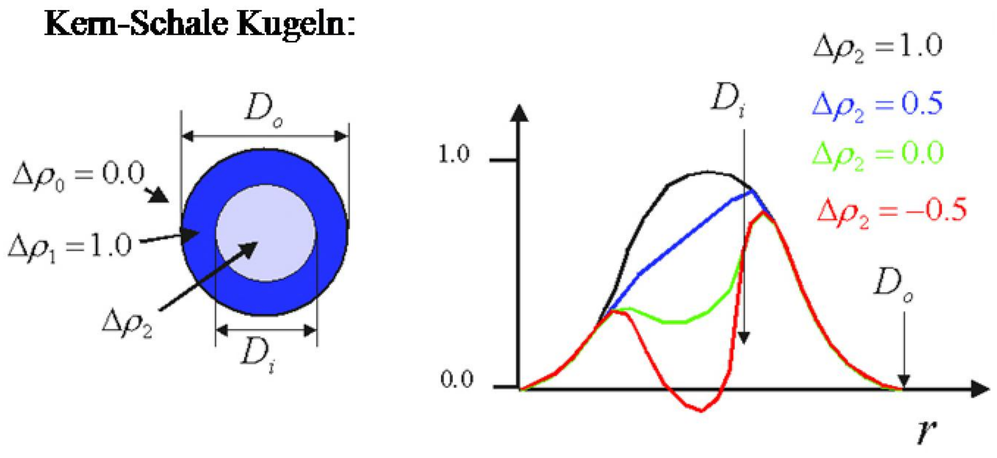


Abbildung 3.17: PDDF eines Kern-Schale-Systems in Abhängigkeit des Elektronendichtekontrasts.

3.3.4 **Porod-Bereich**[114]

Porod hat 1951 zwei allgemein gültige Regeln für Streuprofile eines jeden Partikelsystems aufgestellt. Die erste Regel lautet, dass alle Teilchen mit einer scharf definierten Grenzfläche bei großen q-Werten ($qR > 1$) mit einem Formfaktor proportional zu q^{-4} streuen:

$$\Delta I(q) = \Delta P(q) \cong \frac{K_P}{q^4} \quad . \tag{3.55}$$

Die Porodkonstante K_p ist proportional zur Oberfläche pro Probenvolumen. Die zweite Regel von Porod besagt, dass das zweite Moment eines jeden Streuprofils eine universelle Konstante (Invariante) ist.

$$Q_p = \int_0^\infty qI(q)dq \tag{3.56}$$

Die Invariante Q_P enthält instrumentelle Faktoren, die normalerweise nur schwer zugänglich sind wie z.B. die Intensität des Primärstrahls und das bestrahlte Probenvolumen. Auf Grund der Tatsache, dass die Invariante eine theoretisch wohl definierte Konstante ist, kann sie in einem Quotienten genutzt werden um unbekannte instrumentelle Parameter zu eliminieren. Auf diesem Wege lässt sich die Oberfläche pro Volumen berechnen. Es gilt

$$\frac{S}{V} = 4\varphi(1-\varphi)\frac{K_p}{Q_p}, \tag{3.57}$$

wobei φ der Volumenbruch der Partikel ist. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass die resultierenden Werte nicht sonderlich exakt sind. Dies beruht im Wesentlichen auf den beiden folgenden Tatsachen: Erstens wird die Porodkonstante aus der finalen Steigung des Formfaktors bestimmt, d.h. nahe am Untergrund wo das Signal normalerweise sehr verrauscht ist. Zweitens berechnet sich die Invariante durch Extrapolation des Formfaktors gegen Null, also in einem Bereich unendlich großer Streuwinkel, wo keinerlei experimentelle Daten mehr vorhanden sind.

3.3.5 **Streuverhalten ungeordneter Zweiphasensysteme**[115,116]

In der vorliegenden Arbeit liegt ein Schwerpunkt in der Nutzung der Kleinwinkelröntgenstreuung zur Aufklärung der Morphologie poröser Polymerpartikel und die Bestimmung deren Porengröße. Deshalb soll diese Methode im Folgenden etwas genauer behandelt werden.

Betrachtet man ein Zweiphasensystem, in welchem die beiden Phasen a und b eine konstante, aber voneinander verschiedene Elektronendichte besitzen, so ist die Streuintensität *I(q)* nur vom Unterschied $D_r(r)$ zur mittleren Elektronendichte des ausgeleuchteten Volumens $\langle\rho\rangle_V$ abhängig (Babinet'sches Theorem):

$$I(q) \propto (\Delta\rho(r))^2 \left| \int_V \Theta(r)\exp(2i\pi rq)dV \right|, \tag{3.58}$$

mit $\Theta(r)$ als Gestaltfunktion, für welche gilt: $\Theta(r) = \begin{cases} 1 & \alpha\text{-}Phase \\ 0 & \beta\text{ - }Phase \end{cases}$

Grundlegende Arbeiten von Porod identifizierten die normierte Pattersonfunktion, die „charakteristische“ Funktion $\gamma(r)$, als eine zentrale Funktion:

$$\gamma(r) = \frac{P(r)}{P(0)}. \tag{3.59}$$

Die Kleinwinkelstreuintensität *I(q)* kann als Produkt der Porodkonstanten K_P und der Fouriertransformation der charakteristischen Funktion $\Im(\gamma(r))$ beschrieben werden:

$$I(q) = K_P \Im(\gamma(r)). \tag{3.60}$$

Der Porodkonstante K_P kommt dabei eine wichtige Rolle zu, da sie den Zusammenhang zum Volumenbruch der Phasen φ_i herstellt:

$$K_P = \int_V I(q)dV = (\Delta\rho(r))^2 V \varphi_\alpha \varphi_\beta \quad . \tag{3.61}$$

Ferner wurde von Porod gezeigt, dass die charakteristische Funktion $\gamma(r)$ direkt mit der inneren Grenzfläche *S/V* des Zweiphasensystems zusammenhängt. Es gilt:

$$\gamma(r) = 1 - \frac{|r|S}{4\varphi_\alpha\varphi_\beta} + \ldots = 1 - \frac{r}{l_P} + \ldots \tag{3.62}$$

Dabei gilt $\varphi_\alpha = 1 - \varphi_\beta$. l_P ist die Porod-Länge, bzw. die mittlere Durchschusslänge und allgemein als

$$l_P = \frac{4\varphi(1-\varphi)V}{S} \tag{3.63}$$

definiert und φ der Volumenbruch einer der beiden Phasen. Für poröse Systeme ist φ der Volumenbruch der Poren bzw. die Porösität. Die Porod-Länge enthält außerdem Informationen über die zahlenmittlere Segmentlänge der Phasen. Somit ist es möglich unabhängig von der Porenform mittlere Porengrößen zu berechnen. Der Zusammenhang lautet:

$$\frac{1}{l_P} = \frac{1}{\langle l_\alpha \rangle} + \frac{1}{\langle l_\beta \rangle} = \frac{1}{\langle l_\alpha \rangle \varphi_\beta} = \frac{1}{\langle l_\beta \rangle \varphi_\alpha} \quad . \tag{3.64}$$

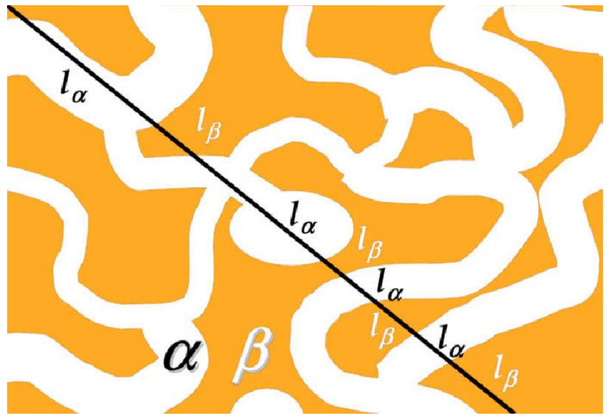


Abbildung 3.18: Schematische Darstellung eines ungeordneten Zweiphasensystems.

Eine weitere elementare Gesetzmäßigkeit der Kleinwinkelstreuung an Zweiphasensystemen ist das Auftreten eines asymptotischen Verhaltens der Streuintensität bei großem Streuvektor, die sogenannte Porod-Asymptote:

$$\lim_{q\to\infty} q^4 I(q) = \frac{K_P}{l_P} \quad . \tag{3.65}$$

Damit ist es möglich die Porod-Länge numerisch zu bestimmen:

$$l_P = \frac{4\pi \int_{q=0}^{\infty} q^2 I(q) dq}{2\pi^3 \lim_{q\to\infty} q^4 I(q)} \quad . \tag{3.66}$$

Sofern das zu untersuchende System eine geometrisch definierte Phase (z.B. Kugel, Zylinder etc.) enthält, ist es möglich die Streukurve unter Verwendung bekannter Formfaktoren *P(q)* anzufitten. Besteht eine Fernordnung, so kann auch diese durch Einführen eines Strukturfaktors *S(q)* berücksichtigt werden. Im Falle eines undefinierten Systems hat sich die Bestimmung der Segmentlängenverteilung *g(r)* als vorteilhaft erwiesen. Die Segmentlängenverteilung ist eine quantitative statistische Beschreibung der Häufigkeit der Verbindungsstrecken der Phasengrenzen und mathematisch als zweite Ableitung der charakteristischen Funktion definiert:

$$g(r) = l_P \gamma''(r), r > 0 \quad \text{und} \quad \int_0^\infty g(r) dr = 1 \,, \tag{3.67}$$

wobei das erste Moment der Segmentlängenverteilung gleich der Porod-Länge ist:

$$l_P = \int_0^\infty r g(r) dr \quad . \tag{3.68}$$

Die Segmentlängenverteilung erlaubt einen Vergleich ungeordneter Zweiphasensysteme im Realraum. Des Weiteren gibt der Wert der Segmentlängenverteilung bei $r = 0$ Aufschluss über die Beschaffenheit der Kante der Phasengrenze. Für glatte Grenzflächen gilt $g(0) = 0$, während für raue bzw. kantige Grenzen ein Wert von $g(0) \neq 0$ gefunden wird. Die Bestimmung von $g(r)$ birgt jedoch das Problem, dass klassische Methoden der Berechnung numerische Unsicherheiten aufweisen. Aus diesem Grund wurde von Smarsly ein alternativer Weg vorgeschlagen. Der Ansatz ist eine Parametrisierung der experimentellen Streukurve. Dazu wird die Streukurve mittels generierter Basisfunktionen gefittet. Die Basisfunktionen werden aus parametrisierten Basisfunktionen $g_i(r)$, welche den physikalischen Randbedingungen der Kleinwinkelstreuung gehorchen, erstellt. Es zeigte sich, dass dieser Ansatz für die zuverlässige Analyse verschiedenster Proben (mikro- bzw. mesoporös, ungeordnet bzw. geordnet) eingesetzt werden kann.

3.4 **Gelpermeationschromatographie**[117]

Die Gelpermeationschromatographie (GPC) oder auch „size exclusion chromatography“ (SEC) erlaubt die Fraktionierung eines Polymers sowie die Bestimmung des Molekulargewichts und dessen Verteilung. Der wichtigste Teil einer GPC-Anlage ist die Säule, die mit einem kugelförmigen, hochvernetzten Gel mit einer definierten Porengrößenverteilung gefüllt ist.

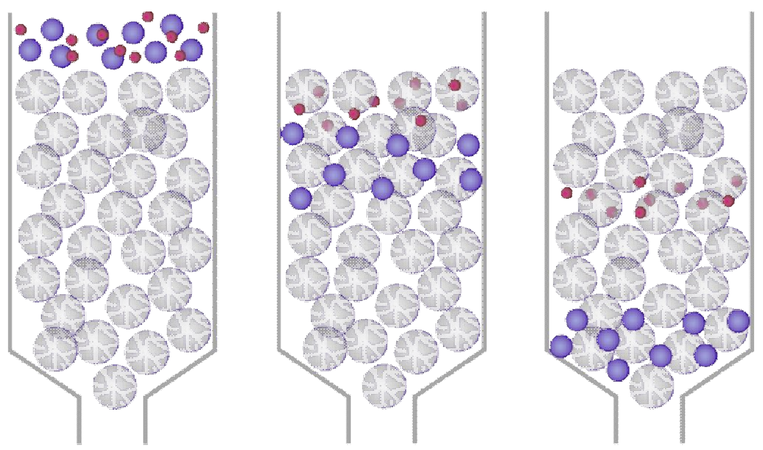


Abbildung 3.19: Schematische Darstellung der Trennung verschieden großer Moleküle durch GPC.

Der Trennprozess dieser Methode beruht darauf, dass das hydrodynamische Volumen eines Makromoleküls molekulargewichtsabhängig ist. Das hydrodynamische Volumen steuert Möglichkeit und Betrag der Permeation der Makromoleküle in die Porenstruktur des mikroporösen Gels. Nach einem diffusionsbestimmten Gleichgewicht verteilen sich die Polymermoleküle auf eine mobile Lösungsmittelphase und die stationäre Gelphase. Strömt nun das kontinuierlich fließende Lösungsmittel in die Trennsäule, werden alle Makromoleküle, die eine gewisse Größe (obere Ausschlussgrenze) überschreiten und somit nicht in die stationäre Phase eindringen können, gemeinsam mit der mobilen Phase zuerst eluiert. Kleinere Moleküle mit größerem Permeationsvermögen dringen zunächst in die stationäre Phase ein, werden sie danach aber wieder verlassen, da infolge des Lösungsmittelstroms in der mobilen Phase ein Konzentrationsgradient zwischen mobiler und stationärer Phase entsteht. Dabei werden die jeweils kleinsten Moleküle die Poren des Gels zuletzt verlassen und entsprechend zum Schluss eluiert werden. Unterhalb einer bestimmten Molekülgröße (untere Ausschlussgrenze) erfolgt keine Trennung mehr. Die Moleküle sind dann so klein, dass sie in die Poren ungehindert eindringen können und diese ohne Trennung wieder verlassen.

Die Detektion erfolgt in der Regel durch Messung des Brechungsindex und/oder der UV-Absorption des Eluats. Im Chromatogramm wird das Detektionssignal als Funktion des Elutionsvolumens V_e aufgetragen. Da die GPC keine Absolutmethode ist benötigt

sie eine Kalibrierung mit Polymerstandards mit enger Molekulargewichtsverteilung. Für ein gegebenes Polymer-Lösungsmittel-System steht das Elutionsvolumen V_e in Bezug zum Molgewicht M über:

$$\log M = a - bV_e \,. \tag{3.69}$$

a,b : Konstanten

Aus dem gemessenen Elutionsvolumen lässt sich über eine Eichkurve log M ermitteln und damit die Elutionskurve schließlich in eine Verteilungskurve umrechnen.

3.5 **Zetapotentialmessungen**[118,119]

Bei der Zetapotentialmessung bestimmt man das elektrische Potential an der Grenzfläche einer (meist) festen Phase und einer Flüssigkeit. Zetapotentialmessungen sind an der Oberfläche praktisch aller Arten von Feststoffen, wie z.B. Platten, Folien, Fasern, Membranen und (Nano)partikeln, durchführbar. Das Zetapotential ζ bestimmt ganz wesentlich die Wechselwirkungen mit der flüssigen Phase und ist daher in allen technologischen Prozessen, an denen fest/flüssig-Grenzflächen beteiligt sind, von Bedeutung. In einer Elektrolytlösung sind die elektrischen Ladungen der Ionen, die Richtung der Wasserdipole und auch die Bewegungsrichtung der Moleküle statistisch verteilt. An Phasengrenzen gilt das nicht mehr. Die meisten Substanzen erwerben an den Phasengrenzen elektrische Ladungen (dies tritt besonders in Kontakt mit einem polaren Medium wie Wasser auf), beide Seiten der Grenzschicht laden sich mit Ladungen entgegengesetzten Vorzeichens auf.

Die Ladung kolloidal gelöster Partikel wird durch die diffus in der Lösung verteilten, sich frei bewegenden Gegenionen ausgeglichen. Der Potentialverlauf in Abhängigkeit vom Abstand von der Partikeloberfläche wird durch das Modell der diffusen Doppelschicht beschrieben, welches auf Arbeiten von Stern, Gouy, Chapman und Helmholtz beruht. Nach diesem Modell befindet sich an einer negativ geladenen Partikeloberfläche eine Schicht aus fest adsorbierten, dehydratisierten Kationen. Innerhalb dieser sogenannten Sternschicht fällt das Potential linear mit dem Abstand von der Oberfläche ab. Daran schließt sich die diffuse Doppelschicht an, innerhalb derer das Potential Ψ exponentiell abfällt:

$$\Psi = \Psi_0 \exp(-\kappa a) \ . \tag{3.70}$$

(Ψ: Oberflächenpotential; a : Abstand von der Partikeloberfläche). Die Größe κ ist der Debye-Hückel-Parameter und spielt eine wichtige Rolle in der Theorie der Doppelschicht. Die Größe $1/\kappa$ wird oft als Dicke der Doppelschicht bezeichnet und besitzt die Dimension einer Länge. Im Abstand $1/\kappa$ von der Partikeloberfläche ist das Potential auf $1/e$ des Oberflächenpotentials abgefallen. In wässrigen Lösungen kann $1/\kappa$ Werte von einigen Zehntel Nanometer (hohe Ionenstärken) bis ca. 100 nm (in stark verdünnten Lösungen) annehmen. So ist z.B. in einer wässrigen NaCl-Lösung mit einer Konzentration von 1 mmol/L bei 25 °C $1/\kappa$ gleich 9,6 nm.

Befinden sich Partikel mit einer Oberflächenladung in einem elektrischen Feld, so erfahren sie eine Beschleunigung. Die Partikel bewegen sich mit einer konstanten Geschwindigkeit, sobald der Betrag der Reibungskraft gleich dem Betrag der Coulombkraft ist. Die Gleichgewichtsgeschwindigkeit ist proportional zur Ladung des Partikels sowie zur Stärke des angelegten elektrischen Feldes. Durch die Reibung mit der umgebenden Lösung wird ein Teil der diffusen Doppelschicht abgestreift. Das Potential an der Scherebene wird Zetapotential genannt. Im Allgemeinen ist das Zetapotential kleiner als das Oberflächenpotential, da dieses durch den am Partikel verbleibenden Teil der diffusen Doppelschicht zum Teil abgeschirmt wird. Mit abnehmender Ionenstärke nähert sich das Zetapotential dem Oberflächenpotential an.

Das durch das Abscheren der diffusen Schicht entstandene Ladungsungleichgewicht führt zu einer Reihe von elektrokinetischen Effekten. Die beiden wichtigsten, die auch zur Bestimmung des Zetapotentials ausgenutzt werden, sind die Elektrophorese und das Strömungspotenzial. Während die Elektrophorese zur Messung des Zetapotentials kleiner Teilchen (z.B. Nanopartikel) verwendet wird, dient das Strömungspotential in erster Linie zur Messung an makroskopischen Oberflächen wie Platten, Filmen, Fasern, Membranen und Granulaten.

Als Elektrophorese bezeichnet man die Wanderung von geladenen Teilchen (meist kolloidalen Partikeln oder Makromolekülen) im elektrischen Feld. Die elektrophoretische Beweglichkeit μ der Teilchen steht in direktem Zusammenhang mit dem Zetapotential ζ. Meist wird die Helmholtz-Smoluchowski- Näherung zur Berechnung des Zetapotentials ζ verwendet:

$$\zeta = \mu \cdot \frac{4\pi\eta}{\varepsilon\varepsilon_0}. \tag{3.71}$$

η: dynamische Viskosität; ε, ε_0 : Dielektrizitätskonstante

Die Messung der elektrophoretischen Beweglichkeit μ von Teilchen erfolgt heute meist mittels elektrophoretischer Lichtstreuung (ELS). Das von den im elektrischen Feld bewegten Partikeln gestreute Licht erfährt aufgrund des Doppler-Effektes eine Frequenzänderung, welche zur Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit herangezogen wird. Zur Messung sehr kleiner Potenziale oder für Messungen in unpolaren Medien oder bei hohen Salzkonzentrationen wird auch die sogenannte „phase analysis light scattering (PALS)“-Technik angewandt.

Als Strömungspotential bezeichnet man jenes Potential, das entsteht, wenn eine Flüssigkeit (z.B. durch eine Druckdifferenz) an einer ruhenden Festkörperoberfläche vorbeiströmt. Das Strömungspotential kann mittels zweier in einem Strömungskanal positionierter Elektroden abgegriffen werden. Das Zetapotential kann daraus mithilfe der Gleichung von Helmholtz und Smoluchowski bestimmt werden:

$$\zeta = \frac{\Delta U}{\Delta p} \cdot \frac{L}{Q} \cdot \frac{\eta}{\varepsilon\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{R} \quad . \tag{3.72}$$

ΔU: Strömungspotential; Δp: Druckdiffrerenz; *L,Q:* Länge und Querschnitt des Strömungskanals, *R*: elektrischer Widerstand

Für die Messung wird eine Elektrolytlösung durch einen von der Probe gebildeten Strömungskanal, einen Faserpfropfen oder eine Membran gepumpt und die Druckdifferenz sowie das sich aufbauende Strömungspotential gleichzeitig gemessen. In einem weiterentwickelten Aufbau wird durch einen oszillierenden Kolben eine periodische sinusförmige Druckänderung erzeugt und das dann ebenfalls sinusförmige Strömungspotential gemessen (Abbildung 2). Durch diese Anordnung verringert sich das Elektrolytvolumen und die nötigen Messzeiten werden drastisch verkürzt. Dies erlaubt auch zeitaufgelöste Messungen sowie Messungen bei höheren Ionenstärken.

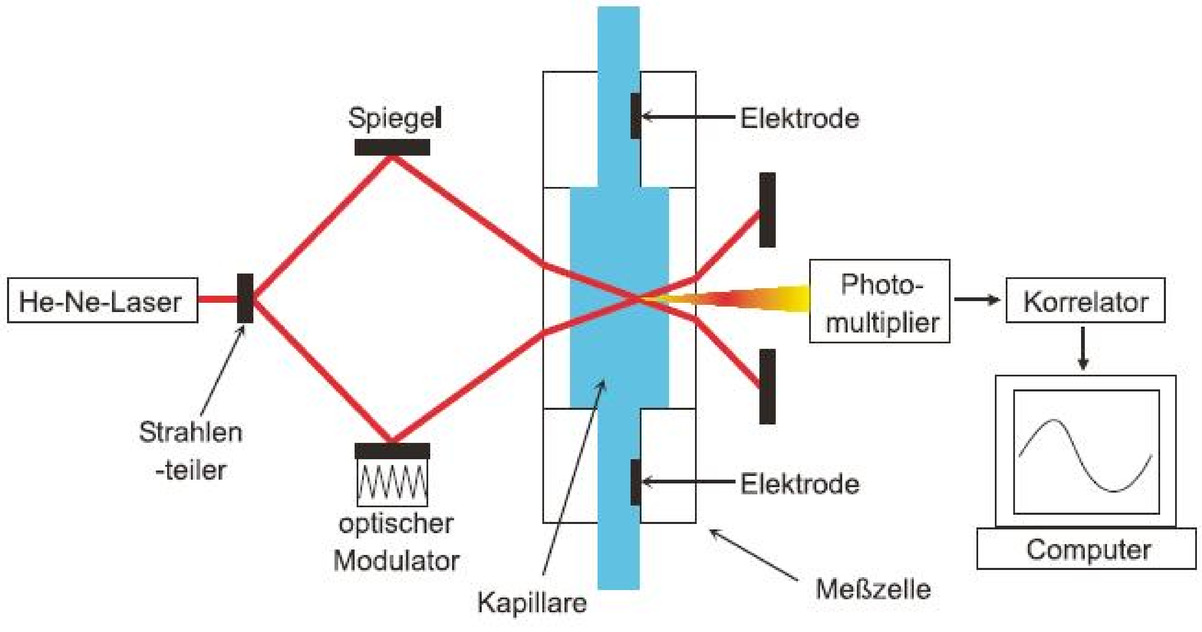


Abbildung 3.20: Schematischer Aufbau eines Zetasizers der Firma Malvern.

3.6 **Transmissionselektronenmikroskopie**[120]

Das erste Transmissionselektronenmikroskop wurde bereits 1931 von E. Ruska und M. Knoll gebaut, wenngleich zunächst keine elektronentransparenten Proben, sondern testweise kleine Metallgitter abgebildet wurden (Physik-Nobelpreis 1986).[9] Die Transmissionselektronenmikroskopie, auch TEM genannt, ist eine genaue Umsetzung eines klassischen optischen Mikroskops auf die Elektronenoptik.

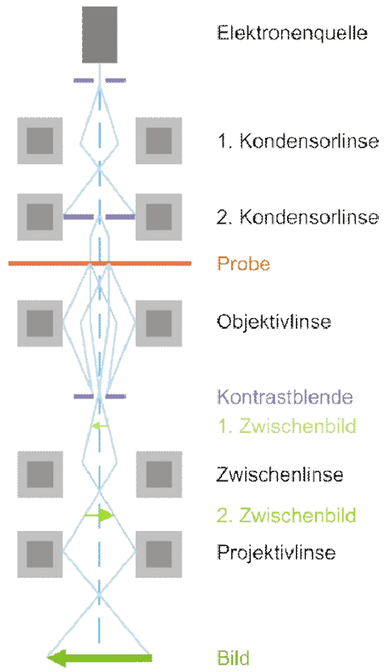


Abbildung 3.21: Schematische Darstellung des Strahlengangs im TEM.

Aufgrund der geringen Wellenlänge des Elektronenstrahls kann mit Elektronenmikroskopen jedoch im Unterschied zu klassischen optischen Mikroskopen ein sehr viel höheres Auflösungsvermögen erreicht werden. Im Transmissionselektronenmikroskop wird von einer Kathode unter Hochspannung ein Elektronenstrahl emittiert. Damit der Strahl nicht vor oder hinter dem Objekt von Gasteilchen absorbiert wird, muss im Mikroskop ein Hochvakuum herrschen. Durch leistungsstarke Elektromagnete kann der Strahl verändert werden. Die Elektromagnete wirken dabei wie optische Linsen in einem Lichtmikroskop und werden deshalb auch als elektromagnetische Linsen bezeichnet. Der Elektronenstrahl durchdringt das Objekt und wirft ein Abbild auf einen speziellen Leuchtschirm. Da das von den Elektronen projizierte Bild nicht direkt wahrgenommen werden kann, besitzt der Leuchtschirm eine fluoreszierende Beschichtung, die beim Aufprall von Elektronen sichtbares Licht emittiert. Mit derartigen Transmissions-Elektronenmikroskopen können heute Abstände von unter 0,2 nm sichtbar gemacht werden. Diese Größe entspricht ungefähr dem Durchmesser eines einzelnen Atoms. Daher kann mit Hilfe der Elektronenmikroskopie der atomare Aufbau von Kristallen abgebildet werden.

4 Untersuchung der Retentionsverhältnisse in der AF-FFF

4.1 Einleitung

Die experimentell messbare Größe, die in der FFF von primärem Interesse ist, ist wie in den meisten analytischen Separationstechniken das erste Moment des Elutionspeaks. Unter Verwendung eines Konzentrationsdetektors ist das erste Moment folgendermaßen definiert:

$$M_1 = \frac{\int_{t_i}^{t_f} tc(t)dt}{\int_{t_i}^{t_f} c(t)dt}, \tag{4.1}$$

wobei *c(t)* die Konzentration der Probe als Funktion der Zeit *t* ist. Die Indizes i und f bezeichnen die Anfangs- bzw. Endzeit des Elutionsprofils. Das erste Moment des Elutionsprofils wird zur Berechnung des Retentionsverhältnisses R verwendet. Es gilt:

$$R = \frac{M_{1,u}}{M_{1,r}}. \tag{4.2}$$

In obiger Gleichung beschreibt $M_{1,u}$ das erste Moment des Voidpeaks, was dem Elutionsprofil eines unverzögerten Markers entspricht, $M_{1,r}$ ist das erste Moment des zeitverzögerten Probenpeaks. Die physikalische Bedeutung des Retentionsverhältnisses lässt sich wie folgt definieren: R ist der Faktor, der die Retardation einer Zone beschreibt, in der sich die Probe befindet, verursacht durch die Kompression des angelegten Feldes. Aufgrund dessen ist die Messung von Zonengeschwindigkeiten Mittelpunkt der FFF Retentionstheorie. Da sich der Transport einer Probe in einer geometrisch wohl definierten Kanalgeometrie mit laminarem Fluss theoretisch sehr gut beschreiben lässt, ist die Retentionstheorie der Feld-Fluss Fraktionierung prinzipiell exakt. Es ist allerdings zu beachten, dass in dem theoretischen Modell von diversen Näherungen ausgegangen wird, die unter bestimmten Bedingungen zu Abweichungen von der Theorie führen. Die Hauptnäherungen der klassischen FFF Retentionstheorie sind folgende: Das Kanalvolumen wird als ein Raum zwischen unendlichen, uniformen, parallelen Ebenen betrachtet. Der Fluss zwischen den Kanalwänden ist parabolisch. Die zu fraktionierende Probe besteht aus nicht miteinander wechselwirkenden Partikeln. Die

transversale Konzentrationsverteilung der Partikel befindet sich nahe am Gleichgewicht. Die von dem angelegten Feld verursachten Kräfte sind überall im Kanal identisch. Unter diesen fünf Annahmen kann das Retentionsverhältnis durch Gleichung 4.2 berechnet werden. Diese Näherungen repräsentieren ein ideales Modellsystem. Es existieren zahlreiche Fälle, bei denen Abweichungen von diesem Modell zu beobachten sind, also theoretisch berechnete und experimentell bestimmte Retentionsverhältnisse erhebliche Diskrepanzen aufweisen.[121]

4.2 **Membran und Kanalhöhe**

In dieser Arbeit wurden verschiedene Experimente, die das Retentionsverhältnis und daraus resultierend auch die Retentionszeit beeinflussen, durchgeführt. In ersten Versuchen wurde zunächst der Einfluss verschiedener Membranen und Kanalhöhen untersucht. Die verwendeten Membranen unterschieden sich sowohl in Material als auch in der mittleren Porengröße (siehe Tabelle 4.1).

Material	**Porengröße**
regenerierte Cellulose	10.000 Dalton
Polyacrylnitril	5.000 Dalton
Polyethersulfon	5.000 Dalton
Polyethersulfon	4.000 Dalton

Tabelle 4.1: Materialeigenschaften der untersuchten Membranen.

Die unterschiedlichen Kanalhöhen wurden durch den Einbau verschiedener Spacer realisiert. Es wurden Spacer der Dicke 190 μm, 350 μm und 500 μm benutzt. Die Messungen wurden mit wässrigen Dispersionen monodisperser Polystyrollatexstandards (1% Feststoffanteil) der Duke Scientific Corporation durchgeführt. Es wurden Standards mit einem Durchmesser von 21 nm (PS20), 46 nm (PS50) und 102 nm (PS100) vermessen. Die Größenangaben des Herstellers wurden durch DLS-Messungen verifiziert . Diese wurden in einem Verhältnis von 1:20 mit Milli-Q-Wasser verdünnt und jeweils in einem Volumen von 20 μL mit einer Geschwindigkeit von 0,1 mL/min in den Kanal injiziert. Bei allen Messungen wurden die Flussgeschwindigkeiten während der Elution konstant gehalten. Die Geschwindigkeiten betrugen 1,0 mL/min für den Detektor- und 1,0 mL/min für den Querfluss. Zur Detektion wurde ein UV-Detektor bei einer Wellenlänge von 254 nm

verwendet. Abbildung 4.1 zeigt repräsentative Elugramme der verschiedenen Polystyrolstandards unter Verwendung einer Cellulose-Membran und eines Spacers mit einer Dicke von 190 μm.

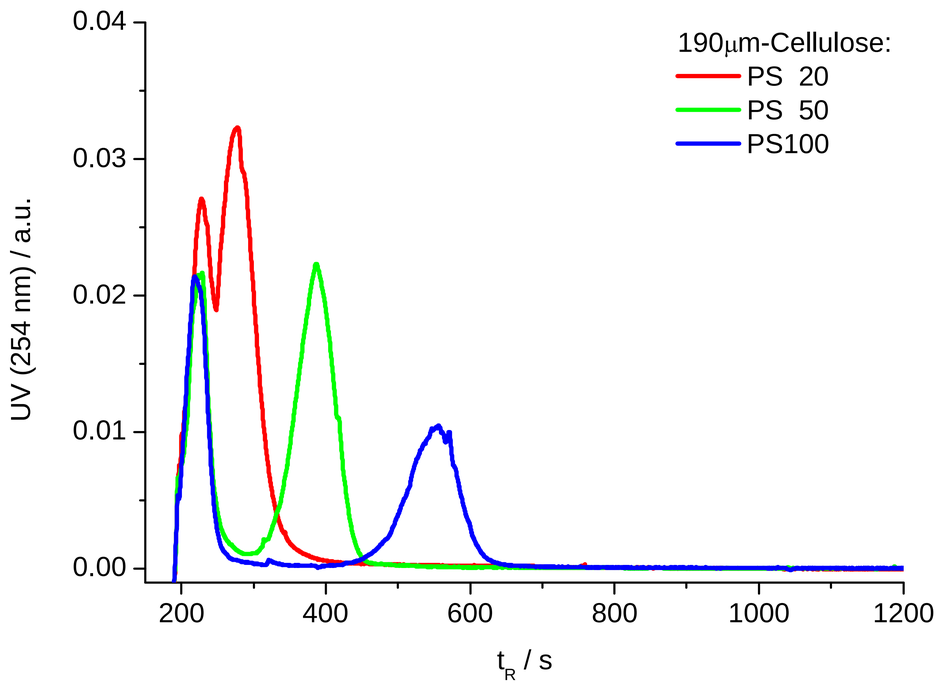


Abbildung 4.1: Elutionsprofile von Polystyrollatexpartikeln PS20, PS50 und PS100 gemessen mit einer Cellulose-Membran und einem 190 μm Spacer.(Laufmittel: Milli-Q-Wasser + 5 mmol/L NaCl + 100 mg/L TWEEN20).

Der Peak zu Beginn jeder Messung ist der so genannte „Voidpeak“. Er entsteht durch Verwirbelungen des Eluentenflusses beim Umschalten von Fokussierung auf Elution, die durch die Detektoren erfasst werden, sowie durch von TWEEN 20 bzw. SDS gebildete Tensidmizellen. Die Retentionszeiten wurden aus den Peakmaxima bestimmt und sind in Tabelle 4.2 aufgelistet. Vergleicht man die Ergebnisse der Polystyrolstandards einer Größe gemessen bei verschiedenen Spacerdicken, findet man die nach Gleichung (3.27) erwartete Verschiebung: Mit steigender Dicke des verwendeten Spacers verlängert sich die Elutionszeit der Partikel. Dieses Verhalten ist in Abbildung 4.2 anhand der Messungen von Polystyrolpartikeln mit einem Radius von 23 nm (PS50) dargestellt.

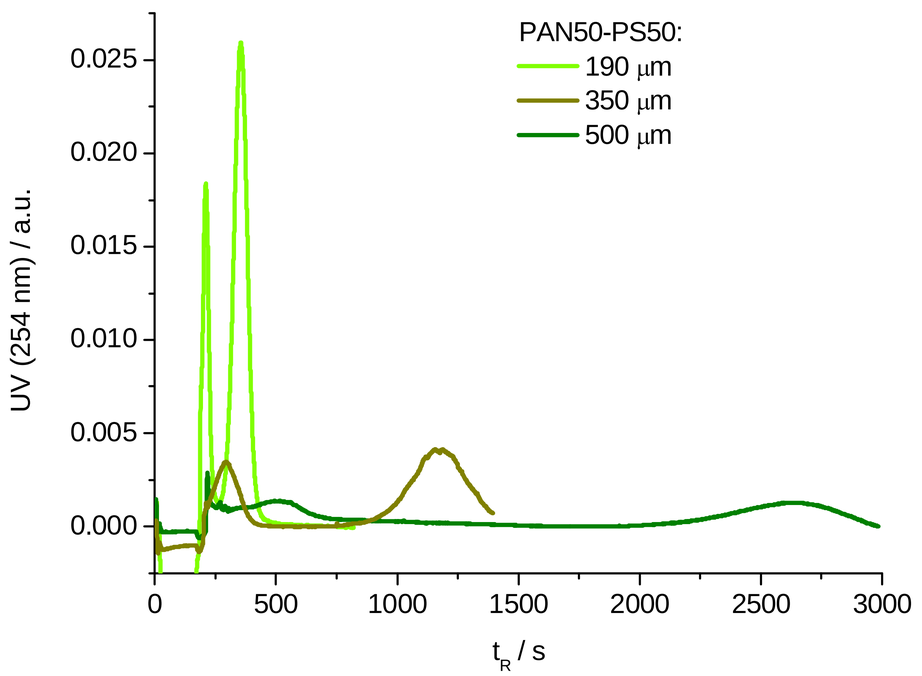


Abbildung 4.2: Elugramme von Polystyrollatexpartikeln PS50 gemessen mit verschiedenen Spacerdicken (Cellulose-Membran).Laufmittel: Milli-Q-Wasser + 5 mmol/L NaCl + 100 mg/L TWEEN20).

Die Retentionszeit identischer Partikel ist laut Theorie direkt proportional zum Quadrat der Kanalhöhe. Für die benutzten Spacer sollten demnach die Polystyrolpartikel in einem Verhältnis von 1,00 : 3,39 : 6,93 bezüglich der Retentionszeiten eluieren. Vergleicht man die aus den Peakmaxima ermittelten Retentionszeiten mit den theoretisch erwarteten Elutionszeiten (siehe Tabelle 4.2) erkennt man leichte Diskrepanzen.

Die Differenz zu den theoretisch erwarteten Zeiten kann beispielsweise durch abweichende Kanalhöhen erklärt werden. Die Kanaldicke *w* ist ein kritischer Parameter in der AF-FFF. Dieser Wert muss zur Ableitung von exakten Diffusionskoeffizienten und Informationen über die Partikelgrößen genau bestimmt werden. Der Grund dafür, dass über diesen Wert generell Unsicherheit herrscht, liegt in der Verwendung kompressibler Membranen als Akkumulationswand.

Beim Einbau der Membran in den Kanal wird der Spacer samt oberer Kanalplatte mit einer Kraft von ca. 11 Nm auf die Membran gepresst. Dadurch wölbt sich die unbedeckte Fläche der Membran in den Kanal hinein und die nominelle Dicke des Kanals wird reduziert.

	Retentionszeit (gemessen)	**Retentionszeit (berechnet)**
190 μm-Spacer	356 s	356 s
350 μm-Spacer	1170 s	1207 s
500 μm-Spacer	2640 s	2467 s

Tabelle 4.2: Vergleich der Retentionszeiten von PS50 Partikeln gemessen mit verschiedenen Spacern.

Eine mikroskopische Aufnahme (siehe Abbildung 4.3) einer regenerierten Cellulose Membran (10 kDa) zeigt den dadurch entstehenden Höhenverlust von etwa 50 μm. Die Aufnahmen erfolgten immer direkt nach dem Ausbau der Membranen aus dem Kanal, und somit in feuchtem Zustand. Dadurch sollte vermieden werden, dass eine eventuell erfolgte Quellung der Membran durch Trocknung rückgängig gemacht wird. Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse ist die maximal mögliche Kanalhöhe für einen 190 μm Spacer auf 140 μm reduziert.

Abbildung 4.3: Mikroskopische Aufnahme einer regenerierten Cellulose-Membran (10 kDa).

Weitere die Kanalhöhe reduzierende Einflussgrößen, sowie Methoden zur exakten Bestimmung der effektiven Kanalhöhen, werden in Kapitel 4.3ausgiebig diskutiert. In Abbildung 4.2 ist außerdem eine zunehmende Verbreiterung der Peaks mit ansteigender Kanalhöhe zu beobachten. Die Bandenverbreiterung wird in der FFF im Allgemeinen durch die mittlere Bodenhöhe $\overline{H}$ beschrieben. Diese Gleichungen sind für FFF-Methoden mit konstanter axialer Flussgeschwindigkeit abgeleitet und besitzen daher in einem asymmetrischen Kanal nur als Ausdruck lokaler Bodenhöhen Gültigkeit. Diese nimmt aufgrund der Abnahme der longitudinalen Flussgeschwindigkeit vom Kanaleingang zum Kanalausgang hin ab. Die mittlere Bodenhöhe lässt sich

näherungsweise durch die Bodenzahl in Abhängigkeit von der Kanalhöhe folgendermaßen darstellen:

$$N = \frac{L}{H} = \frac{Dt_0}{w^2\left[24\lambda^3(1-8\lambda+12\lambda^2)\right]} \qquad (4.3)$$

Die Bodenzahl ohne vorhandenes Gleichgewicht nimmt mit dem Quadrat der Kanaldicke bei konstantem Retentionsgrad ab, folglich hängt die Bandenverbreiterung vornehmlich von der Kanaldicke ab. Analoge Ergebnisse zu den zuvor beschriebenen Resultaten wurden auch für die Proben PS20 und PS100 beobachtet. Im Anschluss an die Untersuchungen bezüglich der verschiedenen Spacerhöhen wurden Experimente mit verschiedenen Membranmaterialien unterschiedlicher MWCO's (**M**olecular **W**eight **C**ut **O**ff) durchgeführt. Vergleicht man beispielweise die Elugramme der Probe PS50 für die vier verwendeten Membranen, erkennt man auch hier abhängig von der Membranart unterschiedliches Elutionsverhalten (siehe Abbildung 4.4).

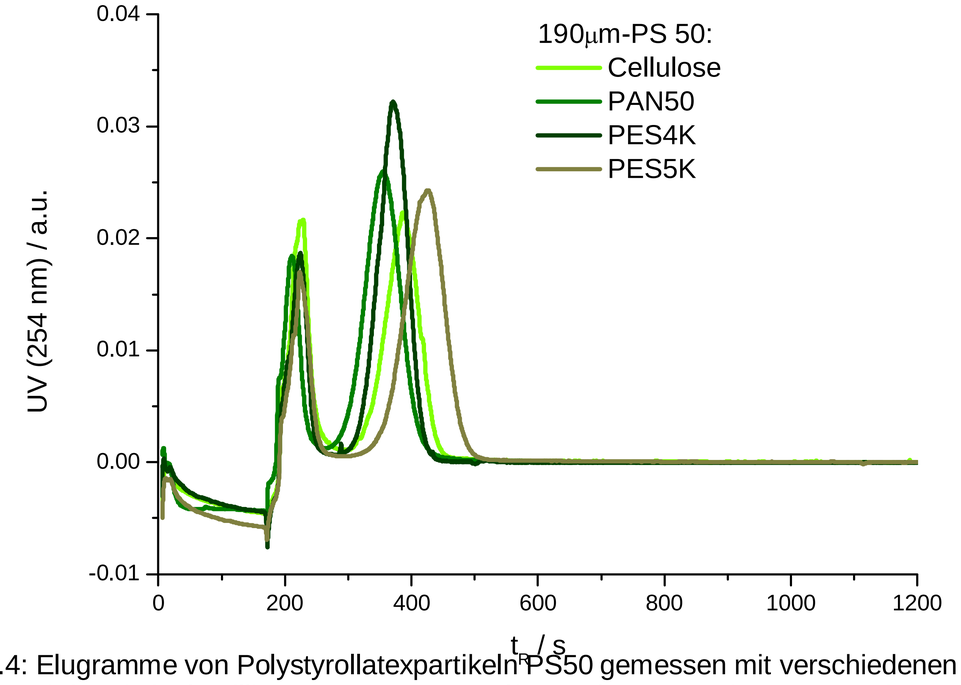


Abbildung 4.4: Elugramme von Polystyrollatexpartikeln PS50 gemessen mit verschiedenen Membranen (190 µm Spacer) (Laufmittel: Milli-Q-Wasser + 5 mmol/L NaCl + 100 mg/L TWEEN20).

Vergleicht man die Retentionszeiten der Peakmaxima lässt sich generell feststellen, dass Fraktionierungen unter Verwendung einer Polyethersulfon Membran mit einem MWCO von 4 kDa oder einer Polyacrylnitril Membran (5 kDa) zuerst eluieren. Zeitlich gesehen folgten darauf Messungen, die mit Cellulose (10 kDa) Membranen durchgeführt wurden. Partikel, die mit Hilfe einer Polyethersulfon Membran mit einem MWCO von 5 kDa fraktioniert wurden, eluierten generell bei den höchsten Retentionszeiten. Eine Ursache für die beobachteten Verschiebungen der

Retentionszeiten liegt in den unterschiedlichen Kompressibilitäten der Membranen. Je kompressibler eine Membran ist, desto stärker lässt sich der Spacer in sie hineinpressen und umso größer ist entsprechend die Reduktion der effektiven Kanalhöhe. Zur Bestimmung der jeweiligen Einpresstiefe wurden erneut mikroskopische Bilder der Membranquerschnitte angefertigt (siehe Abbildung 4.5).

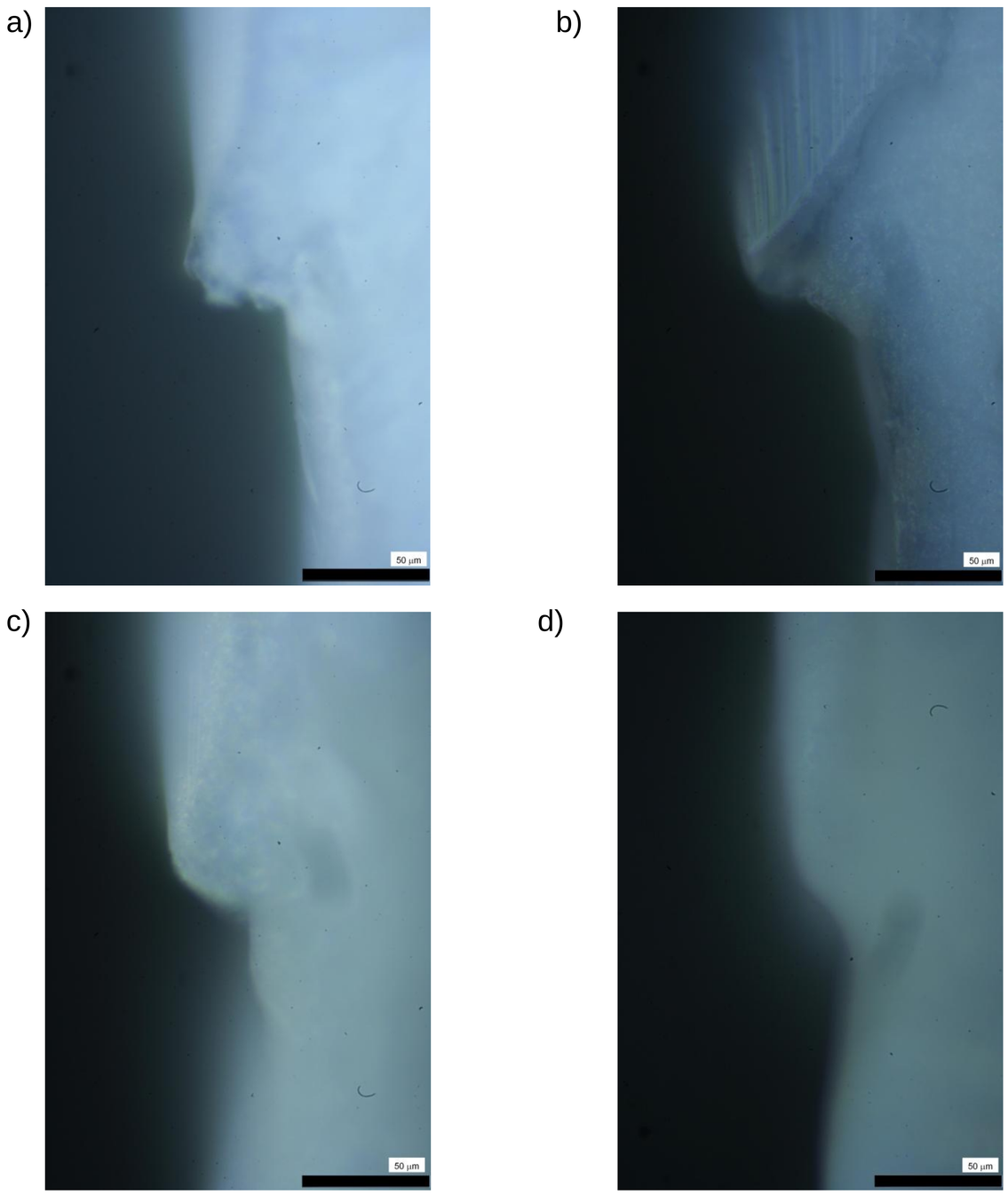


Abbildung 4.5: Mikroskopische Aufnahmen unterschiedlicher Membranen (Balken: 50 µm) a) regenerierte Cellulose (10 kDa), b) Polyethersulfon (4 kDa), c) Polyethersulfon (5 kDa), d) Polyacrylnitril (5 kDa).

Die gemessenen Einpresstiefen der Membranen sind in Tabelle 4.3 aufgelistet.

Membran	**Einpresstiefe**
reg. Cellulose (10 kDa)	51 μm
Polyacrylnitril (5 kDa)	23 μm
Polyethersulfon (5 kDa)	46 μm
Polyethersulfon (4 kDa)	58 μm

Tabelle 4.3: Einpresstiefen der untersuchten Membranen.

Laut Theorie müssten Messungen mit Membranen der höchsten Einpresstiefe die kürzesten Retentionszeiten zeigen und entsprechend sollte eine geringe Einpresstiefe die Elution der Partikel verlängern. Demnach müsste die Elutionsreihenfolge der PS50 Partikel in Bezug auf die verwendeten Membranen die folgende sein:

$$t_{R\ Polyethersulfon(4kDa)} < t_{R\ Cellulose(10kDa)} < t_{R\ Polyethersulfon(5kDa)} < t_{R\ Polyacrylnitril(5kDa)}$$

Vergleicht man jedoch die Ergebnisse aller Messungen (siehe Abbildung 4.4) erkennt man, dass die Einpresstiefe und die dadurch erzeugte Reduktion der Kanalhöhe nicht mit der Reihenfolge der Elution übereinstimmen. Zwar eluieren Partikel, die mit einer Polyethersulfonmembran (4 kDa) gemessen wurden, (in Übereinstimmung mit der Theorie) bei den geringsten Retentionszeiten, jedoch konnte in keinem Fall, in dem die Experimente mit einer Polyacrylmembran durchgeführt wurden, die erwartete Verschiebung zu den höchsten Retentionszeiten beobachtet werden. Folglich ist die Einpresstiefe zwar sicherlich ein Faktor, der die Elutionszeiten der Partikel beeinflusst, aber dadurch lässt sich nicht die erhaltene Reihenfolge erklären. Eine zweite Ursache, die einen Einfluss auf die Elution hat, ist das Material bzw. die Oberflächeneigenschaften der Membranen. An der Phasengrenze zwischen einer festen Oberfläche (Membran) und einer Elektrolytlösung (Eluent) bildet sich an der Grenzschicht eine elektrolytische Doppelschicht aus. Die Ursache liegt in der Orientierung der Ionen, z.B. durch Adsorption von Kationen oder Dissoziation von ionogenen Gruppen und Orientierung an das Membranmaterial. Diese Ordnung ist abhängig von den Feststoffeigenschaften und vom Abstand zur Oberfläche. Mit steigender Entfernung gleichen sich die Verhältnisse denen in freier Lösung an. Insbesondere die Ionendichte nimmt mit wachsendem Abstand zur Wand ab. Die Wechselwirkungen an der Feststoffoberfläche können von der Hydrophilie des Materials (Adsorptionsenthalpie) und von eventuell vorhandenen dissoziationsfähigen

Gruppen abhängig sein (elektrostatische Wechselwirkungen). Die Wechselwirkungen zwischen den funktionellen Gruppen an der Membranoberfläche und der wässrigen Umgebung werden durch das Zetapotential widergespiegelt. Da im Rahmen dieser Arbeit keine Strömungspotentialmessungen (aus denen sich das Zetapotential bestimmen lässt) durchgeführt wurden, kann der Einfluss der verschiedenen Oberflächenpotentiale der unterschiedlichen Membranen auf die Retentionszeiten nicht näher diskutiert werden und wurde hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt. Vergleicht man jedoch die Membranen des gleichen Materials sollten entsprechend auch die Oberflächeneigenschaften vergleichbar sein. Im Falle der beiden untersuchten Polyethersulfon-Membranen ist neben den verschiedenen Einpresstiefen auch die Porengröße unterschiedlich. In allen durchgeführten Experimenten erfolgte die Elution unter Verwendung einer Polyethersulfon-Membran mit einer Porengröße von 4 kDa deutlich schneller im Vergleich zu der Polyethersulfon-Membran mit einer Porengröße von 5 kDa. Unter der Annahme, dass beide Membranen in etwa dieselbe Porengrößenverteilung haben, führen die Membranen mit kleinerem Porendurchmesser zu einem höheren Druck im FFF-Kanal. Ein höherer Druck im Kanal führt wiederum zu einer beschleunigten Kanalausgangsgeschwindigkeit und folglich sinkt die Retentionszeit der fraktionierten Partikel. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Membran sicherlich einen Einfluss auf die Retention in der AF-FFF hat, jedoch ist es äußerst schwierig diesen Einfluss zu quantifizieren. Die beobachteten Verschiebungen werden durch eine Kombination verschiedener Faktoren verursacht. Neben der Kompressibilität der Membran führen auch Unterschiede in den Oberflächeneigenschaften und der Porengröße zu abweichenden Retentionszeiten.

4.3 **Ionenstärke und Elektrolytart**

Weitere Abweichungen vom idealen Retentionsmodell basieren auf der Existenz von anziehenden und abstoßenden Kräften zwischen den Partikeln der Probe und der Akkumulationswand des Kanals (siehe Abbildung 4.6).

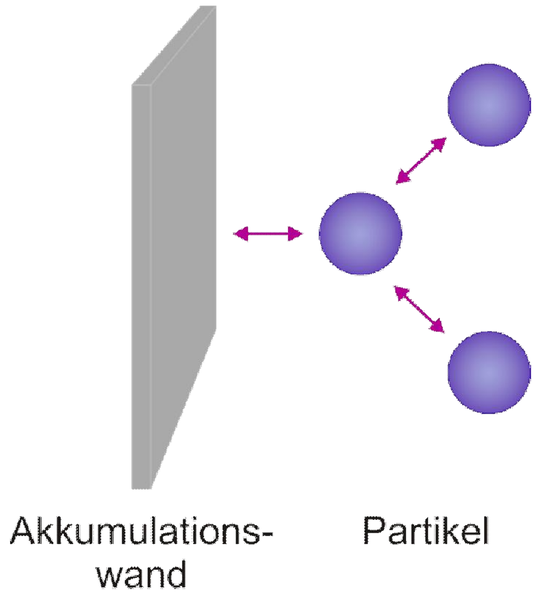


Abbildung 4.6: Wechselwirkungen im AF-FFF Kanal.

Lange Zeit wurde davon ausgegangen, dass diese Kräfte aufgrund ihrer kurzen Reichweite die Retention nicht signifikant beeinflussen. In der vorliegenden Arbeit konnte jedoch gezeigt werden, dass die Retentionszeiten sehr wohl eine deutliche Abhängigkeit von der Art und Stärke des verwendeten Elektrolyten aufweisen. Dazu wurden dem Elutionsmittel, bestehend aus Milli-Q-Wasser und 100 mg/L TWEEN 20 (einem nichtionischen Tensid), verschiedene Salze in unterschiedlichen Konzentrationen beigefügt. Die Messungen wurden mit Polystyrollatexstandards wie auch mit bimodalen Poly(organosiloxan)partikeln durchgeführt. Beide Substanzen sind auf der Oberfläche negativ geladen. Standards mit einem Durchmesser von 46 nm (PS50) und 102 nm (PS100) wurden in einem Verhältnis von 2:1 gemischt. Diese Mischung wiederum wurde mit Milli-Q-Wasser 1:20 verdünnt. Analog wurde die wässrige Dispersion der bimodalen Poly(organosiloxan)partikel im selben Verhältnis mit Milli-Q-Wasser verdünnt. Erneut waren für alle durchgeführten Messungen die Flussgeschwindigkeiten für Kanal- und Querfluss identisch. Die Stärke der Querkraft ist verantwortlich für die Trennung und somit ausschlaggebend für die Qualität des Fraktogramms. Der Querfluss kann über die gesamte Messdauer konstant gehalten werden. Bei Proben, deren Bestandteile große Molmassendifferenzen oder Größenunterschiede aufweisen, wie es hier der Fall war, ist es jedoch hilfreich den

Querfluss linear oder exponentiell zu senken. So vermindert man die Peakverbreiterung bei zunehmenden Retentionszeiten und verkürzt die Messdauer deutlich. Daher wurden diesmal keine konstant bleibenden Bedingungen gewählt, sondern der Querfluss während der Elution innerhalb von 1200 Sekunden linear von 2,0 mL/min auf 0,0 mL/min gesenkt. Abbildung 4.7 zeigt exemplarisch ein typisches Elugramm für die Polystyrol-Proben PS50 und PS100, die mit verschiedenen Konzentrationen von Natriumchlorid im Elutionsmittel vermessen wurden. Die Natriumchloridkonzentration wurde dabei von 0,5 mmol/L auf 20 mmol/L schrittweise erhöht.

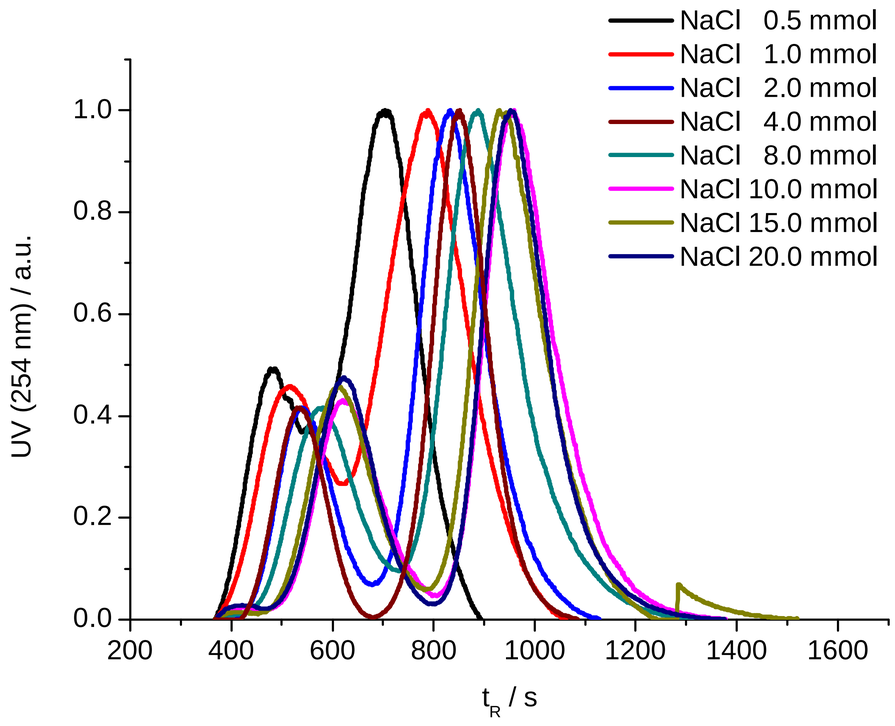


Abbildung 4.7: Elugramme von Polystyrollatexpartikeln PS50 und PS100 gemessen bei verschiedenen Ionenstärken (Tensid: 100 mg/L TWEEN20, Spacer: 190 µm).

Es lässt sich deutlich erkennen, dass mit zunehmender Elektrolytkonzentration die Elution der Partikel zu höheren Retentionszeiten hin verschoben wird. Dieser Effekt ist im Bereich niedriger Konzentrationen deutlich ausgeprägter und nimmt sukzessive mit steigender Salzkonzentration ab. Die Kurve scheint in eine Art Sättigung hinein zu laufen (siehe Abbildung 4.8).

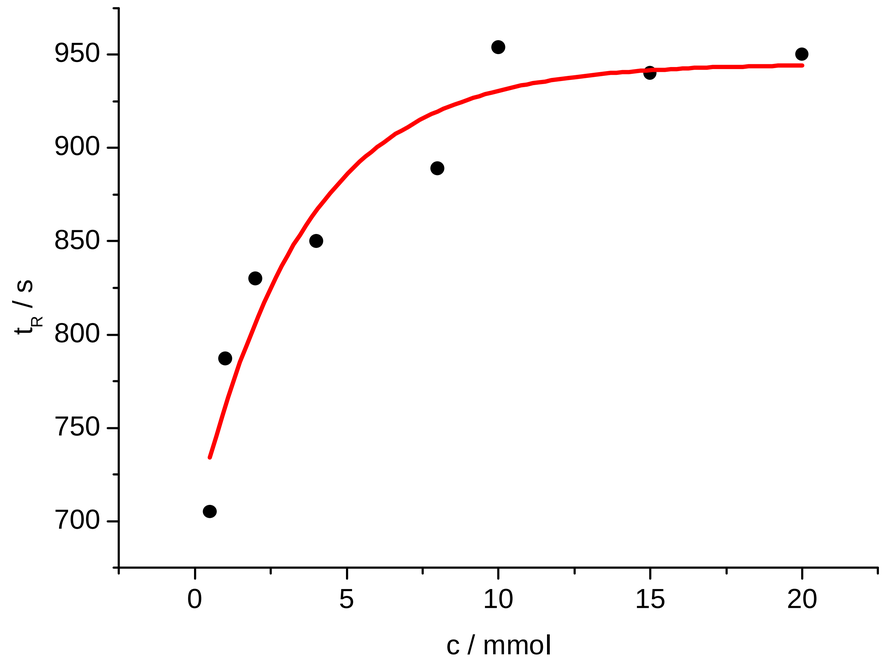


Abbildung 4.8: Abhängigkeit der Retentionszeit von der Ionenstärke.

Beispielweise führt eine Konzentrationserhöhung von 0,5 mmol/L auf 1 mmol/L zu einer Verlängerung der Retentionszeit um etwa 80 Sekunden, wohingegen eine Erhöhung von 15 mmol/L auf 20 mmol/L im Vergleich lediglich etwa 15 Sekunden Verzögerung verursacht. Analog zu den Untersuchungen der Polystyrolpartikel wurden identische Experimente mit bimodalen Poly(organosiloxan)partikeln durchgeführt. Auch hier ließ sich derselbe Einfluss der Ionenstärke auf die Retentionszeit der vermessenen Proben beobachten. Eine Erhöhung der Ionenstärke des dem Elutionsmittels beigefügten Elektrolyten führte zu einer Verschiebung der Elution zu höheren Retentionszeiten.

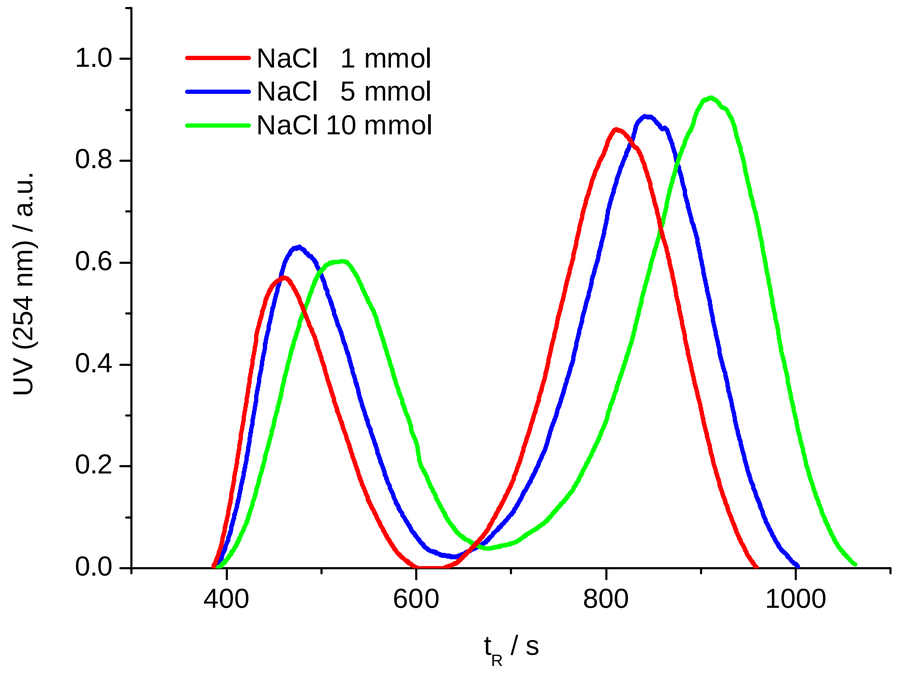


Abbildung 4.9: Elugramme der bimodalen Poly(organosiloxan)partikel gemessen bei verschiedenen Ionenstärken (Tensid: 100 mg/L TWEEN 20, Spacer: 190 µm).

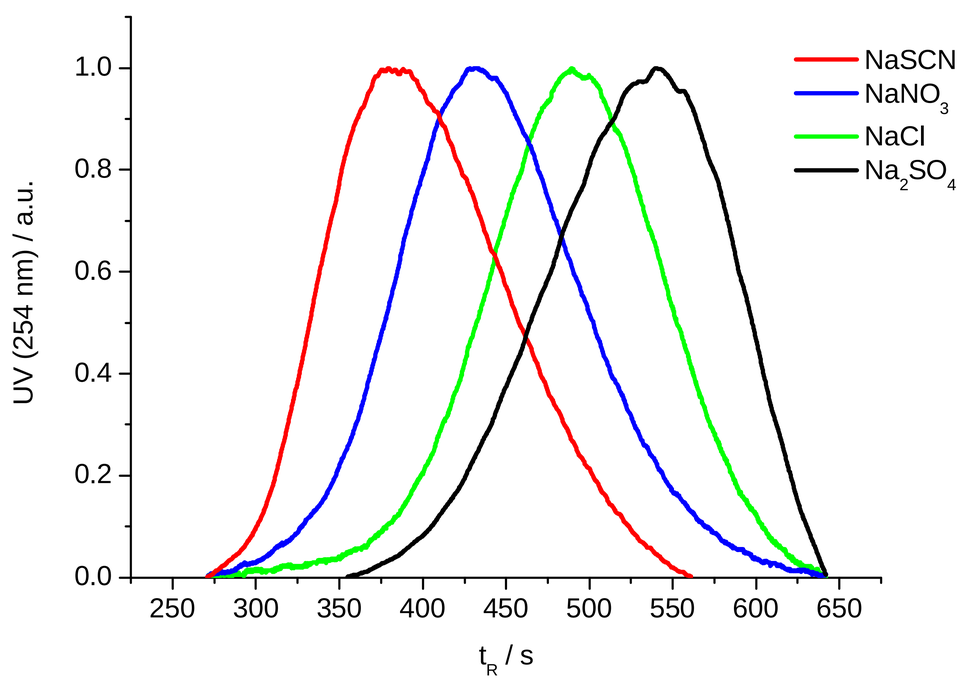
Sowohl die Poly(organosiloxan)- als auch die Polystyrollatexpartikel weisen eine negative Oberflächenladung auf und unterliegen somit elektrostatischen Wechselwirkungen. Die Stabilität kolloidaler Systeme bezüglich der Resistenz gegen Aggregation ist abhängig von der repulsiven Wechselwirkung verursacht durch diese Oberflächenladung der Partikel. Die Ionenstärke des Elutionsmittels ist ein Faktor, der sich auf diese Kräfte und somit auf die Stabilität der untersuchten Partikel auswirkt. Einen ähnlichen Einfluss haben die elektrischen Eigenschaften der Oberfläche des FFF-Kanals. Alle durchgeführten Experimente wurden sowohl mit einer Polyethersulfonmembran (5 kDa) als auch mit Membranen aus regenerierter Cellulose (10 kDa) durchgeführt. Beide verwendeten Membranen sind auf der Oberfläche negativ geladen, wodurch eine Adsorption der Partikel auf der Akkumulationswand aufgrund von repulsiven Wechselwirkungen unterdrückt wird. Entgegen diesen elektrostatischen repulsiven Wechselwirkungen wirkt die von der Ionenstärke des Elutionsmittels unabhängige Van der Waals Anziehung. Das resultierende Nettopotential (DLVO-Theorie) in Abhängigkeit der Ionenstärke wirkt sich folgendermaßen auf die Partikel im Kanal aus: In Elutionsmitteln geringer Ionenstärke dominiert die elektrostatische Abstoßung, die Wechselwirkungen zwischen den gleich geladenen Oberflächen. Folglich suchen sich die Partikel in diesem Fall im FFF Kanal eine Position, die vergleichsweise weiter von der Kanalwand entfernt ist, als bei höheren Ionenstärken. In Lösungen mit einer hohen Ionenstärke wird das repulsive Potential durch die Coulomb Abschirmung reduziert und das Gesamtpotential wird anziehender. Als Resultat werden sich in einem solchen Falle die Partikel näher an der Akkumulationswand befinden. Die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln und der Kanalwand beeinflussen somit also auch die Retention der Feld-Fluss Fraktionierung. Bei geringer Ionenstärke wird die Partikelzone stärker in Richtung Kanalmitte verschoben, die Partikel eluieren somit deutlich früher. Im Gegensatz dazu werden im Falle einer größeren Ionenstärke die Konzentrationsprofile im Bereich nahe der Kanalwand angereichert, was wiederum eine verzögerte Elution der Partikel zur Folge hat.

In weiteren Experimenten wurde der Einfluss verschiedener Elektrolyte, welche dem Eluenten beigefügt wurden, auf die Retentionszeit im AF-FFF Kanal untersucht. Die verwendeten Salze wurden in Milli-Q Wasser gelöst und vor der Zugabe zum Elutionsmittel filtriert. Abbildung 4.10 zeigt die Elugramme von bimodalen Poly(organosiloxan)partikeln. Zum besseren Vergleich der Verschiebung der Peakmaxima wurden die Graphen normiert. In Abbildung 4.10 a) ist das Elugramm der kleinen Population und in Abbildung 4.10 b) das Elugramm der größeren Partikel

abgebildet. Deutlich lässt sich je nach Art des verwendeten Elektrolyten eine Verschiebung des Peakmaximums feststellen.

Man erkennt, dass die Reihenfolge der Peakmaxima der Hofmeister Serie entspricht (siehe Kapitel 2.2.4). Zuerst eluieren Partikel, die mit einem Elutionsmittel vermessen wurden, welches eher chaotrope Salze wie NaSCN enthält. Je kosmotroper das beigemischte Salz wird, desto später erfolgt auch die Elution der Partikel.

a)



b)

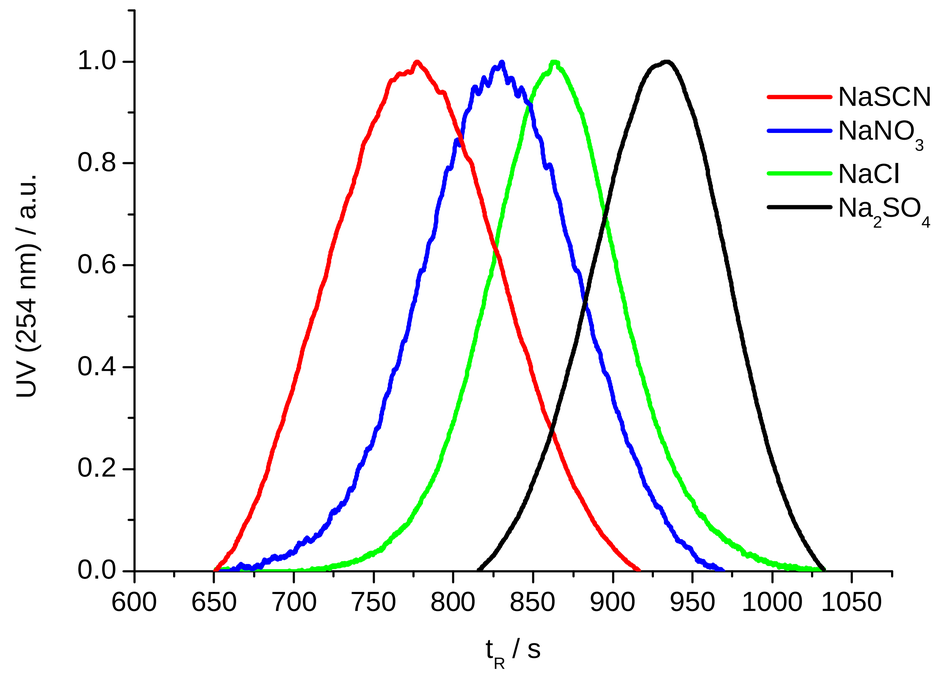


Abbildung. 4.10: Elugramme bimodaler Poly(organosiloxan)partikel mit unterschiedlichen Elektrolyten im Eluenten a) Fraktion der kleineren Partikel, b) Fraktion der größeren Partikel (Tensid: 100 mg/L TWEEN 20, Spacer: 190 µm, Elektrolyt-Konzentration: 1 mmol/L).

Zur Überprüfung und Reproduktion wurden sämtliche Experimente wiederholt durchgeführt. Da es bei der Feld Fluss Fraktionierung zu einer Deckschichtbildung auf der Membran und damit zu einer Veränderung der Trenneigenschaften kommen kann[122], wurde bei den Wiederholungsexperimenten die Messreihenfolge vertauscht. Hierdurch konnte sichergestellt werden, dass die Verschiebung der Peakmaxima tatsächlich auf der Verwendung unterschiedlicher Salze im Elutionsmittel beruht und nicht durch eine Belegung der Membran (Membranfouling) verursacht wurde. Zusätzlich wurden Versuche mit Membranen unterschiedlicher Materialien und Porengrößen durchgeführt. Alle Experimente wurden auch bei unterschiedlichen Konzentrationen des jeweiligen Salzes durchgeführt (1 mmol, 5 mmol und 10 mmol), des Weiteren wurde die Konzentration der vermessenen Partikel verändert. In allen Fällen konnte derselbe Trend bezüglich der Elution (entsprechend der Hofmeister Serie) gefunden werden. Um den gemessenen Effekt noch einmal zu verdeutlichen, wurde anhand der Elugramme der Polystyrollatexpartikel, die mit NaCl im Eluenten vermessen wurden, eine Kalibrierung erstellt. Mit Hilfe dieser Kalibrierung wurden die scheinbaren Größen der bimodalen Poly(organosiloxan)partikel, welche mit anderen Salzen vermessen wurden, relativ dazu berechnet (siehe Abbildung 4.11 und Tabelle 4.4).

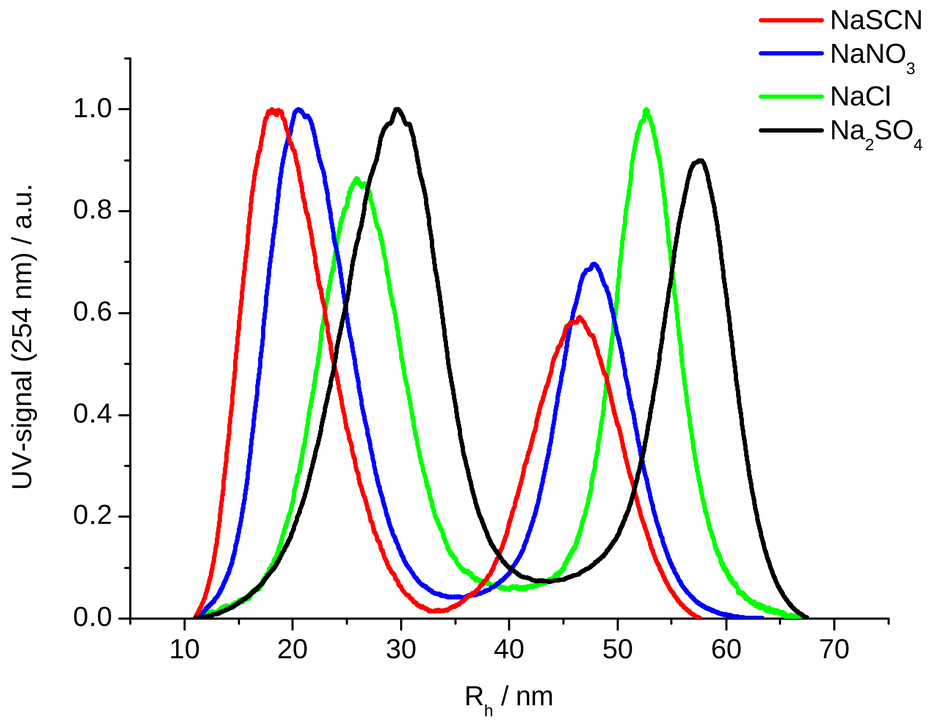


Abbildung. 4.11: Elugramme bimodaler Poly(organosiloxan)partikel mit unterschiedlichen Elektrolyten im Eluenten (Tensid: 100 mg/L TWEEN 20, Spacer 190 µm, Elektrolytkonzentration: 1mmol/L) Die Kalibrierung erfolgte mit Polystyrollatexpartikeln und NaCl im Eluenten.

	kleine Fraktion	**große Fraktion**
NaSCN	18,4 nm	46,3 nm
$NaNO_3$	21,5 nm	47,9 nm
NaCl	26,2 nm	52,7 nm
Na_2SO_4	29,5 nm	57,5 nm

Tabelle 4.4: Radien der bimodalen Poly(organosiloxan)partikel.

Vergleicht man die erhaltenen Radien von den Messungen mit NaSCN und Na_2SO_4 ist eine Differenz von ~11 nm zu beobachten, was bezogen auf die Gesamtgröße in etwa 20 % entspricht. Erklären lässt sich dieser Trend anhand der Tatsache, dass je kosmotroper ein Salz ist desto stärker ausgeprägt der hydrophobe Effekt ist. Der polare Charakter des Wassers und damit die hydrophoben Bindungskräfte werden verstärkt und somit auch die Hydrophobizität der Partikel vergrößert. Je hydrophober ein Partikel ist, desto mehr Tensid kann an ihm adsorbieren, und entsprechend größer sind bzw. scheinen die Partikel in der Messung. Außerdem wird durch die Adsorption von mehr Tensid auch entsprechend mehr Ladung kompensiert. Folglich wird die Abstoßung der Partikel untereinander, als auch die Abstoßung der Partikel von der Membran reduziert. Beide Effekte führen dazu, dass die Partikel sich näher an der Akkumulationswand aufhalten, somit aufgrund des parabolischen Flussprofils zeitlich verzögert eluieren und entsprechend größer erscheinen. Eher chaotrope Salze wie z.B. NaSCN zeigen exakt den gegenteiligen Effekt. Die Ionen dieser Salze brechen die relativ geordnete Struktur des Wassers auf und machen es damit gewissermaßen hydrophober. Folglich wird insgesamt der hydrophobe Effekt vermindert, entsprechend weniger Tensid wird zur Stabilisierung der Partikel benötigt und die Teilchen eluieren entsprechend früher.

Eine Reihenfolge bzgl. der Elution entsprechend der Hofmeister Reihe konnte nicht nur für die bimodalen Poly(organosiloxan)partikel beobachtet werden, sondern in analoger Reihenfolge auch für Polystyrollatexpartikel unterschiedlicher Größe. Abbildung 4.12 zeigt exemplarisch die Elugramme verschiedener Salze für Teilchen mit einem Radius von 23 nm.

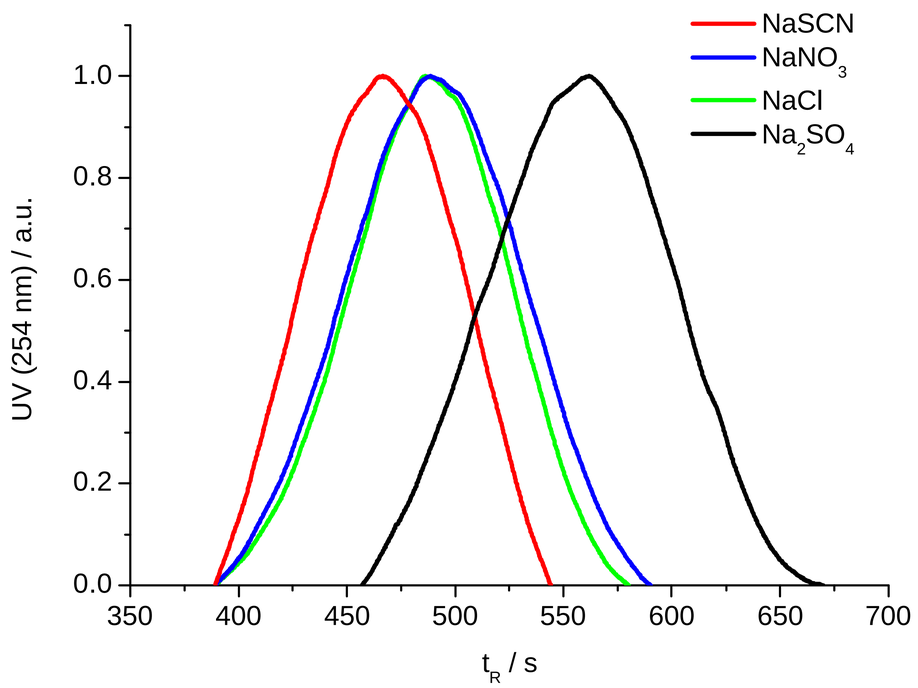


Abbildung 4.12: Elugramme von Polystyrollatexpartikeln (Radius = 23 nm) mit unterschiedlichen Elektrolyt-Anionen im Eluenten (Tensid: 100 mg/L TWEEN 20, Spacer 190 µm, Elektrolytkonzentration: 1 mmol/L).

Erneut führt eine Verwendung von NaSCN im Elutionsmittel zu einer beschleunigten Elution. Im Vergleich zu den Messungen der Poly(organosiloxan)partikel ist der Unterschied zwischen $NaNO_3$ und NaCl nur in sehr geringem Maße zu beobachten. Jedoch ist wieder in Übereinstimmung mit den vorhergehenden Messungen Na_2SO_4 das Salz, das zu dem am deutlichsten verzögerten Elutionsverhalten führt. Bei allen Experimenten, in denen Na_2SO_4 dem Laufmittel hinzugefügt wurde ist zu beachten, dass die Ionenstärke durch die höhere Wertigkeit des Sulfatanions erhöht ist. Wie zuvor beschrieben, wird durch eine höhere Ionenstärke die Elution ebenfalls verzögert. Jedoch langt die erhöhte Ionenstärke alleine nicht aus um die beobachtete Verschiebung der Elutionsprofile zu erklären. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass der spezifische Einfluss des Sulfations ebenfalls zur Verlängerung der Retentionszeit beiträgt.

In allen zuvor beschriebenen Experimenten bezüglich des Einflusses unterschiedlicher Elektrolyte wurden verschiedene Natriumsalze vermessen. Es wurde also lediglich das Anion variiert, während das Kation bei allen Messungen identisch war. Um zu untersuchen, ob es sich bei der beobachteten Verschiebung lediglich um einen anionenspezifischen Effekt handelt oder ob Kationen ebenfalls entsprechend der Hofmeister Serie die Elution in der AF-FFF beeinflussen, wurde eine zweite Messreihe durchgeführt. Die hierbei verwendeten Salze waren Natrium-, Kalium- und Cäsiumchlorid.

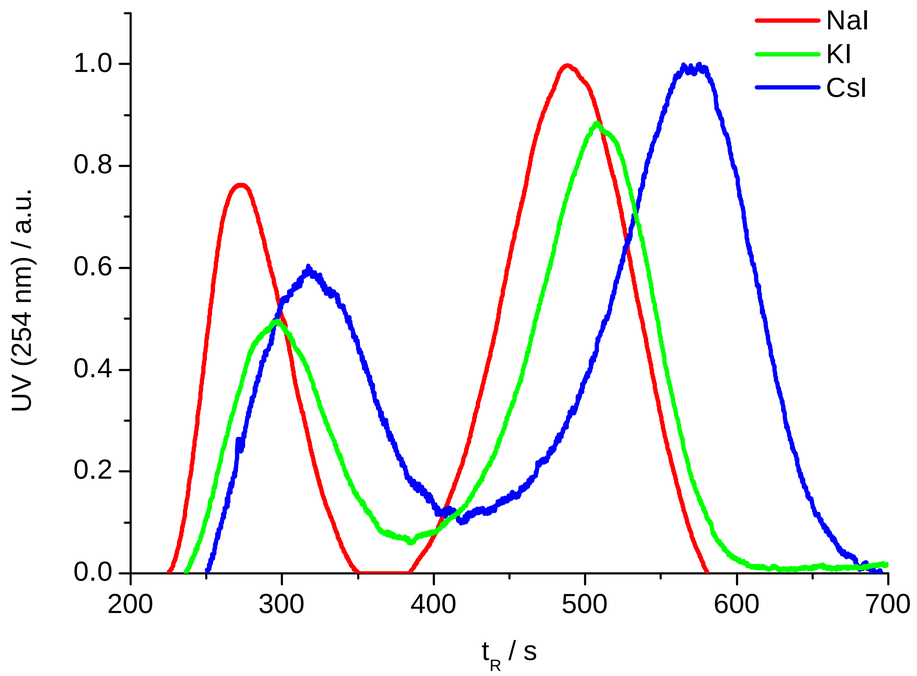


Abbildung 4.13: Elugramme der Polystyrollatexpartikel PS20 und PS50 mit unterschiedlichen Elektrolyt-Kationen im Eluenten (Tensid: 100 mg/L TWEEN 20, Spacer 190 µm, Elektrolytkonzentration: 1 mmol/L).

Abbildung 4.13 zeigt an dem Beispiel von Polystyrollatexpartikeln, dass auch für Salze mit unterschiedlichen Kationen eine Verschiebung der Elutionszeiten auftritt. Erneut zeigen Messungen mit im Vergleich eher chaotropen Salzen wie Natriumiodid eine frühere Elution als z.B. Cäsiumiodid als Vertreter eines kosmotropen Elektrolyten. In Bezug auf die Elutionsreihe konnten identische Ergebnisse ebenfalls für die Messungen von Poly(organosiloxan)-partikeln erhalten werden. Insgesamt lässt sich also auch bezüglich der Kationen ein Elutionsverhalten gemäß der Hofmeister Reihe für Partikel mit einer negativen Oberflächenladung erkennen.

Desweiteren wurden ähnliche Experimente durchgeführt, diesmal jedoch mit Natriumdodecylsulfat (SDS) als Tensid im Elutionsmittel anstelle von TWEEN 20. Die Messungen wurden an einer anderen AF-FFF Anlage des gleichen Typs (Consenxus GmbH) durchgeführt, weshalb die Elutionszeiten sich von den zuvor beschriebenen Messungen unterscheiden. Gründe hierfür sind unterschiedliche Drücke im System, z.B. hervorgerufen durch die Verwendung anderer Detektoren oder längerer bzw. kürzerer Kapillaren. Jedoch zeigen die mit dem anionischen Tensid SDS durchgeführten Fraktionierungen von PS50 und PS100, bezüglich unterschiedlicher Anionen im Elutionsmittel, ebenfalls ein der Hofmeister-Serie folgendes Retentionsverhalten (siehe Abbildung 4.14).

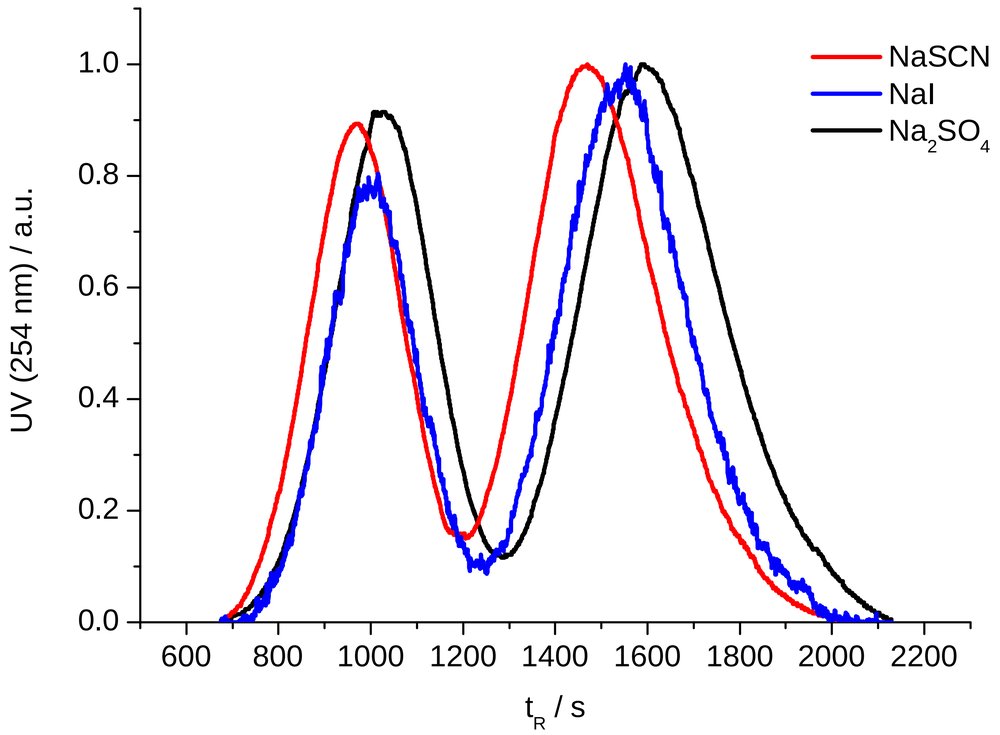


Abbildung 4.14: Elutionsprofile von PS50 und PS100 mit unterschiedlichen Elektrolyt-Anionen im Eluenten (Tensid: 100 mg/L SDS, Spacer 190 µm, Elektrolytkonzentration: 1 mmol/L).

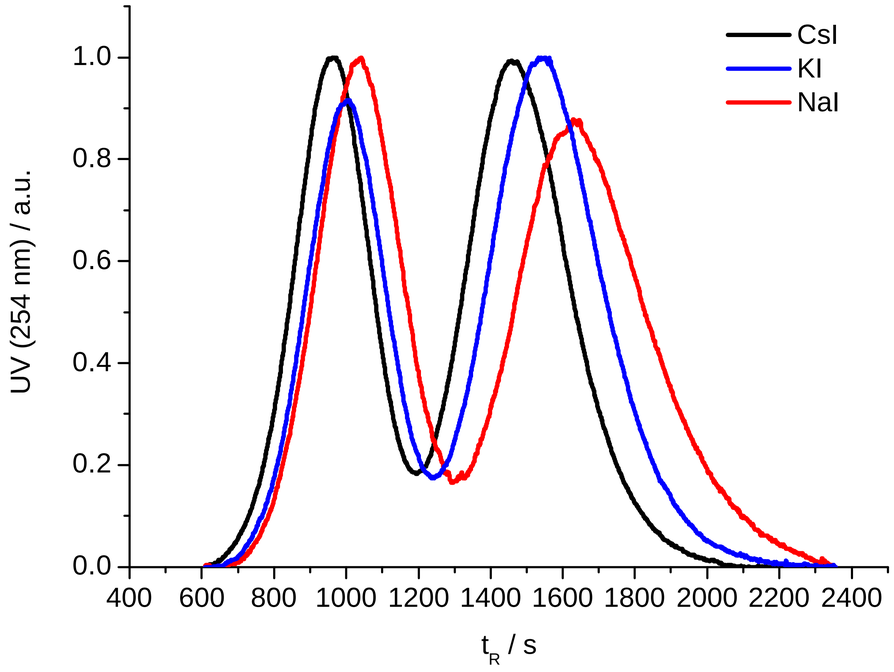


Abbildung 4.15: Elutionsprofile von PS50 und PS100 mit unterschiedlichen Elektrolyt-Kationen im Eluenten (Tensid: 100 mg/L SDS, Spacer 190 µm, Elektrolytkonzentration: 1 mmol/L).

Wie auch bei den Fraktionierungen mit TWEEN 20 eluieren die Partikel mit SDS und NaSCN im Elutionsmittel deutlich früher als solche, die mit NaI bzw. Na_2SO_4 vermessen wurden. Vergleicht man jedoch die Elugramme, die mit verschiedenen Kationen gemessen wurden, lässt sich beobachten, dass die Retentionszeiten bei Messungen mit SDS (siehe Abbildung 4.15) im Gegensatz zu Messungen mit TWEEN

20 (siehe Abbildung 4.13) einer inversen Hofmeister-Reihe folgen. Partikel mit Cäsiumchlorid im Elutionsmittel eluieren zuerst, gefolgt von Partikeln mit Kalium- bzw. Natriumchlorid.

Um diese zunächst rein phänomenologischen Ergebnisse zu bestätigen wurden Simulationen bezüglich des Elutionsverhaltens von Polystyrolpartikeln durchgeführt. Um die Retentionszeiten möglichst exakt berechnen zu können, sind die Kenntnisse einiger Parameter unabdingbar. Neben genauen Kenntnissen der Flussbedingungen und der Kanalgeometrien werden zur Berechnung die Zetapotentiale und die Hamakerkonstanten der beteiligten Materialien benötigt. Die Flussbedingungen können mit Hilfe der Software nach Belieben reguliert werden. Auch die Bestimmung der Kanalbreite und –länge stellt kein Problem dar, da diese Parameter sich direkt vermessen lassen. In Bezug auf die Kanalgeometrien verbleibt somit nur noch die Bestimmung der Kanalhöhe. Näherungsweise ist diese durch sogenannte Spacer, die in den Kanal eingebaut werden, vorgegeben. Jedoch entspricht die Dicke dieser eingebauten Abstandshalter nicht exakt der tatsächlichen Kanalhöhe, wie bereits in Kapitel 4.2 besprochen wurde. Die benötigten Zetapotentiale lassen sich durch Messungen der elektrophoretischen Mobilität direkt bestimmen. Das größte Problem stellt die Bestimmung der Hamakerkonstanten dar. Zur Simulation der Retentionszeiten benötigt man die Hamakerkonstanten für Membran-Partikel und Partikel-Partikel Wechselwirkungen jeweils in Bezug auf das verwendete Lösungsmittel (d.h. Ionenstärke und Art des Elektrolyten).

Zur Bestimmung der exakten Kanalhöhe wurden Spacer der Dicke 190 μm, 350 μm und 500 μm benutzt. Die Kanalhöhen wurden durch zwei verschiedene Methoden ermittelt. Bei der ersten Methode wurde die Kanalhöhe aus Messungen der Retentionszeit bei unterschiedlichen Flussgeschwindigkeiten von Injektions- und Hauptpumpe bestimmt. Die Messungen wurden mit Blue Dextran sowie mit Polystyrollatexpartikeln mit einem Durchmesser von 242 nm durchgeführt. Der Farbstoff Blue Dextran bietet aufgrund seiner intensiven blauen Farbe den Vorteil, die Elution direkt im Kanal beobachten zu können. Da diese Partikel jedoch sehr klein sind wurden zur Überprüfung alle Experimente mit den Polystyrolpartikeln wiederholt. Alle Messungen zeigten im Rahmen des Fehlers unabhängig von der untersuchten Probe identische Ergebnisse. Dadurch konnte ausgeschlossen werden, dass die Blue Dextran Moleküle auf Grund ihrer geringen Größe ein unerwartetes Retentionsverhalten zeigen. Bei den durchgeführten Messungen wurde direkt in die laufende Elution injiziert, ohne dass zuvor eine Fokussierung der Probe stattfand. Der

Querfluss bei allen Messungen wurde auf 0 mL/min herabgesetzt und somit die Probe ohne Fraktionierung vermessen. Bei den durchgeführten Messungen wurden die Flussgeschwindigkeiten der Injektions- und der Hauptpumpe variiert. Aus Vergleichen der Elutionszeiten der vermessenen Probe bei verschiedenen Flussgeschwindigkeiten lässt sich unter Kenntnis der Kanallänge und –breite die Kanalhöhe berechnen. Folgende Tabelle fasst die Ergebnisse zusammen:

Gesamtfluss in mL/min	**Hauptpumpe in mL/min**	**Injektionspumpe in mL/min**	**t_R in s (190µm)**	**t_R in s (350µm)**	**t_R in s (500µm)**
1,1	1,0	0,1	35,5 (**25,5**)	54,5 (**44,5**)	71,0 (**61,0**)
	0,8	0,3	31,5 (**25,5**)	48,5 (**42,5**)	68,5 (**62,5**)
	0,6	0,5	27,5 (**25,5**)	46,0 (**44,0**)	64,0 (**62,0**)
0,7	0,6	0,1	48,0 (**38,0**)	72,0 (**62,0**)	99,0 (**89,0**)
	0,4	0,3	42,0 (**36,0**)	66,0 (**60,0**)	97,0 (**91,0**)
	0,2	0,5	39,0 (**37,0**)	63,0 (**61,0**)	92,0 (**90,0**)
0,5	0,4	0,1	57,0 (**47,0**)	94,0 (**84,0**)	132,0 (**122,0**)
	0,2	0,3	53,0 (**47,5**)	85,0 (**79,0**)	120,0 (**116,0**)
	0,0	0,5	48,5 (**46,5**)	86,5 (**84,5**)	108,5 (**104,5**)

Tabelle 4.5: Zusammenfassung der bei verschiedenen Flussgeschwindigkeiten gemessenen Retentionszeiten (die rot markierten Werte folgen nicht dem erwarteten Trend), die Werte in Klammern entsprechen den Verweilzeiten der Proben im Kanal.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Flussgeschwindigkeiten von Hauptpumpe und Injektionspumpe einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Retention haben. Obwohl die Gesamtflussgeschwindigkeit bei den Messungen konstant bei 1.1 mL/min gehalten wurde (siehe Tabelle 4.5), zeigen sich klar erkennbare Unterschiede bei den Retentionszeiten. Je höher die Flussgeschwindigkeit der Injektionspumpe ist, desto schneller erfolgt die Elution der Teilchen. Dieses Verhalten ist leicht zu verstehen, da die Partikel nach Einschalten der Injektionspumpe zunächst noch eine Kapillare von etwa 70 cm Länge durchfließen müssen bevor sie letztendlich in den Kanal gelangen. Logischerweise erfolgt dies schneller, wenn die Injektionspumpe die Probe mit höherer Geschwindigkeit bewegt. Aus dem Vergleich der Messungen lässt sich somit exakt die jeweilige Zeit bestimmen, die die Probe im Injektionskanal verweilt. Unter Kenntnis dieser Zeit lässt sich die Zeit der Probe im Kanal bestimmen (Werte in Klammern).

$$V_0 = \dot{V} \cdot t_R \cdot 1,5 \tag{4.4}$$

Aus der Verweilzeit der Partikel im Kanal kann schließlich mit Hilfe von Gleichung (4.4) das exakte Kanalvolumen V_0 berechnet werden und daraus final auch die gesuchte Kanalhöhe w (Gleichung (4.5)).

$$w = \frac{V_0}{bL} \tag{4.5}$$

Im Falle des 190 μm Spacer ergibt sich z.B. ein durchschnittlicher Wert von 126 μm für die effektive Kanalhöhe unter Verwendung einer Cellulose Membran (10 kDa). Entsprechend wurden weitere Berechnungen für die Spacer unterschiedlicher Dicke durchgeführt und jeweils die Kanalhöhen bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.6 festgehalten.

Kanalfluss in mL/min	**t_R in s (190μm)**	**Kanalhöhe in μm**	**t_R in s (350μm)**	**Kanalhöhe in μm**	**t_R in s (500μm)**	**Kanalhöhe in μm**
1,1	25,5	**135**	43,5	**228**	62	**328**
0,7	37,0	**125**	61,0	**209**	90	**302**
0,5	47,0	**111**	84,0	**202**	-	-

Tabelle 4.6: Aus den Retentionszeiten berechnete Kanalhöhen.

Man erkennt, dass die Kanalhöhen in allen Fällen deutlich niedriger sind als die Höhe des jeweils verwendeten Spacers. Die Abweichungen der effektiven Kanalhöhe von der durch den Spacer vorgegebenen werden mit zunehmender Spacerdicke extremer. Beobachtet man bei einer Spacerdicke von 190 μm noch eine effektive Kanalhöhe von ca. 120 μm, was einer Differenz von 70 μm entspricht, sind im Falle des 350 μm dicken Spacers schon Abweichungen von mehr als 100 μm, bezogen auf die eigentliche Spacerdicke, festzustellen. Generell sind alle mit dieser Methode ermittelten Kanalhöhen um etwa 40 % niedriger als die Dicke des jeweils im Kanal eingebauten Spacers (bezogen auf einen Kanalfluss von 1,1 mL/min) . Es existieren mehrere Faktoren, die zu einer Verringerung der Kanalhöhe führen. Neben dem bereits

besprochenem Verlust von ca. 50 μm durch das Wölben der unbedeckten Fläche der Membran in den Kanal, haben auch die angelegten Kanalflussgeschwindigkeiten einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss.

Die in Tabelle 4.6 zusammengefassten Ergebnisse zeigen, dass auch die Kanalflussrate einen deutlichen Einfluss auf die Retentionszeit und somit auf die Kanalhöhe hat. Je höher der Kanalfluss ist, desto kürzer ist die Retentionszeit und umso höher die effektive Kanalhöhe. Höhere Flussgeschwindigkeiten führen zu höheren Drücken im Kanal, in Folge dessen wird die Membran stärker auf die Metallfritte gepresst und die Kanalhöhe steigt an. Die Ermittlung der effektiven Kanalhöhen erfolgte in der beschriebenen Methode außerdem ohne angelegten Querfluss. Aufgrund dieser Tatsache ist nicht auszuschließen, dass der fehlende vertikale Fluss im Kanal ebenfalls dazu führt, dass die Membran nicht mehr vollständig auf die Metallfritte angepresst wird und folglich das Kanalvolumen verringert wird. Zur Überprüfung dieser Vermutungen wurde die Kanalhöhe zusätzlich durch eine zweite Methode bestimmt, bei der der Querfluss nicht auf 0 mL/min gesenkt wurde. Es wurden erneut Messungen mit Blue Dextran und Polystyrolpartikeln (PS30) durchgeführt bei denen der Querfluss systematisch verändert wurde. Der Kanalfluss wurde bei allen Messungen konstant bei 1,1 mL/min (Detektorfluss:1 ml/min, Injektionsfluss 0,1 mL/min) gehalten.

$$w = \frac{4 t_0 \dot{V}_c}{3\left((b_1 + b_2)L - b_2 z_0\right) \ln\left(1 + \frac{\dot{V}_c (b_1 + b_2)(L - z_0)}{\dot{V}_{out}\left((b_1 + b_2)L - b_2 z_0\right)}\right)} \tag{4.6}$$

Durch Verwendung von Gleichung (4.6) ließen sich aus den erhaltenen Retentionszeiten unter Kenntnis der Kanalgeometrie und der jeweils verwendeten Flussgeschwindigkeiten die Kanalhöhe berechnen.

Tabelle 4.7 zeigt exemplarisch die Ergebnisse für die Messungen von PS30 mit einem Spacer der Dicke 350 μm in Abhängigkeit der angelegten Querflussraten sowie die berechneten Kanalhöhen.

Querfluss in mL/min	Retentionszeit in s	Kanalhöhe in µm
0,1	39,5	184
0,3	38,0	193
0,5	37,5	206
0,7	35,0	205
0,9	34,5	215
1,1	33,0	218
1,3	31,5	219
1,5	30,5	222
1,7	29,5	216
1,9	28,5	226
2,1	28,5	231
2,3	27,5	236
2,5	27,5	244

Tabelle 4.7: Aus den Retentionszeiten bei unterschiedlichen Querflussgeschwindigkeiten berechnete Kanalhöhen für einen 350 µm Spacer.

Vergleicht man die Ergebnisse der errechneten Kanalhöhe anhand dieser Methode mit den Ergebnissen der ersten Methode lässt sich feststellen, dass eine Erhöhung der Querflussgeschwindigkeit ebenfalls zu einer größeren effektiven Kanalhöhe führt. Die Abhängigkeit der Kanalhöhe von der angelegten Querkraft ist in Abbildung 4.16 dargestellt.

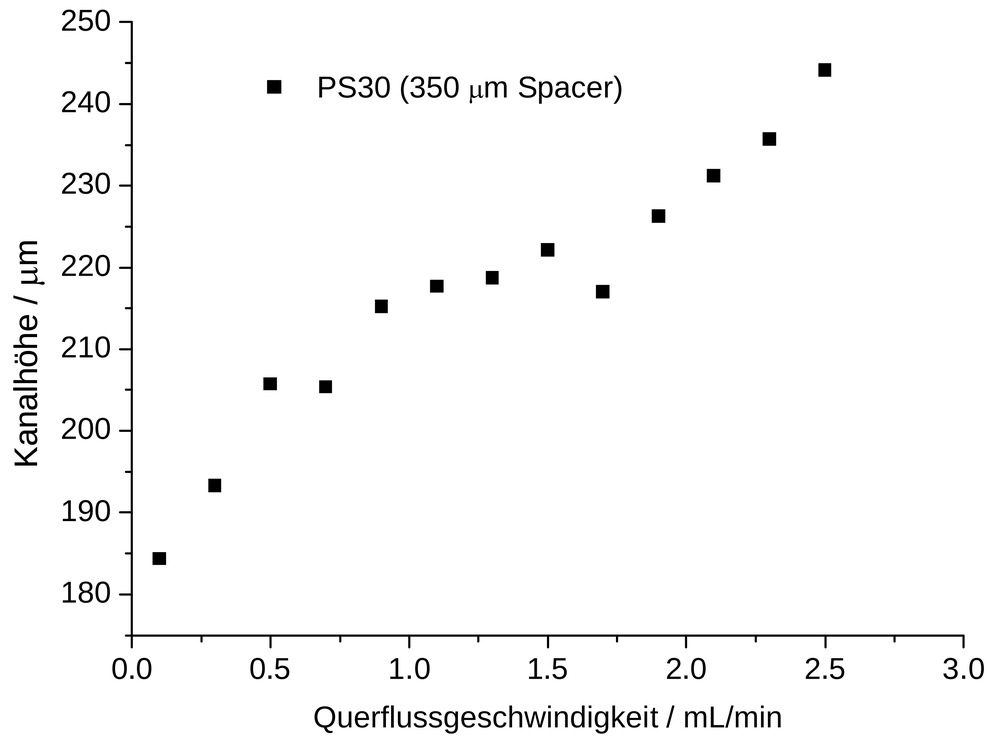


Abbildung 4.16: Abhängigkeit der Kanalhöhe von der angelegten Querkraft (Spacer: 350 µm).

Die Annahme, dass mit zunehmender Querkraft die Membran stärker auf den Kanalboden gedrückt wird, ist somit gerechtfertigt. Jedoch verbleibt auch hier eine Restdifferenz im Vergleich zu der Dicke des jeweils verwendeten Spacers. Wahrscheinlich liegt die Membran selbst im Falle höherer Querflussgeschwindigkeiten nicht komplett flach auf der Metallfritte auf und verringert somit das Kanalvolumen bzw. die Kanalhöhe. Indentische Experimente wurden auch für einen Spacer der Dicke von 190 µm durchgeführt. Anhand der resultierenden Ergebnisse wurde im Folgenden für die Simulationen eine Kanalhöhe von 120 µm angenommen.

Die ebenfalls zur Simulation der Retentionszeiten benötigte Hamakerkonstante A_{123} für das System Partikel(1)-Medium(2)-Membran(3) lässt sich nicht direkt aus Experimenten berechnen sondern muss iterativ ermittelt werden.[123] Ausgangspunkt der Bestimmung ist die Gleichung für das Konzentrationsprofil während der Elution:

$$c(x) = c_0 \exp\left[-x / \lambda w\right] \quad . \tag{4.7}$$

Der dimensionslose Retentionsparameter λ lässt sich in Abhängigkeit der Kraft F durch $\lambda = kT/Fw$ ausdrücken. In der Grund-Theorie der asymmetrischen Fluss Feld-Fluss Fraktionierung entspricht die externe Kraft F der Kraft des wirkenden Feldes, sprich der Querkraft. Möchte man jedoch die Wechselwirkungen der Partikel untereinander respektive mit der Membran berücksichtigen, müssen zusätzliche Kräfte mit

einbezogen werden. Die Kräfte sowohl für die Partikel-Wand Wechselwirkung F_{pw} als auch für die Partikel-Partikel Wechselwirkung F_{pp} lassen sich durch Differenzierung der jeweiligen Potentiale V_i bezüglich der Entfernung der Partikel von der Kanalwand parallel zur Feldachse x ermitteln:

$$F_{pw} = -\left(\frac{\partial V_{pw}}{\partial x}\right) \quad \text{bzw.} \quad F_{ww} = -\left(\frac{\partial V_{pp}}{\partial H}\right)\left(\frac{\partial H}{\partial c}\right)\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right). \tag{4.8}$$

Wie man Gleichung (4.8) entnehmen kann ist das Potential für die Partikel-Partikel Wechselwirkungen zusätzlich eine Funktion von H, dem Abstand zwischen den Oberflächen zweier Partikel. Die Wechselwirkungspotentiale zwischen sphärischen Partikeln bzw. zwischen einem sphärischen Partikel und einer flachen Wand sind die Summe der London-Van der Waals Anziehung und der elektrostatischen Abstoßung.

$$V_{pp} = V_{A,pp} + V_{R,pp} \qquad \text{bzw.} \qquad V_{pw} = V_{A,pw} + V_{R,pw} \tag{4.9}$$

Die gesuchte Hamakerkonstante A_{123} findet sich in dem attraktiven Potential der Partikel-Wand Wechselwirkungen:

$$V_{A,pw} = -\frac{A_{123}}{6}\left[\frac{a}{x-a} + \frac{a}{x+a} + \ln\left(\frac{x-a}{x+a}\right)\right], \tag{4.10}$$

mit a dem Radius der Partikel. Zur Berechnung der repulsiven Potentiale benötigt man außerdem die Zeta- bzw. Oberflächenpotentiale der Partikel und der Membran im Medium. Mittels der Gleichungen 4.8-4.10 lässt sich das Konzentrationsprofil gemäß Gleichung 4.7 iterativ bestimmen. Aus der Konzentrationsverteilung im Kanal unter der Annahme eines parabolischen Geschwindigkeitsprofils kann die mittlere Flussgeschwindigkeit $\langle v \rangle$ im Kanal ermittelt werden. Wird dabei während der Elution ein konstantes Feld verwendet ist das Konzentrationsprofil innerhalb des Kanals näherungsweise an allen Punkten gleich. Jedoch ist bei der asymmetrischen Fluss Feld-Fluss Fraktionierung, im Gegensatz zur symmetrischen Fluss – FFF, die mittlere Geschwindigkeit $\langle v \rangle$ nicht über den Kanal konstant, sondern nimmt ab. Am Anfang des Kanals (Fokussierungspunkt) ist die Geschwindigkeit in der axialen Richtung z noch die Summe aus Quer- und Detektorfluss, während am Kanalausgang die axiale

Geschwindigkeit der des Detektorflusses entspricht. Da die Abnahme der mittleren axialen Geschwindigkeit nicht linear verläuft, muss sie integrativ berechnet werden.

$$\langle v \rangle = \frac{\int_0^w c(x)v(x)dx}{\int_0^w c(x)dx} \tag{4.11}$$

Aus der mittleren axialen Geschwindigkeit lässt sich letztendlich die Retentionszeit einer Probe bestimmen.

$$t_R = \int_0^L \frac{dz}{\langle v \rangle} \tag{4.12}$$

Die gesuchte Hamakerkonstante lässt sich jetzt durch iterative Prozesse bestimmen. Begonnen wurde der Iterationsprozess jeweils mit einer „fiktiven“ Hamakerkonstante von 10^{-24} J zu der die entsprechende Retentionszeit berechnet wurde. Die Hamakerkonstante wurde im Folgenden solange verändert, bis die errechneten Retentionszeiten mit denen der durchgeführten Messungen übereinstimmten. Eine detailiertere Beschreibung des Simulationsalgorithmus findet sich in der Dissertation von S. Noskov. Die Berechnungen erfolgten aus den Retentionszeiten der Messungen von Polystyrolpartikeln unterschiedlicher Größen. Um die Simulationen möglichst einfach zu gestalten, wurde der Querfluss bei diesen FFF-Messungen während der Elution konstant gehalten. Das Elutionsmittel setzte sich abgesehen von Milli-Q-Wasser aus dem nichtionischen Tensid Tween 20 (100 mg/L) und den Elektrolyten Kalium- bzw. Natriumchlorid (5 mmol) zusammen. Die Elutionsprofile dieser Messungen sind in Abbildung 4.17 dargestellt. Es lässt sich erneut eine Verschiebung der Retentionszeiten entsprechend der Hofmeister-Reihe feststellen. Die Elution von Polystyrolpartikeln, die mit Kaliumchlorid als Elektrolyt im Elutionsmittel vermessen wurden, erfolgt später im Vergleich zu den mit Natriumchlorid durchgeführten Experimenten.

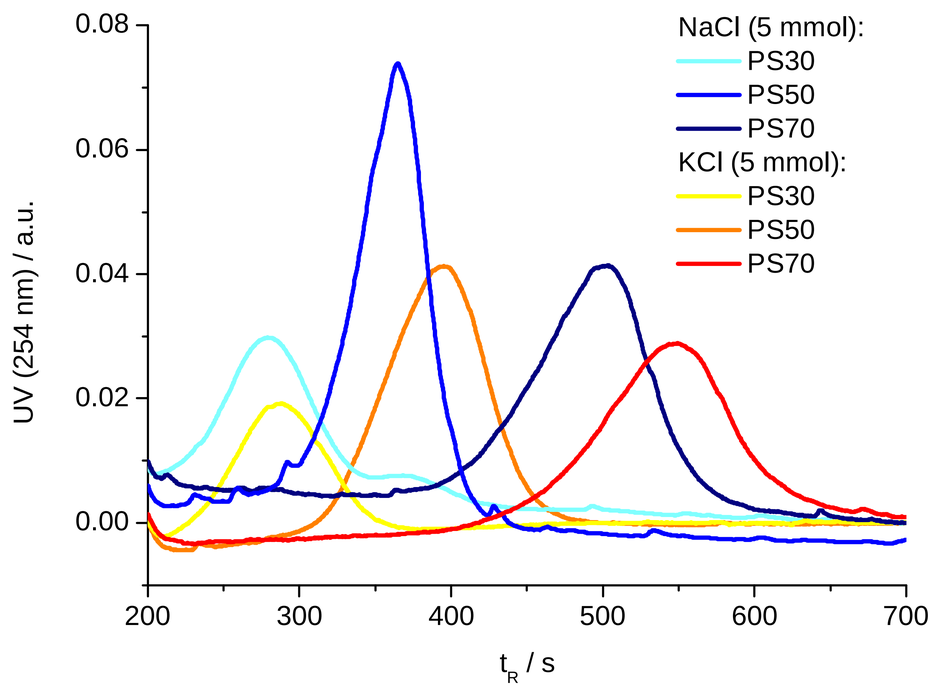


Abbildung 4.17: Elutionsprofile von Polystyrolpartikeln mit KCl und NaCl im Elutionsmittel (Tensid: 100 mg/L TWEEN 20, Spacer 190 µm, Elektrolytkonzentration: 5 mmol/L).

Die Salze wurden zur Bestimmung der Hamakerkonstante gewählt, da für sie die Zeta- bzw. Oberflächenpotentiale in Bezug auf Cellulose Membranen aus der Literatur[123] bekannt waren. Die ebenfalls benötigten Zetapotentiale für die Polystyrolpartikel in Abhängigkeit vom Elutionsmittel wurden durch Messungen der elektrophoretischen Mobilität ermittelt. Die Ergebnisse der Zetapotential-Messungen sind in Tabelle 4.8 festgehalten.

Elektrolyt	**R_h in nm**	**Zetapotential in mV**
Natriumchlorid	15,0 (PS30)	-52,7
	23,0 (PS50)	-50,9
	36,5 (PS70)	-49,8
Kaliumchlorid	15,0 (PS30)	-50,2
	23,0 (PS50)	-50,0
	36,5 (PS70)	-46,5

Tabelle 4.8: Ergebnisse der Zetapotentialmessungen für wässrige Dispersionen von Polystyrolpartikeln unterschiedlicher Größe bei Zugabe verschiedener Elektrolyten.

Sämtliche weiteren für die Berechnung der Hamakerkonstante relevanten Parameter sind in Tabelle 4.9 notiert.

Parameter	**Natriumchlorid**	**Kaliumchlorid**
Temperatur	293,15 K	293,15 K
Ionenstärke	5,0 mmol	5,0 mmol
Kanalhöhe	120,0 µm	120,0 µm
Kanallänge	28,6 cm	28,6 cm
b_0	3,0 cm	3,0 cm
b_L	1,0 cm	1,0 cm
z	2,0 cm	2,0 cm
Detektorfluss	1,0 mL/min	1,0 mL/min
Querfluss	2,0 mL/min	2,0 mL/min
Zetapotential (Wand)	-35,3 mV	-34,0 mV
Zetapotential (Partikel)	siehe Tabelle 4.8	siehe Tabelle 4.8

´Tabelle 4.9: Für die Simulation der Hamakerkonstanten A_{123} verwendete Parameter.

Anhand dieser Parameter konnten die Hamakerkonstanten A_{123} für die Salze Kalium- und Natriumchlorid iterativ ermittelt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.10 festgehalten.

Probe	**A_{123} (NaCl)**	**A_{123} (KCl)**
PS30	$1{,}02*10^{-20}$ J	$0{,}98*10^{-20}$ J
PS50	$1{,}47*10^{-20}$ J	$1{,}43*10^{-20}$ J
PS70	$2{,}10*10^{-20}$ J	$2{,}01*10^{-20}$ J

Tabelle 4.10: Aus der Simulation iterativ ermittelte Hamakerkonstanten.

Tabelle 4.10 ist zu entnehmen., dass mit zunehmender Partikelgröße die Werte für die Hamakerkonstanten steigen. Dies lässt sich durch die mit der Größe zunehmende Polarisierbarkeit der Teilchen, welche proportional zur Hamakerkonstante ist erklären (siehe Gleichung 2.7a). mit Nach der Bestimmung der Hamakerkonstanten lassen sich nun, dem zuvor beschriebenen Algorithmus folgend, die Konzentrationsprofile einzelner Messungen simulieren. Zunächst wurden Simulationen für Messungen von Polystyrolpartikeln (PS50) mit unterschiedlichen Konzentrationen an Natriumchlorid im

Elutionsmittel durchgeführt. Abbildung 4.18 zeigt die berechneten Konzentrationsprofile bei verschiedenen Ionenstärken.

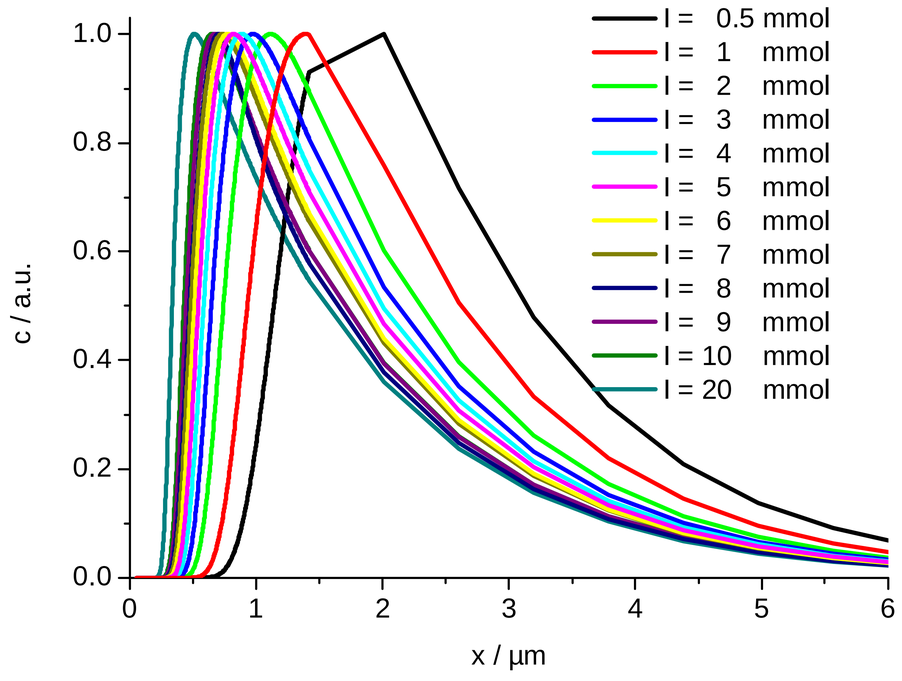


Abbildung 4.18: Simulierte Konzentrationsprofile für PS50 bei verschiedenen Ionenstärken von NaCl.

Mit zunehmender Ionenstärke findet man die höchste Konzentration an Partikeln näher an der Akkumulationswand. Folglich eluieren Partikel in einem Elutionsmittel mit einer Natriumchlorid Konzentration von 0,5 mmol aufgrund des parabolischen Geschwindigkeitsprofils bei den kürzesten Retentionszeiten. Vergleicht man die Ergebnisse aus der Simulation mit den experimentellen Daten (siehe Abbildung 4.7) erkennt man ein identisches Elutionsverhalten. Je niedriger die Ionenstärke im Elutionsmittel ist, desto weiter im Kanal befinden sich die Partikel und umso schneller erfolgt die Elution. Die Simulationen zeigen weiterhin, ebenfalls in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen, dass die Verschiebung bezüglich der Retentionszeiten mit zunehmender Ionenstärke weniger ausgeprägt ist und gegen einen Grenzwert zu laufen scheint. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass in Bezug auf die Ionenstärke Simulation und Experiment vergleichbare Ergebnisse liefern.

Die Simulationen für die Messungen mit verschiedenen Elektrolyten im Elutionsmittel gestalteten sich schwieriger, da die Hamakerkonstante A_{123}, wie bereits beschrieben, nur für Natrium- und Kaliumchlorid exakt bestimmt werden konnte. Zur Bestimmung der Hamakerkonstanten A_{123} von weiteren Elektrolyten wird das jeweilige Zetapotential an der Membran in Abhängigkeit des entsprechenden Salzes benötigt. Diese

Potentiale lassen sich, wie bereits erwähnt, durch Strömungspotentialmessungen bestimmen, die jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden konnten. Vergleicht man jedoch die Hamakerkonstanten A_{123} von NaCl und KCl der verschiedenen Polysytrolpartikel erkennt man, dass die Werte relativ ähnlich sind. Im Folgenden wurde deswegen näherungsweise davon ausgegangen, dass dieser Parameter während der Simulation konstant gehalten werden kann. Somit bleibt das Zetapotential der wässrigen Polystyroldispersionen der einzige für die Simulationen benötigte Parameter, der sich in Abhängigkeit des verwendeten Elektrolyten im Elutionsmittel verändert. Vergleicht man die Zetapotentiale der Partikel in Tabelle 4.8 mit den entsprechenden Retentionszeiten, erkennt man, dass je negativer das Zetapotentiale ist, desto früher erfolgt die Elution der Partikel. Partikel mit einem negativeren Zetapotential besitzen entsprechend auch eine negativere Oberflächenladung und werden weiter von der ebenfalls negativ geladenen Membran abgestoßen. Desweiteren ist auch die Abstoßung der Partikel untereinander ausgeprägter, weshalb sich die Partikel weniger dicht packen werden und dadurch ebenfalls weiter in Richtung Kanalmitte bewegt werden. Je näher die Partikel sich zur Mitte im AF-FFF Kanal befinden, desto schneller eluieren diese. Um diesen Zusammenhang zwischen Zetapotential und Retentionszeit zu bestätigen, wurden weitere Messungen der elektrophoretischen Mobilität für Polystyrolpartikel mit unterschiedlichen Chloridsalzen im Elutionsmittel durchgeführt. Tabelle 4.11 zeigt am Beispiel von PS70-Partikeln die Ergebnisse der Messungen mit TWEEN 20 und SDS.

Elektrolyt	**Zetapotential (TWEEN 20)**	**Zetapotential (SDS)**
Cäsiumchlorid	-44,7 mV	-69,7 mV
Kaliumchlorid	-46,5 mV	-68,3 mV
Natriumchlorid	-49,8 mV	-67,3 mV

Tabelle 4.11: Ergebnisse der Zetapotentialmessungen von PS70-Partikeln mit unterschiedlichen Elektrolyten und Tensiden im Eluenten.

Vergleicht man die Ergebnisse der Zetapotentialmessungen mit den entsprechenden Elutionsprofilen (siehe Abbildungen 4.14 und 4.15), lässt sich die bereits vermutete Korrelation zwischen Zetapotential und Retentionszeit bestätigen. Die Zetapotentiale der Partikel mit verschiedenen Elektrolyten und TWEEN 20 im Elutionsmittel werden von CsCl über KCl hin zu NaCl immer negativer. In analoger Reihenfolge verkürzen sich auch die Retentionszeiten der Partikel. Wird statt TWEEN 20 SDS als Tensid dem Elutionsmittel beigefügt, dreht sich die Reihenfolge der Zetapotentiale um. Wässrige Polystyroldispersionen mit Cäsiumchlorid zeigen mit einem Wert von -69,7 mV das

negativste und mit Natriumchlorid (-67,3 mV) das positivste Zetapotential. Die Differenzen der Zetapotentiale liegen zwar im Rahmen des Messfehlers des Gerätes, jedoch wurden die Messungen mehrfach wiederholt und der Trend konnte in allen Fällen reproduziert werden. Den zuvor angestellten Überlegungen entsprechend eluieren bei der Verwendung von SDS Partikel mit CsCl im Eluenten zuerst, gefolgt von Partikeln mit KCl und NaCl. Generell ist weiterhin festzustellen, dass die Zetapotentiale der mit SDS vermessenen Partikel negativer sind als die entsprechenden Potentiale der Messungen mit TWEEN 20. Dies lässt sich durch die Einführung zusätzlicher negativer Ladung durch die Adsorption des Tensids auf der Partikeloberfläche im Falle von SDS erklären. Folglich sollten generell die Retentionszeiten der Proben, die mit SDS in der AF-FFF gemessen wurden, früher als die mit Tween 20 vermessenen eluieren. Diese Vermutung lässt sich an dieser Stelle nicht bestätigen, da wie bereits erwähnt, die AF-FFF Messungen der beiden Tenside mit verschiedenen Anlagen durchgeführt wurden und somit nicht miteinander vergleichbar sind. Es stellt sich die Frage warum die Zetapotentiale bei den beiden Tensiden einen umgekehrten Trend in Abhängigkeit der Elektrolytart bezüglich des Absolutwertes zeigen. Sowohl TWEEN 20 wie auch SDS adsorbieren auf der Oberfläche der Polystyrollatexpartikel aufgrund hydrophober Wechselwirkungen zwischen der Oberfläche und den Kohlenwasserstoffketten der Tenside. Argumentiert man im Sinne des Hard-Weich-Konzeptes nach Pearson, sollte TWEEN 20 aufgrund der vorhandenen weichen Sauerstoffmoleküle in der Verbindung bevorzugt die, im Vergleich zu Natrium und Kalium, weicheren Cäsiumionen binden. Cäsiumsalze kompensieren folglich mehr Ladungen auf der Oberfläche und das Zetapotential wird positiver. SDS, wie auch die Partikel selbst, besitzen harte Sulfatgruppen, die bevorzugt mit den härteren Natriumsalzen wechselwirken. Im Vergleich führen somit in diesem Fall die Natriumsalze zur stärkeren Kompensation der Oberflächenladung. Zusätzliche Triebkraft des Gegenioneneinfangs ist der Entropiegewinn durch die Freisetzung des Hydratwasser der Ionen. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Zetapotentiale zur qualitativen Vorhersage der Elutionsreihenfolge der Partikel herangezogen werden können. Um das Retentionsverhalten auch quantitativ bestimmen zu können, müssen in zukünftigen Arbeiten die Hamakerkonstanten A_{123} für die verwendeten Elektrolyt-Systeme bestimmt werden.

4.4 **Nicht konstante Flussbedingungen**

In typischen FFF Experimenten werden klassischerweise konstante Flussbedingungen während der Elution der untersuchten Partikel gewählt. Das heißt sowohl die Flussgeschwindigkeit im Kanal, wie auch die Flussgeschwindigkeit des Querflusses, bleiben während einer Messung unverändert. Eine Möglichkeit die Retentionszeit im Falle großer Partikel zu verkürzen lässt sich durch die Verwendung von linear bzw. exponentiell abfallenden Querflussgeschwindigkeiten realisieren. In Abbildung 4.18 ist das Elugramm einer Probe bestehend aus Polystyrollatexpartikel mit einem Radius von 23 nm (PS50) und 51 nm (PS100) dargestellt. In dieser Messung wurde der Querfluss konstant bei einer Geschwindigkeit von 0,2 mL/min gehalten.

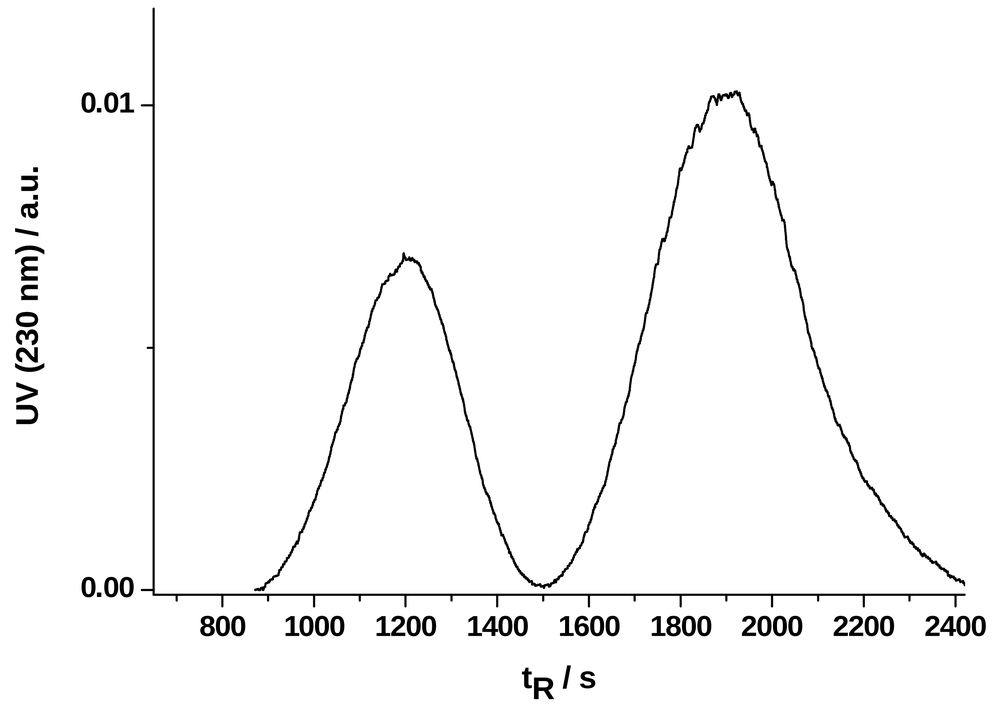


Abbildung 4.18: Elutionsprofil der Polystyrolmischung (PS50+PS100) bei konstantem Querfluss (Tensid: 100 mg/L SDS, Spacer: 190 µm, Elektrolyt: 5 mmol/L NaCl, Membran: regenerierte Cellulose (MWCO: 10 kDa)).

Unter diesen Bedingungen ergab sich eine Retentionszeit von 1221 s für die Partikel mit einem Radius von 23 nm bzw. 1908 s für die größeren Polystyrolpartikel. Abbildung 4.19 zeigt das Elugramm der identischen Probe, diesmal jedoch gemessen unter Verwendung eines exponentiell abfallenden Querflusses. Deutlich sichtbar lässt sich eine Verschiebung zu kürzeren Retentionszeiten erkennen. Generell gilt, dass je geringer der angelegte Querfluss ist, desto schneller erfolgt die Elution der Partikel.

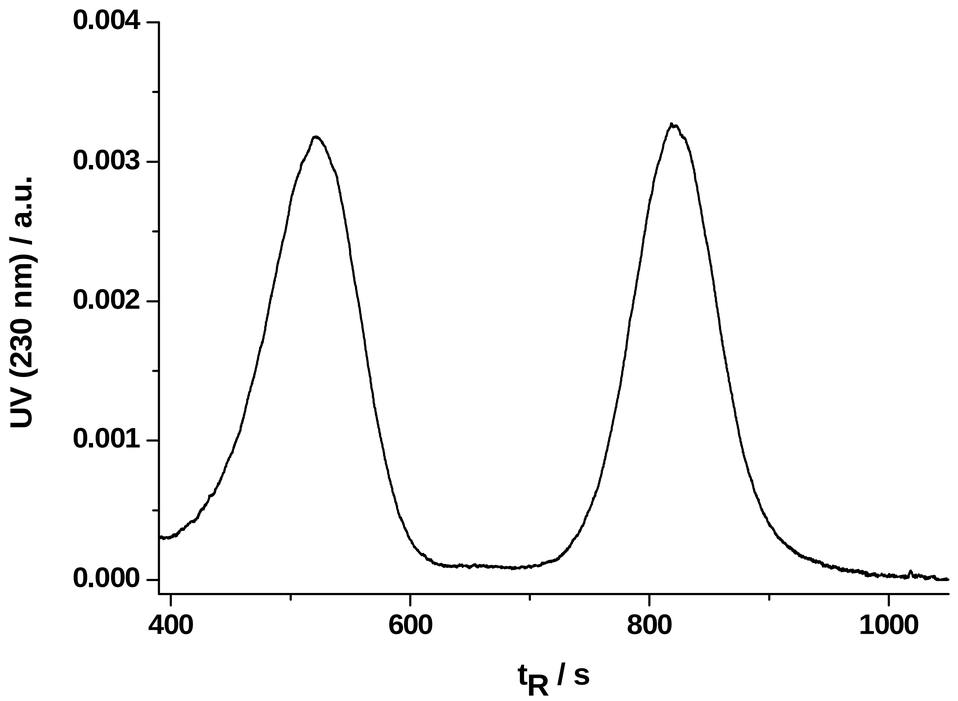


Abbildung. 4.19: Elutionsprofil der Polystyrolmischung (PS50+PS100) bei exponentiell abfallendem Querfluss (Tensid: 100 mg/L SDS, Spacer: 190 µm, Elektrolyt: 5 mmol/L NaCl, Membran: regenerierte Cellulose (10 kDa)).

In den folgenden Experimenten wurde untersucht, wie sich die Retentionszeit ändert, wenn der Fluss im Kanal nicht mehr konstant ist. Dazu wurde mit Hilfe einer zweiten Pumpe die Flussgeschwindigkeit der Hauptpumpe von 1,0 mL/min periodisch um +/- 0,5 mL/min verändert. Die durchschnittliche Querflussgeschwindigkeit betrug bei allen Messungen 0,2 mL/min. Abbildung 4.20 zeigt die Auswirkung der sinusförmig oszillierenden Hauptpumpe auf den Druck im System und den Querfluss während der Elution. Die Frequenz der Flussgeschwindigkeitsänderungen wurde im Bereich von 0,02 bis 0,20 Hz variiert. Zum Vergleich ist zusätzlich noch der Verlauf des Drucks bzw. des Querflusses bei konstanter Flussgeschwindigkeit der Hauptpumpe als schwarze Kurve dargestellt.

Es lässt sich erkennen, dass sowohl Druck wie auch Querfluss auf die Änderungen der Flussgeschwindigkeit der Hauptpumpe entsprechend reagieren und ebenfalls einen sinusförmigen Verlauf annehmen. Allerdings lässt sich ebenfalls in einer vergrößerten Darstellung beobachten (siehe Abbildung 4.21), dass die Oszillationen bezüglich der Querflussrate und des Drucks durch das System gedämpft werden.

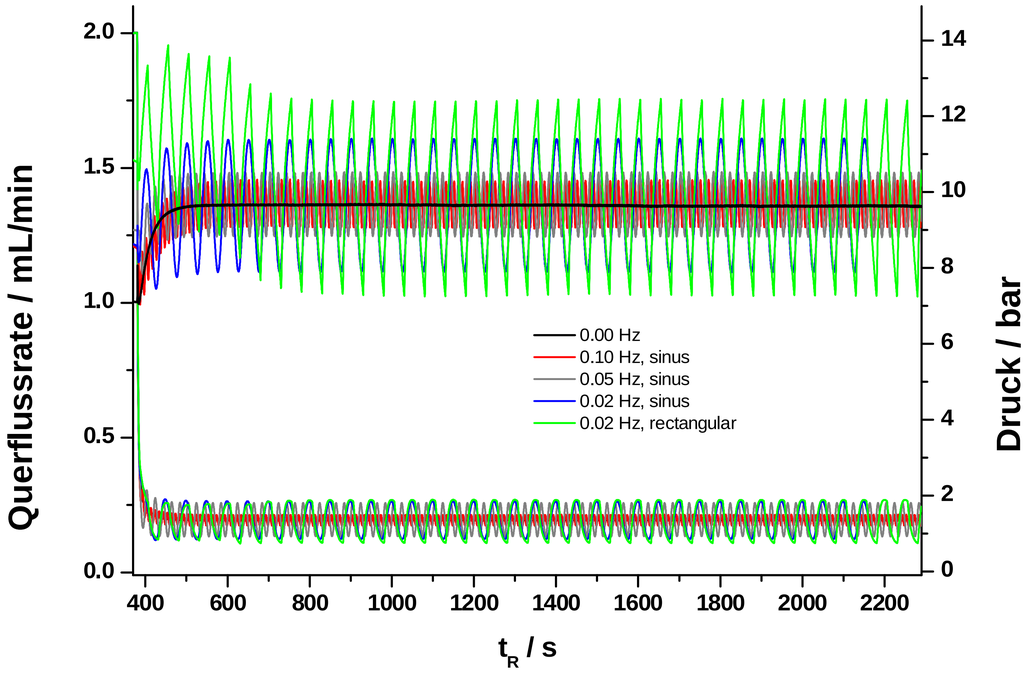


Abbildung 4.20: Sinusförmige Oszillation unterschiedlicher Frequenzen der Hauptpumpe und deren Auswirkung auf den Verlauf von Querflussgeschwindigkeit und Druck.

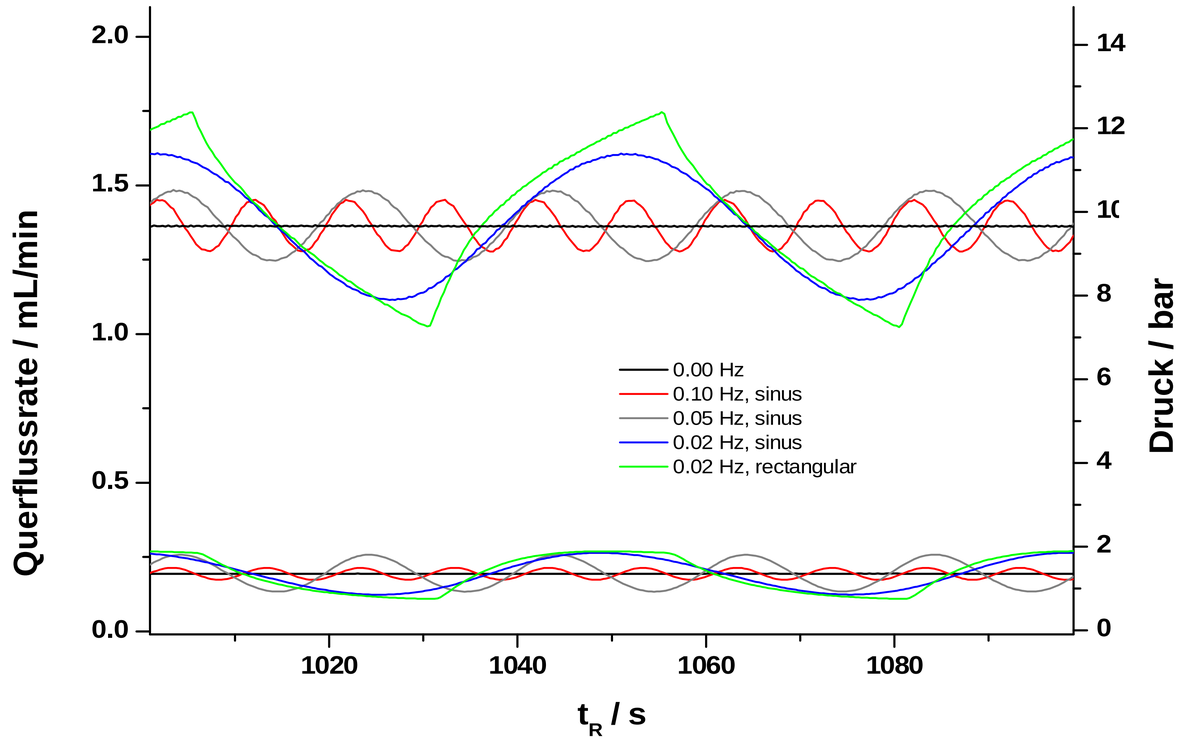


Abbildung 4.21: Vergrößerte Darstellung der Abbildung 4.20.

Je höher die Frequenz ist, desto stärker werden die Oszillationen gedämpft. Mit diesen Systemparametern wurden nun erneut die Polystyrolpartikel vermessen und die folgenden Elugramme aufgezeichnet (siehe Abbildung 4.22).

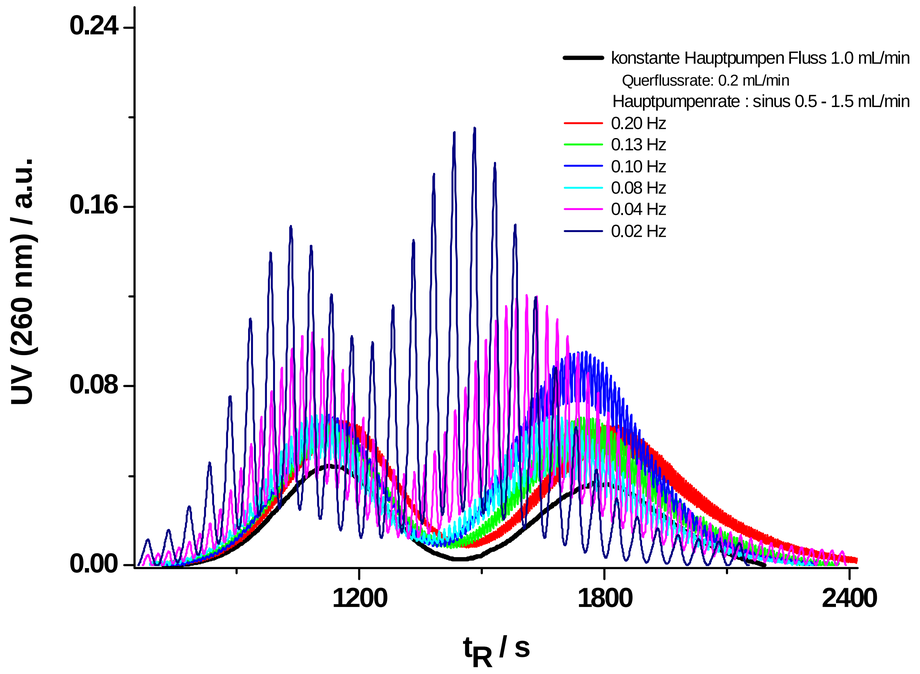


Abbildung. 4.22: Elutionsprofile der Polystyrolmischung (PS50+PS100) bei sinusförmiger Oszillation der Hauptpumpe (Tensid: 100 mg/L SDS, Spacer: 190 µm, Elektrolyt: 5 mmol/L NaCl, Membran: regenerierte Cellulose (10 kDa)).

Anhand der Graphen lässt sich erkennen, dass das UV-Signal ebenfalls den eingestellten sinusförmigen Verlauf der Hauptpumpe zeigt. Bei allen Messungen ist trotz der angelegten Oszillationen immer noch eine Fraktionierung der Partikel möglich, was die extreme Robustheit der Methode demonstriert. Vergleicht man die Verschiebung der Retentionszeit der Messungen bei oszillierenden Feldern mit der Messung bei konstanten Flussbedingungen (schwarze Linie) zeigt sich, dass die Elution der Partikel durch die Oszillationen beschleunigt wird. Die deutlichste Verschiebung zu kürzeren Retentionszeiten ist bei einer Frequenz von 0,02 Hz zu beobachten. Eine Erhöhung der Frequenz verschiebt die Elutionszeit der Partikel wieder zu Zeiten vergleichbar derer bei konstantem Fluss. Das abgebildete Messsignal lässt sich durch einen in der WINFFF-Software (Consenxus GmbH) implementierten Algorithmus basierend auf der Fast Fourier Transformation in ein datenreduziertes Signal umwandeln. Mittels Fourieranalyse, welche das Zerlegen eines beliebigen periodischen Signals in eine Summe von Sinus- und Cosinusfunktionen beschreibt, wird dabei zunächst das Signal in den Frequenzraum transformiert. Abbildung 4.23 zeigt schematisch das erhaltene Spektrum eines sinusförmigen Elutionsprofils aus Abbildung 4.22. Man erkennt drei Peaks, der vordere Peak bei niedriger Frequenz wird durch die Bimodalität der Probe verursacht. Die Peaks bei höheren Frequenzen kommen durch die periodischen Fluktuationen des Messsignals zustande.

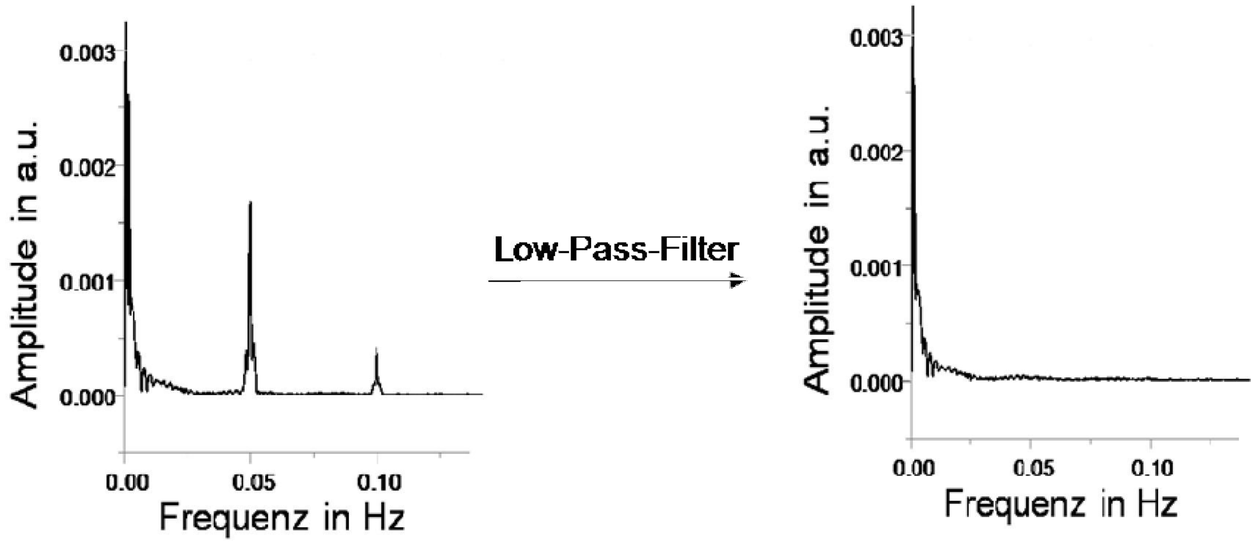


Abbildung 4.23: Schematische Darstellung der Fourieranalyse mit Low-Pass-Filter.

Mit Hilfe der WINFFF-Software werden die Signale bei den hohen Frequenzen entfernt und abschließend das Signal wieder zurück transformiert. Ergebnis ist ein geglättetes Elutionsprofil (siehe Abbildung 4.24).

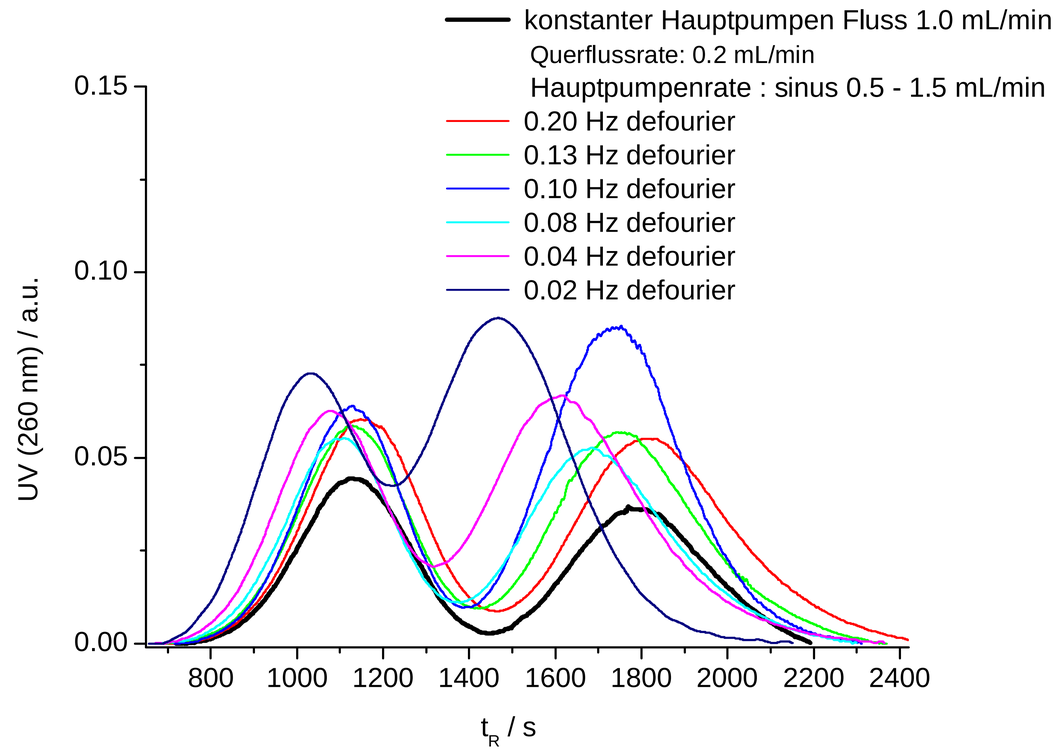


Abbildung 4.24: Mittels Fourier-Analyse geglättete Elutionsprofile aus Abbildung 4.22.

Die Glättung der sinusförmigen Originalsignale ermöglicht einen besseren Vergleich mit den Messungen bei konstantem Fluss. Eine Auftragung der Retentionszeiten der Peakmaxima in Abhängigkeit von der Frequenz verdeutlicht die Verschiebung zu kürzeren Retentionszeiten unter dem Einfluss oszillierender Felder (siehe Abbildung 4.25).

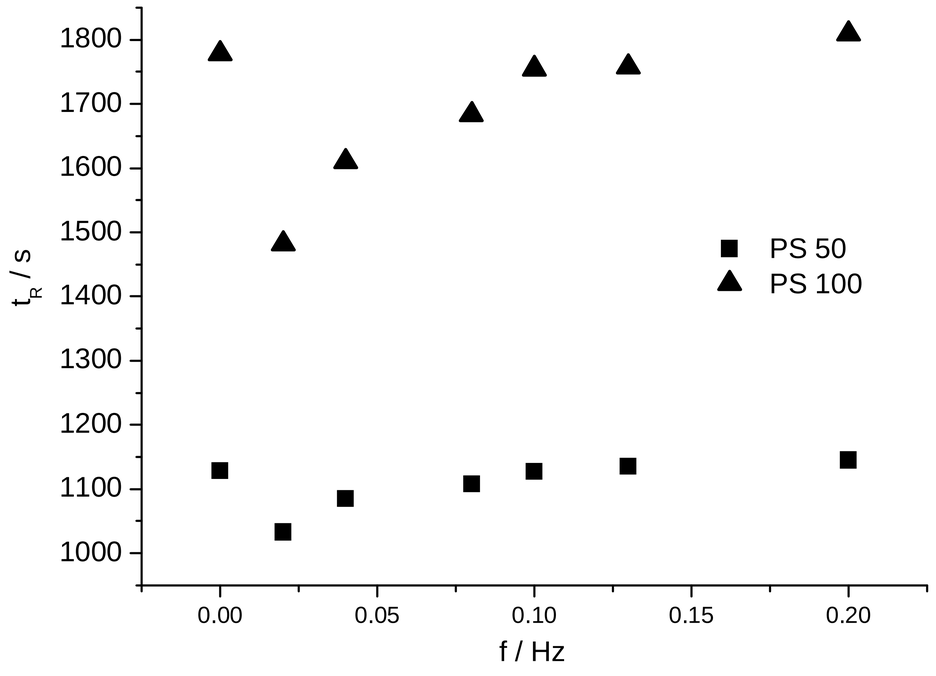


Abbildung 4.25: Retentionszeiten unter dem Einfluss sinusförmig oszillierender Felder in Abhängigkeit der Frequenz.

In weiteren Experimenten wurde der Einfluss von rechteckig und sägezahnförmig oszillierenden Feldern untersucht. Abbildung 4.26 zeigt die von der Hauptpumpe periodisch veränderten Flussprofile, die während der Elution der Partikel verwendet wurden. Wie man der Abbildung entnehmen kann wurden zwei verschiedene Sägezahnmuster programmiert. Einmal (im Folgenden als säge + bezeichnet) steigt das Signal innerhalb der Periode linear an und fällt am Ende unmittelbar ab. Im zweiten Fall (säge -) wird die Geschwindigkeit zu Beginn der Periode abrupt um 1 mL/min erhöht und fällt dann linear ab.

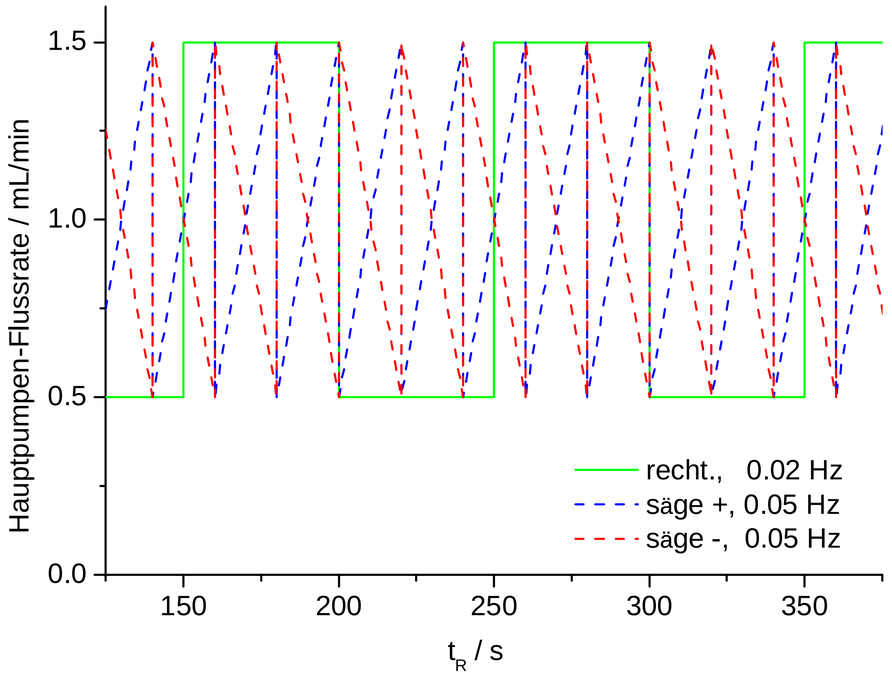


Abbildung 4.26: Rechteck- und sägezahnförmige Oszillationsprofile der Hauptpumpe.

Im Unterschied zu den sinusförmigen Oszillationen nehmen diesmal Druck und Querfluss nicht dasselbe Profil wie der Hauptpumpenfluss an. Im Falle der rechteckigen Oszillation reagieren Druck und Querfluss verzögert auf den plötzlichen Anstieg der Flussgeschwindigkeit der Hauptpumpe. Auch das plötzliche Herabsetzen der Flussgeschwindigkeit wird vom System nur retardiert auf Querfluss und Druck übertragen. Ein ähnliches Verhalten lässt sich auch im Falle der beiden Flussprofile mit Oszillationen in Sägezahnform beobachten. Auch hier reagiert das System verzögert auf abrupte Änderungen des angelegten Hauptpumpenflusses (siehe Abbildung 4.27).

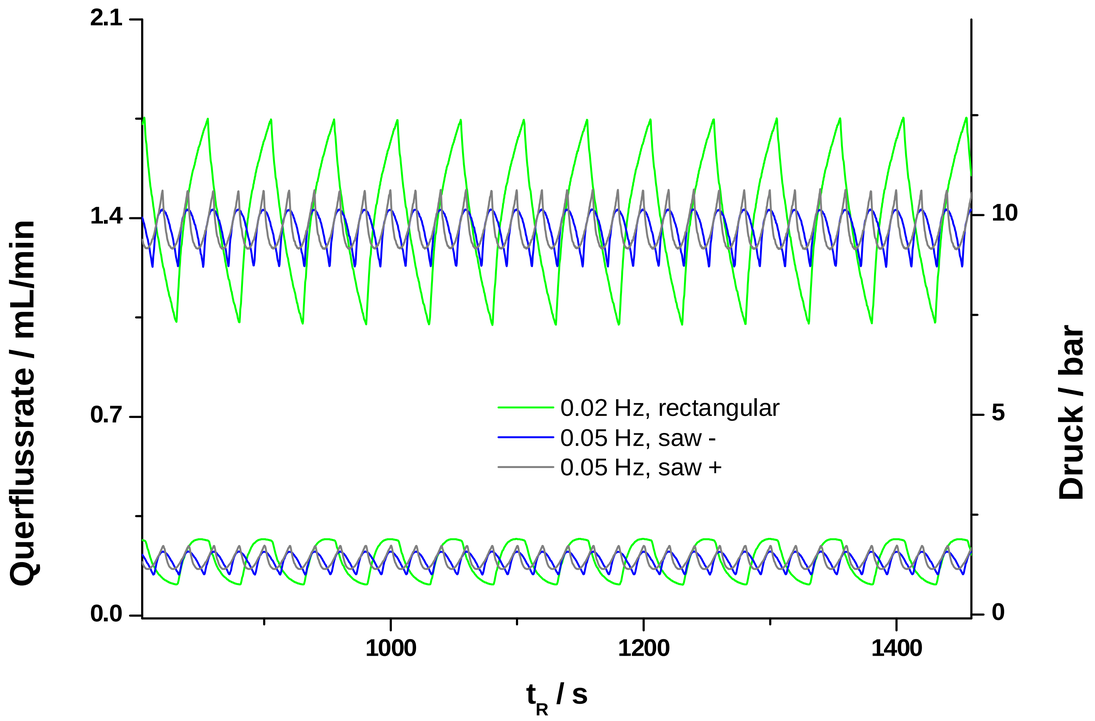


Abbildung 4.27: Auswirkung der rechteck- und sägezahnförmigen Oszillationen der Hauptpumpe auf die Querflussgeschwindigkeit und den Druck.

Die Ergebnisse der unter den angegebenen, rechteckförmigen Flussbedingungen durchgeführten Messungen sind in Abbildung 4.28 dargestellt. Zum Vergleich ist erneut das Messsignal unter konstanten Flussbedingungen (schwarze Linie) wie auch das der sinusförmigen Oszillation bei gleicher Frequenz von 0,02 Hz (blaue Linie) in den Elugrammen abgebildet.

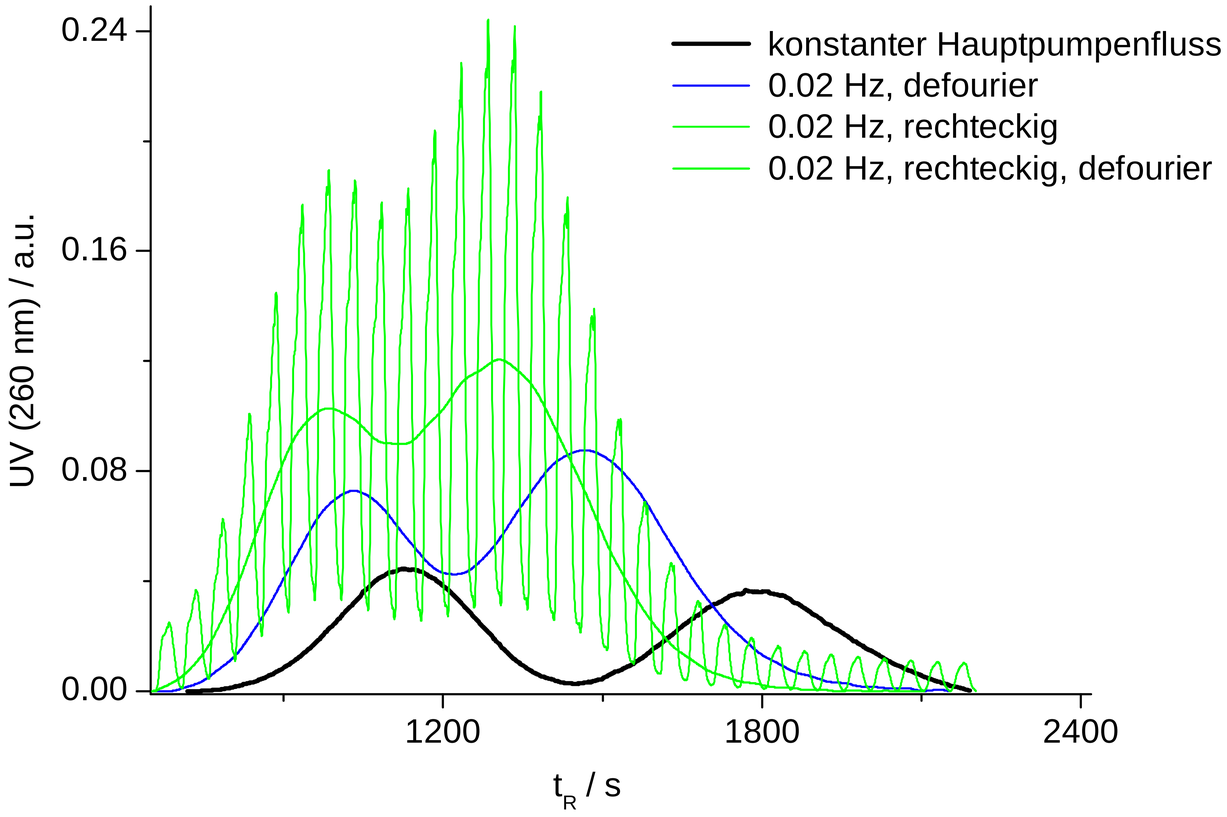


Abbildung 4.28: Vergleich der Elutionsprofile der Polystyrolmischung (PS50+PS100) bei rechteck- (grün) und sinusförmiger (blau) Oszillation und bei konstantem Hauptpumpenfluss (schwarz). (Tensid: 100 mg/L SDS, Spacer: 190 µm, Elektrolyt: 5 mmol/L NaCl, Membran: regenerierte Cellulose (10 kDa)).

Vergleicht man die erhaltenen Retentionszeiten der untersuchten Polystyrolpartikel, lässt sich bei der rechteckigen Veränderung der Flussgeschwindigkeiten eine noch schnellere Elution der Probe feststellen. Auch in Abbildung 4.28 wurde das „verrauschte“ Signal mittels Fourieranalyse zum besseren Vergleich geglättet. Insbesondere erfahren die größeren Partikel (Radius 51 nm) eine deutlich stärkere Beschleunigung bezüglich der Elutionszeit. Als Konsequenz dieser Tatsache rücken die Peakmaxima enger zusammen und die Fraktionierung der Partikel verschlechtert sich. Eine sägezahnförmige Veränderung des Hauptpumpenflusses bewirkt ebenfalls eine frühere Elution der Partikel. Es lassen sich jedoch keine Unterschiede bezüglich der Retentionszeiten für die verschiedenen Varianten (säge+/säge-) beobachten (siehe Abbildung 4.29).

Eine mögliche Erklärung für die Verschiebung der Elutionszeiten könnte erneut eine Veränderung der Kanalhöhe sein. Bei höheren Drücken öffnet sich der Kanal nicht mehr weit genug um den bei niedrigeren Drücken entstandenen „Verschluss“ zu kompensieren (besonders ausgeprägt im Falle einer rechteckförmigen Oszillation).

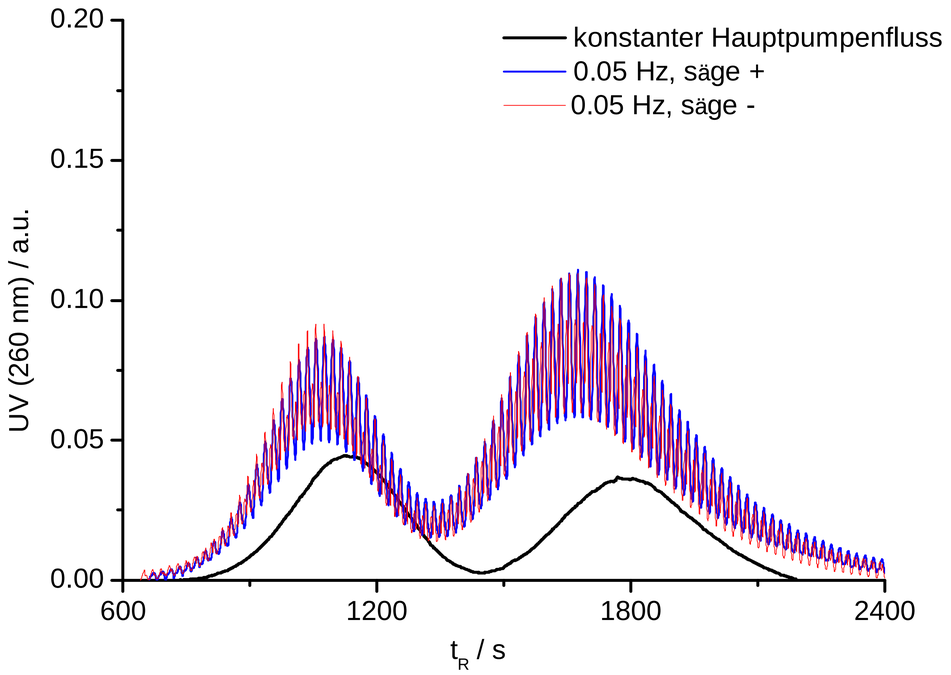


Abbildung 4.29: Vergleich der Elutionsprofile der Polystyrolmischung (PS50+PS100) bei sägezahnförmiger (blau: säge+; rot: säge-) Oszillation der Hauptpumpe und bei konstantem Hauptpumpenfluss (schwarz). (Tensid: 100 mg/L SDS, Spacer: 190 µm, Elektrolyt: 5 mmol/L NaCl, Membran: regenerierte Cellulose (MWCO: 10 kDa)).

Folglich wird aufgrund der reduzierten Kanalhöhe die Elution der Partikel beschleunigt. Abschließend lässt sich festhalten, dass eine Fraktionierung auch unter nicht konstanten Flussbedingungen während der Elution möglich ist. Die angelegten Oszillationen führten in allen Fällen zu einer beschleunigten Separation der vermessenen Partikel. Die deutlichsten Verschiebungen hin zu kürzeren Retentionszeiten traten bei Frequenzen von 0,02 Hz auf. Rechteckförmige Veränderungen der Hauptpumpenflussgeschwindigkeit führten zu kürzeren Elutionszeiten als sinusförmige Oszillationen. Auffällig war, dass insbesondere größere Partikel unter dem Einfluss der oszillierenden Felder einer stark beschleunigten Elution unterlagen. Für die Zukunft sollte es daher möglich sein solche Felder gezielt zur Trennung größerer Partikel einzusetzen und die dafür üblichen langen Retentionszeiten erheblich zu verkürzen. Um die Vermutung zu bestätigen, dass der entscheidende Parameter für die Verschiebung der Retentionszeiten, die Veränderung der Kanalhöhe aufgrund der Oszillationen des Querflusses ist, sollten Messungen mit unverformbaren Keramikmembranen durchgeführt werden. Werden solche Membranen verwendet, ist eine Änderung der Kanalhöhe, hervorgerufen durch Druckänderungen, nicht länger möglich.

5 Poly(organosiloxan)-Nanopartikel mit Hohlkugel Architektur

5.1 Einleitung

Poly(organosiloxan)-Nanopartikel sind als amphiphile Siloxan-Netzwerke gezielt synthetisch zugänglich. Von besonderem Interesse sind dabei Kern-Schale- und Hohlkugel Architekturen als vielversprechende und interessante Strukturen für zukünftige Anwendungen, wie zum Beispiel für moderne Release- und Container-Systeme, beispielsweise für Pflanzenschutzmittel und pharmazeutische Wirkstoffe. Polyorganosiloxan-Nanokugeln bestehen aus einem Siloxan-Netzwerk, dessen Zusammensetzung und Aufbau während der Synthese gesteuert werden können. Die resultierenden Nanopartikel lassen sich mit geringer Größendispersität im Größenbereich zwischen ca. 15 bis 150 nm im Durchmesser herstellen. Die Synthese gliedert sich in zwei Teilschritte. Zunächst werden in wässriger Dispersion Alkoxysilan-Monomere unter saurer oder basischer Katalyse hydrolysiert und kondensiert. Durch sequentielle Monomerzugabe können auf diese Weise auch unterschiedliche Kern-Schale-Architekturen hergestellt werden. Werden dabei für den Kern lediglich kettenbildende Monomere verwendet, deren reaktive Endgruppen anschließend abgesättigt werden, lassen sich diese nach dem Aufbau zweier Schalen durch Ultrafiltration aus dem Netzwerk herauslösen. Dies führt zur Bildung von Hohlkugeln. Wesentlicher Schritt zum Erhalt von partikulär redispergierbaren Materialien ist die Absättigung von reaktiven Oberflächengruppen, woraufhin die abschließend isolierten Nanopartikel in organischen Lösungsmitteln dispergierbar sind. Die Einführung von zusätzlichen funktionellen Gruppen in der Schale der Systeme ermöglicht eine weitere Modifizierung der Oberflächeneigenschaften. So können beispielsweise Hydridfunktionalitäten genutzt werden, um die Kern-Schale-Systeme durch eine Kopplungsreaktion mit Poly(ethylenoxid) wasserlöslich zu machen. In Hinblick auf die Verwendung als Release-Systeme für pharmazeutische Wirkstoffe ist dabei eine geringe Polydispersität notwendig. In vorhergehenden Arbeiten wurden bereits Synthesestrategien zur Darstellung von monomodalen Poly(organosiloxan)partikeln mit Kern-Schale-Architektur durch basisch katalysierte Polykondensation erarbeitet. Ausschlaggebend für die Monomodalität der Probe war dabei die Wahl des richtigen Flottenverhältnisses S. Eine monomodale Verteilung der Nanopartikel mit niedriger Polydispersität konnte bei einem Verhältnis von S=0,08 realisiert werden. Unter sauren Bedingungen führt dieses Flottenverhältnis jedoch zu einer bimodalen Verteilung der Partikel. Erste Untersuchungen bezüglich der im sauren Milieu auftretenden

Bimodalität wurden bereits in der Dissertation von S. Scholz durchgeführt. Auch hier scheint das Flottenverhältnis einen Einfluss auf die Größenverteilung zu haben. Durch vorherige Arbeiten konnte ebenfalls gezeigt werden, dass die Ursache der bimodalen Größenverteilung der Polyorganosiloxannanokugeln wahrscheinlich in der Synthese der Kerndispersion zu finden ist.

5.2 **Synthese der Poly(organosiloxan)partikel mit Kern-Schale-Architektur**

Der erste Schritt bei der Synthese von Hohlkugeln ist die Kondensation des Kerns aus Diethoxydimethylsilan (D). Der Kern enthält noch reaktive Hydroxy- und Alkoxygruppen, die durch Zugabe des Endstoppers Trimethylethoxysilan (M) abgesättigt werden. Nach einer Woche Rühren wird auf den Kern eine erste Schale bestehend aus einem Gemisch von p-Chlormethylphenyltrimethoxysilan (ClBz-T), Diethoxydimethylsilan (D) und Trimethoxymethylsilan (T) aufkondensiert. Nach einer Reaktionszeit von vier Stunden wird eine Monomermischung aus Diethoxydimethylsilan und Trimethoxymethylsilan (T) für die zweite Schale zudosiert (siehe Abbildung 5.1).

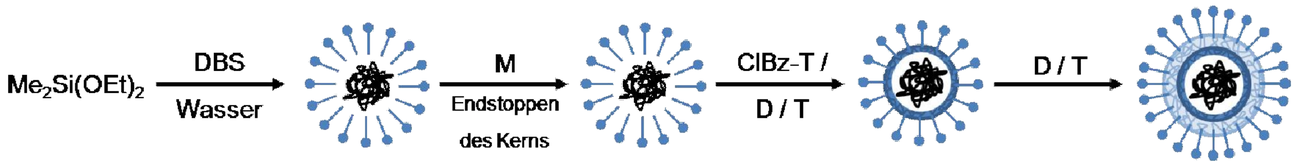


Abbildung 5.1: Syntheseschema zur Darstellung von Kern-Schale-Partikeln.

Die exakt verwendeten Momomermengen sind in Tabelle 7.1 im experimentellen Teil dieser Arbeit angegeben. Durch das Endstoppen der Kernpolymerisation sind die PDMS-Ketten passiviert. Sie sind dadurch nicht an die sie umgebende Schale gebunden und können infolgedessen, nach der Überführung in beispielsweise THF, durch Ultrafiltration von den Hohlkugeln abgetrennt werden. Die Synthesen wurden sowohl im basischen wie auch im sauren Milieu durchgeführt. Im Fall der basisch durchgeführten Synthese erfolgte die Reaktion in einer wässrigen Dispersion bestehend aus Milli-Q-Wasser, dem Tensid Benzethoniumchlorid und einer 10% (w/w) Natrimhydroxidlösung als Katalysator. Bei der sauren Synthese besteht die wässrige Dispersion aus Milli-Q-Wasser und Dodecylbenzolsulfonsäure. Letztere dient dabei gleichzeitig als Tensid und Katalysator. Das Flottenverhältnis wurde für die basische Synthese auf S = 0,08 und für die saure Synthese zunächst auf S=0,02 eingestellt.

5.3 Charakterisierung der wässrigen Dispersionen der Poly(organosiloxan)-Partikel mit Kern-Schale-Architektur

Die Charakterisierung der Proben erfolgte durch die asymmetrische Fluss Feld-Fluss Fraktionierung (AF-FFF) und mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS). Ein Vorteil der AF-FFF ist, dass die Kondensation in wässriger Dispersion ohne zusätzliche Aufarbeitungschritte verfolgt werden kann. Dazu wurden Dispersionen nach Aufbringen der ersten und der zweiten Schale untersucht. Die wässrigen Dispersionen der Proben wurden in einem Verhältnis von 1:100 mit Milli-Q-Wasser verdünnt und in einem Volumen von 20 µL pro Messung injiziert. Die Flussgeschwindigkeit des Querflusses während der Elution wurde bei allen Messungen innerhalb von 1050 Sekunden linear von 2,0 mL/min auf 1,0 mL/min reduziert. Der Detektorfluss betrug immer 1,0 mL/min. Alle Experimente wurden unter Verwendung einer regenerierten Cellulose Membran (10 kDa) und einem 190 µm Spacer durchgeführt. Als Laufmittel wurde Milli-Q-Wasser mit 100 mg/L Tween 20 und 5 mmol/L NaCl verwendet. Zur Detektion wurde ein UV-Detektor bei einer Wellenlänge von 254 nm verwendet. Abbildung 5.2 zeigt zwei Messungen von basisch hergestellten Kern-Schale Partikeln. Die erste Messung (rote Linie) zeigt das Elutionsprofil nach Kondensation der ersten Schale. Die grüne Linie repräsentiert die Größenverteilung nach Synthese der zweiten Schale. Neben der erwarteten monomodalen Verteilung der Probe kann ein Größenzuwachs von etwa 3 nm von der ersten zur zweiten Schale beobachtet werden.

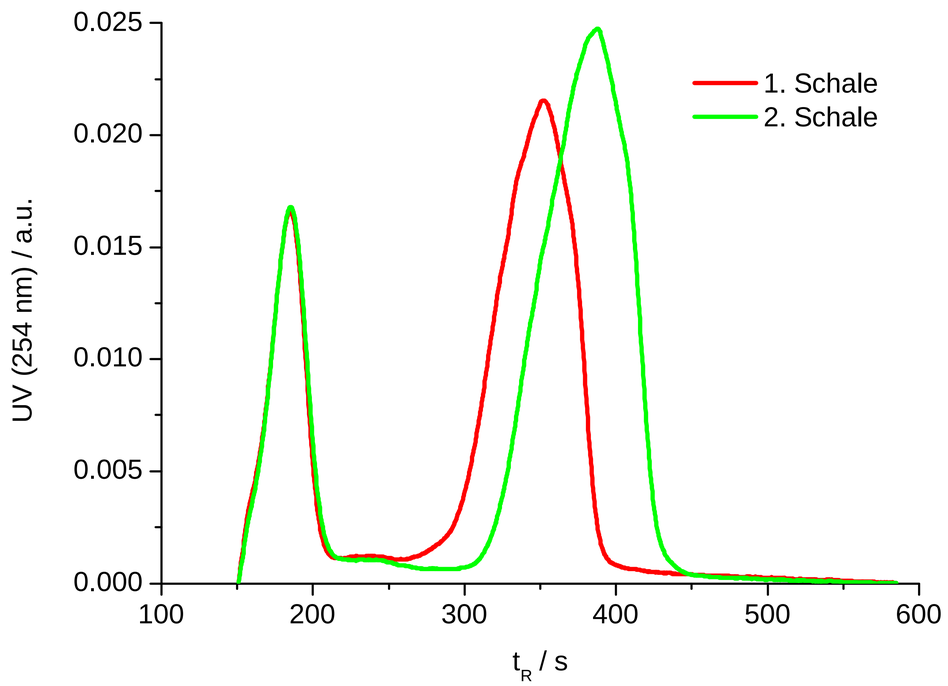


Abbildung 5.2: Elutionsprofil der wässrigen Dispersion basisch katalysierter Kern-Schale Systeme nach Kondensation der 1. und 2. Schale (Tensid: 100 mg/L TWEEN20, Spacer: 190 µm, Elektrolyt: 5 mmol/L NaCl, Membran: regenerierte Cellulose (MWCO: 10kDa)).

Im Vergleich dazu erhält man für die sauer synthetisierten Kern-Schale-Systeme einen bimodalen Verlauf (siehe Abbildung 5.3). Analog zu der basischen Synthese ist auch hier nach Kondensation der zweiten Schale ein Anstieg der Radien der zweiten Schale zu beobachten.

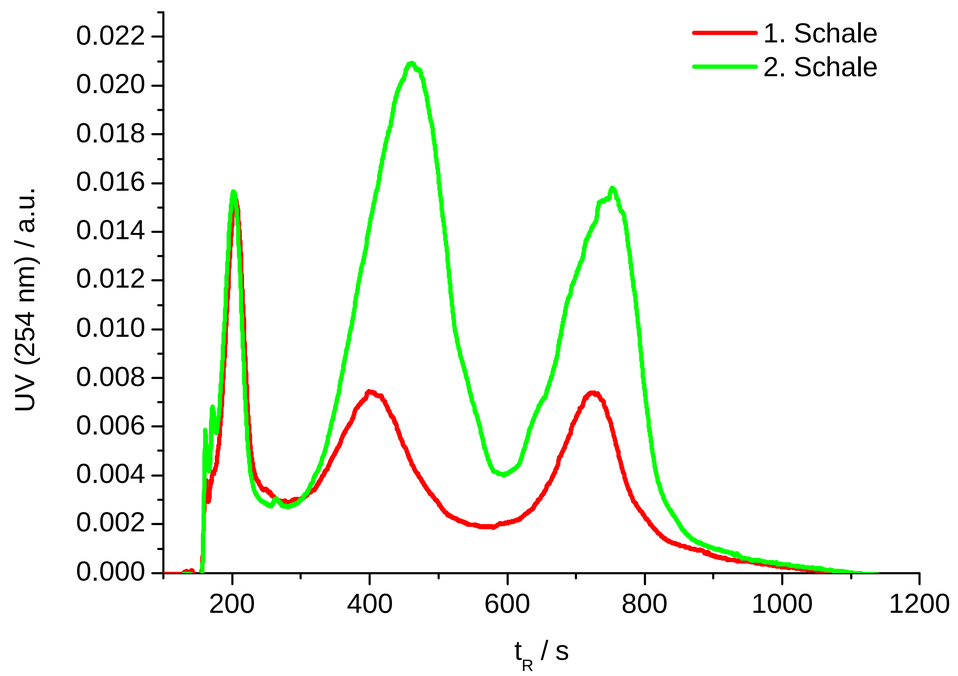


Abbildung 5.3: Elutionsprofil der wässrigen Dispersion sauer katalysierter Kern-Schale Systeme nach Kondensation der 1. und 2. Schale (Tensid: 100 mg/L TWEEN20, Spacer: 190 µm, Elektrolyt: 5 mmol/L NaCl, Membran: regenerierte Cellulose (MWCO: 10kDa)).

Ein Vergleich der aus den AF-FFF und DLS-Messungen bestimmten Größen ist in Tabelle 5.1 angegeben.

Probe		**AF-FFF**		**DLS**	**TEM**	
		$R_{h,1}$/nm	**$R_{h,2}$/nm**	**$R_{h,app}$**	**R_1/nm**	**R_2/nm**
basisch katalysierte Kern-Schale -Partikel	1. Schale	14,2	-	14,1 nm	-	-
	2. Schale	17,1	-	17,4 nm	15,0	-
sauer katalysierte Kern-Schale -Partikel	1. Schale	22,4	52,2	-	-	-
	2. Schale	27,6	57,0	-	23,0	52,0

Tabelle 5.1: Hydrodynamische Radien aus DLS und AF-FF, außerdem Radien aus TEM Messungen der wässrigen Dispersion von basisch und sauer katalysierten Kern-Schale-Systemen.

Für die saure bimodale Probe wurde auf eine Charakterisierung mittels DLS verzichtet, da die Methode nicht in der Lage ist, die Unterschiede in den beiden Größen aufzulösen und somit lediglich einen Mittelwert liefern würde. Die mit der AF-FFF ermittelten Radien wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht absolut bestimmt, da die

Kanalhöhe über die gesamte Länge des Kanals vermutlich nicht konstant ist (siehe Kapitel 4). Stattdessen wurde eine Kalibrierung mit engverteilten Polystyrolstandards mit unterschiedlichen Partikelgrößen durchgeführt. Die Auswertung der Elugramme erfolgte durch Ermittlung der Retentionszeiten am Peakmaximum, die dann mit Hilfe der Kalibrierung in den entsprechenden Radius umgerechnet wurden. Zusätzlich zu den AF-FFF und DLS Untersuchungen wurden die Partikel noch mit dem Transmissionselektronenmikroskop als bildgebende Charakterisierungs-methode analysiert (siehe Abbildung 5.4).

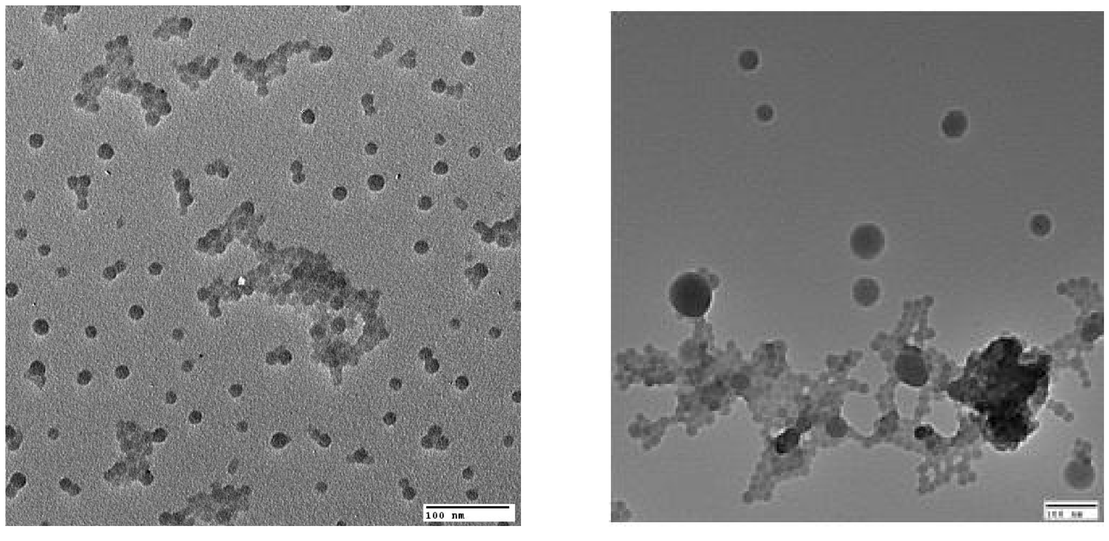


Abbildung 5.4: TEM-Aufnahmen (Balken = 100 nm) der wässrigen Dispersion von basisch (links) und sauer (rechts) katalysierten Kern-Schale-Partikeln.

5.4 **Synthese der Hohlkugeln**

In vorangegangenen Arbeiten[26] konnte bereits gezeigt werden, dass das Abtrennen der Kerne von den synthetisierten Kugeln durch Ultrafiltration möglich ist (siehe Abbildung 5.5).

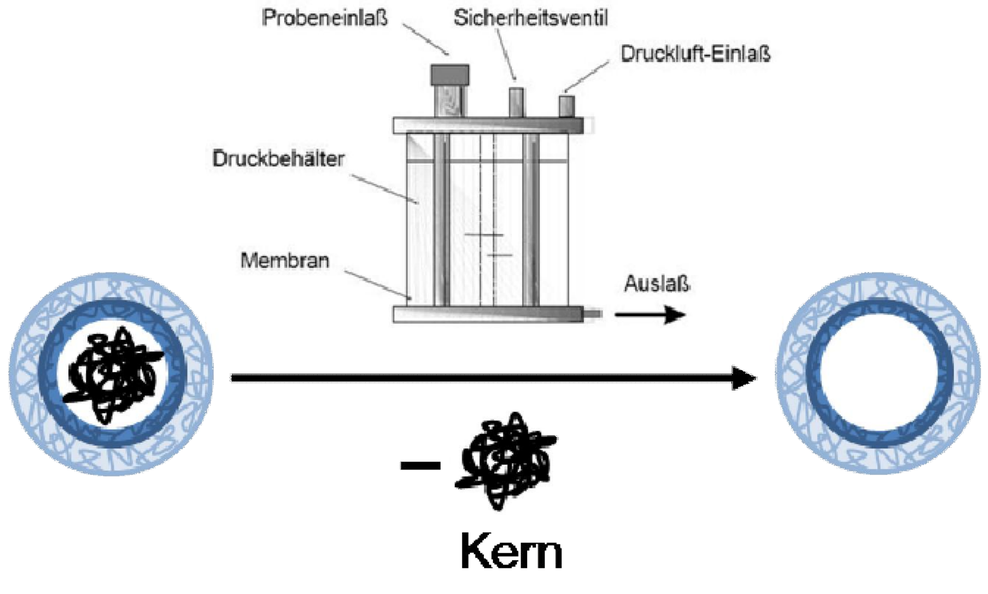


Abbildung 5.5: Schematische Darstellung des Herauslösens des Kerns mittels Ultrafiltration.

Hierzu wird das in einem Lösungsmittel gelöste Substanzgemisch in eine gasdichte Rührzelle gefüllt. Unter Druck (1-2 bar) wird das Substanzgemisch durch eine Membran mit definierter Porenverteilung gepresst. Das Lösungsmittel und die darin gelösten kleineren Moleküle können den Filter ungehindert passieren. Die größeren Anteile bleiben in der Rührzelle zurück. Durch die entsprechende Auswahl der Membran und Porengröße kann die maximale Größe der abzutrennenden Partikel festgelegt werden. Die verwendeten Membranen bestanden aus regenerierter Cellulose mit einem MWCO von 30 kDa. Für den Ultrafiltrationsprozess wurden die synthetisierten Kern-Schale Partikel in THF redispergiert und in der Ultrafiltrationszelle für eine Stunde ohne Druck gerührt, so dass die Ketten aus dem Netzwerk diffundieren können. Der Ultrafiltrationsprozess wurde so lange wiederholt bis sämtliche Ketten aus dem Kugelinneren herausgelöst waren. Das Herauslösen der Kerne lässt sich sehr gut mit der Gelpermeationschromatographie (GPC) verfolgen. Abbildung 5.6 zeigt exemplarisch die Chromatogramme der basisch katalysierten Partikel vor und nach der Ultrafiltration.

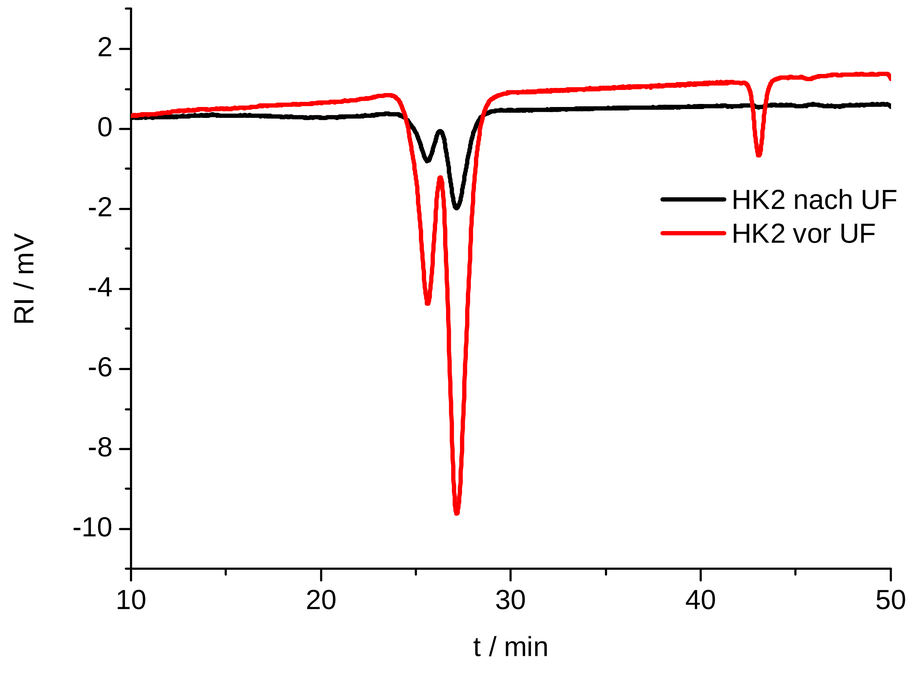


Abbildung 5.6: GPC-Chromatogramme basisch katalysierter Poly(organosiloxan) Partikel vor (rot) und nach (schwarz) der Ultrafiltration.

Die PDMS-Ketten werden vor der Ultrafiltration bei 43 Minuten detektiert, danach ist in diesem Bereich kein Signal mehr vorhanden. Neben dem Signal der eigentlichen Poly(organosiloxan)-Partikel bei 27 Minuten ist noch jeweils ein weiterer Peak bei geringfügig kürzeren Zeiten zu beobachten. Die Doppelpeakbildung ist auf die Ausbildung von Aggregaten zurückzuführen. Eine Aggregation der Siloxanpartikel tritt vor allem ein, wenn die Partikel länger als Feststoff gelagert werden. In

vorangegangenen Arbeiten konnte auch gezeigt werden, dass die Tendenz zur Aggregation bei Kugeln, die p-Chlormethylphenyltrimethoxysilan, enthalten erhöht ist.

Einen optischen Nachweis der erfolgreichen Synthese von Hohlkugeln liefern die in Abbildung 5.7 gezeigten TEM-Aufnahmen von sauer und basisch katalysierten Siloxankugeln. Weiterhin lässt sich bei den mittels saurer Katalyse synthetisierten Partikeln die bimodale Größenverteilung beobachten.

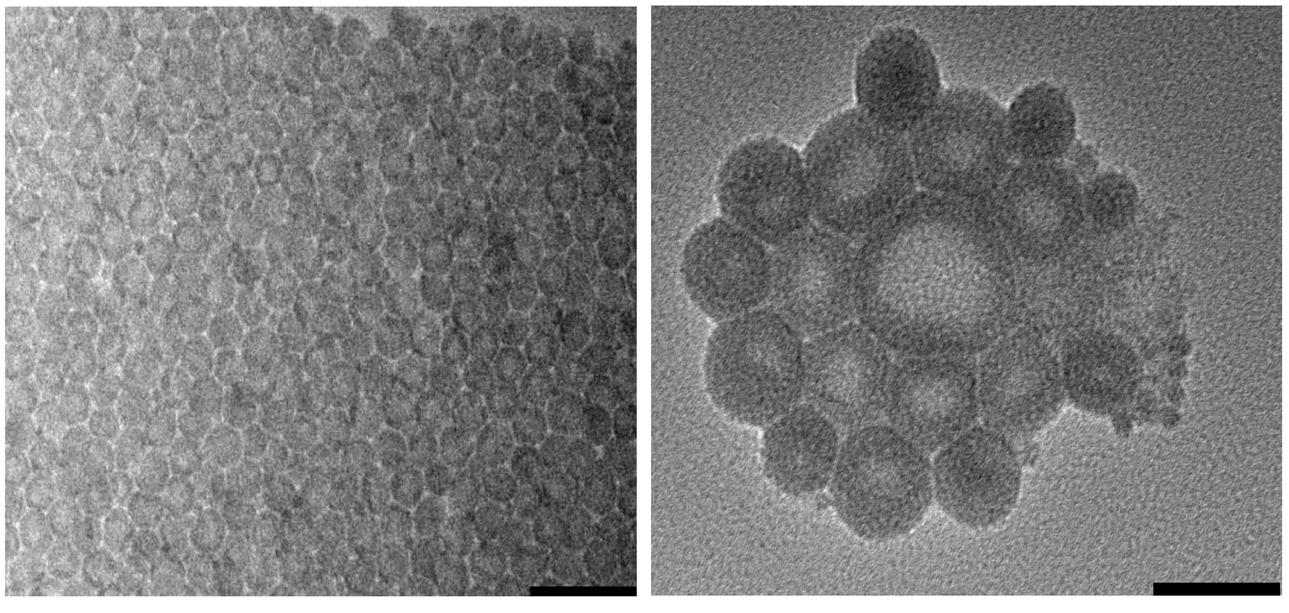


Abbildung 5.7: TEM-Bilder (Balken=100 nm) basisch (links) und sauer (rechts) katalysierter Hohlkugeln.

5.5 **Einflusses verschiedener Parameter auf die Bimodalität**

5.5.1 **Temperatur**

In vorangegangenen Arbeiten konnte bereits gezeigt werden, dass die basisch katalysierte Polykondensation von Alkoxysilanen im Sol-Gel-Prozess im Bereich zwischen 20°C und 60°C kaum temperaturabhängig ist. Im Bereich höherer Temperaturen ist die Stabilitätsgrenze des Systems erreicht und die Dispersion bricht. Im Temperaturbereich zwischen 0°C und 20°C konnte mit sinkender Temperatur ein Anstieg der Molmasse und des hydrodynamischen Radius der Teilchen beobachtet werden. Vergleichbare Experimente bei der sauer katalysierten Polykondensation zeigten in diesem Temperaturintervall den gegenläufigen Trend. Mit sinkender Temperatur sinkt auch der Partikelradius, jedoch wird die Bimodalität der sauren Systeme nicht beeinflusst. In dieser Arbeit wurde der Temperaturbereich bei der Synthese der sauer katalysierten Polykondensation erweitert und der Einfluss auf die Bimodalität betrachtet. Die Herstellung der Polyorganosiloxan-Netzwerke erfolgte analog der in Abschnitt 5.2 beschriebenen Synthese, allerdings bei verschiedenen Temperaturen. AF-FFF Untersuchungen der wässrigen Dispersionen nach

Kondensation der zweiten Schale lieferten die in Abbildung 5.8 dargestellten Elutionsprofile.

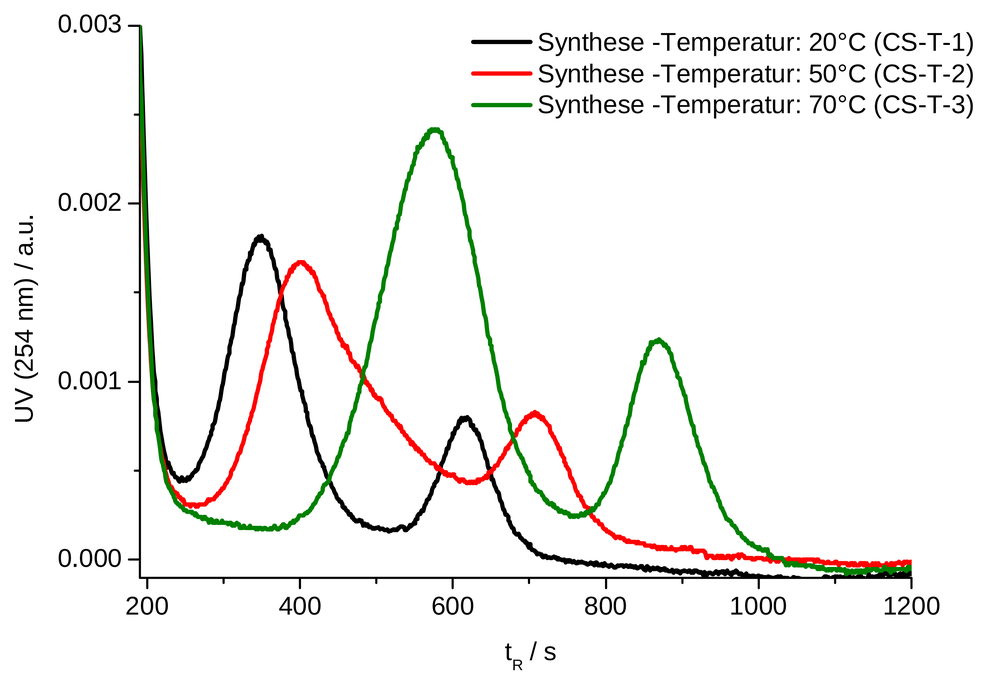


Abbildung 5.8: Elutionsprofile der wässrigen Dispersionen von sauer katalysierten Kern-Schale Systemen bei unterschiedlicher Reaktionstemperatur (Tensid: 100 mg/L TWEEN20, Spacer: 190 µm, Elektrolyt: 5 mmol/L NaCl, Membran: regenerierte Cellulose (MWCO: 10kDa)).

Man kann deutlich erkennen, dass die Bimodalität des Systems auch in diesem Temperaturbereich unbeeinflusst bleibt. Allerdings lässt sich im Gegensatz zur basischen Polykondensation eine Temperaturabhängigkeit der Reaktion feststellen. Mit steigender Reaktionstemperatur steigen auch die hydrodynamischen Radien sowohl der kleineren als auch der größeren Population an (siehe Tab. 5.2). Bei einer Temperatur von 80°C während der Polykondensation bricht auch hier analog zur basisch katalysierten Synthese die Dispersion und die Poly(organosiloxan)-Partikel aggregieren.

Probe	**AF-FFF**		**DLS**			
	$R_{h,1}$/nm	**$R_{h,2}$/nm**	**$R_{h,1}$/nm**	**$R_{h,2}$/nm**	**$\mu_{2,1}$**	**$\mu_{2,2}$**
CS-T-1 (T=20°C)	24,4	60,4	23,0	56,3	0,03	0,05
CS-T-1 (T=50°C)	31,4	72,6	28,6	75,5	0,09	0,09
CS-T-1 (T=70°C)	54,5	94,2	52,2	85,3	0,08	0,12

Tabelle 5.2: Hydrodynamische Radien und μ_2-Werte aus der DLS und hydrodynamische Radien aus AF-FFF der wässrigen Dispersion von basisch und sauer katalysierten Kern-Schale-Systemen.

Arbeiten von McCormik zeigen, dass die Polykondensationsreaktion ein diffusionskontrollierter Prozess ist, und somit stark von der Viskosität des Systems abhängig ist. Die Viskosität des Reaktionsmediums nimmt mit steigender Temperatur ab. Quantitativ wird diese Temperaturabhängigkeit durch die Arrhenius-Andrade-Beziehung beschrieben (siehe Gleichung 5.1).

$$\eta = A \bullet \exp\left(\frac{b}{T}\right) \tag{5.1}$$

Die Beziehung zeigt einen linearen Zusammenhang zwischen dem Kehrwert der Temperatur T und dem Logarithmus der Viskosität η (A und b sind empirische Konstanten). Mit abnehmender Viskosität des Reaktionsmediums nimmt wiederum die intermolekulare Kondensationsgeschwindigkeit zu, wohingegen die Hydrolysereaktion weitgehend unbeeinflusst bleibt. Die Beschleunigung der intermolekularen Kondensation führt zu Partikeln mit größeren Radien. Weiterhin ist in Abbildung 5.8 zu erkennen, dass mit zunehmender Reaktionstemperatur nicht nur der Partikelradius der beiden Populationen zunimmt, sondern auch die jeweilige Größenverteilung der Fraktionen. Um ein Maß für die Zunahme der Polydispersitäten zu bekommen wurden die wässrigen Dispersionen mittels der AF-FFF separiert und die einzelnen Fraktionen mit der dynamischen Lichtstreuung untersucht. Für kugelsymmetrische Teilchen repräsentieren die μ_2-Werte aus dem Kumulantenfit der DLS ein qualitatives Maß für die Polydispersität einer Probe (siehe Tabelle 5.2). Die Ergebnisse der Kumulantenfits der DLS-Messungen weisen ebenfalls auf eine mit der Temperatur zunehmende Polydispersität der Kern-Schale-Netzwerke hin. Die breitere Verteilung der Fraktionen lässt sich durch die Hydratisierung des Tensids (DBS) erklären. Generell vergrößern anionische Tenside durch Adsorption der langkettigen Anionen an den Monomertröpfchen das negative Grenzflächenpotential. Dadurch wird die elektrische Doppelschicht verstärkt und das Potentialmaximum, welches vor der Koaleszenz der Tröpfchen überschritten werden muss, erhöht. Zusätzlich kommt bei allen Tensiden noch die Schutzwirkung der Hydrathülle hinzu. Bei niedrigen Temperaturen liegen viele Wasserstoffbrücken vor. Das Amphiphil ist folglich gut wasserlöslich. Mit steigender Temperatur wird das Tensid zunehmend dehydratisiert. Gleichzeitig verbessert sich die Löslichkeit des lipophilen Teils, die Mischbarkeit von Wasser und Tensid lässt nach und die Stabilität der Emulsion verringert sich. Infolge dessen nimmt die Koaleszenzgeschwindigkeit und damit auch die Polydispersität der wässrigen Dispersion mit steigender Temperatur zu. Zusätzlich wird durch die bereits angesprochene Erniedrigung der Viskosität und die daraus resultierende

Beschleunigung aller Fließvorgänge im System die Stabilität weiter beeinträchtigt. Ebenfalls zu berücksichtigen ist noch die größere Eigenbewegung der dispergierten Phase bei höherer Temperatur. Anhand dieser Überlegungen lässt sich auch das Brechen der Dispersion bei noch höherer Temperatur verstehen.

5.5.2 **Flottenverhältnis**

Ein weiterer Parameter, dessen Einfluss auf die Bimodalität des sauer katalysierten Systems untersucht wurde, ist das sogenannte Flottenverhältnis *S*. Aus vorangegangenen Arbeiten konnte bereits für die basisch katalysierte Polykondensation eine Abhängigkeit des Partikelradius von dem Tensid-zu-Monomer-Verhältnis beobachtet werden. Mit zunehmender Menge an Tensid bei gleichbleibender Monomermenge, also steigendem Flottenverhältnis, sinkt die Größe der polymerisierten Partikel. Analog wurde die Tensidmenge in der wässrigen Dispersion bei der sauer katalysierten Synthese verändert und der Einfluss sowohl auf die Partikelgröße wie auch auf die Bimodalität der sphärischen Nanopartikel hin untersucht. Das Flottenverhältnis wurde im Bereich zwischen S=0,03 und S=0,001 variiert. Die entsprechenden Elutionsprofile der AF-FFF Messungen sind in Abbildung 5.9 dargestellt.

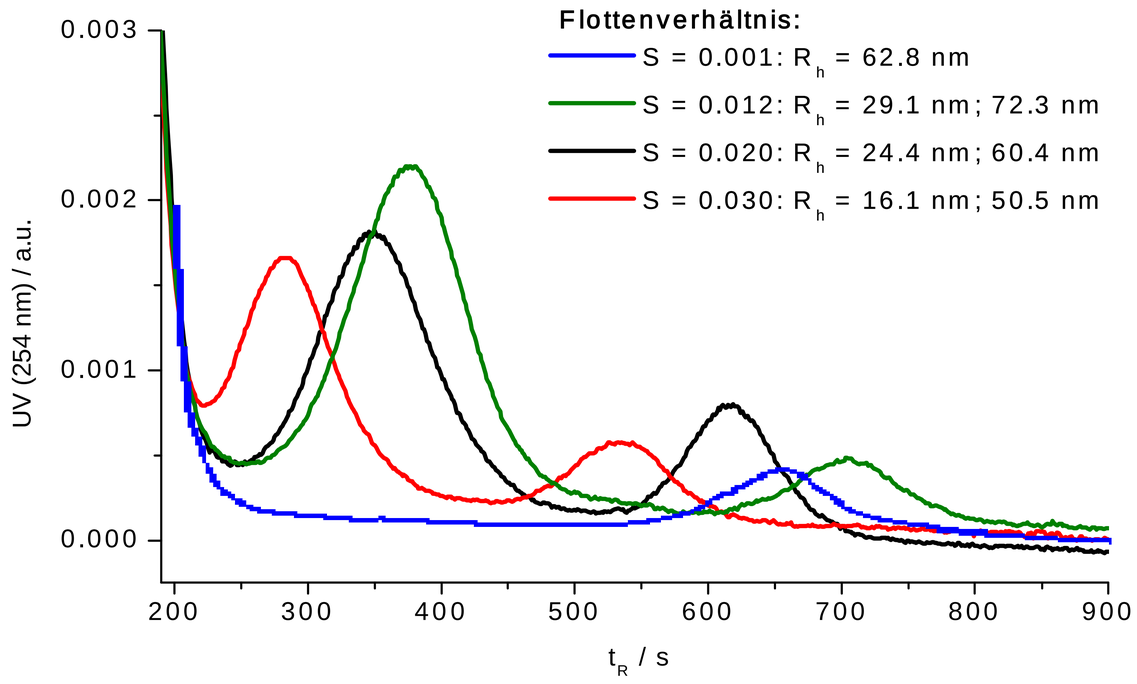


Abbildung 5.9: Elutionsprofile der wässrigen Dispersionen von sauer katalysierten Kern-Schale Systemen bei unterschiedlichem Flottenverhältnis (Tensid: 100 mg/L TWEEN20, Spacer: 190 µm, Elektrolyt: 5 mmol/L NaCl, Membran: regenerierte Cellulose (MWCO: 10kDa)).

Vergleicht man die Elugramme, erkennt man in Übereinstimmung zur basisch katalysierten Synthese, dass mit abnehmender Menge an Tensid die Partikel größer

werden. Bei sehr niedrigen Flottenverhältnissen geht sogar die Bimodalität des Systems verloren und man erhält eine monomodale Verteilung. Die Größe der Partikel entspricht in etwa der Größe der zweiten Population der bimodalen Probe. Eine weitere Reduktion der Tensidmenge führt zum Brechen der Dispersion. Es ist bekannt, dass durch eine Erhöhung der Tensidmenge vor der Emulgierung eine größere spezifische Oberfläche stabilisiert werden kann. Dadurch sinkt die Größe der hergestellten Emulsionströpfchen und gleichzeitig steigt ihre Anzahl. Im Falle eines Flottenverhältnisses von S=0,001 scheint die Tensidmenge so gering zu sein, dass nur noch größere Emulsionströpfchen stabilisiert werden können und somit eine monomodale Größenverteilung auftritt.

5.5.3 **pH-Wert**

Eine Erniedrigung des Flottenverhältnisses führt gleichzeitig zu einer Erhöhung des pH-Wertes. Aufgrund dieser Tatsache lässt sich an Hand der zuvor gewonnen Ergebnisse nicht eindeutig klären, ob wirklich das reduzierte Flottenverhältnis und nicht eventuell die damit verbundene pH-Wert Erhöhung für die beobachtete monomodale Größenverteilung verantwortlich ist. Aus diesem Grund wurden Experimente zur Untersuchung des Einflusses des pH-Wertes durchgeführt. Dazu wurde zunächst der pH-Wert der wässrigen Dispersionen bei einem Flottenverhältnis von S=0,02 (bimodale Größenverteilung) und bei S=0,001 (monomodale Größenverteilung) bestimmt. Messungen des pH-Werts der Dispersionen mit einem Flottenverhältnis von S=0,02 ergaben einen Wert von pH=2,2. Bei S=0,001 wurde ein pH-Wert von pH=3,3 gemessen. In ersten Experimenten wurde das Tensid Dodecylbenzolsulfonsäure durch das entsprechende Natriumsalz (NaDBS) ersetzt. Die Synthesen erfolgten analog zu den zuvor beschriebenen. Erneut wurden die Polykondensationen mit einem Flottenverhältnis von S=0,02 (Probe CS-P-3) und S=0,001 (Probe CS-P-4) durchgeführt. Der pH-Wert der Dispersionen wurde dabei mit verdünnter Salzsäure auf die jeweiligen pH-Werte der Dispersionen, welche mit reinem DBS synthetisiert wurden, eingestellt. Der potentielle Einfluss durch die dabei geringfügig erhöhte Ionenstärke im System wurde als nicht signifikant in Hinblick auf die Größenverteilung angenommen. Die entsprechenden Elugramme der AF-FFF Messungen nach Kondensation der ersten bzw. zweiten Schale sind in den Abbildungen 5.10 und 5.11 dargestellt.

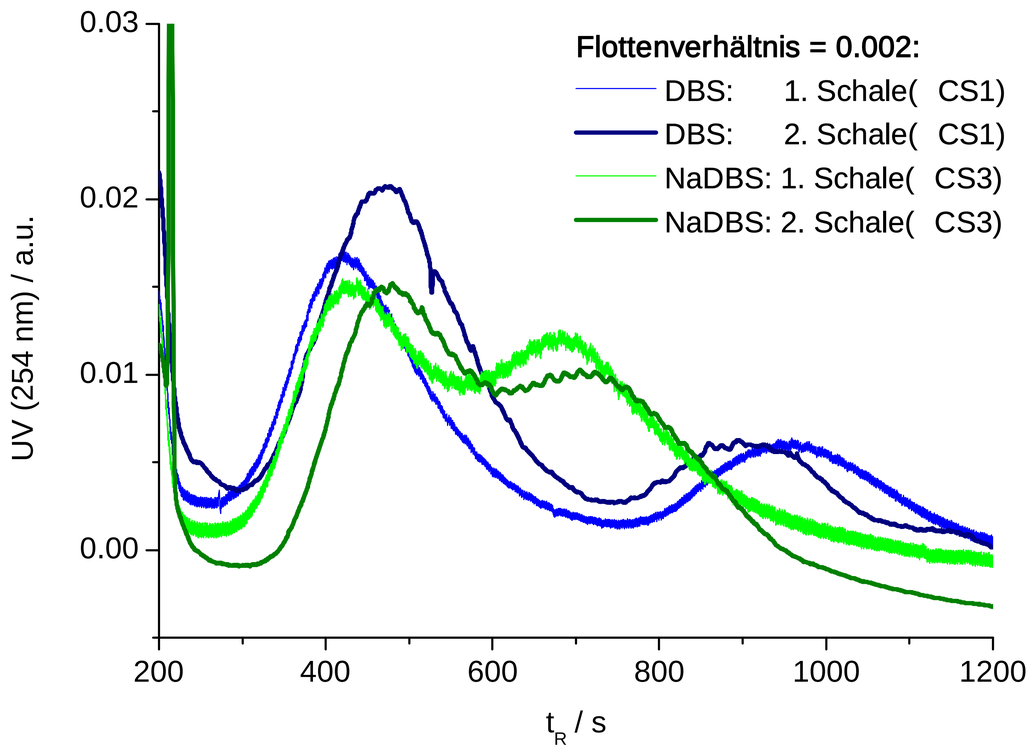


Abbildung 5.10: Elutionsprofile der wässrigen Dispersionen von sauer katalysierten Kern-Schale Systemen mit unterschiedlichen Tensiden bei einem Flottenverhältnis von S=0,02 nach Kondensation der 1. und 2. Schale (Tensid: 100 mg/L TWEEN20, Spacer: 190 µm, Elektrolyt: 5 mmol/L NaCl, Membran: regenerierte Cellulose (MWCO: 10kDa)).

Man erkennt, dass auch unter Verwendung des Natriumsalzes der Dodecylbenzolsulfonsäure bei einem Flottenverhältnis von S=0,02 eine bimodale Verteilung der polymerisierten Partikel auftritt.

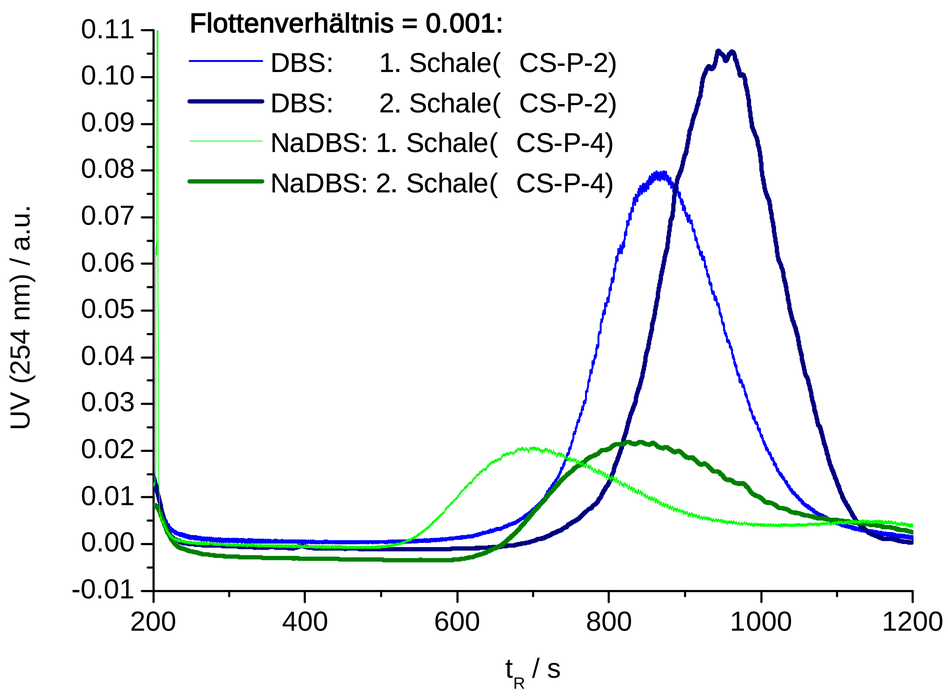


Abbildung 5.11: Elutionsprofile der wässrigen Dispersionen von sauer katalysierten Kern-Schale Systemen mit unterschiedlichen Tensiden bei einem Flottenverhältnis von S=0,001 nach Kondensation der 1. und 2. Schale (Tensid: 100 mg/L TWEEN20, Spacer: 190 µm, Elektrolyt: 5 mmol/L NaCl, Membran: regenerierte Cellulose (MWCO: 10kDa)).

Im Vergleich zu den Partikeln, die mit DBS synthetisiert wurden (Probe CS-P-1 und CS-P-2) fällt auf, dass die Fraktion der größeren Teilchen zu kleineren Radien hin verschoben ist, während die Partikelgrößen bei der kleineren Population annähernd identisch sind.

Die Synthesen bei einem Flottenverhältnis von S=0,001 zeigen unabhängig von dem verwendeten Tensid jeweils die erwartete monomodale Verteilung der erhaltenen Kern-Schale-Systeme. Auch in diesem Fall lässt sich lediglich ein Einfluss in Bezug auf die Größe der Partikel feststellen. Wiederum zeigen die mittels NaDBS als Tensid katalysierten Partikel einen reduzierten hydrodynamischen Radius. Um nun den Einfluss des pH-Werts zu untersuchen wurden Synthesen durchgeführt bei denen der pH-Wert jeweils auf den Wert des anderen Flottenverhältnisses eingestellt wurde. Entsprechend wurde der pH-Wert für eine Reaktion mit NaDBS bei einem Flottenverhältnis von S=0,02 auf 2,23 (Probe CS-P-5) und bei einem Flottenverhältnis von S=0,001 auf 3,33 (Probe CS-P-6) eingestellt. Die Ergebnisse der AF-FFF Messungen sind in Abbildung 5.12 abgebildet.

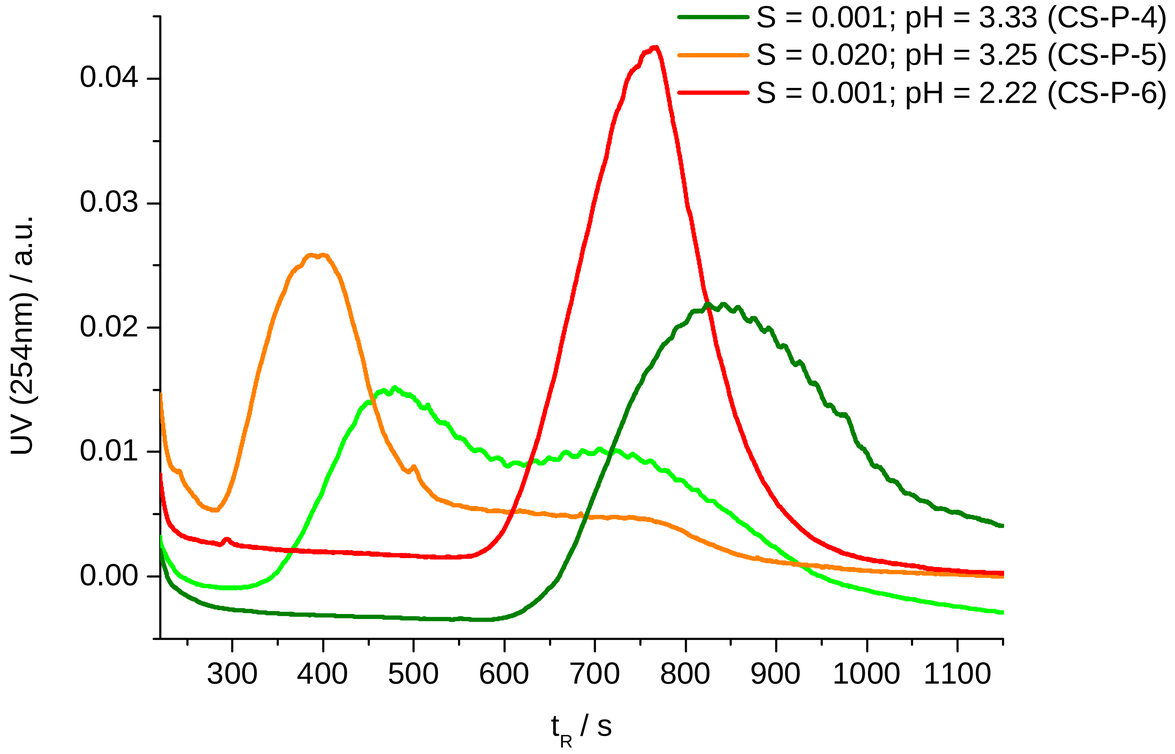


Abbildung 5.12: Elutionsprofile der wässrigen Dispersionen von sauer katalysierten Kern-Schale Systemen bei Variation des pH-Wertes und des Flottenverhältnisses (Tensid: 100 mg/L TWEEN20, Spacer: 190 µm, Elektrolyt: 5 mmol/L NaCl, Membran: regenerierte Cellulose (MWCO: 10kDa)).

Auch in diesen Elutionsprofilen lässt sich erneut bei einem Flottenverhältnis von S=0,02 eine bimodale Verteilung der entstandenen Poly(organosiloxan)partikel beobachten. Diese ist zwar nicht mehr ganz so ausgeprägt wie im vorherigen Fall, aber dennoch deutlich erkennbar. Ein Flottenverhältnis von S=0,001 führt trotz der Änderung des pH-Werts zu einer monomodalen Verteilung. Vergleicht man die mittels AF-FFF bestimmten Größen mit denen der Proben CS-P-3 und CS-P-4 liegen diese im Rahmen des Messfehlers im selben Bereich. Tabelle 5.3 fasst die Ergebnisse der AF-FFF Messungen zusammen. Zusätzlich wurden die Größen der Partikel noch mit dynamischer Lichtstreuung vermessen. Im Falle der bimodalen Proben wurden die beiden Fraktionen zuvor mit der AF-FFF fraktioniert und konnten somit getrennt voneinander analysiert werden.

Probe	**Tensid**	**S**	**pH**	**$R_{h,1}$ (AF-FFF)**	**$R_{h,2}$ (AF-FFF)**	**$R_{h,1}$ (DLS)**	**$R_{h,2}$ (DLS)**
CS-P-1	DBS	0,02	2,23	26 nm	55 nm	25 nm	52 nm
CS-P-2	DBS	0,001	3,33	-	58 nm	-	55 nm
CS-P-3	NaDBS	0,02	2,23	24 nm	40 nm	19 nm	37 nm
CS-P-4	NaDBS	0,001	3,33	-	48 nm	-	47 nm
CS-P-5	NaDBS	0,02	3,35	18 nm	41 nm	21 nm	41 nm
CS-P-6	NaDBS	0,001	2,22	-	43 nm	-	47 nm

Tabelle 5.3: Vergleich der hydrodynamischen Radien aus DLS und AF-FFF wässriger Dispersionen von sauer katalysierten Kern-Schale-Systemen.

Vergleicht man die ermittelten Radien aus den AF-FFF Messungen mit denen aus der DLS, erkennt man im Rahmen der Messungenauigkeiten nahezu identische Ergebnisse. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Änderungen des pH-Wertes bei einer Änderung des Flottenverhältnisses nicht der entscheidende Faktor bezüglich der Größenverteilung der Partikel ist. Ausschlaggebend für die Bimodalität einer Probe scheint lediglich das Verhältnis zwischen Tensid und Monomer zu sein. In allen Fällen führte unabhängig vom pH-Wert ein Flottenverhältnis von S=0,001 zu einer monomodalen Verteilung der sauer katalysierten Kern-Schale Systeme. Wird statt DBS NaDBS als Tensid verwendet und der pH-Wert durch Salzsäure entsprechend reguliert, konnte eine leichte Abnahme der Radien beobachtet werden, die etwas ausgeprägter bei den größeren Teilchen war.

5.5.4 **Rührgeschwindigkeit**

Abschließend soll an dieser Stelle noch eine weitere Methode zur Synthese monomodaler, sauer katalysierter Poly(organosiloxan)-Partikel vorgestellt werden. Im Falle einer Reduktion des Flottenverhältnisses konnten monomodale Partikel synthetisiert werden, die bezüglich ihrer Größe im Bereich der zweiten Fraktion der bimodalen Partikel liegen. In vorherigen Arbeiten konnte gezeigt werden, dass eine Erhöhung der Rührgeschwindigkeit während der Synthese der Kerndispersion ebenfalls zu einer monomodalen Größenverteilung führt. Allerdings werden mit dieser Methode Partikel gebildet, deren Größen denen der ersten Fraktion der bimodalen Systeme entsprechen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden diese Experimente wiederholt und zusätzlich die mittels AF-FFF fraktionierten Proben durch die dynamische Lichtstreuung charakterisiert. Bei der Synthese aller Proben wurde ein Flottenverhältnis von S=0,02 verwendet. Die Synthese erfolgte analog zu der in Kapitel 5.2 beschriebenen. Jedoch wurde während der Synthese der Kerndispersion die Rührgeschwindigkeit verändert.

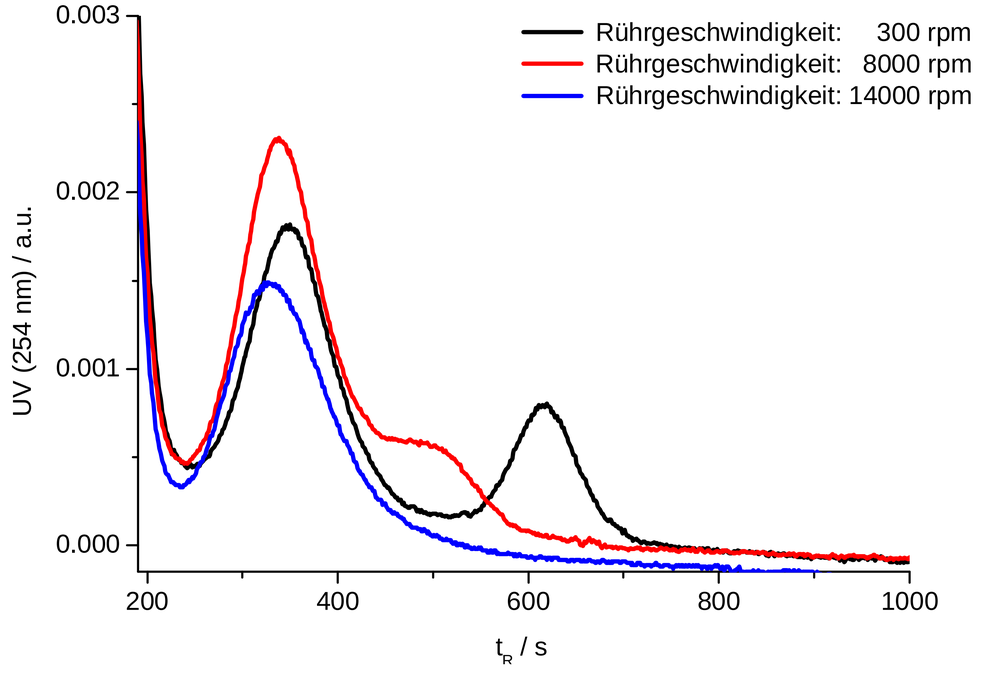


Abbildung 5.13: Elutionsprofile der wässrigen Dispersionen von sauer katalysierten Kern-Schale Systemen bei unterschiedlichen Rührgeschwindigkeiten während der ersten Stunde der Kernsynthese (Tensid: 100 mg/L TWEEN20, Spacer: 190 µm, Elektrolyt: 5 mmol/L NaCl, Membran: regenerierte Cellulose (MWCO: 10kDa)).

Bei der klassischen Synthese von Poly(organosiloxan)partikeln beträgt die Rührgeschwindigkeit 300 rpm. Bei den hier durchgeführten Reaktionen wurde die Rührgeschwindigkeit bis auf eine Geschwindigkeit von 14000 rpm erhöht. Diese hohen Rührgeschwindigkeiten konnten mit Hilfe eines Ultrathorax realisiert werden. Abbildung

5.13 zeigt die Elutionsprofile der AF-FFF Messungen der synthetisierten Partikel bei unterschiedlichen Rührgeschwindigkeiten während der Synthese der Kerndispersion.

Eine Erhöhung der Rührgeschwindigkeit von 300 rpm auf 8000 rpm zeigt, dass die zweite Fraktion der ursprünglich bimodalen Probe deutlich zu kürzeren Retentionszeiten, entsprechend kleineren Radien, verschoben ist und nur noch als höher molekulare Schulter in der kleineren Fraktion detektiert werden kann. Eine weitere Erhöhung der Rührgeschwindigkeit auf 14000 rpm lässt die zweite Fraktion vollständig verschwinden und man erhält eine monomodale Größenverteilung im Bereich der ersten Fraktion. Der höhere Energieeintrag im Falle hoher Rührgeschwindigkeiten führt zu einer besseren Dispergierung der Monomertröpfchen im Wasser. Die Grenzfläche des Systems wird vergrößert und somit wird vermutlich die Reaktionskinetik während der Polykondensation beeinflusst, da die Reaktionsgeschwindigkeit zunimmt. Auf jeden Fall deuten diese Ergebnisse darauf hin, dass der Ursprung der Bimodalität der sauer katalysierten wässrigen Dispersionen bereits bei der Bildung der Kerne auftritt und nicht erst bei der Kondensation der Schalen. Um diese Vermutung zu bestätigen wurde die bimodale wässrige Dispersion fraktioniert, die Kerne herausgelöst und das Kernmaterial der jeweiligen Fraktionen eingehend untersucht.

5.6 **Separation der bimodalen wässrigen Dispersion**

Zur Analyse der Kerne wurden diese aus den Kern-Schale Systemen mittels Ultrafiltration herausgelöst. Um genügend Kernmaterial zu erhalten, wurde die Fraktionierung der bimodalen wässrigen Dispersion nicht mit der klassischen AF-FFF durchgeführt sondern mittels einer 2003 entwickelten Technik zur Separation und Charakterisierung von Polymeren, die auf der Asymmetrischen Fluss Feld-Fluss Fraktionierung basiert. Dabei handelt es sich um ein so genanntes circular asymmetrical flow field-flow Instrument (CAFFFE), welches im Prinzip aus zwölf quasi-parallelen Flusskanälen besteht, die kreisförmig angeordnet sind. Im Vergleich zu einer konventionellen AF-FFF Anlage lassen sich hier wesentlich größere Mengen einer Probe injizieren und somit ist eine semipräparative bis präparative Trennung möglich. Der genaue Aufbau der Anlage und der Ablauf der Fraktionierung, sowie die zur Trennung verwendete Methode wurde vom Autor bereits während der Diplomarbeit entwickelt und wird hier nicht näher beschrieben. Abbildung 5.14 zeigt das Elutionsprofil während der Fraktionierung der Partikel im CAFFFE-Kanal. Die

Fraktionen mehrerer Durchläufe wurden im Bereich der Peakmaxima, gekennzeichnet durch die vertikalen Linien im Graphen, zur weiteren Untersuchung gesammelt.

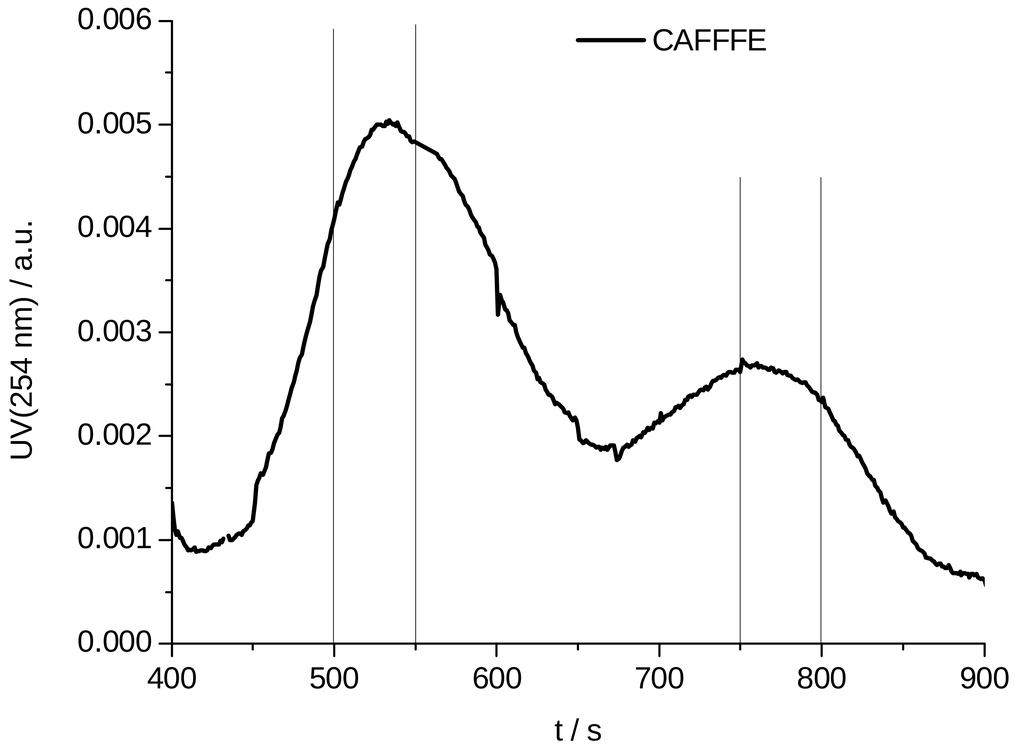


Abbildung 5.14: CAFFE-Elutionsprofil der wässrigen Dispersionen sauer katalysierter Kern-Schale Systeme.

Um eine erfolgreiche Trennung der bimodalen Probe nachzuweisen, wurden die einzelnen Fraktionen mit der klassischen AF-FFF vermessen. Dazu wurden jeweils 200 µL der entsprechenden Fraktion unverdünnt in den Kanal injiziert. Die Flussbedingung während der Messung betrugen zu Beginn der Elution 3 mL/min für den Kanal- und 2 mL/min für den Querfluss und wurden im Laufe der Messung linear auf eine Geschwindigkeit von 1,5 mL/min für den Kanal- und 0,5 mL für den Querfluss heruntergefahren. Aufgrund der Verdünnung von etwa 1:100 durch die Fraktionierung der Partikel im CAFFFE-Kanal wurde mit einem schwachen Signal der separierten Partikel gerechnet. Speziell für die größere Population ist die Konzentration an Partikeln besonders gering, da diese in der ursprünglich bimodalen wässrigen Dispersion nur etwa 10 Gew-% der Probe ausmachen. Aus diesem Grund wurde neben dem UV-Detektor für diese Messungen zusätzlich noch ein Vielwinkel-Lichtstreudetektor verwendet, da dieser sensitiver im Bereich größerer Radien ist.

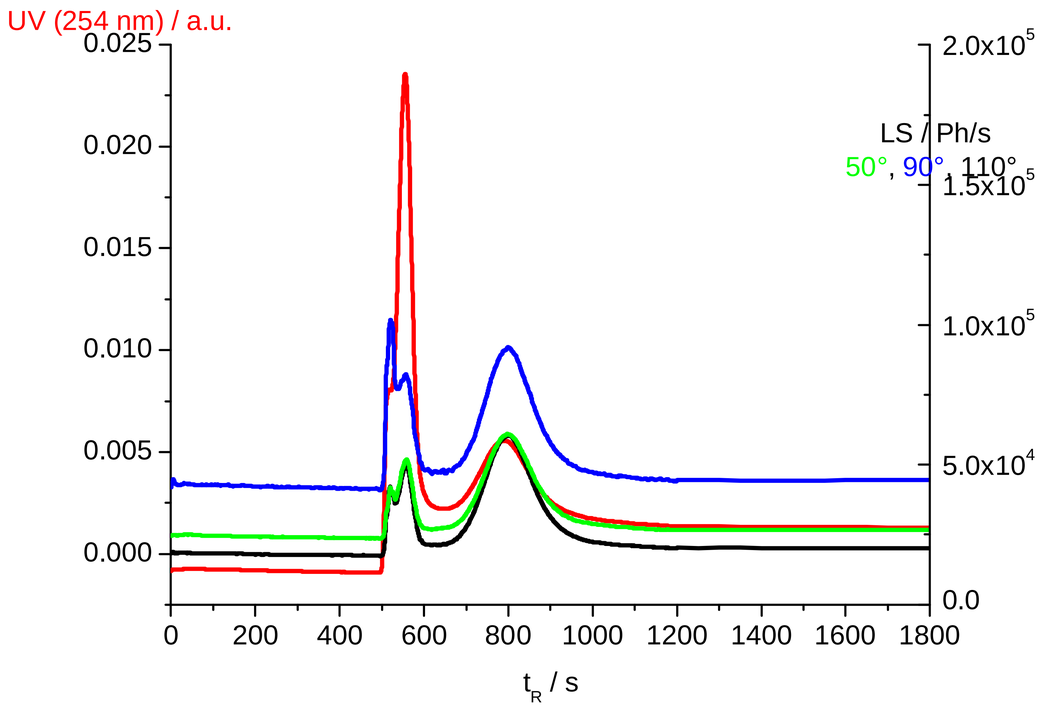


Abbildung 5.15: AF-FFF-Elutionsprofil der Fraktion (gesammelt zwischen 500-550s) der kleineren Partikel nach Separation mittels CAFFFE (Tensid: 100 mg/L TWEEN20, Spacer: 190 µm, Elektrolyt: 5 mmol/L NaCl, Membran: regenerierte Cellulose (MWCO: 10kDa)).

Abbildung 5.15 zeigt das Elugramm der kleineren Population der fraktionierten Probe. Es lässt sich eindeutig erkennen, dass die vermessene Probe den erwarteten monomodalen Verlauf zeigt. Sämtliche großen Bestandteile der zuvor bimodalen Probe wurden erfolgreich abgetrennt. Ein ebenso erfolgreiches Ergebnis bezüglich der Fraktionierung ergibt sich bei der Vermessung der Fraktion, welche nur noch die Nanokugeln mit größerem Radius beinhalten sollte (siehe Abbildung 5.16).

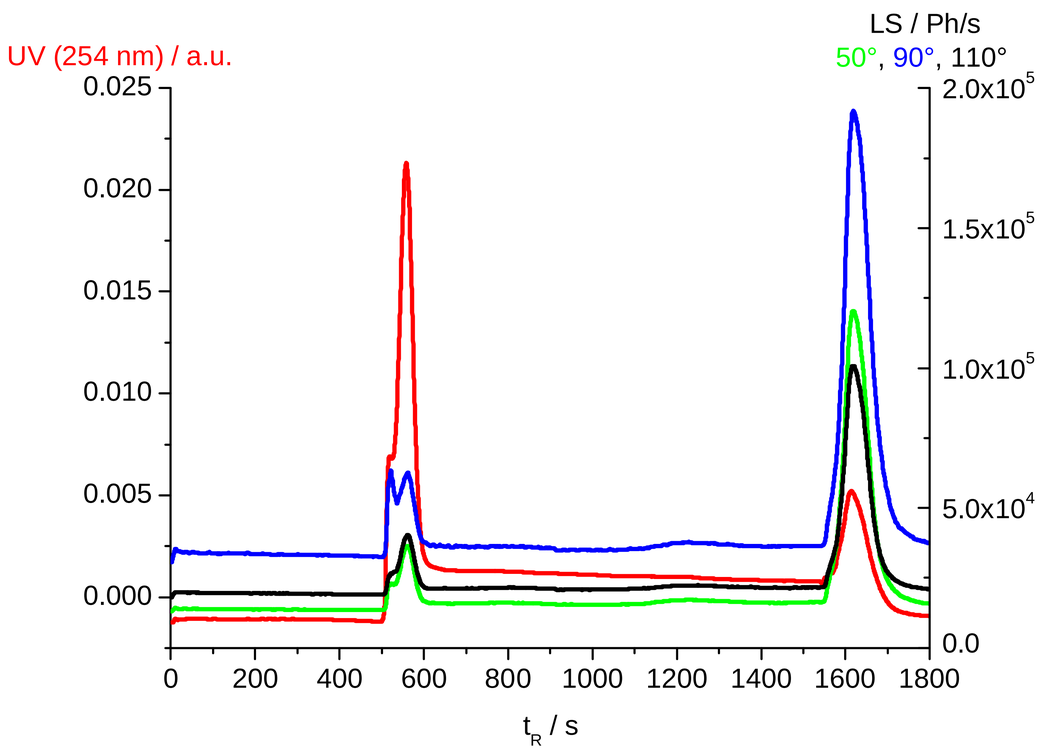


Abbildung 5.16: AF-FFF-Elutionsprofil der Fraktion (gesammelt zwischen 750-800s) der größeren Partikel nach Separation mittels CAFFFE (Tensid: 100 mg/L TWEEN20, Spacer: 190 µm, Elektrolyt: 5 mmol/L NaCl, Membran: regenerierte Cellulose (MWCO: 10kDa)).

Desweiteren wurden die separierten Partikel mittels dynamischer Lichtstreuung untersucht. Auch diese Methode bestätigte eine erfolgreiche Fraktionierung der Probe. Außerdem zeigen die μ_2-Werte aus dem Kumulantenfit eine sehr enge Verteilung der jeweiligen Populationen (siehe Tabelle 5.4)

Fraktion	**$R_{h,\,app}$ (DLS)**	**R_h (AF-FFF)**	**μ_2**
kleine Kugeln	25,9 nm	24,7 nm	0,041
große Kugeln	54,3 nm	62,0 nm	0,005

Tabelle 5.4: Ergebnisse der DLS-Messungen der fraktionierten Partikel.

Der hypothetische Grund für die Bimodalität der sauer synthetisierten Polysiloxannanokugeln ist eine Phasenseparation der Kerndispersion. Um diese Vermutung zu bestätigen, wurden im nächsten Schritt die Kerne aus den beiden Populationen des ursprünglich bimodalen Kern-Schale Systems herausgelöst.

5.7 **Kernanalyse**

Wie bereits gezeigt, konnte durch GPC-Untersuchungen nachgewiesen werden, dass das Abtrennen der Kerne von den bimodalen Kugeln durch Ultrafiltration möglich ist. Das Verfahren zur Kernisolation ist für die kleinen und großen Kugeln identisch. Zunächst wurden die vereinigten wässrigen Dispersionen der entsprechenden Fraktion ultrafiltriert. Da sich die Polysiloxannanokugeln in Wasser nicht lösen, verblieben diese in der Rührzelle und lediglich das Wasser und das noch enthaltene Tensid konnte durch die Membran entweichen. Zum Entfernen der letzten Tensidreste wurde in einem zweiten Schritt zweimal mit je 100 mL Milli-Q-Wasser ultrafiltriert. Danach wurden 100 mL THF in die Rührzelle gegeben und ohne Druck für 30 Minuten gerührt um die Polysiloxankugeln vollständig zu benetzen. Die entstandene Lösung wurde wieder unter Druck durch die Membran gepresst. In diesem Schritt können die Kerne aus dem Hohlkugelinneren herausdiffundieren und zusammen mit dem Lösungsmittel den Filter passieren, während die Schale der Nanokugeln in der Rührzelle verbleibt. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurden die verbleibenden Kernsubstanzen sowohl mit der Gaschromatographie (GC) als auch mit der MALDI-TOF analysiert.

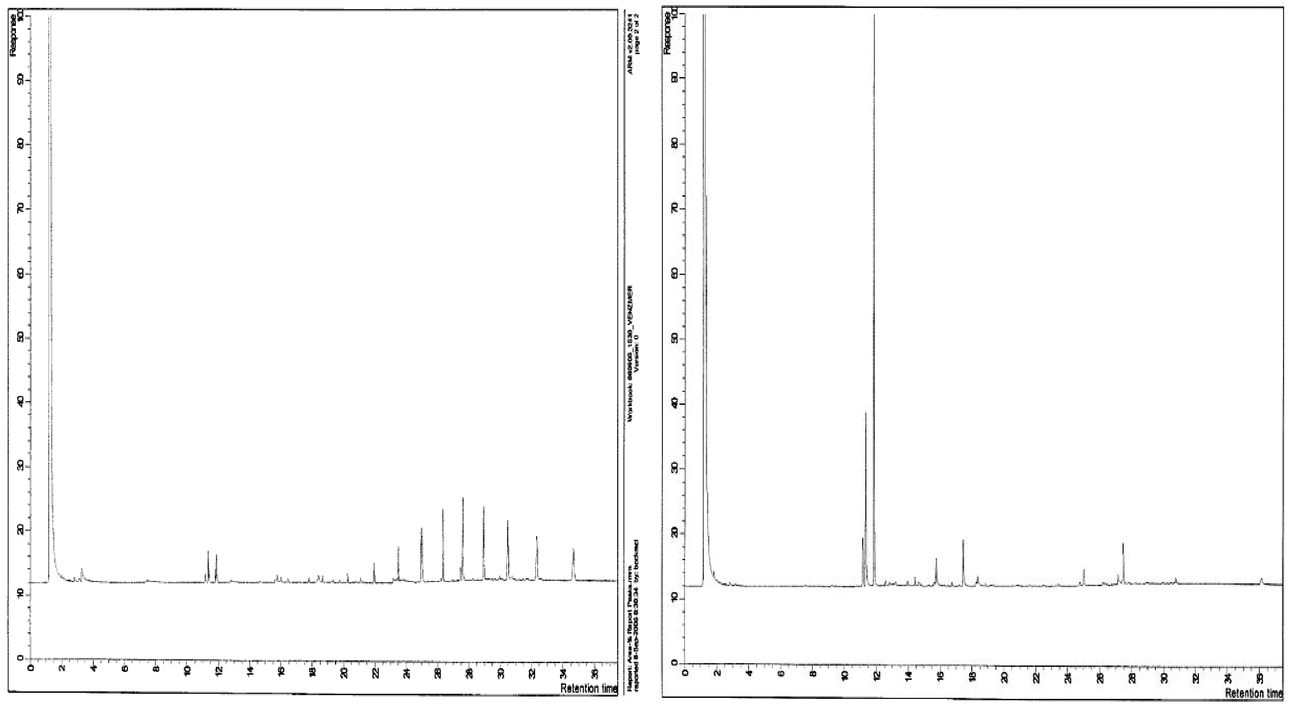


Abbildung 5.17: GC-Elugramme der separierten wässrigen Dispersion sauer katalysierter Kern-Schale Systeme (links: Fraktion der kleinen Partikel; rechts: Fraktion der großen Partikel).

Beide Methoden zeigten, dass in dem Kernmaterial der Fraktion mit den kleineren Partikeln lineare Polydimethylsiloxan-(PDMS)-Ketten präsent sind. Im Kernmaterial der größeren Teilchen ließen sich keine PDMS-Ketten detektieren. Desweiteren zeigten die Chromatogramme der GC-Messungen, dass neben den PDMS-Ketten noch zusätzlich zyklische Siloxane im Kern der kleineren Population gebildet wurden. Die Fraktion der größeren Partikel scheint ausschließlich aus zyklischen Kondensationsprodukten zu bestehen (siehe Abbildung 5.17).

Bereits in früheren Arbeiten wurden ^{29}Si-NMR-Messungen der Kerndispersion durchgeführt. Dazu musste die Synthese der Kerne jedoch leicht modifiziert werden um an die Nachweisgrenze des NMR-Geräts angepasst zu sein. Anstelle von 125 g Milli-Q-Wasser und 5 g DBS (10% (w/w)) wurde die Monomermenge von 5 g D in 1,25 g Milli-Q-Wasser und 0,05 g DBS (10% (w/w)) zugetropft. Mit fortschreitender Reaktion bildete die Dispersion bei diesem modifizierten Ansatz zwei Phasen aus (siehe Abbildung 5.18).

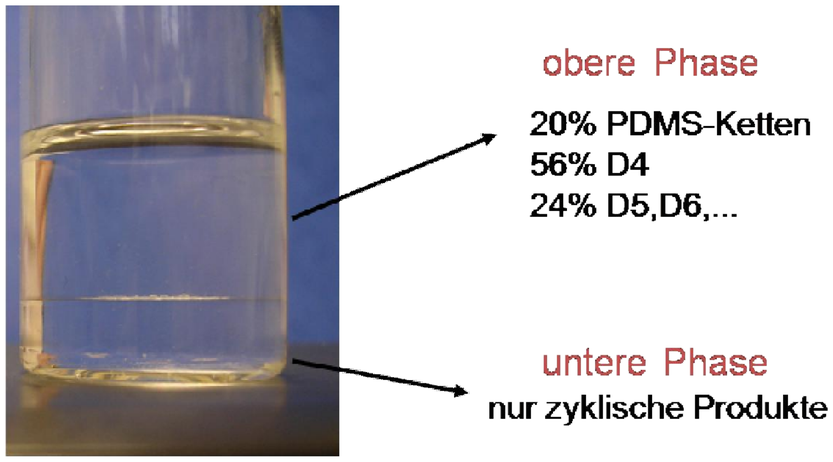


Abbildung 5.18: Foto der Kerndispersion bei dem für die ^{29}Si-NMR-Messungen modifizierten Ansatz.

Die untere Phase, welche die größeren Partikel beinhaltet, besteht in Übereinstimmung mit den bisherigen Ergebnissen ausschließlich aus zyklischen Kondensationsprodukten. Die obere Phase zeigt neben den zyklischen Kondensationsprodukten (hauptsächlich Octamethyltetracyclosiloxan (D4) und Decamethylpentacyclosiloxan (D5)) noch 20 % lineare PDMS-Ketten. Obwohl die Reaktionsbedingungen bei den NMR-Untersuchungen aufgrund der Nachweisgrenze des Gerätes verändert werden mussten, liefern die Ergebnisse zumindest ein Indiz, dass auch in der ursprünglichen Kerndispersion verschiedene Mizelltypen gebildet werden und dadurch die auftretende Bimodalität der Probe induziert wird. Weitere ^{29}Si-NMR-Messungen wurden auch an modifiziert synthetisierten Kerndispersionen durchgeführt, bei denen die Rührgeschwindigkeit bzw. das Flottenverhältnis verändert wurden. Wird dabei eine Rührgeschwindigkeit von 14000 rpm bzw. ein Flottenverhältnis von S=0,001 benutzt, tritt während der Reaktion keine Phasenseparation auf (siehe Abbildung 5.19).

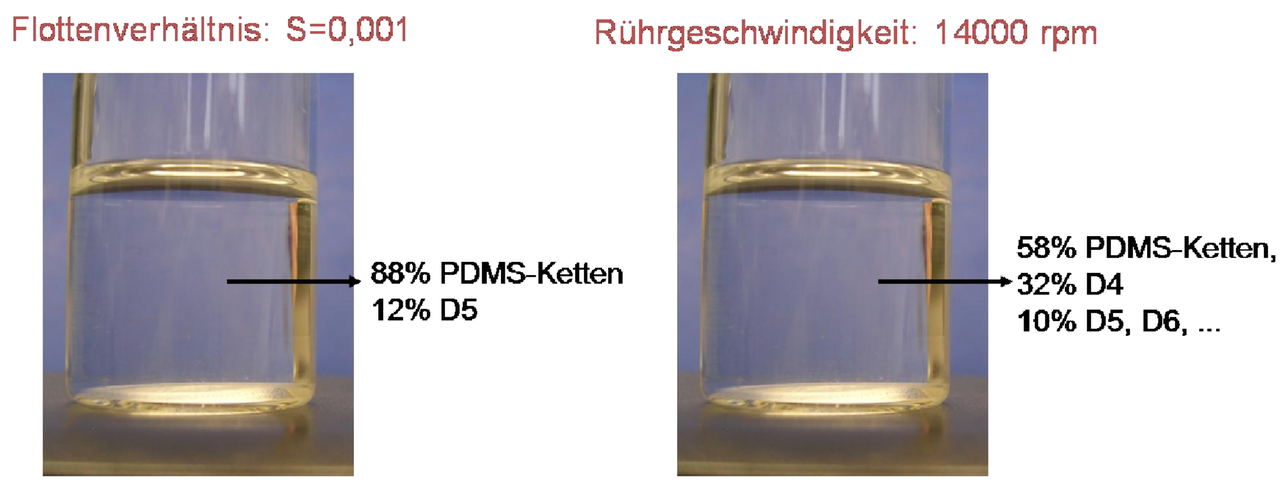


Abbildung 5.19: Fotos der Kerndispersionen bei den für die ^{29}Si-NMR-Messungen modifizierten Ansätzen (links: Reduktion des Flottenverhältnisses; rechts: Erhöhung der Rührgeschwindigkeit).

Dies entspricht den Ergebnissen der originalen Synthesen, welche bei den verwendeten Parametern eine monomodale Verteilung zeigten. Vergleicht man die aus den ^{29}Si-NMR-Spektren ermittelten Zusammensetzungen der jeweiligen Kerndispersionen lässt sich feststellen, dass der prozentuale Anteil an linearen PDMS-Ketten bei den Proben die keine Phasenseparation zeigten (58 % bzw. 88 %) im Vergleich zu der phasenseparierten Dispersion (20 %) deutlich erhöht ist. Eine mögliche Erklärung für den erhöhten PDMS-Gehalt in den Kerndispersionen bei reduziertem Flottenverhältnis bzw. erhöhter Rührgeschwindigkeit findet sich in der Wahrscheinlichkeit, dass bereits gebildete PDMS-Ketten auf andere treffen und zu längeren Ketten reagieren. Im Falle der Reduktion des Flottenverhältnisses auf S=0,001 bilden sich größere Monomertröpfchen, da weniger Tensid in der Dispersion vorhanden ist. Dadurch wird der Reaktionsraum vergrößert und es können sich mehr PDMS-Ketten bilden. Bei einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit auf 14.000 rpm ist aufgrund des deutlich höheren Energieeintrags in das System die Wahrscheinlichkeit, dass sich zwei Ketten finden, ebenfalls erhöht. Im Vergleich dazu ist bei dem ursprünglichen Ansatz (Flottenverhältnis: S=0,02; Rührgeschwindigkeit: 300 rpm) die Wahrscheinlichkeit durch den kleineren Reaktionsraum und den geringeren Energieeintrag stark vermindert. Folglich reagieren die kurzen Kettensegmente mit sich selbst und schließen sich zu zyklischen Strukturen, wodurch sich der niedrige Anteil an linearem PDMS bzw. der hohe Anteil an zyklischen Kondensationsprodukten erklären lässt. Diese Ergebnisse legen die Vermutung nahe, dass die PDMS-Ketten maßgeblich zur Phasenseparation der Kerndispersion und somit zur Bimodalität der Kern-Schale-Partikel beitragen.

5.8 **Simulation der Kerndispersion**

Betrachtet man die bimodale Größenverteilung der sauer hergestellten Poly(siloxan)-Nanokugeln mit Kern-Schale-Architektur folgt, dass ähnlich zu Miniemulsionen, die Stabilisierung bzw. Destabilisierung einer Teilchengröße zugunsten einer anderen nur durch mangelhafte Stabilisierung gegen Koaleszenz oder Ostwaldreifung erklärt werden kann. Das Tensid DBS wird zur elektrostatischen Stabilisierung der Monomertröpfchen eingesetzt und verhindert so deren Koaleszenz. Desweiteren zeigt die Fraktion der größeren Population eine enge Größenverteilung anstatt, wie für das Produkt einer Koaleszenz zu erwarten wäre, eine breite Verteilung der Partikel. Demzufolge muss die Stabilisierung gegen Ostwaldreifung unzureichend sein. In Kapitel 2 dieser Arbeit wurde dargestellt, dass durch Zugabe eines Ultrahydrophobs zur Stabilisierung ein osmotischer Druck aufgebaut wird. Dieser wirkt dem Laplace Druck kleiner Tröpfchen entgegen, der die treibende Kraft der Ostwaldreifung ist. Das System wird stabilisiert und somit eine Phasenseparation verhindert.

Die während der Reaktion des Kerns gebildeten PDMS-Ketten stellen solch ein Ultrahydrophob dar. Bei dem klassischen Reaktionsansatz zur Herstellung sauer katalysierter Kern-Schale-Systeme, der zu einer bimodalen Verteilung führt, sind im Kernmaterial, im Vergleich zu den variierten Synthesen mit monomodaler Größenverteilung, weniger PDMS-Ketten vorhanden. Demnach ist ein Anteil von 20 % PDMS-Ketten vermutlich nicht ausreichend um die Kerndispersion vollständig gegen Ostwaldreifung zu stabilisieren. Hingegen führt ein Anteil von 58 % PDMS-Ketten in der Kerndispersion bei erhöhter Rührgeschwindigkeit, respektive 88 % bei einer Erniedrigung des Flottenverhältnisses zu einer vollständig stabilisierten Kerndispersion. Um diese Vermutungen zu bestätigen wurden Experimente durchgeführt, in denen Mischungen aus linearem PDMS (1250 g/mol), D4 und D5 benutzt wurden, um die Synthese der Kerndispersion zu imitieren. Grundlage dieser Versuche waren die Ergebnisse der ^{29}Si-NMR-Messungen. Anhand der aus dem Spektrum ermittelten Zusammensetzung der oberen Phase (siehe Abbildung 5.18) wurden die jeweils benötigten Mengen an Edukten berechnet. Das Molekulargewicht der verwendeten PDMS-Ketten wurde aufgrund der Ergebnisse der MALDI-TOF Messungen gewählt. Die Synthese erfolgte analog zu der in Kapitel 5.2 beschriebenen mit dem Unterschied, dass das Monomer D durch dieselbe Menge einer Mischung aus PDMS, D4 und D5 ersetzt wurde. In weiteren Experimenten wurde der PDMS-Gehalt systematisch erhöht und entsprechend die Menge an D4 und D5 reduziert, wobei das Verhältnis der Cyclosiloxane zueinander unverändert blieb. Abb. 5.20 zeigt die Elutionsprofile der AF-FFF Messungen der wässrigen Dispersionen nach Kondensation der zweiten Schale.

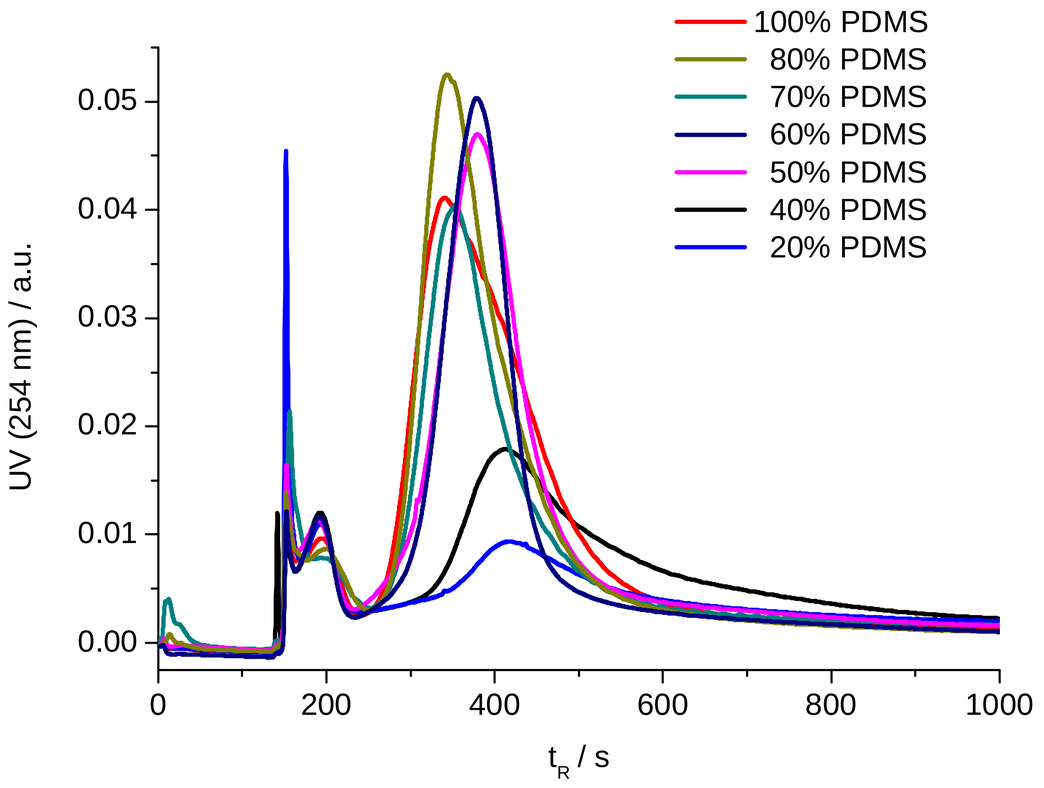


Abbildung 5.20: Elutionsprofile der wässrigen Dispersionen von sauer katalysierten Kern-Schale Systemen mit simuliertem Kern (Variation des PDMS-Gehalts) (Tensid: 100 mg/L TWEEN20, Spacer: 190 µm, Elektrolyt: 5 mmol/L NaCl, Membran: regenerierte Cellulose (MWCO: 10kDa)).

Vergleicht man die Elugramme der mit unterschiedlichem PDMS-Gehalt synthetisierten Partikel fallen zwei Dinge auf. Erstens sinkt mit zunehmendem Anteil an linearen PDMS-Ketten die Größe der Partikel. Die Radien wurden erneut durch Kalibrierung mit Polystyrollatex-Standards aus den Peakmaxima der UV-Signale bestimmt (siehe Tabelle 5.5). Zusätzlich wurde die Größe der Teilchen noch durch DLS-Messungen verifiziert. Zweitens nimmt mit abnehmendem PDMS-Gehalt die Breite der Peaks, bzw. die Größenverteilung der Kern-Schale Systeme zu. Bestätigt wird dieses Ergebnis durch die bei einem Winkel von 90° bestimmten μ_2-Werte aus dem Kumulantenfit der Lichtstreudaten. Beobachtet man bei einem prozentualen Anteil von 60% bis 80% noch eine relativ monodispers verteilte Probe, liefern Synthesen mit geringeren Mengen an PDMS deutlich breiter verteilte Partikel. Synthesen der Kerndispersion, die ohne PDMS durchgeführt wurden, führten zum Brechen der Dispersion. Kern-Schale Partikel deren Kern zu 100 % aus PDMS-Ketten hergestellt wurde, zeigen in dem Elutionsprofil der AF-FFF Messung nicht die erwartete enge Verteilung und folgen somit nicht dem Trend, dass mit steigendem PDMS-Gehalt die Größenverteilung geringer wird. Diese Partikel zeigen eine eher polydisperse Verteilung, wie sie mit einem PDMS-Gehalt von 40 % bis 50 % erhalten wird. Betrachtet man jedoch den μ_2-Wert bei 90° aus den DLS-Daten dieser Probe zeigt sich die erwartete enge Verteilung. Vermutlich war der Kanal bei der AF-FFF Messung nicht ausreichend gespült und enthielt noch Reste einer

zuvor vermessenen Probe, was eine breitere Verteilung erklären würde.

Probe	PDMS	AF-FFF	DLS	
	in Gew-%	R_h in nm	R_h in nm	μ_2
CS-PDMS-1	100	10,8	11,2	0,04
CS-PDMS-2	80	11,3	14,3	0,04
CS-PDMS-3	70	13,7	14,9	0,03
CS-PDMS-4	60	15,9	15,2	0,05
CS-PDMS-5	50	16,0	16,2	0,10
CS-PDMS-6	40	23,4	21,1	0,17
CS-PDMS-7	20	23,2	24,9	0,17

Tabelle 5.5: Vergleich der hydrodynamischen Radien aus AF-FFF und DLS und der μ_2-Werte aus der DLS.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Kernsimulations-Experimente die Vermutung bestätigen, dass die PDMS-Ketten als Ultrahydrophob wirken. Mit zunehmender Menge an Ultrahydrophob wird die Kerndispersion besser gegen die Ostwaldreifung stabilisiert. In Übereinstimmung mit den ^{29}Si-NMR-Ergebnissen führen PDMS-Mengen ab etwa 60 % zu einer stabilen Dispersion und somit zu einer monomodalen Verteilung mit geringer Radiendispersität. Geringere PDMS-Mengen hingegen stabilisieren das System nicht mehr ausreichend gegen den Reifungsprozess bis schließlich bei einem PDMS-Anteil kleiner 10 % die Dispersion bricht. Der in der Originalsynthese der sauer katalysierten wässrigen Dispersion gebildete Anteil an PDMS scheint demnach zwar ausreichend zu sein um das System zu stabilisieren, jedoch ist der Anteil zu gering um den Reifungsprozess vollständig zu unterdrücken. Die Folge ist eine bimodale Größenverteilung der Kern-Schale Partikel. An diesem Punkt stellt sich die Frage, wie die Ostwaldreifung aufgrund mangelhafter Stabilisierung durch PDMS zur Bildung eines stabilen Systems mit bimodaler Größenverteilung führen kann. Die im Folgenden angestellten theoretischen Überlegungen zur Erklärung dieses Phänomens basieren auf Arbeiten von Holtze, in denen ein neues Modell zur Beschreibung der Bimodalität durch Ostwaldreifung in Miniemulsionen beschrieben wird.[64] Das in dieser Arbeit verwendete System entspricht zwar nicht einer klassischen Miniemulsion, da hierfür der Energieeintrag während der Synthese der Kerndispersion zu gering ist, jedoch lässt sich das Modell auch hier diskutieren.

Der Theorie der Miniemulsion folgend ergibt sich aus dem Stabilitätskriterium, dass der Differenzdruck, der dem chemischen Potential entspricht, für alle Tröpfchen identisch

sein muss. Nur dann ist auch die Energie der Tröpfchen gleich groß und somit das System gegen Reifung stabil. Als Modell zur Stabilitätsbetrachtung lassen sich ausgehend von Gleichung 2.15 Potentialkurven berechnen (siehe Abbildung 5.21).[124,125]

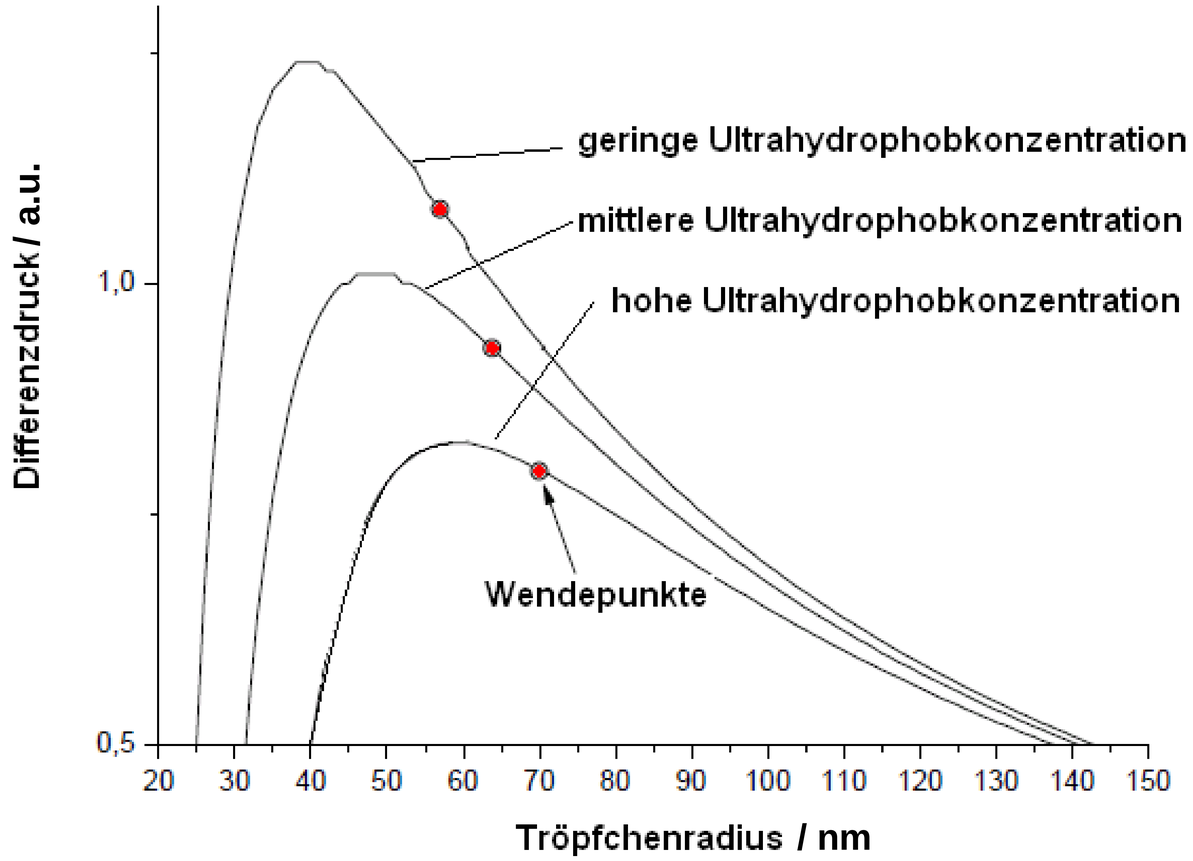


Abbildung 5.21: Potentialkurven für unterschiedliche Ultrahydrophobkonzentrationen.

Der Reifungsprozess läuft so lange ab, bis die Differenzdrücke aller Tröpfchen gleich sind und die Summe der Drücke, und somit auch die Grenzflächenenergie, minimiert wird. Für unstabilisierte Systeme, die kein Ultrahydrophob enthalten, berechnet sich die Kurve ausschließlich über den Laplace-Term, wie unmittelbar aus Gleichung 2.15 folgt. Aus dem Kurvenverlauf ergibt sich, dass kleine Tropfen zugunsten der großen schrumpfen werden bis ein thermodynamisch stabiler Zustand vollständiger Phasenseparation erreicht ist. Im Falle durch Ultrahydrophob stabilisierter Miniemulsionen zeichnet sich die Potentialkurve durch ein Potentialmaximum aus. Analog zum Prozess des unstabilisierten Systems erfolgt auch hier ein Schrumpfen der kleinen (Punkt 2 in Abbildung 5.22) und ein Wachsen der großen Tröpfchen (Punkt 1 in Abbildung 5.22). Dabei überschreiten die kleinen Tropfen während des Schrumpfungsprozesses das Maximum und damit sinkt, im Gegensatz zum unstabilisierten System, der Differenzdruck wieder. Dadurch verschwindet die treibende Kraft der Ostwaldreifung und es stellt sich ein für beide Tröpfchengrößen

identischer Gleichgewichtsdifferenzdruck ein (Punkt 3 und Punkt 4 in Abbildung 5.22), der den Reifungsprozess beendet.

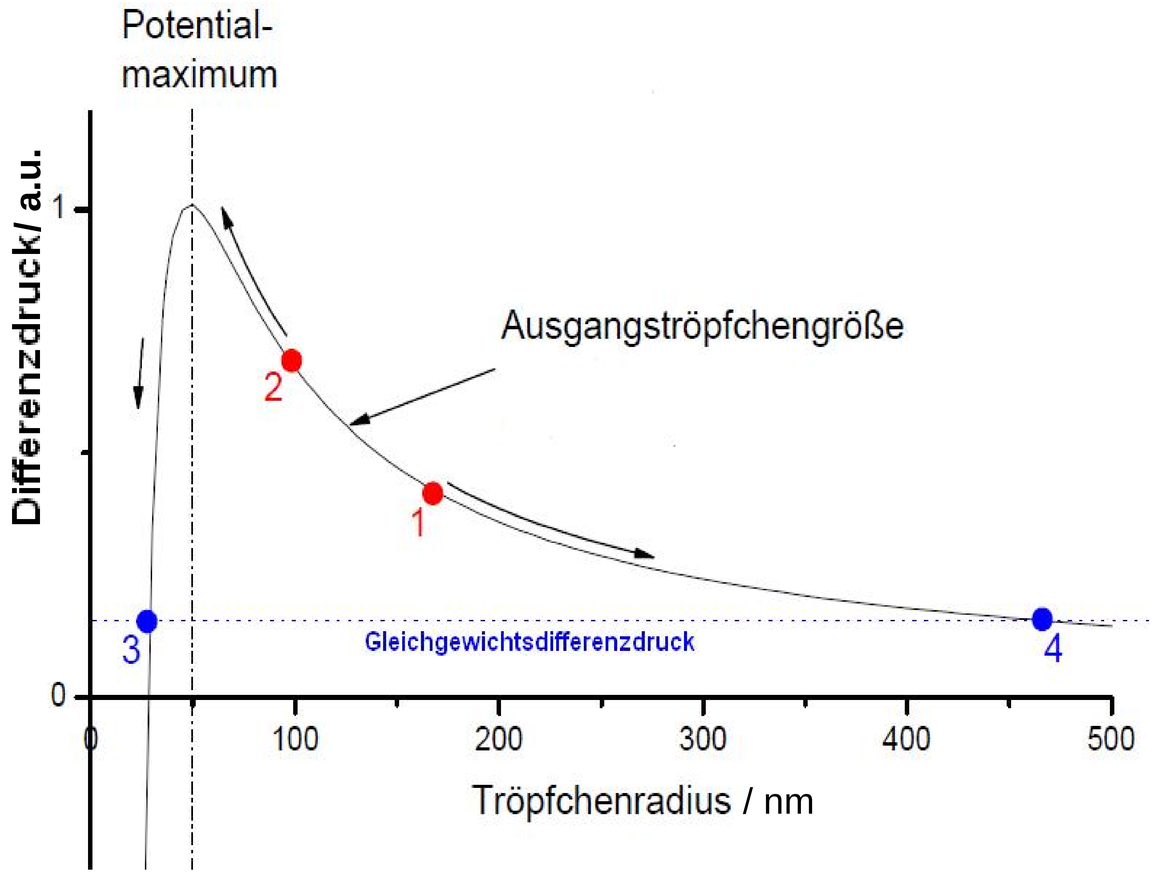


Abbildung 5.22: Potentialkurve eines gegen Phasenseparation osmotisch stabilisierten Systems.

Der Grund, warum in diesen Systemen die Reifung nicht bis zur Phasenseparation abläuft, ergibt sich aus der Randbedingung der Miniemulsion, welche besagt, dass die Tröpfchenanzahl während des Reifungsprozesses konstant ist. Betrachtet man nun ein reifendes System, das sich in einem noch nicht vollständig stabilisierten Zustand befindet, müssten die großen Tröpfchen weiter anwachsen um den Differenzdruck weiter zu verringern. Das dazu benötigte Monomer kann nur aus anderen Tröpfchen zur Verfügung gestellt werden. Sollte das Monomer für das weitere Wachstum der großen Population durch eine weitere Schrumpfung der kleinen bereitgestellt werden, so würde der Differenzdruck der kleinen Tröpfchen derart sinken, dass er deutlich unter dem der großen läge. Dies wiederum hätte eine Rückdiffusion des Monomers in die kleinen Tröpfchen zur Folge, so dass der stabile bimodale Zustand des Systems wieder hergestellt wäre. Eine weitere Möglichkeit wäre, dass wenige große Tröpfchen auf Kosten von anderen größeren Tröpfchen weiter wachsen. Dafür ist es notwendig, dass diese anderen Töpfchen bis auf den zweiten stabilen Radius im System schrumpfen, welcher dem Radius der kleinen Population entspricht. Konsequenz solch einer Schrumpfung wäre eine differentielle Zunahme des Differenzdruckes der großen Partikel entlang der Potentialkurve, was einer Steigerung ihrer Energie gleichkäme. Ein

weiteres Wachstum weniger großer Tröpfchen kann also nur solange erfolgen, wie andere schrumpfende große Tröpfchen die Potentialbarriere des Kurvenmaximums überwinden können. Es wird ein Zustand erreicht werden, wo schrumpfende Tröpfchen der großen Population für das Überwinden der Potentialbarriere so viel Energie benötigen würden, dass sich dazu die Gesamtenergie des Systems erhöhen müsste. Der Reifungsprozess findet dann ein Ende, wenn die Energie für das Überwinden der Barriere einiger großen Tropfen gleich der Energie ist, die durch das Wachstum anderer großer Tropfen und der Schrumpfung der kleinen Tropfen freigesetzt wird. Ein uneingeschränktes Wachstum wird also verhindert und man erhält ein bimodales System im stabilen Zustand.

Betrachtet man die relativ geringen Radienunterschiede in Abhängigkeit von dem Anteil an linearen PDMS-Ketten liegt die Vermutung nahe, dass die Menge an Ultrahydrophob nur einen sehr geringen Einfluss auf die Größe der sich bildenden Partikel hat. Ebenfalls von Holtze durchgeführte Untersuchungen ergaben, dass die Menge an Ultrahydrophob zwar die Form des Potentialverlaufs beeinflusst, aber die daraus folgende Veränderung der Tröpfchengröße marginal ist.[64] Grund hierfür ist, dass sich selbst bei deutlicher Variation der Menge an Ultrahydrophob die Lage der Wendepunkte der Potentialkurven kaum ändert (siehe Abbildung 5.21). Die zu Beginn in der Dispersion gebildete Tröpfchengröße liegt an diesem Wendepunkt, der bei größeren Tröpchenradien liegt als das Potentialmaximum. Daher ist dort der Einfluss des Laplace Terms wesentlich größer als der des osmotischen Terms. Folglich verändert sich auch bei größeren Änderungen der Konzentration an Ultrahydrophob der Differenzdruck am Potentialmaximum kaum. Da der Differenzdruck sich über die Anzahl an Ultrahydrophobmolekülen berechnet, welche proportional zu dem Volumen der Tröpfchen ist, sind die Auswirkungen auf den Radius um die dritte Wurzel kleiner.

5.9 **Bestimmung der Porosität von Poly(organosiloxan)-Partikeln**

Für die potentielle Verwendung von Poly(organosiloxan)-Nanopartikeln als Nanocontainer oder Drug-Release-Systeme ist es essentiell, dass das Netzwerk durchlässig für die zu verkapselnden Moleküle ist. Dies wiederum verlangt eine möglichst genaue Kenntnis der Porengröße bzw. der Porosität der Systeme. Die Porosität wird im Allgemeinen definiert als das Verhältnis von Poren- und Hohlraumvolumen zum Volumen des Festkörpers. Als Porengröße wird immer die Porenbreite, z.B. der Abstand zweier gegenüberliegender Porenwände, angegeben. Eine genaue Angabe ist demnach nur dann von Nutzen, wenn die Form der Poren

bekannt ist. Betrachtet man ungeordnete Materialien ist dies in der Regel nicht der Fall und es finden sich neben runden auch schlitzförmige Poren oder es bilden sich Hohlräume zwischen dichtgepackten Partikeln, weshalb im Allgemeinen näherungsweise von zylinderförmigen Porenstrukturen ausgegangen wird. Eine von IUPAC vorgeschlagene Klassifikation bezüglich der Porengröße unterscheidet zwischen Mikroporen (< 2 nm), Mesoporen (2-50 nm) und Makroporen (> 50 nm). Die Porengröße lässt sich abgesehen von Gasadsorptionsmethoden im Fall von mikro- und mesoporösen Systemen auch durch SAXS-Experimente bestimmen. Neben der Porengröße lassen sich bei der Kleinwinkelröntgenstreuung zusätzlich noch die Oberfläche und das Porenvolumen ermitteln. Basierend auf der engen Beziehung zwischen SAXS und der geometrischen Theorie der „chord length distribution“ (CLD) kann die Porosität näherungsweise bestimmt werden. Dieses Verfahren ist unabhängig von der Zugänglichkeit der Poren. Die CLD ist eine statistische Funktion, welche die Wahrscheinlichkeit beschreibt eine Chord-Länge, die eine Verbindung zweier Punkte der Grenzfläche zwischen Material und Pore ist, zu finden. Die einzige Annahme dieses Konzepts ist die formale Beschreibung des Porensystems als ein Zweiphasen-System. Näherungen bezüglich der Porenform und der Porenverteilung sind nicht notwendig. Die CLD Methode liefert neben der Porodlänge aus der sich die Porengröße ermitteln lässt, ebenfalls Informationen über die Oberfläche pro Volumen.

5.9.1 **Synthese der Poly(organosiloxan)-Partikel unterschiedlicher Porosität**

Zur Bestimmung der Porengrößen bzw. der Porositäten von Poly(organosiloxan)-Partikeln wurde ein vom Aufbau her einfaches Kern-Schale-System synthetisiert. Im Vergleich zu der zuvor beschriebenen Synthese von Kern-Schale-Systemen mit Hohlkugelarchitektur (siehe Kapitel 5.2) wurde die Synthese im basischen Milieu durchgeführt. Zu einem vorkondensierten Kern aus den Monomeren Diethoxydimethylsilan (D), Trimethoxymethylsilan (T) und p-Chlormethylphenyltrimethoxysilan (ClBz-T) wurde eine Schale bestehend aus D und T aufgebaut (siehe Abbildung 5.23)

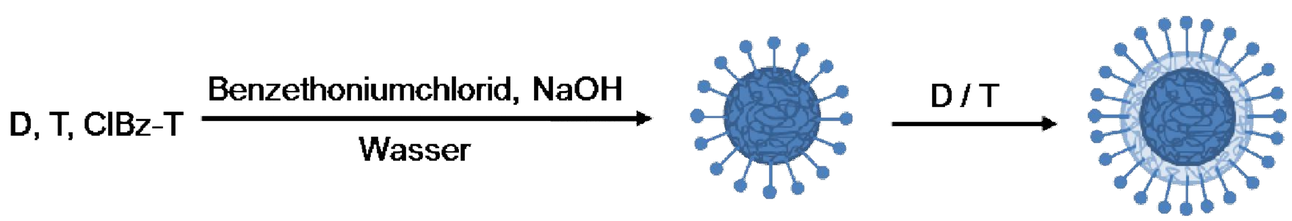


Abbildung 5.23: Syntheseschema basisch katalysierter Kern-Schale-Partikel.

Das D/T-Verhältnis wurde dabei entsprechend Tabelle 5.6 variiert. Die exakten eingesetzten Mengen an jeweiligem Monomer sind im experimentellen Teil (siehe Tabelle 7.6) nachzulesen. Mit zunehmendem Anteil an vernetzendem trifunktionellem Monomer (T) sollte die Porengröße bzw. die Porosität des Netzwerkes abnehmen. Systeme in denen im Vergleich der Anteil an kettenbildendem D-Monomer erhöht ist, sollten hingegen grobmaschiger strukturiert sein und entsprechend eine größere Porosität zeigen. Erste Charakterisierungen bezüglich der Größe der Partikel erfolgten durch AF-FFF-, DLS- und TEM-Messungen (siehe Tabelle 5.6). Vergleicht man die Größen der Partikel mit unterschiedlicher Zusammensetzung der Schale erkennt man, dass sie, unabhängig von der verwendeten Methode, nahezu gleich groß sind. Da bei allen Partikeln die Gesamtmenge an eingesetztem Monomer, wie auch die Reaktionsbedingungen, identisch waren ist dieses Ergebnis zu erwarten gewesen.

Probe	**D**	**T**	**R_h (AF-FFF)**	**R_h (DLS)**	**R (TEM)**
CS-7T/3D	3 g	7 g	10,8 nm	10,4 nm	8,7 nm
CS-6T/4D	4 g	6 g	10,9 nm	8,9 nm	8,5 nm
CS-5T/5D	5 g	5 g	11,0 nm	9,6 nm	8,2 nm
CS-4T/6D	6 g	4 g	11,3 nm	9,9 nm	9,0 nm
CS-3T/7D	7 g	3 g	10,9 nm	9,4 nm	8,8 nm

Tabelle 5.6: Partikelradien in Abhängigkeit von der Schalen-Zusammensetzung.

5.9.2 **Ergebnisse der N_2-Adsorptionsmessungen**

Durch Stickstoffsorptionsmessungen lassen sich neben der spezifischen Oberfläche, der mittleren Porengröße und der Porengrößenverteilung auch das Porenvolumen und die Form der Pore bestimmen. Bei dieser Methode werden die Adsorption (Anlagerung von Stickstoffmolekülen auf der Festkörperoberfläche) und die Desorption (Entfernung adsorbierter Stickstoffmoleküle von der Oberfläche) von Stickstoffmolekülen auf dem zu untersuchenden Feststoff bestimmt. Fremdmoleküle z.B. in Form von Feuchtigkeit werden vor Beginn der eigentlichen Messung durch Ausheizen der Probe im Vakuum entfernt. Auf der reinen Oberfläche werden dann bei einer konstanten Temperatur von 77 K, der Siedetemperatur von Stickstoff, die Stickstoffmoleküle adsorbiert. In Folge einer Druckerhöhung steigt dabei die Anzahl an adsorbierten Gasmolekülen. Bei jeder Druckänderung stellt sich ein dynamisches Sorptionsgleichgewicht ein, bei dem die Anzahl von ad- und desorbierenden Molekülen in einem bestimmten Zeitintervall identisch ist. Die Menge adsorbierter Stickstoffmoleküle lässt sich aus der Differenz

von dosierter Gasmenge und nicht adsorbierter Gasmenge durch Druckmessungen in den volumenkalibrierten Systemen mit Hilfe der idealen Gasgleichung bestimmen. Wenn die komplette Oberfläche, inklusive der Poren, bedeckt ist und keine Adsorption weiterer Stickstoffmoleküle mehr möglich ist, erfolgt durch Druckerniedrigung bis hin zum Vakuum die Desorption der zuvor angelagerten Moleküle. Abbildung 5.24 zeigt exemplarisch die Adsorptions- bzw. Desorptionsisotherme der Probe CS-7T/3D.

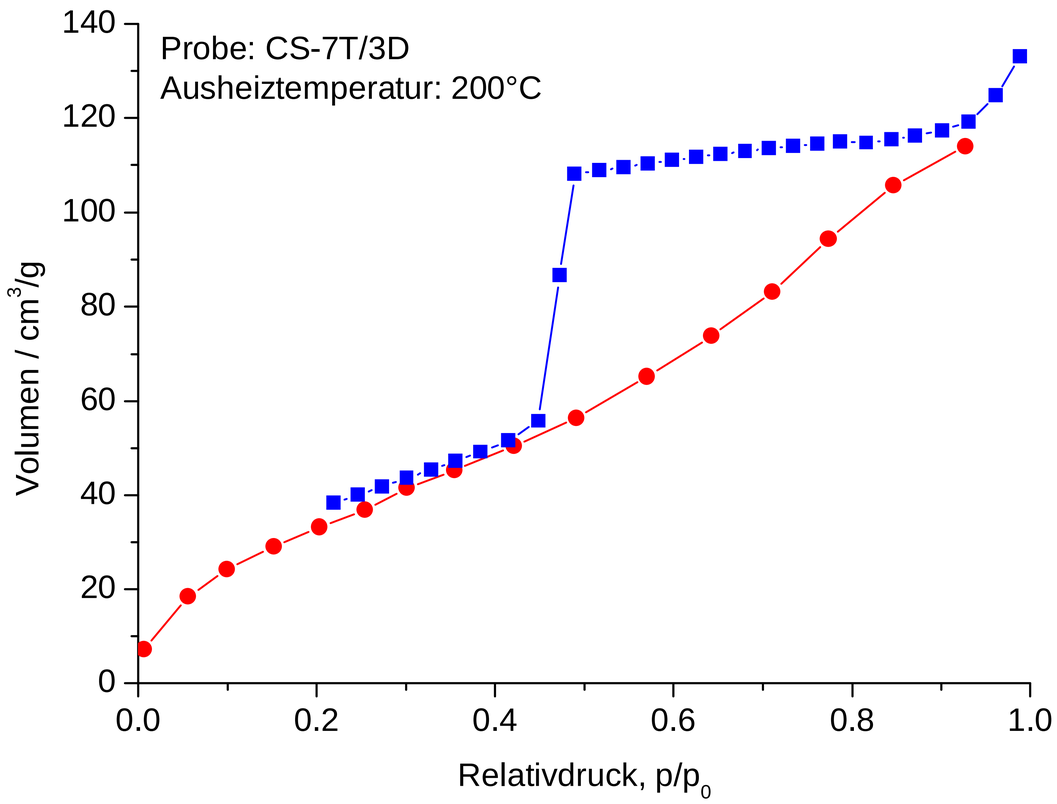


Abbildung 5.24: N_2-Adsorptionsisotherme der Probe CS-7T/3D.

Die Adsorptionsisotherme zeigt den typischen Verlauf einer Typ-IV-Isotherme mit Hystereseschleife im Desorptionsast. Generell lassen sich Isothermen, die durch physikalische Adsorption erhalten werden, in sechs unterschiedliche Typen einteilen. Die Typ-IV-Isotherme zeigt bei kleineren relativen Drücken zunächst eine monomolekulare Adsorption der Stickstoffmoleküle. Danach steigt die Stärke der Adsorptionsschicht durch die Ausbildung von mehreren molekularen Schichten stufenweise an bis der Gleichgewichtsdruck so groß wie der Sättigungsdruck ist und die Isotherme sich bei hohen relativen Drücken auf einem Plateau einpendelt, bevor es zur Kondensation des Gases kommt. Typisch für eine Typ-IV-Isotherme ist die Hystereschleife, welche durch Kapillarkondensation entsteht und auf eine mesoporöse Strukturierung des Systems hinweist. Auf eine genaue Beschreibung der anderen Isothermentypen wird an dieser Stelle verzichtet und auf die Literatur verwiesen.

Brunauer, Emmett und Teller entwickelten 1938 ein Modell zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche mittels der nach ihnen benannten BET-Isothermen:[126]

$$\frac{p/p_0}{V_a(1-p/p_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C}\frac{p}{p_0} \qquad (5.2)$$

mit V_a dem adsorbiertem Gasvolumen beim Relativdruck p/p_0, V_m dem Gasvolumen in einer adsorbierten Monolage, p_0 dem Sättigungsdampfdruck und C der sogenannten BET-Konstanten (Maß für die Adsorptionsenergie bei der Physisorption). p_0 ist der Sättigungsdampfdruck der Gasmoleküle (1020 mbar für N_2) und wird in einer eigenen Zelle mit Drucksensor gemessen. Trägt man den Relativdruck p/p_0 gegen den Term $(p/p_0)/(V_a(1-p/p_0))$ auf, kann aus der Steigung und dem Achsenabschnitt der Geraden V_m bestimmt werden und daraus mittels der Molekülfläche des Gasmoleküls (0,162 nm^2 für Stickstoff bei 77 K) die spezifische Oberfläche der Probe berechnet werden. Tabelle 5.7 zeigt die so bestimmten spezifischen Oberflächen der Poly(organosiloxan)-Partikel.

Probe	**spezifische Oberfläche in m^2/g**
CS-7T/3D	141,0
CS-6T/4D	76,5
CS-5T/5D	49,6
CS-4T/6D	5,7
CS-3T/7D	1,5

Tabelle 5.7: Aus N_2-Adsorptionsmessungen bestimmte Oberflächen der Poly(organosiloxane).

Wider Erwarten sinkt mit zunehmendem Anteil an difunktionellem D-Monomer die spezifische Oberfläche der Partikel. Dieses Verhalten lässt sich nur dadurch erklären, dass die Partikel in festem Zustand kollabieren. Je mehr kettenbildendes D-Momomer zum Aufbau der Schale verwendet wurde, desto grobmaschiger ist das Netzwerk und desto weicher bzw. leichter verformbar der Partikel. Entsprechend sinkt mit zunehmender Kompaktierbarkeit der Netzwerke die spezifische Oberfläche. Mittels Stickstoffadsorption können, wie bereits erwähnt, auch die mittlere Porengröße und die Porengrößenverteilung ermittelt werden. In Poren, die bereits mit Multilagen gefüllt sind, kann eine Kondensation der Gasmoleküle erfolgen und es wird mehr Stickstoff adsorbiert als auf einem glatten Festkörper der gleichen Oberfläche. Mit Hilfe der BJH-

Methode (benannt nach Barrett, Joyner und Halenda) lässt sich durch Auswertung der Hysterese aus dem Relativdruck, bei welchem diese Kapillarkondensation stattfindet, die Porengröße berechnen.[127] Abbildung 5.25 zeigt die Porenverteilung der Proben CS-3T/7D und CS-7T/3D.

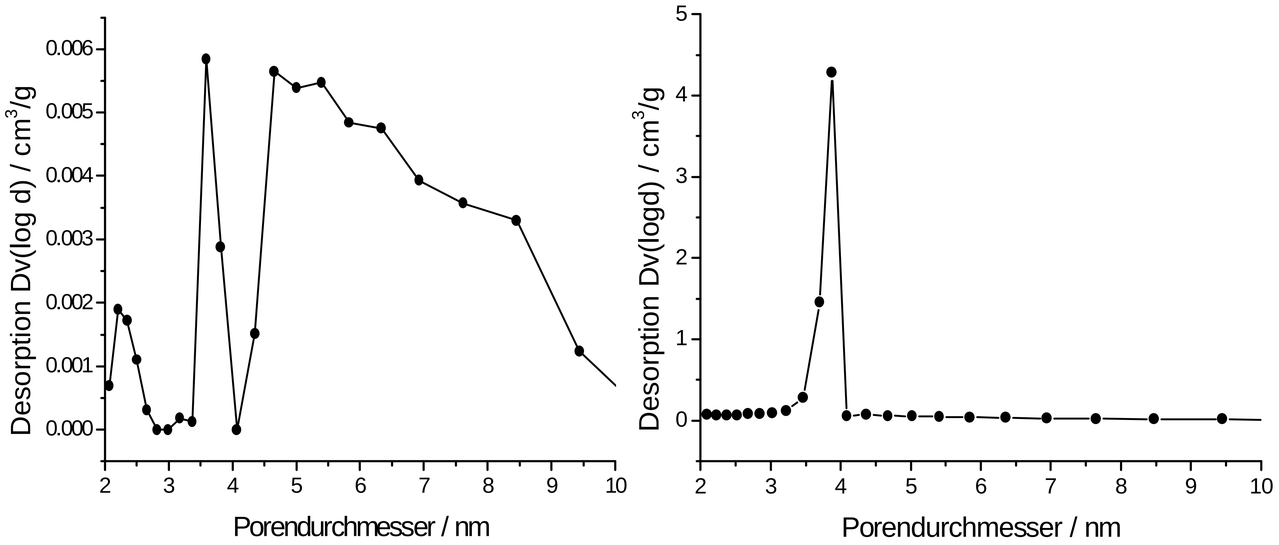


Abbildung 5.25: Porengrößenverteilung der Proben CS-3T/7D (links) und CS-7T/3D (rechts).

Man erkennt, dass im Fall der Probe CS-3T/7D die vermeindliche Verteilung der Porengrößen im Vergleich zu Probe CS-3T/7D sehr viel breiter ausfällt. Mit zunehmendem Anteil an vernetzendem T-Monomer wird das Netzwerk stabiler und kollabiert weniger stark, die Porengrößenverteilung scheint einheitlicher. Aufgrund des beobachteten Kollapses der Kern-Schale-Systeme im festen Zustand ist eine Bestimmung der Porosität der Partikel aus den Ergebnissen der N_2-Adsorptionsmessungen nicht möglich. Eine Möglichkeit die Porosität der Partikel in Lösung, wo ein Kollabieren der Netzwerke nicht möglich ist, zu messen bietet die Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS).

5.9.3 **Ergebnisse der SAXS-Messungen**

Die Kleinwinkelröntgenstreuung bietet die Möglichkeit die Porosität von Materialien, unabhängig von der Morphologie der Poren, zu bestimmen (siehe Kapitel 3.3).[128-131] Zur Bestimmung der Porosität wird neben dem Radius und der Festkörperdichte die Porodlänge und das Oberflächen-zu-Volumen Verhältnis der Partikel benötigt. Die Porodlänge wurde mit Hilfe des Programms „Surface“ ermittelt. Die SAXS-Messungen wurden mit einer Kamera vom Kratky-Typ durchgeführt. Wird solch ein spaltkollimiertes System verwendet ist eine Entschmierung der SAXS-Daten zur Bestimmung der Porodlänge nicht notwendig. Da die Spaltverschmierung eine Integration in einer

Dimension des reziproken Raums ist wird das Rauschen der Daten reduziert. Abbildung 5.26 zeigt die gemessenen Streukurven der Poly(organosiloxan)-Partikel mit unterschiedlicher Monomerzusammensetzung der Schale.

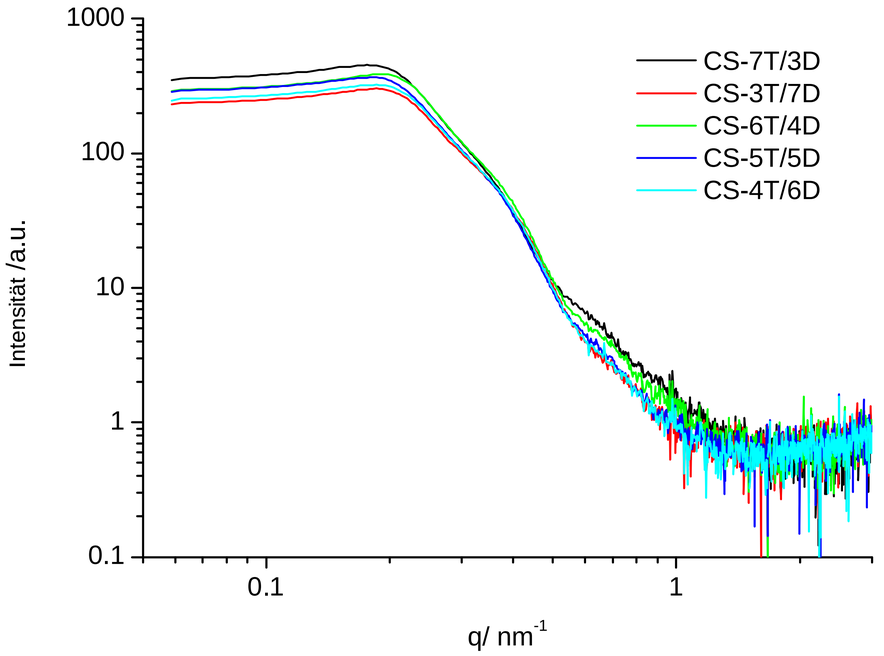


Abbildung 5.26: Verschmierte Streukurven der Poly(organosiloxan)-Partikel mit unterschiedlicher Monomerzusammensetzung in der Schale.

Der Radius der Partikel wurde jeweils durch einen Fit basierend auf dem Schulz-Kugel Modell ermittelt. Abbildung 5.27 zeigt exemplarisch die an die Streukurve (schwarz) der Probe CS-7T/3D angepasste Fit-Kurve (rot), die einen Radius von 8,98 nm liefert.

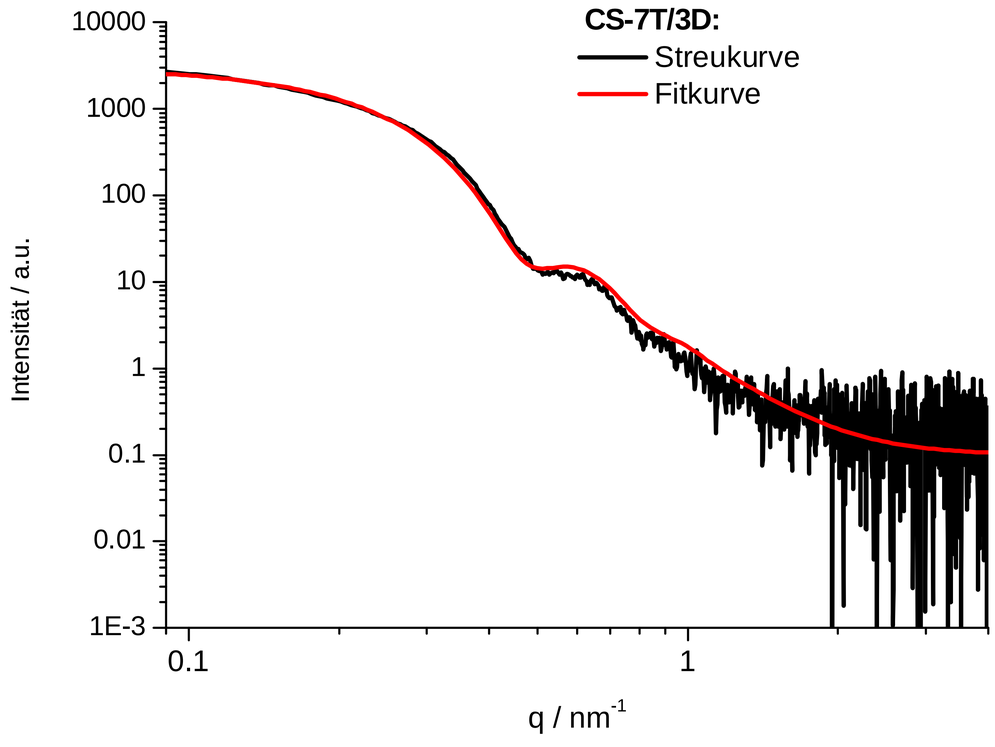


Abbildung 5.27: Streu- (schwarz) und Fit-Kurve (rot) der Probe CS-7T/3D.

Die aus den Fit-Kurven ermittelten Radien der anderen Proben sind in Tabelle 5.8 zusammengefasst.

Probe	R_g (aus Fit-Kurve)
CS-7T/3D	8,98 nm
CS-6T/4D	8,56 nm
CS-5T/5D	8,67 nm
CS-4T/6D	8,74 nm
CS-3T/7D	8,44 nm

Tabelle 5.8: Aus den Fit-Kurven unter Verwendung des Schulz-Kugel-Modells ermittelte Radien der Poly(organosiloxan)-Partikel mit unterschiedlicher Zusammensetzung der Schale.

Das Oberflächen-zu-Volumen Verhältnis *S/V* ergibt sich bei Verwendung einer Kratky-Kamera mit Spaltverschmierung zu:

$$\frac{S}{V} = 4\phi\left(1-\phi\right)\frac{K_P}{Q_P} = \frac{4\phi\left(1-\phi\right)}{l_P} \qquad (5.3)$$

mit ϕ dem Volumenbruch der Poren (oder Partikel) und (1- ϕ) dem Volumenbruch der Matrix. K_P ist die Porodkonstante, die aus einer Auftragung von $q^3I(q)$ gegen den Streuvektor q bei hohen Werten von q nach Subtraktion einer konstanten Hintergrundstreuung bestimmt wurde. Abbildung 5.28 zeigt exemplarisch eine sogenannte Porod-Auftragung der Probe CS-7T/3D.

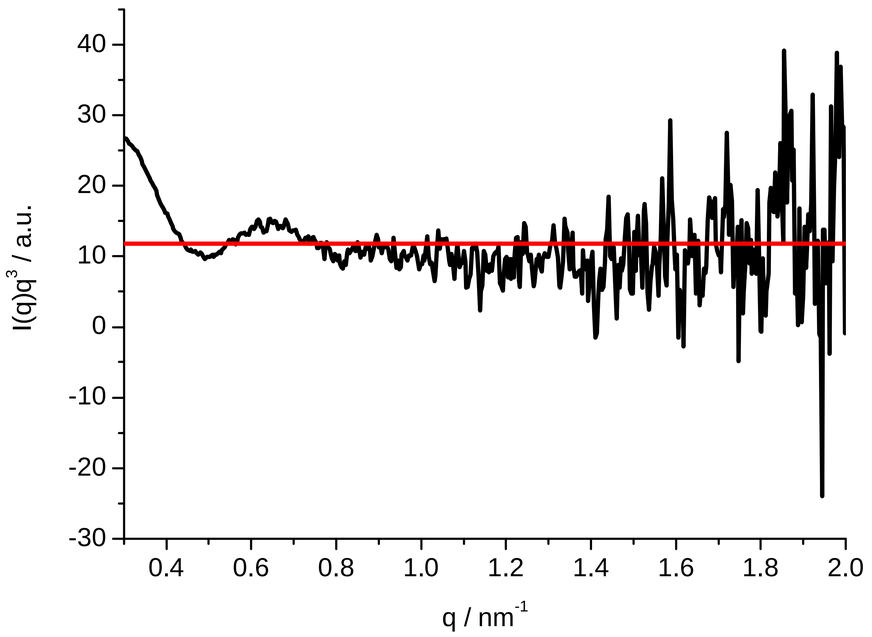


Abbildung 5.28: Porod-Auftragung der Probe CS-7T/3D.

Aus dieser Auftragung lässt sich die Porodkonstante K_P zu 11,81 nm^{-3} a.u. bestimmen. Die ebenfalls zur Berechnung der Porodlänge benötigte Porod-Invariante Q_P ist für ein spaltverschmiertes System gegeben durch:

$$Q_P = \int_0^\infty qI(q)\,dq \tag{5.4}$$

Bei der Bestimmung von Q_P ist zu berücksichtigen, dass die Streuintensität experimentell nur zwischen einem unteren Grenzwert des Streuvektors q_{min} und einem oberen Grenzwert q_{max} zugänglich ist. Zur möglichst präzisen Berechnung von Q_P werden die experimentellen Grenzen durch Näherungen der oberen und unteren Streuwerte berücksicht, welche sich wie folgt ergeben:

$$Q_P = \int_0^{q_{\min}} qJ(q_{\min})\,dq + \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} qJ(q)\,dq + \int_{q_{\max}}^{\infty} q\left(K_P q^{-3}\right)dq$$

$$Q_P = \tfrac{1}{2}q^2 J(q_{\min})\Big|_0^{q_{\min}} + \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} qJ(q)\,dq - q^{-1}K_P\Big|_{q_{\max}}^{\infty} \tag{5.5}$$

$$Q_P = \frac{1}{3}q_{\min}^3 J(q_{\min}) + \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} qJ(q)\,dq + q_{\max}^{-1}K_P$$

Durch Auftragung von $qI(q)$ gegen q lässt sich die Invariante Q_P graphisch bestimmen. Abbildung 5.29 zeigt exemplarisch solch eine sogenannte Kratky-Auftragung der Probe CS-7T/3D.

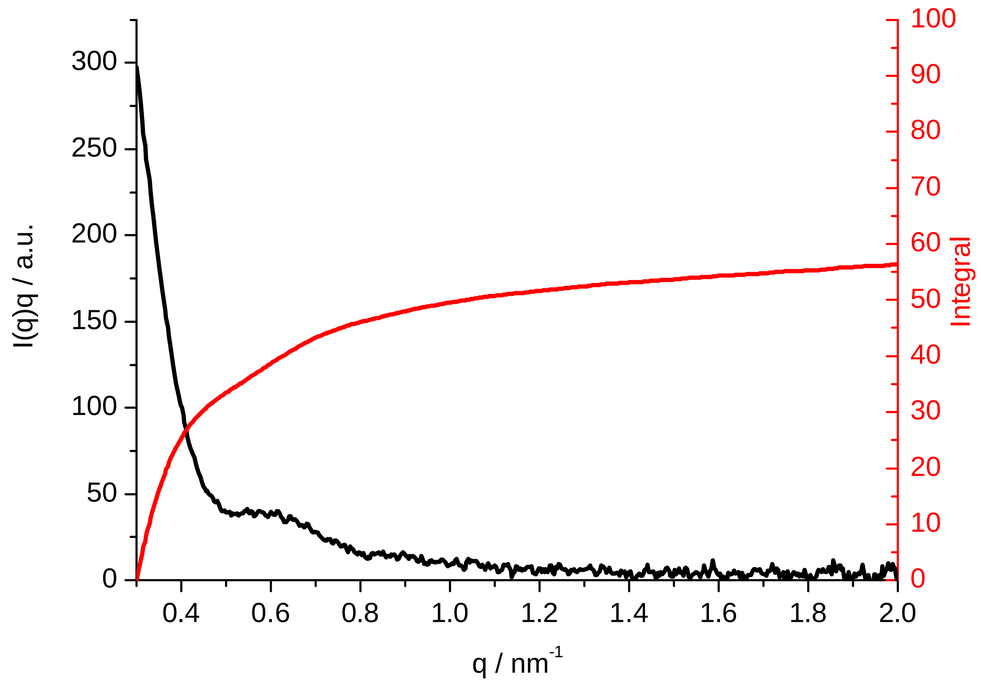


Abbildung 5.29: Kratky-Auftragung der Probe CS-7T/3D.

Aus dem Graphen lässt sich die Porod-Invariante zu 56,44 a.u. bestimmen. Damit lässt sich mit Hilfe von Gleichung 5.3 die Porodlänge l_P bestimmen (siehe Tabelle 5.9). Die Porosität der Partikel ist bestimmt durch folgende Gleichung:

$$\phi_P = \left(\frac{S}{V}\right)_P \frac{l_P}{4} \qquad (5.6)$$

wobei ϕ_P die Porosität und $(S/V)_P$ das Oberflächen-zu-Volumen Verhältnis der Poren ist. $(S/V)_P$ lässt sich aus der Differenz des Oberflächen-zu-Volumen Verhältnisses des gesamten Partikels inklusive Poren $(S/V)_{KP}$ und des Oberflächen-zu-Volumen Verhältnisses einer homogenen Kugel des gleichen Radius $(S/V)_K$ berechnen (siehe Gleichung 5.6). Es gilt:

$$\left(\frac{S}{V}\right)_{KP} - \left(\frac{S}{V}\right)_K = \left(\frac{S}{V}\right)_P \qquad (5.7)$$

Tabelle 5.9 fasst die Ergebnisse bezüglich der Porodlängen der Poly(organosiloxan)-Partikel zusammen. Zur Bestimmung von $(S/V)_K$ wurden die Radien aus den Peakmaxima der AF-FFF Messungen verwendet. Auf Grund der Tatsache, dass die Poly(organosiloxan)-Systeme im Trockenen kollabieren wurden die SAXS-Messungen mit den wässrigen Dispersionen der Partikel durchgeführt. Folglich sind auch die Poren der Partikel mit dem Lösungsmittel gefüllt, dadurch ist eine direkte Bestimmung der Porosität aus den SAXS-Daten aufgrund der Elektronendichtedifferenz zwischen Pore (Lösungsmittel) und Partikel nicht möglich.

Probe	**$(S/V)_K$**	**Porodlänge**	**Porenradius**
CS-7T/3D	0,277 nm^{-1}	4,78 nm	3,59 nm
CS-6T/4D	0,275 nm^{-1}	4,93 nm	3,70 nm
CS-5T/5D	0,272 nm^{-1}	5,15 nm	3,86 nm
CS-4T/6D	0,265 nm^{-1}	5,36 nm	4,02 nm
CS-3T/7D	0,275 nm^{-1}	5,51 nm	4,13 nm

Tabelle 5.9: Zusammenfassung der Porodlängen und der Porenradien (berechnet über $r_p = 3l_p/4$ unter der Annahme isolierter Poren[132]) der Poly(organosiloxan)-Partikel mit unterschiedlicher Monomerzusammensetzung der Schale.

Aus Tabelle 5.9 lässt sich entnehmen, dass mit zunehmendem Anteil an kettenbildendem D-Monomer die Porodlänge und damit auch die scheinbare Porosität der Systeme zunimmt. Dies entspricht dem erwarteten Verhalten, je mehr D in die Schale eingebaut wird, desto grobmaschiger und entsprechend poröser wird das Netzwerk. Betrachtet man die berechneten Porodlängen bzw. Porenradien fällt auf, dass letztere vergleichsweise hoch ausfallen unter der Annahme isolierter Poren. Dies legt die Vermutung nahe, dass es sich bei den Poly(organosiloxan)-Partikeln eher um ein bikontinuierliches System handelt, wie man es beispielsweise bei spinodalen Entmischungen beobachten kann.[133] Anstelle von isolierten Poren, lagern sich diese zusammen und bilden vielmehr ein internes Netzwerk ähnlich eines Kanalsystems (siehe Abbildung 5.30).

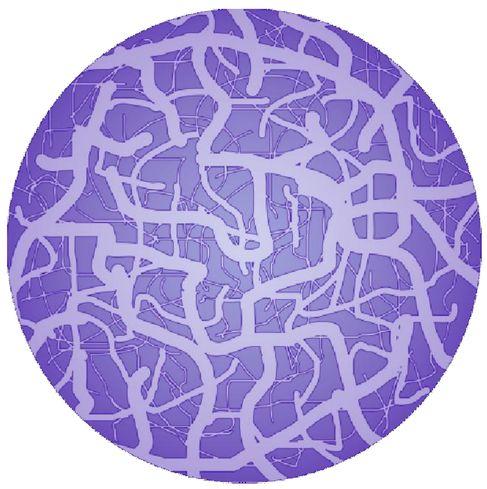


Abbildung 5.30: Schematische Darstellung eines bikontinuierlichen Partikels.

Abschließend lässt sich festhalten, dass die Poly(organosiloxan)-Partikel mit zunehmendem Anteil an D im trockenen Zustand leichter kollabieren und somit eine Bestimmung der Porosität aus N_2-Adsorptionsmessungen nicht möglich ist. Aus SAXS-Messungen konnte aus den Streukurven die Porodlänge der Partikel berechnet werden. Je mehr D in die Schale der Partikel eingebaut wird, desto grobmaschiger wird das Netzwerk und desto poröser das System. Die Ergebnisse der SAXS-Messungen legen ebenfalls die Vermutung nahe, dass es sich bei den Poly(organosiloxan)-Partikeln um ein bikontinuierliches Porensystem handelt und die Poren nicht isoliert innerhalb der Partikel vorliegen.

6 Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung

Sphärische Poly(organosiloxan)-Nanopartikel lassen sich durch den Sol-Gel-Prozess in kolloidaler Form herstellen. Durch sequentielle Zugabe der Monomere können verschiedene Kern-Schale-Architekturen, inklusive Hohlkugelstrukturen, synthetisiert werden. Die in unpolaren organischen Lösungsmittel partikulär redispergierbaren Nanopartikel können dabei sowohl durch basische wie auch durch saure Katalyse gebildet werden. Letztere Methode erlaubt die Einführung von basenlabilen Hydridgruppen auf der Oberfläche der Hohlkugeln, wodurch sie durch eine Kopplungsreaktion mit Polyethylenoxid in Wasser löslich werden. Dies eröffnet die Möglichkeit einer Verwendung der Partikel als Drug-Delivery- bzw. Drug-Release-Systeme. Bei der sauer katalysierten Synthese der Poly(organosiloxan)-Hohlkugeln beobachtet man häufig eine bimodale Größenverteilung der entstehenden Partikel.

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Parameter während der Synthese der Teilchen variiert und der daraus resultierende Einfluss auf die Bimodalität der Probe untersucht. Während Variationen der Temperatur, des Tensids und des pH-Wertes lediglich Einfluss auf die Größe der beiden Populationen hatten, zeigten veränderte Bedingungen bezüglich des Flottenverhältnisses und der Rührgeschwindigkeit zusätzlich einen Einfluss auf die Größenverteilung der Partikel. Eine Erhöhung der Rührgeschwindigkeit auf 14.000 rpm während der ersten Stunde der Synthese der Kerndispersion, wie auch die Reduktion des Flottenverhältnisses auf S=0,001 verhindern das Auftreten einer bimodalen Größenverteilung und ermöglichen somit die Herstellung monomodaler Hohlkugel-Systeme. Dadurch konnten Vermutungen aus vorhergehenden Arbeiten, dass die Ursache der Bimodalität in der Herstellung der Kerndispersion zu liegen scheint, bestätigt werden. Zur Untersuchung des Kernmaterials der beiden Populationen wurde dieses durch Ultrafiltration aus den fraktionierten wässrigen Dispersionen herausgelöst. Die Separation der Partikel im zur Analyse tauglichen Maßstab gelang mit einem circularen asymmetrischen Fluss Feld-Fluss Eluator (CAFFFE). Durchgeführte MALDI-TOF- und Gaschromatographie-Messungen zeigten, dass im Kern der kleineren Partikel neben zyklischen Kondensationsprodukten auch lineare PDMS-Ketten gebildet werden. ^{29}Si-NMR-Messungen zeigten, dass der PDMS-Anteil in den Partikeln bei erhöhter Rührgeschwindigkeit bzw. reduziertem Flottenverhältnis deutlich erhöht ist. Anhand dieser Ergebnisse lässt sich vermuten, dass die Kerndispersionen durch

Ostwaldreifung destabilisiert werden. Die PDMS-Ketten wirken als Ultrahydrophob und können das System ab einem gewissen Anteil gegen diesen Reifungsprozess stabilisieren. Zur Bestätigung dieser Vermutung wurden Experimente durchgeführt in denen die Kernsynthese durch D4, D5 und lineare PDMS-Ketten nachgestellt wurde. Dabei zeigten Partikel mit einem PDMS Gehalt größer 50 Gew-% eine relativ enge Größenverteilung, während Partikel mit geringeren Anteilen an PDMS deutlich polydisperser waren. Experimente bei denen die Kerne nur aus zyklischen Siloxanen gebildet wurden führten zum Brechen der Dispersion.

Desweiteren wurden im Rahmen dieser Arbeit die Porengröße und die Porosität von Poly(organosiloxan)-Partikeln untersucht. Dazu wurden Kern-Schale-Partikel mit verschiedenen Anteilen des Vernetzers Trimethoxymethylsilan (T) in der Monomermischung zur Kondensation der Schale hergestellt. Je größer das Verhältnis von T zu kettenbildendem D ist, desto geringer sollte die Porengröße bzw. Porosität der Partikel sein. Die Bestimmung der Porengröße bzw. Porosität erfolgte durch SAXS- und N_2-Adsorptionsmessungen. Die N_2-Adsorptionsmessungen zeigten, dass die Partikel im trockenen Zustand kollabieren. Je höher der Anteil an D in der Schale des Partikels ist, desto elastischer bzw. weicher wird das System und desto stärker kollabiert das Teilchen. Die Ergebnisse der SAXS-Messungen legen nahe, dass mit zunehmendem D-Anteil die Porosität der Partikel zunimmt und vermutlich eine kanalförmige Porenstruktur gebildet wird anstatt isolierter Poren.

Zur Analyse der wässrigen Dispersionen wurde neben der DLS die AF-FFF als primäre Charakterisierungsmethode verwendet. Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit waren daher grundlegende Untersuchungen bezüglich der Retention. Der Einfluss der Kanalhöhe, der Membran und der dem Elutionsmittel beigefügten Elektrolyte auf das Retentionsverhalten von Poly(organosiloxan)- und Polystyrollatexpartikeln wurde eingehend analysiert. Eine Erhöhung der Ionenstärke der untersuchten Salze führte zu einer Verlängerung der Retentionszeit. Bei Messungen mit verschiedenen Elektrolyten im Eluenten konnte unabhängig von der Ionenstärke der jeweiligen Salze ebenfalls eine Verschiebung der Elutionszeiten beobachtet werden. In Abhängigkeit von dem zusätzlich im Elutionsmittel enthaltenen Tensid folgt die Verschiebung in Übereinstimmung mit der Hofmeister-Reihe. Ausnahme bildeten Experimente mit verschiedenen Iodiden und Chloriden, die in Gegenwart von dem anionischen Tensid SDS eine Verschiebung der Retentionszeiten entsprechend einer inversen Hofmeister-Reihe zeigten. Durchgeführte Simulationen bestätigten zumindest qualitativ diesen Verlauf. Quantitative Simulations-Ergebnisse stehen noch aus. Grund hierfür sind die

zur Simulation benötigten Hamakerkonstanten, deren exakte Bestimmung im Rahmen dieser Arbeit zeitlich nicht möglich war. Abschließend wurde der Einfluss oszillierender Flussgeschwindigkeiten auf die Retention im AF-FFF Kanal untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass in Abhängigkeit von der Frequenz die Elution der Partikel bei oszillierendem Querfluss beschleunigt abläuft. Dieser Effekt ist umso ausgeprägter je größer die zu fraktionierenden Partikel sind. Generell zeigten sämtliche Untersuchungen bezüglich des Retentionsverhaltens in der AF-FFF, dass die Verschiebung der Elutionszeiten hauptsächlich durch Schwankungen der Kanalhöhe während den Messungen zustandekommt.

6.2 **Ausblick**

Die sauer katalysierte Synthese von engverteilten Kern-Schale-Partikeln mit Hohlkugelarchitektur ist vor allem im Hinblick zur Herstellung von wasserlöslichen Systemen interessant. In zukünftigen Arbeiten sollte es anhand der im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse möglich sein, solche zur Verkapselung von pharmazeutischen Wirkstoffen benötigten Hohlkugelstrukturen zu realisieren. Um beispielsweise verkapselte Wirkstoffe wieder freizusetzen sind weitere Forschungen bezüglich der Porengröße, bzw. der Maschenweite der Poly(organosiloxan)-Netzwerke erforderlich. Dazu bieten sich hochauflösende SAXS-Messungen mit Synchrotron-Strahlung an. Eine genaue Kenntnis der Porengrößen bzw. -strukturen ist auch für mögliche Beladungen dieser Partikel mit beispielsweise Farbstoffen von größtem Interesse. Bezüglich der Simulationen zur Verschiebung der Retentionszeiten von Partikeln durch den Einfluss unterschiedlicher Elektrolyte sollten in Zukunft quantitative Analysen anstehen. Dazu ist die Kenntnis der benötigten Hamakerkonstanten notwendig, deren Bestimmung somit oberste Priorität haben sollte. Um exakte Simulationen auch für AF-FFF Messungen mit unterschiedlichen Membranen durchführen zu können, wird das Oberflächenpotential dieser in Abhängigkeit des verwendeten Elutionsmittels benötigt. Eine Möglichkeit zur Bestimmung dieser Parameter sind Strömungspotentialmessungen. Desweiteren sollten in zukünftigen Arbeiten gezielte Untersuchungen zum Einfluss unterschiedlicher Tenside auf das Elutionsverhalten verschiedener Partikel im AF-FFF Kanal durchgeführt werden. Die Möglichkeit die AF-FFF mit oszillierenden Feldern zur beschleunigten Fraktionierung von Partikeln zu verwenden, sollte ebenfalls weiter verfolgt werden. Speziell sollten hier Untersuchungen durchgeführt werden, die demonstrieren ob sich die Methode eignet sehr große Partikel effizient und schnell zu fraktionieren. Um ein konstanteres Elutionsverhalten zu erreichen, müssen die Änderungen der Kanalhöhe während den

Messungen minimiert werden. Da diese Schwankungen hauptsächlich durch ein, beispielweise von der Querflussgeschwindigkeit abhängiges, Hineinwölben der Membran in den Kanal verursacht werden, sollten Messungen mit nicht verformbaren Keramikmembranen durchgeführt werden.

7 Experimenteller Teil

7.1 Chemikalien und Lösungsmittel

Die folgenden Chemikalien und Lösungsmittel wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Die Siliziumverbindungen Trimethoxymethylsilan (T), Diethoxydimethylsilan (D), Ethoxytrimethylsilan (M), Triethoxysilan (T-H), Hexamethyldisilazan (HMN) und Tetramethyldisiloxan (M-H), sowie Dodecylbenzolsulfonsäure wurden von der Wacker Chemie GmbH Burghausen zur Verfügung gestellt. p-Chlormethylphenyltrimethoxysilan (ClBz-T), Polydimethylsiloxan (M_w=1250 g/mol), Octamethyltetracyclosiloxan (D4) und Decamethylpentacyclosiloxan wurden von der Firma ABCR, sämtliche verwendeten Salze und Tween 20 von Fluka bezogen. Die in den Synthesen eingesetzten organischen Lösungsmittel Toluol und Methanol wurden in p.a. Qualität von Merck, Acros oder Fluka bezogen. Das für die Synthesen benötigte Wasser wurde in einer Milli-Q-Anlage (Millipore) entionisiert.

7.2 Synthese

Die im Rahmen dieser Dissertation synthetisierten Poly(organosiloxan)-Nanokugeln mit Kern-Schale Architektur wurden mittels basischer oder sauer katalysierter Reaktionen hergestellt.

7.2.1 Synthese der basisch katalysierten Kern-Schale Systeme

Zu einer in einem 250 mL-Dreihalskolben vorgelegten Dispersion, bestehend aus 125 g Milli-Q-Wasser, 600 mg einer 10%iger Natriumhydroxid-Lösung (1,5 mmol) und 2,0 g Benzethoniumchlorid (4,46 mmol), werden 8 g Diethoxydimethylsilan (54,0 mmol) für den Kern mit einer Geschwindigkeit von 14,9 mL/h mittels einer Spritzenpumpe zudosiert. Die Reaktion wird über Nacht bei Raumtemperatur und einer Rührgeschwindigkeit von 300 rpm (KPG-Rührer) gerührt um eine vollständige Umsetzung zu garantieren. Im Abstand von 5 h werden zweimal 0.1 g (1 mmol) Trimethylethoxysilan zur wässrigen Dispersion gegeben und erneut die Reaktion über Nacht gerührt. Die homogene Monomermischung (siehe Tabelle 7.1) zum Aufbau der ersten Schale wird tropfenweise mit einer Geschwindigkeit von 9.9mL/h hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird für weitere fünf Tage gerührt bevor die Monomere für die zweite Schale mit gleicher Geschwindigkeit zudosiert werden. Die nach Rühren über Nacht entstandene opaleszierende wässrige Dispersion der Kern-Schale-Partikel wird durch einen Faltenfilter filtriert um vorhandene feste Bestandteile zu entfernen.

Probe		D in g	T in g	ClBz-T in g
CS-HK-1 (S=0,08)	Kern	8,01	-	-
	1. Schale	2,00	4,08	1,01
	2. Schale	3,11	7,08	-
CS-HK-2 (S=0,08)	Kern	8,04	-	-
	1. Schale	1,99	3,04	2,05
	2. Schale	3,01	6,97	-
CS-HK-3 (S=0,08)	Kern	5,00	-	-
	1. Schale	2,10	2,02	2,96
	2. Schale	3,01	7,03	-

Tabelle 7.1: Monomeranteile für Kern und Schale basisch katalysierter Hohlkugeln.

Zur Aufarbeitung werden 25 g der wässrigen Dispersion in einem 100 mL Kolben mit 5 g (42,0 mmol) Trimethylethoxysilan durch Rühren über Nacht partiell abgesättigt. Nach einer zweiten Zugabe von weiteren 2,5 g (21,0 mmol) Trimethylethoxysilan wird für weitere 5 Stunden nachgerührt und die Dispersion anschließend in 100 mL Methanol gebrochen. Der ausgefallene weiße Feststoff wird in einer Zentrifuge abgetrennt, mit Methanol gewaschen und erneut zentrifugiert. Der noch leicht feuchte Feststoff wird in 50 mL Toluol gelöst und die Lösung mit Magnesiumsulfat zum Entfernen des noch vorhandenen Wassers getrocknet. Letzte verbleibende Spuren von Methanol und Wasser werden am Rotationsverdampfer bei 40°C im Vakuum entfernt.

Zur vollständigen Absättigung der reaktiven Gruppen auf der Oberfläche wird die toluolische Lösung mit 1,6 g (9,9 mmol) Hexamethyldisiloxan versetzt. Nach Rühren über Nacht fällt man erneut mit 150ml Methanol, zentrifugiert und löst den Niederschlag in Benzol. Nach der Gefriertrocknung verbleibt ein farbloser Feststoff. Dieser wird zum Herauslösen der Kerne in 50 mL THF gelöst und in eine Ultrafiltrationszelle überführt. Der Filtrationsvorgang wird 3-4 mal wiederholt und die erfolgreiche Trennung mittels GPC überprüft. Die in der Ultrafiltrationszelle verbliebene THF-Lösung der Hohlkugeln wird in Methanol gefällt und anschließend gefriergetrocknet. Zurück bleibt ein farbloser Feststoff. Das abgetrennte Kernmaterial ist nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer eine leicht gelbliche, ölige Flüssigkeit.
Ausbeute: 1,4 g – 1,7 g

7.2.2 **Synthese der sauer katalysierten Kern-Schale-Systeme**

Analog zur basischen Synthese werden 125 g Milli-Q-Wasser in einem 250 mL-Dreihalskolben vorgelegt. Als Tensid und gleichzeitig Katalysator werden 5 g einer 10% Dodecylbenzolsulfonsäure-Lösung hinzugegeben. Zu dieser Mischung werden mit einer Rührgeschwindigkeit von 300 rpm 5 g Dimethyldiethoxysilan (33,6 mmol) mit 8 ml/h zugefügt. Die Dispersion wird 12 h gerührt und im Abstand von 5 h werden zweimal 0,1 g (1 mmol) Trimethylethoxysilan zur wässrigen Dispersion gegeben. Nach 12 h Rühren wird mit 8 ml/h eine Mischung von 3 g p-Chlormethylphenyltrimethoxysilan (12 mmol), 2 g Trimethoxymethylsilan (15 mmol) und 7 g Dimethyldiethoxysilan (47 mmol) der wässrigen Dispersion zugefügt. Anschließend wird die Dispersion weitere 4 h gerührt und eine Mischung von 6 g Trimethoxymethylsilan (44 mmol) und 2 g Dimethyldiethoxysilan (13 mmol) mit 8 ml/h zugesetzt. Nach 12 h Rühren werden feste Bestandteile mittels eines Faltenfilters abfiltriert. Die erhaltene Dispersion ist milchig trüb.

Zur Aufarbeitung werden 12,5 g der wässrigen Dispersion mit 2,5 g Trimethylethoxysilan (24 mmol) versetzt. Nach 12 h Rühren werden nochmals 1,25 g Trimethylethoxysilan (12 mmol) zugesetzt, die Dispersion weitere 5 h gerührt und anschließend in 100 ml Methanol gebrochen. Der entstandene Niederschlag wird abzentrifugiert und dreimal mit je 100 ml Methanl gewaschen. Nach Lösen in 50 ml Toluol werden die letzten Spuren von Wasser und Methanol bei 40 °C im Vakuum entfernt. Anschließend werden 0,8 g Trimethylethoxysilan (8 mmol) zugefügt und die Lösung für weitere 12 h gerührt. Die abgesättigte Lösung wird in 400 ml Methanol gebrochen, der entstandene Niederschlag abfiltriert und an Luft getrocknet.

7.2.3 Synthese der sauer katalysierten Kern-Schale Systeme bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen

Die Synthese erfolgte Analog zu der in Kapitel 7.2.2 beschriebenen Vorschrift. Jedoch wurden die Reaktionen statt bei Raumtemperatur bei Temperaturen von 50°C bzw. 70°C durchgeführt. Die jeweiligen Monomereinwaagen für Kern, erste Schale und zweite Schale sind in Tabelle 7.2 festgehalten.

Probe		D in g	T in g	ClBz-T in g
CS-T-1 (T=20°C)	Kern	5,03	-	-
	1. Schale	7,03	2,01	3,03
	2. Schale	2,01	6,02	-
CS-T-2 (T=50°C)	Kern	5,01	-	-
	1. Schale	6,98	2,00	3,04
	2. Schale	2,01	5,99	-
CS-T-3 (T=70°C)	Kern	5,00	-	-
	1. Schale	7,04	2,06	2,99
	2. Schale	1,98	6,00	-

Tabelle 7.2: Monomeranteile für Kern und Schale bei Veränderung der Reaktionstemperatur.

7.2.4 Synthese der sauer katalysierten Kern-Schale Systeme bei Veränderung des Flottenverhältnisses

Die Synthese erfolgte Analog zu der in Kapitel 7.2.2 beschriebenen Vorschrift mit dem Unterschied, dass die Menge an vorgelegtem Tensid (DBS) variiert wurde. Die jeweiligen Monomereinwaagen für Kern, erste Schale und zweite Schale sind in Tabelle 7.3 festgehalten.

Probe		D in g	T in g	ClBz-T in g
CS-S-1 (S=0,001)	Kern	4,96	-	-
	1. Schale	7,01	2,00	3,01
	2. Schale	2,04	6,07	-
CS-S-2 (S=0,012)	Kern	5,01	-	-
	1. Schale	7,00	2,02	3,02
	2. Schale	2,01	6,06	-
CS-S-3 (S=0,020)	Kern	5,04	-	-
	1. Schale	7,00	2,01	2,95
	2. Schale	2,00	6,02	-
CS-S-4 (S=0,030)	Kern	5,03	-	-
	1. Schale	7,03	2,04	3,03
	2. Schale	1,98	6,01	-

Tabelle 7.3: Monomeranteile für Kern und Schale bei Veränderung des Flottenverhältnisses.

7.2.5 Synthese der sauer katalysierten Kern-Schale Systeme bei Veränderung des pH-Werts

Die in Kapitel 7.2.2 beschriebene Vorschrift zur Herstellung der wässrigen Dispersion, bestehend aus 125 g Milli-Q-Wasser und 5 g DBS-Lösung (10 % (w/w)) wurde variiert. Anstelle von DBS-Lösung wurden die Synthesen teilweise mit NaDBS-Lösung entsprechender Menge durchgeführt und der pH-Wert mit verdünnter HCl-Lösung entsprechend der Angaben in Tabelle 7.4 eingestellt. Die weitere Synthese erfolgte analog zu der in Kapitel 7,2.2 beschriebenen Vorschrift. Tabelle 7.4 beinhaltet zusätzlich die eingewogenen Mengen an Monomer.

Probe		D in g	T in g	ClBz-T in g
CS-P-1 (pH=2,23) Tensid: DBS (S=0,020)	Kern	5,08	-	-
	1. Schale	7,03	2,01	3,03
	2. Schale	2,02	6,08	-
CS-P-1 (pH=3,33) Tensid: DBS (S=0,001)	Kern	5,05	-	-
	1. Schale	7,02	2,02	3,02
	2. Schale	2,03	6,00	-
CS-P-1 (pH=2,23) Tensid: NaDBS (S=0,020)	Kern	5,02	-	-
	1. Schale	7,00	2,03	2,99
	2. Schale	2,01	6,03	-
CS-P-1 (pH=3,33) Tensid: NaDBS (S=0,001)	Kern	5,13	-	-
	1. Schale	7,02	2,03	3,00
	2. Schale	2,02	6,08	-
CS-P-1 (pH=3,25) Tensid: NaDBS (S=0,020)	Kern	5,05	-	-
	1. Schale	7,18	2,12	3,27
	2. Schale	2,01	6,00	-
CS-P-1 (pH=2,22) Tensid: NaDBS (S=0,001)	Kern	4,99	-	-
	1. Schale	6,98	2,00	2,97
	2. Schale	2,01	6,03	-

Tabelle 7.4: Monomeranteile für Kern und Schale bei Veränderung des pH-Werts.

7.2.6 **Synthese der sauer katalysierten Kern-Schale Systeme bei Veränderung der Rührgeschwindigkeit**

Die Synthese erfolgte Analog zu der in Kapitel 7.2.2 beschriebenen Vorschrift, jedoch wurden die Reaktionen bei erhöhter Rührgeschwindigkeit während der ersten Stunde der Kernsynthese durchgeführt. Die Rührgeschwindigkeit wurde mit Hilfe eines Ultrathorax auf 8000 rpm bzw. 14000 rpm erhöht. Die Temperatur der Reaktionslösung wurde durch Kühlung mit Eis auf 20°C gehalten. Die jeweiligen Monomereinwaagen für Kern, erste Schale und zweite Schale sind in Tabelle 7.5 festgehalten.

Probe		**D in g**	**T in g**	**ClBz-T in g**
CS-R-1 (300 rpm)	Kern	5,03	-	-
	1. Schale	7,03	2,01	3,03
	2. Schale	2,01	6,02	-
CS-R-2 (8000 rpm)	Kern	5,01	-	-
	1. Schale	6,98	2,00	3,04
	2. Schale	2,01	5,99	-
CS-R-3 (14000 rpm)	Kern	5,00	-	-
	1. Schale	7,04	2,06	2,99
	2. Schale	1,98	6,00	-

Tabelle 7.5: Monomeranteile für Kern und Schale bei Veränderung der Rührgeschwindigkeit

.

7.2.7 **Synthese der sauer katalysierten Kern-Schale Systeme mit simuliertem Kern**

Zu einer in einem 250 mL-Dreihalskolben vorgelegten Dispersion, bestehend aus 125 g Milli-Q-Wasser und 5 g DBS-Lösung (10 % (w/w)) wird zur Synthese des Kerns eine Mischung aus PDMS (M_w = 1250 g/mol), D4 und D5 entsprechend Tabelle 7.6 gegeben und für eine Stunde gerührt. Die weitere Synthese erfolgte analog zu der in Kapitel 7.2.2 beschriebenen Vorschrift.

Probe	PDMS in Gew.-%	D4 in Gew.-%	D5 in Gew.-%
CS-PDMS-1	100	0	0
CS-PDMS-2	80	14	6
CS-PDMS-3	70	21	9
CS-PDMS-4	60	28	12
CS-PDMS-5	50	35	15
CS-PDMS-6	40	42	18
CS-PDMS-7	20	56	24
CS-PDMS-8	0	70	30

Tabelle 7.5: Prozentuale Gewichtsanteile der zur Kernbildung verwendeten Siloxane.

7.2.8 Synthese der basisch katalysierten Kern-Schale Systeme mit unterschiedlichen Porengrößen

Zu einer in einem 250 mL-Dreihalskolben vorgelegten Dispersion, bestehend aus 125 g Milli-Q-Wasser, 300 mg einer 10%iger Natriumhydroxid-Lösung (0,75 mmol) und 2,5 g Benzethoniumchlorid (5.58mmol), werden 15 g der Silan-Monomere für den Kern mit einer Geschwindigkeit von 14,9 mL/h mittels einer Spritzpumpe zudosiert. Das jeweilige Verhältnis von D- zu T-Monomer lässt sich Tabelle 7.6 entnehmen. Die Reaktion wird eine Woche bei Raumtemperatur und einer Rührgeschwindigkeit von 300 rpm (KPG-Rührer) gerührt um eine vollständige Umsetzung zu garantieren. Anschließend werden 10 g Monomermischung (Tabelle 7.6) zum Aufbau der Schale auf die gleiche Weise mit einer Geschwindigkeit von 9,9mL/h hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird für weitere drei Tage gerührt. Die entstandene opaleszierende wässrige Dispersion der Kern-Schale-Partikel wird durch einen Faltenfilter filtriert um vorhandene feste Bestandteile zu entfernen.

Zur Aufarbeitung werden 25 g der wässrigen Dispersion in einem 100 mL Kolben mit 5 g (0,042 mol) Ethoxytrimethylsilan durch Rühren über Nacht partiell abgesättigt. Nach einer zweiten Zugabe von weiteren 2,5 g (0,021 mol) Ethoxytrimethylsilan wird für weitere 5 Stunden nachgerührt und die Dispersion anschließend in 100 mL Methanol gebrochen. Der ausgefallene weiße Feststoff wird in einer Zentrifuge abgetrennt, mit Methanol gewaschen und erneut zentrifugiert. Der noch leicht feuchte Feststoff wird in 50 mL Toluol gelöst und die Lösung mit Magnesiumsulfat zum Entfernen des noch vorhandenen Wassers getrocknet. Letzte verbleibende Spuren von Methanol und Wasser werden am Rotationsverdampfer bei 40°C im Vakuum entfernt.

Zur vollständigen Absättigung der reaktiven Gruppen auf der Oberfläche wird die toluolische Lösung mit 1,6 g (9,9 mmol) Hexamethyldisiloxan versetzt. Nach Rühren über Nacht fällt man erneut mit 150ml Methanol, zentrifugiert und löst den Niederschlag in Benzol. Nach der Gefriertrocknung verbleibt ein farbloser Feststoff.

Ausbeute: 1,2 g-1,6 g

Probe		D in g	T in g	ClBz-T in g
CS-7T/3D	Kern	5,01	7,03	2,99
	Schale	3,02	7,02	-
CS-6T/4D	Kern	4,98	7,00	3,03
	Schale	4,05	6,12	-
CS-5T/5D	Kern	5,00	7,01	3,05
	Schale	4,99	5,03	-
CS-4T/6D	Kern	4,97	7,12	3,10
	Schale	6,04	4,04	-
CS-3T/7D	Kern	5,00	6,97	3,06
	Schale	6,99	3,00	-

Tabelle 7.6: Momomeranteile für Kern und Schale bei basischer Katalyse.

7.3 **Methoden und Geräte**

7.3.1 **Asymmetrische Fluss-Feldflussfraktionierung**

Für die AF-FFF-Messungen wurde eine Anlage der CONSENXUS GmbH mit PMMA-Platte verwendet. Diese besteht aus einer constaMETRIC® 3200 Flusspumpe, einer Knauer WellChrom Micro-Star K-100 Injektionspumpe, dem Kanal, einem Liqui-Flow® von Bronkhorst Hi-Tec, Ventilbox und Controller von Consenxus und einem ERC3114 Degasser. Die Detektion erfolgte durch einen Waters 486-Absorptionsdetektor bei einer Wellenlänge von λ = 254 nm, einem Dark II Lichtstreudetektor der CONSENXUS GmbH und einem Verdampfungs-lichtstreudetektor ELSD-1000 PL. Die verwendeten Membranen bestanden bei allen Messungen aus Polyethersulfon (MWCO: 5 kDa). Der Querfluss betrug, sofern nicht anders angegeben, 2 ml/min und der Kanalfluss 1 ml/min. Als Eluent diente, wenn nicht anders vermerkt, Milli-Q-Wasser, dem Tween®20 (100 mg/L) und Natriumchlorid (5 mmol) beigefügt sind. Die wässrigen Dispersionen wurden, wenn nicht anders vermerkt, im Verhältnis 1:100 mit Milli-Q-Wasser verdünnt und in einem Volumen von 20 μL injiziert.

7.3.2 **Lichtstreuung**

Die Lichtstreumessungen erfolgten an einer Lichtstreuapparatur bestehend aus einem Spectra Physics 2060-Argonionenlaser (514,0 nm; betrieben bei 250 mW) mit einem Goniometer SP-125 von ALV mit Lichtleitfaseroptik und einem ALV-5000 Multiple-Tau-Digitalkorrelator. Die wässrigen Proben wurden durch Millex™-LCR-Filter (Porengröße: 0,45 nm) von Millipore filtriert. Für die organischen Proben wurden Millex™-LG-Filter (Porengröße: 0,2 nm) verwendet. Die Messtemperatur betrug bei allen Messungen 20°C. Die DLS wurde winkelabhängig von 30° bis 150° in 30° Schritten gemessen. Die Korrelationsfunktionen wurden mit einem Simplex-Algorithmus ausgewertet.

7.3.3 **Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS)**

Die SAXS-Messungen wurden mit einer SAXSess Kamera von Anton Paar durchgeführt. Die Cu-K_α-Strahlung (λ = 0,1542 nm) wurde von einem bei 40 kV und 50 mA betriebenem Röntgenstrahlgenarator (PW830, PANalytical) erzeugt. Die SAXS Daten wurden für 15 min in einem *q*-Bereich von 0,04 bis 6,0 nm^{-1} mit einem CCD-Detektions-System (Anton Parr) aufgezeichnet. Die zweidimensionalen Intensitätsdaten wurden mit der SAXS Quant Software (Anton Parr) in eindimensionale Daten konvertiert. Die Temperatur während der Messungen wurde mit einem TCS 120

Probenhalter (Anton Parr) kontrolliert. Die Bestimmung der Porengrößen erfolgte mit dem Programm Surface.

7.3.4 **Gelpermeationschromatographie**

Die Gelpermeatioschromatographie in Toluol wurde mit einer Hitachi L-2130 Pumpe durchgeführt. Als Degasser wurde ein ERC 3114 verwendet. Die Trennung erfolgte an vier (Porengröße: 10^6, 10^5, 10^4 und 10^3 Å) hintereinander geschalteten Styrol-/Divinyl Copolymersäulen. Als Detektoren wurden ein RI Waters 2410, sowie ein UV Waters 487 verwendet. Die Eichung erfolgte mit Polystyrolstandards von PSS.

7.3.5 **MALDI-TOF**

Die MALDI-TOF-Messungen wurden von Hans-Michael Orfgen an einem TofSpec E der Firma Micromass aufgenommen. Alle aufgeführten Massenspektren wurden im Linear-Modus gemessen. Als Matrix wurde Nitrophenyloktylether und als Kationisierungsreagenz das Silbersalz der Trifluoressigsäure verwendet.

7.3.6 **Gaschromatographie**

Die gaschromatographischen Messungen wurden in der Goldschmidt GmbH in Essen von C. Bockmann an einer 5080_2N-Anlage vermessen. Die Proben wurden in Dichlormethan gelöst und in einem Volumen von 1 μL in den Chromatographen injiziert.

7.3.7 **Transmissionselektronenmikroskopie**

Die Transmissionselektronenmikroskopieaufnahmen wurden mit einem CM 12 von Phillips bei einer Beschleunigungsspannung von 120 kV angefertigt. Die untersuchten Proben wurden aus wässriger Dispersion auf ein mit Kohle bedampftes Kupfernetz aufgetropft.

7.3.8 **CAFFFE-Anlage**

Die Fraktionierungen wurden in einem CAFFFE-Kanal der Firma Consenxus GmbH durchgeführt. Neben dem Kanal besteht die Anlage aus einem Gastorr 153 Degasser, einer Flowbox P2.1 und einer Savebox der Consenxus GmbH. Zur Detektion wurde ein UV 150 Detektor der Firma Thermo-Finnigan bei einer Wellenlänge von λ=254 nm verwendet. Zum Sammeln der einzelnen Fraktionen kam ein Fraktomat der Firma zum

Einsatz. Sämtliche Fraktionierungen wurden unter Verwendung einer Polyethersulfon-Membran (MWCO: 5kDa) der Consenxus GmbH durchgeführt. Die wässrigen Dispersionen der Polysiloxannanokugeln werden unverdünnt in einem Volumen von 0,5 mL eingespritzt.

7.3.9 **Ultrafiltration**

Die Ultrafiltrationen wurden mit einer 300 mL Rührzelle XFUF 07601 von Millipore bei einem Druck von etwa 1,5 bar durchgeführt. Es wurden Membranen von Millipore mit 30.000 g/mol NMWL aus regenerierter Cellulose verwendet.

7.3.10 **^{29}Si-NMR**

Die ^{29}Si-NMR-Messungen in wässriger Dispersion wurden an einem Bruker Advanced 300 MHz am MPI für Polymerforschung von G. Brunklaus durchgeführt.

7.3.11 **N_2-Adsorptionsmessungen**

Die spezifische Oberfläche wurde mittels Stickstoffsorbtion (Autosorb MP1 von Quantachrome) unter Verwendung der 5-Punkt-Methode (nach Brunauer, Emmett und Teller) im Druckbereich (p/p_0) von 0,05 – 0,3 bestimmt. Vor der Messung wurden die Proben 3 h bei 50 bzw. 200 °C im Vakuum ausgeheizt.

7.3.12 **Zetapotentialmessungen**

Zur Bestimmung der Zetapotentiale wurde ein Zetasizer Nano ZS der Firma Malvern verwendet.

8 Literatur

[1] W. Ostwald, *Die Welt der vernachlässigten Dimensionen*, Steinkopf, Dresden, 1915

[2] D.O. Shah, *Micelles, Microemulsions and Monolayers: Science and Technology*, Marcel Dekker, New York, 1998

[3] J. Eastoe, B. Warne, Nanoparticle ans polymer synthesis in microemulsion, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci*, 1, 800, 1996

[4] W. Liang, M. Liu, G. Guo, *Handbook of Nanophase and Nanostructure Materials*, Kluver Academic/Plenum Publishers, New York, 1, 1, 2003

[5] H. Weller, *Angew. Chem.*, 105, 43–55, 1993

[6] M. Boutonnet, J. Kizling, R. Touroude, G. Marie, and P. Stenius, *Applied Catalysis*, 20, 163–177, 1986

[7] H. Bönnemann and W. Brijoux, *Active Metals*, VCH-Wiley, Weinheim, New York, 1996

[8] J.S. Bradley. *Clusters and Colloids*. VCH-Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1994

[9] R. Langer, N. Peppas, *Biomaterials*, 2(4), 201-214, 1981

[10] T. Higuchi, *J. Pharm. Sci., 52(12),* 114-149, 1963

[11] C. Brinker, G. Scherer, *Sol-Gel-Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, New York, 1990

[12] F. Hoffmann, M. Froeba, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 3216-3251, 2006

[13] B. Dunn, J. Zink, *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users, Kluver Academic*, Norwell, 2004

[14] L. Hench, J. West, *Chem. Rev.,* 90, 33-77,1990

[15] T. Coradin, J. Livage, *Acc. Chem. Res.,* 40, 819-826, 2007

[16] J. Jia, S. Dong, *Biosens. Bioelectron.,* 18, 1023-1029, 2003

[17] Y. Xia, B. Gates, *Adv. Mater.,* 12, 693-713, 2000

[18] I. Gill, *Chem. Mater.,* 13, 3404-3421, 2001

[19] V. Kandimella, H. Ju, *Crit. Rev. Anal. Chem*., 36, 73-106, 2006

[20] F. Baumann, *Diplomarbeit*, Bayreuth, 1993.

[21] F. Baumann, M. Schmidt, B. Deubzer, M. Geck, J. Dauth, *Macromol.*, 27, 6102, 1994

[22] F. Baumann, *Dissertation*, Bayreuth, 1995

[23] C. Graf, *Diplomarbeit*, Mainz, 1996

[24] C. Graf, *Dissertation*, Mainz, 1999

[25] C. Graf, W. Schärtl, K. Fischer, M. Schmitt, *Langmuir*, 15, 6170, 1999

[26] C. Roos, *Dissertation*, Mainz 1999

[27] C. Roos, *Dissertation*, Mainz 1999

[28] O. Emmerich, *Dissertation*, Mainz, 1999

[29] N. Jungmann, *Dissertation*, Mainz, 2000

[30] C. Diehl, M. Maskos, *Progr. Poly. Coll. Sci.,* 134, 128, 2008

[31] S. Scholz, *Dissertation*, Mainz, 2005

[32] M. Maskos, W. Schupp, *Anal. Chem*., 75, 6105, 2003

[33] G. Lagaly, *Dispersionen und Emulsionen*, Steinkopf Verlag, Darmstadt, 1997

[34] T. Graham, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 151, 183, 1861

[35] H. D. Dorfler, *Grenzflächen kolloid-disperser Systeme*, Springer Verlag, Berlin, 2002

[36] L. Lyklema, *Fundamentals of Interface and ColloidScience*, Academic, London, 1991

[37] O. Stern, *Z. Elektrochem.*, 30, 508-516, 1924

[38] I. Sogami, N. Ise, *J. Chem. Phys.,* 81, 6320-6332, 1984

[39] D. McCormack, D. Chan, *J. Coll. Interf. Sci.*, 169, 177-196, 1995

[40] J. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, Academic Press, London, 1994

[41] H. Hamaker, *Physica*, 4, 1058-1072, 1937

[42] L. White, D. Hough, *Adv. Coll. Interf. Sci.,*14, 3-41, 1980

[43] B. Derjaguin, L. Landau, *Science Publ. New York*, 331-354, 1941

[44] E. Verwey, J. Overbeek, *Kolloid Z.*, 141, 44-45, 1955

[45] H. Yotsumoto, R. Yoon, *J. Coll. Interf. Sci.,*157, 426-441,1993

[46] J. Overbeek, *Pure Appl. Chem*, 52, 1151-1161, 1980

[47] R. Kjellander, S. Marcelja, *J. Phys. Chem*, 90, 1230-1232, 1986

[48] F. Hofmeister, *Arch. Exp. Pathol. Pharmakol.*,24, 247-260, 1888

[49] W. Kunz, B. Ninham, *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.*, 9, 1-18, 2004

[50] Y. Zhang, P. Cremer, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 10, 658-663, 2006

[51] T. Van de Ven, *J. Coll. Interf. Sci.,*124, 138-145, 1988

[52] W. Luck, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, 65, 6-28, 1978

[53] J. Hoar. J. Schulmann, *Nature,*152, 102-103, 1943

[54] E. Ruckenstein, R. Krishnan, *J. Coll. Interf. Sci.*,76, 201, 1980

[55] D. Attwood, A. Florence, *Surfactant Systems*, Chapman and Hall, London, 1980

[56] P. Lovell, M. S. El-Aasser, *Emulsion Polymerisation and Emulsion Polymers*, 1997

[57] K. Landfester, *Adv. Mater.*, 13, 765, 2001

[58] K. Landfester, *Macromol. Symp*, 150, 171, 2000

[59] K. Landfester, *Annu. Rev. Mater. Res*, 36, 231-279, 2006

[60] K. Landfester, N. Bechthold, F. Tiarks, M. Antonietti, *Macromolecules*, 35, 5222, 1999

[61] W. I. Higuchi, J. Misra, *J. Pharmaceutical Sci.,*459, 1962

[62] I. Capek, *Adv. Coll. Interf. Sci.*, 107, 125, 2004

[63] A. J. Webster, M. E. Cates, *Langmuir,* 14, 2068, 1998

[64] C. H. W. Holtze, *Dissertation*, Potsdam, 2004

[65] J. Ackermann, V. Damrath, *Chemie in unserer Zeit*, 3, 86-99, 1989

[66] L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev*., 90, 33-72, 1990

[67] K. J. McNeil, D.A. Walsh, R. F. Pratt, *J. Am. Chem. Soc*., 102, 1859-1864, 1980

[68] E. J. Pope, J. D. Mackenzie, *J. of Non-Crystalline Solids*, 87, 185-198, 1986

[69] Y. Sugahara, S. Okada, K. Kuroda, C. Kato, *J. of Non-Crystalline Solids*, 139, 25-34, 1992

[70] H. Spitzner, S. Wandschneider, D. Lange, H. Kelling, Z. *anorg. Chem*., 550, 194, 1996

[71] P. Thompson, J. Snchez, C. W. Macosko, A. V. McCormick, *Macromolecules*, 28, 6471-6576, 1995

[72] Y. Sugahara, S. Okada, K. Kuroda, C. Kato*, J. of Non-Crystalline Solids*, 21-28, 167, 1994

[73] J. Hoar. J. Schulmann, *Nature,*152, 102-103, 1943

[74] L. Guo, M. S. El-Aasser, J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci. Chem. Ed*., 27, 691, 1989

[75] M. Antonietti, W. Bremser, M. Schmidt, *Macromol.*, 23, 3796, 1990

[76] C. Wu, *Macromolecules*, 27, 298, 1990

[77] J. Cekada, D. R. Weyenberg, *U.S. Patent 3433780*, 1969

[78] T. Klein, *Dissertation*, München, 1998

[79] J. C. Giddings, *J. Chem.*, 49, 81-85, 1968

[80] J. C. Giddings: *The Field-Flow Fractionation Family: Underlying Principles,* in Field-Flow Fractionation Handbook, Wiley-Interscience, 2000

[81] H. J. Small, *J. Colloid Interface Sci*., 48, 147, 1974

[82] M. H. Moon: *Sedimentation Field-Flow Fractionation*, in Field-Flow Fractionation Handbook, Wiley-Interscience, 2000

[83] M. E. Schimpf: *Thermal Field-Flow Fractionation,* in Field-Flow Fractionation Handbook, Wiley-Interscience, 2000

[84] K. D. Caldwell, L. F. Kesner, J. C. Giddings, *Science*, 193, 1244-1245, 1976

[85] S. K. Ratanathanawongs, I. Lee, J. C. Giddings, *Am. Chem. Soc.*, Washington DC , 229, 1991

[86] P. Reschiglian, A. Zattoni, B. Roda, L. Cinque, D. Parisi, A. Roda, F. Dal Piaz, M. H. Moon, B.-R. Min, *Anal. Chem*., 77, 47, 2005

[87] S. N. Semyonov, K. I. Maslow: Acoustic Field-Flow-Fractionation, *Journal of Chromatography*, 46, 151 – 156, 1988

[88] T. M. Vickrey, Jaime A. Garcia-Ramirez: Magnetic Field-Flow-Fractionation: Theoretical Basis*, Separation Science and Technology*, 15, 1297 – 1304, 1980

[89] J. M. Davis, J. C. Giddings, *Sep. Sci. Technol*., 21, 969, 1986

[90] M. E. Hovingh, G. H. Thompson, J. C. Giddings, *Anal. Chem*., 42, 195-203, 1970

[91] J. C. Giddings, *J. Chem. Educ*., 50, 667-669, 1973

[92] K.-G. Wahlund, J. C. Giddings, *Anal. Chem*., 59, 1332, 1987

[93] A. Litzén, K.-G. Wahlund, *J. Chromatogr*., 548, 393, 1991

[94] A. Litzén, K.-G. Wahlund, *Anal. Chem*., 63, 1001, 1991

[95] C. Tank, *Dissertation*, Berlin, 1995

[96] J. W. S. Rayleigh, *Philos. Mag*., 47, 375, 1899

[97] M. Smoluchowski, *Ann. Phys*., 25, 205, 1908

[98] A. Einstein, *Ann. Phys*., 33, 1275, 1910

[99] P. Debye, J*. Phys. & Colloid. Chem*. , 51, 18, 1910

[100] B. Zimm, *J. Chem. Phys*., 16, 12, 1099, 1948

[101] M. Schmidt, Dynamic Light Scattering, W. Brown (Ed.), *Clarendon Press,* Oxford, 372, 1993

[102] J. F. Siegert, *MIT Rap. Lab. Rep*., 465, 1943

[103] W. Burchard, M. Schmidt, *Macromol*., 14, 210, 1981

[104] H. Schnablegger, Y. Singh, *Practical Guide to SAXS*, Anton Parr, 2006

[105] A. Guinier, G. Fournet, *Small-Angle Scattering of X-rays*, Wiley, New York, 1955

[106] O. Glatter, O. Kratky, *Small-Angle X-ray Scattering,* Academic, London, 1982

[107] O. Glatter, R. May, *International Tables for Crystallography C,* Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1999

[108] J.S. Higgins, H.C. Benoît, *Polymers and Neutron Scattering,* Clarendon, Oxford, 1994)

[109] M. Kerker, *The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation* Academic, New York, 1969

[110] J.H. Hubbell, R.J. Howerton, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 4, 471-538, 1975; erratum in 6, 615-616, 1977

[111] J.H. Hubbell, I. Øverbø, *J. Phys. Chem. Ref. Data,* 8, 69-105, 1979

[112] G. Fritz, O. Glatter, *J. Chem. Phys.,* 113, 9733-9740, 2000

[113] R. Mittelbach, O. Glatter, *J. Appl. Cryst.,* 31, 600-608, 1998

[114] Porod, G., *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere* ,124, 83-114, 1951

[115] Smarsly, B.; Antonietti, M.; Wolff, T., *Journal of Chemical Physics,* 116, 2618-2627, 2002

[116] Stribeck, N.; Ruland, W., *Journal of Applied Crystallography,* 11, 535-539, 1978

[117] S. Mori, H. G. Barth, *Size Exclusion Chromatography*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg 1999.

[118] V. Ribitsch, H. Jakobasch, *Progr. Coll. Poly. Sci.,* 77, 49-55, 1988

[119] M. Reischl, V. Ribitsch, *Mater. Sci. Forum*, 1374-1378, 2006

[120] M. Knoll, E. Z. Ruska, *Physik* 1932, 78, 31.

[121] M. Martin, *J. Chromatography A*., 831, 73-87, 1999

[122] L. Hartmann, K. Williams, *J. Membrane Sci.*, 209, 93-106, 2002

[123] Y. Mori, M. Tanigaki, *Anal. Chem*, 62, 2668-2672, 1990

[124] M. Antonietti, K. Landfester, *Prog. Polym. Sci*, 27, 689, 202

[125] A. S. Kabalnov, A. V. Pertzov, E. D. Shchukin, *Colloids and Surfaces*, 24, 19, 1987

[126] S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309-319, 1938

[127] E. Barrett, L. Joyner, P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.,* 73, 373, 1951

[128] A. F. Thünemann, *Analytical Chemistry of Nanostructures: Applications in Materials Research, Biology and Medicine*

[129] P.J. Mering, D. Tchoubar, *Journal of Applied Crystallograph,* 1, 153, 1968

[130] D. Tchoubar, P.J. Mering, *Journal of Applied Crystallography* **,** 2, 128, 1969

[131] P. Levitz, D. Tchoubar, *Journal De Physique I*, 2, 771-790, 1992

[132] A. Janosi, Condensed Matter, 63, 375-381, 1986

[132] T. Hashimoto, *Phase Transitions*, 12, 47-119, 1988

9 Abkürzungen und Symbole

9.1 Abkürzungen

AF-FFF	Asymmetrisch Fluss Feld-Fluss Fraktionierung
AFM	Rasterkraftmikroskopie (engl. „atomic force microscopy”)
BK	basische Kugeln
BET-Isotherme	Brunauer, Emmett und Teller-Isotherme
c.c.c.	kritische Koagulationskonzentration (engl. „critical coagulation concentration”)
CAFFFE	circulare asymmetrische Fluss Feld-Fluss Fraktionierung
ClBz-T	p-Chlormethylphenyltrimethoxysilan
CLD	„chord length distribution”
cmc	Mizellbildungskonzentration („critical micell concentration“)
D	Diethoxydimethylsilan
D4	Octamethyltetracyclosiloxan
D5	Decamethylpentacyclosiloxan
DBS	Dodecylbenzolsulfonsäure
DLS	dynamische Lichtstreuung
DLVO-Theorie	Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek-Theorie
ELS	Elektrophoretische Lichtstreuung
FFF	Feld-Fluss Fraktionierung
GC	Gaschromatographie
GPC	Gelmermeationschromatographie
HMN	Hexamethylsilazan
M	Ethoxytrimethylsilan
MALDI-TOF-MS	„Matrix assisted laser desorption/ionisation-time of flight”-Massenspektrocopie
MALLS	Vielwinkelstreuer (engl. „multi angle laser light scattering”)
M-H	Tetramethyldisiloxan
MWCO	„Molecular weight cut off”
NaDBS	Natriumdodecylbenzolsulfonsäure
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (engl. „nuclear magnetic resonance“)
PALS	„Phase analysis light scattering“
PDDF	Paarverteilungsfunktion (engl. „pair-distance distribution function“)

PDMS	Polydimethylsiloxan
PMMA	Polymethylmethacrylat
PS	Polystyrolstandards
R, R’	Rest
RI	Brechungsindex (engl. „refractive index”)
RT	Raumtemperatur
SAXS	Kleinwinkelröntgenstreuung (engl. „small-angle X-ray scattering“)
SDS	Natriumdodecylsulfat
SEC	Größenausschlusschromatographie (engl. „size exclusion chromatography“)
SK	saure Kugeln
SLD	Streulängendichte (engl. „scattering length density“)
SLS	statische Lichtstreuung
T	Trimethoxymethylsilan
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
T-H	Triethoxysilan
THF	Tetrahydrofuran
UV	ultravioletter Bereich des Spektrums
V-T	Trimethoxyvinylsilan

9.2 **Symbole**

a	Partikelradius
A	Hamakerkonstante
A	Grenzfläche
A(q)	Elektronendichteverteilung
A(z)	Fläche der Akkumulationswand vom Einlass bis zum Punkt *z*
A_{11}	Hamakerkonstante für die Wechselwirkung zwischen den Teilchen
A_{12}	Hamakerkonstante für die Wechselwirkung zwischen unterschiedlichen Substanzen
A_2	zweiter Virialkoeffizient
A_{22}	Hamakerkonstante für die Wechselwirkung zwischen dem Medium
A_{212}	Hamakerkonstante für die Wechselwirkung zwischen den Teilchen untereinander über das Medium
A_{tot}	Fläche der Akkumulationswand
b	Kanalbreite
b_0 b_L	Kanalbreite am Punkt z=0 bzw. z=L
b_e	Streulänge eines einzelnen Elektrons
B	Signal-Rausch-Verhältnis
c	Konzentration
c(x)	Konzentrationsprofil im Abstand x von der Akkumulationswand
C	experimentell bestimmte Basislinie der Korrelationsfunktion in der DLS
C	BET-Konstanten
d	Durchmesser
dn/dc	Brechungsindexinkrement
D	Diffusionkoeffizient
D_{app}	apparenter Diffusionskoeffizient
D_r	Kontrastwerte
D_T	thermischer Diffusionskoeffizient
D_z	z-Mittel des Diffusionskoeffizienten
f	Reibungskoeffizient

F	Kraft
F_{pp}	Partikel-Partikel Wechselwirkung
F_{pw}	Partikel-Wand Wechselwirkung
$g(r)$	Segmentlängenverteilung
$g_1(t)$	Autokorrelationsfunktion des Streufeldes
$g_2(t)$	Autokorrelationsfunktion der Streuintensität
$\overline{H}$	mittlere Bodenhöhe
$I(q)$	Streuintensität
J_z	Flussdichte in Koordinatenrichtung
k, k_B:	Boltzmann-Konstante
k_h	Geschwindigkeitskonstante der Hydrolyse
k_k	Geschwindigkeitskonstante der Kondensation
K	optische Konstante
K_p	Porodkonstante
l	Schichtdicke
l_P	Porodlänge
L	Kanallänge
m	Masse
m_m	Masse des Monomers
m_T	Masse des Tensids
M	Molmasse
M_0	Molmasse des Lösungsmittels
$M_{1,r}$	Erstes Moment des zeitverzögerten Probenpeaks
$M_{1,u}$	Erstes Moment des Voidpeaks
M_W	Gewichtsmittel der Molmasse
n	Stoffmenge
n, n_0	Brechungsindex der Lösung, des reinen Lösungsmittels
N	Zahl der Streuzentren
N	Bodenzahl
N_A	Avogadrozahl
p	Druck
p_0	Sättigungsdampfdruck
Δp	Druckabfall entlang des Kanals

p/p_0	Relativdruck
$P(q)$	intramolekularer Formfaktor
$P(r)$	Autokorrelations- bzw. Pattersonfunktion
$P_{Laplace}$	Laplace-Druck
q	Streuvektor
q_{max}	oberen Grenzwert des Streuvektors
q_{min}	unteren Grenzwert des Streuvektors
Q	Querschnitt der Strömungskanals
Q_P	Porod-Invariante
r	Radius
r_n	Ortskoordinaten der Streuzentren
R	Retentionsverhältnis
R	Elektrische Widerstand
R_g	Trägheits- bzw. Gyrationsradius
R_h	hydrodynamischer Radius
$R(\Theta)$	Rayleigh-Verhältnis
$<R_g^2>$	z-Mittel des Trägheitsradienquadrats
S	Flottenverhältnis
S	Oberfläche
$S(q)$	statischer Strukturfaktor
S/V	Oberflächen-zu-Volumen Verhältnis
t	Zeit
t_0	Totzeit
t_R	Retentionszeit
T	Temperatur
$\left\|u_0\right\|$	Querflussgeschwindigkeit an der Akkumulationswand
U	Driftgeschwindigkeit
ΔU	Strömungspotential
v	Geschwindigkeit
$<v(x)>$	mittlere Flussgeschwindigkeit
V	Volumen
V_0	Totvolumen
V_a	adsorbiertem Gasvolumen
V_e	Elutionsvolumen
V_h	hydrodynamisches Volumen

V_m	Gasvolumen in einer adsorbierten Monolage
V_r	Retentionsvolumen
$V_A(r)$	van-der-Waals Wechselwirkung
$V_B(r)$	Born-Abstoßung
$V_R(r)$	Elektrostatische Abstoßung
$V_T(r)$	Gesamtwechselwirkung
$\dot{V}$	Kanlaflussrate
$\dot{V}_{in}$	Flussrate der Trägerflüssigkeit am Kanaleinlass
$\dot{V}_{inj}$	Flussrate der Trägerflüssigkeit am Injektionspunkt
$\dot{V}_{out}$	Flussrate der Trägerflüssigkeit am Kanalauslass
$\dot{V}_c$	Querflussrate
w	Kanalhöhe
W	Arbeit
y	Verminderte Fläche der Akkumulationswand
z	Ladungszahl
z'	Fokussierungspunkt
Z_e	Anzahl der Elektronen pro Molekül
Z_m	Anzahl der Elektronen pro Gramm
α	Polarisierbarkeit
β	isotherme Kompressibilität
$\gamma(r)$	Charakteristische Funktion
Γ_n	Kumulant n-ter Ordnung
ε, ε_0	Dielektrizitätskonstante (im Vakuum)
ζ	Zetapotential
η	Viskosität
Θ	Streuwinkel
$\Theta(r)$	Gestaltfunktion
κ	Debye-Hückel-Parameter
$1/\kappa$	Debye-Länge
λ	dimensionsloser Retentionsparameter
λ	Wellenlänge

μ	lineare Schwächungskoeffizient
μ	Elektrophoretische Beweglichkeit
μ_2	normalisierter zweiter Kumulant der Autokorrelationsfunktion
μ/ρ	Massenschwächungskoeffizienten
$\Delta\mu$	Differenz zwischen chemischen Potentialen der Lösung und des reinen Lösungsmittels
Π	Osmotischer Druck
ρ	ρ-Verhältnis
ρ_e	mittlere Elektronendichte
ρ_m	mittlere Massendichte
ρ_n	Streukraft
ρ, ρ_0	Dichte der Lösung, des reinen Lösungsmittels
$\rho(r)$	Dichteverteilung
$<\rho>_V$	mittleren Elektronendichte des ausgeleuchteten Volumens
σ	Grenzflächenspannung
σ_{LL}	Grenzflächenspannung zwischen zwei Phasen
σ_D	Standardabweichung
φ	Volumenbruch
Ψ	Oberflächenpotential
$\Psi(x)$	elektrisches Potential

10 **Anhang**

10.1 **Zusätzliche experimentelle Ergebnisse**

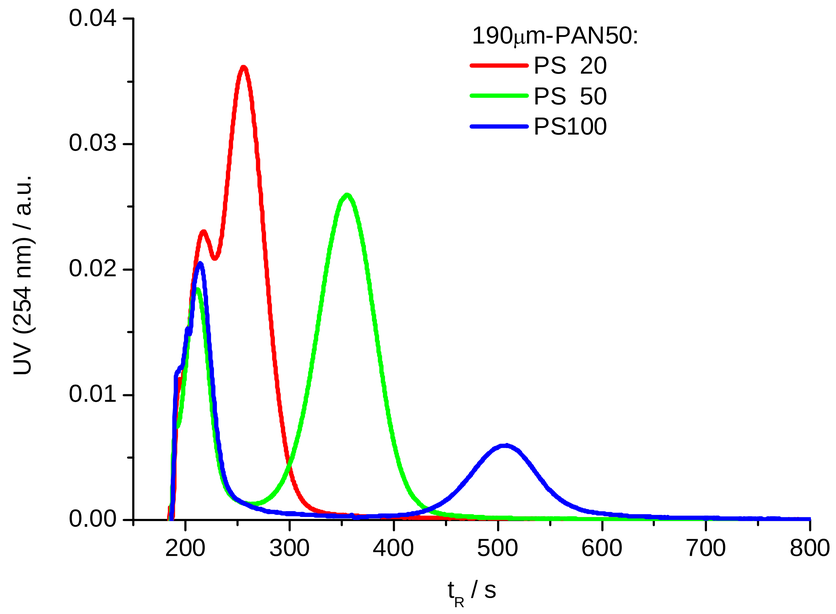


Abbildung 12.1: Elutionsprofile von Polystyrollatexpartikeln PS20, PS50 und PS100 gemessen mit einer Polyacrylnitrilmembran (MWCO: 5kDa) und einem 190 µm Spacer.(Laufmittel: Milli-Q-Wasser + 5 mmol/L NaCl + 100 mg/L TWEEN20).

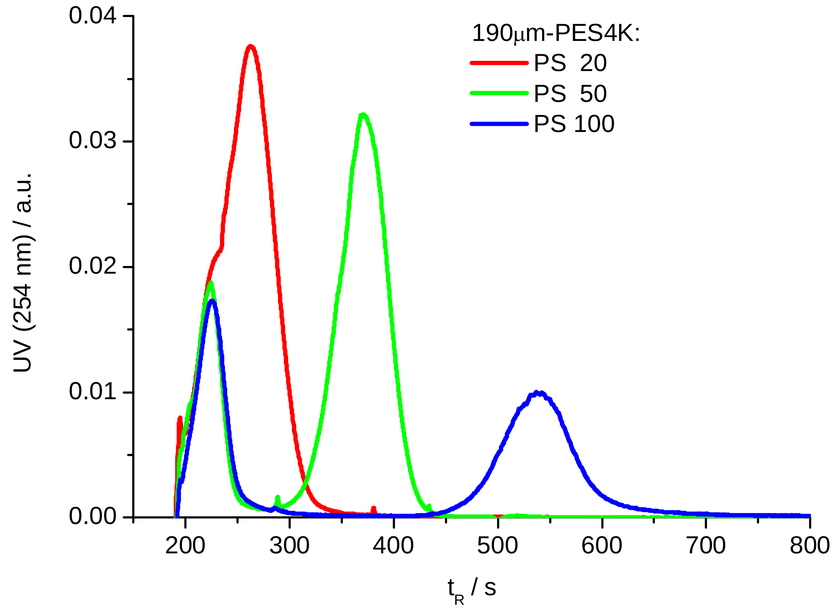


Abbildung 12.2: Elutionsprofile von Polystyrollatexpartikeln PS20, PS50 und PS100 gemessen mit einer Polyethersulfonmembran (MWCO: 4 kDa) und einem 190 µm Spacer.(Laufmittel: Milli-Q-Wasser + 5 mmol/L NaCl + 100 mg/L TWEEN20).

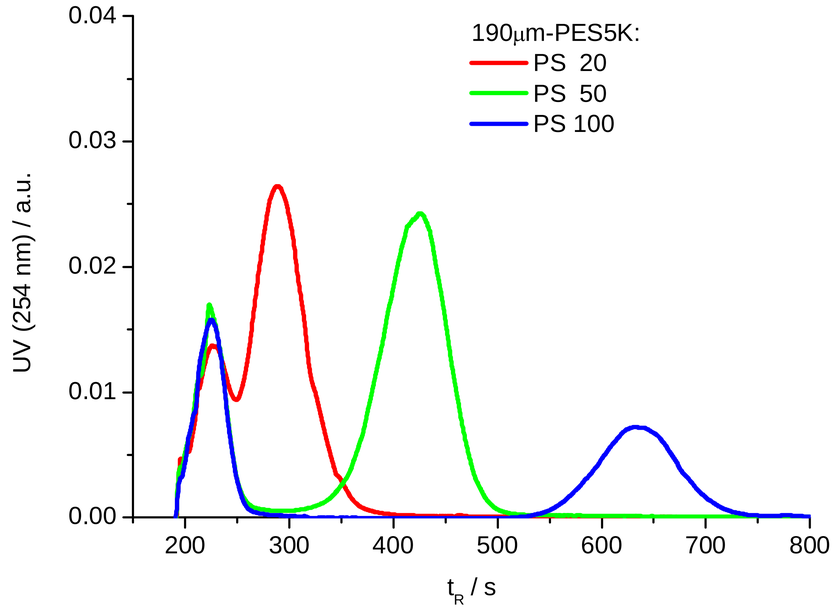


Abbildung 12.3: Elutionsprofile von Polystyrollatexpartikeln PS20, PS50 und PS100 gemessen mit einer Polyethersulfonmembran (MWCO: 5 kDa) und einem 190 µm Spacer.(Laufmittel: Milli-Q-Wasser + 5 mmol/L NaCl + 100 mg/L TWEEN20).

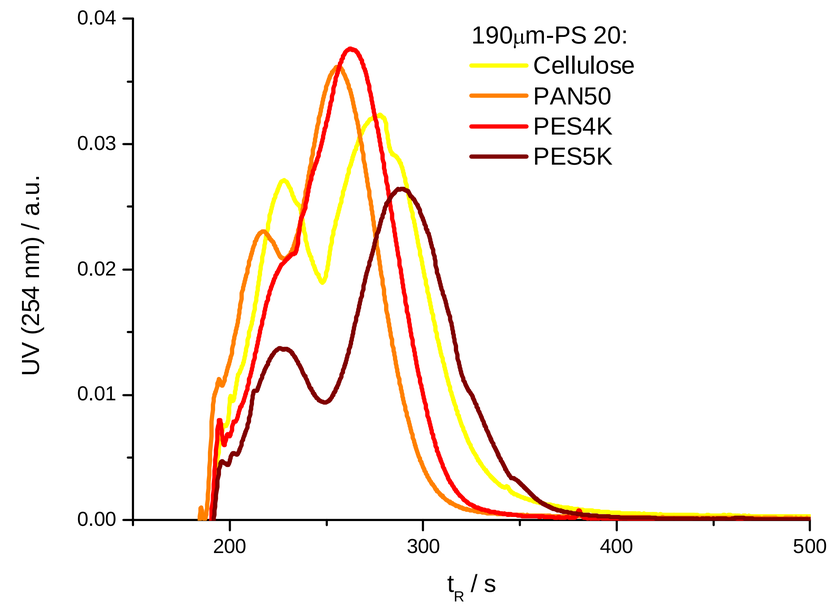


Abbildung 12.4: Elutionsprofile von Polystyrollatexpartikeln PS20 gemessen mit verschiedenen Membranen und einem 190 µm Spacer.(Laufmittel: Milli-Q-Wasser + 5 mmol/L NaCl + 100 mg/L TWEEN20).

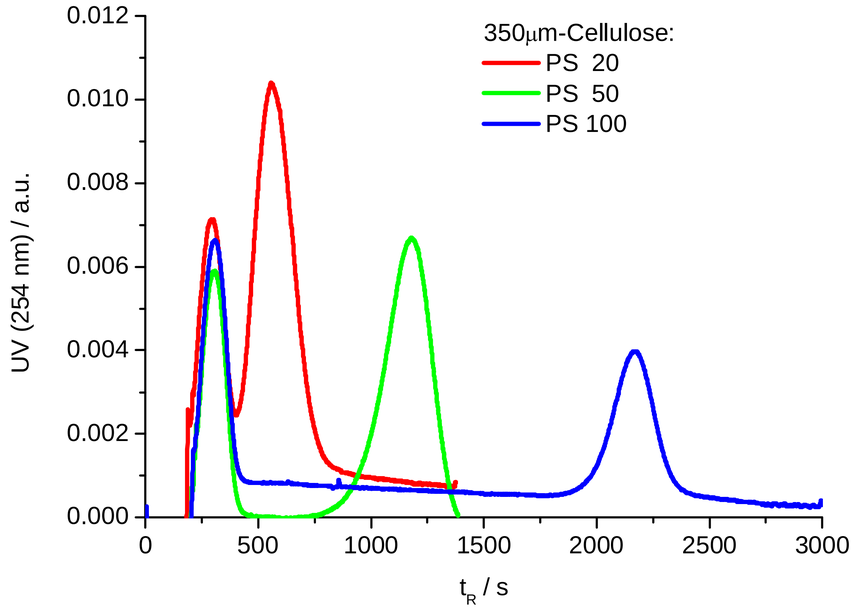


Abbildung 12.5: Elutionsprofile von Polystyrollatexpartikeln PS20, PS50 und PS100 gemessen mit einer regenerierten Cellulosemembran (MWCO: 10kDa) und einem 350 µm Spacer.(Laufmittel: Milli-Q-Wasser + 5 mmol/L NaCl + 100 mg/L TWEEN20).

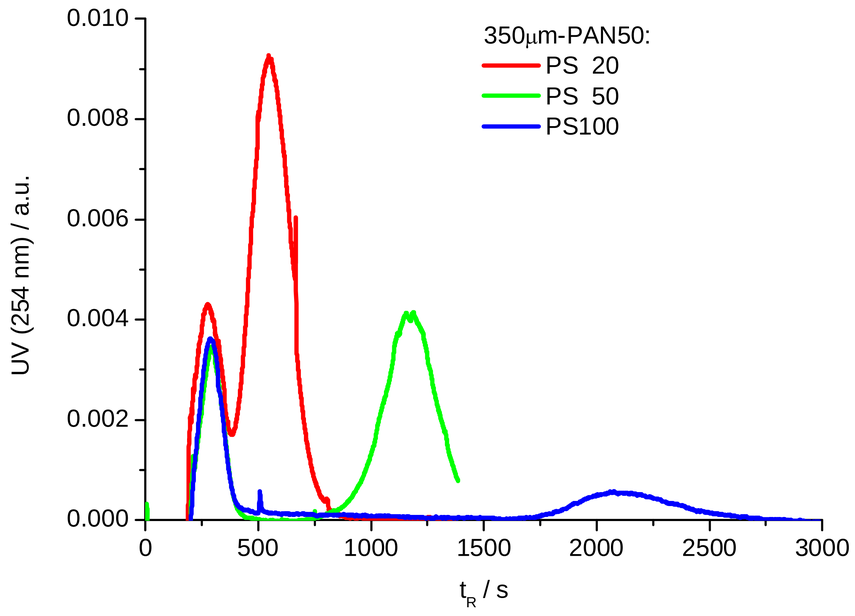


Abbildung 12.6: Elutionsprofile von Polystyrollatexpartikeln PS20, PS50 und PS100 gemessen mit einer Polyacrylnitrilmembran (MWCO: 5kDa) und einem 350 µm Spacer.(Laufmittel: Milli-Q-Wasser + 5 mmol/L NaCl + 100 mg/L TWEEN20).

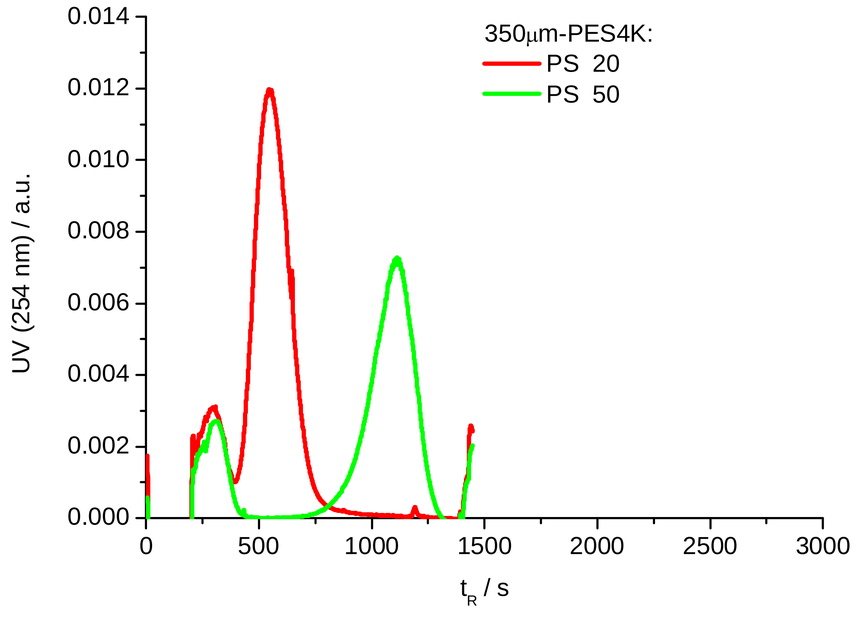


Abbildung 12.7: Elutionsprofile von Polystyrollatexpartikeln PS20 und PS50 gemessen mit einer Polyethersulfonmembran (MWCO: 4 kDa) und einem 350 µm Spacer.(Laufmittel: Milli-Q-Wasser + 5 mmol/L NaCl + 100 mg/L TWEEN20).

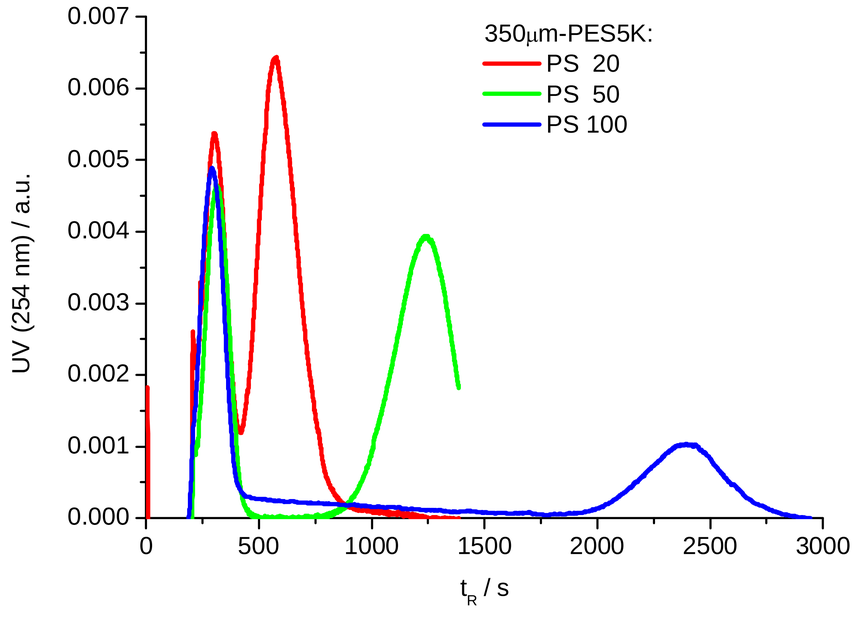


Abbildung 12.8: Elutionsprofile von Polystyrollatexpartikeln PS20, PS50 und PS100 gemessen mit einer Polyethersulfonmembran (MWCO: 5 kDa) und einem 350 µm Spacer.(Laufmittel: Milli-Q-Wasser + 5 mmol/L NaCl + 100 mg/L TWEEN20).

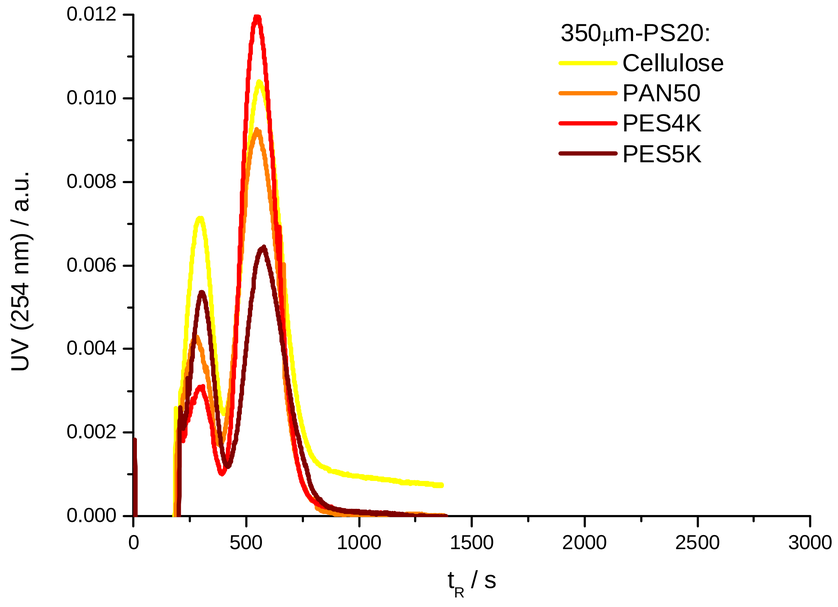


Abbildung 12.9: Elutionsprofile von Polystyrollatexpartikeln PS20 gemessen mit verschiedenen Membranen und einem 350 µm Spacer.(Laufmittel: Milli-Q-Wasser + 5 mmol/L NaCl + 100 mg/L TWEEN20).

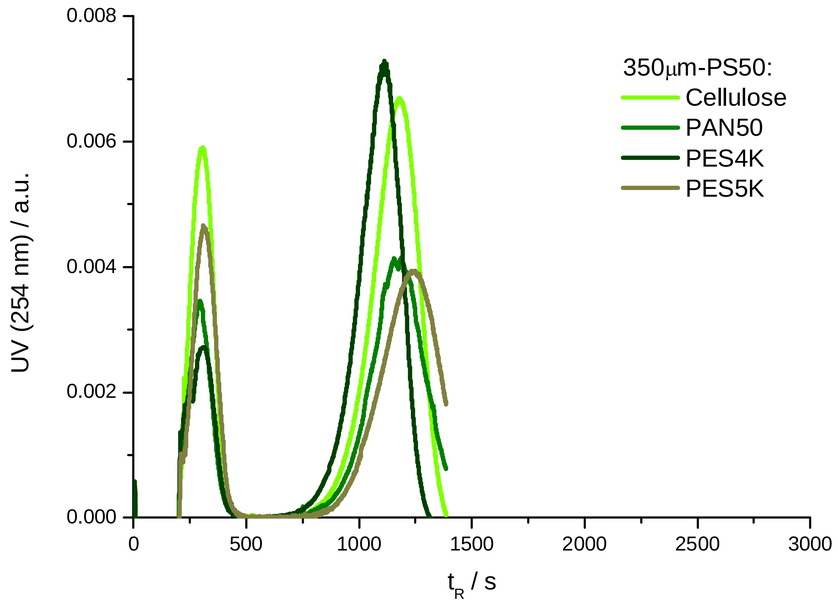


Abbildung 12.10: Elutionsprofile von Polystyrollatexpartikeln PS50 gemessen mit verschiedenen Membranen und einem 350 µm Spacer.(Laufmittel: Milli-Q-Wasser + 5 mmol/L NaCl + 100 mg/L TWEEN20).

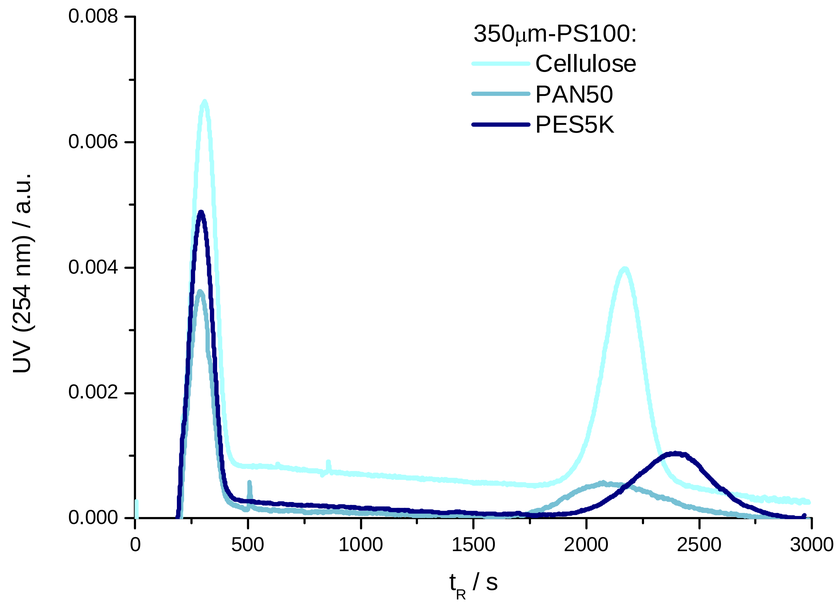


Abbildung 12.11: Elutionsprofile von Polystyrollatexpartikeln PS100 gemessen mit verschiedenen Membranen und einem 350 µm Spacer.(Laufmittel: Milli-Q-Wasser + 5 mmol/L NaCl + 100 mg/L TWEEN20).

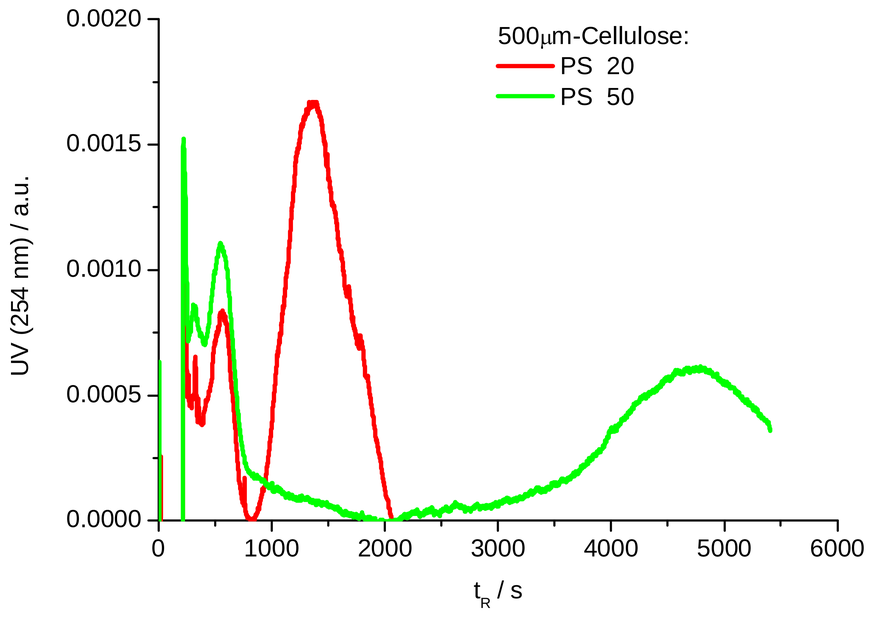


Abbildung 12.12: Elutionsprofile von Polystyrollatexpartikeln PS20, PS50 und PS100 gemessen mit einer regenerierten Cellulosemembran (MWCO: 10kDa) und einem 500 µm Spacer.(Laufmittel: Milli-Q-Wasser + 5 mmol/L NaCl + 100 mg/L TWEEN20).

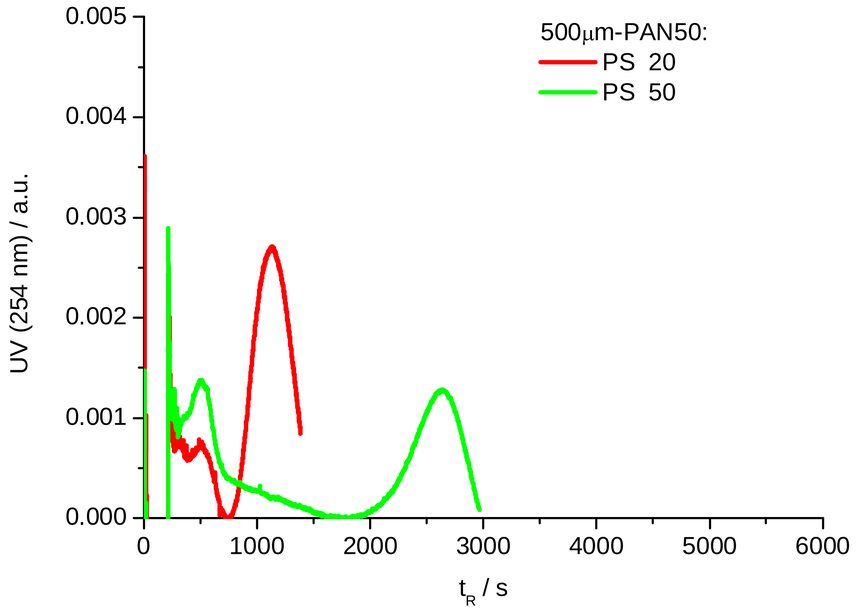


Abbildung 12.13: Elutionsprofile von Polystyrollatexpartikeln PS20 und PS50 gemessen mit einer Polyacrylnitrilmembran (MWCO: 5kDa) und einem 500 µm Spacer.(Laufmittel: Milli-Q-Wasser + 5 mmol/L NaCl + 100 mg/L TWEEN20).

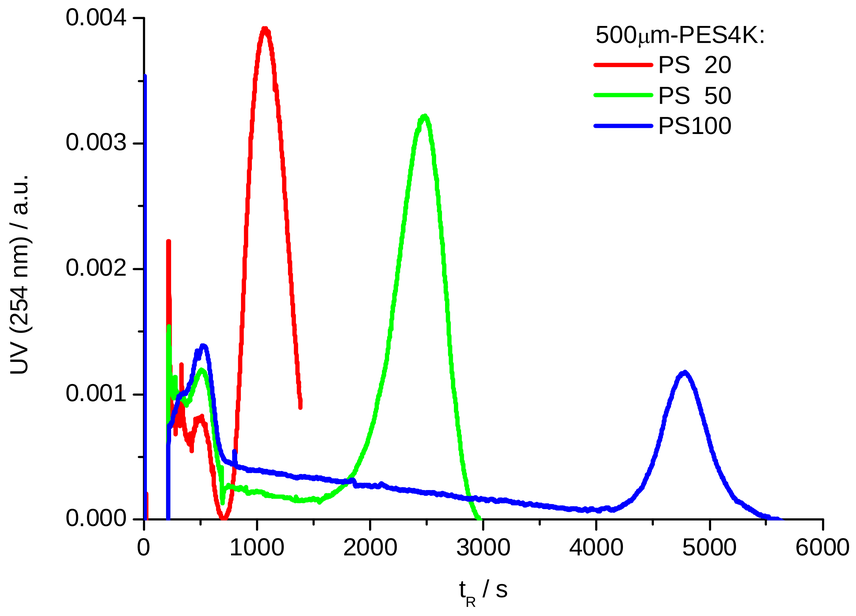


Abbildung 12.14: Elutionsprofile von Polystyrollatexpartikeln PS20, PS50 und PS100 gemessen mit einer Polyethersulfonmembran (MWCO: 4 kDa) und einem 500 µm Spacer.(Laufmittel: Milli-Q-Wasser + 5 mmol/L NaCl + 100 mg/L TWEEN20).

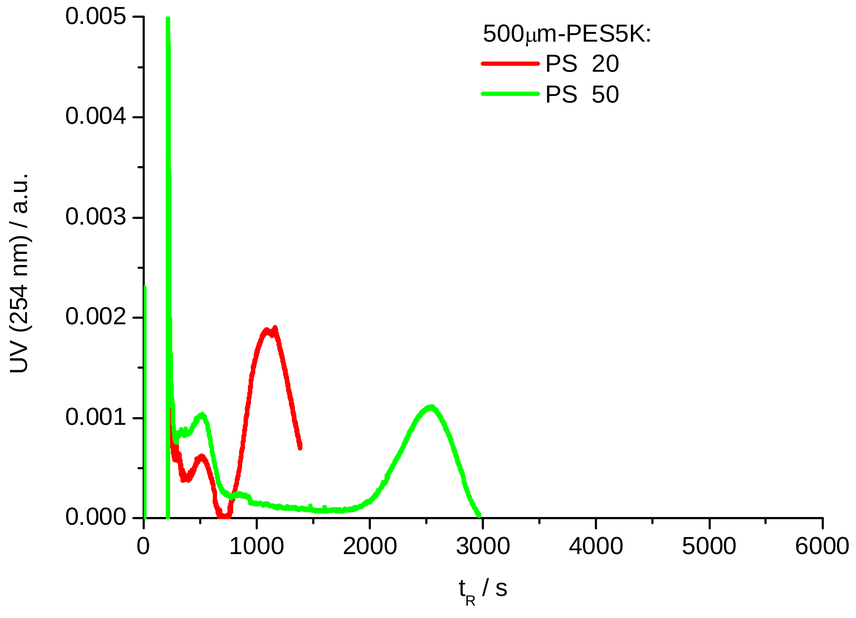


Abbildung 12.15: Elutionsprofile von Polystyrollatexpartikeln PS20 und PS50 gemessen mit einer Polyethersulfonmembran (MWCO: 5 kDa) und einem 500 µm Spacer.(Laufmittel: Milli-Q-Wasser + 5 mmol/L NaCl + 100 mg/L TWEEN20).

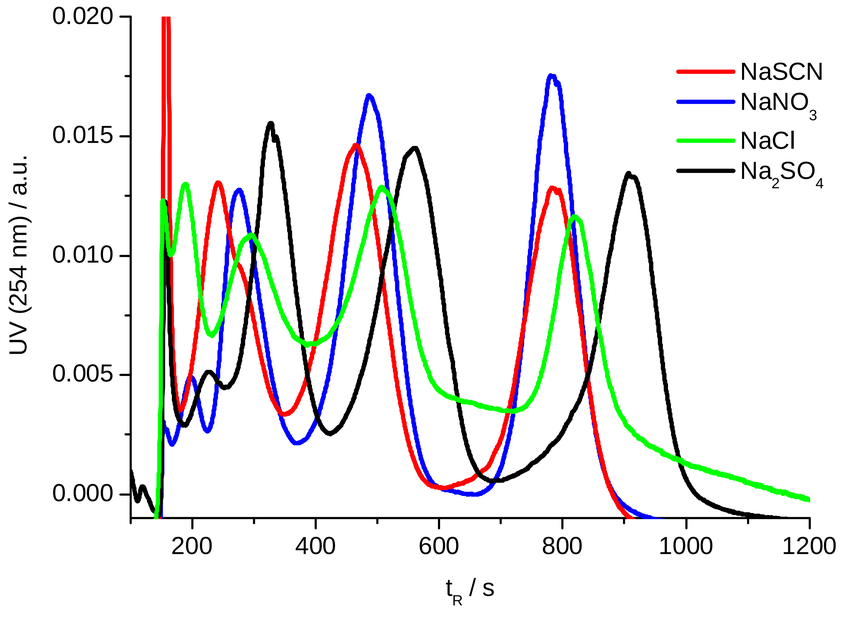


Abbildung 12.16: Elugramme von Polystyrollatexpartikeln PS20, PS50 und PS100 mit unterschiedlichen Elektrolyt-Anionen im Eluenten (Tensid: 100 mg/L TWEEN 20, Spacer 190 µm, Elektrolytkonzentration: 1 mmol/L).

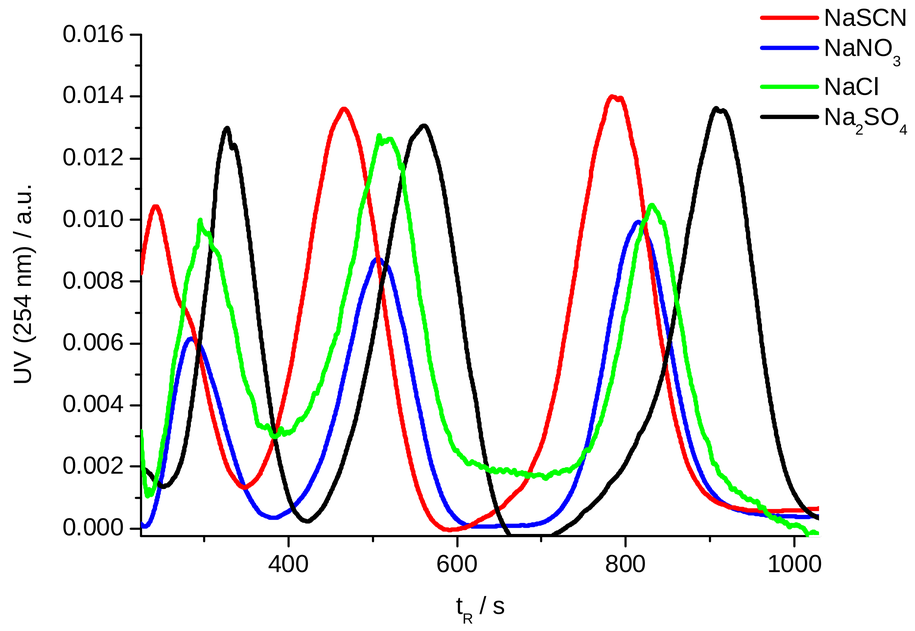


Abbildung 12.17: Elugramme von Polystyrollatexpartikeln PS20, PS50 und PS100 mit unterschiedlichen Elektrolyt-Anionen im Eluenten (Tensid: 100 mg/L TWEEN 20, Spacer 190 µm, Elektrolytkonzentration: 5 mmol/L).

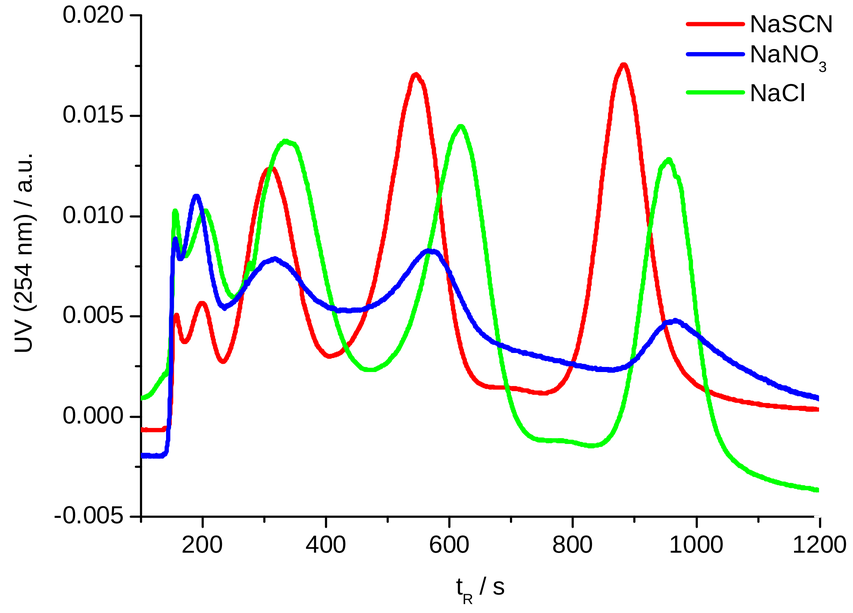


Abbildung 12.18: Elugramme von Polystyrollatexpartikeln PS20, PS50 und PS100 mit unterschiedlichen Elektrolyt-Anionen im Eluenten (Tensid: 100 mg/L TWEEN 20, Spacer 190 µm, Elektrolytkonzentration: 10 mmol/L).

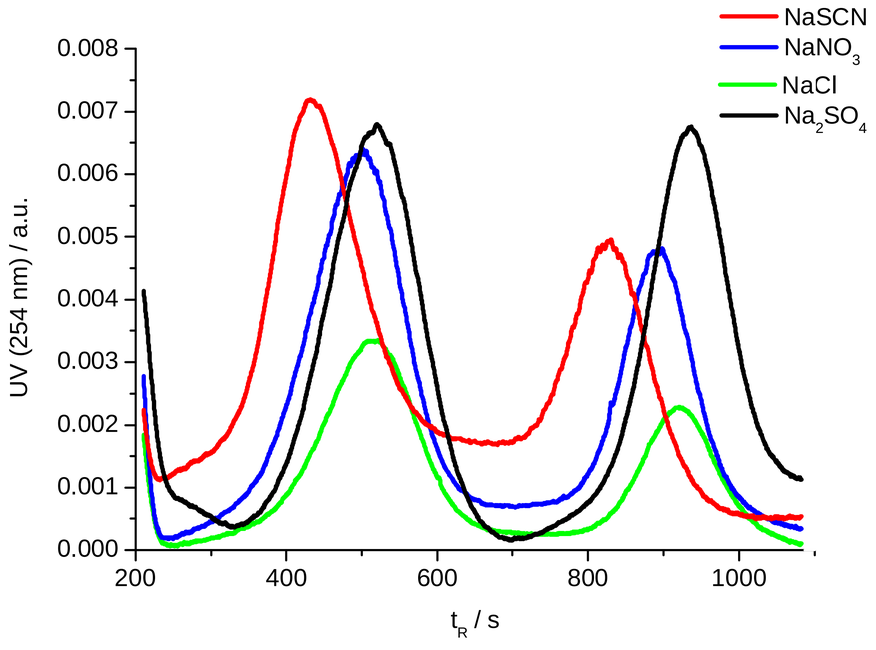


Abbildung 12.19: Elugramme bimodaler Poly(organosiloxan)partikel mit unterschiedlichen Elektrolyten im Eluenten (Tensid: 100 mg/L TWEEN 20, Spacer 190 µm, Elektrolytkonzentration: 2mmol/L)

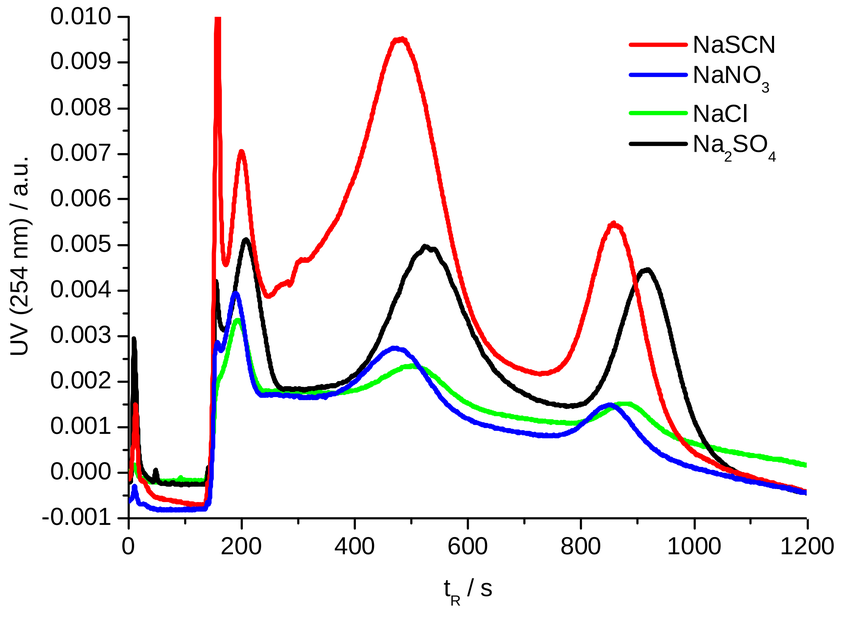


Abbildung 12.20: Elugramme bimodaler Poly(organosiloxan)partikel mit unterschiedlichen Elektrolyten im Eluenten (Tensid: 100 mg/L TWEEN 20, Spacer 190 µm, Elektrolytkonzentration: 5mmol/L)

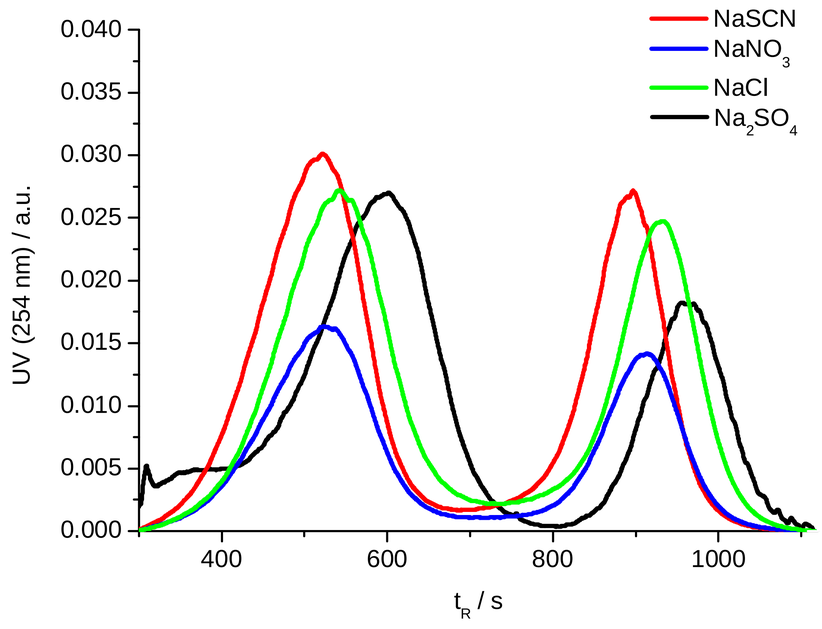


Abbildung 12.21: Elugramme bimodaler Poly(organosiloxan)partikel mit unterschiedlichen Elektrolyten im Eluenten (Tensid: 100 mg/L TWEEN 20, Spacer 190 µm, Elektrolytkonzentration: 10mmol/L)

10.2 **Zusätzliche bei der Simulation verwendete Wechselwirkungspotentiale**

a) attraktives Partikel-Partikel-Wechselwirkungspotential:

$$V_{A,pp} = -\frac{A_{121}}{6}\left[\frac{2a^2}{H^2+4aH} + \frac{2a^2}{(H+2a)^2} + \ln\left[\frac{H^2+4aH}{(H+2a)^2}\right]\right] \qquad (12.1)$$

mit H dem Abstand zwischen den Partikeloberflächen und a dem Radius der Partikel.

b) repulsive Partikel-Partikel-Wechselwirkungspotentiale:

$$V_{R,pp} = \left[32\pi\varepsilon\varepsilon_0 a\left[kT\Psi_p / (Ze_0)\right]^2\right]\ln\left[1+\exp(-\kappa H)\right] \qquad (12.2)$$

für Partikel-Partikel-Wechselwirkungen $\kappa a >> 1$, mit

$$V_{R,pp} = \frac{64\pi\varepsilon\varepsilon_0 a(kT\Psi_p)^2(H+a)}{Z^2 e_0{}^2(H+2a)}\ln\left[1+\frac{a}{H+a}\exp(-\kappa H)\right] \qquad (12.3)$$

für Partikel-Partikel-Wechselwirkungen $\kappa a << 1$.

c) repulsive Partikel-Wand-Wechselwirkungspotentiale:

$$V_{R,pw} = \left[64\pi\varepsilon\varepsilon_0 a\Psi_p\Psi_w\left[kT / (Ze_0)\right]^2\right]\ln\left[1+\exp\left[-\kappa(x-a)\right]\right] \qquad (12.4)$$

für Partikel-Wand-Wechselwirkungen $\kappa a >> 1$,

$$V_{R,pp} = \frac{128\pi\varepsilon\varepsilon_0 a k^2 T^2\Psi_p\Psi_w x}{Z^2 e_0{}^2(x+a)}\ln\left[1+\frac{a}{x}\exp\left[-\kappa(x-a)\right]\right] \qquad (12.5)$$

für Partikel-Wand-Wechselwirkungen $\kappa a << 1$,

mit $\Psi_i = \tanh\left[Ze\phi_i / (4kT)\right]$, $i = p(Partikel), w(Wand)$, $\kappa^2 = (2e_0{}^2 N_A I) / (\varepsilon\varepsilon_0 kT)$, $1/\kappa$ der Dicke der elekrischen Doppelschicht, ε_0 der Permeabilität im Vakuum, Z der Ladung der Ionen, ϕ_i dem Oberflächenpotential, N_A der Avogadrokonstanten und e_0 der Ladung eines Elektrons.