

Oberflächenmodifizierte Eisenoxid-Nanokristalle als Bausteine für neuartige Nanokomposite

Novel Nanocomposites Based on Building Blocks from Surface-Modified Iron
Oxide Nanocrystals

an der Universität Hamburg eingereichte Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

Fachbereich Chemie

Universität Hamburg

vorgelegt von

Lea R. Klauke

Hamburg

2025

Dissertation

Titel: Oberflächenmodifizierte Eisenoxid-Nanokristalle als Bausteine für neuartige Nanokomposite

Eingereicht von: Lea R. Klauke

Matrikelnummer: 6777884

Kontakt: leaklauke@gmail.com

Eingereicht am: 15.01.2025

Universität: Universität Hamburg

Fakultät: Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften

Fachbereich: Chemie

1. Gutachter: PD Dr. Tobias Vossmeier

2. Gutachter: Prof. Dr. Alf Mews

Gutachter der Disputation: PD Dr. Tobias Vossmeier

PD Dr. Christoph Wutz

Prof. Dr. Tobias Beck

Datum der Disputation: 11.04.2025

Datum der Druckfreigabe: 30.06.2025

Diese Arbeit wurde im Zeitraum von April 2021 bis Januar 2025 in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Horst Weller im Institut für Physikalische Chemie der MIN-Fakultät an der Universität Hamburg durchgeführt. Die Betreuung erfolgte durch PD Dr. Tobias Vossmeier und Prof. Dr. Volker Abetz (beide Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg). Das Projekt war Teil des Sonderforschungsbereichs SFB 986 – M³ für maßgeschneiderte multiskalige Materialsysteme. Teile der dargestellten Ergebnisse sind in Kooperation mit beteiligten Forschungsgruppen der Universität Hamburg (UHH), der Technischen Universität Hamburg-Harburg (TUHH), des Deutschen Elektronen-Synchrotrons (DESY), des Helmholtz-Zentrums Hereon sowie des Fraunhofer-Instituts für Angewandte Polymerforschung, insbesondere des Zentrums für Angewandte Nanotechnologie, entstanden.

Publikationsliste

Alle Publikationen, die im Rahmen dieser Doktorarbeit entstanden sind, sind untenstehend in einer achronologischen Ordnung gelistet. Eine gleichwertige Beteiligung von Autoren ist durch ein *-Symbol gekennzeichnet.

Gloria Signorato, Lea R. Klauke, Philipp Haida, Tobias Vossmeier, Volker Abetz, "Superparamagnetic iron oxide nanoparticle – vitrimer nanocomposites: Reprocessable and multi-responsive materials", *Polymer* **2025**, *318*, 127968, doi: 10.1016/j.polymer.2024.127968.

Lea R. Klauke, Michael Kampferbeck, Malte Holzapfel, Neus Feliu, Benedikt Sochor, Sarathlal Koyiloth Vayalil, Andreas Meyer, Tobias Vossmeier, "Supraparticles from Cubic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Polymer Encapsulation, Functionalization, and Magnetic Properties, *Langmuir* **2024**, *40*, 22762-22772, doi: 10.1021/acs.langmuir.4c02753.

Michael Kampferbeck*, Lea R. Klauke*, Tobias Vossmeier, Horst Weller, „Little Adjustments Significantly Simplify the Gram-Scale Synthesis of High-Quality Iron Oxide Nanocubes, *Langmuir* **2021**, *37*, 9851-9857, doi: 10.1021/acs.langmuir.1c01456.

Konferenzbeiträge

L. R. Klauke, M. Kampferbeck, F. C. Klein, P. Haida, B. Sochor, A. Meyer, V. Abetz, T. Vossmeier: Self-Assembly Approach for the Fabrication of Multi-Level Bio-Inspired Magnetic Nanocomposites (Vortrag). *The Global Advanced Materials & Surfaces International Conference 2024*, Paris, Frankreich. (<https://setcor.org/userfiles/files/2024/Paris/NanotechFrance-BiotechFrance-GAMS-NanoMatEn-2024-Joint-Conferences-Book-of-Abstracts.pdf>).

L. R. Klauke, M. Kampferbeck, A. Meyer, T. Vossmeier: Surface-Grafted Atom Transfer Radical Polymerization on Superparamagnetic Iron Oxide Superparticles (Vortrag). *11th International Workshop on Functional Nanocomposites 2023*, Plön, Deutschland. (https://nanoworkshop2023.nina-sh.de/wp-content/uploads/2023/09/Nanoworkshop-2023_Book-of-Abstract.pdf).

L. R. Klauke, M. Kampferbeck, C. von Bredow, A. Meyer, T. Vossmeier: Surface-grafted radical polymerization on spherical clusters of iron oxide nanoparticles (Vortrag mit Einladung). *47th International Conference & Exhibition on Advanced Ceramics and Composites 2023*, Daytona Beach, USA. (https://ceramics.org/wp-content/uploads/2023/01/ICACC23_Abstracts-3.pdf)

Inhaltsverzeichnis

Publikationsliste	I
Konferenzbeiträge.....	II
Inhaltsverzeichnis	III
Abkürzungsverzeichnis.....	VI
Symbolverzeichnis	IX
1. Zusammenfassung.....	1
2. Abstract	5
3. Einleitung.....	9
4. Theoretischer Hintergrund.....	14
4.1. Eisenoxid-Nanopartikel.....	14
4.1.1. Thermolytische Synthese von Eisenoxid-Nanopartikeln	15
4.1.2. Ligandenaustauschreaktionen	20
4.1.3. Magnetismus von Eisenoxid-Nanopartikeln	22
4.2. Assemblierung von Nanopartikeln	28
4.2.1. Evaporationsinduzierte Selbstassemblierung.....	29
4.2.2. Polymerverkapselung von Suprapartikeln	31
4.3. Vernetzung von Nanopartikeln und Suprapartikeln	35
4.3.1. Assoziative Netzwerke.....	37
4.3.2. Dissoziative Netzwerke	40
4.4. Irreversibel vernetzte Nanokomposite	41
5. Zielsetzung und Problemstellung	45
6. Ergebnisse & Diskussion	49
6.1. SPION Synthese	49
6.1.1. Charakterisierung verschiedener FeOOH-Präkursoren.....	49
6.1.2. Einfluss der Präkursorqualität auf die Formkontrolle	53
6.1.3. Einfluss des Präkursors auf die SPION-Größe	55

6.1.4.	Einblicke in den Wachstumsmechanismus.....	57
6.2.	Quervernetzung von SPIONs	58
6.2.1.	Irreversible Quervernetzung.....	59
6.2.2.	Reversible Quervernetzung	65
6.2.2.1.	Diels-Alder Quervernetzung.....	65
6.2.2.2.	Quervernetzung von SPIONs über Vitrimere	77
6.3.	Herstellung der ersten Hierarchieebene durch Selbstassemblierung ..	94
6.3.1.	Oberflächeninitiierte Verkapselung von Suprapartikeln mittels AGET ATRP	95
6.3.2.	Selbstassemblierung und Verkapselung hybrider Suprapartikel	109
6.4.	Vitrimer-Kopplung zur Bildung der zweiten Hierarchieebene.....	119
7.	Fazit und Ausblick.....	124
8.	Experimenteller Teil (Material & Methoden)	126
8.1.	Verwendete Chemikalien	126
8.2.	Synthese von Eisenoxid-Nanopartikeln	126
8.2.1.	Synthese von sphärischen Eisenoxid-Nanopartikeln	126
8.2.2.	Synthese von kubischen Eisenoxid-Nanopartikeln	127
8.3.	Synthese von Titania-Nanoplättchen	129
8.4.	Oberflächenmodifikation mittels Ligandenaustauschreaktionen	129
8.4.1.	O _{Ph} @SPIONs	129
8.4.2.	PAAcAc@SPIONs	130
8.4.3.	MDPA@SPIONs	131
8.4.4.	FDPA@SPIONs	131
8.4.5.	Weitere Diels-Alder Liganden	132
8.5.	Diels-Alder Reaktionen.....	133
8.6.	Assemblierung und irreversible Quervernetzung von SPIONs.....	134
8.7.	Suprapartikel-Assemblierung, Verkapselung und Funktionalisierung	134
8.7.1.	EISA Prozess	134

8.7.2.	Herstellung des ATRP Katalysators	135
8.7.3.	Oberflächeninitiierte Polymerverkapselung von Suprapartikeln mittels AGET ATRP	136
8.7.3.1.	Funktionalisierung der Polymerhülle	137
8.7.4.	UV-initiierte Verkapselung	138
8.8.	Einbettung in Vitrimermatrizen	138
8.8.1.	Einbettung von individuellen SPIONs.....	138
8.8.2.	Einbettung von Suprapartikeln	139
8.8.3.	Chemischer Aufschluss der Nanokomposite.....	140
8.9.	Analytische Methoden	140
8.9.1.	Transmissionselektronenmikroskopie.....	140
8.9.2.	Rasterelektronenmikroskopie.....	141
8.9.3.	Dynamische Lichtstreuung und Zeta-Potential-Messungen.....	142
8.9.4.	Pulver-Röntgendiffraktometrie.....	142
8.9.5.	Kleinwinkel Röntgenstreuung.....	143
8.9.6.	Magnetometer mit vibrierender Probe	144
8.9.7.	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie	145
8.9.8.	Elementaranalytik	145
8.9.9.	Thermogravimetrische Analyse	146
8.9.10.	Nanoindentierung	146
8.9.11.	Rheologiemessungen	147
9.	Literaturverzeichnis	148
A.	Anhang.....	166
B.	Sicherheitshinweise	185
C.	Danksagung.....	188
D.	Eidesstattliche Versicherung	190

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Langname
AGET	Aktivator generiert durch Elektrontransfer (engl.: <i>activator generated by electron transfer</i>)
AMCSD	Amerikanische Mineralogen Kristallstruktur Datenbank (engl.: <i>american mineralogist crystal structure database</i>)
AMPA	(9-Anthracenylmethyl)-phosphonsäure
AG	Arbeitsgruppe
AsAc	Ascorbinsäure (engl.: <i>ascorbic acid</i>)
ATR	Abgeschwächte Totalreflektion
ATRP	Radikalische Atomtransferpolymerisation (engl.: <i>atom transfer radical polymerization</i>)
BADGE	Bisphenol A diglycidylether
BiB-UDPA, BiB	(11-(2-bromoisobutyrat)undecyl-1-phosphonsäure)
BPA _{AcAc}	Acetoacetyliertes Bisphenol A
CAN	Kovalent anpassbare Netzwerke (engl.: <i>covalent adaptable networks</i>)
coMDPA	C12PA co-funktionalisiertes MDPA
CRP	Kontrollierte radikalische Polymerisation (engl.: <i>controlled radical polymerization</i>)
C12PA	Dodecylphosphonsäure
DA	Diels-Alder
DBAOL	Dibutylammoniumoleat
BPMODA	<i>N,N</i> -bis(2-pyridylmethyl)octadecylamin
DFS	Difurfurysulfid
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DTAB	Dodecyltrimethylammoniumbromid
DVB	Divinylbenzol

Abkürzung	Langname
EA	Elementaranalytik
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl.: <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i>)
EISA	Evaporationsinduzierte Selbstassemblierung
E-Modul	Elastizitätsmodul
fcc	Kubisch-flächenzentriert (engl.: <i>face-centered cubic</i>)
FDPA	(10-(furan-2-carboxamido)decyl)-phosphonsäure
Fe(acac) ₃	Eisenacetylacetonat
FeOL	Eisenoleat
FeOOH	Eisenoxidhydroxid
FTIR	Fourier-Transformation-Infrarotspektroskopie
HR-TEM	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (engl.: <i>high resolution</i>)
KMR	Kanzerogen, mutagen und reproduktionstoxisch
KOL	Kaliumoleat
LV	Lösungsmittel-Verdampfung
MDPA	(10-(2,5-dion-1 <i>H</i> -pyrrol-yl)decyl)-phosphonsäure
MEK	1-[2-(3,4-dihydroxyphenyl)ethyl]-1 <i>H</i> -pyrrol-2,5-dion
NaOL	Natriumoleat
NK	Nanokomposit
NMR	Kernspinresonanz (engl.: <i>nuclear magnetic resonance</i>)
NMP	Nitroxid-vermittelte radikalische Polymerization (engl.: <i>nitroxide mediated radical polymerization</i>)
OA	Ölsäure (engl.: <i>oleic acid</i>)
ODE	1-Octadecen
OPh	Oleylphosphat
PAAcAc, PA	(11-((3-oxobutanoyl)oxy)undecyl)-phosphonsäure

Abkürzung	Langname
PEG _{AcAc}	Acetoacetyliertes Polyethylenglykol
PS	Polystyrol
QD	Quantenpunkt (engl.: <i>quantum dot</i>)
RAFT	Reversible Additions-Fragmentierungs Kettenübertragungs-polymerisation (engl.: <i>reversible-addition-fragmentation chain-transfer polymerization</i>)
rDA	Reversible Diels-Alder
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
SAXS	Kleinwinkel Röntgenstreuung (engl.: <i>small-angle X-ray scattering</i>)
SFB	Sonderforschungsbereich
SP	Suprapartikel
SPIONs	Superparamagnetische Eisenoxid-Nanopartikel (engl.: <i>superparamagnetic iron oxide nanoparticles</i>)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TMDO	2,2,6-trimethyl-1,3-dioxin-4-on
TNP	Titania-Nanoplättchen
TUHH	Technische Universität Hamburg-Harburg
UHH	Universität Hamburg
UV	Ultraviolett
UVP	Ultraviolett-initiierte Polymerisation
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl.: <i>X-ray diffraction</i>)
VIPOXY	Vitrimer/Epoxid (engl.: <i>epoxy</i>)
VSM	Magnetometer mit vibrierender Probe (engl.: <i>vibrating sample magnetometer</i>)

Symbolverzeichnis

Symbol	Langname
a	Kantenlänge
A	Fläche
A_{Ges}	Gesamtoberfläche der SP in einer Probe
A_p	Projektion der Kontaktfläche des Nanoindenters zu Beginn der Entlastung
A_{SP}	Oberfläche eines SP
B	Magnetische Flussdichte
C	Curie-Konstante
C_{max}	Maximale Konzentration
C_{min}	Minimale Konzentration
C_s	Sättigungskonzentration
d	Durchmesser
d_k	Kritischer Durchmesser
E	Elastizitätsmodul
E_i	E-Modul des Nanoindenters
E_r	Reduziertes E-Modul
$EA_{\text{C/P}}$	Ergebnisse der EA für Kohlenstoff und Phosphor
ε	Dehnung
H	Externe Magnetfeldstärke
H_c	Koerzitivfeldstärke
L	Gitterparameter
L_{max}	Maximale Last
λ	Wellenlänge
m	Masse

Symbol	Langname
$M_{\text{BiB-UDPA}}$	Molare Masse von BiB-UDPA
$M_{\text{C/P}}$	Molare Masse von Kohlenstoff oder Phosphor
M	Magnetisierung
M_{R}	Remanenz-Magnetisierung
μ_{r}	Relative Permeabilität
μ_0	Permeabilität des Vakuums
N_{A}	Avogadro-Konstante
$N_{\text{C/P}}$	Anzahl an Kohlenstoff oder Phosphor-Atomen
N_{OA}	Anzahl an OA-Molekülen
N_{PAAcAc}	Anzahl an PAAcAc-Molekülen
ν_{i}	Poissonzahl des Nanoindenter
ν_{s}	Poissonzahl der Probe
q	Streuvektor
ρ	Dichte
r	Radius
s	Kantenlänge
S	Kontaktsteifigkeit
σ	Spannung
T	Temperatur
T_{c}	Curie-Temperatur
T_{g}	Glasübergangstemperatur
T_{N}	Neél-Temperatur
T_{v}	Vitrifizierungstemperatur oder topologischer Gefrierübergang
χ	Suszeptibilität

1. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Herstellung von unterschiedlichen Nanokompositen auf der Basis von superparamagnetischen Eisenoxid-Nanopartikeln (engl.: *superparamagnetic iron oxide nanoparticles*, SPIONs) in einem *bottom-up* Ansatz. Der Aufbau der Nanokomposite erfolgte dabei über mehrere Hierarchieebenen. Dafür wurden alle wichtigen Syntheseschritte von der Herstellung der SPIONs,^[1] über die Selbstassemblierung in Suprapartikel (SP)^[2] bis hin zur Einbettung von SPIONs und SP in eine Polymermatrix untersucht.^[3] Die vorliegende Arbeit liefert neue Ansätze für die Produktion von Nanokompositen sowie detaillierte Einblicke in das Zusammenspiel aus anorganischen SPIONs und der organischen Polymermatrix.

Im Bereich der SPION Synthese wurde eine skalierbare Syntheseroute entwickelt, mit der kubische SPIONs mit Kantenlängen zwischen 10-30 nm und geringen Standardabweichungen von <12 % hergestellt werden können.^[1] Die SPIONs stellen dabei die nullte Hierarchieebene dar und sind damit die Grundbausteine für den späteren Aufbau von hierarchisch strukturierten Materialien. Der Wachstumsmechanismus der SPIONs während der Synthese wurde mithilfe von Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht. Es stellte sich heraus, dass die kubische Form das thermodynamische Produkt der thermischen Zersetzung ist, ähnlich wie von Feld et al.^[4] zuvor beschrieben. Das kinetische Produkt sind Oktapods, die schnell nach der Nukleation gebildet werden und bereits 7 Minuten nach der Nukleation in Kuben umgewandelt sind. Die zuvor vermutete Formkontrolle über eine Verlangsamung der Monomerbildungsrate durch die Zugabe von Natriumoleat wurde mit diesen Versuchen widerlegt.^[1]

Der Einfluss verschiedener Eisenoxidhydroxid Präkursoren auf die Formkontrolle während der SPION Synthese wurde mittels Elementaranalytik (EA), Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR), thermogravimetrischer Analyse (TGA) und Röntgendiffraktion (engl.: *X-ray diffraction*, XRD) untersucht. Dabei ist aufgefallen, dass insbesondere für die Synthese von kubischen SPIONs auf eine hohe Phasenreinheit des Präkursors geachtet werden muss. Für die Synthese von sphärischen SPIONs ist die Reinheit von geringerer Bedeutung. Es konnte jedoch nicht abschließend geklärt werden, inwiefern unterschiedliche Präkursoren ursächlich für die verringerte Formkontrolle in kubischen SPIONs sind.

Aus den hergestellten kubischen SPIONs wurden in einer Kooperation mit Mitarbeitern der Arbeitsgruppe (AG) von Prof. Dr. Schneider (Institut für keramische Hochleistungswerkstoffe, Technische Universität Hamburg-Harburg) durch Assemblierung und thermische Quervernetzung Nanokomposite hergestellt.^[5,6] Diese Materialien stellen die erste Hierarchieebene dar. Nanoindentierungs-Messungen an den assemblierten und quervernetzten Prüfkörpern zeigten, dass Komposite aus ~22 nm großen kubischen SPIONs größere Elastizitäts-Moduln (E-Moduln) aufwiesen als solche aus ~14 nm großen kubischen SPIONs. Außerdem zeigten Nanokomposite auf der Basis von Oleylphosphat (OPh)-stabilisierten SPIONs durchweg höhere E-Moduln als Komposite basierend auf Ölsäure (engl.: *oleic acid*, OA)-stabilisierten SPIONs. Entsprechend vorausgegangener Publikationen wurde vermutet, dass OPh aufgrund seiner stärkeren Bindung an Magnetit-Oberflächen bevorzugt an die SPIONs bindet und zu einem geringeren Anteil ungebunden in dem Nanokomposit vorliegt.^[7-9] Das höchste E-Modul der getesteten Nanokomposite wurde in der Probe bestehend aus 21 nm großen kubischen, OPh-stabilisierten SPIONs gemessen. Es betrug ca. 60 GPa.

Um selbstheilende Eigenschaften der Nanokomposite zu erhalten, wurden die SPIONs mit Diels-Alder (DA)-Motiven modifiziert.^[10-12] Durch die thermoreversiblen DA-Reaktionen ist es prinzipiell möglich, nach der Assemblierung und dem Pressen der SPIONs, selbstheilende Nanokomposite zu erzeugen, die ebenfalls eine Hierarchieebene umfassen.^[10] Solche selbstheilenden Eigenschaften können dabei helfen, die Lebensdauer der Materialien zu verlängern und folglich zur Abfallreduktion beitragen.^[13] In einem ersten Ansatz wurde zunächst die Oberfläche der SPIONs mit einem DA-Liganden modifiziert. Die Effizienz dieses Ligandenaustausches und die anschließende thermoreversible DA-Reaktion mit einem Quervernetzer wurden dabei mit FTIR und dynamischer Lichtstreuung (DLS) verfolgt. Da dieser Ansatz auf eine geringe Effizienz der DA-Reaktionen hindeutete, wurde ein alternatives Vorgehen angestrebt. Dafür wurde zunächst eine DA-Reaktion zwischen den DA-Liganden und dem Quervernetzer durchgeführt. Anschließend wurde die Oberfläche der SPIONs mit dem quervernetzten Liganden modifiziert. Durch Pressen des Nanopartikelpulvers wurde ein Nanokomposit erhalten, das ein mittels Nanoindentierung gemessenes E-Modul von <10 GPa aufwies. Dieser geringe Wert deutet auf eine nicht ausreichende Quervernetzung der SPIONs hin, möglicherweise aufgrund der sterischen Hinderung während des Ligandenaustauschs.^[10] Weiterhin ist es möglich, dass während des

Ligandenaustauschs keine interpartikuläre, sondern eine intrapartikuläre Reaktion stattgefunden hat, die durch FTIR nicht voneinander unterschieden werden können.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Herstellung von polymerverkapselten Suprapartikeln (SP) durch die Selbstassemblierung von SPIONs für den Aufbau von hierarchisch strukturierten Kompositen nach dem Vorbild natürlicher Biomineralien, wie z.B. Perlmutter.^[14,15] Die SP selbst bilden dabei die erste Hierarchieebene. Die Assemblierung der SPIONs erfolgte in einem emulsionsbasierten Ansatz durch eine optimierte evaporationsinduzierte Selbstassemblierung (EISA).^[2,16,17] Anschließend wurden die SP mittels einer oberflächeninitiierten Aktivator generiert durch Elektronentransfer radikalischen Atomtransferpolymerisation (engl.: *activator generated by electron transfer atom transfer radical polymerization*, AGET ATRP) verkapselt.^[18-21] TGA und TEM Daten belegen, dass die Dicke der Polystyrolhülle präzise durch das Volumen der zugegebenen Monomere variiert werden kann. Zusätzlich quellen die SP in Abhängigkeit des zugegebenen Monomers unterschiedlich stark auf. Dies wurde mittels Kleinwinkelröntgenstreuung (engl.: *small-angle X-ray scattering*, SAXS) verifiziert.^[2] Durch die Zugabe von funktionalisierten, Styrolbasierten Monomeren wie Vinylbenzoesäure oder Vinylbenzylazid kann das Polystyrol modifiziert werden.^[22-28] FTIR-Messungen zeigten dabei entsprechende charakteristische Schwingungsbanden der funktionellen Gruppen und das mittlere Zeta-Potential der Carbonsäure-modifizierten SP verringerte sich von ca. -3 mV auf -15 mV nach der Modifizierung. Die magnetischen Eigenschaften der SP-Nanokomposite wurden mittels eines Magnetometers mit vibrierender Probe (engl.: *vibrating sample magnetometer*, VSM) untersucht und zeigten eine Erhöhung der Magnetisierung bezogen auf die anorganische Masse von 15 emu g⁻¹ auf 40 emu g⁻¹ mit abnehmender Kantenlänge der SPIONs von 30 nm auf 12 nm.^[2] Ursächlich dafür ist ein abnehmender Wüstit Anteil in den SPIONs durch zunehmende Oxidation mit abnehmender Kantenlänge, wie anhand von XRD-Messungen bestätigt wurde.^[29]

Schließlich wurden sowohl SPIONs als auch SP in Kooperation mit Mitarbeitern der AG von Prof. Dr. Abetz (Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg) in eine Vitrimermatrix eingebettet.^[3] Für die SPIONs wurden dabei geringe anorganische Füllgrade zwischen 5-15 Gew.% eingestellt und eine Matrix basierend auf Polyethylenglykol 300 und Jeffamine® T403 ausgewählt. Für eine kovalente Bindung zwischen SPIONs und Vitri-mer wurden die SPIONs zunächst mit dem Liganden (11-((3-oxobutanoyl)oxy)undecylphosphonsäure (PAAcAc) modifiziert. Die Charakterisierung mittels FTIR und DLS

deutete auf einen erfolgreichen Ligandenaustausch hin. Nach der Kopplung der SPIONs mit der Vitrimermatrix wurde das Nanokomposit mittels VSM und FTIR analysiert, um die magnetischen und chemischen Eigenschaften aufzuklären. Rasterelektronenmikroskopie (REM)-Aufnahmen zeigten, dass die PAAcAc-modifizierten SPIONs homogen im Material verteilt vorlagen, während OA-stabilisierte SPIONs vermehrt zu einer Aggregation neigten. Dies wurde auf die geringere Polarität der OA-stabilisierten SPIONs sowie eine fehlende kovalente Bindung zwischen Matrix und SPIONs zurückgeführt. VSM-Messungen belegen, dass die Magnetisierung der Nanokomposite durch eine Erhöhung des Füllgrades von 5 auf 15 Gew.% von ca. 3 auf ca. 9 emu g⁻¹ gesteigert werden kann.^[3] Die hergestellten Nanokomposite zeigen eine schnelle Reaktion auf externe Magnetfelder, die die Materialien interessant für Anwendung in der Robotik macht.^[13] Zusätzlich konnten die Materialien sowohl mechanisch als auch chemisch recycelt werden. Das mechanische Recycling erfolgte durch ein Zerkleinern des Materials mit anschließender Wiederherstellung der ursprünglichen Form durch Pressen. Für das chemische Recycling wurde das Nanokomposit durch die Zugabe von Essigsäure aufgelöst.^[3]

Für die Einbettung von SP in einer Polymermatrix wurde eine spezielle Vitriimer/Epoxid Matrix verwendet, die zugleich stark quervernetzt und reprozessierbar ist.^[30] Die auf diese Weise dargestellten Nanokomposite wiesen zwei Hierarchieebenen auf. Durch die Einbettung von SP mit Füllgraden zwischen 30 und 70 Gew.% konnte ein maximales E-Modul von ca. 6 GPa mittels Nanoindentierung gemessen werden. REM-Aufnahmen zeigten, dass die dreidimensionale Struktur der SP überwiegend während des Pressens erhalten bleibt, wenn die SP zuvor bei 150 °C unter einer ambienten Atmosphäre thermisch quervernetzt wurden.^[5] In manchen Bereichen wurden jedoch auch Strukturen beobachtet, wie sie z.B. in Perlmutter zu finden sind.^[14,15] Diese abgeflachten Strukturen traten bevorzugt an der Oberfläche der Nanokomposite auf und wurden möglicherweise durch den anisotropen Druck während des Pressens ausgelöst. Im Inneren der Nanokomposite wurden diese abgeflachten Strukturen nicht mehr beobachtet.

2. Abstract

This work aims to produce different nanocomposites based on superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs) in a bottom-up approach and in different hierarchical levels. To do so, the SPIONs were synthesized in a thermal decomposition,^[1] assembled into supraparticles (SPs)^[2] and embedded into polymer matrices.^[3] This work describes novel approaches for the formation of nanocomposites and improves the understanding of the interplay between organic matrices and inorganic SPIONs.

Regarding the SPION synthesis, a gram-scale one-pot approach was introduced to synthesize cubic SPIONs with edge lengths ranging between 10-30 nm and with standard deviations below 12 %.^[1] These SPIONs are the building blocks for the fabrication of hierarchically structured materials. The growth mechanism of SPIONs during the synthesis was characterized by analyzing the shape evolution via transmission electron microscopy (TEM). It was found that the cubic shape is the thermodynamic product of the reaction. Hence, the results support previous reports by Feld et al.^[4] Octapods are the kinetic product, an intermediate shape formed shortly after nucleation,^[4] which transforms into the cubic shape within the first 7 minutes after the nucleation. With this experiment, the previous assumption of a reduced monomer formation rate due to the addition of sodium oleate was disproved.^[1] Additionally, the influence of the iron oxide hydroxide precursor on the shape control during synthesis was investigated using elemental analysis (EA), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), and X-ray diffraction (XRD). Results showed that the formation of cubic shaped SPIONs requires a high phase purity of the precursor. However, this phase purity is less important for the synthesis of spherical SPIONs. Up to this date, the influence of different iron oxide hydroxide precursors on the SPION shape control remains unclear.

The synthesized cubic SPIONs were further used for self-assembly and subsequent thermally induced crosslinking^[5,6] to produce novel nanocomposites. The produced nanocomposites are materials based on the first hierarchical level. This sub-project was a cooperation with the working group of Prof. Dr. Schneider (Institute of Advanced Ceramics, Technical University Hamburg-Harburg). Nanoindentation measurements of pressed and thermally annealed pellets indicate higher elastic moduli (E-moduli) for composites based on ~22 nm sized cubic SPIONs in comparison to composites from ~14 nm sized cubic

SPIONs. Further, composites based on oleyl phosphate (OPh)-modified SPIONs showed overall higher E-moduli compared to those from oleic acid (OA)-stabilized SPIONs. In agreement with previous publications, we assume that OA is more prone to desorb from the SPIONs' surface, and hence, is freely dissolved in the SPION dispersion.^[7-9] Such dissolved ligands could disturb the arrangement of SPIONs or led to organic rich phases, decreasing the overall E-modulus of the sample.^[31,32] The best performing nanocomposite showed an E-modulus of ca. 60 GPa and was made from 21 nm sized cubic, OPh-stabilized SPIONs.

The above-mentioned, thermally-induced crosslinking of SPIONs yields irreversibly cross-linked nanocomposites, in which defects cannot be cured.^[5] To add self-healing properties to the nanocomposites, we modified the SPION surface with Diels-Alder (DA)-motifs.^[10-12] Using the thermoreversible DA-bonds, it is possible to produce self-healing materials.^[10] Such nanocomposites are also referred to as materials of the first hierarchical level. The ligand exchange efficiency and the thermoreversible DA-reaction was followed using FTIR and dynamic light scattering (DLS). Therefore, OA-stabilized SPIONs were modified using tailored ligands.^[10,33-35] After the ligand exchange reaction, the nanoparticles were crosslinked using a linker molecule. However, the conversion of the DA reaction was rather low. In a second approach, the DA ligands were firstly crosslinked with the linker molecule before conducting the ligand exchange reaction on the SPIONs' surface. The resulting nanoparticle powder was subsequently pressed and characterized using nanoindentation. The nanocomposite pellet showed an E-modulus of <10 GPa in nanoindentation experiments. This comparatively low value^[5,6,32] indicates insufficient crosslinking of the SPIONs, which possibly resulted from the sterical hinderance of the SPIONs during the ligand exchange reaction.^[10] Further, intraparticle ligand exchanges instead of interparticle crosslinking could have happened, decreasing the overall number of crosslinks in the material. Such intraparticle ligand exchanges are not detectable using FTIR but could explain the low mechanical performance of the material.

Another aim of this work was the synthesis of polymer encapsulated supraparticles (SPs) based on self-assembled individual SPIONs.^[2] Such structures can be used in the fabrication of hierarchically ordered nanocomposites, similar to the structure of natural materials, e.g., nacre.^[14,15] SP are materials based on the first hierarchical level. The assembly was conducted using the evaporation induced self-assembly, which is an emulsion-based approach.^[2,16,17] After the assembly, the SPs were encapsulated using surface-initiated

activator generated by electron transfer atom transfer radical polymerization (AGET ATRP).^[18–21] TGA and TEM data indicate the precise adjustment of the polystyrene shell thickness via the added monomer volume. Additionally, increasing monomer volumes led to increased swelling of the SPs as verified via small-angle X-ray scattering (SAXS).^[2] Further, the polymer shell was modified via addition of functional styrene-derived monomers, e.g., vinylbenzoic acid or vinyl benzyl azide.^[22–28] FTIR measurements showed the characteristic vibrations of the functional groups and the zeta-potential decreased in carboxylic acid-modified SPs from about -3 mV to -15 mV after modification. Vibrating sample magnetometer (VSM) measurements revealed increasing magnetizations from $\sim 10 \text{ emu g}^{-1}$ to $\sim 40 \text{ emu g}^{-1}$ (normalized to the inorganic mass) for decreasing SPION edge lengths from 30 nm to 12 nm. XRD measurements confirmed that increasing wustite fractions due to incomplete oxidation of larger SPIONs caused the decreased magnetizations with increasing size of the nanocubes.^[2,29]

Finally, both SPIONs and SPs were embedded into a vitrimer matrix in close cooperation with coworkers from the working group of Prof. Dr. Abetz (Institute of Physical Chemistry, University of Hamburg). For embedded SPIONs, the SPION fraction was varied between 5 and 15 w.%. The vitrimer matrix consisted of polyethylene glycol 300 and Jeffamine® T403.^[3] To enable covalent bonds between the SPIONs and the surrounding vitrimer, a ligand exchange reaction with (11-((3-oxobutanoyl)oxy)undecylphosphonic acid (PAAcAc) was conducted. DLS and FTIR measurements confirmed the success of the ligand exchange reaction. Subsequently, the modified SPIONs were embedded into a vitrimer matrix. These nanocomposites were characterized using VSM and FTIR to analyze the magnetic and chemical properties. Scanning electron microscope images showed a regular distribution of PAAcAc-modified SPIONs within the vitrimer matrix, whereas OA-stabilized SPIONs aggregated. The latter observation was attributed to the decreased polarity of OA-stabilized SPIONs and the lack of covalent bonds between the SPIONs and matrix. Further, magnetizations of the nanocomposites (including polymer and ligands) obtained from VSM measurements increased from $\sim 3 \text{ emu g}^{-1}$ to $\sim 9 \text{ emu g}^{-1}$ for nanocomposites with inorganic loadings of 5 and 15 w.%, respectively.^[3] The nanocomposites showed fast responses to external magnetic fields, making them interesting materials for applications in the field of robotics.^[13] Further, the nanocomposites could be recycled chemically and mechanically, enabling prolonged material lifetimes. For the chemical recycling, the nanocomposites were dissolved in acetic acid. For a mechanical recycling it was shown that the

nanocomposites can be cut into smaller pieces. Subsequently, the nanocomposite pieces can be pressed into their original shapes.^[3]

For the embedding of SPs, a vitrimer/epoxy (VIPOXY) matrix was used.^[30] Such materials correspond to nanocomposites of two hierarchical levels. Increasing the inorganic loading from 30 to 70 wt.% yielded increasing E-moduli with a maximum of ~6 GPa measured via nanoindentation. SEM images showed that the three-dimensional structure of the SPs measured after pressing was mostly retained if the SP were thermally crosslinked at 150 °C under ambient conditions prior pressing.^[5] However, some SPs changed their shape during pressing into a structure showing similarities to the structure of nacre.^[14,15] These structures showed a flatter morphology, which was possibly formed due to the anisotropic pressure during pressing. However, such structures were only observed at the surface of the nanocomposite but not in the bulk material. Due to the epoxy-fraction and a higher degree of crosslinking, SP/VIPOXY-nanocomposites could not be chemically recycled.

3. Einleitung

Natürliche Materialien wie Perlmutter oder Knochen zeigen außergewöhnliche mechanische Eigenschaften hinsichtlich ihrer Härte, Festigkeit und Bruchzähigkeit bei einem gleichzeitig geringen Materialgewicht.^[36] Die genannten Eigenschaften übertreffen die Eigenschaften der einzelnen Bestandteile – im Fall von Perlmutter überwiegend das Mineral Aragonit (Calciumcarbonat) und geringe Anteile an organischen Materialien (Biopolymere) – um ein Vielfaches.^[36] Daher sind solche Materialien auch für materialwissenschaftliche Forschung von großem Interesse.^[14,37,38]

Heutzutage ist bekannt, dass die mechanischen Eigenschaften von Perlmutter auf einer besonderen Mikrostruktur, die einem Ziegel-und-Mörtel-Aufbau ähnelt, beruhen. Perlmutter besteht aus plättchenförmigen Aragonit-Aggregaten, die von einem organischen Material umgeben sind. Die Aragonit-Plättchen sind dabei in mindestens 6 Hierarchieebenen angeordnet, in denen die strukturellen Motive wiederkehrend auftreten. Dadurch wird eine Rissausbreitung unter Belastung in dem Material effektiv verhindert.^[36,38]

Durch das Wissen über den hierarchischen Aufbau in natürlichen Materialien wie Perlmutter und dessen besondere Eigenschaften angetrieben, versuchen Wissenschaftler jene Strukturen künstlich herzustellen. Dieses Ziel wird dem Forschungsfeld der Biomimetik zugeschrieben, das sich mit der Nachahmung natürlicher Materialien befasst, um diese für die Menschheit nutzbar zu machen.^[14,36,38] Neben Materialien, die durch ihre mechanischen Eigenschaften von Interesse sind, werden in diesem Forschungsfeld u.a. photonische Strukturen aus dem Tierreich untersucht, um deren Aufbau für die Produktion von Strukturfarben zu nutzen.^[39] Ein weiteres bekanntes Beispiel ist der Lotus-Effekt, der genutzt werden kann, um schmutzabweisende Oberflächen zu schaffen.^[40,41]

Aus den oben genannten Gründen beschäftigte sich auch der Sonderforschungsbereich (SFB) 986 – maßgeschneiderte multiskalige Materialsysteme – mit dem Aufbau von hierarchischen Materialien. Der SFB 986 ist in drei Projektbereiche unterteilt, deren Ziele in **Abbildung 1** dargestellt sind.^[42]

Der Projektbereich A, in dem auch diese Arbeit angesiedelt war, befasst sich mit der Herstellung von hierarchisch strukturierten Materialien nach dem Vorbild von Perlmutter. Eine solche synthetische hierarchische Struktur ist in **Abbildung 1A** dargestellt und beruht auf

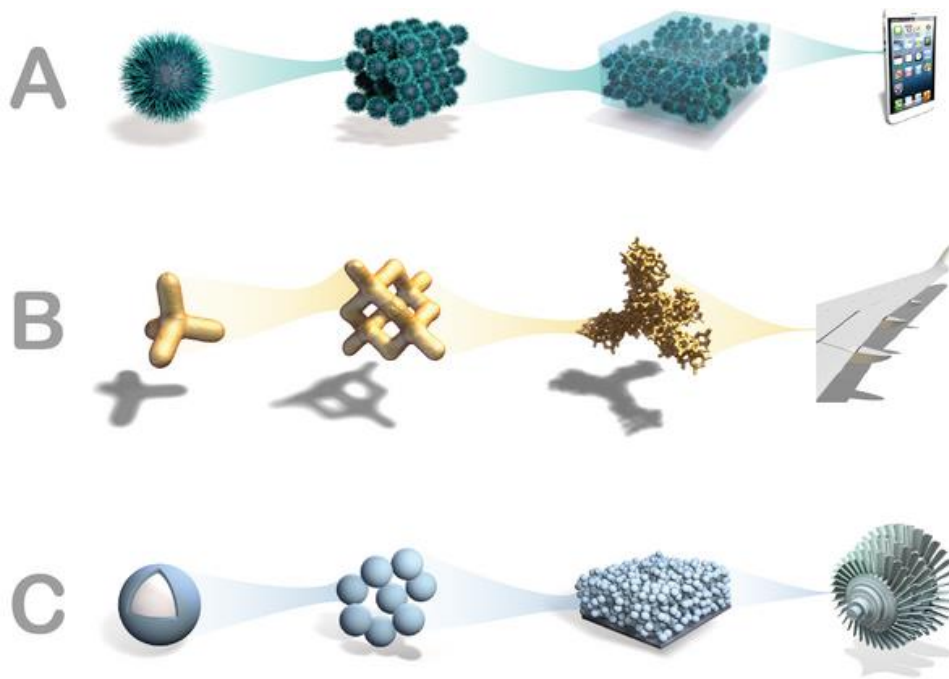


Abbildung 1: Ziele der drei Projektbereiche innerhalb des SFB 986. A) Herstellung hierarchisch strukturierter Nanokomposite für kratzfeste Materialien. B) Synthese von multiskaligen Gefügegeometrien aus Hybridmaterialien für den Leichtbau. C) Thermisch stabile Keramiken für die Photonik und Wärmedämmschichten.^[42]

der Assemblierung von keramischen Nanopartikeln.^[42] Diese Nanopartikel bilden die nullte Hierarchieebene und sind somit die Bausteine für den Aufbau der hierarchisch strukturierten Materialien.^[42] Durch kontrollierte Assemblierung können die Nanopartikel in Suprapartikel überführt werden.^[16,17] Diese stellen die erste Hierarchieebene dar. Werden die Suprapartikel erneut assembliert und vernetzt, wird die zweite Hierarchieebene erreicht.^[43] Solche Materialien könnten z.B. als kratzfeste Displays in Mobiltelefonen dienen.^[42] Im Vergleich zu den hier dargestellten Materialien wurden in Perlmutter mindestens 6 Hierarchieebenen beobachtet.^[38] Im Projektbereich B werden multiskalige Gefügegeometrien eingesetzt, um daraus Materialien für den Leichtbau, z.B. in der Luftfahrt, herzustellen (vgl. Abbildung 1B). Der Projektbereich C befasst sich schließlich mit der Herstellung von thermisch stabilen Materialien auf der Basis von Keramiken, die z.B. für Wärmedämmschichten interessant sein könnten. Zudem werden die Keramiken assembliert, um photonische Materialien zu synthetisieren (vgl. Abbildung 1C).^[42]

Um natürliche Biomineralien zu imitieren, werden häufig Kompositmaterialien eingesetzt. Dabei handelt es sich um Verbundstoffe aus verschiedenen Werkstoffen, die in einem Multiphasensystem angeordnet sind.^[15,41] Besteht einer dieser Werkstoffe aus einem

nanoskopischen Material, z.B. Nanopartikeln, wird auch von Nanokompositen gesprochen.^[44] Der Begriff Nanopartikel beschreibt dabei organische oder anorganische Materialien, die in mindestens einer Dimension eine Größe von unter 100 nm aufweisen.^[45] Solche Nanomaterialien sind seit der Vergabe des Chemie-Nobelpreises im Jahr 2023 an Mounji G. Bawendi, Louis E. Brus und Aleksey Yekimov nochmals stärker in den Fokus der Öffentlichkeit gerückt.^[46]

In den vergangenen Jahren wurden bereits einige Nanokomposite auf Basis verschiedener Materialien von unterschiedlichen Arbeitsgruppen erzeugt.^[38,44] Solche Nanokomposite zeigten verbesserte mechanische Eigenschaften im Vergleich zu den einzelnen Bestandteilen.^[15,41,44] Nanokomposite auf Basis von sphärischen Eisenoxiden wurden bisher u.a. von Dreyer et al.^[6] synthetisiert. Die hergestellten Materialien zeigten herausragende Eigenschaften und die für die Herstellung verwendete Methodik war Grundlage für aufbauende Arbeiten.^[31,32,43] In einem weiteren Ansatz von Plunkett et al.^[43] wurden zudem assemblierte Suprapartikel - dreidimensionale Strukturen bestehend aus individuellen SPI-ONs - in eine Epoxidmatrix eingebettet, um die hierarchische Struktur von Perlmutter nachzuahmen. Diese Komposite zeigten zwar verringerte E-Moduln im Vergleich zu den verwendeten Grundbausteinen. Allerdings wurde die Rissausbreitung in dem Material durch die hierarchische Struktur effektiv reduziert.^[43]

Ziel dieser Arbeit war die Herstellung von hierarchisch strukturierten Materialien auf der Basis von keramischen Nanopartikeln nach dem Vorbild Perlmutter.^[14,15] Um diesen Ansatz zu verfolgen, wurden in der vorliegenden Arbeit zunächst kubische Eisenoxid-Nanopartikel in einer optimierten Synthese basierend auf Eisenoxidhydroxid-Präkursoren synthetisiert.^[1] Neben dem Aufbau von strukturierten Nanokompositen finden Eisenoxid-Nanopartikel auch im biomedizinischen Bereich, z.B. als Kontrastmittel und für den gezielten Wirkstofftransport, Einsatz.^[47] Solche Eisenoxid-Nanopartikel wurden anschließend in enger Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe (AG) von Prof. Dr. Schneider (Institut für keramische Hochleistungswerkstoffe, Technische Universität Hamburg-Harburg) in superkristalline Materialien assembliert und thermisch vernetzt. Die so erhaltenen Nanokomposite wurden hinsichtlich ihrer mikromechanischen Eigenschaften untersucht und anschließend mit Nanokompositen basierend auf sphärischen Eisenoxid-Nanopartikeln^[6] verglichen. Auf diese Weise sollte der Einfluss der Nanopartikelform, -größe und -funktionalität auf die mechanischen Eigenschaften untersucht werden.

Als alternativer Ansatz wurden die synthetisierten, kubischen Nanopartikel über eine Diels-Alder Kopplung oder über die Einbettung in eine vinylogene Urethan Vitrimermatrix thermoreversibel vernetzt und ebenfalls hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften charakterisiert. Diese Arbeiten wurden in Kooperation mit Mitarbeitern der AG von Prof. Dr. Abetz (Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg, UHH) durchgeführt. Diels-Alder Kopplungen ermöglichen eine thermoreversible Quervernetzung von Nanopartikeln, die auch genutzt werden kann, um Materialien mit selbstheilenden Eigenschaften zu synthetisieren.^[10,11] Insbesondere in superkristallinen Nanokompositen könnten durch thermoreversible Diels-Alder Reaktionen daher während der Assemblierung aufgetretene Defekte thermisch kuriert werden und somit die mechanischen Eigenschaften des Materials im Vergleich zu irreversibel quervernetzten Kompositen verbessert werden.^[5,6,32,48] In Bezug auf SPION-basierte Nanokomposite mit einer Vitrimermatrix wurden bereits Arbeiten zu magneto-responsiven, flexiblen Kompositen durchgeführt.^[13,49,50] Die vorgestellten Nanokomposite reagierten auf externe Magnetfelder und wiesen selbstheilende Eigenschaften durch ein dynamisches Netzwerk auf. Zusätzlich zeigen Vitrimere und auf dieser Materialklasse basierende Nanokomposite ein Formgedächtnis und eine Recyclingfähigkeit, die sie zusammen mit den bereits genannten Eigenschaften zu vielversprechenden Materialien für Aktuatoren, Sensoren oder für Anwendungen in biomedizinischen Bereichen macht.^[13,49,50]

Um in einem weiteren Schritt hierarchisch strukturierte Materialien künstlich nachzubilden, wurden die Eisenoxid-Nanopartikel mittels einer Emulsions-basierten Methode^[16,17] in Suprapartikel (SP) assembliert und anschließend in einer oberflächeninitiierten kontrollierten Polymerisation (engl.: *activator generated by electron transfer atom transfer radical polymerization*, AGET^[18,19] ATRP^[20,21]) verkapselt.^[2] Die ATRP ist im Vergleich zur freien radikalischen Polymerisation von Vorteil, da mit ihr definierte Zusammensetzungen und Funktionalitäten der Polymere erreicht werden können.^[51] Gegenüber anderen kontrollierten radikalischen Polymerisationen werden geringere Reaktionstemperaturen^[52] benötigt und die Synthese ist robuster in basischen Umgebungen.^[53] Zusätzlich ermöglicht die Initiationstechnik AGET eine Handhabung des Katalysators unter ambienten Bedingungen.^[18,19] Die hergestellten SP-Nanokomposite eignen sich aufgrund ihrer erhöhten magnetophoretischen Mobilität auch als magnetische Trägersubstanzen, u.a. in der Trennung von Biomolekülen.^[54,55]

Zusätzlich wurden die SP in einer Kooperation ebenfalls mit Mitarbeitern der AG von Prof. Dr. Abetz (Institut für Physikalische Chemie, UHH) erneut als Bausteine für die Herstellung einer zweiten Hierarchieebene genutzt. Dafür wurden die SP in eine vinylogene Urethan Vitrimermatrix mit einem Epoxid-Anteil eingebettet.^[30] Hierbei wurde insbesondere untersucht, wie die Stabilität der SP innerhalb der Vitrimermatrix verbessert werden kann. Die erhaltenen Materialien stellen biomimetische Materialien der zweiten Hierarchieebene dar und bieten einen Ansatz, um neue Werkstoffe mit einstellbaren E-Moduln herzustellen, die sowohl magnetische Eigenschaften aufweisen als auch mechanisch recyclingfähig sind. Die gezeigten Ergebnisse unterscheiden sich von bisherigen Forschungsergebnissen anhand der Form der Nanopartikel sowie der reversibel quervernetzten Vitrimermatrix.^[43]

4. Theoretischer Hintergrund

4.1. Eisenoxid-Nanopartikel

Als Eisenoxid-Nanopartikel werden Materialien bezeichnet, die aus Eisen- und Sauerstoffionen aufgebaut sind und eine Größe von 100 nm in mindestens einer Dimension unterschreiten.^[45,56] Es existieren unterschiedliche Modifikationen mit verschiedenen Zusammensetzungen, aus denen unterschiedliche Eigenschaften resultieren. Die Modifikation Wüstit kristallisiert in einem defekten NaCl-Gitter und ist aus Fe^{2+} - und O^{2-} -Ionen aufgebaut. Die Summenformel dieser Modifikation lautet Fe_{1-x}O .^[56] Wüstit ist antiferromagnetisch (vgl. Kapitel 4.1.3) und wird unter normalen atmosphärischen Bedingungen schnell zu Magnetit oxidiert, wenn es in Form von Nanopartikeln mit Durchmessern unter ~ 13 nm vorliegt.^[29] Magnetit ist eine $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Mischstruktur mit der Summenformel Fe_3O_4 , die in einem inversen Spinell Gitter kristallisiert.^[56] Die Oxidation von Magnetit führt zur Modifikation Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), die ausschließlich aus Fe^{3+} - und O^{2-} -Ionen aufgebaut ist und in einem defekten Spinell-Gitter kristallisiert.^[56] Die Modifikationen Magnetit und Maghemit sind ferrimagnetisch (s. Kapitel 4.1.3).^[56] Durch die fortschreitende Oxidation von Eisenoxid-Nanopartikeln unter atmosphärischer Umgebung ist es zudem möglich, dass Kern-Schale Partikel mit bspw. einem Wüstitkern und einer Magnetit Schale entstehen. Die Anteile der jeweiligen Phasen sind dabei abhängig von der Nanopartikelgröße.^[29]

Für die Synthese von Nanopartikeln stehen eine Vielzahl von Syntheserouten zur Verfügung, u.a. Fällungsreaktionen^[57], Polyol-Synthesen^[58,59], Mikrowellen-assistierte^[60] und bio-basierte^[61] Methoden sowie thermische Zersetzungen von metallorganischen Präkursoren^[62-64]. All diese Methoden haben unterschiedliche Vor- und Nachteile, wenn es um die Skalierbarkeit, Reproduzierbarkeit und Qualität der Nanopartikel in Bezug auf Form, Größe und Größenverteilung geht.^[65] Zudem können unterschiedliche Modifikationen von Eisenoxid gezielt hergestellt werden.^[60] Eine Synthesemöglichkeit für Eisenoxid-Nanopartikel mit einer herausragenden Form- und Größenkontrolle bietet die thermische Zersetzung von metallorganischen Präkursoren. Weiterhin zeigen solche Synthesen eine hohe Reproduzierbarkeit, weshalb die thermische Zersetzung auch in dieser Arbeit für die Herstellung von Eisenoxid-Nanopartikeln verwendet wurde.^[62-65] Die Grundlagen der

thermischen Zersetzung von Eisen-basierten Präkursoren werden im nächsten Kapitel zusammengefasst.

4.1.1. Thermolytische Synthese von Eisenoxid-Nanopartikeln

Eine Möglichkeit zur Synthese von Eisenoxid-Nanopartikeln ist die thermische Zersetzung von Eisenpräkursoren, z.B. Eisenoxidhydroxid (FeOOH)^[1,63,66], Eisenoleat (FeOL)^[4,62,67] oder Eisenacetylacetonat ($\text{Fe}(\text{acac})_3$)^[64,68,69]. Die Nanopartikel entstehen je nach Vorläufer in der Wüstit^[1,4,29]- oder Magnetit^[64,69]-Modifikation. Nanopartikel aus der thermischen Zersetzung zeichnen sich durch schmale Größenverteilungen und kontrollierte Form- und Größeneinstellungen aus.^[70] Nach der Synthese sind die Nanopartikel mit hydrophoben Liganden, z.B. Ölsäure stabilisiert und daher in unpolaren Lösungsmitteln dispergierbar.^[71,72]

Für die oben genannte Größenkontrolle mit schmaler Größenverteilung der Nanopartikeldurchmesser ist es notwendig, die Synthese und insbesondere die Nukleation präzise zu kontrollieren.^[73] Als Nukleation wird die Bildung von Keimen, die später zu Nanopartikeln wachsen, bezeichnet.^[74] Der Prozess der Nukleation mitsamt den Auswirkungen auf die Größe und Größenverteilung der Nanopartikel wurde 1950 von LaMer und Dinegar beschrieben.^[73] Das Modell ist in drei Phasen unterteilt und schematisch in **Abbildung 2** dargestellt.^[73,74] In der ersten Phase zersetzen sich die Präkursoren (z.B. NaOL , $\text{Fe}(\text{acac})_3$)

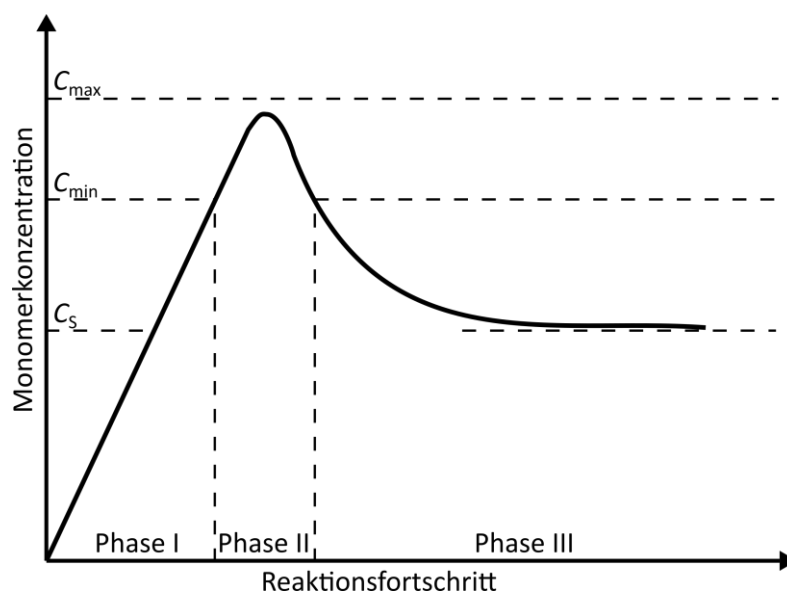


Abbildung 2: Schematische Darstellung des LaMer Modells. Mit freundlicher Genehmigung verändert nach LaMer und Dinegar.^[73] Copyright 1950 American Chemical Society.

und bilden dadurch das sogenannte Monomer. Mit fortschreitender Reaktionsdauer steigt dadurch die Konzentration C des Monomers an und erreicht zunächst die Sättigungskonzentration C_s . Durch einen weiteren Anstieg der Monomerkonzentration auf die minimale für die Nukleation benötigte Konzentration C_{\min} endet Phase I und Phase II beginnt.^[73-75]

Aufgrund der nun stark übersättigten Lösung kommt es in Phase II zwischen C_{\min} und der maximalen Konzentration C_{\max} zur Selbstnukleation, in der die Keime für das Partikelwachstum gebildet werden. Die Monomerkonzentration durchläuft dabei ein Maximum, das aus dem Monomerverbrauch durch die Nukleation entsteht. Mit dem Unterschreiten der minimalen Monomerkonzentration endet Phase II und es werden keine weiteren Keime mehr gebildet. In Phase III findet das Wachstum der entstandenen Keime durch Anlagerung von weiterem Monomer statt. Das Wachstum endet, wenn die Monomerkonzentration die Sättigungskonzentration erreicht.^[73,75]

Durch die Nukleationsphase (Phase II) des LaMer Modells lassen sich sowohl die Größe der resultierenden Nanopartikel als auch deren Größenverteilung erklären. In Abhängigkeit der Monomerbildungsrate können mehr (hohe Monomerbildungsrate) oder weniger (geringe Monomerbildungsrate) Keime während der Nukleation entstehen. Wenn während der Nukleation viele Keime entstanden sind, wachsen diese durch die Anlagerung von Monomer zu kleineren Nanopartikeln. Umgekehrt wachsen wenige Keime zu größeren Nanopartikeln. Die Nanopartikelgröße ist also abhängig von der Anzahl der während der Nukleation gebildeten Keime.^[73,74] Die Größenverteilung hingegen hängt von der Dauer der Keimbildung ab. Da bereits gebildete Keime anfangen zu wachsen, verbreitert sich die Größenverteilung bei langen Nukleationsphasen. Monodisperse Nanopartikel werden erhalten, wenn die Nukleationsphase möglichst kurz und von der Wachstumsphase getrennt ist.^[73,75]

Erstmals beschrieben wurde die Synthese von sphärischen Eisenoxid-Nanopartikeln in einer thermischen Zersetzung unter Verwendung des Präkursors FeOL von Park et al.^[62] Das FeOL wurde aus Eisen(III)chloriden und Natriumoleat durch Erhitzen in einem Lösungsmittelgemisch hergestellt. Nach erfolgter Reinigung kann das FeOL anschließend mit Ölsäure (engl.: *oleic acid*, OA) und 1-Octadecen (ODE) in einer thermischen Zersetzung zu Eisenoxid-Nanopartikeln umgesetzt werden.^[62]

Neben der Synthese von sphärischen, isotropen Nanopartikeln ist es durch die thermische Zersetzung von FeOL auch möglich, anisotrope Nanopartikel kontrolliert herzustellen.^[70]

Die beschriebenen Formen reichen dabei von kubisch^[4,67] über Nanostäbchen^[76,77] und Nanoplättchen^[78] zu Tetraedern^[79] (vgl. **Abbildung 3**). Vor allem die Synthese von kubischen Nanopartikeln ist jedoch von Interesse, da deren magnetische Eigenschaften bzgl. der Sättigungsmagnetisierung und des Kristallisationsgrades denen von isotropen Nanopartikeln überlegen sind.^[80] Für die Herstellung von kubischen Eisenoxid-Nanopartikeln wurden verschiedene Ansätze beschrieben, die im Folgenden erläutert werden sollen.

Eine frühe Synthesestrategie für kubische Eisenoxid-Nanopartikel wurde von Kovalenko et al.^[67] präsentiert. Diese Synthese ist angelehnt an die Synthese von Park et al.^[62], wobei zusätzlich zu FeOL noch weitere Stabilisatoren wie OA, Natriumoleat (NaOL), Kaliumoleat (KOL) oder Dibutylammoniumoleat (DBAOL) in der Synthese eingesetzt wurden. Die Ergebnisse zeigten einen Einfluss des Oleatsalzes auf die Form der resultierenden Nanopartikel. Dieser Einfluss ist auf das unterschiedliche Dissoziationsverhalten der Salze in ihre Kationen und Anionen bei hohen Temperaturen zurückzuführen. Während DBAOL und OA auch bei hohen Temperaturen in der molekularen Form vorliegen, dissoziieren NaOL und KOL bei Temperaturen über 220-230 °C in die jeweiligen Kationen Na⁺ bzw. K⁺ und die Oleatanionen. Dadurch resultieren sphärische Nanopartikel aus den Synthesen mit DBAOL und OA im Gegensatz zu kubischen Nanopartikeln aus NaOL und KOL Synthesen. Die Autoren schlossen aus den Ergebnissen, dass Oleatanionen bevorzugt an {100} Facetten binden und dadurch für eine Formkontrolle während des Wachstums sorgen.^[67]

Der Wachstumsmechanismus von Eisenoxid-Nanopartikeln wurde weiterhin von Feld et al.^[4] untersucht, die den Präkursor FeOL basierend auf einer natrium- und chloridfreien Metathesereaktion von Eisencarbonat herstellten. Feld et al.^[4] beobachteten in der folgen-

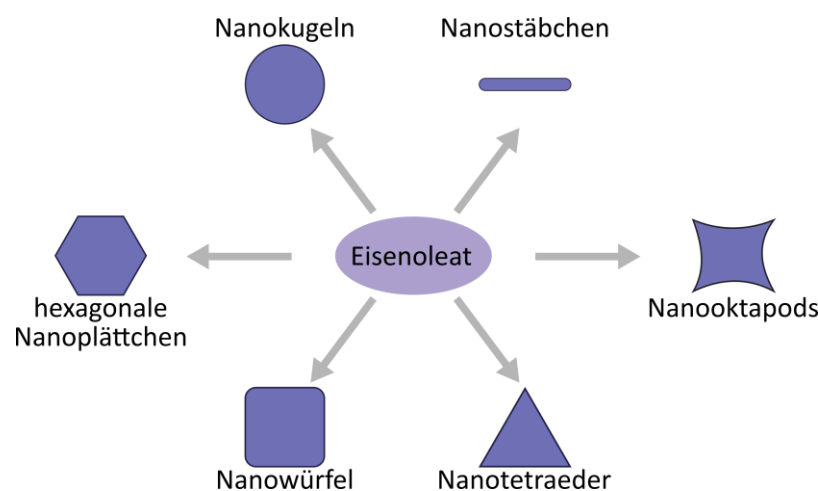


Abbildung 3: Mögliche Formen von Eisenoxid-Nanopartikeln nach der thermischen Zersetzung von Eisenoleat. Die Formen wurden in unterschiedlichen Publikationen beschrieben.^[4,67,76-79]

den thermischen Zersetzung des FeOLs nach der spontanen Keimbildung ein bevorzugtes Wachstum der Nanopartikel entlang der $\langle 111 \rangle$ Richtung unter kinetischer Kontrolle, sodass zunächst sternförmige Oktapod Nanopartikel entstehen. Diese wachsen anschließend weiter zu kubischen Nanopartikeln mit $\{100\}$ Facetten, die die Oberfläche bilden.^[4] Bau et al.^[81] nutzten neben reinem Eisenoleat auch Nickeloleat und Mischungen aus diesen beiden Oleaten als Präkursoren in einer thermischen Zersetzung. Bei einem festgesetzten Eisen-zu-Nickeloleat-Verhältnis wurde derselbe Wachstumsmechanismus wie von Feld et al.^[4] beobachtet. Lediglich bei längeren Reaktionszeiten fand abschließend eine Umwandlung von kubischen Nanopartikeln in Sphären statt.^[81] Weiterhin wurde beobachtet, dass die Reaktionszeit verkürzt wurde, wenn das Oleatgemisch einen höheren Anteil an Eisenoleat enthielt. Demnach lagen bei der Zersetzung von Oleatgemischen mit einem höheren Eisenoleat-Anteil bereits kubische Nanopartikel vor, während in einer Zersetzung mit einem geringeren Eisenoleat-Anteil nach derselben Zeit Oktapod-förmige Nanopartikel vorlagen.^[81] Entgegengesetzte Beobachtungen machten Bao et al.^[82] bei der thermischen Zersetzung von Eisen- und Cobaltoleaten. Hier entstanden zunächst sphärische Nanopartikel während der thermischen Zersetzung, die durch weiteres Heizen zunächst in eine kubische und anschließend in eine Oktapod-Form übergangen.^[82] Die beschriebenen Ergebnisse zeigen, dass der Wachstumsmechanismus von Eisenoxid-Nanopartikeln in einer thermischen Zersetzung stark von den gewählten Präkursoren und Reaktionsbedingungen abhängt.^[4,81,82]

Neben dem Wachstumsmechanismus wurde auch die Phasenzusammensetzung der Eisenoxid-Nanopartikel, die durch eine thermische Zersetzungsreaktion der Präkursoren gebildet wurden, untersucht. Feld et al.^[4] fanden heraus, dass die Eisenoxid-Nanopartikel zunächst in der Wüstit Modifikation gebildet werden und anschließend unter normalen atmosphärischen Bedingungen zu Magnetit bzw. Maghemit oxidieren. Diese Oxidation beginnt zunächst an der Nanopartikeloberfläche und schreitet dann immer weiter ins Innere der Nanopartikel fort.^[4] Ähnliche Beobachtungen wurden auch in weiteren Arbeiten beschrieben.^[29,83,84] Ab einem Durchmesser von ca. 18 nm oxidieren die hergestellten Nanopartikel zudem auch bei längerer Lagerung unter Luftsauerstoff nicht vollständig, sodass Kern-Schale Partikel mit einem Wüstitkern und einer Magnetit/Maghemit Schale gebildet werden.^[29]

Die beschriebenen Synthesen basierend auf dem Präkursor FeOL haben gemeinsam, dass es sich dabei um mehrstufige Prozesse handelt, da zunächst das Eisenoleat hergestellt,

gereinigt und anschließend in einer thermischen Zersetzung umgesetzt werden muss.^[4,62] Durch diesen mehrstufigen Prozess erhöht sich der Arbeitsaufwand und damit die Dauer der Nanopartikelherstellung. Weiterhin kann es zu einer verringerten Reproduzierbarkeit der Synthese durch Variationen bei der Herstellung und Reinigung des FeOL Vorläufers kommen. Ebenfalls werden häufig umwelt- und gesundheitsschädliche Lösungsmittel für die Herstellung des FeOL eingesetzt.^[1] Um diese Nachteile zu überwinden, wurden Synthesen basierend auf anderen Präkursoren entwickelt, die auf die vorherige Herstellung des Oleats verzichten und dadurch eine Verringerung des Arbeitsaufwandes erzielen.^[1,63,64,68,69]

Eine mögliche Alternative zur FeOL-basierten Eisenoxid-Nanopartikel Synthese ist die Verwendung des Präkursors $\text{Fe}(\text{acac})_3$.^[64] Dieser Präkursor ist kommerziell erhältlich und kann direkt in einer thermischen Zersetzung im Lösungsmittel, z.B. Diphenyl- oder Dibenzylether, zu Magnetit-Nanopartikeln umgesetzt werden.^[64,85] Durch die direkte Umsetzung des Präkursors handelt es sich um eine einstufige Synthese, in der Nanopartikel mit Durchmessern von 7 nm bis zu mehreren 100 nm hergestellt werden können.^[85] Die Größeneinstellung wird u.a. über die Verwendung verschiedener Liganden und unterschiedlicher Ligandenkonzentrationen gesteuert.^[68,69,85] Allerdings entstehen bei der thermischen Zersetzung des Lösungsmittels Dibenzylether Nebenprodukte, die die Reproduzierbarkeit der Synthesen beeinträchtigen können.^[86] Um dieses Problem zu verringern, können wie von Muro-Cruces et al.^[69] gezeigt, Lösungsmittelgemische anstelle von Dibenzylether eingesetzt werden. Dadurch ist auch die Synthese von kleineren Nanopartikeln (<20 nm), die den superparamagnetischen Bereich abdecken, mit Größenabweichungen von 1-2 nm möglich.^[69]

Wie oben beschrieben, kann durch die Verwendung von $\text{Fe}(\text{acac})_3$ als Präkursor die Synthesezeit und damit der Arbeitsaufwand verringert werden.^[64,86] Allerdings handelt es sich bei dem $\text{Fe}(\text{acac})_3$ um eine gesundheitsschädliche Substanz.^[87] Um Gefahrstoffe als Präkursoren zu vermeiden, kann stattdessen FeOOH verwendet werden. Yu et al.^[63] beschrieben zuerst die Synthese von sphärischen Eisenoxid-Nanopartikeln basierend auf dem FeOOH Präkursor. In dieser Synthese wurden OA und FeOOH in ODE auf 320 °C erhitzt und nach einer Reaktionszeit von mindestens 35 Minuten abgekühlt. Vorteilhaft an dieser Synthese ist, dass es sich um einen einstufigen Prozess handelt, da der Präkursor (FeOOH) kommerziell erhältlich ist und somit die Herstellung und Reinigung im Gegensatz zu einer FeOL-basierten Synthese entfallen.^[63]

Die Herstellung von unterschiedlich geformten Eisenoxid-Nanopartikeln basierend auf der einstufigen Synthese mit dem FeOOH Präkursor wurde von Li et al.^[66] beschrieben. Dabei konnten kubische Nanopartikel durch die Zugabe von NaOL in der Synthese hergestellt werden. Die Größenkontrolle erfolgte über die Stoffmenge an FeOOH.^[66] Dieser Ansatz wurde in unserer Arbeitsgruppe in den Gramm-Maßstab überführt. Die Größeneinstellung erfolgt in dieser Synthese über die Konzentration des OA/NaOL-Ligandensystems.^[1]

4.1.2. Ligandenaustauschreaktionen

Eisenoxid-Nanopartikel sind nach der Synthese mittels einer thermischen Zersetzung häufig mit OA stabilisiert, wodurch die Nanopartikel sterisch abgeschirmt und so an einer Aggregation gehindert werden.^[1,4,62,67-69,71] Zudem ermöglicht die Oberflächenfunktionalisierung der Nanopartikel mit OA die Dispergierbarkeit in hydrophoben Lösungsmitteln.^[71,72] Für viele Anwendungen, z.B. in der Biomedizin, müssen die Nanopartikel aber in wässrigen Umgebungen dispergierbar sein.^[72,88]

Um die Dispergierbarkeit der Nanopartikel in polaren Lösungsmitteln zu gewährleisten oder neue Liganden mit funktionellen Gruppen an die Nanopartikeloberfläche zu binden, können Ligandenaustauschreaktionen durchgeführt werden.^[72,88] Das Gelingen einer solchen Reaktion hängt von verschiedenen Parametern, z.B. der Länge, Polarität und Flexibilität der aromatischen oder aliphatischen Kohlenstoffkette, der Art der Kopfgruppe sowie der Art und Anzahl von Ankergruppen, ab. Als Ankergruppen werden dabei die funktionellen Gruppen bezeichnet, die an die Oberfläche der Nanopartikel koordinieren.^[89,90] Für Eisenoxid-Nanopartikel eignen sich Katechole^[91-93], Phosphate^[5,32,48] und Phosphonsäuren^[7-9] besonders gut als Ankergruppen, da sie stark an Metalloxid-Oberflächen, u.a. an Eisenoxide, binden und dadurch die nach der Synthese vorhandene OA verdrängen können.^[7-9,91,94]

Die Durchführung der eigentlichen Ligandenaustauschreaktion hängt von der Polarität und Löslichkeit der Liganden bzw. der Dispergierbarkeit der Nanopartikel ab. Sind Nanopartikel und Liganden im gleichen Lösungsmittel dispergierbar/löslich, kann der Ligandenaustausch häufig in einer Phase durchgeführt werden.^[32] Dies ist bspw. der Fall, wenn OA gegen andere hydrophobe Liganden, wie Oleylphosphat (OPh), ausgetauscht

werden soll. Solche Ligandenaustauschreaktionen können durch Vermischen von Nanopartikeln und Ligand bei Raumtemperatur über mehrere Stunden erfolgen.^[7,32] Für den Fall, dass Nanopartikel und Liganden aufgrund unterschiedlicher Polaritäten in verschiedenen Lösungsmitteln dispergierbar/löslich sind, kann mit Lösungsmittelgemischen gearbeitet werden.^[7] Allerdings kann bei der Verwendung von Lösungsmitteln mit stark unterschiedlichen Polaritäten auch eine Destabilisierung der Nanopartikel auftreten, die folglich zu einer unerwünschten Aggregation der Nanopartikel führt.^[7,95] Um diese Problematik zu umgehen, können Ligandenaustauschreaktionen auch in zweiphasigen Systemen durchgeführt werden.^[72,96] Durch starkes Rühren der beiden unmischbaren Phasen wird deren gemeinsame Grenzfläche erhöht und die Ligandenaustauschreaktion kann an dieser stattfinden. Dabei kommt es durch die Oberflächenmodifikation und folglich veränderte Polarität zu einem Phasenwechsel der Nanopartikel.^[72,96] Alternativ können auch Lösungsmittel verwendet werden, die erst bei höheren Temperaturen ein einphasiges System bilden und bei Raumtemperatur als zwei Phasen vorliegen.^[97]

In dieser Arbeit wurden Nanopartikel mit verschiedenen Liganden modifiziert, um die Polaritäten und Reaktivitäten der Nanopartikel gezielt zu steuern. Insbesondere die Reaktivitäten wurden durch Einführung der Liganden ^aMDPA, ^bFDPA, ^cMEK, ^dAMPA, ^ePAACAc und ^fBiB-UDPA analysiert.^[3,10,33–35,98] So wurde versucht, die Nanopartikel durch eine Ligandenaustauschreaktion mit den Liganden ^aMDPA, ^bFDPA, ^cMEK und ^dAMPA thermoreversibel über Diels-Alder Reaktionen zu verknüpfen (vgl. Kapitel 4.3.2).^[10,12] Der Ligand ^ePAACAc wurde genutzt, um die Nanopartikel kovalent an eine selbstheilende Vitrimermatrix (vgl. Kapitel 4.3.1) zu binden.^[3] Der Ligand BiB-UDPA ermöglicht schließlich die oberflächen-initiierte Verkapselung der Suprapartikel in einer kontrollierten radikalischen Polymerisation (vgl. Kapitel 4.2.2).^[2] Weiterhin wurden die Liganden OA und OPh genutzt, um u.a. den Einfluss der Ankergruppe auf die E-Moduln von assemblierten kubischen Nanokompositen zu untersuchen. Die Struktur der verschiedenen Liganden ist in **Abbildung 4** dargestellt.^[3,10,33–35,98] Die Ankergruppen sind dabei farblich hervorgehoben.

^a(10-(2,5-dion-1*H*-pyrrol-yl)decyl)-phosphonsäure, ^b(10-(furan-2-carboxamido)decyl)-phosphonsäure, ^c1-[2-(3,4-dihydroxyphenyl)ethyl]-1*H*-pyrrol-2,5-dion, ^d(9-Anthracenylmethyl)-phosphonsäure, ^e(11-((3-oxobutanoyl)oxy)undecyl)-phosphonsäure, ^f11-(2-bromoisobutyryl)undecyl-1-phosphonsäure

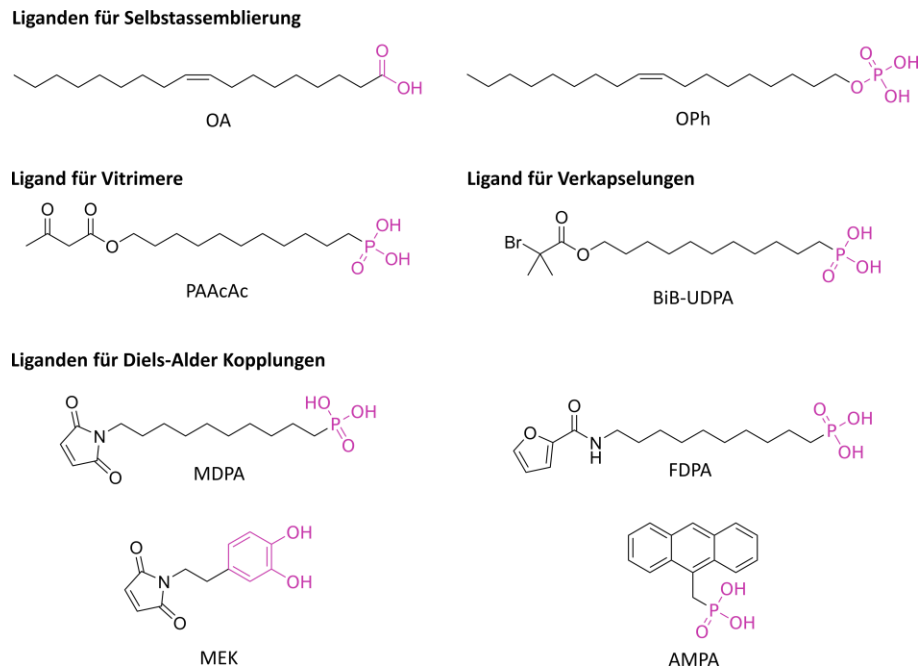


Abbildung 4: Übersicht verschiedener Liganden, die für die Oberflächenmodifikation von Eisenoxid-Nanopartikeln verwendet wurden.^[3,10,33–35,98] Die Ankergruppen sind farblich gekennzeichnet.

4.1.3. Magnetismus von Eisenoxid-Nanopartikeln

Eine herausragende Eigenschaft von vielen Eisenoxiden ist der Magnetismus.^[56,65] Dieser beruht auf der Bewegung von elektrisch geladenen Teilchen.^[99] Auf atomarer Ebene werden dabei vor allem die Bewegung von Elektronen in ihren Orbitalen und die Elektronenspins betrachtet. Daneben existiert auch der Kernmagnetismus, der jedoch um ein Vielfaches geringer ist als das magnetische Moment der Elektronen und daher vernachlässigt werden kann.^[99]

Magnetismus in Materialien basiert auf einer Vielzahl an magnetischen Momenten, die den Atomen innerhalb des Materials zugeordnet werden können. Für die Beschreibung der Magnetfelder und Magnetisierungen sind insbesondere die magnetische Flussdichte B , die magnetische Feldstärke H und die Magnetisierung M von Bedeutung.^[100] Die magnetische Flussdichte B bezeichnet die Stärke und Richtung einer magnetischen Kraft an einem bestimmten Punkt. Die Stärke eines Magnetfeldes, das durch eine stromdurchflossene Spule hervorgerufen wird, ist durch die magnetische Feldstärke H definiert.^[101] Die Magnetisierung M definiert die Anzahl der magnetischen Momente pro Volumen.^[100] Im Vakuum existiert keine Magnetisierung, daher stehen B und H in einem linearen Zusammenhang, der in Gleichung 1 gezeigt ist. Darin ist μ_0 die Permeabilität des Vakuums.^[100]

$$B = \mu_0 H \quad (1)$$

Befindet sich ein Körper in einem Magnetfeld, muss jedoch auch dessen Magnetisierung berücksichtigt werden, sodass aus Gleichung 1 Gleichung 2 folgt. Wenn M und H dabei in einem linearen Zusammenhang stehen, ergibt sich Gleichung 3, in der χ die magnetische Suszeptibilität darstellt.^[100]

$$B = \mu_0 (H + M) \quad (2)$$

$$M = \chi H \quad (3)$$

Materialien, die der Gleichung 3 folgen, werden als lineare Materialien bezeichnet. Diese Materialien lassen sich auch durch einen linearen Zusammenhang zwischen B und H beschreiben, der in Gleichung 4 dargestellt ist.^[100] Die Berechnung für μ_r lässt sich aus Gleichung 5 entnehmen und beschreibt die relative Permeabilität eines Materials.^[100]

$$B = \mu_0 \mu_r H \quad (4)$$

$$\mu_r = 1 + \chi \quad (5)$$

Makroskopisch kann der Magnetismus in drei Kategorien unterteilt werden.^[102] Im sogenannten Diamagnetismus treten nur gepaarte Elektronen auf. Von einem externen Magnetfeld werden Diamagneten verdrängt, da das durch das Material induzierte Magnetfeld dem äußeren entgegengerichtet ist.^[99,103] Diamagneten weisen eine negative Suszeptibilität auf.^[102,103]

Eine weitere Form des Magnetismus ist der Paramagnetismus, in dem ungepaarte Elektronen auftreten. Das induzierte Magnetfeld in einem Paramagneten ist dem äußeren Magnetfeld gleichgerichtet, sodass paramagnetische Stoffe von einem Magneten angezogen werden.^[99,103] Paramagneten haben eine positive Suszeptibilität.^[102,103]

Im Gegensatz zu Dia- und Paramagneten treten in Materialien, die der dritten Kategorie angehören, Austauschwechselwirkungen auf.^[102] Diese können zu langreichweitigen Ordnungen der magnetischen Momente innerhalb des Materials führen.^[100] Durch die richtenden Kräfte entsteht eine dreidimensionale Ordnung der magnetischen Momente, die je nach deren Ausrichtung in Ferro-, Ferri- oder Antiferromagnetismus unterteilt werden kann.^[99,102,103] Die Einteilung in die verschiedenen Kategorien erfolgt dabei auf Grundlage der Ausrichtung der magnetischen Momente sowie deren Intensität.^[99]

In Ferromagneten sind die magnetischen Momente alle gleich ausgerichtet, wie in **Abbildung 5** dargestellt ist. Daraus resultiert ein permanentes magnetisches Gesamtmoment, das die maximale Magnetisierung darstellt.^[104] Typische ferromagnetische Materialien sind u.a. Eisen, Cobalt und Nickel.^[99,103] Im Gegensatz zu Ferromagneten sind die magnetischen Momente in Ferrimagneten antiparallel ausgerichtet, wobei die Beträge der magnetischen Momente ungleich sind. Folglich existiert ebenfalls ein permanentes magnetisches Gesamtmoment, das jedoch geringer ausfällt als in Ferromagneten.^[99,103] Typische ferrimagnetische Materialien sind Eisenoxide, z.B. Magnetit und Maghemit.^[56,99]

Die dritte Form des kollektiven Magnetismus ist der Antiferromagnetismus, in dem die magnetischen Momente antiparallel ausgerichtet sind und denselben Betrag aufweisen, sodass kein permanentes magnetisches Gesamtmoment resultiert.^[99] Beispielsweise zeigen die Eisenoxide Wüstit und Hämatit antiferromagnetische Eigenschaften.^[56]

Ferro-, Ferri- und Antiferromagnetismus sind sowohl material- als auch temperaturabhängig.^[99,104] Die Temperaturabhängigkeit ergibt sich aus dem Verlust der magnetischen Ordnung durch thermische Effekte, sodass ferro- und ferrimagnetische Stoffe oberhalb der sog. Curie-Temperatur T_c paramagnetisches Verhalten aufweisen.^[100,104] Das Curie-Weiss-Gesetz erklärt die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität und ist in Gleichung 6 dargestellt. Darin ist C die Curie-Konstante.^[104] Für antiferromagnetische Materialien verändert sich das Curie-Weiss-Gesetz zu Gleichung 7, da die Néel-Temperatur T_N negative Werte aufweist.^[100,102] T_N beschreibt die Temperatur, oberhalb derer in Antiferromagneten Paramagnetismus auftritt.^[102,104] Für beide Gleichungen gilt, dass die Suszeptibilität bei sehr hohen Temperaturen gegen null divergiert. Dies ist auf den Verlust der magnetischen Ordnung durch die thermische Energie zurückzuführen. Mit einer abnehmenden Temperatur steigt die magnetische Suszeptibilität an, da die thermische Energie abnimmt. Wenn sich die Temperatur der Curie- bzw. Néel-Temperatur annähert, kommt es zu Abweichungen des Curie-Weiss Gesetzes aufgrund von Übergängen des magnetischen Zu-

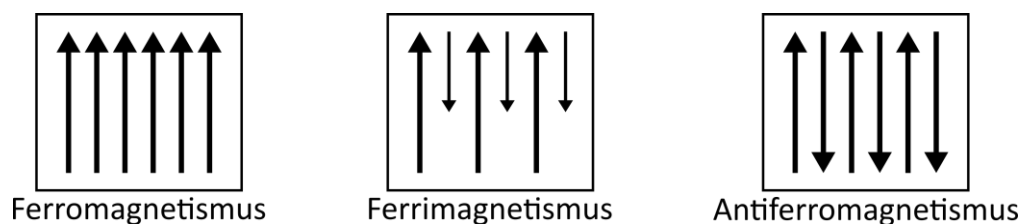


Abbildung 5: Unterschiedliche Ausrichtung und Intensität der magnetischen Momente in Ferro-, Ferri- und Antiferromagneten. Mit freundlicher Genehmigung angelehnt an Sorensen et al.^[104] Copyright 2002 John Wiley & Sons, Inc.

standes in den Ferro- bzw. Antiferromagnetismus.^[100,105,106]

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad (6)$$

$$\chi = \frac{C}{T + T_N} \quad (7)$$

Die Ordnung der magnetischen Momente erstreckt sich nicht unendlich über das gesamte Material, sondern ist in abgegrenzte Bereiche unterteilt, in denen die magnetischen Momente parallel ausgerichtet sind. Diese Bereiche werden als Weiß'sche Bezirke oder Domänen bezeichnet.^[99,103,107] Ursächlich für die Domänenbildung ist die magnetostatische Energie, die mit zunehmender Domänengröße steigt.^[104] Die Domänen sind durch Bloch- oder Néel-Wände voneinander getrennt.^[108] Innerhalb dieser Wände richten sich die magnetischen Momente schrittweise neu aus, um die Energie durch das Umklappen der magnetischen Momente zu minimieren.^[108,109] Dafür muss die Energie der sog. magnetokristallinen Anisotropie aufgebracht werden.^[104] Aus der Konkurrenz zwischen dieser und der magnetostatischen Energie ergibt sich eine bevorzugte Domänengröße. Diese liegt typischerweise bei wenigen Mikrometern.^[110]

Die Domänen in Ferri- und Ferromagneten sind weiterhin für das Auftreten von Hysteresekurven in diesen Substanzen verantwortlich, die in **Abbildung 6** dargestellt sind.^[103,111] Ferromagneten, die noch nie einem äußeren magnetischen Feld H ausgesetzt waren, zeigen zunächst keine Magnetisierung M . Ursächlich dafür sind die Magnetisierungen der Weiß'schen Bezirke, die zufällig verteilt sind und sich gegenseitig ausgleichen.^[103,107]

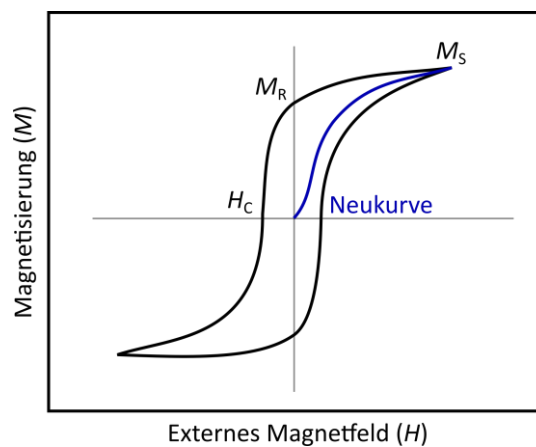


Abbildung 6: Hysteresekurve von ferro- und ferrimagnetischen Stoffen, die durch die unterschiedliche Ausrichtung der magnetischen Momente in den Weiß'schen Bezirken entsteht. Mit freundlicher Genehmigung verändert nach Khemani et al.^[111] Lizenz: CC-BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

Werden solche Stoffe einem externen Magnetfeld ausgesetzt, werden sie magnetisiert, indem sich die magnetischen Momente innerhalb des Materials in Richtung des äußeren Magnetfeldes ausrichten (Neukurve).^[103,107] Dadurch wächst die Größe der Weiß'schen Bezirke, deren Magnetisierung entlang des äußeren Magnetfeldes ausgerichtet ist.^[103]

Die Sättigungsmagnetisierung M_s des Materials ist erreicht, wenn alle magnetischen Momente gleich ausgerichtet sind.^[99,103] Wird nun die Richtung des äußeren Magnetfeldes geändert, reduziert sich die Magnetisierung. Da die magnetischen Momente jedoch miteinander gekoppelt sind, liegen sie ohne äußeres Magnetfeld nicht vollkommen ungeordnet vor, sondern zeigen eine Vorzugsrichtung.^[103,111,112] Diese hängt von der magnetischen und thermischen Vorbehandlung des Materials ab und entspricht dem ehemals angelegten externen Magnetfeld.^[112] Die Restmagnetisierung wird als Remanenz M_R bezeichnet.^[103,107] Durch Anlegen eines umgekehrten äußeren Magnetfeldes mit einer material-spezifischen Stärke, geht zunächst die Orientierung der magnetischen Momente vollständig verloren, sodass das Material entmagnetisiert wird. Die magnetische Feldstärke, die dafür notwendig ist, wird als Koerzitivfeldstärke H_C bezeichnet.^[107] Deren Stärke und damit die Breite der Hysterese ist materialabhängig und gibt an, wie leicht ein Material magnetisiert werden kann.^[107] Durch eine weitere Erhöhung des Magnetfeldes bis zur Sättigungsmagnetisierung und anschließender Magnetisierung in die entgegengesetzte Richtung, wird die Hystereseurve vervollständigt.^[107]

Superparamagnetismus

Wie oben beschrieben, bestehen makroskopische Ferro- und Ferrimagneten aus mehreren Weiß'schen Bezirken (Multidomänenteilchen), um die magnetostatische Energie und die Anisotropieenergie zu minimieren.^[104,107,113] Die Domänen werden daher ausgebildet, wenn die benötigte Energie für die Bildung der Domänenwand geringer ist als die Differenz zwischen der magnetostatischen Energie eines Eindomänenteilchens und Multidomänenteilchen.^[107] Wird die Partikelgröße jedoch stark reduziert, wie es bei Nanopartikeln der Fall ist, verändert sich die Gewichtung der verschiedenen Energiebeiträge und die relative Energie der Domänenwände nimmt zu. Dadurch wird der Energieaufwand zur Bildung einer Domänenwand größer als die magnetostatische Energie eines Eindomänenteilchens. Folglich entstehen unterhalb eines kritischen Durchmessers d_k Partikel, die nur noch aus einer einzigen Domäne bestehen.^[107] In diesen Partikeln ist die Koerzitivität

maximal. Eine weitere Verringerung des Partikeldurchmessers führt schließlich zu einem Absinken der Koerzitivität auf null, was als Übergang zum sog. Superparamagnetismus angesehen wird.^[107] Der Verlauf der Koerzitivität in einem ferro- oder ferrimagnetischen Material in Abhängigkeit des Partikelradius ist in **Abbildung 7** gezeigt.^[107,113]

In superparamagnetischen Teilchen sinkt die Koerzitivität auf null, da die thermische Energie ausreicht, um das magnetische Moment im Partikel permanent zu rotieren und es kann keine Magnetisierung gemessen werden.^[107,112] Solche Materialien zeigen daher keine Hysterese und sind in Abwesenheit eines Magnetfelds nicht magnetisch.^[103,107] Für Magnetit-Nanopartikel liegt superparamagnetisches Verhalten vor, wenn der Durchmesser unter ca. 20-30 nm sinkt.^[114,115] Durch eine Verringerung der Temperatur kann das Auftreten von Superparamagnetismus auch thermisch limitiert werden. Bei geringen Temperaturen reicht die thermische Energie nicht mehr aus, um das magnetische Moment zu rotieren. Die Temperatur, bei der die Blockierung des magnetischen Momentes auftritt, wird als *blocking temperature* bezeichnet.^[112]

Besonders interessant sind superparamagnetische Materialien für die Forschung und Industrie, da sie keine Remanenz besitzen, aber bereits durch geringe externe Magnetfelder magnetisiert werden können.^[99,107] Anwendungen finden solche Materialien beispielsweise in der Biomedizin, z.B. als Kontrastmittel oder für den gezielten Wirkstofftransport.^[65,116] Auch in den Materialwissenschaften werden superparamagnetische Nanopartikel untersucht, um widerstandsfähige makroskopische Materialien herzustellen.^[6,32,48]

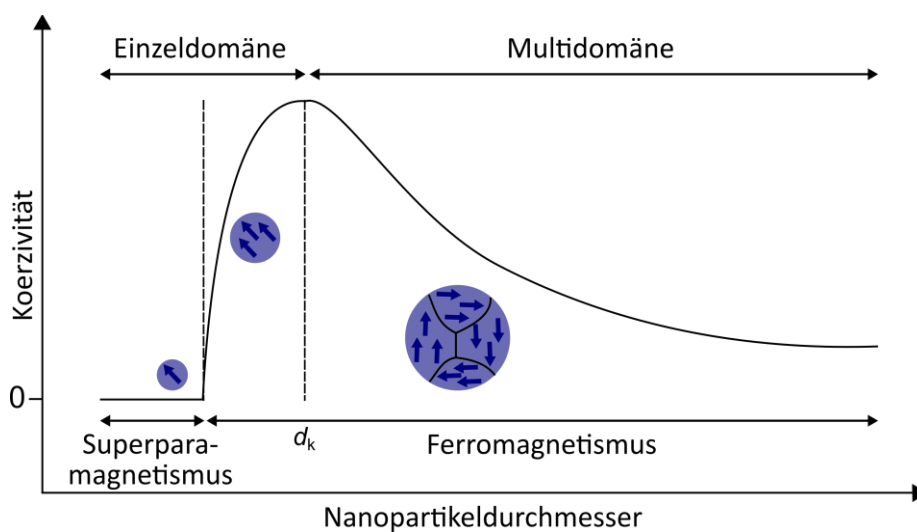


Abbildung 7: Verlauf der Koerzitivität in Ferromagneten in Abhängigkeit der Partikelgröße. Die Koerzitivität erreicht ein Maximum in Eindomänenteilchen und sinkt danach mit abnehmender Partikelgröße auf null (Superparamagnetismus). Abbildung mit freundlicher Genehmigung angepasst nach Joudeh et al.^[113] Lizenz: CC BY 4.0, <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

4.2. Assemblierung von Nanopartikeln

Bestimmte Eigenschaften von Nanopartikeln, wie der Superparamagnetismus in magnetischen Nanopartikeln, sind nur unterhalb von materialabhängigen Durchmessern zu finden.^[99,103,107] Um diese Eigenschaften von der Nanoebene auf mikroskopische oder makroskopische Skalen zu übertragen, ist die Selbstassemblierung eine verbreitete Methode.^[117,118] Dadurch können bspw. Assemblate auf Basis von Eisenoxid-Nanopartikeln in der Größenordnung von mehreren hundert Nanometern bis zu einigen Mikrometern hergestellt werden, die trotz ihrer Größe superparamagnetisches Verhalten aufweisen.^[16,55,117]

In den letzten Jahrzehnten wurden viele Methoden zur Selbstassemblierung von Nanomaterialien veröffentlicht, u.a. die Destabilisierung von kolloidalen Nanopartikellösungen durch Lösungsmittel-*evaporation* oder durch Zugabe von destabilisierenden Lösungsmitteln.^[119–121] Daneben wurden auch emulsionsbasierte Methoden wie die *evaporationsinduzierte Selbstassemblierung* (EISA)^[16,17,122] und *solvophobe Wechselwirkungen*^[123,124] erforscht. Zudem sind in der Literatur mikrofluidische Ansätze zur kontrollierten Herstellung von Assemblaten beschrieben.^[125,126] Die verschiedenen Methoden zeigen unterschiedliche Vor- und Nachteile, sodass die Methode nach den Anforderungen an die Assemblate bzgl. deren Kristallinität, herzustellender Menge und Größe ausgewählt werden sollte.^[117–119,126,127]

Über die Destabilisierungsmethode kann beispielsweise eine Vielzahl von möglichen Assemblat-Formen hergestellt werden, wenn die Parameter für die Assemblierung richtig gewählt werden. Dadurch eignet sie sich besonders gut für die Untersuchung des Einflusses verschiedener Prozessparameter auf die resultierenden Assemblate.^[119] Emulsionsbasierte Methoden, wie die EISA, haben den Vorteil, dass sie schnell ablaufen und auch größere Mengen an Material hergestellt werden können.^[16,122] Durch den schnellen Herstellungsprozess ist die Größenverteilung der hergestellten sog. Suprapartikel (SP) jedoch häufig breit.^[117,122] Durch solvophobe Interaktionen können auch abweichende Formen wie kubische SP erhalten werden.^[128] Um die Größenverteilung der SP zu verbessern, stehen weiterhin mikrofluidische Ansätze zur Verfügung.^[126]

In dieser Arbeit wurde die EISA Methode^[16,17,129] für die Herstellung von SP auf Basis von Eisenoxid-Nanopartikeln aufgrund der genannten Vorteile verwendet. Die Grundlagen dieses Verfahrens werden im folgenden Unterkapitel erläutert.

4.2.1. Evaporationsinduzierte Selbstassemblierung

Die EISA Methode ist ein emulsionsbasierter Prozess zur Herstellung von SP auf Basis von Nanopartikeln. Vorteilhaft an der EISA ist die Vielfalt an zur Verfügung stehenden Tensiden für die Assemblierung und die schnelle Durchführbarkeit. Ebenfalls kann eine Vielzahl von Nanopartikeln oder Nanopartikelgemischen verwendet werden.^[17,117,118]

Für die Erzeugung einer Emulsion im EISA Prozess wird zunächst eine wässrige Tensidlösung unter starkem Rühren mit einer hydrophoben, organischen Nanopartikellösung gemischt, wie in **Abbildung 8** gezeigt ist.^[2] Dabei entstehen Öltröpfchen, die mit dem organischen Lösungsmittel gefüllt sind und die Nanopartikel enthalten. Die Öltröpfchen werden durch das Tensid in der wässrigen Phase stabilisiert. Nach der Emulsionsherstellung wird das Lösungsmittel unter moderatem Rühren der Emulsion verdampft, bis eine wässrige Dispersion der SP entstanden ist.^[16,17,117,118]

Für den EISA Prozess wurde eine Reihe an Parametern identifiziert, über die die Größe der SP eingestellt werden kann, darunter die Rührgeschwindigkeit, Tensid- und Nanopartikelkonzentration und die Art des verwendeten Tensids.^[16,17] In Bezug auf die Rührgeschwindigkeit wurde von verschiedenen Arbeitsgruppen beschrieben, dass höhere Rührgeschwindigkeiten bzw. Ultraschallbehandlung zu kleineren Aggregaten führen. Ursächlich dafür ist der höhere Energieeintrag, der die Stabilisierung von einer größeren Anzahl Öltröpfchen mit einer höheren Gesamtoberfläche ermöglicht. Der Durchmesser der einzelnen Öltröpfchen wird folglich verringert.^[16,17,129]

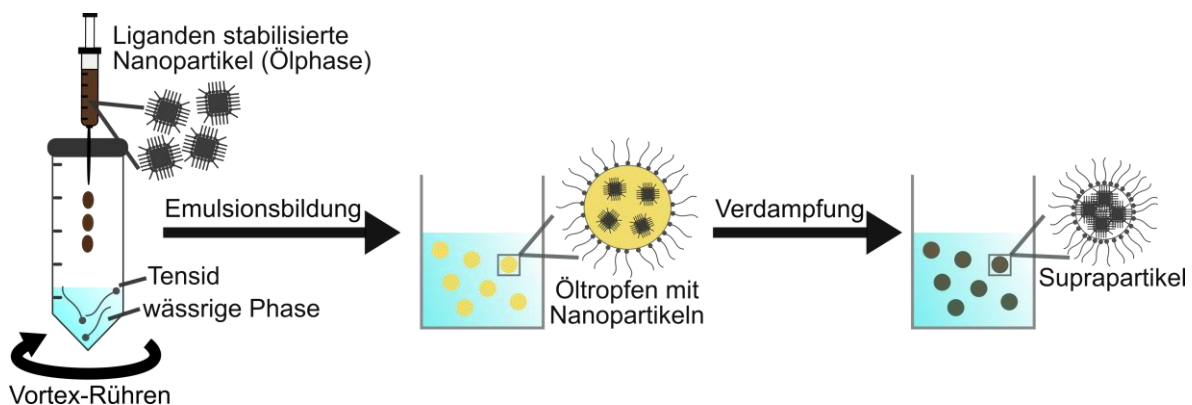


Abbildung 8: Schematische Darstellung der EISA Methode. Zunächst wird eine Emulsion aus einer wässrigen Tensidlösung und organischen Nanopartikeldispersion erzeugt. Dabei entstehen Öltröpfchen, die die Nanopartikel enthalten. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels entsteht eine Tensid-stabilisierte Dispersion aus Nanopartikel-Assemblaten. Darstellung mit freundlicher Genehmigung verändert nach Klauke et al.^[2] Lizenz: CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

Eine weitere Möglichkeit zur Größeneinstellung liefert die Konzentration des Tensids. Hierbei führen höhere Tensidkonzentrationen zu kleineren SP. Auch diese Beobachtung kann über die Oberfläche der Öltröpfen erklärt werden. So ermöglicht eine größere Menge an Tensid die Stabilisierung einer größeren Oberfläche und folglich kleinerer SP.^[2,16,17,129] Es gibt allerdings Einschränkungen in der Tensidkonzentration, unter bzw. oberhalb derer keine stabilen SP mehr erzeugt werden können. Zu geringe Tensidkonzentration führen nicht zur Bildung von stabilen Emulsionen, da die Öltröpfen nicht ausreichend durch das zur Verfügung stehende Tensid stabilisiert werden können. Bei sehr hohen Tensidkonzentrationen hingegen werden keine SP, sondern überwiegend einzelne Nanopartikel in der wässrigen Phase stabilisiert.^[16] Eine weitere Erhöhung der Tensidkonzentration führt hingegen zu einem Anstieg der SP-Größe, die von Paquet et al.^[16] auf das Ausbilden von geordneten Tensidstrukturen in der wässrigen Phase zurückgeführt wurde. Zwischen diesen Strukturen kommt es während des Emulgierens zu unterschiedlichen Scherkräften, woraus eine breitere Größenverteilung der SP resultiert.^[16] Zusätzlich kann die SP-Größe auch durch die Nanopartikelkonzentration eingestellt werden. Hierbei führen höhere Konzentrationen zu größeren SP.^[16,17,129]

Weiterhin kann die Art des Tensides Einfluss auf die Assemblatgröße nehmen. Grundsätzlich können Tenside in kationische, anionische und neutrale Tenside unterteilt werden.^[17] Zu den kationischen Tensiden gehört bspw. Dodecyltrimethylammoniumbromid (DTAB).^[124,128] Ein typisches anionisches Tensid, das häufig für den EISA Prozess verwendet wird, ist Natriumdodecylsulfat.^[16,17] Zu den nicht ionischen bzw. neutralen Tensiden zählt u.a. Polysorbat.^[122] Solche Tenside unterscheiden sich neben der Ladung auch in der Größe der hydrophilen Kopfgruppe und der Länge der hydrophoben Reste. Aus dem Verhältnis dieser beiden Strukturelemente kann das sog. Hydrophilie-Lipophilie Verhältnis^[130] berechnet werden, das Aufschluss über den Krümmungsradius einer Mizelle gibt.^[130-132] Je kleiner dieser Krümmungsradius ist, desto kleiner sind die gebildeten SP während des EISA Prozesses.^[122]

Neben den EISA Systemen mit einem Tensid, wie sie oben beschrieben sind, existieren auch Protokolle für EISA Prozesse mit Tensidmischungen. Für solche Systeme wurden teilweise abweichende Beobachtungen bzgl. des Einflusses des Tensids auf die SP-Größe gemacht.^[122] Da für die vorliegende Arbeit jedoch nur Systeme mit einem Tensid betrachtet wurden, werden diese Einflüsse an dieser Stelle nicht weiter diskutiert. Nähere Details zu EISA Prozessen mit Tensidmischungen sind in der Arbeit von Plunkett et al.^[122] zu finden.

Neben vollständig gefüllten Partikeln ist es u.a. im EISA Prozess auch möglich, hohle SP durch eine geeignete Parameterwahl zu assemblieren.^[129,133-135] Solche hohlen Strukturen weisen im Vergleich zu vollständig gefüllten SP eine größere Oberfläche auf, weshalb in der Literatur Einsatzmöglichkeiten zur Wasseraufbereitung^[136], im biomedizinischem Bereich^[137] oder für die Energiespeicherung^[137] vorgeschlagen werden. In der Literatur sind eine Vielzahl von hohlen SP auf Basis unterschiedlicher Nanopartikel und Nanopartikelmischungen beschrieben.^[135,136,138,139] Die Entstehung von hohlen SP im EISA Prozess wird häufig mit der Bildung von sog. Pickering-Emulsionen erklärt.^[133,140] Dabei handelt es sich um Nanopartikel-stabilisierte Emulsionen, die eine organische Phase in einer kontinuierlichen wässrigen Phase stabilisieren.^[133]

Lin et al.^[138] untersuchten bspw. die Selbstassemblierung unterschiedlich großer CdSe-Nanopartikeln an der Grenzfläche zweier Flüssigkeiten. Die größeren, 4.6 nm CdSe-Nanopartikel lagerten sich bevorzugt an der Oberfläche der SP an und umschlossen die kleineren (2.8 nm) Partikel.^[138] Chen et al.^[141] zeigten ebenfalls, dass sich größere CdSe Nanopartikel bevorzugt an der Oberfläche von SP anlagern und kleinere magnetische Nanopartikel im Inneren der SP verbleiben. Die erzeugten Kern-Schale SP waren jedoch vollständig mit Nanopartikeln ausgefüllt und nicht hohl. Park et al.^[135] untersuchten die Assemblierung von Eisenoxid-Nanopartikeln und Quantenpunkten sowie deren Mischungen. Die Gruppe zeigte, dass Parameter wie die Temperatur, das verwendete organische Lösungsmittel, die Nanopartikelgröße und der Organikanteil das Gleichgewicht zwischen hohlen und vollständig gefüllten Partikeln verschieben können.^[135]

4.2.2. Polymerverkapselung von Suprapartikeln

Nach der Herstellung können sowohl individuelle Nanopartikel als auch deren SP mit einem Polymer verkapselt werden, um die Stabilität der Partikel zu erhöhen, funktionelle Gruppen einzuführen und Nanokomposite zu erzeugen.^[16,55,142] Grundsätzlich kann eine solche Verkapselung mit organischen und anorganischen Materialien stattfinden.^[142] In dieser Arbeit wurde eine Verkapselung mit einer organischen Polystyrol Hülle in einer oberflächeninitiierten Polymerisation angestrebt, wie sie bereits von Kampfbeck et al.^[143] für individuelle Eisenoxid-Nanopartikel gezeigt wurde. Zusätzlich kann während der Polymerisation eine *in situ* Oberflächenfunktionalisierung der Polymerhülle vorgenommen werden.^[26,28,144,145]

Bei der radikalischen Polymerisation – die auch in dieser Arbeit verwendet wurde - handelt es sich um die am besten untersuchte Polymerisationsmethode.^[146] Im Allgemeinen sind radikalische Polymerisationen aus vier Reaktionsschritten aufgebaut. Zunächst wird die Reaktion durch bspw. eine thermische oder UV (Ultraviolett)-Initiation gestartet, woraufhin Radikale gebildet werden. Nach einer erfolgten Startreaktion, in der eine aktive Spezies für das Kettenwachstum gebildet wurde, kann diese durch Anlagerung von Monomeren zu Polymerketten heranwachsen. Radikalische Polymerisationen enden durch Abbruchreaktionen, in denen die radikalische Spezies durch Disproportionierung oder Rekombination abreagiert. Der Kettenabbruch ist irreversibel und beendet das Wachstum der Polymerkette.^[146] In freien radikalischen Polymerisationen entstehen durch die geringe Reaktionskontrolle Polymere, deren genaue Architektur nur limitiert beeinflusst werden kann.^[51]

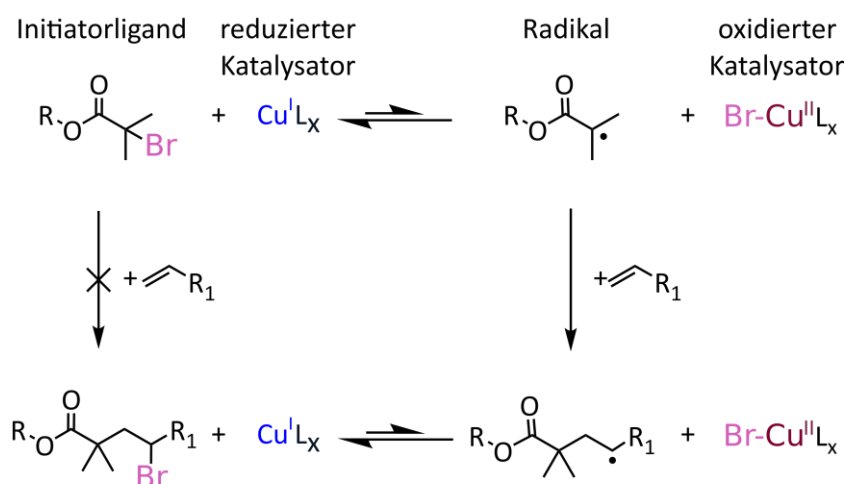
Um eine verbesserte Reaktionskontrolle in der radikalischen Polymerisation zu erzielen, wurde das Prinzip der kontrollierten radikalischen Polymerisation (engl.: *controlled radical polymerization*, CRP) entwickelt.^[51] Darin liegen die wachsenden Polymerketten in einer geringeren Konzentration vor als in der freien radikalischen Polymerisation, was die Anzahl der Kettenabbrüche drastisch reduziert.^[51,53] Um die geringen Konzentrationen an wachsenden, also reaktiven radikalischen Spezies zu erreichen, befinden sich die Polymerketten in einem Gleichgewicht zwischen aktiven und inaktiven Spezies, wobei das Reaktionsgleichgewicht auf der Seite der inaktiven Spezies liegt. Auf diese Weise können Polymere mit engen Molmassenverteilungen hergestellt werden.^[51,53,147] Für die Durchführung der CRP stehen verschiedene Methoden zur Verfügung, wie die Nitroxid-vermittelte radikalische Polymerisation^[147,148] (engl.: *nitroxide mediated radical polymerization*, NMP), die RAFT- (engl.: *reversible addition-fragmentation chain transfer*) Polymerisation^[149,150] und die radikalische Atomtransferpolymerisation^[20,21] (engl.: *atom transfer radical polymerization*, ATRP).

Die grundlegende Polymerisationstechnik in dieser Arbeit ist die ATRP, die 1995 unabhängig von Matyjaszewski und Mitarbeitern^[20] sowie Kato et al.^[21] beschrieben wurde. Sie beruht auf der Aktivierung eines Alkylhalogenids RX durch Oxidation eines Katalysators, z.B. eines Cu(I)-Katalysators.^[20,21] In dieser Aktivierung wird das Halogenid X in einer homolytischen Spaltung der R-X Bindung auf den Kupfer(I)-Katalysator übertragen und dadurch ein Radikal gebildet. Dieses Radikal kann durch Reaktion mit vorhandenem Monomer zu einer Polymerkette wachsen.^[20,53] Um den kontrollierten Charakter der

Reaktion zu erhalten, befindet sich jede radikalische Spezies im Gleichgewicht mit einer inaktiven, „schlafenden“ Spezies, die durch eine reversible Halogenierung des Radikals erhalten wird. Durch erneute homolytische Spaltung der R-X Bindung und Übertragung des Halogenids auf den Cu(I)-Komplex wird wieder die aktive radikalische Spezies erhalten.^[20,53] Der Reaktionsablauf der ATRP am Beispiel eines Alkylbromids ist in **Abbildung 9** dargestellt.^[20,51,53]

Nachteilig an der ATRP ist die Verwendung von Cu(I)-Katalysatoren, die sehr empfindlich auf Oxidation durch Luftsauerstoff reagieren.^[18,19] Um die Deaktivierung des Katalysators durch Oxidation zu vermeiden, muss dieser unter inerten Bedingungen gelagert und gehandhabt werden.^[18] Für eine einfachere Handhabung des ATRP-Katalysators wurde deshalb die Initiations-technik Aktivator generiert durch Elektronentransfer (*activator generated by electron transfer*, AGET) entwickelt.^[18,19] Darin wird ein stabiler Cu(II)-Katalysator verwendet, der *in situ* durch ein Reduktionsmittel wie Ascorbinsäure (engl.: *ascorbic acid*, AsAc) zu Cu(I) reduziert wird. Die Verwendung von Cu(II)-basierten Katalysatoren ermöglicht deren Handhabung unter ambienten Bedingungen.^[18,19] Der Mechanismus der AGET ATRP ist in **Abbildung 10** am Beispiel des Reduktionsmittels Ascorbinsäure gezeigt.^[19]

Initiation:



Propagation:



Abbildung 9: Darstellung der ATRP Reaktion eines Alkylbromids mit einem Vinylmonomer. Als Katalysator wird ein Liganden-stabilisierter Kupferkomplex verwendet. Mit freundlicher Genehmigung angepasst nach Wang et al.^[20] Copyright 1995 American Chemical Society.

Eine Methode zur quervernetzenden Verkapselung von Nanopartikelassemblaten stellten Guimaraes *et al.*^[54] und Li *et al.*^[156] vor. In diesem Ansatz wurde zunächst der Ligand in einer RAFT-Polymerisation hergestellt. Dieser Ligand wurde als Tensid für den EISA Prozess genutzt, um individuell-stabilisierte Eisenoxid-Nanopartikel in SP zu assemblieren. Anschließend wurden die modifizierten SP als Saat in einer thermisch initiierten radikalischen Saat-Emulsionspolymerisation eingesetzt.^[54,156] Die SP zeigten hohe anorganische Anteile sowie eine hohe magnetophoretische Mobilität. Allerdings muss für diese Verkapselungsmethode zunächst der RAFT-Initiator hergestellt werden.^[54] Um auf thermische und UV-Initiatoren zu verzichten, kann die Verkapselung von Nanopartikeln in einer ATRP durchgeführt werden.^[143,157,158] Ohno *et al.*^[157] beschichteten dafür SP basierend auf Zinkferrit-Nanopartikeln mit einer Silica-Schale, die anschließend mit ATRP Initiatorliganden mit einer Silan Ankergruppe modifiziert wurden. Durch die Verwendung von Silanen als Ankergruppe auf Silica Oberflächen kann es jedoch zu einer Homokondensation kommen, die zur Ausbildung von Multischichten auf der Oberfläche führt.^[159] Kegel und Mitarbeiter^[158] nutzen chlorierte Polymerkolloide, an deren Oberfläche Poly(*tert*-Butyl-Acrylat) mittels ATRP polymerisiert wurde, um das Zetapotential der Kolloide einzustellen. Anschließend wurden die Kolloide in Überstrukturen assembliert. Für die ATRP wurde jedoch ein Cu(I)-Katalysatorsystem verwendet, das die Handhabung des Katalysators unter inerten Bedingungen erfordert.^[158]

Um die Durchführung der ATRP an Nanopartikeln zu vereinfachen, beschrieben Kampfbeck *et al.*^[143] eine oberflächeninitiierte AGET ATRP an Eisenoxid-Nanopartikeln. Die Verkapselungs-Methode wurde im Rahmen vorausgegangener Arbeiten auf die Verkapselung von SP erweitert.^[160] Dieser Ansatz sollte in der vorliegenden Arbeit vertieft und für den Aufbau von Nanokompositen auf der Basis von Eisenoxid-Nanopartikeln genutzt werden.

4.3.Vernetzung von Nanopartikeln und Suprapartikeln

Bisherige biomimetische Nanokomposite aus Eisenoxid-Nanopartikeln wurden häufig irreversibel durch thermische Aktivierung der Doppelbindung des OA-Liganden auf der Nanopartikeloberfläche vernetzt.^[5,6,32,48] Eine reversible Vernetzung von Nanopartikeln und deren Assemblaten ermöglicht hingegen eine postsynthetische Verarbeitung und ein Recycling der Nanokomposite und erhöht dadurch die Lebensdauer.^[13,161] Um diese reversible Vernetzung zu erreichen, können kovalent adaptierbare Netzwerke (*covalent*

adaptable networks, CANs) genutzt werden.^[162,163] Bei den CANs handelt es sich um Polymere, die eine Dynamik in ihrem Netzwerk aufweisen.^[162,163]

Grundsätzlich können Polymere in drei Klassen eingeteilt werden: Duroplaste, Elastomere und Thermoplaste.^[146] Duroplaste, wie Epoxidharze, sind engmaschig vernetzte Polymere, die ihre Form nach einer Aushärtung auch bei einer Temperaturerhöhung nicht mehr verändern und dadurch eine mechanische und thermische Integrität aufweisen.^[146,162] Duroplaste werden beispielsweise als Beschichtungen, in Zwei-Komponenten Klebstoffen oder in biomedizinischen Bereichen eingesetzt.^[164] Aufgrund ihrer fehlenden Prozessierbarkeit nach der Aushärtung können sie jedoch nicht recycelt werden.^[164]

Im Gegensatz zu Duroplasten sind Elastomere weitmaschig vernetzt, wodurch sie elastisch verformbar sind. Die Verformbarkeit ist jedoch von der Glasübergangstemperatur T_g abhängig.^[146] Dabei handelt es sich um eine materialspezifische Temperatur, bei der sich die Eigenschaften einer amorphen Substanz ändern. Unterhalb von T_g liegt die Substanz in einem festen, glasartigen Zustand vor. Oberhalb von T_g geht das Material in einen gummiartigen, weichen Zustand über.^[146,165] Elastomere sind formstabil, daher kehren sie nach einer Belastung in ihre ursprüngliche Form zurück.^[146] Die Einsatztemperatur von typischen Elastomeren wie Kautschuk liegt oberhalb der T_g .^[146]

Bei der dritten Polymerklasse handelt es sich um Thermoplaste. Thermoplaste sind unvernetzte Polymere mit amorpher oder teilkristalliner Struktur, wobei Thermoplaste mit einer teilkristallinen Struktur sowohl amorphe als auch kristalline Bereiche enthalten.^[146,165] Ebenfalls können sie eine T_g aufweisen.^[146,162] Solche Materialien sind nach dem Auskühlen fest, können jedoch nach einer Temperaturerhöhung plastisch verformt werden, ohne dabei ihre molekulare Struktur zu verändern.^[162] Typische Thermoplaste sind unvernetztes Polystyrol, Polyamid und Polymethylmethacrylate.^[146,164]

CANs hingegen sind – im Gegensatz zu Thermoplasten – eine vernetzte Art von Polymeren, die sich im festen Zustand ähnlich wie Duroplaste verhalten.^[162,163] Nach einem Stimulus, wie z.B. Hitze, einer Änderung des pH-Wertes oder UV-Licht, sind jedoch dynamische Bindungsaustauschreaktionen in dem Material zu beobachten. Diese führen dazu, dass CANs nach dem Stimulus verformbar sind.^[162,163] Dadurch eignen sich CANs hervorragend für den Aufbau von Kompositmaterialien, da aufgetretene Defekte durch die selbstheilenden Eigenschaften der CANs kuriert werden können.^[163,166] Zudem können CANs recycelt

werden, was für das wachsende Interesse an nachhaltigen Materialien von Interesse ist.^[162,163,166]

Die Verformbarkeit von CANs nach externen Stimuli beruht auf der Aktivierung eines dynamischen Netzwerks durch den Stimulus. Vor dem Stimulus (z.B. niedrige Temperaturen in thermoresponsiven CANs) ist diese Dynamik im Polymernetzwerk unterdrückt und die Polymerketten sind in ihrer Position „eingefroren“.^[167] Nach dem Stimulus (z.B. eine Temperaturerhöhung) kann die Dynamik in der Polymerkette induziert werden, wodurch es zu Bindungsaustauschreaktionen, d.h., Bindungsbrüchen und neuen Bindungsknüpfungen, kommt. Durch diese Dynamik wird die post-synthetische Verarbeitbarkeit des Materials gewährleistet.^[162,166] CANs werden in verschiedene Untergruppen eingeteilt, die sich im Ablauf der Bindungsaustauschreaktionen unterscheiden. In assoziativen CANs wird zunächst eine neue Bindung geknüpft, bevor eine bereits bestehende gebrochen wird.^[163] Demgegenüber stehen die dissoziativen CANs, in denen zuerst eine bestehende Bindung gebrochen wird, bevor eine neue aufgebaut wird. Diese Unterschiede zwischen dissoziativen und assoziativen CANs sind in **Abbildung 11** schematisch dargestellt.^[163,167]

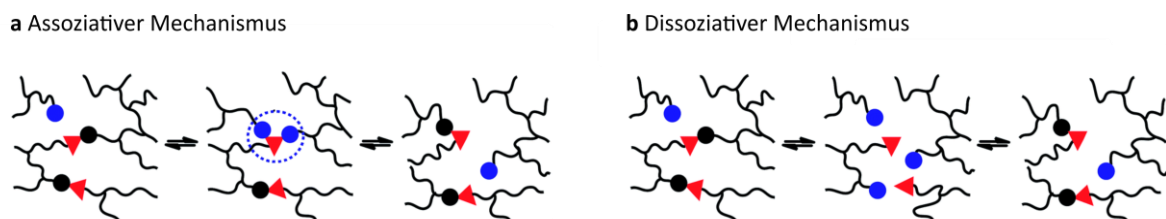


Abbildung 11: Gegenüberstellung der Bindungsaustauschreaktion im assoziativen Mechanismus (a) und dissoziativen Mechanismus (b) in CANs. Mit freundlicher Genehmigung übersetzt und angepasst nach Denissen et al.^[167] Lizenz: CC BY-NC 3.0, <https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>.

4.3.1. Assoziative Netzwerke

Wie bereits erwähnt, werden in assoziativen CANs zunächst neue Bindungen aufgebaut, bevor bestehende Bindungen gebrochen werden, sodass sich die Topologie innerhalb des Netzwerkes ändert. Durch den assoziativen Mechanismus bleibt jedoch die Netzwerkdichte aufgrund der schnellen Bindungsknüpfungen und -brüche auch während der Austauschreaktionen annähernd konstant.^[163]

Vitrimere stellen eine bekannte Gruppe von assoziativen Netzwerken dar, die erstmals 2011 von Leibler und Mitarbeitern^[168] vorgestellt wurden. Solche Materialien zeichnen

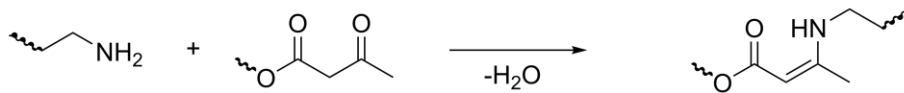
sich durch eine thermische Aktivierung der Bindungsaustauschreaktionen aus.^[161,167] Im Gegensatz zu Elastomeren weisen Vitrimere neben der Glasübergangstemperatur T_g auch eine Vitrifizierungstemperatur (auch: topologischer Gefrierübergang) T_v auf, unterhalb derer die Bindungsaustauschreaktionen eingefroren sind.^[163,167,168] In Vitrimeren liegt T_v häufig oberhalb von T_g . Solche Materialien befinden sich unterhalb von T_g in einem starren Zustand. Zwischen T_g und T_v zeigen die Materialien dann elastische Eigenschaften, bevor sie oberhalb von T_v zu einer viskoelastischen Flüssigkeit werden.^[169]

Ein wichtiger Parameter für die Einstellung der mechanischen Eigenschaften in vinylogenen Polyurethan Vitrimeren, die auch in dieser Arbeit verwendet wurden, ist das stöchiometrische Verhältnis (R -Verhältnis) aus Acetoacetatgruppen und Aminen.^[167,170] Damit in dem Vitrimernetzwerk Austauschreaktionen, sog. Transaminierungsreaktionen, stattfinden können, muss ein Überschuss an Aminen vorliegen. Dies ist der Fall, wenn das R -Verhältnis <1 ist.^[170] Die typischen Reaktionen in vinylogenen Urethan Vitrimeren sind in **Abbildung 12** dargestellt.^[161]

Eine besondere Eigenschaft von Vitrimeren, die auf dem assoziativen Mechanismus der Bindungsaustauschreaktionen beruht, ist das Formgedächtnis (*shape memory*).^[13,169,171] Dabei handelt es sich um eine temporäre induzierte Formänderung durch externe Stimuli, die Anwendungen z.B. in der Biomedizin, der Robotik oder in intelligenten Aktuatoren ermöglicht.^[169] Folglich können Vitrimere oberhalb von T_g unter externer Belastung mechanisch verformt werden und diese temporäre Form nach einer Abkühlung beibehalten. Durch eine Temperaturerhöhung über T_g kann die temporäre Form wieder in die ursprüngliche Form umgewandelt werden.^[163,169] Durch eine längere Erhitzung auf Temperaturen über T_v kann das Material in eine neue, dauerhafte Form umgeformt werden. Diese Eigenschaft beruht auf dem Austauschmechanismus der funktionellen Gruppen und spielt auch bei der Selbstheilung eine entscheidende Rolle.^[163]

Das Interesse an Vitrimeren in Forschung und Industrie steigt zunehmend, da Vitrimere aufgrund ihrer Eigenschaften die Vorteile von Duroplasten und Thermoplasten vereinen.^[162] Die Eigenschaften der Selbstheilung und das Formgedächtnis von Vitrimeren ermöglichen zudem, nachhaltige und langlebige Materialien herzustellen, die recycelt werden können.^[169] Daher ist es naheliegend, dass auch eine Einbettung von Füllstoffen in eine Vitrimermatrix untersucht wurde. Für solche Kompositmaterialien wurden u.a. Kohlenstoff-basierte Materialien unterschiedlicher Formen^[172–174], Glasfasern^[174], Silika^[175]-,

a) Kondensationsreaktion zwischen Aminen und Acetoacetatgruppen



b) Transaminierung in vinylogenen Urethanen



Abbildung 12: Reaktionen, die in vinylogenen Urethan Vitrimern auftreten. Mit freundlicher Genehmigung gekürzt nach Schenk et al.^[161] Lizenz: CC BY-NC 3.0, <https://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>.

Alumina^[176]- und Gold^[177]- (Nano-)Partikel eingesetzt. In Abhängigkeit des gewählten Füllstoffes konnten dadurch Komposite mit besonderen optischen und mechanischen Eigenschaften erhalten werden.^[161,169]

Weiterhin wurden in den letzten Jahren magnetoresponseive Komposite durch die Verwendung von magnetischen Partikeln als Füllstoffe untersucht, die potentielle Anwendungen in der Robotik haben.^[13,49,50] Dong et al.^[50] stellten beispielsweise Aktuatoren auf Basis von Eisenoxid-Mikropartikeln in selbstheilenden Vitrimern her. Darüber hinaus nutzten Diodati et al.^[49] speziell modifizierte, ferrimagnetische Eisenoxid-Nanopartikel, die über einen Silan-Liganden kovalent in das umgebende Vitrimernetzwerk angebunden werden konnten. Dadurch zeigten die Nanokomposite verringerte Relaxationszeiten im Vergleich zur reinen Vitrimermatrix und verbesserte Flussraten gegenüber Nanokompositen, in denen die Partikel nicht kovalent vernetzt waren. Die Relaxationszeit ist definiert als die Zeit, nach der die normierte Stressrelaxation den Wert $1/e$ des Ausgangsstresses in der dynamisch-mechanischen Analyse erreicht.^[49] Die beschleunigte Stressrelaxation ist auf die dynamischen Austauschreaktionen in CANs zurückzuführen. Die beschleunigten Flussraten wurden ebenfalls durch die Austauschreaktionen zwischen kovalent angebundenen Nanopartikeln und der Matrix zurückgeführt, die es der Matrix ermöglichen, schneller um die Nanopartikel zu fließen.^[49] Zusätzlich zeigten die von Diodati et al.^[49] synthetisierten Materialien selbstheilende Eigenschaften.

4.3.2. Dissoziative Netzwerke

In dissoziativen CANs stehen die Edukte der Reaktion in einem Gleichgewicht mit dem Produkt.^[163] Durch einen externen Stimulus, z.B. eine Temperaturerhöhung, wird das Gleichgewicht auf die Seite der Edukte verschoben. Als Folge kann sich die Vernetzungsdichte im Material teilweise drastisch ändern und zu einer Depolymerisation des Materials führen, was mit einer signifikanten Verringerung der Viskosität einhergeht.^[162,163] Ein bekanntes Beispiel für dissoziative CANs ist die Diels-Alder (DA) Reaktion zwischen Maleimid- und Furan-basierten Monomeren, deren Reaktion in **Abbildung 13** dargestellt ist.^[10,178] Die Temperatur der Hinreaktion liegt bei der genannten Reaktion bei 60 °C, während die Rückreaktion in die Ausgangsstoffe bei ca. 120 °C stattfindet.^[10]

Die DA-Reaktion wurde von verschiedenen Gruppen eingesetzt, um Nanopartikel thermoreversible miteinander zu vernetzen.^[10,12,179,180] Die Gruppe von Kickelbick^[10] entwickelte bspw. spezielle Liganden, die auf die Oberfläche von Eisenoxid-Nanopartikeln binden können und zusätzlich eine DA funktionale Gruppe tragen. Durch die Verwendung von geeigneten Quervernetzern wie Dimaleimiden oder Difuranen konnten die Partikel vernetzt werden und aufgetretene Defekte in Filmen durch die Thermoreversibilität der Reaktion kuriert werden. Es wurde jedoch auch gezeigt, dass die Effizienz der DA Reaktion mit stärker sterisch gehinderten Quervernetzern abnahm.^[10] Eine auf dem System von Schäfer et al.^[10] aufbauende Publikation von He et al.^[179] zeigte, dass auch Farbstoffe thermoreversibel über DA Reaktionen an Eisenoxid-Nanopartikel gebunden werden können. Allerdings trat bei dem Ligandenaustausch gegen eine DA modifizierte Phosphonsäure eine Aggregation der Partikel auf, die die Zugänglichkeit der funktionalen DA-Gruppen und damit die Effizienz der Reaktion möglicherweise noch weiter reduziert.^[179] Eine weitere Arbeit von Schütz et al.^[12] zeigte die thermoreversible Bindung von Maleimid-modifizierten Hämatit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)-Nanopartikeln an Furan-modifizierte Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)-Nanopartikel. Mögliche Einsatzgebiete der Materialien liegen in therapeutischen Anwendungen.^[12]

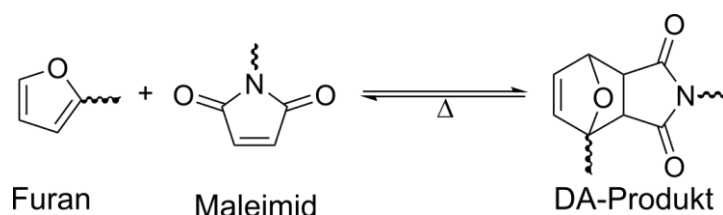


Abbildung 13: Hin- und Rückreaktion in einer DA-Reaktion zwischen Maleimid- und Furan-basierten Monomeren. Die Rückreaktion erfolgt nach einer Temperaturerhöhung ΔT . Mit freundlicher Genehmigung nach Gandini et al.^[178] Copyright 2013 Elsevier Ltd.

4.4. Irreversibel vernetzte Nanokomposite

In bisherigen Forschungsarbeiten wurden verschiedene Ansätze zur Herstellung biomimetischer Komposite verfolgt.^[36,181] So konnten bspw. transparente Nanokomposite auf Basis von Polyvinylalkohol und Silikatmineral-Nanosheets mittels *layer-by-layer* Abscheidung hergestellt werden.^[182] Weitere Herstellungsmethoden sind u.a. *freeze casting*^[36], mechanische Assemblierung^[183] oder chemische Selbstassemblierung^[5,6,32,48].

In vorausgegangenen Arbeiten im Rahmen des SFB 986 wurden biomimetische Nanokomposite auf Grundlage von Eisenoxid-Nanopartikeln in einer chemischen Selbstassemblierung hergestellt. Dafür nutzen Dreyer et al.^[6] sphärische, mit OA- stabilisierte und in Tetrahydrofuran (THF) dispergierte Nanopartikel. Nach einer erfolgten Selbstassemblierung der Nanopartikel in kubisch-flächenzentrierte (engl.: *face-centered cubic*, fcc) Superkristalle, wurden diese im Vakuum getrocknet, anschließend unter einer Stickstoffatmosphäre auf 350 °C erhitzt und gepresst. Unter den beschriebenen Bedingungen kam es zu einer thermisch induzierten Quervernetzung der Ölsäureliganden, in deren Folge Nanokomposite gebildet wurden. Die erhaltenen Materialien zeigten außergewöhnlich gute mechanische Eigenschaften, wie ein Elastizitäts (E)-Modul von ca. 60 GPa, eine Härte bis zu 4 GPa und Festigkeiten bis zu 630 GPa.^[6]

Dreyer et al.^[6] zeigten in ihrer oben beschriebenen Veröffentlichung, dass die verbesserten mechanischen Eigenschaften der hergestellten Nanokomposite auf einer thermisch induzierten Quervernetzung basieren. Der Mechanismus dieser Quervernetzung wurde später von Plunkett et al.^[5] aufgeklärt. Demnach handelte es sich um eine radikalische Autopolymerisation, die durch die Nanopartikel katalysiert wird. Während dieser Autopolymerisation kommt es zu einer Abspaltung von Wasserstoffatomen, die zur Radikalbildung führt. Dabei können Wasserstoffatome in der β -Position zur Doppelbindung aufgrund der Resonanzstabilisierung des entstehenden Radikals leichter entfernt werden als Wasserstoffatome in ungesättigten Liganden. Unter einer inerten Atmosphäre werden zudem höhere Temperaturen für die Abspaltung von Wasserstoffatomen benötigt. Durch die hohe Temperatur werden die Liganden zusätzlich stärker fragmentiert.^[5] Weiterhin kommt es in einer Stickstoffatmosphäre zu einer Entfernung von Sauerstoff aus dem Nanopartikelgitter.^[5,184] Unter Luftsauerstoff hingegen werden die Nanopartikel und Liganden aufgrund der höheren Verfügbarkeit von Sauerstoff oxidiert, weshalb weniger Fragmente der Liganden in der Gasphase beobachtet wurden. Zusätzlich konnte die Reaktionstemperatur

unter Luftsauerstoff auf 150 °C im Vergleich zu 325 °C unter einer inerten Atmosphäre reduziert werden. Unter einer Luftsauerstoffatmosphäre konnten durch die stärkere Vernetzung ebenfalls höhere E-Moduln und Härten in den Nanokompositen beobachtet werden.^[5] Weitere Forschungsarbeiten befassten sich u.a. mit dem Einfluss unterschiedlicher Ankergruppen und Alkylketten des Liganden^[5], des Lösungsmittels^[31] oder des Organiküberschusses^[32,48] sowie der Temperatur^[5,32] auf die mechanischen Eigenschaften der finalen Nanokomposite.

In einem alternativen Ansatz im Rahmen des SFB 986 von Georgopoulos et al.^[185] wurden sphärische Eisenoxid-Nanopartikel mit einer Polybutadiencarbonsäure modifiziert. Nach einer Sedimentierung der Nanopartikel wurden die Doppelbindungen des Liganden durch *hot-pressing* quervernetzt. Das resultierende Komposit erreichte ein E-Modul von 12-20 GPa und Härten zwischen 15-18 GPa bei organischen Anteilen bis zu 40 %.^[185]

In einer weiteren Publikation stellten Plunkett et al.^[43] Nanokomposite aus SP basierend auf sphärischen Eisenoxid-Nanopartikeln und einer irreversibel quervernetzten Epoxidmatrix her. Dabei wurden die SP zunächst mit einem Aminliganden modifiziert, thermisch quervernetzt (325 °C, Stickstoffatmosphäre) und anschließend in eine Epoxidmatrix eingebettet.^[43] Während direkt assemblierte und thermisch quervernetzte Nanopartikel ein E-Modul von ca. 25 GPa in der Nanoindentierung (Indentierungstiefe 2 µm, Organikanteil ~9 %) zeigten, reduzierte sich der E-Modul in den hierarchischen Nanokompositen (Organikanteil ~17 %) auf etwa 15 GPa.^[43] Dies ist auf den höheren organischen Anteil in dem hierarchischen Komposit durch das zusätzliche Epoxid zurückzuführen. Interessanterweise verringerte sich der E-Modul in der SP/Epoxid-Probe bei einer Erhöhung der Indentierungstiefe nicht weiter, was durch eine verringerte Rissausbreitung und folglich eine erhöhte Zähigkeit des Materials erklärt wurde.^[43]

In dieser Arbeit werden die hergestellten Materialien häufig anhand ihres E-Moduls und ihrer Härte charakterisiert. Der E-Modul E kann auf verschiedene Arten gemessen werden und beschreibt die Kraft, die aufgewendet werden muss, um ein Material zu dehnen. Für eine uniaxiale Dehnung ist der E-Modul die Proportionalitätskonstante zwischen der Spannung σ und der Dehnung ε . Dieser Zusammenhang ist in Gleichung 8 dargestellt und zeigt sich bspw. in Zug-Dehnungsexperimenten.^[146,165]

$$\sigma = E \varepsilon \quad (8)$$

Aus Nanoindentierungs-Messungen lässt sich E anhand von Gleichung 9 berechnen. Darin ist ν_s die Poissonzahl der Probe, E_r der reduzierte E-Modul und ν_i bzw. E_i die Poissonzahl bzw. der E-Modul des Indenter.^[186] Die Poissonzahl ist ein materialspezifischer Wert, der die Querkontraktion eines Materials unter Belastung beschreibt.^[146] Für viele Materialien liegt die Poissonzahl zwischen 0 und 0.5.^[187,188] Der reduzierte E-Modul E_r (Gleichung 10) beschreibt den Einfluss des nicht-rigiden Indenters auf die Eindringtiefe während der Belastung.^[186,189] Er hängt von der Projektion der Kontaktfläche der Indentierung A_p und Kontaktsteifigkeit S der Probe ab.^[186]

$$E = \frac{1 - \nu_s^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}} \quad (9)$$

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{S}{\sqrt{A_p}} \quad (10)$$

Die Härte H eines Materials ist der Quotient der maximalen Last L_{\max} während der Indentierung und der projizierten Kontaktfläche des Indenters mit der Probe (Gleichung 11).^[189]

$$H = \frac{L_{\max}}{A_p} \quad (11)$$

Die Nanoindentierung ist eine Methode zur Bestimmung von mechanischen Eigenschaften, z.B. der Härte und des E-Moduls eines Prüfkörpers mit nano- oder mikroskopischer Auflösung. Während der Messung wird typischerweise die Belastung des Materials gegen die Eindringtiefe aufgezeichnet. Eine typische Kurve ist in **Abbildung 14** gezeigt.^[186,189,190]

Das Messprinzip der Nanoindentierung beruht auf einer harten Indenterspitze mit bekannter Geometrie, die mit einer vordefinierten Belastungsrate in den Probenkörper gedrückt wird. Dabei wird gleichzeitig die aufgebrachte Last und die Eindringtiefe des Indenters in die Probe bestimmt.^[191] Es ergibt sich eine Last-Eindringtiefe-Kurve (vgl. **Abbildung 14**).^[189-191] Während der Belastung kommt es zunächst zu einer elastischen Verformung des Prüfkörpers, die bei einer höheren Belastung in eine plastische Verformung übergehen kann.^[189-191] Während des Herausziehens des Indenters aus der Probe wird die Entlastungskurve aufgezeichnet.^[190,191]

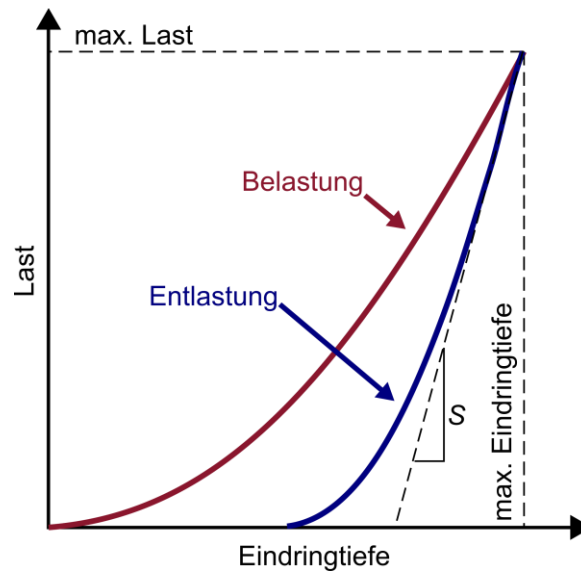


Abbildung 14: Schematische Last-Eindringtiefe-Kurve erhalten aus einer Nanoindentierungsmessung. Mit freundlicher Genehmigung übersetzt nach Li et al.^[190] Copyright 2002 Elsevier Science Inc.

Für die Berechnung des E-Moduls und der Härte wird die Kontaktsteifigkeit S benötigt. Diese kann wie in Abbildung 14 dargestellt aus der Steigung zu Beginn der Entlastungsphase bestimmt werden.^[190] Oliver und Pharr^[189] schlugen 1992 eine alternative Bestimmungsmethode zur kontinuierlichen Messungen der Kontaktsteifigkeit während der Belastung vor. Diese Methode ermöglicht schnellere Messungen sowie die kontinuierliche Messung der mechanischen Eigenschaften einer Probe.^[190] Für die Nanoindentierungsmessungen in dieser Arbeit wurde daher die kontinuierliche Messung der Kontaktsteifigkeit angewendet. Die kontinuierliche Messung der Kontaktsteifigkeit wird durch eine Überlagerung des Signals während der Belastung mit einer schnellen sinusoidalen Oszillation erreicht. Aus dem erhaltenen Signal können mithilfe eines frequenzspezifischen Verstärkers Daten generiert werden, die die kontinuierliche Messung der Kontaktsteifigkeit erlauben.^[190]

5. Zielsetzung und Problemstellung

Ziel dieser Arbeit war die Herstellung von Nanokompositen basierend auf Eisenoxid-Nanopartikeln. Die mechanischen und magnetischen Eigenschaften der Nanokomposite sollten dabei über den Füllgrad an anorganischen Nanopartikeln eingestellt werden. Zusätzlich sollten die Nanokomposite sowohl irreversibel als auch reversibel vernetzt werden.

Die Herstellung der Nanokomposite sollte nach verschiedenen kontrollierten *bottom-up* Ansätzen erfolgen. Dafür waren verschiedene Synthese- und Assemblierungsschritte notwendig, wie sie schematisch in **Abbildung 15** dargestellt sind. Die Grundbausteine für alle synthetisierten Nanokomposite sind superparamagnetische Eisenoxid-Nanopartikel (engl.: *superparamagnetic iron oxide nanoparticles*, SPIONs), die in einer modifizierten Synthese nach Yu et al.^[63] und Kampferbeck et al.^[1] synthetisiert werden können. Das Ziel war es, SPIONs mit einer hohen Formkontrolle sowie geringen Größenverteilungen herzustellen, um eine möglichst enge Packung der SPIONs in dem Nanokomposit zu erzielen. Für diesen Zweck wurden neben sphärischen SPIONs auch kubische SPIONs verwendet, da diese in einem ungestörten Gitter eine engere Packung ermöglichen.^[192] Für die Synthese der kubischen SPIONs basierend auf dem Vorläufer Eisenoxidhydroxid (α -FeOOH,

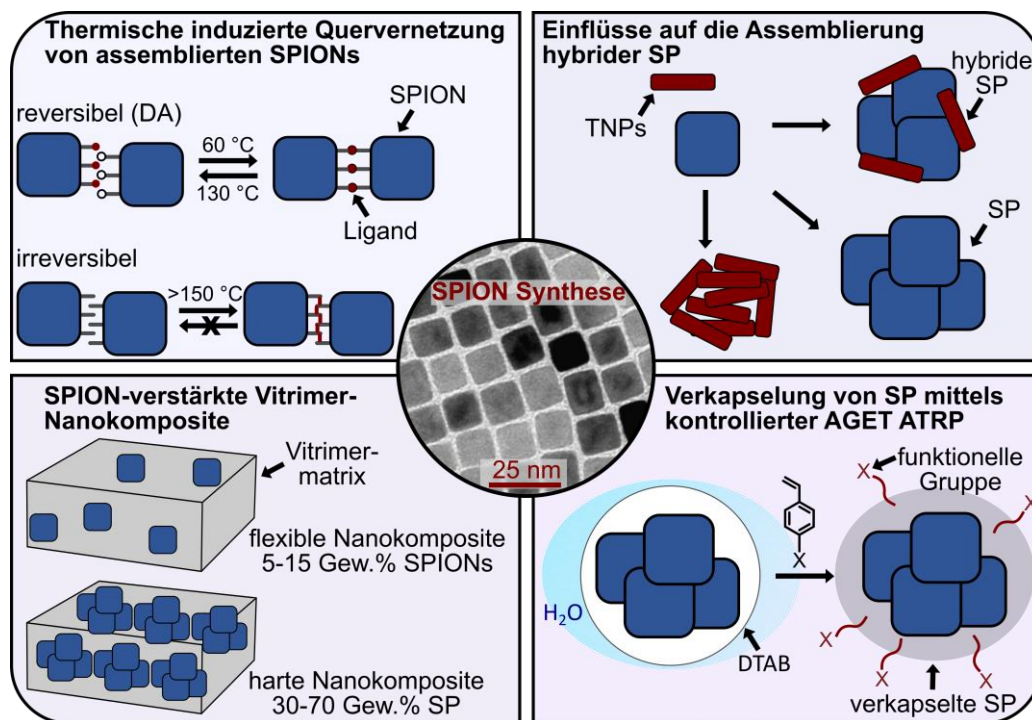


Abbildung 15: Überblick über verschiedene *bottom-up* Herstellungsarten von Nanokompositen, die in dieser Arbeit untersucht worden sind. Alle Nanokomposite basieren auf SPIONs.

Goethit) sollte dabei in der vorliegenden Arbeit der Wachstumsmechanismus aufgeklärt sowie der Einfluss verschiedener Präkursoren untersucht werden. Die Charakterisierung sollte mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Elementaranalytik (EA) und Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) sowie Röntgendiffraktion (eng.: *X-ray diffraction*, XRD) und thermogravimetrischer Analyse (TGA) erfolgen.

Die dargestellten kubischen SPIONs sollten nun in Kooperation mit der Arbeitsgruppe (AG) von Prof. Dr. Schneider (Institut für keramische Hochleistungswerkstoffe, Technische Universität Hamburg-Harburg) assembliert, thermisch quervernetzt und mittels Nanoindentierung charakterisiert werden.^[5] Die auf diese Weise erzeugten Nanokomposite sollten anschließend mit Nanokompositen basierend auf sphärischen SPIONs^[6] hinsichtlich der Elastizitäts (E)-Moduln verglichen werden.

Da die thermische Quervernetzung von SPIONs eine irreversible Vernetzungsmethode darstellt, können evtl. während der Assemblierung auftretende Defekte nicht korrigiert werden.^[5,6] Um dieses Problem zu lösen, sollten die SPIONs mit speziellen Liganden mit Diels-Alder (DA) Motiven modifiziert werden.^[10,33-35] Dafür wurden von Kooperationspartnern aus der AG von Prof. Dr. Abetz (Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg, UHH) diverse Liganden zur Verfügung gestellt. Die Liganden unterschieden sich in ihrer Ankergruppe, dem DA-Motiv sowie der Kohlenstoff-Kettenlänge. Zunächst sollten die SPIONs mit den Liganden modifiziert und der Ligandenaustausch mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS), TGA und FTIR charakterisiert werden. Anschließend sollten die SPIONs mittels DA-Brückenliganden quervernetzt werden, um die Thermoreversibilität der DA-Bindungen zu untersuchen. Weiterhin sollten die thermoreversibel quervernetzten SPIONs mittels Nanoindentierung untersucht und mit den irreversibel vernetzten SPIONs verglichen werden.

Ein weiterer Ansatz für die Synthese von thermoreversibel vernetzten Nanokompositen sind Vitrimere. Diese Stoffklasse erlaubt eine post-synthetische Verarbeitung und Recycling der Materialien.^[167] Um eine möglichst starke Bindung zwischen den SPIONs und dem Vitriemer zu erzeugen, wurde in der AG von Prof. Dr. Abetz (Institut für Physikalische Chemie, UHH) ein neuer Ligand basierend auf einer Phosphonsäure-Ankergruppe und einer Acetoacetat-Funktionalität hergestellt.^[3] In dieser Arbeit sollten anschließend sphärische und kubische SPIONs mit dem neuartigen Liganden modifiziert werden.^[3] Die Charakterisierung der modifizierten SPIONs erfolgte mittels DLS, FTIR, TGA und mit einem

Magnetometer mit vibrierender Probe (engl.: *vibrating sample magnetometer*, VSM). Anschließend wurden auf der Basis der modifizierten SPIONs von Gloria Signorato und Dr. Philipp Haida (beide AG von Prof. Dr. Abetz, Institut für Physikalische Chemie, UHH) SPION/Vitrimer Nanokomposite hergestellt. Die Materialien unterschieden sich sowohl in der Form, Größe und Funktionalität der SPIONs sowie in dem SPION Anteil an der Gesamtmasse. Der Fokus der Studie lag daher auf dem Einfluss der SPION-Form und -Größe auf den Magnetismus der Nanokomposite. Außerdem sollte durch die Oberflächenmodifikation der SPIONs untersucht werden, wie sich kovalente Bindungen zwischen den SPIONs und der Matrix auf die Eigenschaften des Komposits auswirken. Abschließend sollte gezeigt werden, dass die Nanokomposite aufgrund der Vitrimermatrix sowohl chemisch als auch mechanisch recycelt werden können.^[3]

Die oben beschriebenen Materialien stellen Nanokomposite auf der Basis von individuell stabilisierten SPIONs dar. Die Natur zeigt uns jedoch diverse Beispiele (u.a. Knochen, Perlmutter), in denen herausragende mechanische Eigenschaften auf die einzigartige Assemblierung von Nanomaterialien in mehreren Hierarchieebenen zurückzuführen sind.^[14,15,38] In einem bio-inspirierten Ansatz sollten daher zunächst kubische SPIONs nach einer optimierten evaporationsinduzierten Selbstassemblierung (EISA)^[2,16,17] in dreidimensionale Strukturen (Suprapartikel, SP) arrangiert werden. Dafür sollten sowohl SP basierend auf ausschließlich SPIONs sowie hybride SP aus SPIONs und Titandioxid-Nanoplättchen (TNPs) in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen hergestellt werden. Letztere Nanoplättchen wurden von Jana Struck (AG von Prof. Dr. Weller, Institut für Physikalische Chemie, UHH) zur Verfügung gestellt.^[193,194] Die Charakterisierung dieser SP sollte mittels hochauflösender TEM sowie Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (engl.: *energy-dispersive X-ray spectroscopy*, EDX) erfolgen.

Anschließend sollten die SP mit der Aktivator generiert durch Elektrontransfer (engl.: *activator generated by electron transfer*, AGET)^[18,19] radikalischen Atomtransferpolymerisation (engl.: *atom transfer radical polymerization*, ATRP)^[20,21] verkapselt werden. Dabei sollte insbesondere der Einfluss des Monomervolumens auf die Schalendicke und das Aufquellen der SP sowie deren magnetische Eigenschaften untersucht werden. Dazu wurden TEM, DLS, TGA, Kleinwinkel-Röntgenstreuung (engl.: *small-angle X-ray scattering*, SAXS) und VSM-Messungen für die Charakterisierung verwendet.^[2] Die dargestellten, verkapselten SP eignen sich neben dem Aufbau von hierarchisch strukturierten Nanokompositen auch als magnetische Trägermaterialien für biomedizinische Anwendungen.^[55]

Insbesondere für letztere potentielle Anwendungen sind funktionelle Gruppen in der Polymerhülle notwendig. Daher sollte über FTIR und Zeta-Potential-Messungen gezeigt werden, dass eine Funktionalisierung der Polymerhülle durch eine Co-Polymerisation mit Styrol-basierten Monomeren, z.B. Vinylbenzoesäure oder Vinylbenzylazid, möglich ist.^[2] Die hybriden SP sollten ebenfalls mit der AGET ATRP verkapselt werden. Zusätzlich sollte auch eine UV-initiierte Verkapselung der hybriden SP durchgeführt werden, die durch die photokatalytische Aktivität der TNPs möglich wird.^[193,195] Die SP aus der AGET ATRP sowie UV-initiierten Polymerisation sollten dann auf der Basis von VSM-, TGA- und TEM-Analysen miteinander verglichen werden.

In einem letzten Schritt sollten die SPION-basierten SP in Kooperation mit Florian C. Klein (AG von Prof. Dr. Abetz, Institut für Physikalische Chemie, UHH) in eine Vitri-mer/Epoxid-Matrix^[30] eingebettet und mechanisch charakterisiert sowie mittels VSM und REM analysiert werden. Dafür sollten die SP zunächst thermisch gehärtet^[5,43] und anschließend mit unterschiedlichen Füllgraden in ein Vitri-mer eingebettet werden. Die mechanischen Eigenschaften der erhaltenen, hierarchisch strukturierten Nanokomposite wurden mittels Nanoindentierung analysiert.

6. Ergebnisse & Diskussion

6.1. SPION Synthese

In dieser Arbeit wurden überwiegend kubische Nanopartikel für den Aufbau von hierarchisch strukturierten Materialien verwendet, da kubische Nanopartikel raumfüllender gepackt werden können als sphärische Nanopartikel.^[192] Um dem dafür benötigten Bedarf an superparamagnetischen Eisenoxid-Nanopartikeln (engl.: *superparamagnetic iron oxide nanoparticles*, SPIONs) nachzukommen, wurde in einer vorausgegangenen Studie eine vereinfachte Synthese für die Herstellung von kubischen Eisenoxid-Nanopartikeln entwickelt.^[1,160] Dies geschah in Zusammenarbeit mit Dr. Michael Kampferbeck (Arbeitsgruppe (AG) von Prof. Dr. Weller, Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg, UHH). Die Vorschrift ist an die Arbeiten von Yu et al.^[63] und Li et al.^[66] angelehnt. Bei der Synthese handelt es sich um einen einstufigen Prozess zur Herstellung von SPIONs durch die thermische Zersetzung des Präkursors Eisenoxidhydroxid (α -FeOOH, Goethit). Weiterhin wurde im Laufe dieser Arbeit eine Hochskalierung der Synthese durchgeführt, die die Herstellung von bis zu 13 g SPIONs in einem Ansatz ermöglicht.^[1]

Um die Reproduzierbarkeit der Synthese basierend auf FeOOH zu überprüfen, wurden insgesamt 5 FeOOH-Präkursoren (P1-P5) untersucht. Die Herstellerangaben sowie die Reinheiten der unterschiedlichen Präkursoren sind in Tabelle A1 (Anhang) gelistet. Zunächst wurden alle Präkursoren mittels Elementaranalytik (EA), Röntgendiffraktion (engl.: *X-ray diffraction*, XRD), Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) und thermogravimetischer Analyse (TGA) charakterisiert, um mögliche Unterschiede aufzudecken. In einem nächsten Schritt wurde dann der Einfluss ausgewählter Präkursoren auf die SPION-Form sowie Reproduzierbarkeit der SPION-Kantenlänge untersucht.

6.1.1. Charakterisierung verschiedener FeOOH-Präkursoren

In der Natur gibt es vier verschiedene Modifikationen von Eisen(III)oxidhydroxid. Die α -Modifikation (Goethit) ist die stabile Modifikation von Eisen(III)oxidhydroxid.^[196,197] Goethit kristallisiert in einer orthorhombischen Kristallstruktur und ist antiferromagnetisch.^[198] Unter Erhitzung und Wasserabspaltung kann Goethit in Hämatit (α -Fe₂O₃)

umgewandelt werden.^[199] Die β -FeOOH Modifikation (Akaganeit) kristallisiert in einem monoklinen Kristallsystem. Häufig enthält die Modifikation neben Eisenkationen, Sauerstoff und Wasserstoff noch zusätzlich Chloridionen.^[200] Die γ -Modifikation (Lepidokrokit) kristallisiert wie Goethit in der orthorhombischen Kristallstruktur.^[197] Die δ -Modifikation (Feroxyhyt) kristallisiert in einem hexagonalen Kristallsystem.^[197]

Für die Charakterisierung der 5 verschiedenen, kommerziellen FeOOH-Präkursoren (P1-P5) wurden zunächst die Wasserstoff (H)- und Eisen (Fe)-Anteile durch die EA ermittelt und mit dem theoretischen Gewichtsanteil an H und Fe in reinem Goethit verglichen. Die Ergebnisse sind zusammen mit der Reaktion von wässrigen Dispersionen von P1 und P3 auf externe Magnetfelder in **Abbildung 16** gezeigt.

Die durch EA-Messungen ermittelten Eisengehalte (hellblaue Säulen, Abbildung 16a) schwanken zwischen ca. ~ 60 und ~ 70 %. In reinem FeOOH wäre ein Eisenanteil von ~ 63 % zu erwarten. Eine Verunreinigung der Proben durch Eisenoxide, wie Magnetit (Fe_3O_4 , 72 Gew.% Fe) und Maghemit (Fe_2O_3 , 70 Gew.% Fe) würde zu einer Erhöhung der Eisenanteile im Vergleich zur FeOOH Referenz führen. Die Wasserstoffgehalte (dunkelblaue Säulen) sind für P1, P2 und P4 relativ ähnlich mit ca. 1.3 Gew.% und weichen damit von den Wasserstoffgehalten von P3 und P5 ab (jeweils ~ 0.4 Gew.%). Im Gegensatz zum Eisengehalt würde der Wasserstoffgehalt bei einer Verunreinigung mit Eisenoxid-Modifikationen im Vergleich zur Goethit-Referenz sinken. Aufgrund der teilweise großen struk-

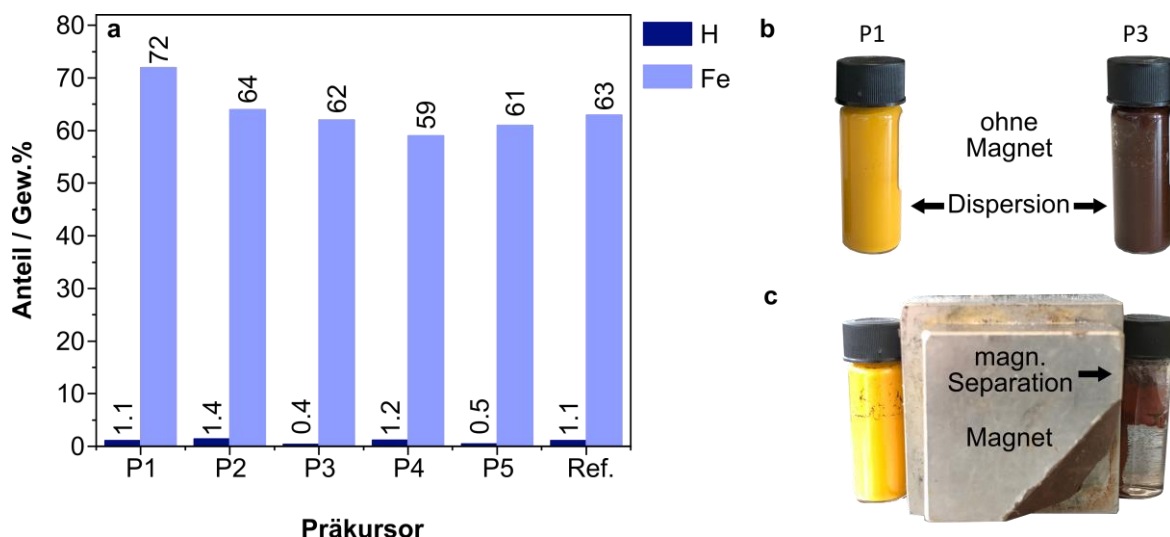


Abbildung 16: a) Gewichtsanteile von Wasserstoff- (H, dunkelblaue Säulen) und Eisen (Fe, hellblaue Säulen) in P1-P5 im Vergleich zu den theoretischen Anteilen in der Goethit-Referenz (Ref.). b) Wässrige FeOOH-Dispersionen von P1 und P3 (Konzentration ~ 10 mg mL⁻¹) ohne den Einfluss eines äußeren Magnetfeldes. c) Die Dispersion von P3 wird im Gegensatz zu P1 durch äußere Magnetfelder angezogen.

turellen Ähnlichkeiten oder ähnlichen Zusammensetzungen der verschiedenen Eisenoxid- und Eisenoxidhydroxid-Modifikationen ist es allerdings schwierig, eine Aussage über Verunreinigungen und Phasenzusammensetzungen zu tätigen.^[56,197]

Neben der EA wurden die verschiedenen Präkursoren in wässriger Dispersion auch hinsichtlich ihres Verhaltens auf externe Magnetfelder (NdFeB Quadermagnet, N40, Haltekraft ca. 100 kg)^[201] untersucht (vgl. Abbildung 16b, c). Für diesen Test wurden die Präkursoren P1 und P3 ausgewählt, da sie sich laut den EA-Ergebnissen am stärksten unterschieden. Während P3 (rötliche Dispersion) durch den Magneten angezogen wird, zeigt P1 (gelbliche Dispersion) keine Reaktion auf das Magnetfeld (c). Letzteres Verhalten ist von α -FeOOH zu erwarten, da es sich um ein antiferromagnetisches Material handelt.^[198] Die Reaktion von P3 auf das externe Magnetfeld zeigt, dass es sich hierbei um ein magnetisches Material, wie bspw. die Eisenoxide Magnetit oder Maghemit handeln könnte.^[56] Eine solche Modifikation würde ebenfalls die geringeren Wasserstoffgehalte aus der EA Untersuchung für P3 erklären. Gleichzeitig, sind die Eisenanteile im Vergleich zu Goethit jedoch nicht erhöht. Möglicherweise handelt es sich bei P3 nicht um eine reine Substanz, sondern um eine Mischung aus verschiedenen Modifikationen. Zudem sind die Farben der beiden Dispersionen stark unterschiedlich. Die rötliche Farbe des P3 könnte ebenfalls auf eine mögliche Eisenoxid-Verunreinigung hindeuten.^[56]

Für eine genauere Bestimmung der Modifikationen wurden weiterhin XRD-, FTIR- und TGA-Messungen an den unterschiedlichen Präkursoren durchgeführt. Die erhaltenen Kurven sind in **Abbildung 17** gezeigt. Aus den XRD-Daten (Abbildung 17a) wird schnell ersichtlich, dass nicht alle Präkursoren dieselbe Modifikation aufweisen.

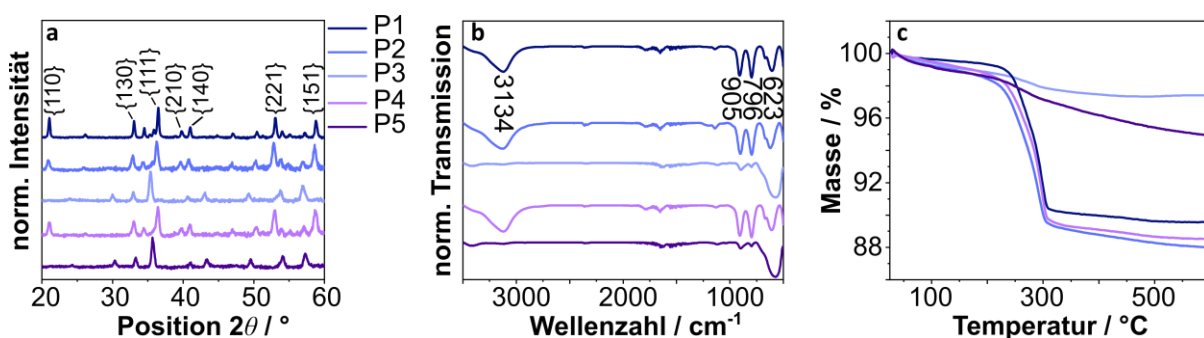


Abbildung 17: a) XRD-Daten der Präkursoren P1-P5 zeigen teilweise abweichende Reflexe für P3 und P5. Die Millerschen Indizes der charakteristischen Reflexe der α -FeOOH Modifikation sind zugeordnet nach AMCSD 0016643.^[202] b) FTIR-Spektren deuten teilweise auf unterschiedliche Modifikationen hin. Die angegebenen Wellenlängen gehören zur α -FeOOH Modifikation.^[203] c) TGA-Kurven zeigen unterschiedliche Masseverluste, wobei die Masseverluste von P3 und P5 deutlich geringer sind.

Die Diffraktogramme von P1, P2 und P4 zeigen die charakteristischen Reflexe für Goethit, denen die entsprechenden Millerschen Indizes zugeordnet sind.^[202] Die Referenzkarte für Goethit wurde aus der amerikanischen Mineralogen Kristallstruktur Datenbank (engl.: *american mineralogist crystal structure database*, AMCSD) erhalten. Im Gegensatz zu P1, P2 und P4 unterscheiden sich P3 und P5 sowohl in der Anzahl und auch in der Position der Reflexe, was das Vorliegen einer anderen Modifikation belegt. Die Analyse der Diffraktogramme führte nicht zu einer eindeutigen Zuordnung der Modifikation. Dafür wurden die Diffraktogramme mit den Diffraktogrammen der häufig vorkommenden Eisenoxid- und -oxidhydroxid-Modifikationen (z.B. Lepidokrokit^[203], Magnetit^[204] und Maghemit^[205]) verglichen. Möglicherweise bestehen P3 und P5 aus einer Mischung verschiedener Eisenoxide und -hydroxide, die die Reflexe von Goethit überlagern und dadurch die Aufklärung der Modifikationen mittels XRD erschweren.^[206]

Weiterhin wurden FTIR-Spektren der verschiedenen Präkursoren aufgenommen, die in Abbildung 17b zu sehen sind. Es zeigte sich ein ähnlicher Trend wie in den Diffraktogrammen. Die Schwingungsbanden von P1, P2 und P4 konnten den gekennzeichneten Banden aus dem Vergleichsspektrum von Goethit zugeordnet werden.^[203] Die FTIR-Messungen unterstützen somit die Annahme, dass es sich bei den genannten Präkursoren um α -FeOOH handelt. Für P3 und P5 fehlen diese charakteristischen Schwingungsbanden entweder vollständig, wie z.B. im Falle der OH-Schwingung bei 3134 cm^{-1} oder sie treten in einer geringen Intensität auf, wie die Schwingungen bei 905 und 796 cm^{-1} (OH-Deformationsschwingungen).^[199,203] Letztere Banden deuten darauf hin, dass die Goethit Modifikation zumindest in geringen Anteilen vorhanden ist. Die dem Goethit zugeordnete Schwingung bei 623 cm^{-1} wird möglicherweise durch die breite Fe-O Schwingung bei ca. 595 cm^{-1} (vgl. Schwingung in P3 und P5) überlagert.^[203,207] Die breite Fe-O-Schwingung deutet zusammen mit der fehlenden OH-Bande bei 3134 cm^{-1} auf eine Eisenoxidmodifikationen, wie z.B. Magnetit und Maghemit, in den Präkursoren P3 und P5 hin.^[203] Diese Modifikationen sind häufig ferrimagnetisch, was die bereits diskutierte Reaktion auf äußere Magnetfelder erklären würde.^[56]

Zusätzlich zu den XRD- und FTIR-Messungen wurden TGA-Messungen durchgeführt (Abbildung 17c). Es bestätigte sich erneut, dass die Kurven von P3 und P5 von den restlichen Präkursoren abweichen. Während P1, P2 und P4 Masseverluste von 10-12 Gew.% aufweisen, zeigte sich für P3 und P5 nur ein geringer Masseverlust von 2 bzw. 5 Gew.%. Wie bereits von Ruan et al.^[199] beschrieben wurde, enthält Goethit Hydroxylgruppen, die bei

erhöhter Temperatur abgespalten werden. Aus der Abspaltung resultiert ein Masseverlust, der zwischen ca. 220-300 °C in den TGA-Kurven beobachtet werden kann.^[199] Da der Masseverlust zu einem geringen Anteil auch in P2 und P5 auftritt, scheinen die Hydroxylgruppen auch in diesen Präkursoren anwesend zu sein. Insbesondere in P5 findet der Masseverlust jedoch über einen längeren Zeitraum (ca.250-600 °C) statt, was auf einen anderen Zersetzungsvorgang hindeutet. Insgesamt scheinen die Masseverluste in den TGA-Messungen zudem mit den Wasserstoffgehalten aus der EA zu korrelieren. Wie bereits diskutiert, kann der Wasserstoff in Form von Hydroxylgruppen in den Proben vorkommen und bei erhöhten Temperaturen abgespalten werden.^[199]

Zusammenfassend deuten die Ergebnisse darauf hin, dass kommerzieller Goethit teilweise durch andere Eisenminerale, wie Magnetit oder Maghemit, verunreinigt sein könnte. Solche Verunreinigungen lassen sich bereits optisch an der Farbe des Präkursors oder dem magnetischen Verhalten einer wässrigen Präkursor-Dispersion erkennen.^[56] Im Falle einer Magnetit Verunreinigung würde der Präkursor neben Fe³⁺-Kationen auch Eisen²⁺-Kationen enthalten,^[56] die die Nukleation beeinflussen könnten.

6.1.2. Einfluss der Präkursorqualität auf die Formkontrolle

Die thermische Zersetzung von FeOOH ist eine einstufige Synthese zur formkontrollierten Herstellung von kubischen und sphärischen SPIONs.^[1,63,66] Für die Synthese von sphärischen SPIONs wird der Präkursor FeOOH in dem Lösungsmittel 1-Oktadecen (ODE) und dem Liganden Ölsäure (engl.: *oleic acid*, OA) gelöst und anschließend unter einer Stickstoffatmosphäre auf 325 °C erhitzt. Währenddessen bildet sich aus dem Präkursor das Monomer Eisenoleat, aus dem die Nanopartikel nach der Nukleation gebildet werden.^[63] Die Synthese der kubischen SPIONs verläuft analog zur Synthese der sphärischen SPIONs. Um eine Formkontrolle zu erhalten, wird jedoch ein Teil der OA durch Natriumoleat (NaOL) ersetzt.^[1,66] In einem nächsten Schritt wurde der Einfluss der Präkursoren P1 und P3 auf die Formkontrolle während der SPION Synthese untersucht, da sich die beiden Proben entsprechend der Charakterisierung in Kapitel 6.1.1 deutlich voneinander unterscheiden. Die Ergebnisse, die in diesem Kapitel gezeigt werden, wurden in Zusammenarbeit mit Alice Schoppa (AG von Prof. Dr. Weller, Institut für Physikalische Chemie, UHH) im Rahmen ihres Praktikums erhoben.

Abbildung 18 zeigt Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Aufnahmen von SPIONs nach der thermischen Zersetzung von P1 und P3 unter ansonsten gleichen Synthesebedingungen. Zusätzliche Photographien der Präkursoren in Abbildung 18 zeigen deutliche Farbunterschiede, die auf verschiedene Modifikationen hindeuten. TEM-Aufnahmen von SPIONs synthetisiert mittels des gelblichen P1 in Abbildung 18a zeigen eine hervorragende Formkontrolle und geringe Standardabweichungen von unter 7 % (vgl. Histogramme der TEM-Auszählung in Abbildung A1, Anhang). Außerdem sind die mittleren Größen der sphärischen und kubischen SPIONs mit 12 bzw. 11 nm annähernd gleich groß, was auf eine ähnliche Anzahl an Nukleationskeimen mit anschließendem Partikelwachstum schließend lässt.^[73] Für die Synthese der kubischen SPIONs wurde 1/3 des OA- Liganden durch Natriumoleat substituiert.^[1] Das Fe:Ligand-Verhältnis lag bei allen Synthesen bei 1:3.

In Abbildung 18b sind vergleichbare Syntheseansätze gezeigt, die sich nur in der Wahl des Präkursors unterscheiden. Die sphärischen SPIONs, synthetisiert mittels des bräunlichen P3, zeigen ebenfalls eine gute Formkontrolle. Im Vergleich zu den sphärischen SPIONs basierend auf P1 ist die Standardabweichung allerdings geringfügig von $\sim 7\%$ auf ca. 9% erhöht. Dies kann entsprechend des Lamer-Modells durch eine breitere Nukleationsphase erklärt werden.^[73] Folglich wurden Nukleation und Wachstum weniger effizient voneinander getrennt. Zusätzlich zeigte sich bei der Synthese kubischer SPIONs basierend auf

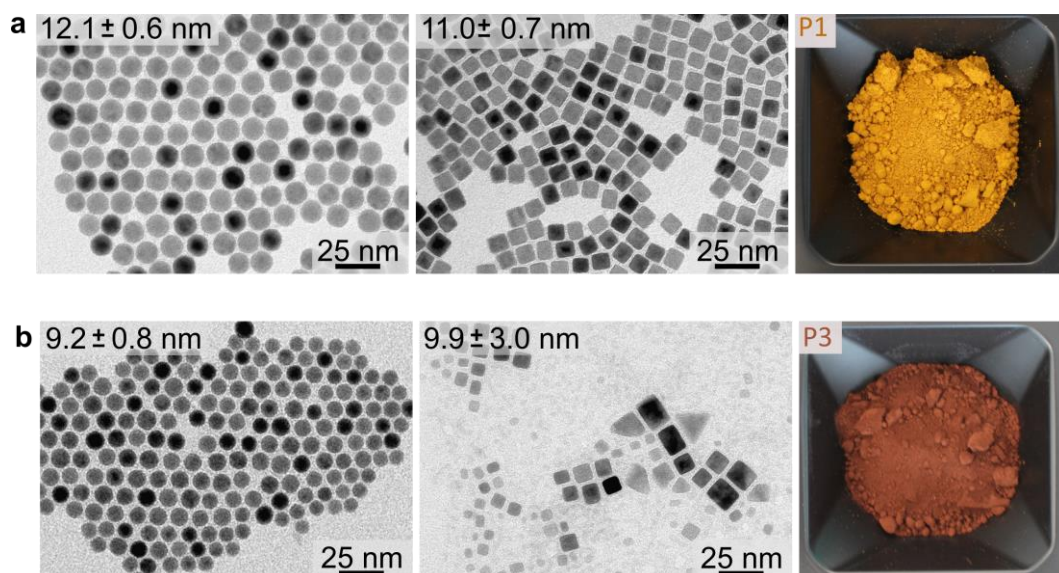


Abbildung 18: a) TEM-Aufnahmen von sphärischen und kubischen SPIONs aus einer Synthese mit dem gelblichen P1. b) TEM-Aufnahmen von sphärischen und kubischen SPIONs synthetisiert mit dem bräunlichen P3. Insbesondere bei der Synthese der kubischen SPIONs sind deutliche Unterschiede in der Form- und Größenkontrolle erkennbar. Alle Synthesen wurden mit einem Fe:Ligand-Verhältnis von 1:3 durchgeführt.

P3 eine verringerte Formkontrolle, da neben kubischen Formen auch andere Formen auftraten (s. TEM Abbildung 18b, dreieckige bzw. unförmige Projektionen). Zudem kann eine bimodale Verteilung der SPION Größen beobachtet werden (vgl. Abbildung A1, Anhang). Die mittlere Kantenlänge der kubischen SPIONs beträgt ca. 10 nm, allerdings liegt die Standardabweichung bei 30 % (nicht kubische SPIONs wurden bei der Auszählung nicht berücksichtigt). Möglicherweise wurde die bimodale Verteilung durch eine zweite Nukleation aufgrund der Präkursorzusammensetzung verursacht.^[73] In diesem Fall spielt das NaOL eine wichtige Rolle im Monomeraufbau, da die verbreiterte Standardabweichung nicht in den sphärischen SPIONs, basierend auf demselben Präkursor, auftrat. Zudem sind die mittleren Größen der SPIONs basierend auf P3 grundsätzlich geringer als die der SPIONs basierend auf P1. Ursächlich hierfür könnte ein geringerer Anteil an Eisen (vgl. Abbildung 16a) sein.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse, dass die Reproduzierbarkeit der SPION-Synthese basierend auf FeOOH stark von der Qualität des Präkursors abhängt. Insbesondere für die formkontrollierte Synthese von kubischen SPIONs ist es notwendig, auf eine hohe Reinheit des Präkursors zu achten.

6.1.3. Einfluss des Präkursors auf die SPION-Größe

Weiterhin wurden basierend auf den Präkursoren P1 und P2 kubische SPIONs hergestellt, um die Reproduzierbarkeit der SPION-Größeneinstellung zu untersuchen.^[1] Dafür wurden mit beiden Präkursoren mehrere Synthesen mit unterschiedlichen OA-Konzentrationen durchgeführt, um SPIONs mit unterschiedlichen Kantenlängen zu erhalten (die Daten von P2 sind zusätzlich in Ref.^[1] veröffentlicht). Die beiden Präkursoren P1 und P2 wurden ausgewählt, da sie in der Charakterisierung ähnliche Ergebnisse erzielten und daher in beiden Fällen SPIONs mit einer hohen Formkontrolle synthetisiert werden sollten.

Abbildung 19 zeigt die Kantenlängen der SPIONs (erhalten durch TEM-Auszählungen). Die SPIONs wurden unter Verwendung von P1 und P2 (dunkelblaue bzw. hellblaue Punkte) unter ansonsten identischen Reaktionsbedingungen synthetisiert. Die entsprechenden Histogramme der SPIONs sind in Abbildung A2 im Anhang dargestellt. Die ermittelten Kantenlängen zeigen, dass die Größe bei beiden FeOOH-Präkursoren mit zunehmenden Fe:Liganden- (OA/NaOL) Verhältnis zunimmt. Dieses Verhalten wurde bereits in

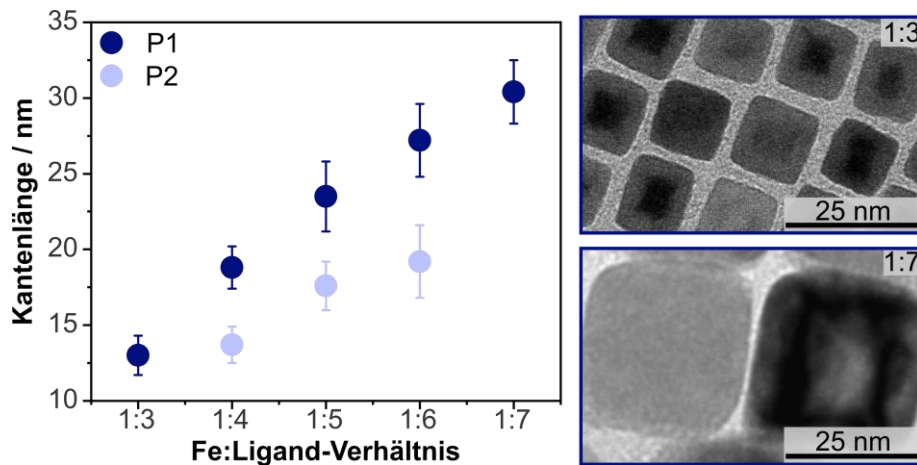


Abbildung 19: Unterschiedliche Kantenlängen resultieren aus der Synthese von SPIONs basierend auf verschiedenen Präkursoren (P1 und P2) unter ansonsten identischen Reaktionsbedingungen. Die TEM-Ausschnitte zeigen repräsentative Aufnahmen von ca. 13 nm (Fe:Ligand-Verhältnis 1:3) und ca. 30 nm großen (Fe:Ligand-Verhältnis 1:7) SPIONs basierend auf P1. Die gezeigten hellblauen Datenpunkte resultieren aus der Synthese mit P2 und sind in Ref.^[1] veröffentlicht (Copyright 2021 American Chemical Society).

vorausgegangenem Arbeiten beobachtet und durch eine verzögerte Monomerbildung durch höhere Ligandenkonzentrationen erklärt.^[1,63] Daraus resultieren weniger Keime in der Nukleationsphase, die folglich zu größeren Nanopartikeln wachsen.^[73] Zusätzlich ist in Abbildung 19 zu sehen, dass mit P1 bei gleichem Fe:Ligand-Verhältnis größere SPIONs synthetisiert wurden als mit P2. Die Ergebnisse der EA der beiden Präkursorverbindungen zeigten gemittelte Eisenanteile von 72 bzw. 64 Gew.% für P1 und P2 (vgl. Abbildung 16a), die vermutlich ursächlich für die beobachteten Unterschiede der Kantenlängen bei ansonsten identischen Reaktionsbedingungen sind. Bei einer gleichen Einwaage enthält P1 eine höhere Konzentration an Eisen, aus dem mehr Monomer aufgebaut werden könnte und später für das Wachstum der SPIONs zur Verfügung stünde.^[73] Aufgrund der ausgezeichneten Formkontrolle und der Charakterisierung von P1 (vgl. Kapitel 6.1.1) wird nicht davon ausgegangen, dass signifikante Verunreinigungen in dem Präkursor enthalten sind. Trotzdem zeigt P1 einen höheren Fe-Anteil als die anderen Goethit Proben P2 und P4. Es konnte nicht geklärt werden, worauf der höhere Eisenanteil zurückzuführen ist.

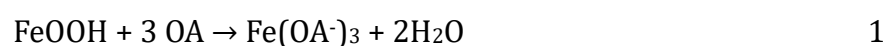
Zusammenfassend enthalten unterschiedliche Präkursoren des kommerziell erhältlichen FeOOH unterschiedliche Eisenkonzentrationen, die die Reproduzierbarkeit der SPION-Kantenlänge während der Synthese batchübergreifend reduzieren. Durch eine Anpassung der FeOOH-Massen in der Synthese könnten die Unterschiede jedoch ausgeglichen werden. Daher eignet sich die vorgestellte Synthese gut, um große Mengen der Nanopartikel

herzustellen.^[1] Zusätzlich zeigt die Methode insbesondere gegenüber zweistufigen Nanopartikelsynthesen auf der Basis von Eisenoleat (FeOL) den Vorteil, dass die Präkursoren einfacher verfügbar sind, wodurch mehrere Synthesen mit dem gleichen Präkursor durchgeführt werden können. Weiterhin handelt es sich um eine einstufige Synthese, die Arbeitszeit spart und weniger Lösungsmittel benötigt als bisherige SPION Synthesen.^[1,66]

6.1.4. Einblicke in den Wachstumsmechanismus

In der vorgestellten Synthese basierend auf dem FeOOH-Präkursor werden zunächst Wüstit-Nanopartikel gebildet, die während der Lagerung unter Luftsauerstoff zu Magnetit/Maghemit-Nanopartikeln oxidieren.^[1] Die Oxidation ist dabei größenabhängig, so dass Nanopartikel mit Durchmessern >18 nm einen Wüstitkern behalten und Kern-Schale-Nanopartikel bilden.^[1,29]

In einer vorangegangenen Publikation vermuteten wir, dass eine verlangsamte Monomerbildungsrate durch die Zugabe von NaOL ursächlich für die Entstehung von Nanokuben ist.^[1] Das Monomer Fe(OA⁻)₃ bildet sich entsprechend der Reaktionsgleichung 1 aus OA und FeOOH (während der Reaktion entstehen verschiedene Eisenoleat-Komplexe aus Eisenkationen und Oleatanionen OA⁻).^[4] Dabei werden zwei Äquivalente H₂O freigesetzt.^[1] Für die Synthese der kubischen SPIONs wird jedoch ein Teil der OA durch NaOL ersetzt.^[1,66] Nach Kovalenko et al.^[67] verschiebt das NaOL das Gleichgewicht zwischen protonierter und deprotonierter OA. Folglich wird die untenstehende Reaktionsgleichung gestört, da die deprotonierte OA nicht direkt mit dem FeOOH reagieren kann und somit die Monomerbildung verzögert.^[1] Nach Kampferbeck et al.^[1] würde durch das verlangsamte Wachstum die Monomeranlagerung bevorzugt an den thermodynamisch instabileren Facetten von Wüstit stattfinden, bis die thermodynamisch stabilste {100} Facette vorliegt und die Nanopartikel somit die thermodynamisch favorisierte kubische Form aufweisen.



Um den postulierten Wachstumsmechanismus zu bestätigen, wurde im Rahmen dieser Arbeit das Wachstum der SPIONs durch das Entnehmen von Proben während der Synthese untersucht.^[4] Die während der Synthese entnommenen Proben wurden mittels TEM analysiert. Ausgewählte TEM-Aufnahmen der SPIONs, die während der Wachstumsphase entnommen wurden, sind in **Abbildung 20** dargestellt und weisen auf einen anderen als

den ursprünglich vorgeschlagenen Wachstumsmechanismus hin.^[1] Zunächst entstehen kleine Keime während der Nukleation ($t = -340$ s). Diese wachsen durch Anlagerung von Monomer auf die $\{111\}$ Facetten in die $\langle 111 \rangle$ Richtung, wodurch eine sog. Oktapod-Form gebildet wird.^[4] Diese Form wurde bereits in früheren Arbeiten beobachtet.^[4,81] Zudem zeigen die TEM-Aufnahmen, dass der Zeitpunkt der Schwarzfärbung der Dispersion ($t = 0$) nicht, wie zunächst vermutet^[1], der Zeitpunkt der Nukleation ist. Stattdessen findet die Nukleation bereits vorher ohne eine optische Veränderung der Dispersion statt. Die Farbänderung scheint daher lediglich den Zeitpunkt zu markieren, an dem die wachsenden SPIONs eine gewisse Größe überschritten haben. Das folgende Wachstum geschieht zunächst durch fortschreitende Anlagerung des Monomers auf die $\{111\}$ Facetten. Anschließend kommt es zur weiteren Anlagerung von Monomer auf thermodynamisch instabileren Facetten, wobei sich mehr und mehr die kubische Form der Nanopartikel mit den thermodynamisch stabilen $\{100\}$ Facetten ausbildet.^[1,4] Die kubischen SPIONs liegen ~ 7 Minuten nach der Nukleation vor. Das beschriebene Wachstum stimmt somit mit vorherigen Beobachtungen von Feld et al.^[4] und Bau et al.^[81] überein.

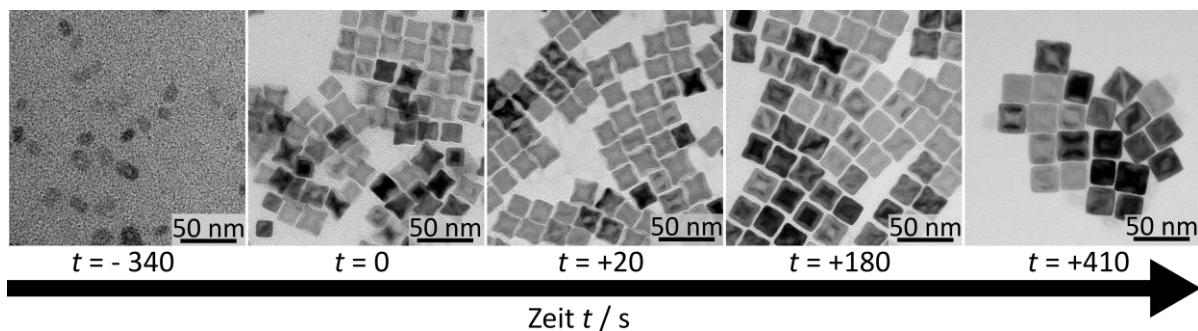


Abbildung 20: TEM-Aufnahmen von SPIONs, die zu unterschiedlichen Zeitpunkten während der Synthese entnommen wurden, zeigen Oktapod-förmige Zwischenprodukte bei der Bildung kubischer SPIONs. $t = 0$ entspricht dem Zeitpunkt, an dem sich die Dispersion schwarz färbte.

6.2. Quervernetzung von SPIONs

In vorausgegangenen Arbeiten des SFB 986 wurden sphärische SPIONs eingesetzt, um daraus Nanokomposite mit hohen Härten und Elastizitäts- (E) Moduln nach dem Vorbild von Perlmutter herzustellen.^[5,6,31,32,48] In diesen Arbeiten wurde festgestellt, dass es für eine Verbesserung des E-Moduls, Biegemoduls, der Härte und der mechanischen Festigkeit essentiell ist, dass die SPIONs nach einer erfolgten Selbstassemblierung durch eine thermisch induzierte Reaktion der Ligandenreste kovalent vernetzt werden.^[6] Der Mechanismus dieser irreversiblen Vernetzung wurde später von Plunkett et al.^[5] aufgeklärt. In dieser

Arbeit sollten nun in enger Zusammenarbeit mit Mitarbeitern der AG von Prof. Dr. Schneider (Institut für keramische Hochleistungswerkstoffe, Technische Universität Hamburg-Harburg, TUHH) die Einflüsse der Nanopartikelform auf die mechanischen Eigenschaften untersucht werden. Dafür wurden anstelle der sphärischen SPIONs kubische SPIONs verwendet. Weiterhin wurde untersucht, inwieweit die Größe der SPIONs und deren Oberflächenmodifikation das E-Modul beeinflussen. Die Ergebnisse sind im folgenden Kapitel gezeigt.

6.2.1. Irreversible Quervernetzung

Für die irreversible Vernetzung von kubischen Nanopartikeln wurden OA- und Oleylphosphat (OPh)-stabilisierte SPIONs mit Kantenlängen von ~ 14 und ~ 22 nm verwendet. Die Liganden OA und OPh unterscheiden sich ausschließlich in der Ankergruppe (Carbonsäure bzw. Phosphonsäure, vgl. Abbildung 4), sodass unterschiedliche Eigenschaften der Nanokomposite u.a. auf die Bindung zwischen SPION Oberfläche und Ligand zurückgeführt werden können.^[48] Weiterhin können kubische SPIONs aufgrund ihrer Form theoretisch raumfüllender gepackt werden als sphärische SPIONs^[192], wodurch die Überlappung der Liganden zwischen den Nanopartikeln vergrößert sein sollte. Folglich könnte bei der thermischen Vernetzung eine größere Anzahl an Quervernetzungen auftreten, die die Festigkeit des Materials im Vergleich zu Nanokompositen auf der Basis sphärischer SPIONs beeinflussen.^[5]

Um die Auswirkungen des Liganden auf die E-Moduln der Nanokomposite zu untersuchen, wurden kubische OA-stabilisierte SPIONs hergestellt.^[1] Diese SPIONs wurden anschließend teilweise mit OPh modifiziert.^[48] Nach der Synthese bzw. der Oberflächenmodifizierung wurde die Belegungsichte des Liganden ungefähr auf eine Monolage eingestellt.^[71,196,208] Der Begriff Belegungsichte beschreibt dabei die theoretische Oberflächenbelegung von Nanopartikeln mit Liganden und schließt sowohl gebundene als auch ungebundene Liganden ein. Die tatsächliche Belegungsichte der ausschließlich an die Oberfläche gebundenen Liganden kann daher nicht aus den Daten berechnet werden.^[143] Um die Begriffe in dieser Arbeit kurz zu halten, wird die theoretische Belegungsichte in dieser Arbeit als Belegungsichte bezeichnet. Eine Übersicht der hergestellten Proben, inkl. TEM-Aufnahmen, TGA- und Dynamische Lichtstreuung (DLS)-Messungen sind in **Abbildung 21** zu sehen. Die Ergebnisse der EA sowie die Histogramme der TEM-

Größenausählung sind in Tabelle A2 und Abbildung A3 im Anhang dargestellt. Die Probenbezeichnung erfolgte durch Nennung des Liganden und der Kantenlänge. Demnach besteht die Probe OA14 beispielsweise aus 14 nm großen OA-stabilisierten SPIONs.

Die TEM-Aufnahmen in Abbildung 21a-d zeigen kubische SPIONs mit ausgeprägten Kanten und Ecken sowie einer einheitlichen Größenverteilung. Die ermittelten Kantenlängen betragen 14.0 ± 1.1 (OA14) und 13.7 ± 1.2 nm (OPh14) sowie 21.9 ± 2.2 (OA22) und 21.3 ± 1.5 nm (OPh21). Die DLS-Intensitätsverteilungen (Abbildung 21e) zeigen monomodale Größenverteilungen mit Polydispersitätsindizes (PDIs) unter 0.15 und unterstützen somit die Ergebnisse der TEM Analyse. Die ermittelten Durchmesser und *z-average* Werte (vgl. Tabelle A3, Anhang) aus den DLS-Messungen der Proben sind größer als die Kantenlängen aus der TEM Auszählung, da im DLS die Liganden- und Solvathülle zur Bestimmung des hydrodynamischen Durchmessers mit einbezogen werden.^[209]

Die Belegungsdichte der Partikeloberfläche mit Liganden wurde sowohl mittels TGA-Messungen (Abbildung 21f), bestimmt aus dem Masseverlust bei 600 °C, als auch mittels EA-Untersuchungen analog zu Kampfferbeck et al.^[143] und Plunkett et al.^[5] bestimmt. Die TGA-Messungen ergaben Belegungsdichten von 3.6 (OA14) Liganden nm⁻² und 3.2 Liganden nm⁻² (OPh14) sowie 5.8 (OA22) und 2.4 Liganden nm⁻² (OPh21). Aus den Ergebnissen der EA-Untersuchungen (vgl. Tabelle A2, Anhang) wurden abweichende Belegungsdich-

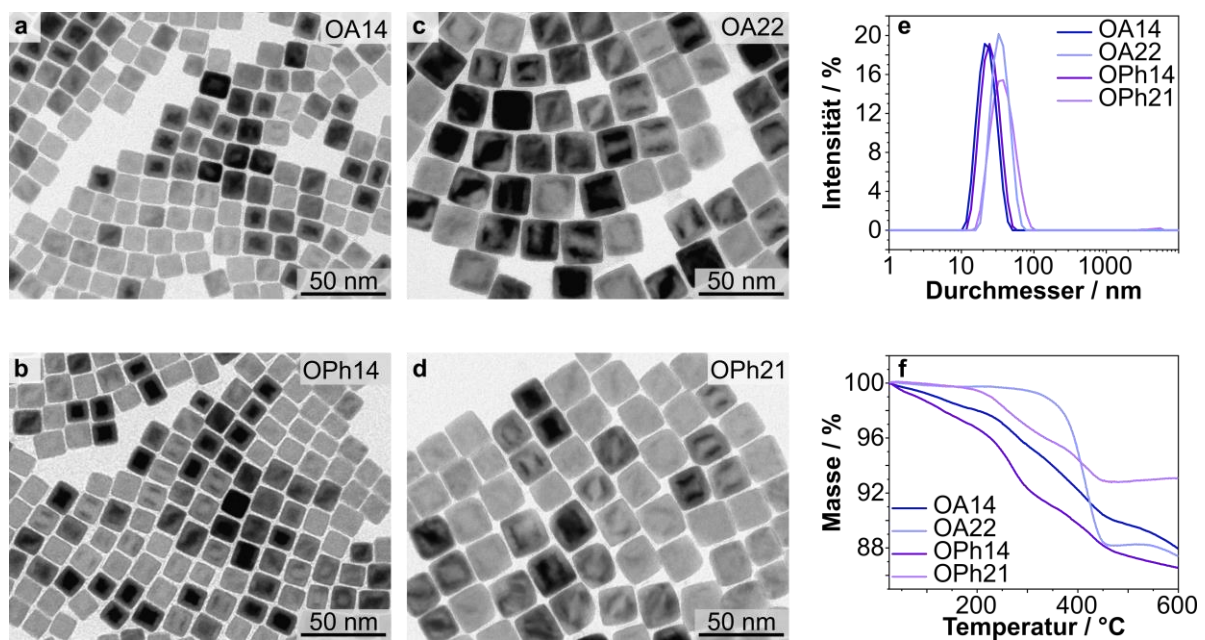


Abbildung 21: a, b) TEM-Aufnahmen von OA14 bzw. OPh14. c, d) TEM-Aufnahmen von OA22 bzw. OPh21. e) DLS-Intensitätsverteilungen der unterschiedlichen SPION-Proben zeigen monomodale Größenverteilungen. f) TGA-Kurven derselben SPIONs zeigen die Masseverluste zur Bestimmung des organischen Anteils bei 600 °C.

ten von 4.1 und 3.5 Liganden nm^{-2} (OA14 bzw. OPh14) sowie 7.6 und 3.2 Liganden nm^{-2} (OA22 bzw. OPh21) berechnet. Mit Ausnahme der Probe OA22 liegen somit alle Belegungsdichten im Bereich der Literaturwerte von 2.8-4.2 Liganden nm^{-2} für Ölsäure^[71,208] und 3.3 Liganden nm^{-2} für Phosphat^[196] auf Magnetit. Für die Probe OA22 konnte der OA-Gehalt jedoch nicht weiter reduziert werden, da die SPIONs sonst aggregierten. Da OPh stärker an SPION-Oberflächen bindet und somit die Dichte der im Gleichgewicht gebundenen Liganden höher ist, könnte eine kolloidale Stabilisierung schon bei geringerer Gesamtmenge des Liganden erzielt werden.^[7-9,31] Entsprechend dieser Interpretation zeigen die Ergebnisse generell, dass für die Stabilisierung von SPIONs bei gleicher Kantenlänge grundsätzlich mehr OA-Moleküle als OPh-Moleküle notwendig sind. Zusätzlich zeigen die Ergebnisse aus den EA-Messungen im Vergleich zu den TGA-Messungen höhere Belegungsdichten, was auf die verschiedenen Messmethoden unter unterschiedlichen Atmosphären und die damit einhergehende Zersetzung der Liganden zurückzuführen ist.^[5,208]

Charakterisierung der Nanokomposite

Aus den charakterisierten SPIONs wurden anschließend Nanokomposite von Dr. Alexander Plunkett und Dr. Yasmin Koldehoff (beide AG von Prof. Dr. Schneider, Institut für keramische Hochleistungswerkstoffe, TUHH) Nanokomposite nach der Vorschrift zur Assemblierung von Sphären aus früheren Arbeiten hergestellt.^[5,6,31,32] Die Charakterisierung erfolgte mittels Nanoindentierung.

Die Assemblierung der SPIONs erfolgte mittels Lösungsmittelverdampfung (LV). Bei dieser Methode wird das Lösungsmittel einer hochkonzentrierten SPION-Dispersion langsam verdampft, bis die getrockneten, assemblierten Nanopartikel als Pulver zurückbleiben.^[31,32,48] Anschließend wird das Pulver bei 325 °C für 30 Minuten unter einer Stickstoffatmosphäre getempert, um die SPIONs über die Doppelbindungen der Liganden zu vernetzen.^[5,6] **Abbildung 22** zeigt Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen von assemblierten und quervernetzten SPIONs mit unterschiedlichen Kantenlängen und Ligandenmodifikationen (Anmerkung: Die Aufnahmen zeigen die Bereiche der Nanokomposite mit der höchsten Ordnung). Zur Abgrenzung der Nanokompositproben von den nicht-vernetzten SPION Proben wird für Erstere ein NK_ vor den Probennamen gesetzt. Die REM-Aufnahmen der assemblierten SPIONs vor der Quervernetzung (ungepresst) sind in Abbildung A4 im Anhang zu sehen. Da die Ordnung der SPIONs innerhalb der Pro-

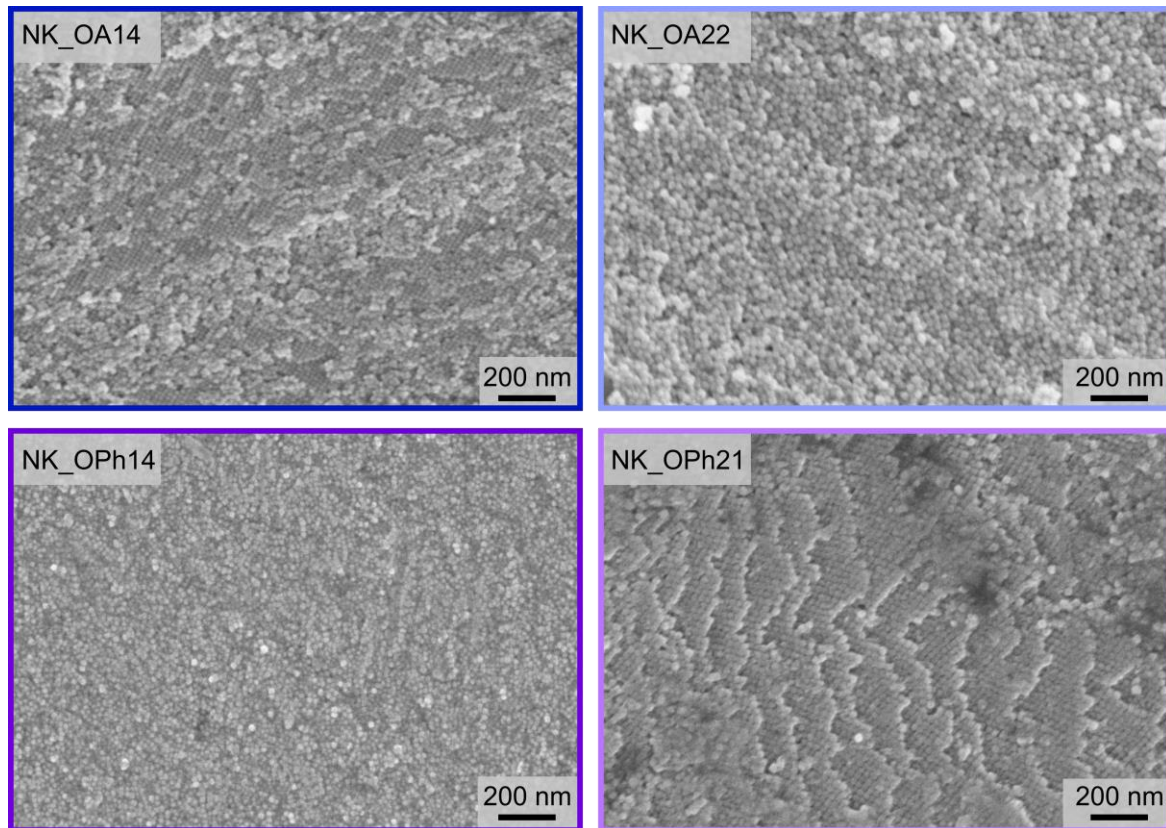


Abbildung 22: REM-Aufnahmen von Nanokompositen basierend auf NK_OA14 (dunkelblauer Rahmen) bzw. NK_OPh14 (violetter Rahmen) sowie NK_OA22 (hellblauer Rahmen) bzw. NK_OPh21 (hell-violetter Rahmen). Einige der Proben zeigen Bereiche mit hoher SPION-Ordnung.

ben stark von dem untersuchten Bereich abhängt, ist die Kristallinität der SPIONs vor und nach der Quervernetzung jedoch schwierig zu vergleichen.

Anhand der REM-Aufnahmen von Proben nach der Assemblierung und Quervernetzung ist zu erkennen, dass insbesondere die Probe NK_OPh21 Bereiche mit einer hohen Ordnung aufweist. Die Probe NK_OA14 zeigt zumindest noch kleinere Bereiche mit geordneten SPIONs, während in den Proben NK_OPh14 und NK_OA22 keine langreichweitige SPION-Ordnung zu erkennen ist. Dies lässt darauf schließen, dass sich SPION Proben mit geringen Belegungsdichten (OPh21, 3.2 Liganden nm^{-2} im Vergleich zu OA22, 7.6 Liganden nm^{-2}) bevorzugt in superkristalline Strukturen assemblieren lassen. Allerdings ist die Belegungsdichte der SPION Probe OPh14 vergleichbar (3.5 Liganden nm^{-2}), weshalb vermutlich auch die Größenverteilung der SPION-Kantenlängen einen Einfluss auf deren Anordnung während der Assemblierung hat. Dies liegt an der Ausbildung von weniger Defekten in Superkristallen, wenn die Standardabweichung der individuellen Nanopartikel geringer ist.^[210] Die Ergebnisse zeigen daher, dass die Ordnung von kubischen SPIONs in

Superkristallen sowohl von der Belegungsdichte als auch von der Standardabweichung der SPION-Kantenlängen abhängt, wie bereits in einer früheren Studie gezeigt wurde.^[210]

Die E-Moduln der verschiedenen Nanokomposite vor (leere Quadrate) und nach dem Tempern bei 325 °C (gefüllte Quadrate) wurden aus Nanoindentierungs-Messungen mit einer Eindringtiefe von 300 nm bestimmt und sind in **Abbildung 23a** aufgetragen. Anhand der E-Moduln ist zu erkennen, dass das Tempern (325 °C, 30 Min, N₂) in allen Proben zu einer Erhöhung des E-Moduls führt. Dies ist auf die Ausbildung von Quervernetzungen der SPION-Liganden während des Temperns zurückzuführen.^[5,6] Der Anstieg des E-Moduls durch die Temperaturbehandlung folgt der Reihenfolge NK_OA22, NK_OA14, NK_OPh14 und NK_OPh21. Die Stärke des Anstiegs ist abhängig von der Belegungsdichte der SPION-Liganden (vgl. Abbildung 23b, Quadrate). Je geringer die Belegungsdichte des Liganden vor der Selbstassemblierung war, desto höher liegt der E-Modul nach dem Tempern. Diese Beobachtung wurde bereits in früheren Studien beschrieben.^[32,48]

Interessanterweise skaliert der Anstieg des E-Moduls nicht mit dem gesamtorganischen Anteil in den Proben (vgl. Abbildung 23b, Kreise). Die Probe NK_OPh14 enthält zwar den höchsten organischen Anteil, allerdings wurde in dieser Probe auch der zweithöchste Anstieg des E-Moduls nach der Temperaturbehandlung beobachtet. Eine frühere Studie von

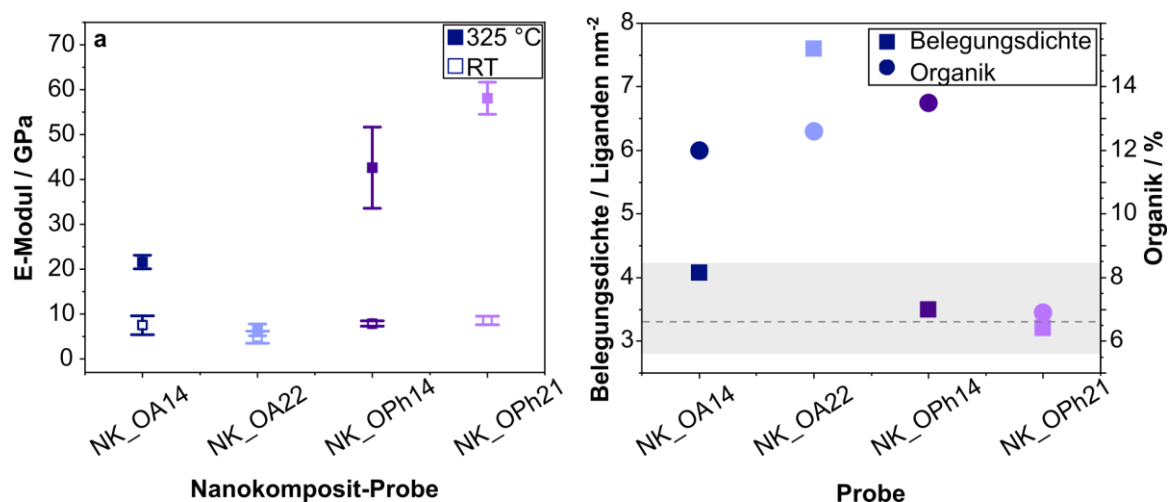


Abbildung 23: a) Änderung von E-Modul verschiedener Nanokomposite nach der thermischen Quervernetzung bei 325 °C (gefüllte Quadrate) im Vergleich zu den assemblierten Materialien bei RT (hohle Quadrate). b) Belegungsdichte (Quadrate, aus EA) und Organikanteile (Kreise, aus TGA-Messungen bei 600 °C) verschiedener SPION Proben. Die gestrichelte Linie markiert die theoretische Monolage von Phosphat auf Magnetit.^[196] Der grau markierte Bereich repräsentiert die Spanne der Literaturwerte für die Belegungsdichte entsprechend einer Monolage von 2.8 bis 4.2 Liganden nm⁻² für OA auf Magnetit.^[71,208]

Domènech et al.^[48] zeigte, dass höhere Belegungsdichten als die Monolage (entsprechend eines Überschusses an ungebundenen Liganden) zur Entstehung von Bereichen mit hohen Anteilen an Organik führen. Diese organischen Bereiche mit geringeren E-Moduln traten bei geringeren Belegungsdichten nicht auf.^[32,48] Weiterhin führt ein Überschuss an Organik zu einer weniger dichten Packung der SPIONs während der Selbstassemblierung.^[31] Dadurch können weniger Quervernetzungen während des Temperns ausgebildet werden, die folglich zu niedrigeren E-Moduln führen.^[5,31] Da allerdings kleinere SPIONs ein größeres Oberfläche-zu-Volumen Verhältnis aufweisen als größere SPIONs, werden mehr Liganden für die Belegung der Gesamtoberfläche benötigt. Folglich benötigen kleinere SPIONs zwar mehr Organik für deren Stabilisierung, allerdings ist eine größere Anzahl dieser Liganden im Vergleich zu SPIONs mit größerer Kantenlänge, aber vergleichbarer Belegungsdichte, an der Oberfläche gebunden.^[3] Dies verhindert die Bildung von Organik-reichen Bereichen im Nanokomposit und erklärt somit die beschriebenen Beobachtungen.

Weiterhin ist anhand der E-Moduln zu erkennen, dass Nanokomposite basierend auf OPh-stabilisierten SPIONs (NK_OPh14 und NK_OPh21) bei gleicher Größe höhere E-Moduln aufweisen als OA-stabilisierte SPIONs. Dies ist möglicherweise auch durch die stärkere Bindung zwischen der SPION-Oberfläche und dem OPh-Liganden zu erklären, die dazu führt, dass das Gleichgewicht zwischen gebundenem und freiem Liganden stärker auf der Seite des gebundenen Liganden liegt. Dadurch bilden sich weniger Organik-reiche Bereiche, die das E-Modul reduzieren.^[31] Ein direkter Vergleich der Proben NK_OPh14 und NK_OPh21 zeigt zudem, dass die Probe NK_OPh21 bei einer vergleichbaren Belegungsdichte ein höheres E-Modul aufweist als die Probe NK_OPh14. Diese Beobachtung könnte auf den höheren anorganischen Anteil aufgrund größerer SPIONs in der Probe NK_OPh21 zurückgeführt werden.^[211]

Insgesamt zeigen die Versuche an kubischen SPIONs, dass sich die Einflüsse der Gesamtorganik/Belegungsdichte nicht von denen in Systemen basierend auf sphärischen SPIONs unterscheiden.^[31,48] Deutlicher ist der Unterschied zwischen Nanokompositen basierend auf sphärischen und kubischen SPIONs in Bezug auf die Form. Theoretisch können Kuben in einem Superkristall mit parallel ausgerichteten Oberflächen raumfüllender angeordnet werden, wodurch eine größerer Überlappung der Liganden resultieren könnte.^[31,192] Dadurch ist die Ausbildung einer größeren Anzahl an Quervernetzungen zwischen den Liganden während des Temperns denkbar.^[5] Allerdings können die kubischen SPIONs aufgrund ihrer Anisotropie während der Assemblierung auch leichter aus der idealen

Anordnung kippen.^[212,213] Dadurch entstehen Fehler im Superkristallgitter und folglich Bereiche mit geringerer Ordnung, die die mechanischen Eigenschaften im Vergleich zu Assemblaten aus isotropen sphärischen SPIONs verringern.^[6,31,32] Zusätzlich benötigen kubische SPIONs aufgrund des höheren Oberfläche/Volumen-Verhältnisses im Vergleich zu sphärischen SPIONs vermutlich mehr Liganden zur Ausbildung einer Monolage, was wiederum die E-Moduln reduzieren könnte.^[3,32] Der höchste in dieser Studie beobachtete mittlere E-Modul lag bei ca. 60 GPa für NK_OPh21 und ist damit vergleichbar zu den E-Moduln von Nanokompositen bestehend aus 15 nm sphärischen OA-stabilisierten SPIONs aus einer früheren Studie.^[6]

6.2.2. Reversible Quervernetzung

Die diskutierten Ergebnisse der irreversiblen Vernetzung (vgl. Kapitel 6.2.1) zeigen, dass die SPION Form und der gesamtorganische Anteil einen starken Einfluss auf den E-Modul haben. In den REM-Aufnahmen (Abbildung 22) sind jedoch häufig Bereiche mit einer geringen Ordnung der SPIONs zu erkennen. Vermutlich treten diese Defekte bevorzugt in Nanokompositen basierend auf anisotropen Nanopartikeln auf, da bereits eine geringfügige Abweichung der Ausrichtung eines Partikels im Vergleich zu den benachbarten Partikeln zu Defekten führen kann.^[212,213] Um eine Heilung solcher Defekte zu ermöglichen, wurden unterschiedliche thermoreversible Quervernetzungsmethoden untersucht.^[13]

6.2.2.1. Diels-Alder Quervernetzung

Eine Methode zur thermoreversiblen Quervernetzung von SPIONs sind Diels-Alder (DA) Reaktionen (vgl. Kapitel 4.3.2).^[10-12,179] Die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente unterscheiden sich durch die Größe und Form der verwendeten SPIONs sowie deren Löslichkeit und der verwendeten Ankergruppe des Liganden von bisherigen Literaturberichten.^[10-12,179,180] Zusätzlich sollten die modifizierten SPIONs zu einem Nanokomposit verarbeitet und hinsichtlich des E-Moduls und der Härte analysiert werden.

Für die DA-Oberflächenmodifikation wurden zunächst verschiedene DA-Liganden von Merlina Thiessen und Florian Klein (beide AG von Prof. Dr. Abetz, Institut für Physikalische Chemie, UHH) synthetisiert.^[10,33-35] Anschließend wurden die Liganden in dieser

Studie genutzt, um damit SPION-Oberflächen mittels Ligandenaustauschreaktionen zu modifizieren. Um geeignete Liganden für die Oberflächenmodifikation zu ermitteln, unterschieden sich die Liganden sowohl in der Art der Ankergruppe, als auch in der Kohlenstoffkettenlänge und dem DA-Motiv. Alle Ligandenaustauschreaktionen wurden an 19 nm kubischen SPIONs mit einem 4- bis 5-fachen Ligandenüberschuss (bezogen auf die SPION Oberfläche) durchgeführt (vgl. Kapitel 8.4.2 bis 8.4.5). Die verwendeten Liganden werden mit den Abkürzungen ^aMDPA, ^bMEK, ^cFDPA und ^dAMPA bezeichnet. Die Größenverteilungen der SPIONs vor und nach der Oberflächenmodifikation (inkl. erfolgter Reinigung) wurden mittels DLS bestimmt und sind in **Abbildung 24** gezeigt. Die Probenbezeichnung MDPA@SPIONs zeigt beispielsweise, dass die SPIONs nach der Ligandenaustauschreaktion mit MDPA modifiziert sind.

Die DLS-Intensitätsverteilungen in Abbildung 24a-d zeigen allesamt eine Aggregation der SPIONs nach dem Ligandenaustausch (inkl. Reinigung, farbige Kurven) und weisen auf die Bildung von Nanopartikel-Clustern hin. Es ist davon auszugehen, dass die Aggregation durch die unterschiedlichen Polaritäten der SPIONs und DA-Liganden verursacht wurde.^[7,95,97] Vor dem Ligandenaustausch sind die SPIONs mit OA stabilisiert (graue Kur-

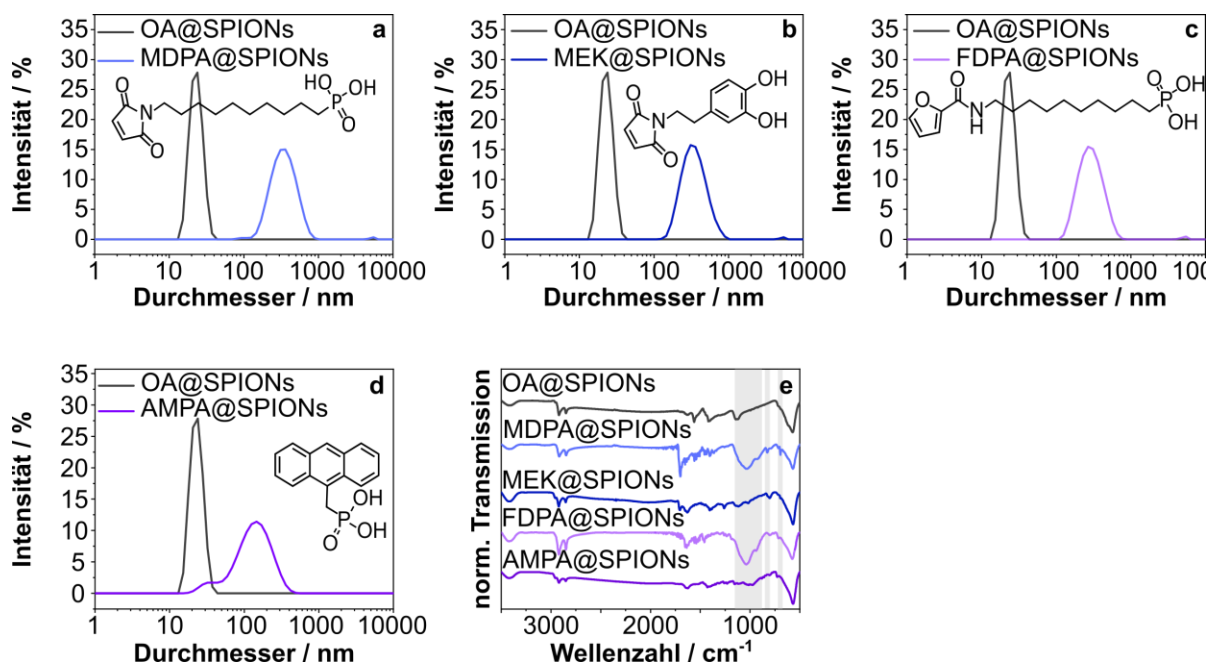


Abbildung 24: a-d) DLS-Intensitätsverteilungen der 19 nm großen OA@SPIONs (dunkelgraue Kurve) vor und nach dem Ligandenaustausch (inkl. anschließender Reinigung) mit verschiedenen DA-Liganden (MDPA, FDPA, MEK, AMPA, blau-violette Kurven). Die Strukturformeln der Liganden sind jeweils gezeigt.^[10,33-35] e) FTIR-Spektren von unterschiedlich modifizierten SPIONs nach der Reinigung zeigen anhand der grau hinterlegten Schwingungsbanden, ob der Ligandenaustausch erfolgreich war.^[10] Das Spektrum von OA@SPIONs (dunkelgraue Kurve) ist zum Vergleich gezeigt.

^a(10-(2,5-dion-1*H*-pyrrol-yl)decyl)-phosphonsäure, ^b1-[2-(3,4-dihydroxyphenyl)ethyl]-1*H*-pyrrol-2,5-dion, ^c(10-(furan-2-carboxamido)decyl)-phosphonsäure, ^d(9-Anthracenylmethyl)-phosphonsäure

ve), wodurch sie leicht in hydrophoben Lösungsmitteln dispergierbar sind.^[72,207] Einige der DA Liganden sind jedoch besser in polaren Lösungsmitteln wie Ethanol und Methanol dispergierbar, die wiederum zu einer Destabilisierung von OA@SPIONs führen.^[10,72] Für die Oberflächenmodifikation wurden die DA-Liganden daher in einem möglichst geringen Volumen an polarem Lösungsmittel gelöst und anschließend mit Chloroform verdünnt, um sie mit den OA-stabilisierten SPIONs (dispergiert in Chloroform) zu mischen. Trotz der geringeren Konzentration an polaren Lösungsmitteln kam es teilweise zu einer Aggregation der SPIONs (Durchmesser der gebildeten Aggregate von ca. 80-900 nm für den MDPA Liganden bzw. 100-1000 nm für den MEK Liganden und 100-800 nm für den FDPA Liganden in DLS-Messungen). Für die AMPA-modifizierte SPIONs wurden ebenfalls Aggregate beobachtet, allerdings zeigen die Intensitätsverteilungen auch kleinere Fraktionen mit einem hydrodynamischen Durchmesser von ~20-50 nm an. Da die Intensitätsverteilung aus DLS-Messungen besonders sensitiv für größere Aggregate ist, ist davon auszugehen, dass die AMPA@SPIONs Probe auch einen nennenswerten Anteil an individuell-stabilisierten SPIONs aufweist.^[209]

Ob eine Ligandenaustauschreaktion erfolgreich war, kann mittels FTIR ermittelt werden. Die dunkelgraue Kurve in Abbildung 24e zeigt die OA@SPIONs vor dem Ligandenaustausch. Wichtige Schwingungen sind hier die Schwingung bei 1410 cm^{-1} , die auf oberflächengebundene OA hindeutet sowie die Fe-O Schwingung bei ca. 570 cm^{-1} .^[203,207] Nach dem Ligandenaustausch und der Entfernung überschüssiger Liganden sind in den unterschiedlich modifizierten Proben (farbliche Kennzeichnung der Spektren analog zu DLS-Intensitätsverteilungen) verschiedene neue Schwingungsbanden zu erkennen. Besonders auffällig ist dabei die Schwingungsbande zwischen $1150\text{--}850\text{ cm}^{-1}$, die die Bindung von Phosphonsäuren an die SPION-Oberfläche belegt.^[143,196] Die verwendeten Liganden MDPA, FDPA und AMPA sind Phosphonsäure-basierte Liganden und zeigen daher die beschriebene Schwingung. Allerdings ist die Schwingung in der Probe AMPA@SPIONs relativ schwach ausgeprägt. Dies deutet auf eine geringe Effizienz des Ligandenaustausch hin, die möglicherweise durch die sterisch anspruchsvolle Anthracen Gruppe begründet werden kann. Durch den höheren Platzbedarf der Anthracen-Gruppe könnten insgesamt weniger AMPA Liganden an die Oberfläche gebunden sein, wodurch ein geringeres Signal im FTIR sichtbar wäre. Weiterhin sind die charakteristischen Banden des Maleimids in den Proben MDPA@SPIONs und MEK@SPIONs bei ca. 1700 , 830 und 695 cm^{-1} sichtbar. Diese Schwingungen entsprechen der C=O-Schwingung bzw. der C-H Schwingung an der C=C

Doppelbindung und der Maleimid-Ringschwingung.^[10] In der Probe FDPA@SPIONs ist die C=C-Streckschwingung der Furylgruppe bei 1506 cm^{-1} zu beobachten.^[10] Die intensivste Bande bei ca. 590 cm^{-1} kann der Fe-O Schwingung der SPIONs zugeordnet werden und ist in allen Spektren zu beobachten.^[203,207] Die übrigen Banden sind nicht exklusiv einem bestimmten Liganden zuzuordnen, sondern kommen häufig in modifizierten SPION-Proben vor (z.B. Methyl-Schwingungen).^[143,208]

Aufgrund des schnellen Austausches sowie der eindeutigen Charakterisierung des MDPA-Liganden mittels FTIR wurde dieser als vielversprechend angesehen. Gleichzeitig ist der MDPA Ligand jedoch auch sehr kostspielig, weshalb an einer Co-Funktionalisierung der Partikeloberfläche durch Verwendung einer Mischung der MDPA und Dodecylphosphonsäure (C12PA)-Liganden gearbeitet wurde.^[10] Um eine vollständige Belegung der SPION-Oberfläche mit C12PA aufgrund der besseren Löslichkeit in Chloroform im Vergleich zu MDPA zu verhindern, wurde bei C12PA nur mit einem 0.5-fachen Überschuss bezogen auf die Monolagenbedeckung gearbeitet. Als Testsystem wurden 19 nm kubische SPIONs verwendet, die mit einem 0.5-fachen Überschuss C12PA und einem 3-fachen Überschuss MDPA modifiziert wurden. Die DLS-Intensitätsverteilung (s. Abbildung A5, Anhang) nach 3-facher Reinigung mit *n*-Hexan zeigt vergleichbare Ergebnisse zu den ausschließlich mit MDPA-modifizierten SPIONs. Zusätzlich kann auch eine Fraktion mit geringer Intensität bei ca. 70-100 nm beobachtet werden. Wie bereits im vorausgegangenen Abschnitt diskutiert wurde, sind DLS-Messungen sehr sensitiv für größere Aggregate.^[209] Daher existiert in der Probe vermutlich auch ein höherer Anteil an individuell-stabilisierten SPIONs. Die verbesserte Stabilität der co-modifizierten SPIONs im Vergleich zu MDPA@SPIONs ist vermutlich auf die verringerte Polarität der Nanopartikel aufgrund der C12PA zurückzuführen. FTIR-Messungen (ebenfalls Abbildung A5, Anhang) zeigen dieselben charakteristischen Banden wie MDPA-modifizierte SPIONs.^[10] Aus den genannten Gründen wurden alle im Folgenden besprochenen MDPA-modifizierten SPIONs zusätzlich mit C12PA umgesetzt. Diese co-funktionalisierten Proben werden als coMDPA@SPIONs bezeichnet.

Zusammenfassend ist davon auszugehen, dass grundsätzlich alle Ligandenaustauschreaktionen erfolgreich waren, wenn auch mit unterschiedlichen Effizienzen. Für die folgenden Experimente wurde der Fokus jedoch auf coMDPA- und FDPA-modifizierte SPIONs gelegt, da der Ligandenaustausch mit diesen Liganden schnell und eindeutig mittels FTIR nachgewiesen werden kann.

Nachweis der Zugänglichkeit der DA-Gruppen

Die Zugänglichkeit der DA-Motive in coMDPA@SPIONs wurde durch eine Reaktion mit Furan überprüft. Furan ist eine flüchtige organische Verbindung, die bereits von Engel et al.^[180] verwendet wurde, um die Zugänglichkeit von Maleimiden auf Silica-Nanopartikeln zu beweisen. In **Abbildung 25a** ist die DA-Reaktion zwischen coMDPA-modifizierten kubischen SPIONs und Furan gezeigt. Zusätzlich sind FTIR-Spektren von 18 nm großen kubischen coMDPA-modifizierten SPIONs vor und nach der Kopplung mit Furan (hell- bzw. dunkelblaues Spektrum) sowie die entsprechenden Kurven der TGA in **Abbildung 25b** und **c** zu sehen. Die DA-Reaktion erfolgte über 8 Stunden bei 60 °C in einer Synthese-Mikrowelle. Die Proben wurden vor den FTIR- und TGA-Messungen dreimal mit Methanol (DA@SPIONs und Blindprobe) oder dreimal mit Ethanol (coMDPA@SPIONs) gefällt. Anschließend wurden die Proben getrocknet und das erhaltene Nanopartikelpulver in ein KBr Pellet gepresst. **Abbildung A8** (s. Anhang) zeigt die TGA-Kurven einer Blindprobe von coMDPA-modifizierten SPIONs (sphärisch, 12 nm), die mit Furan gemischt wurde ohne die DA Reaktion bei 60 °C zu initiieren.^[10,180] Diese Probe wurde aufgeteilt, dreimal mit

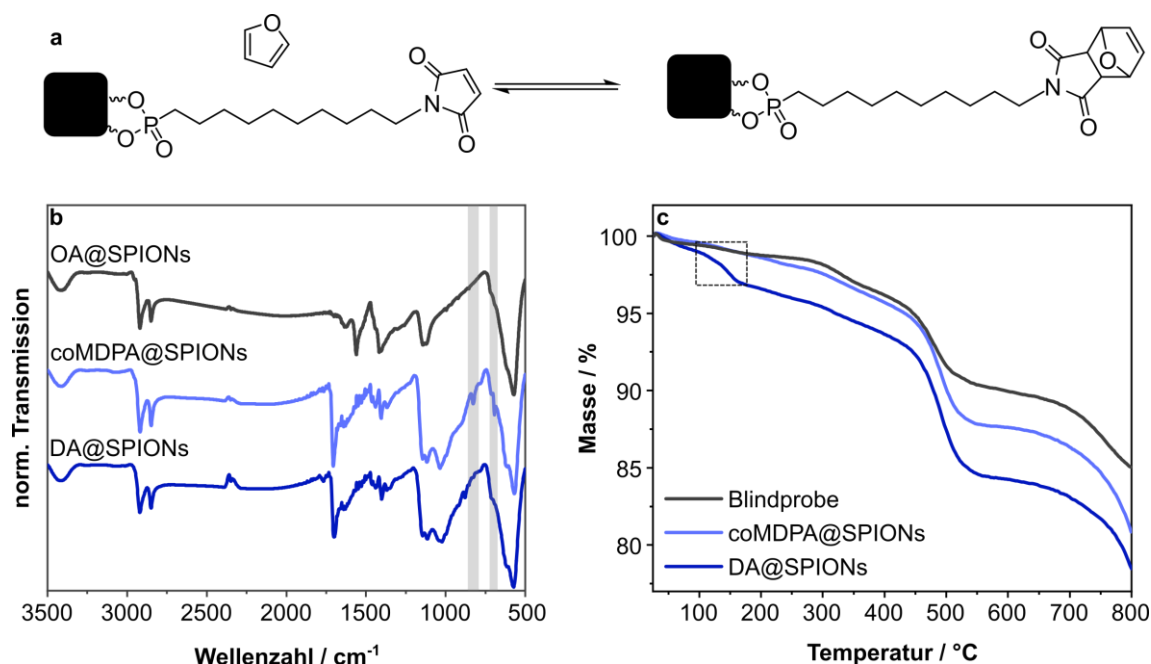


Abbildung 25: a) DA-Reaktion zwischen kubischen coMDPA@SPIONs und Furan. b) FTIR-Spektren der SPION-Proben vor (OA@SPIONs) und nach (coMDPA@SPIONs) dem Ligandenaustausch sowie nach der Kopplung mit Furan (DA@SPIONs). Die grau hervorgehobenen Bereiche entsprechen charakteristischen MDPA-Schwingungen, die sich nach der DA Reaktion verändert haben.^[10] c) Vergleich der TGA-Kurven von coMDPA@SPIONs (hellblaue Kurve) mit denselben SPIONs nach der DA-Reaktion (dunkelblaue Kurve). Die Blindprobe (graue Kurve) wurde durch Mischen von coMDPA@SPIONs mit Furan, ohne auf 60 °C zu heizen, hergestellt. Alle Proben wurden vor der TGA-Messung gefällt, um nicht gebundenes Furan zu entfernen. Das Kästchen zeigt unterschiedliche Masseverluste zwischen 100-160 °C an.

Ethanol bzw. Methanol gefällt und anschließend mittels TGA charakterisiert, um zu zeigen, dass das verwendete Fällungsmittel keinen Einfluss auf die Entfernung von Furan hat.

Die FTIR-Spektren in Abbildung 25b zeigen zunächst, dass der Ligandenaustausch von OA (graue Kurve) gegen coMDPA (hellblaue Kurve) erfolgreich war. Dies ist durch das Auftreten der charakteristischen MDPA-Schwingungsbanden bei 1700 cm^{-1} , $1100\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ sowie 830 und 695 cm^{-1} belegt.^[10,180] Der Ligandenaustausch lief möglicherweise jedoch nicht vollständig ab, wie an den Schwingungen bei ca. 1120 und 1140 cm^{-1} zu erkennen ist, die auch in der OA@SPIONs Probe vorkommen. Zusätzlich tritt eine Schwingung bei ca. 1410 cm^{-1} auf, die auf oberflächengebundene OA-Liganden hindeutet.^[207] Demnach konnten während der Reinigung vermutlich nicht alle OA-Liganden entfernt werden. Nach der Kopplung mit Furan ist die Intensität der Schwingungen bei 830 und 695 cm^{-1} reduziert. Wie bereits beschrieben, entsprechen diese Schwingungen der C=C-H bzw. der Maleimid-Ringschwingung. Deren Abwesenheit lässt auf die Bildung des DA-Addukts schließen.^[10] Die Messungen deuten somit darauf hin, dass coMDPA@SPIONs eine DA-Reaktion mit Furan eingehen können.

Die TGA-Kurven in Abbildung 25c unterstützen die Interpretation der FTIR-Spektren. Die coMDPA-modifizierten SPIONs (hellblaue Kurve) zeigen einen Masseverlust von 12.4% bei 600 °C . Daraus ergibt sich unter der Annahme einer Kantenlänge der SPIONs von 18 nm eine Belegungsdichte von $4.2\text{ Liganden nm}^{-2}$.^[143] Dieser Wert liegt geringfügig über dem berichteten Literaturwert für eine Monolage von Phosphat auf Magnetite ($3.3\text{ Liganden nm}^{-2}$).^[196] Nach der DA-Reaktion mit Furan inkl. anschließender Reinigung (dunkelblaue Kurve) ist zwischen $100\text{-}160\text{ °C}$ ein zusätzlicher Masseverlust zu beobachten, der nach Engel et al.^[180] der Freisetzung von Furan während der reversiblen DA-Reaktion zugeschrieben werden kann. Um diesen Masseverlust dem an die SPION-Oberfläche gebundenen Furan und nicht ungebundenen Furan zuschreiben zu können, wurde eine Blindprobe durch Mischen der coMDPA-modifizierten SPIONs mit Furan bei RT angesetzt (graue Kurve). Diese wurde anschließend wiederholt gefällt, um nicht reagiertes Furan zu entfernen (der Vorgang wurde analog für alle Proben durchgeführt). Die TGA-Kurve (vgl. Abbildung 25, dunkelgraue Kurve) zeigt bis ca. 300 °C einen ähnlichen Verlauf wie coMDPA@SPIONs. Demnach ist ungebundenes Furan durch mehrmalige Fällung der SPIONs entfernbar und der Masseverlust in der DA@SPIONs Probe auf gebundenes Furan, das ab ca. 100 °C freigesetzt wird, zurückzuführen.^[180] Der Masseverlust bei höheren

Temperaturen beruht auf der Zersetzung des Liganden. In der Blindprobe könnte der Masseverlust im Vergleich zu der Probe coMDPA@SPIONs reduziert sein, da die Blindprobe zuvor mit Methanol gefällt wurde, wodurch vermutlich mehr Liganden von der SPION-Oberfläche entfernt wurden.^[1]

Quervernetzung der coMDPA-modifizierten SPIONs in Dispersion

Aufgrund der oben diskutierten Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass eine DA-Reaktion zwischen Furan und coMDPA@SPIONs durchgeführt werden kann. Allerdings resultiert diese Reaktion jedoch nicht in einer Quervernetzung der SPIONs. Um eine solche Quervernetzung zu erreichen, kann ein bifunktionaler Quervernetzer, wie z.B. das kommerzielle Difurfurysulfid (DFS), eingesetzt werden.^[10] In dieser Arbeit wurden zunächst 18 nm große kubische coMDPA@SPIONs mit einem 20-fachen Überschuss an DFS in Chloroform umgesetzt. Nach zweimaliger Fällung mit Ethanol, um nicht reagiertes DFS zu entfernen, wurden erneut coMDPA@SPIONs zugegeben, um eine Vernetzung zu erzielen. Alle Reaktionen wurden über 8 Stunden bei 60 °C in einer Synthese-Mikrowelle durchgeführt. Die FTIR-Spektren vor (coMDPA@SPIONs) und nach der Kopplung (DA_Difurfurysulfid), die Vergleichsprobe DA_Furan, in der coMDPA@SPIONs mit Furan gekoppelt wurden sowie die Reaktionsgleichung sind in **Abbildung 26** gezeigt. Für die Präparation der FTIR-Messungen wurden die Proben gereinigt, eingetrocknet und in ein KBr-Pellet gepresst. Nach der ersten Reaktion von coMDPA mit einem Überschuss an DFS kam

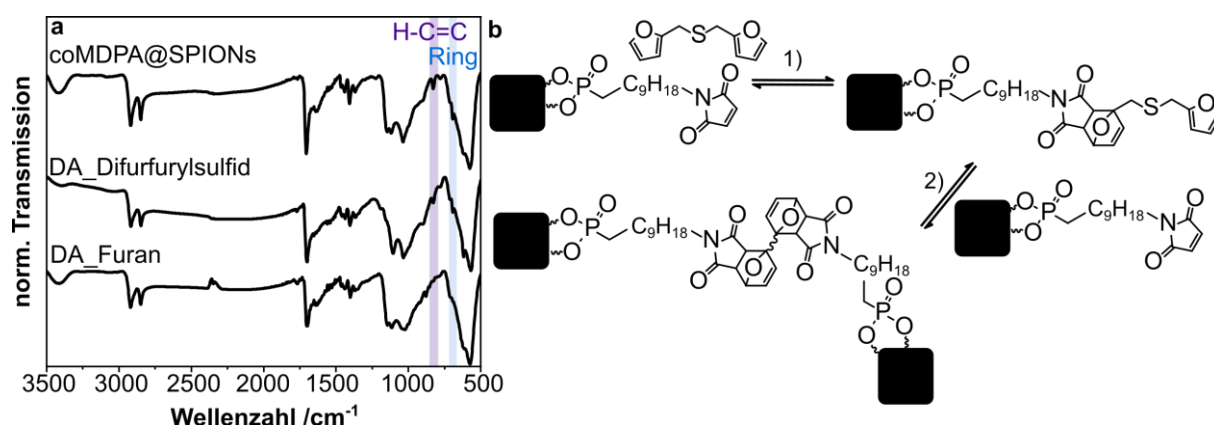


Abbildung 26: a) FTIR-Spektren von coMDPA@SPIONs vor sowie nach der DA-Reaktion mit DFS und darauffolgender Reaktion zur Quervernetzung mit coMDPA@SPIONs (DA_Difurfurysulfid). Das FTIR-Spektrum von DA_Furan (vgl. Abbildung 25) ist zum Vergleich gezeigt. Zusätzlich sind die charakteristischen Schwingungsbanden des Maleimids markiert.^[10] b) Reaktion der Quervernetzung von MDPA-modifizierten SPIONs mit DFS. 1) Reaktion zwischen coMDPA@SPIONs mit einem Überschuss DFS. 2) Quervernetzung des Zwischenproduktes mit coMDPA@SPIONs.

es zu keiner signifikanten Änderung des hydrodynamischen Durchmessers (vgl. Abbildung A6). Nach der anschließenden magnetischen Separation wurde eine bimodale Verteilung der SPIONs und eine leichte Aggregation beobachtet. Da aufgrund des hohen Überschusses an DFS nicht von einer Verbrückung der coMDPA@SPIONs ausgegangen werden kann, wurde die beobachtete Aggregation vermutlich durch eine Destabilisierung der SPIONs aufgrund der magnetischen Interaktionen ausgelöst.

Die Intensität der H-C=C Schwingung bei ca. 830 cm^{-1} (violett hervorgehobener Bereich) ist nach der DA-Reaktion mit DFS (DA-Difurfurylsulfid) im Vergleich zu coMDPA@SPIONs etwas reduziert und dies deutet auf eine teilweise Reaktion der DA-Motive hin.^[10] Ein Vergleich zur Probe DA_Furan zeigt jedoch, dass der Reaktionsumsatz gering sein muss. Schäfer et al.^[10] vermuteten bereits, dass der sterische Anspruch (vgl. Abbildung 26b) des DA-Adduktes bei Quervernetzungen zu einem geringeren Umsatz führt. Die FTIR-Spektren unterstützen diese These. Für die Maleimid-Ringschwingung bei 695 cm^{-1} (blau hervorgehobener Bereich) zeigt sich eine ähnliche, wenn auch weniger ausgeprägte Tendenz.

Zusammenfassend deuten die Experimente darauf hin, dass bei der Quervernetzung von zuvor modifizierten SPIONs über DA-Motive in einer Dispersion verschiedene Probleme auftreten. Zunächst sind Liganden mit DA-Motiven häufig in polaren Lösungsmitteln löslich. Während des Ligandenaustauschs kommt es daher zu einer Aggregation der Partikel, die z.B. durch die Co-Funktionalisierung mit C12PA teilweise vermieden werden kann. Durch die Aggregation stehen möglicherweise nicht alle DA-Motive für die DA-Reaktion zur Verfügung. Zusätzlich sind die an die Oberfläche gebundenen DA-Motive durch die SPION-Oberfläche sterisch gehindert, sodass eine Reaktion zwar mit kleinen Molekülen (vgl. Furan-Kopplung) stattfindet, größere Moleküle (z.B. DFS) jedoch nur mit einem geringen Umsatz reagieren.^[10,180] Um die genannten Probleme zu lösen, wurde ein alternativer Ansatz zur Quervernetzung verfolgt.

In diesem Ansatz wurde zuerst die DA-Reaktion des ungebundenen MDPA-Liganden mit dem Quervernetzer DFS durchgeführt. Das Stoffmengenverhältnis von MDPA und DFS betrug 2:1. Das ATR-FTIR Spektrum dieses Produktes zeigt eine deutlich sichtbare Reduktion der Schwingungsbanden bei ~ 830 und $\sim 695\text{ cm}^{-1}$ (vgl. Abbildung A7) und bestätigt somit die erfolgreiche DA-Reaktion zwischen MDPA und DFS.^[10] Nach der Abtrennung des Lösungsmittels wurde der mit DFS gekoppelte Ligand mit OA@SPIONs (sphärisch, 11 nm Durchmesser) in Tetrahydrofuran gelöst. Auf diese Weise konnte eine unbeabsichtigte

Aggregation der SPIONs durch die Zugabe von polaren Lösungsmitteln verhindert werden (vgl. Abschnitt 6.2.2.1). Die Dispersion war zunächst kolloidal gelöst. Nach einiger Zeit wurde sie jedoch trüb und es konnte ein Niederschlag beobachtet werden. Dieser wurde durch Aggregation ausgelöst, wie anhand der DLS-Intensitätsverteilungen der quervernetzten Probe (blaue Kurve) in **Abbildung 27a** zu erkennen ist. Die OA@SPIONs (graue Kurve) vor dem Ligandenaustausch sind hingegen kolloidal in THF gelöst.

Nach mehrmaliger magnetischer Separation der quervernetzten SPIONs wurden diese eingetrocknet. Von dem erhaltenen Pulver (blaue Kurven) wurden FTIR- und TGA-Messungen durchgeführt, die in **Abbildung 27b** und **c** gezeigt sind. Das FTIR-Spektrum der quervernetzten SPIONs zeigt eine prominente Schwingung zwischen $900\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$, die der Fe-O-P-Schwingung entspricht und auf einen erfolgreichen Ligandenaustausch hindeutet.^[143] In der Kurve von vergleichbaren OA@SPIONs (graue Kurve) ist diese Bande nicht zu erkennen. Weiterhin sind die Maleimid-Schwingungen bei 830 cm^{-1} und 695 cm^{-1} nur schwach ausgeprägt. Dies deutet darauf hin, dass die Maleimid-Gruppen überwiegend mit dem DFS reagiert haben,^[10] wodurch eine Quervernetzung der SPIONs nach dem Ligandenaustausch ermöglicht werden könnte.

Die TGA-Kurve der quervernetzten SPIONs zeigen einen Masseverlust von ca. 20 % und damit einen höheren organischen Anteil als die SPIONs vor dem Ligandenaustausch (graue Kurve, ~12 %). Dies ist durch die Zugabe des Quervernetzers zu erklären, der die molare Masse des Liganden erhöht. Die näherungsweise Berechnung der Belegungsdichte ergibt jedoch einen Wert von $3.4\text{ Liganden nm}^{-2}$ und ist damit nahe an einer Monolage (vgl. $3.3\text{ Liganden nm}^{-2}$).^[196]

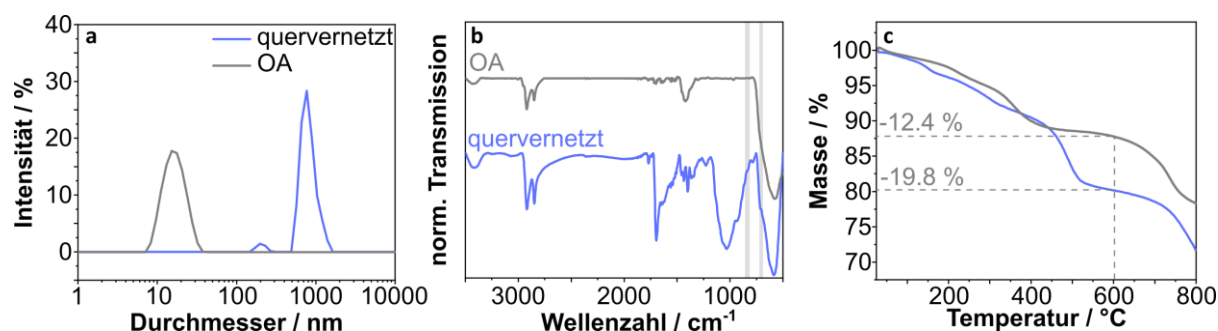


Abbildung 27: a) DLS-Intensitätsverteilung der quervernetzten SPIONs (blaue Kurve) zeigen eine deutliche Aggregation im Vergleich zu OA@SPIONs (graue Kurve). b) Das FTIR-Spektrum derselben Probe deutet auf eine Quervernetzung der SPIONs hin, da die charakteristischen Banden des Maleimids fehlen (hervorgehobene Bereiche).^[10] Die breite Bande zwischen $900\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ (Fe-O-P-Schwingung) deutet auf einen erfolgreichen Ligandenaustausch hin.^[143] c) Der Masseverlust der Probe ermittelt aus TGA-Messungen (abgelesen bei 600 °C) beträgt ca. 20 %.

Die Reversibilität der DA-Reaktion wurde zunächst an quervernetzten SPIONs getestet, die in ein Pellet gepresst wurden und in Dimethylsulfoxid (DMSO) auf 130 °C erhitzt wurden.^[11] Das Pellet bestehend aus quervernetzten SPIONs mit einem Stoffmengenverhältnis von 2:1 (MDPA:DFS) ging nach 1 Stunde bei 130 °C teilweise wieder in Lösung, wie in den Aufnahmen in **Abbildung A9** durch die bräunliche Färbung der Dispersion zu erkennen ist. Die Färbung deutet darauf hin, dass sich individuelle SPIONs oder kleine SPION Aggregate aus dem Pellet gelöst haben.^[10,11] Da die Färbung bei RT nur geringfügig auftrat, kann dies als ein Hinweis auf die thermoreversible DA-Reaktion bei 130 °C angesehen werden.

Um die reversible DA (rDA) Reaktion besser untersuchen zu können, wurden Kaliumbromid (KBr)-FTIR-Spektren von der getrockneten Probe zunächst bei RT (blaue Kurve) und anschließend bei 130 °C (in einem beheizbaren FTIR-Spektrometer, vgl. Kapitel 8.9.7) in 10 Minuten Intervallen gemessen (rote Kurven). Die entsprechenden Absorptionskurven sind in **Abbildung 28** zu sehen. Die Schwingung bei ca. 830 cm^{-1} ist in der Kurve bei RT schwach zu erkennen. Dies bestätigt die Anwesenheit einer geringen Anzahl an nicht reaktierten Maleimidgruppen^[10], die auf ein nicht exakt eingewogenes Stoffmengenverhältnis zurückzuführen ist. Durch eine Temperaturerhöhung auf 130 °C (0 Min) scheint die Intensität der Bande zunächst geringfügig anzusteigen. Über einen Zeitraum von 60 Minuten bei 130 °C ist jedoch keine weitere Intensitätsänderung zu erkennen. Dies deutet an, dass die rDA schnell abzulaufen scheint. Die absoluten Integrale der Schwingungen steigen von 0.12 (RT) auf 0.21 (vgl. **Abbildung A10** und **Tabelle A4**). Die Erhöhung des Integrals deutet weiterhin an, dass die rDA Reaktion abläuft, wenn auch nur mit einer sehr geringen Effizienz.^[10] Anschließend wurde die Probe auf 60°C gekühlt, für 60 Minuten bei dieser Tem-

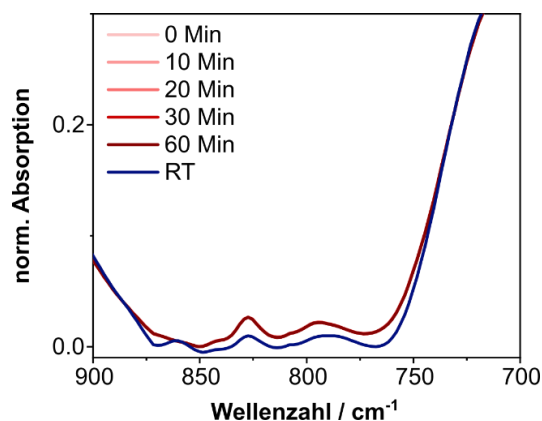


Abbildung 28: FTIR-Spektren von MDPA/DFS-quervernetzten SPIONs bei RT (blaue Kurve) und 130 °C nach Intervallen zwischen 0 Min (nach Erreichen von 130 °C) und 60 Minuten (rötliche Kurven, Anmerkung: Alle Kurven gemessen bei 130 °C liegen hintereinander).

peratur gehalten und erneut auf 130 °C für 60 Minuten erhitzt (vgl. Abbildung A11). Es wurde keine signifikante Änderung der Intensitäten beobachtet. Folglich scheint die Diels-Alder Reaktion nicht erneut stattzufinden, möglicherweise aufgrund der sterischen Hinderung^[10] und geringen Mobilität der Liganden im getrockneten Zustand.

Weiterhin wurde die DA-Quervernetzung an derselben SPION Charge mit den Liganden FDPA und MDPA durchgeführt. Diese Ligandenkombination hat den Vorteil, dass kein Brückenligand (z.B. DFS) für die Quervernetzung verwendet werden muss. Zunächst wurden FDPA und MDPA in einem Stoffmengenverhältnis von 1:1 bei 60 °C in Methanol miteinander umgesetzt. Nach der Abtrennung des Lösungsmittels, wurde der Ligand vollständig in THF gelöst und mit OA@SPIONs (11 nm Durchmesser, sphärisch) in THF gemischt. Zunächst bildete sich eine klare Lösung. Nach kurzer Zeit fielen die SPIONs aus und wurden mehrmals magnetisch abgetrennt und getrocknet. Die TGA-Messungen zeigen einen zu der DFS-vernetzten Probe vergleichbaren Organikanteil von ~21 % (vgl. Abbildung A12). Die FTIR-Messungen bei Raumtemperatur und 130 °C (Abbildung A12) zeigen jedoch keinen Unterschied in der Schwingungsbande bei 830 cm⁻¹, weshalb davon auszugehen ist, dass die rDA Reaktion nicht stattgefunden hat.^[10]

Mechanische Eigenschaften der DA-basierten SPION Pellets

Nach der Charakterisierung wurde das MDPA/DFS-quervernetztes Pulver von Florian C. Klein (AG von Prof. Dr. Abetz, Institut für Physikalische Chemie, UHH) in ein Pellet gepresst (ambiante Atmosphäre, 10 Min, 150 °C, 10 kN). Das Pellet wurde mittels Nanoindentierung (vgl. **Abbildung 29a**) mit einer Indentierungstiefe von 2 µm hinsichtlich des E-Mod-

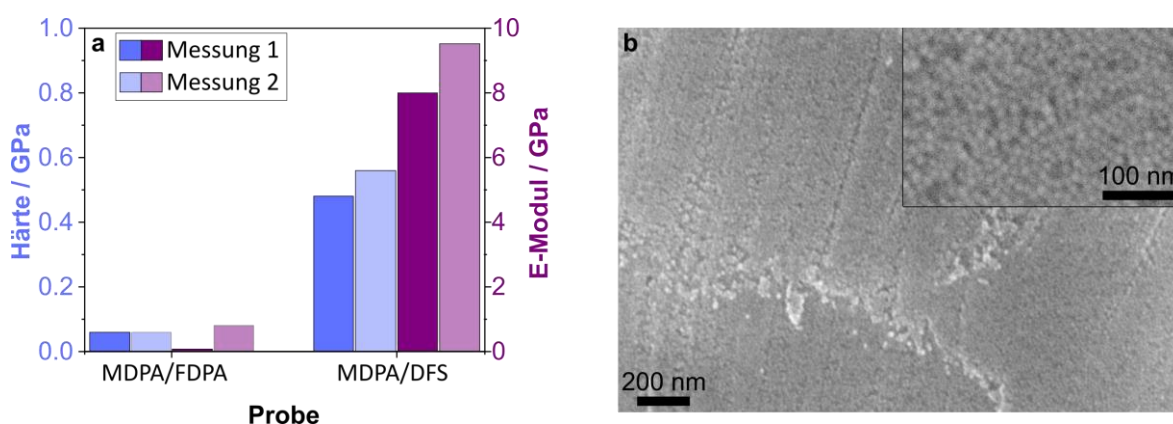


Abbildung 29: a) E-Moduln und Härten der MDPA/FDPA- sowie MDPA/DFS-quervernetzten SPIONs ermittelt aus der Nanoindentierung. b) REM-Aufnahmen der MDPA/DFS-quervernetzten SPIONs zeigen die Anordnung der SPIONs innerhalb des quervernetzten Pellet.

duls und der Härte untersucht. Weiterhin sind auch die Ergebnisse der FDPA/MDPA-quervernetzten SPIONs gezeigt. Eine zusätzlich hergestellte Vergleichsprobe bestehend aus C12PA-stabilisierten SPIONs konnte nicht in einem Pellet stabilisiert und daher nicht gemessen werden (vgl. Fotografie in Abbildung A13). Für diese Vergleichsprobe wurde der C12PA-Ligand gewählt, da er ebenfalls eine Phosphonsäure-Ankergruppe aufweist und eine ähnliche Kettenlänge wie der MDPa-Ligand hat. Weiterhin ist in Abbildung 29b eine REM-Aufnahme des quervernetzten Pellets basierend auf MDPa und DFS zu sehen.

Die Ergebnisse der Nanoindentierung in Abbildung 29a weisen deutliche Unterschiede in den E-Moduln und Härten der MDPa/FDPA- bzw. MDPa/DFS-quervernetzten SPIONs trotz vergleichbarer Organikanteile auf. Die MDPa/FDPA Probe zeigt E-Moduln von <1 GPa und eine Härte von <0.1 GPa. Diese Werte deuten auf eine geringe Anzahl an Quervernetzungspunkten hin.^[5,6,31] In dem FTIR-Spektrum der Probe bei RT (vgl. Abbildung A12b) ist jedoch die breite Schwingung zwischen $900-1100\text{ cm}^{-1}$ zu sehen, die auf den erfolgreichen Ligandenaustausch hindeutet.^[143] Durch die FTIR-Messungen ist allerdings nicht erkennbar, ob der MDPa/FDPA Ligand interpartikulär und damit verbrückend an die SPIONs bindet, oder intrapartikulär. Intramolekulare Reaktionen sind z.B. für Diels-Alder Reaktionen zuvor beschrieben worden.^[214] Die Nanoindentierungsergebnisse lassen jedoch vermuten, dass es während des Ligandenaustauschs überwiegend zu einer intrapartikulären Reaktion kam. Da aus dem MDPa/FDPA-quervernetzten Pulver allerdings ein stabiles Pellet gepresst werden konnte (vgl. Abbildung A13), kam es möglicherweise auch zur Ausbildung einiger interpartikulären Vernetzungen. Letztendlich scheint die Anzahl der Quervernetzungen zwischen den einzelnen SPIONs jedoch so gering zu sein, dass nur ein geringes E-Modul und eine geringe Härte gemessen werden konnte.

Für das MDPa/DFS-quervernetzte Pellet wurden im Vergleich zu dem MDPa/FDPA-quervernetzten Pellet ein höheres E-Modul von ca. 10 GPa und eine Härte von ca. 0.6 GPa gemessen. Da die FTIR-Messungen (vgl. Abbildung 28a) auch in diesem Fall auf einen erfolgreichen Ligandenaustausch hindeuten, kann vermutet werden, dass vermehrt interpartikuläre Vernetzungen stattfanden. Im Vergleich zu den irreversibel quervernetzten sphärischen SPIONs mit einem Durchmesser von ca. 15 nm und einem E-Modul von bis zu 60 GPa ist der E-Modul jedoch deutlich reduziert.^[6] Dies kann zum einen, wie bereits von Bor et al.^[32] beschrieben, durch den höheren organischen Anteil der MDPa/DFS Probe erklärt werden (ca. 20 % zu ca. 9 %^[6]). Ein weiterer Unterschied besteht darin, dass die bei sehr hohen Temperaturen durchgeführte thermische Zersetzung der Liganden in der

Arbeit von Dreyer et al.^[6] zu einer dreidimensional quervernetzten Ligandenmatrix führt. In der vorliegenden Arbeit kommt es jedoch nur zu einer Verbrückung der Nanopartikel durch bifunktionale Liganden – also nicht zu einer dreidimensionalen Vernetzung der Ligandenmatrix selbst. Außerdem zeigen die REM-Aufnahmen in Abbildung 29b, dass die SPIONs nur eine geringe Ordnung aufweisen. Dies ist vermutlich auf deren Aggregation (vgl. Abbildung 27) zurückzuführen. Durch die Aggregation sind die SPIONs nicht mehr kolloidal gelöst und präzipitieren innerhalb weniger Minuten, wodurch eine geordnete Assemblierung verhindert wird. Weiterhin scheinen in dem Pellet Defekte aufzutreten. Diese und die geringere Ordnung der Nanopartikel führen zu einer deutlichen Verringerung der mechanischen Eigenschaften im Vergleich zu vorherigen Publikationen.^[5,6,32]

6.2.2.2. Quervernetzung von SPIONs über Vitrimere

Neben der thermoreversiblen Quervernetzung von SPIONs über dissoziative kovalent anpassbare Netzwerke (engl.: *covalent adaptable networks*, CANs), wie z.B. DA-Reaktionen, ist es ebenfalls möglich, SPIONs über assoziative CANs zu vernetzen.^[13,49,50] Eine Möglichkeit dafür ist die Verwendung von vinylogenen Urethan Vitrimeren als Matrix. In bisherigen Arbeiten u.a. von Dong et al.^[50] und Diodati et al.^[49] wurden in einem solchen Ansatz ferrimagnetische Magnetitpartikel mit Durchmessern von >50 nm verwendet, die entweder ohne kovalente Bindung in eine Vitrimere Matrix gemischt oder über funktionalisierte Silan-Liganden kovalent an die Matrix gebunden wurden.

In dieser Arbeit wurden SPIONs unterschiedlicher Formen und Größen in eine Vitrimere Matrix bestehend aus Jeffamine® T403 und acetoacetylierten Polyethylenglycol (Strukturformeln vgl. **Abbildung 56**) mit einem *R*-Verhältnis von 0.7 (vgl. Kapitel 4.3.1) eingebettet, um den Einfluss der SPION-Größe, -Form und des Volumenanteils auf die Eigenschaften des Nanokomposites zu untersuchen. Dieses Kapitel enthält ins Deutsche übersetzte Teile aus der Publikation: Gloria Signorato, Lea R. Klauke, Philipp Haida, Tobias Vossmeier, Volker Abetz, *Polymer* **2025**, *318*, 127986, DOI: 10.1016/j.polymer.2024.127968. Lizenz: CC-BY-4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).^[3] Der für die Oberflächenmodifikation benötigte Ligand (11-((3-oxobutanoyl)oxy)undecyl-phosphonsäure- (PAAcAc) wurde von Gloria Signorato und Dr. Philipp Haida synthetisiert und beruht auf dem Ansatz von Witzeman et al.^[215] Der PAAcAc-Ligand bindet mit einer Phosphonsäuregruppe an die SPION Oberfläche und besitzt zusätzlich eine Acetoacetatgruppe zur Ausbildung einer

kovalenten Bindung zwischen Vitri-mer und SPIONs. Solche Phosphonsäure-basierten Li-ganden sind Silan-basierten Liganden aufgrund ihrer geringeren Neigung zur Homokon-densation überlegen.^[8,159] Zugleich ist es mit Phosphonsäureliganden möglich, reprodu-zierbare und schnelle Oberflächenmodifikationen von SPIONs vorzunehmen, ohne unter einer wasserfreien Atmosphäre zu arbeiten.^[143,159] Neben den PAAcAc-modifizierten SPI-ONs wurden zudem OA-stabilisierte SPIONs verwendet, um den Einfluss einer kovalenten Bindung zwischen SPION und Vitri-mer Matrix zu untersuchen.^[3] Die Einbettung der in dieser Arbeit modifizierten SPIONs in die Vitri-mermatrix sowie die Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften und der Reaktion von SPION/Vitri-mer-Nanokompositen auf externe Magnetfelder erfolgte durch Gloria Signorato und Dr. Philipp Haida. PD Dr. Tobias Vossmeier und Prof. Dr. Volker Abetz betreuten diese Arbeit.

Stabilität von PAAcAc-modifizierten SPIONs

In einem ersten Schritt wurde die Stabilität der SPIONs nach der PAAcAc-Modifikation ana-lysiert, da individuell-stabilisierte SPIONs ohne Aggregate notwendig sind, um eine homo-gene Verteilung der SPIONs in der Vitri-mermatrix zu gewährleisten. Die Strukturformeln von PAAcAc und OA sowie die DLS- und TGA-Kurven von 12 nm sphärischen PAAcAc-mo-difizierten SPIONs (PAAcAc@SPIONs) zur Beurteilung ihrer Stabilität sind in **Abbildung 30** gezeigt. Für die Oberflächenmodifikation wurde ein 6-facher Überschuss an PAAcAc bezogen auf die theoretische Monolage verwendet.^[143] Die gezeigte Ligandenaustauschre-aktion ist unkompliziert, da sowohl der Ligand als auch die SPIONs in Chloroform löslich sind. Außerdem können Phosphonsäure-basierte Liganden OA aufgrund ihrer größeren Bindungsstärke zur Eisenoxid-Oberfläche effizient verdrängen.^[7-9]

Die DLS-Intensitätsverteilungen in **Abbildung 30b** zeigen sowohl OA-stabilisierte SPIONs (graue Kurve) als auch PAAcAc-modifizierte SPIONs nach dem Ligandenaustausch und an-schließender Reinigung durch mehrere Fällungsschritte mit Ethanol (1-3x gefällt, violette Kurven). Grundsätzlich ist die Reinigung der SPIONs nach dem Ligandenaustausch not-wendig, um überschüssige Liganden zu entfernen.^[48] Die Entfernung von zu vielen Ligan-den kann jedoch zu einer unerwünschten Aggregation der SPIONs durch Destabilisation führen.^[216] Nach einem Fällungsschritt (dunkel-violette Kurve) zeigen die PAAcAc@SPI-ONs eine leichte Verschiebung zu größeren hydrodynamischen Durchmessern im Ver-gleich zu OA-stabilisierten SPIONs. Die Verschiebung könnte auf eine erhöhte Polarität der

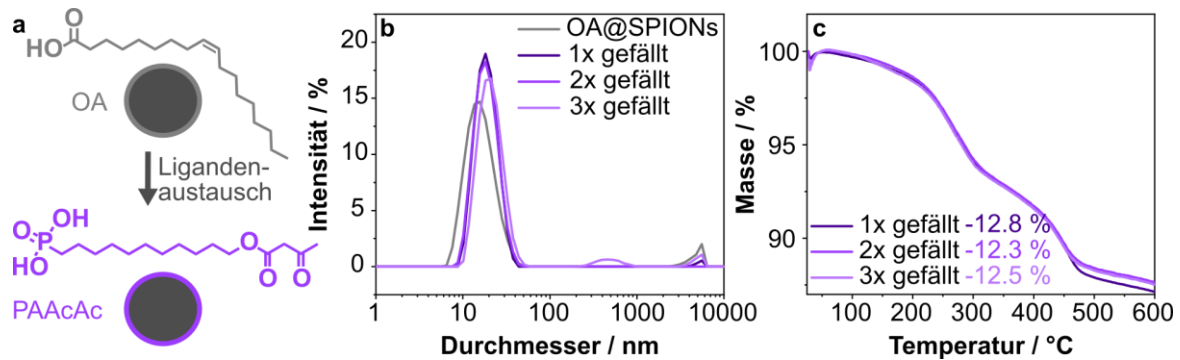


Abbildung 30: a) Strukturformeln der verwendeten Liganden für den Ligandenaustausch an 12 nm sphärischen SPIONs. b) DLS-Intensitätsverteilungen von OA@SPIONs (graue Kurve) im Vergleich zu PAAcAc@SPIONs nach dem Ligandenaustausch (violette Kurven) zeigen, dass die SPIONs auch nach mehrmaligem Fällen (1-3x gefällt) kolloidal stabilisiert bleiben. c) Der Masseverlust der SPION Proben nach mehrmaligen Fällen (1-3x, lilafarbene Kurven) bleibt annähernd konstant (vgl. prozentuale Masseverlustangaben). Mit freundlicher Genehmigung übersetzt nach Signorato et al.^[3] Lizenz: CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

SPIONs durch die Acetoacetatgruppen des Liganden und folglich eine größere Solvathülle in Chloroform zurückgeführt werden. Weitere Fällungsschritte führen zunächst zu keiner Änderung in der Intensitätsverteilung. Nach der dritten Fällung (hellviolette Kurve) ist jedoch eine Aggregation der SPIONs bei ca. 200-800 nm mit geringer Intensität durch den zusätzlichen Peak zu erkennen. Da DLS-Intensitätsverteilungen sehr sensitiv für Strukturen mit größeren hydrodynamischen Durchmessern sind, liegen jedoch überwiegend individuell stabilisierte SPIONs vor.^[209]

Die TGA-Kurven in Abbildung 30c unterstützen die Erkenntnisse der DLS-Messungen, da der Masseverlust mit zunehmender Anzahl an Fällungsschritten (violette Kurven) ungefähr konstant bleibt. Dementsprechend scheint bereits nach einem Fällungsschritt ein Großteil der ungebundenen Liganden entfernt worden zu sein. Weiterhin ist die Bindung zwischen PAAcAc und der SPION-Oberfläche so stark, dass auch durch weitere Fällungsschritte kaum mehr Liganden entfernt werden. Dies wurde bereits in einer früheren Studie von Domènech et al.^[48] an Phosphat-stabilisierten SPIONs beobachtet. Die Belegungsdichte von PAAcAc wurde anhand des mittleren TGA-Masseverlustes (12,5 %) zu 2,6 Liganden nm^{-2} berechnet.^[143] Zusätzliche EA-Messungen zeigten einen Phosphoranteil von 1,2 Gew.%, woraus die Belegungsdichte zu 3,0 Liganden nm^{-2} nach Plunkett et al.^[5] berechnet wurde. Beide Werte liegen im Bereich des Literaturwerts von 3,3 Liganden nm^{-2} für einer Monolage von Phosphat auf Magnetit-Nanopartikeln.^[196] Folglich sollten in der Probe keine freien Liganden mehr vorhanden sein.

Die Berechnung der Belegungsdichte anhand der TGA Masseverluste ermöglicht keine Unterscheidung zwischen verschiedenen Liganden (z.B. PAAcAc und OA), weshalb sie auch nicht zur Bestimmung der Effizienz des Ligandenaustauschs genutzt werden kann. Eine solche Bestimmung ist jedoch mittels EA-Messungen möglich (vgl. Kampferbeck et al.^[143] und Gleichungen 15-18, Anhang). Das aus den Gleichungen bestimmte Kohlenstoff-zu-Phosphor- (C/P) Verhältnis ergibt einen Wert von 19.9/1. Demnach enthält die Probe noch 21 % OA und 79 % PAAcAc. Die Effizienz des Ligandenaustausches liegt damit im Bereich von anderen publizierten Ergebnissen.^[143] Die Messwerte für Kohlenstoff, Phosphor und Eisen, ermittelt aus der EA, sind in Tabelle A5 im Anhang gezeigt.

Neben sphärischen SPIONs wurden auch kubische SPIONs verwendet, deren Stabilität nach der Oberflächenmodifikation ebenfalls untersucht wurde. **Abbildung 31** zeigt ein Schema der Ligandenaustauschreaktion sowie DLS- und TGA-Kurven von ~12 nm kubischen SPIONs vor und nach dem Ligandenaustausch inkl. mehrerer Fällungsschritte (1-4x gefällt) mit Ethanol. Der Ligandenaustausch wurde ebenfalls mit einem 6-fachen Überschuss an PAAcAc bezogen auf die theoretische Monolagenbelegung durchgeführt.^[143]

Im Gegensatz zu den sphärischen PAAcAc@SPIONs zeigen kubische PAAcAc@SPIONs eine Tendenz zur Aggregation mit zunehmender Anzahl an Fällungsschritten (vgl. Abbildung 31b). Nach einem Fällungsschritt (dunkelblaue Kurve) ist die Größenverteilung in der DLS-Intensitätsauftragung noch vergleichbar mit der Verteilung der OA@SPIONs vor dem Ligandenaustausch (graue Kurve). Somit liegen nach einem Fällungsschritt kolloidal gelöste SPIONs ohne Aggregate vor. Weitere Fällungsschritte (mittel- und hellblaue Kurve) führen jedoch zu einer leichten Aggregation der SPIONs mit einem Maximum des hydrodynamischen Durchmessers bei ca. 60-70 nm. Möglicherweise fördert die Geometrie der kubischen SPIONs das Interkalieren der Liganden.^[212,217] Außerdem wurde gezeigt, dass die *face-to-face* Anordnung von Nanocubes energetisch favorisiert ist und daher möglicherweise eine Aggregation fördert, um die Oberflächenenergie der Nanocubes zu verringern.^[218] Weiterhin könnte die Oberfläche der kubischen SPIONs synthesebedingt durch Natriumionen passiviert sein.^[219] Natriumionen wurden in Proben von kubischen OA-stabilisierten SPIONs nach mehrmaliger Reinigung mittels hochauflösender (engl.: *high resolution*, HR) TEM mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (engl.: *energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDX) nachgewiesen (vgl. Abbildung A14 im Anhang). Durch die Oberflächenpassivierung mit Natriumionen^[219] könnte die Anzahl an Oberflächen-gebundenen Liganden reduziert sein, was zu einer geringeren Stabilität der kubischen SPIONs führte.

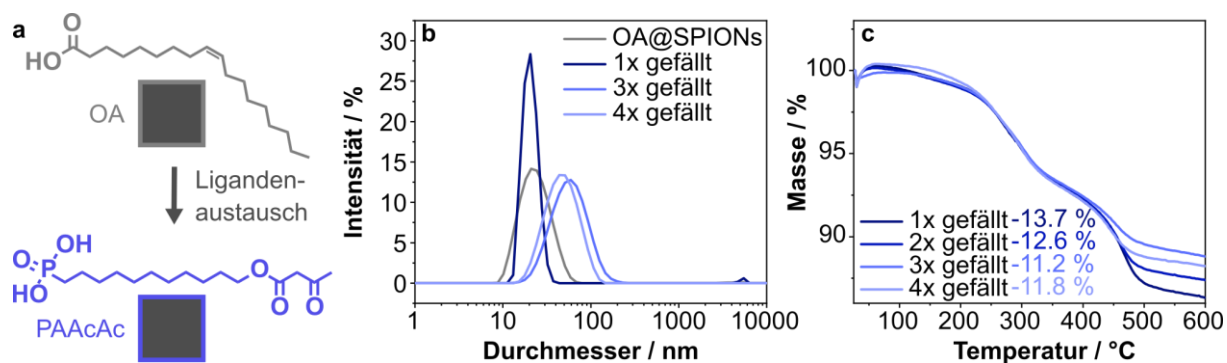


Abbildung 31: a) Schematische Darstellung der Ligandenaustauschreaktion von kubischen OA@SPIONs zu PAAcAc@SPIONs. b) DLS-Intensitätsverteilungen von OA@SPIONs (graue Kurve) im Vergleich zu PAAcAc@SPIONs nach dem Ligandenaustausch (blaue Kurven) zeigen eine Aggregation bei mehrmaligem (1-4x) Fällern. c) Der Masseverlust der SPION Proben nach mehrmaligem Fällern (1-4x, blaue Kurven) reduziert sich mit zunehmenden Fällungsschritten. Mit freundlicher Genehmigung übersetzt nach Signorato et al.^[3] Lizenz: CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

TGA-Daten in Abbildung 31c zeigen abnehmende Masseverluste mit zunehmender Anzahl an Fällungsschritten (1-4x gefällt) und bestätigen dadurch, dass mit jeder Fällung mehr Liganden aus der Probe entfernt werden. Nach dem ersten Fällungsschritt enthält die Probe 13.7 % Organik, entsprechend einer Belegungsdichte (berechnet nach Kampfbeck et al.^[143]) von 3.0 Liganden nm⁻². Bis zur dritten Fällung reduziert sich der Organikanteil auf 11.2 %, entsprechend einer Belegungsdichte von 2.4 Liganden nm⁻², die nicht mehr ausreichend ist, um die SPIONs kolloidal zu stabilisieren (vgl. DLS-Messungen in Abbildung 31b). Ein vierter Fällungsschritt entfernt dann jedoch keine weiteren Liganden mehr (Masseverlust 11.8 %), daher ist davon auszugehen, dass nach 3 Waschschritten eine Monolagenbelegung erreicht ist. Ebenfalls durchgeführte EA-Messungen an der 1x-gefällten Probe zeigen eine Belegungsdichte von 3.5 Liganden nm⁻².^[143] Dieser Wert ist im Bereich des Referenzwerts von 3.3 Phosphat-Liganden nm⁻².^[196] Durch die bereits diskutierte Oberflächenpassivierung der SPIONs mit Natriumionen^[219] ist es jedoch möglich, dass nicht alle PAAcAc-Liganden an die SPION-Oberfläche binden. Folglich könnte eine geringe Anzahl von PAAcAc-Liganden ungebunden in der Probe vorliegen. Weiterhin kann aus dem nach dem ersten Fällungsschritt mittels EA bestimmten C/P-Atomverhältnis von 19.3/1 die Effizienz der Ligandenaustauschreaktion zu rund 81 % berechnet werden (vgl. Gleichungen 15-18, Anhang).^[143] Tabelle A5 (Anhang) zeigt die Werte für Kohlenstoff, Phosphor und Eisen aus der EA.

Weitere Charakterisierung der PAAcAc-modifizierten SPIONs

Für die Herstellung der Nanokomposite wurden 12 nm große sphärische (s) sowie 11, 18 und 24 nm große kubische (k) SPIONs verwendet. Die SPIONs waren entweder mit OA oder PAAcAc (PA) modifiziert. Der jeweilige Probenname setzt sich aus der Form der SPIONs (s oder k) sowie dem verwendeten Liganden (OA bzw. PA) und der Kantenlänge bzw. des Durchmessers der SPIONs zusammen. Um den Oxidationszustand der SPIONs zu bestimmen, wurden die für den Ligandenaustausch verwendeten OA@SPIONs zunächst mittels XRD und einem Magnetometer mit vibrierender Probe (VSM) untersucht, da der Oxidationszustand der SPIONs für deren Magnetisierung entscheidend ist.^[29] Zusätzlich wurden TGA-Messungen durchgeführt, um den organischen Anteil in den Proben zu bestimmen. Die Ergebnisse der Messungen sind in **Abbildung 32** gezeigt.

Die Reflexe in den XRD-Daten in **Abbildung 32a** stimmen überwiegend mit den Reflexen der Magnetit-Referenz (dunkelgraue Balken, AMCSd code: 00178981) überein.^[204] Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit von Magnetit und Maghemit ist eine Unterscheidung zwischen diesen Modifikationen mittels XRD jedoch schwierig.^[220] Die exakte Zusammensetzung der SPIONs kann daher nicht bestimmt werden. Magnetit und Maghemit sind jedoch beide ferrimagnetisch und unterscheiden sich nur leicht in der Bulk-Sättigungsmagnetisierung (84 emu g^{-1} für Magnetit^[221] vs. 80 emu g^{-1} für Maghemit^[222]). Die Wüstit-Modifikation kann im XRD jedoch gut anhand der Reflexe bei ca. 36 , 42 und $61^\circ 2\theta$ erkannt werden (vgl. hellgraue Balken in **Abbildung 32a**, AMCSd code: 0018069).^[223] In der Probe kOA24 (dunkelblaue Kurve) sind die Reflexe noch sichtbar und deuten damit auf einen Wüstitkern hin. Für Nanopartikel mit Durchmessern von 18 nm wurde bereits in der Literatur beschrieben, dass diese ohne eine zusätzliche Oxidation ihren Wüstitkern behalten.^[29] Bei Wüstit handelt es sich um ein antiferromagnetisches Material, das die Magnetisierung der SPIONs im Vergleich zu vollständig oxidierten SPIONs reduziert.^[56]

Die TGA-Kurven in **Abbildung 32b** der kubischen OA@SPIONs (blaue Kurven) zeigen bei 600°C einen abnehmenden Masseverlust mit zunehmender Kantenlänge (14.3, 12.5 und 8.5 % für 11, 18 und 24 nm SPIONs). Dies liegt an dem abnehmenden relativen Oberfläche-zu-Volumen Verhältnis größerer Nanopartikel.^[3] Die aus dem Masseverlust berechneten Belegungsdichten sind entsprechend 3.4, 4.8 und 4.1 Liganden nm^{-2} . Für sphärische SPIONs wurden Masseverluste von 8.5 für 12 nm große SPIONs bei 600°C bestimmt, entsprechend einer Belegungsdichte von 2.1 Liganden nm^{-2} .^[143] Mit Ausnahme der Probe

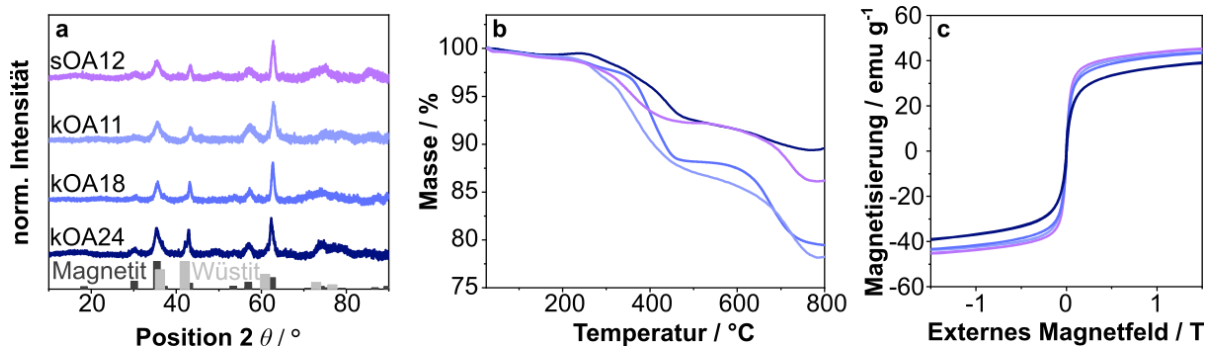


Abbildung 32: a) XRD-Daten zeigen, dass die Reflexe der SPION Proben gut mit der Referenz von Magnetit^[204] (dunkelblaue Säulen, AMCSD code: 00178981) übereinstimmen. Lediglich für die Probe kOA24 (dunkelblaues Diffraktogramm) sind noch Wüstit Reflexe wie in der Referenz^[223] (hellgraue Säulen, AMCSD code: 0018069) zu beobachten. b) TGA-Kurven derselben SPIONs zeigen unterschiedliche Masseverluste. c) VSM-Messungen (normiert auf den anorganischen Anteil) weisen ähnliche Sättigungsmagnetisierungen für alle OA@SPIONs auf. Mit freundlicher Genehmigung übersetzt nach Signorato et al.^[3] Lizenz: CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

kOA18 liegen alle Belegungsdichten innerhalb der Spanne der Literaturwerte einer Monolage von Ölsäure auf Magnetit (2.8-4.2 Liganden nm⁻²).^[71,208] Außerdem fällt auf, dass die Masseverluste der sphärischen SPIONs unter denen der kubischen SPIONs gleicher Größe liegen. Dies ist teilweise auf das geringere Oberfläche/Volumen Verhältnis von Sphären im Vergleich zu Kuben zurückzuführen.^[3] Zusätzlich scheint es jedoch so, dass die kubischen SPIONs einen höheren organischen Anteil für eine kolloidale Stabilität benötigen. Möglicherweise tendieren die Liganden auf den Kuben aufgrund weniger gekrümmten Oberflächen eher zum Interkalieren mit den Liganden benachbarter Nanocubes.^[212,217] Dies könnte in einer erhöhten Tendenz von kubischen SPIONs zur Aggregation resultieren, die durch höhere organische Anteile reduziert werden könnte.

Die VSM-Kurven derselben SPIONs in Abbildung 32c sind auf den anorganischen Anteil (exklusive Liganden, bestimmt aus TGA Masseverlusten bei 600 °C) normiert und zeigen Magnetisierungen zwischen 36 (kOA24) und 41 emu g⁻¹ (sOA12). Die Probe kOA24 enthält zwar die größten SPIONs, allerdings enthalten diese aufgrund der verzögerten Oxidation noch einen Wüstitkern (vgl. XRD in Abbildung 32).^[29] Trotzdem deuten die gemessenen Sättigungsmagnetisierungen auf eine fortgeschrittene Oxidation in den größeren SPIONs (Durchmesser bzw. Kantenlänge > 18 nm) hin, da ansonsten deutlich geringere Magnetisierungen zu erwarten wären (vgl. Abbildung 48). Die Oxidation ist auf eine längere Lagerung der SPIONs unter normaler Atmosphäre zurückzuführen.^[29] Im Vergleich zu makroskopischen Magnetit sind die Magnetisierungen in SPIONs reduziert, da in den

Nanomaterialien unterschiedliche Modifikationen vorkommen.^[29] Zusätzlich haben Nanomaterialien ein stark vergrößertes Oberfläche-zu-Volumen Verhältnis, weshalb auch Oberflächendefekte eine wichtige Rolle bei der reduzierten Magnetisierung im Vergleich zum Bulkmaterial spielen.^[221]

In einem nächsten Schritt wurden die verschiedenen SPIONs mit einem 4-fachen Überschuss an PAAcAc – bezogen auf die theoretische Monolagenbelegung – modifiziert (Ausnahme kOA24: 6-facher Überschuss). Aufgrund der im vorherigen Abschnitt diskutierten Ergebnisse wurden die Proben zur Entfernung nicht gebundener Liganden anschließend jeweils einmal gefällt und mittels DLS, TGA und FTIR untersucht, um den Ligandenaustausch zu charakterisieren. Die DLS-Intensitätsverteilungen und FTIR-Spektren sind in **Abbildung 33** dargestellt. Dort ist ebenfalls die Belegungsdichte der SPIONs mit PAAcAc (berechnet aus den TGA-Kurven) gezeigt. Die gestrichelte Linie repräsentiert dabei die theoretische Monolagenbelegung von Phosphat auf Magnetit ($3.3 \text{ Liganden nm}^{-2}$).^[196] Die TGA Daten sind im Anhang in Abbildung A15 zu finden.

Die DLS-Intensitätsverteilungen in Abbildung 33a zeigen, dass alle SPION Proben nach der Oberflächenmodifikation mit PAAcAc individuell stabilisiert vorliegen, unabhängig von der SPION-Form und -Größe. Der hydrodynamische Durchmesser am Maximum der Intensitätsverteilung beträgt ca. 18 nm für die sphärischen SPIONs (lilafarbene Kurven) nach der Oberflächenmodifikation. Für die kubischen PAAcAc@SPIONs wurden steigende hydrodynamische Durchmesser von 21, 28 und 33 nm mit zunehmender Kantenlänge beobachtet. Die PDIs aller Proben liegen bei oder unter 0.2 und die *z-average* Werte stimmen überwiegend mit den Durchmessern am Maximum überein (vgl. Tabelle A6, Anhang). Einzig für die Probe kPA11 liegt der *z-average* Wert deutlich über dem Maximum der Intensitätsverteilung und deutet damit auf die Anwesenheit von Aggregaten hin. Diese Aggregate sind ebenfalls in der DLS-Kurve zu sehen. Aufgrund der geringen Intensität kann jedoch davon ausgegangen werden, dass die Aggregate nur in einer sehr geringen Anzahl vorliegen. Die ansonsten gute Übereinstimmung von *z-average* Werten und dem DLS-Maximum deutet auf eine gute Homogenität der Proben hin.^[209] Wie bereits zuvor diskutiert, sind die SPION-Durchmesser in DLS-Messungen grundsätzlich größer als in TEM-Auszählungen, da bei der DLS-Methode die Liganden und Solvathüllen mitgemessen werden.^[209]

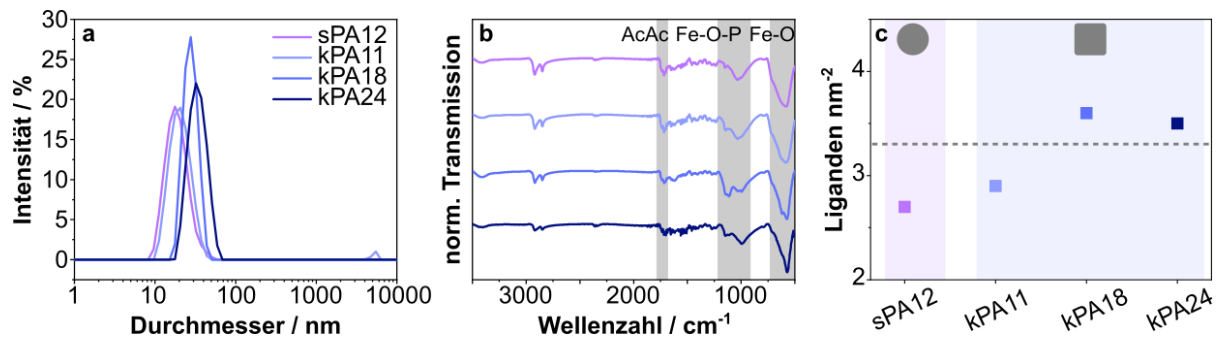


Abbildung 33: a) DLS-Intensitätsverteilungen der unterschiedlichen PAAcAc@SPIONs zeigen monomodale Größenverteilungen und individuell stabilisierte SPIONs. b) FTIR-Spektren der Proben zeigen charakteristische Schwingungen (grau markierte Bereiche), die auf einen erfolgreichen Austausch des OA Liganden gegen PAAcAc hinweisen.^[143,196,207,224] c) Belegungsdichten der verschiedenen SPIONs berechnet aus TGA-Kurven. Die gestrichelte Linie entspricht der theoretischen Monolage.^[71,196,208] Mit freundlicher Genehmigung übersetzt nach Signorato et al.^[3] Lizenz: CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

Alle FTIR-Spektren der modifizierten SPIONs in Abbildung 33b zeigen die charakteristischen Schwingungen (hellgrau markierte Bereiche) des PAAcAc-Liganden gebunden an Magnetitoberflächen. Zunächst ist bei ca. 1717 cm⁻¹ die C=O-Streckschwingung der Acetoacetatgruppe zu erkennen.^[224] Weiterhin deutet die breite Bande zwischen 1100-900 cm⁻¹ auf Oberflächen-gebundene Phosphonsäuren, insbesondere auf die P-O Streckschwingung hin.^[143,196] Die Bande bei 1147 cm⁻¹ kann der P-C Streckschwingung des PAAcAc-Liganden zugeordnet werden.^[225] Die intensivste Bande bei ca. 580 cm⁻¹ entspricht der Fe-O Schwingung.^[203,207] Die übrigen Banden sind nicht exklusiv PAAcAc zuzuordnen und können auch in OA-stabilisierten SPIONs vorkommen.^[143,208]

Aus den Masseverlusten bei 600 °C in TGA-Messungen (vgl. Abbildung A15) lassen sich die Belegungsdichten des PAAcAc-Liganden unter Berücksichtigung des Durchmessers bzw. der Kantenlänge näherungsweise berechnen.^[143] Diese sind in Abbildung 33c im Vergleich zur theoretischen Monolage (gestrichelte Linie) dargestellt. Für die sphärischen SPIONs wurde eine Belegungsdichte von 2,7 Liganden nm⁻² ermittelt (entsprechend eines Masseverlustes von 12,5 %). Für die kubischen SPIONs mit Kantenlängen von 11, 18 und 24 nm wurden die Belegungsdichten zu 2,9, 3,6 und 3,5 Liganden nm⁻² aus den Masseverlusten von 14,4, 11,2 und 8,7 % berechnet. Alle Werte liegen nah am Literaturwert von 3,3 Liganden nm⁻² und deuten daher auf annähernd eine Monolage an PAAcAc auf der SPION Oberfläche hin.^[196] Wie bereits diskutiert wurde, könnte die Oberfläche von kubischen SPIONs jedoch teilweise durch Natriumionen passiviert sein.^[219] Es ist daher möglich, dass bei den kubischen SPIONs geringe Mengen an ungebundenen PAAcAc Liganden

vorkommen. Zusätzlich wurde von den PAAcAc@SPION Proben auch die Effizienz des Ligandenaustausch über die Ergebnisse der EA berechnet.^[5] Diese sind in Tabelle A7 im Anhang zusammengefasst. Die ermittelten Effizienzen lagen zwischen 75 und 84 %.

Vorbereitung der SPIONs für die Kopplung an eine Vitrimer Matrix

Im nächsten Schritt wurde zunächst überprüft, ob die SPIONs mit primären Aminen reagieren können. In vinylogenen Urethan Vitrimern reagieren Acetoacetat-Gruppen mit Aminen, um das CAN aufzubauen.^[170] Durch die Reaktion der PAAcAc@SPIONs kann daher überprüft werden, ob diese Reaktionen grundsätzlich ablaufen. Dafür wurde die Probe sPA11 mit einem 10-fachen Überschuss an Oleylamin umgesetzt. FTIR-Spektren in Abbildung A16 zeigen eine Abnahme der charakteristischen C=O-Streckschwingung der Acetoacetatgruppe bei ca. 1711 cm^{-1} sowie das Auftreten der Bande bei $\sim 1650\text{ cm}^{-1}$, das auf die Bildung der vinylogenen Urethan Bindung hindeutet.^[224,226] Gleichzeitig bleibt die Fe-O-P-Schwingung zwischen $1100\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ bestehen und zeigt damit, dass das Oleylamin nicht den PAAcAc-Liganden von der Oberfläche der SPIONs verdrängt hat.^[143,196]

Für die Herstellung der Nanokomposite müssen die PAAcAc-modifizierten SPIONs stark konzentriert werden.^[3] Dafür wurde zunächst die benötigte Masse an SPIONs für Nanokomposite mit einem definierten SPION-Füllgrad ausgerechnet. Anschließend wurde das benötigte Volumen der SPION-Lösung (Konzentrationen: $10\text{-}20\text{ mg mL}^{-1}$) abgemessen, mittels Rotationsverdampfer eingetrocknet und das resultierende Pulver in Chloroform redispersiert. Die Konzentration wurde dabei auf 100 mg mL^{-1} (rein anorganischer Anteil der SPIONs) eingestellt. Die so hergestellte Probe wurde auf ca. 0.1 mg mL^{-1} verdünnt und im DLS vermessen (s. **Abbildung 34a**). Dadurch wurde untersucht, ob durch die hohe Konzentration irreversibel aggregierte SPIONs in der Probe gebildet wurden, die eine homogene Verteilung der SPIONs im gewünschten Kompositmaterial verhindern würden. Für diesen Test wurden 11 nm große SPIONs verwendet. Im Vergleich zu sPA11 vor der Aufkonzentrierung (Konzentration von 12.6 mg mL^{-1} , durchgezogene Linie) zeigt die hochkonzentrierte Probe (gestrichelte Linie) ebenfalls individuell stabilisierte SPIONs.

Der *z-average* und PDI steigen von von 21.5 nm und 0.135 in der ursprünglichen Probe leicht an auf 21.8 nm und 0.182 in der Probe mit einer ursprünglichen Konzentration von 100 mg mL^{-1} . Die nur geringfügig abweichenden Werte zeigen, dass es zu keiner irreversi-

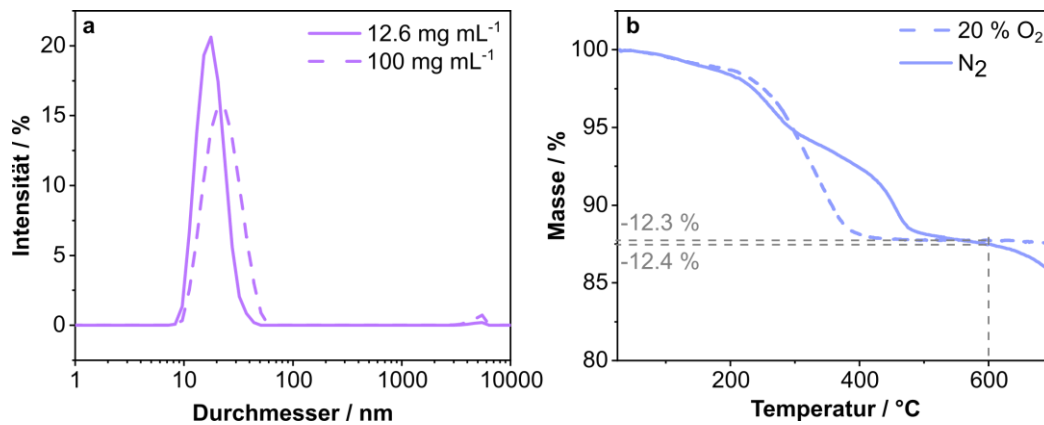


Abbildung 34: a) DLS-Intensitätsverteilungen der Probe sPA11 mit einer ursprünglichen Konzentration von 12.6 mg mL^{-1} (durchgezogene Kurve) im Vergleich zu SPIONs mit einer ursprünglichen Konzentration von 100 mg mL^{-1} (gestrichelte Kurve). Vor den DLS-Messungen wurden die Proben auf eine Konzentration von ca. 0.1 mg mL^{-1} verdünnt. b) TGA-Kurven von sPA12 gemessen unter Luftsauerstoff (gestrichelte Kurve) oder Stickstoff (N_2 , durchgezogene Kurve) zeigen, dass unter beiden Atmosphären die Verbrennung bzw. Zersetzung der Liganden erst bei ca. $200 \text{ }^\circ\text{C}$ einsetzt. Mit freundlicher Genehmigung übersetzt nach Signorato et al.^[3] Lizenz: CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

blen Aggregation der SPIONs in einer hochkonzentrierten Dispersion kommt. Allerdings können die DLS-Messungen keinen Eindruck der hoch-konzentrierten Probe geben, da für DLS-Messungen verdünnte Nanopartikeldispersionen verwendet werden müssen.^[209]

Für die Herstellung des Vitrimere-Nanokomposits ist zudem ein Pressvorgang bei $130 \text{ }^\circ\text{C}$ notwendig. Um dabei eine Zersetzung des Liganden zu vermeiden und folglich das Ausbilden einer kovalenten Bindung zwischen SPION und Vitrimermatrix zu verhindern, wurden TGA-Messungen an der Probe sPA12 sowohl unter Luftsauerstoff (gestrichelte Linie), als auch unter einer Stickstoffatmosphäre (durchgezogene Linie) durchgeführt. Das Zersetzungsverhalten ist in Abbildung 34b zu sehen. Die TGA-Kurven verlaufen bis ca. $200 \text{ }^\circ\text{C}$ parallel und mit nur einem geringfügigen Masseverlust, daher können die SPION/Vitrimere Proben bei $130 \text{ }^\circ\text{C}$ gepresst werden. Zwischen $200\text{-}600 \text{ }^\circ\text{C}$ verbrennen bzw. zersetzen sich die Liganden, wobei der Masseverlust in der Verbrennung schneller stattfindet als die Zersetzung unter Stickstoff. Bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$ sind die Masseverluste mit $\sim 12 \%$ nahezu identisch. Die Belegungsdichte bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$ entspricht $2.6 \text{ Liganden nm}^{-2}$.^[143] Eine weitere Erhöhung der Temperatur führt unter einer Stickstoffatmosphäre zu einem fortschreitenden Masseverlust, der auf die Reduktion der SPIONs durch sich zersetzende chemisorbierte Liganden zurückzuführen ist.^[5,184] Ein solcher Masseverlust ist in der Verbrennung unter Luftsauerstoff nicht zu erkennen, da die SPIONs oxidiert werden.^[5,227]

Eigenschaften der Nanokomposite

Aus den charakterisierten mit PAAcAc-modifizierten SPIONs wurden anschließend Nanokomposite mit einem anorganischen Füllgrad von 10 Gew.% hergestellt. Von den kPA11 und sPA12 Proben wurden zusätzlich auch Nanokomposite mit Füllgraden von 5 und 15 Gew.% hergestellt.^[3] Der jeweilige Füllgrad wurde dem Probenamen der SPIONs dabei angehängt (vgl. kPA12₅). Die Vitrimermatrix bestand aus acetyliertem PEG300 und Jeffamine® T403 mit einem *R*-Verhältnis von 0.7.^[3] Die thermischen Eigenschaften der Vitrimermatrix änderten sich durch die Einbettung der SPIONs aufgrund deren geringer Masse nicht signifikant. Das Speichermodul der Nanokomposite (bei 130 °C) stieg mit zunehmendem Anteil der SPIONs von 0.23 MPa auf 0.47 MPa für Nanokomposite basierend auf 11 nm großen kubischen bzw. von 0.41 auf 0.70 MPa für Nanokomposite aus sphärischen SPIONs der gleichen Größe an.^[3] Der Speichermodul beschreibt den elastischen Anteil in einer viskoelastischen Probe, also die unter einer Scherung gespeicherte elastische Energie.^[146] Die gestiegenen Speichermoduli zeigten, dass die SPIONs kovalent an die Matrix gebunden sind und als Quervernetzungspunkte wirken. Aufgrund des geringeren Volumens der sphärischen SPIONs im Vergleich zu kubischen SPIONs enthält eine Probe bei gleicher Masseneinwaage eine höhere Anzahl an sphärischen SPIONs, die zu einer stärkeren Quervernetzung – und folglich zu einem höheren Speichermodul des Nanokomposits – führen als in einer vergleichbaren Probe basierend auf kubischen SPIONs.^[3] Zusätzlich zeigten alle Nanokomposite eine schnelle Stressrelaxation bei 150 °C von 8 bis 31 Sekunden. Während Nanokomposite basierend auf kubischen SPIONs grundsätzlich schneller relaxierten als die reine Vitrimermatrix, zeigten Nanokomposite aus sphärischen SPIONs eine verlangsamte Relaxation gegenüber der Vitrimermatrix. Wie bereits diskutiert wurde, enthalten die kubischen SPIONs möglicherweise eine größere Menge an ungebundenen PAAcAc-Liganden. Ungebundenes PAAcAc kann die Transaminierungsreaktion beschleunigen und somit die Relaxationszeit verringern.^[3] Zusätzlich können die Nanokomposite mindestens zweimal recycelt werden, ohne ihre Eigenschaften zu verlieren.^[3] Weitere Informationen zur Herstellung und Charakterisierung der Nanokomposite sind in der gemeinsamen Publikation mit Signorato et al.^[3] zu finden.

Weiterhin wurden die Nanokomposite mittels REM untersucht. Beispielhafte REM-Aufnahmen der Probe kPA11 mit Füllgraden von 5 (a), 10 (b) und 15 Gew.% (c) in **Abbildung 35** zeigen, dass die SPIONs homogen in der Vitrimermatrix verteilt vorliegen. Weiterhin ist zu erkennen, dass der Anteil der SPIONs mit zunehmendem Füllgrad steigt. Die REM-

Aufnahmen sind beispielhaft für alle Nanokomposite basierend auf PAAcAc@SPIONs, in denen homogene Nanopartikelverteilungen beobachtet wurden. Für die Nanokomposite basierend auf OA@SPIONs wurden hingegen auch aggregierte SPIONs beobachtet (vgl. Abbildung A17 im Anhang). Vermutlich führt die geringere Polarität der Alkylkette von OA-stabilisierten SPIONs zu einer Aggregation während des Mischens mit den eher polaren Edukten der Vitrimermatrix. Weiterhin können die SPIONs durch die OA-Modifikation nicht kovalent mit der Vitrimermatrix verbunden werden. Es wurde jedoch von Dong et al.^[50] gezeigt, dass Magnetit Mikropartikel ohne kovalente Bindung zwischen Partikeloberfläche und Vitrimermatrix homogen in dem Komposit verteilt werden können.

Die verschiedenen Nanokomposite wurden hinsichtlich ihres magnetischen Verhaltens mit einem VSM analysiert. Die VSM-Kurven der hergestellten Materialien mit 10 Gew.% SPIONs sind zum Vergleich in **Abbildung 36a** gezeigt. Die VSM-Kurven sind auf die Mas-

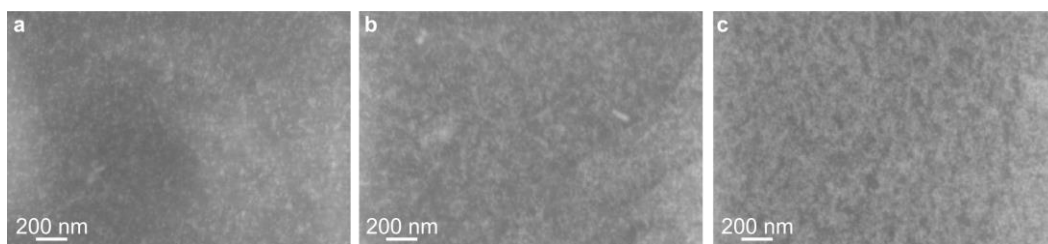


Abbildung 35: REM-Aufnahmen von Nanokompositen basierend auf der Probe kPA11 mit Füllgraden von 5 (a), 10 (b) und 15 Gew.% (c). Die Aufnahmen zeigen eine homogene Verteilung der SPIONs und steigende SPION-Konzentrationen mit zunehmendem Füllgrad. Mit freundlicher Genehmigung übersetzt nach Signorato et al.^[3] Lizenz: CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

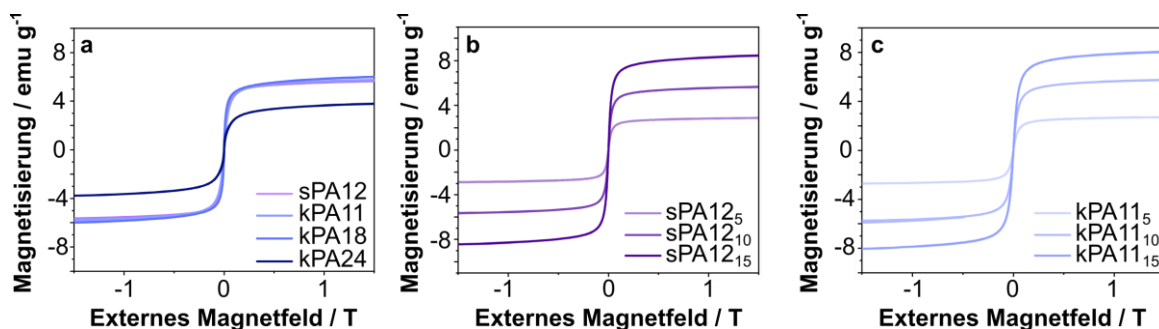


Abbildung 36: a) VSM-Kurven von Nanokompositen basierend auf unterschiedlich modifizierten sowie geformten SPIONs mit Kantenlängen bzw. Durchmessern zwischen 11 und 24 nm. Alle Nanokomposite haben einen Füllgrad von 10 Gew.%. b) VSM-Kurven von Nanokompositen basierend auf der Probe sPA12 mit Füllgraden zwischen 5-15 %. c) VSM-Kurven von Nanokompositen basierend auf der Probe kPA11 mit Füllgraden von 5, 10 und 15 Gew.%. Alle VSM-Kurven sind auf die Masse des Nanokomposites normiert. Mit freundlicher Genehmigung übersetzt nach Signorato et al.^[3] Lizenz: CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

se des Nanokomposits, inklusive der Liganden und der Vitrimermatrix normiert. Alle Nanokomposite zeigen superparamagnetisches Verhalten, woraus geschlossen werden kann, dass die Partikel auch beim Pressen bei 130 °C nicht gesintert sind. Die Sättigungsmagnetisierungen liegen in einem vergleichbaren Bereich von 4-7 emu g⁻¹. Die geringe Varianz der Sättigungsmagnetisierungen ist auf die unterschiedlichen Sättigungsmagnetisierungen der individuellen SPIONs sowie auf geringfügige Abweichungen bei der Einwaage der SPIONs zurückzuführen. Zusätzlich enthält die Probe kPA24 aufgrund einer unvollständigen Oxidation einen Wüsttkern (vgl. Abbildung 32a). Dieser reduziert die Magnetisierung der Probe kPA24 im Vergleich zu den anderen Proben.^[29]

Die VSM-Kurven der Nanokomposite basierend auf der Probe sPA12 (Abbildung 36b) sind ebenfalls auf die Masse des Materials normiert und zeigen eine steigende Sättigungsmagnetisierung mit zunehmendem Füllgrad an SPIONs. Bei einem Füllgrad von 5 Gew.% (sPA12₅) liegt die Sättigungsmagnetisierung bei ~3 emu g⁻¹ und steigt bei einem Füllgrad von 10 Gew.% (sPA12₁₀) auf ca. 6 emu g⁻¹. Das Nanokomposit mit 15 Gew.% (sPA12₁₅) hat schließlich eine Magnetisierung von ~8 emu g⁻¹. Für die Materialien basierend auf der Probe kPA11 (Abbildung 36c) sind die gleichen Sättigungsmagnetisierungen bei den unterschiedlichen Füllgraden zu beobachten. Es konnte damit gezeigt werden, dass der Füllgrad an SPIONs in dem Nanokomposit ein geeigneter Parameter zur Einstellung der Sättigungsmagnetisierung ist. Zusätzlich zeigen die VSM-Messungen, dass alle Proben das superparamagnetische Verhalten der SPIONs beibehalten haben.

Die Nanokomposite zeigen die typischen Eigenschaften von Vitrimern, wie z.B. die Möglichkeit zur permanenten Verformung (vgl. **Abbildung 37a**). Dafür wurde das ursprüngliche Material für 90 Sekunden auf die Vitrifizierungstemperatur T_v von 130 °C erhitzt und gebogen. Die erhaltene Form wurde nach der Abkühlung beibehalten und nach einer Verformung erneut zurückgebildet. Zusätzlich können makroskopische Risse durch das dynamische Netzwerk in den Vitrimern geheilt werden (vgl. Abbildung 37b). Die Risse wurden durch Zerschneiden des Materials mit einer Rasierklinge bei Raumtemperatur erzielt (obere REM-Aufnahme). Durch Heizen des Materials auf 130 °C für 20 Minuten mit einem Heißluftföhne (mittlere REM-Aufnahme), konnte der Riss bereits teilweise geheilt werden. Eine Erwärmung des Materials auf 130 °C für weitere 20 Minuten in einer Heißpresse (ohne Anlegen eines Druckes), zeigt, dass das Material noch weiter ausgeheilte. Die magnetischen Eigenschaften des Nanokomposits, die auf den eingebetteten SPIONs beruhen, erlauben zudem weitere Anwendungen als magnetoresponseive Materialien.^[13,49,50]

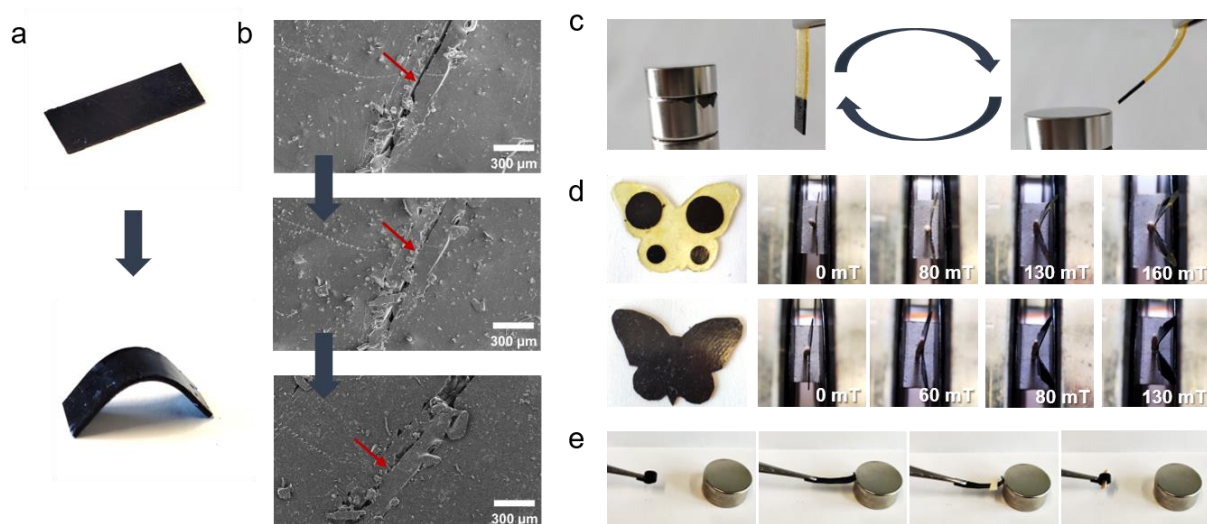


Abbildung 37: a) SPION/Vitrimer Nanokomposite zeigen die permanente, thermisch induzierte Umformung bei 130 °C für 90 Sekunden. b) Die Nanokomposite können nach einer thermischen Behandlung makroskopisch auftretende Risse kurieren (130 °C, 20 Minuten). c-e) Nanokomposite können in verschiedenen, auch komplexeren Formen hergestellt werden und reagieren zusätzlich auf externe Magnetfelder. Mit freundlicher Genehmigung übernommen von Signorato et al.^[3] Lizenz: CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

So ist es möglich, durch Einbettung von SPIONs in spezifische Bereiche des Vitrimers nur diese magnetisch auszulenken (s. Abbildung 37c). Weiterhin können auch komplexere Nanokompositformen hergestellt werden, die auf Magnetfelder reagieren und z.B. als Greifarme eingesetzt werden können (vgl. Abbildung 37d, e).^[3]

Chemisches Recycling der Vitrimere

Die SPION/Vitrimer Nanokomposite können neben einem mechanischen Recycling auch chemisch durch die Zugabe von Essigsäure (0.1 M) aufgeschlossen werden.^[3] Dabei löst sich das Vitrimernetzwerk auf, sodass die SPIONs im Idealfall wieder einzeln vorliegen. Dies kann mittels DLS-Messungen überprüft werden. Die Intensitätsverteilungen der Nanokomposite basierend auf 12 bzw. 11 nm großen sphärischen und kubischen PAAcAc@SPIONs sowie von kubischen OA@SPIONs (11 nm Kantenlänge) nach dem Essigsäureaufschluss sind in **Abbildung 38a** gezeigt. Alle Nanokomposite hatten einen anorganischen Anteil von 10 Gew.%. Zusätzlich ist in der Abbildung die reine Vitrimermatrix (vinyloges Urethan, VU) nach dem Aufschluss als Referenz gezeigt. In den DLS-Intensitätsverteilungen ist zu erkennen, dass das VU bereits Strukturen mit einem hydrodynamisch-

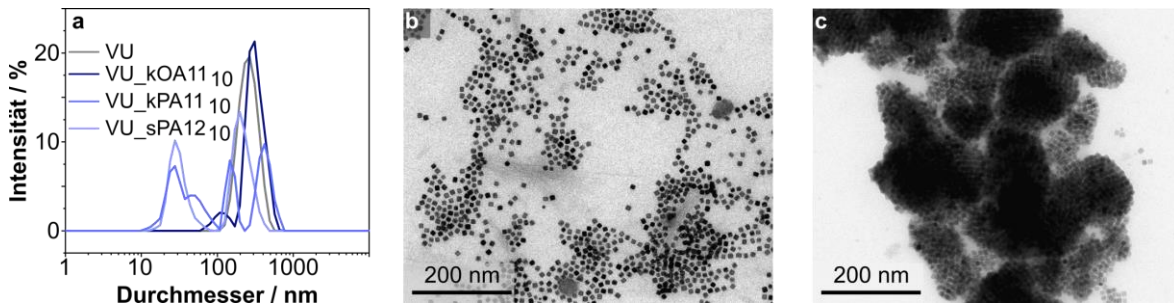


Abbildung 38: a) DLS-Intensitätsverteilungen der reinen Vitrimermatrix (VU) sowie von Nanokompositen basierend auf kubischen und sphärischen PAAcAc@SPIONs und kubischen OA@SPIONs. Alle Materialien wurden vor der Messung mit Essigsäure (0.1 M) aufgelöst. b) TEM-Aufnahme von kubischen PAAcAc@SPIONs nach dem Aufschluss. c) TEM-Aufnahme von kubischen OA@SPIONs nach dem Aufschluss. Der anorganische Füllgrad betrug in allen Proben 10 Gew.%. Mit freundlicher Genehmigung übernommen von Signorato et al.^[3] Lizenz: CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

en Durchmesser von ca. 300 nm enthält, die auf das aufgelöste Polymer zurückzuführen sind. Zusätzlich zeigen die Nanokomposite basierend auf sphärischen und kubischen PAAcAc@SPIONs auch eine Fraktion mit geringerem hydrodynamischem Durchmesser, die durch die individuellen SPIONs verursacht wird. Für die kubischen OA@SPIONs wurden hingegen auch größere Fraktionen detektiert, die auf eine Aggregation der SPIONs hindeuten, und damit die REM-Aufnahmen der Nanokomposite (vgl. Abbildung A17, Anhang) unterstützen. Zusätzlich konnten diese SPIONs auch effektiver magnetisch abgetrennt werden (vgl. Abbildung A18, Anhang).

Die TEM-Aufnahmen in Abbildung 38b, c unterstützen die DLS-Daten zusätzlich, da sie eine starke Aggregation in den OA@SPIONs zeigen, während die PAAcAc@SPIONs nur geringe Aggregationsgrade aufweisen. Zusätzlich ist zu erkennen, dass die Zugabe der Essigsäure für das chemische Recycling der Nanokomposite keinen Einfluss auf die kubische Form der SPIONs hat. Nach einer Abtrennung der SPIONs von dem Vitriimer z.B. durch Zentrifugenfiltration könnten die SPIONs erneut verwendet werden. Auch das Vitriimer kann nach der Entfernung der Essigsäure erneut gebildet werden.^[3]

Nanokomposite auf Basis von SPIONs mit höheren Füllgraden

Neben SPION/Vitriimer Nanokompositen mit geringen anorganischen Füllgraden für potentielle Anwendungen in der Robotik^[50] können auch Nanokomposite mit höheren Füllgraden synthetisiert werden. Die gezeigten Materialien wurden in Zusammenarbeit mit

Dr. Philipp Haida (AG von Prof. Dr. Abetz, Institut für Physikalische Chemie, UHH) hergestellt, der die Einbettung der SPIONs in die Vitrimermatrix vornahm. Dafür wurden zunächst die SPIONs im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert und charakterisiert. Der Prozess ist dabei analog zur Präparation der SPIONs für Vitrimere mit geringen Füllgraden.^[3] Es folgten die Einbettung in die Vitrimermatrix und die Charakterisierung der Komposite.^[30]

Für die Herstellung von SPION/Vitriemer Nanokompositen mit hohen Füllgraden wurden kubische SPIONs mit einer Kantenlänge von 12.2 ± 1.2 nm und einem organischen Anteil von 13.7 %, bestimmt durch TGA-Messungen bei 600 °C, verwendet (vgl. Abbildung 31). Dies entspricht einer Belegungsdichte von ~ 3.0 Liganden nm^{-2} , womit diese nahe der Monolage liegt.^[143,196] Die SPIONs sind laut DLS-Messungen kolloidal und individuell stabilisiert.

Das Nanokomposit wurde anschließend in einem Verhältnis von 70 Gew.% SPIONs und 30 Gew.% der Vitrimermatrix hergestellt. Dafür wurden die PAAcAc-modifizierten SPIONs in Chloroform mit einem trifunktionalen, acetoacetylierten Glycerol und 1,8-Diaminooktan (für Strukturformeln s. Abbildung 56) mit einem R-Verhältnis von 0.75 gemischt.^[30] Nach dem Pressvorgang (5-10 Minuten, 130 °C) wurde ein schwarzes Pellet erhalten, das mittels REM-Messungen auf die Ordnung der SPIONs im Material untersucht wurde. Repräsentative REM-Aufnahmen unterschiedlicher Vergrößerungen sind in **Abbildung 39** dargestellt und zeigen, dass die SPIONs nicht homogen in dem Material verteilt sind, sondern auch Bereiche aus vorwiegend der Vitrimermatrix existieren (a, schwarze Bereiche). Zudem liegen in dem Nanokomposit sowohl geordnete (b, c) als auch ungeordnete (a, b) Bereiche vor. Es ist weiterhin zu erkennen, dass in den geordneten Bereichen nur sehr geringe Abstände zwischen den SPIONs auftreten. Möglicherweise kam es bei

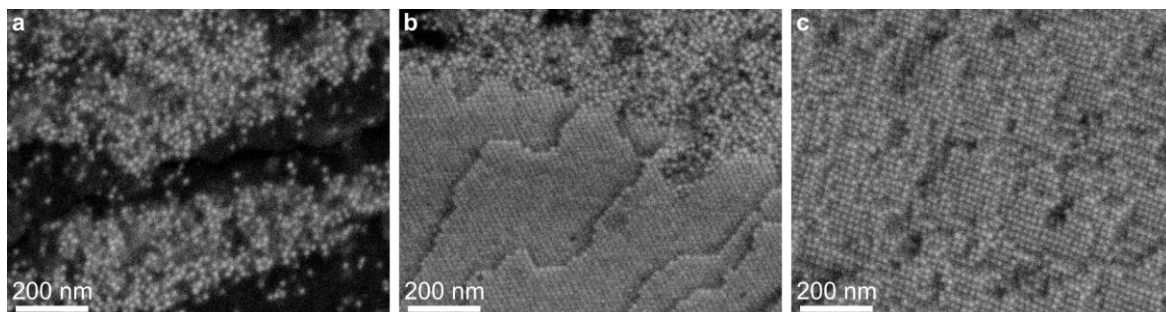


Abbildung 39: Repräsentative REM-Aufnahmen unterschiedlicher Vergrößerungen des Vitriemer Nanokomposits, basierend auf 12 nm kubischen PAAcAc-modifizierten SPIONs. Das Material besteht sowohl aus Bereichen mit hoher Ordnung der SPIONs (b, c) als auch aus ungeordneten Bereichen (a, b). Die SPIONs sind zudem nicht vollständig homogen im Material verteilt (a). Der Füllgrad des Nanokomposits liegt bei 70 Gew.%.

der Vitrimer-Reaktion teilweise zu einer Aggregation der SPIONs, wodurch diese zwar assembliert worden sind, jedoch nicht über das Vitrimer vernetzt wurden. Zusätzlich wurden die Nanokomposite mittels VSM untersucht (vgl. Abbildung A19). Das superparamagnetische Verhalten der SPIONs bleibt auch nach dem Pressen erhalten. Die Sättigungsmagnetisierung des Materials beträgt 35 emu g^{-1} und entspricht damit einer ca. 7-fach erhöhten Sättigungsmagnetisierung im Vergleich zu Nanokompositen basierend auf SPIONs derselben Kantenlänge und mit einem Füllgrad von 10 Gew.% (vgl. Abbildung 36). Aufgrund der thermoreversiblen Vernetzung der SPIONs könnten die vorgestellten Materialien als Alternative für DA-vernetzte Nanokomposite zur Verfügung stehen. Zuvor sollte jedoch die Homogenität des Materials verbessert werden.

6.3. Herstellung der ersten Hierarchieebene durch Selbstassemblierung

Individuell stabilisierte SPIONs können auch in dreidimensionalen nano- und mikroskalierten Strukturen assembliert werden.^[16,17,118,122,228] Dabei bleiben die superparamagnetischen Eigenschaften der SPIONs erhalten und es werden höhere magnetophoretische Mobilitäten erzielt. Insbesondere letztere sind z.B. für die magnetische Separation interessant.^[54,55] In einer vorangegangenen Studie wurde die evaporationsinduzierte Selbstassemblierung (EISA)^[16,17] für die Herstellung von Suprapartikeln (SP) auf der Basis von SPIONs genutzt.^[160] In diesem Verfahren wird eine SPION-Dispersion in Chloroform (10 mg mL^{-1}) in eine wässrige, vortex-gerührte Dodecyltrimethylammoniumbromid (DTAB)-Lösung (20 mg mL^{-1}) injiziert. Die Emulsion wird für 30 Sekunden auf dem Vortex-Schüttler und anschließend mechanisch gerührt. Dabei verdampft das Chloroform und die SPIONs assemblieren zu sphärischen SP.^[2] Repräsentative REM-Aufnahmen von SP basierend auf $15.1 \pm 1.5 \text{ nm}$ kubischen SPIONs sind in **Abbildung 40** zu sehen und zeigen die Größenverteilung sowie die typische sphärische Form und Morphologie der SP.

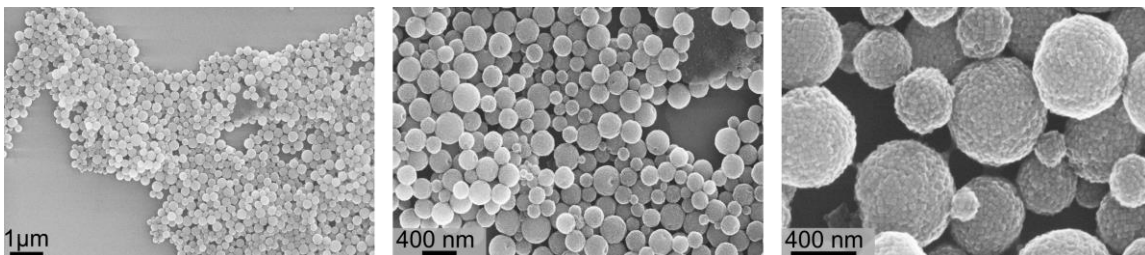


Abbildung 40: REM-Aufnahmen von SP basierend auf 15 nm kubischen SPIONs zeigen die Größenverteilung und Morphologie der SP. Abbildung rechts übernommen von Klauke et al.^[2] Lizenz: CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

6.3.1. Oberflächeninitiierte Verkapselung von Suprapartikeln mittels AGET ATRP

Die gezeigten SP wurden anschließend in einer Aktivator generiert durch Elektrontransfer (engl.: *activator generated by electron transfer*, AGET)^[18,19] radikalischen Atomtransferpolymerisation (engl.: *atom transfer radical polymerization*, ATRP)^[20,21] verkapselt. Die ATRP ermöglicht die Stabilisierung und Oberflächenmodifikation der SP sowie die Einstellung der Polymerhüllendicke bei gleichzeitiger Kontrolle über die radikalische Polymerisation.^[26,28] Dafür wurde der Ansatz von Kampferbeck et al.^[143] für die Verkapselung von individuell-stabilisierten SPIONs auf SP übertragen. Dieser Prozess wurde bereits in einer vorausgegangenen Untersuchung entwickelt und in der vorliegenden Arbeit tiefergehend untersucht.^[160] Dabei wurden u.a. die Möglichkeit der Einstellung der Polymerhüllendicke, das Auftreten von Quelleffekten innerhalb der SP durch die Polymerbildung und die magnetischen Eigenschaften der Nanokomposite analysiert. Dieses Kapitel enthält ins Deutsche übersetzte Teile der Publikation: Lea. R. Klauke, Michael Kampferbeck, Malte Holzapfel, Neus Feliu, Benedikt Sochor, Sarathlal Koyiloth Vayalil, Andreas Meyer, Tobias Vossymeyer, *Langmuir* **2024**, *40*, 22762-22772. DOI: 10.1021/acs.langmuir.4c02753. Lizenz: CC-BY-4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).^[2] Dr. Malte Holzapfel und Dr. Neus Feliu unterstützten dabei mit der Synthese des Co-Monomers 4-Vinylbenzylazid. Dr. Michael Kampferbeck synthetisierte den ATRP-Katalysator. Dr. Benedikt Sochor, Dr. Sarathlal Koyiloth Vayalil und Dr. Andreas Meyer führten die SAXS-Messungen an den in dieser Arbeit dargestellten SP durch und unterstützen zusätzlich bei der Auswertung der erhaltenen Daten. PD Dr. Tobias Vossmeier betreute die Arbeiten.

Für die oberflächeninitiierte AGET ATRP an SP wird zunächst ein Ligandenaustausch der ursprünglichen OA gegen den ATRP-Initiator (11-(2-bromoisobutyrat)undecyl-1-phosphonsäure (BiB-UDPA) durchgeführt.^[98,143] In dem hier beschriebenen System wird dieser Austausch nicht direkt an den SPIONs vorgenommen, sondern an den SP. Dafür wird eine BiB-UDPA Lösung in Chloroform zu den DTAB-stabilisierten SP in Wasser gegeben. Das unpolare BiB-UDPA diffundiert zunächst mit dem Chloroform in die SP, in denen es aufgrund der starken Bindung der Phosphonsäuregruppe an Magnetit schnell die OA austauscht (vgl. **Abbildung 41**, 1).^[7-9] Dieser Ligandenaustausch findet vermutlich bevorzugt in der Nähe der Oberfläche der SP statt. Anschließend wird das Chloroform verdampft, der Katalysatorkomplex CuBr₂/BPMODA (*N,N*-bis(2-pyridylmethyl)octadecylamin) im

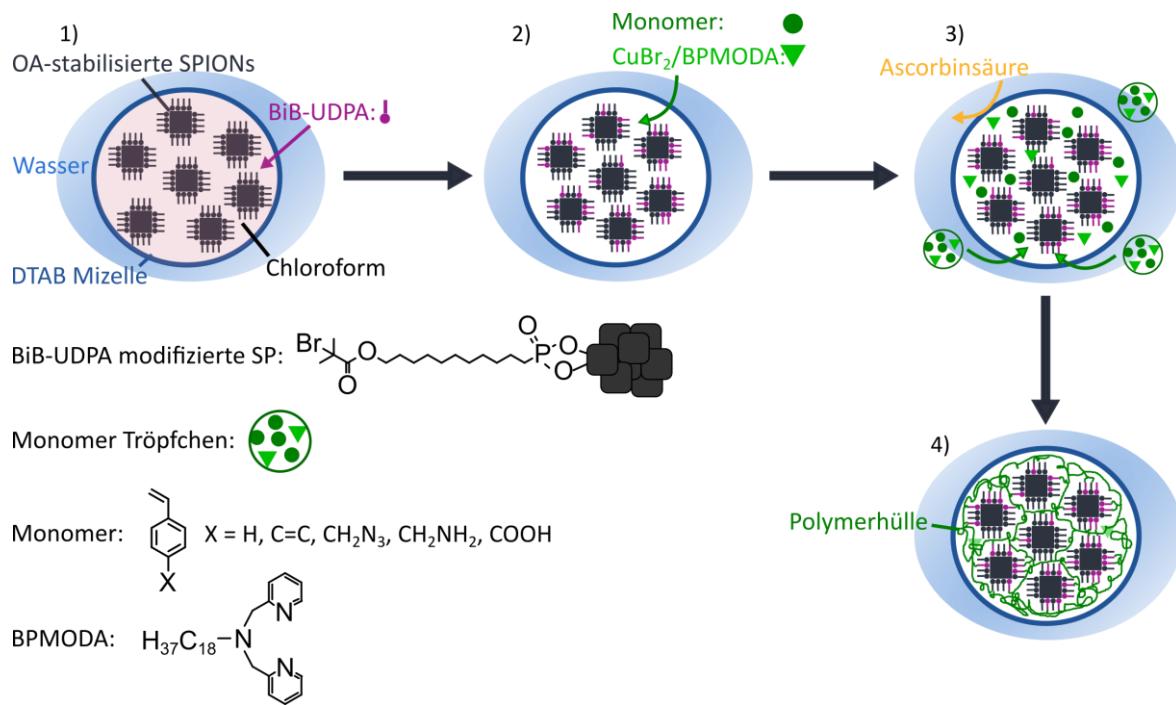


Abbildung 41: Syntheschema der oberflächeninitiierten AGET ATRP an SP: 1) Ligandenaustausch der OA gegen den Initiatorligand BiB-UDPA in einer Emulsion. 2) Zugabe der Monomere (u.a. Styrol und Divinylbenzol) und des Katalysatorsystems CuBr₂/BPMODA. 3) Initiation der ATRP durch Ascorbinsäure. 4) Kontrolliertes Polymerwachstum durch AGET ATRP. Mit freundlicher Genehmigung angepasst nach Klauke et al.^[2] Lizenz: CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

Monomer, z.B. Styrol und Styrolerivate^[22,26,28,229], gelöst und zu der SP-Dispersion gegeben (2). Aufgrund des unpolaren Charakters diffundiert der Katalysator mit dem Monomer in die SP oder bildet mit dem Monomer Öltröpfchen. Nach der Zugabe des Reduktionsmittels Ascorbinsäure, wird die Cu²⁺-Spezies des Katalysators an der Grenzfläche zwischen wässriger Phase und Ölphase zu Cu⁺ reduziert (3). Der nun reduzierte Katalysatorkomplex initiiert dann zusammen mit dem BiB-UDPA Liganden in den SP die AGET ATRP (4, vgl. Abbildung 9 und Abbildung 10).^[2]

Ligandenaustausch

Durch die Zugabe des Initiatorliganden BiB-UDPA und dem folgenden Ligandenaustausch kann eine oberflächeninitiierte AGET ATRP durchgeführt werden. Der Nachweis des in einer Emulsion durchgeführten Ligandenaustauschs erfolgte mittels FTIR-Messungen an den modifizierten SP im Vergleich zu individuell stabilisierten, BiB-UDPA-modifizierten kubischen SPIONS (BiB@SPIONS) mit einer Kantenlänge von 12 nm.^[143] Die Spektren sind

in **Abbildung 42** zu sehen. Die individuell stabilisierten, BiB-UDPA@SPIONs (graue Kurve, Abbildung 42a) wurden nach Kampfbeck et al.^[143] reproduziert und dienen als Referenz für den Nachweis des Ligandenaustauschs in den SP. Charakteristische BiB-UDPA Schwingungen sind hellgrau markiert und beinhalten die Ester-Streckschwingung bei 1731 cm^{-1} sowie die P-C-Streckschwingung bei 1160 cm^{-1} .^[143,225] Die breite Bande zwischen $1100\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ entspricht der Fe-O-P-Schwingung und ist ein Nachweis für den erfolgreichen Ligandenaustausch.^[143,196] Die intensive, breite Bande bei 585 cm^{-1} entspricht der Fe-O-Schwingung der SPIONs.^[203,207] Für die mit einem Äquivalent an BiB-UDPA (eine Monolage des Liganden bezogen auf die Oberfläche der sphärischen SP) umgesetzten SP können die charakteristischen Schwingungen nicht oder nur schwach, wie im Falle der P-C-Streckschwingung, beobachtet werden (dunkelblaue Kurve). Vermutlich ist die Menge an BiB-UDPA, die für diesen Ligandenaustausch verwendet wurde, zu gering, um mittels FTIR detektiert werden zu können. Aus diesem Grund wurde der Ligandenaustausch mit einer 30-fach erhöhten Konzentration an BiB-UDPA unter ansonsten unveränderten Bedingungen durchgeführt. Die charakteristischen BiB-UDPA Schwingungen sind in dem dazugehörigen FTIR-Spektrum (hellblaue Kurve) zu sehen und beweisen, dass der Ligandenaustausch von OA gegen BiB-UDPA auch in einer Emulsion durchführbar ist.

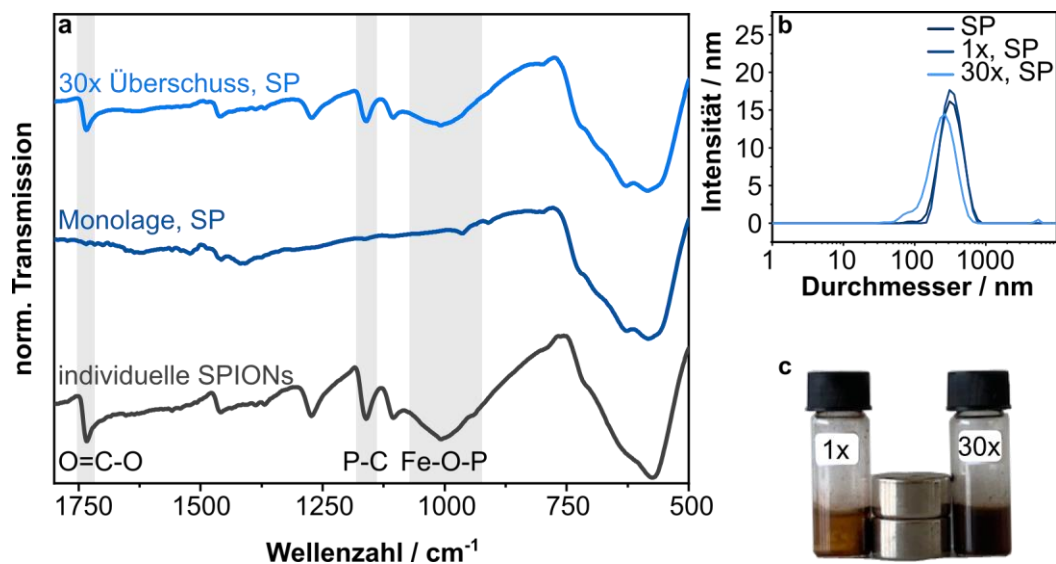


Abbildung 42: a) FTIR-Spektren von individuell-stabilisierten BiB-UDPA@SPIONs (graue Kurve) sowie SP modifiziert mit einer Menge entsprechend einer Monolage an BiB-UDPA (dunkelblaue Kurve) und der 30-fachen Konzentration (hellblaue Kurve). Die charakteristischen Schwingungen von BiB-UDPA sind hellgrau markiert.^[143,225] b) DLS-Intensitätsverteilungen von SP vor (graue Kurve) und nach der Modifikation mit der 1-fachen bzw. 30-fachen (dunkel- bzw. hellblaue Kurve) Konzentration an BiB-UDPA. c) Photographien der SP-Dispersionen, umgesetzt mit der 1x- bzw. 30x-Konzentration an BiB-UDPA, unter dem Einfluss zweier Magneten (NdFeB, N42).^[230] Die Konzentration der Proben beträgt in beiden Fällen ca. 10 mg mL^{-1} . Mit freundlicher Genehmigung übersetzt nach Klauke et al.^[2] Lizenz: CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

Zusätzlich wurden die SP Proben vor und nach dem Ligandenaustausch mittels DLS untersucht (Abbildung 42b). Die Intensitätsverteilungen der SP vor dem Ligandenaustausch (graue Kurve) und nach dem Ligandenaustausch mit der 1-fachen Konzentration an BiB-UDPA (dunkelblaue Kurve) zeigen sehr ähnliche Intensitätsverteilungen und PDIs sowie *z-average* Werte von 0.10 und 301 nm bzw. 0.09 und 317 nm. Im Gegensatz dazu kann in der Intensitätsverteilung der SP modifiziert mit der 30-fachen Konzentration an BiB-UDPA (hellblaue Kurve) ein zusätzliches Signal bei ca. 100 nm detektiert werden, wodurch sich der PDI und *z-average* zu 0.35 und 256 nm verändern. Der zusätzliche Peak ist vermutlich auf die Anwesenheit von nicht aggregierten SPIONS oder SP Fragmenten zurückzuführen, die sich durch die Zugabe der höheren Konzentration an BiB-UDPA gebildet haben. Möglicherweise verringert der zusätzliche Ligand die Stabilität der DTAB-Mizellen. Das Vorhandensein kleinerer SP Fragmente oder individueller SPIONS konnte auch durch die Reaktion der SP Proben auf externe Magnetfelder gezeigt werden (vgl. Abbildung 42c). Die SP, modifiziert mit der 1-fachen Konzentration an BiB-UDPA, lassen sich effektiver durch das Magnetfeld zweier NdFeB Scheibenmagneten (N42, ca. 3.7 kg Haltekraft)^[201] beeinflussen als SP, die mit einer 30-fachen Konzentration an BiB-UDPA modifiziert wurden. Ursächlich dafür ist die schwächere Magnetisierung der SP Fragmente bzw. individuellen SPIONS in letzterer Probe und die folglich verringerte magnetophoretische Mobilität.^[54,55]

Die Ergebnisse zeigen, dass es grundsätzlich möglich ist, einen Ligandenaustausch an den SP in einer Emulsion durchzuführen. Allerdings führen höhere BiB-UDPA-Konzentrationen teilweise zu einer Fragmentierung der SP, weshalb der Ligandenaustausch in den folgenden Experimenten mit der 1-fachen Konzentration an BiB-UDPA (entsprechend einer Monolagenbelegung des Liganden auf den sphärischen SP) durchgeführt wurde.

Verkapselung und Oberflächenmodifikation

Unterschiedliche Anwendungen der SP-Nanokomposite erfordern unterschiedlich dicke Polymerhüllen. Für bioanalytische oder -medizinische Anwendungen ist es beispielsweise notwendig, dass die Polymerhülle möglichst robust ist, damit die enthaltenen SPIONS nicht unkontrolliert freigesetzt werden. Für solche Anwendungen können z.B. dicke und quervernetzte Polymerhüllen verwendet werden.^[143] Für die Verwendung der Nanokomposite in biomimetischen und hierarchisch strukturierten Materialien mit besonderen

mechanischen Eigenschaften ist es jedoch häufig sinnvoll, die SP nur mit einer dünnen Polymerhülle zu umgeben, um den gesamtorganischen Anteil gering zu halten.^[15,37,43,48]

Um zu zeigen, dass die synthetisierten SP an unterschiedliche Anwendungen angepasst werden können, wurde die Polymerschichtdicke durch die Zugabe von unterschiedlichen Monomer-Volumina (zwischen 70-280 μL) zu 10 mg SP gesteuert. Die Zusammensetzung des Monomers war dabei 50 % Styrol und 50 % Divinylbenzol (DVB), wobei das DVB als Quervernetzer dient.^[22-24] Die Charakterisierung der unterschiedlichen Proben erfolgte mittels TEM und TGA und ist in **Abbildung 43** gezeigt. Die in diesem Kapitel beschriebenen SP bestehen aus 15.1 ± 1.5 nm kubischen SPIONs, die mittels EISA assembliert wurden.

Die folgende oberflächeninitiierte AGET ATRP wurde jeweils mit 4.9 mg des Katalysatorsystems, dem die Monormischung zugefügt wurde, durchgeführt. Zudem zeigen REM-Aufnahmen in **Abbildung 44** die typische Morphologie der SP vor (a) bzw. nach der Verkapselung (b) mit 200 μL Monomer (Styrol/DVB). Die Anordnung der SPIONs innerhalb der SP ist in den REM-Aufnahmen aufgrund von Aufladungseffekten - ausgelöst durch die Polymerhülle - schlechter zu erkennen. Weiterhin wurde die Stabilität von SP vor und nach der Verkapselung über einen Zeitraum von mindestens 6 Monaten untersucht. Die

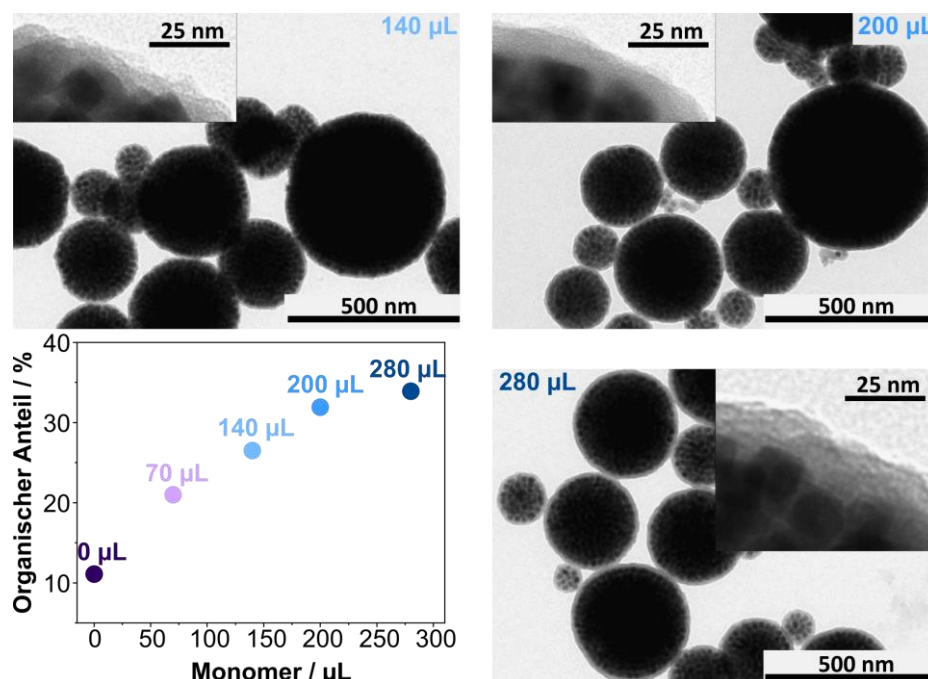


Abbildung 43: TEM-Aufnahmen von SP basierend auf 15 nm kubischen SPIONs, verkapselt mit 140, 200 und 280 μL Monomer (Styrol/DVB), zeigen eine zunehmende Polymerschichtdicke mit steigendem Volumen an Monomer. Die TGA-Messungen zeigen ebenfalls einen Anstieg des organischen Anteils mit zunehmendem Monomervolumen. Mit freundlicher Genehmigung übersetzt nach Klauke et al.^[2] Lizenz: CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

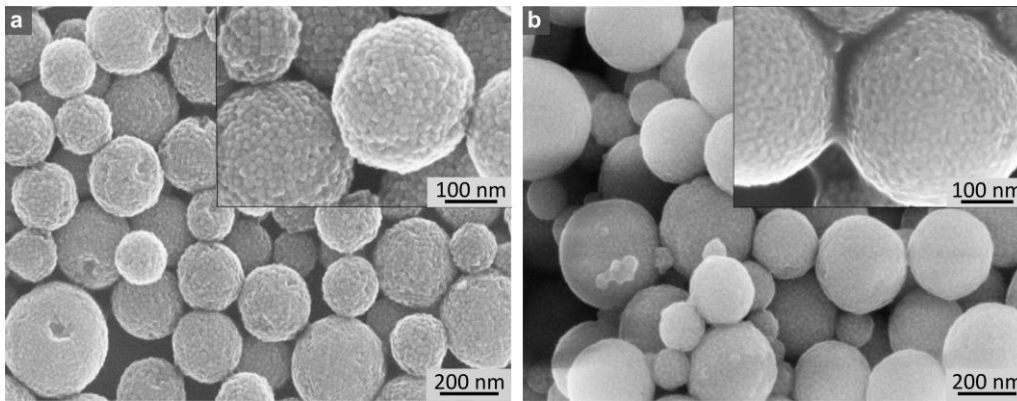


Abbildung 44: REM-Aufnahmen von SP basierend auf 15 nm kubischen SPIONs zeigen die typische Morphologie und die Anordnung der SPIONs innerhalb der SP nach der Assemblierung (a) und nach der Verkapselung (b) mit 200 μ L Monomer (Styrol/DVB). Die Form der SP bleibt im Vergleich zu vor der Verkapselung bestehen. Die Anordnung der SPIONs ist aufgrund der Polymerhülle schlechter zu erkennen. Mit freundlicher Genehmigung übersetzt nach Klauke et al.^[2] Lizenz: CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

entsprechenden TEM-Aufnahmen sind in Abbildung A20 dargestellt. Sie zeigen, dass sich die Form der nicht verkapselten SP auch nach 6 Monaten nicht verändert hat. Für die verkapselten SP wurde nach 33 Monaten keine Änderung der Form beobachtet.

Die TEM-Aufnahmen in Abbildung 43 zeigen, dass sich eine Polymerhülle um alle SP gebildet hat und die Dicke dieser Hülle mit zunehmendem Volumen an Monomer (Styrol/DVB) zunimmt. Abbildung A21 zeigt zusätzlich TEM-Aufnahmen einer Probe nach der Verkapselung mit 70 μ L Monomer sowie die TGA-Messungen aller Proben. Die Masseverluste in den TGA-Messungen (ermittelt bei 600 $^{\circ}$ C) nehmen mit steigendem Monomervolumen zu und unterstützen somit die Beobachtungen aus den TEM-Aufnahmen. Zwischen 70 μ L und 200 μ L an zugegebenem Monomer steigt der organische Anteil fast linear mit dem Monomervolumen an. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits von Bourgeat-Lami und Mitarbeitern bei der kontrollierten Polymerisation von Blockcopolymeren in einer Saat-Emulsion beobachtet.^[54]

Neben TEM und TGA-Messungen wurden die SP Nanokomposite vor und nach der Verkapselung auch mittels DLS untersucht (Abbildung A22 und Tabelle A8, Anhang). Die Intensitätsverteilungen zeigen PDIs zwischen 0.1 und 0.2 vor der Verkapselung. Nach der Verkapselung steigen die Werte auf 0.2 bis 0.4 an. Die *z-average* Werte, gemessen direkt nach der Verkapselung, zeigen ähnliche Werte im Vergleich zu den SP vor der Verkapselung. Im Gegensatz dazu stiegen die *z-average* Werte nach der Reinigung der SP mittels magnetischer Separation deutlich. Vermutlich kam es unter dem Einfluss des externen

Magnetfeldes zu einer Aggregation der SP, die nicht mittels Ultraschalls aufgebrochen werden konnte.

Die Ausbeute der SPIONs nach der Verkapselung wurde am Beispiel der AGET ATRP mit 140 μL zugegebenem Monomer (Styrol/DVB) berechnet. Nach der Ermittlung des organischen Anteils mittels TGA wurden 53 % der ursprünglichen SPION-Masse wiedererhalten.

Die weitere Verwendung der SP Nanokomposite für verschiedenste Anwendungen erfordert funktionale Gruppen, um die SP z.B. für die magnetische Separation von Biomolekülen einzusetzen.^[54,55] Für diesen Zweck können funktionale Monomere, z.B. Vinylbenzylazid^[26,144], Vinylbenzoesäure^[27,28] oder Vinylbenzylamin^[231] verwendet werden.^[25,153,232,233] Für eine Funktionalisierung mit diesen Monomeren von 9 % am totalen Monomervolumen wurden jeweils 13 μL des Monomers mit 70 μL DVB und 53 μL Styrol gemischt und darin 2.5 mg des $\text{CuBr}_2/\text{BPMODA}$ -Katalysatorkomplexes dispergiert, um SP (20 mg) basierend auf 15 nm kubischen SPIONs zu verkapseln. Die FTIR-Spektren von reinem Polystyrol- (PS, graue Kurve) bzw. Azid- (N_3 , türkise Kurve), Carbonsäure- (COOH , hellblaue Kurve) und Amin- (NH_2 , dunkelblaue Kurve) funktionalisierten SP sind in **Abbildung 45a** gezeigt. **Abbildung 45b** zeigt die dazugehörigen Zeta-Potential-Messungen der Amin- und Carbonsäure-modifizierten SP. Die FTIR-Spektren von Azid und Carbonsäure-funktionalisierten SP zeigen die charakteristischen $\text{N}=\text{N}$ -Streckschwingungen des Azids bei 2093 cm^{-1} (türkise Markierung) bzw. die Carbonyl-Streckschwingung ($\text{C}=\text{O}$) bei

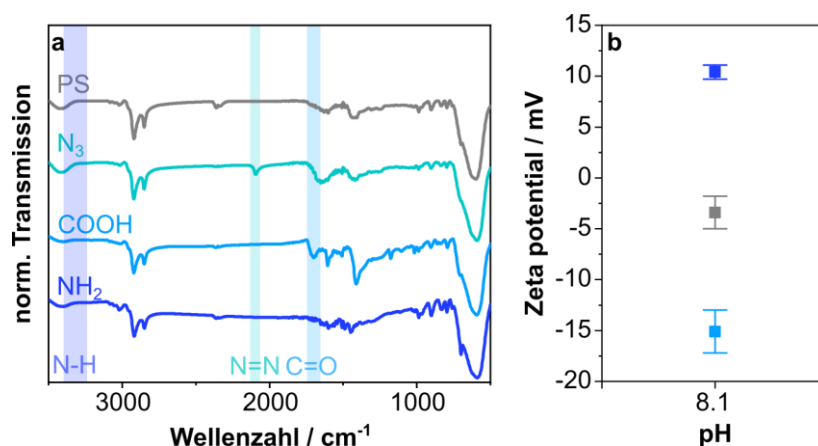


Abbildung 45: a) FTIR-Spektren von verkapselten SP basierend auf 15 nm kubischen SPIONs, die unfunktionalisiert (graue Kurve) waren bzw. mit Aziden (türkise Kurve), Carbonsäuren (hellblaue Kurve) oder Aminen (dunkelblaue Kurve) modifiziert wurden. Für die Verkapselungen wurden jeweils $\sim 140\text{ }\mu\text{L}$ Monomer verwendet. Die charakteristischen Azid-, Carbonyl- und Aminschnwingungen sind entsprechend farblich markiert. Mit freundlicher Genehmigung verändert nach Klauke et al.^[2] Lizenz: CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>. b) Ergebnisse der Zeta Potential Messungen von Amin- (blaues Quadrat) und Carbonsäure-modifizierten SP (hellblaues Quadrat) im Vergleich zu unmodifizierten SP (graues Quadrat).^[2]

1701 cm^{-1} (hellblaue Markierung).^[6,25] Die Anwesenheit dieser Schwingungen im Vergleich zu den unfunktionalisierten SP deutet auf einen erfolgreichen Einbau der Co-Monomere hin. Im Gegensatz dazu sind die charakteristischen N-H-Streckschwingungen (dunkelblaue Markierung) in der Amin-modifizierten Probe bei ca. 3335 cm^{-1} nicht zu erkennen.^[234] Die Schwingungen der Methylengruppen bei 2920 und 2850 cm^{-1} sind ebenfalls sichtbar.^[235]

Neben FTIR-Spektren wurden zudem auch Zeta-Potential-Messungen von unfunktionalisierten sowie Carbonsäure- und Amin-funktionalisierten SP bei einem pH-Wert von 8.1 aufgenommen. In Vorarbeiten von A. Busler an individuell verkapselten SPIONs wurde bereits festgestellt, dass die entsprechenden funktionellen Gruppen bei einem pH-Wert von ~ 8 positiv (R-NH_3^+) bzw. negativ (R-COO^-) geladen sind.^[236] Das mittlere Zeta-Potential der Carbonsäure-funktionalisierten SP sank im Vergleich zu den Polystyrol-verkapselten SP von -3.4 ± 2 mV auf -15.1 ± 2 mV und deutet damit auf die Anwesenheit von negativ geladenen Carboxylatgruppen in der Polymerhülle hin.^[153] Für die Amin-modifizierten SP wurde ein Zeta-Potential von 10.4 ± 0.7 mV gemessen, das auf den Einbau der Amin-basierten Monomere hindeutet.^[237] Es sollte hier jedoch darauf hingewiesen werden, dass die Funktionalisierung der Polymerhülle mit Aminogruppen nicht bei allen präparierten Proben durch Zeta-Potentialmessungen nachgewiesen werden konnte. Wie bereits von Kampferbeck in vorausgegangenen Untersuchungen^[237] festgestellt wurde, ist der Einbau dieser Monomere in die Polymerhülle im Vergleich zu Carbonsäure-modifizierten Monomeren erschwert. Bisher konnte nicht vollständig erklärt werden, wieso der Einbau von Amin-basierten Monomeren nicht immer erfolgreich war.

Ordnung der SPIONs innerhalb der SP

Weiterhin wurde die Anordnung der SPIONs innerhalb der SP mittels Kleinwinkel-Röntgenstreuung (engl.: *small angle X-ray scattering*, SAXS) untersucht. Für die SAXS-Messungen wurden SP (20 mg) basierend auf 12 nm sphärischen (sSP) sowie 12 nm kubischen SPIONs (kSP) synthetisiert und vor bzw. nach der Verkapselung mit 70 μL Monomer (Styrol/DVB) auf Polyimid-Folie eingetrocknet. Für die Polymerisationen wurden jeweils 2.5 mg des Katalysatorkomplexes $\text{CuBr}_2/\text{BPMODA}$ verwendet. Repräsentative TEM-Aufnahmen der SP basierend auf sphärischen (grauer Rahmen, a) und kubischen (blauer Rahmen, b) SPIONs sowie die SAXS-Kurven der SP vor (durchgezogene Linie) bzw. nach

(gestrichelte Linie, Nanokomposit, NK) der Verkapselung sind in **Abbildung 46a-c** gezeigt. Anmerkung: In einer vorausgegangenen Studie wurde berichtet, dass eine thermische Behandlung der SP nach der Assemblierung zu einer verbesserten SPION-Anordnung führt.^[123] Daher wurde versucht, die SPION-Ordnung nach der Verkapselung durch eine Temperaturbehandlung bei 60 °C zu erhöhen. Die SAXS-Messungen der Proben nach einer Temperaturbehandlung mit einer Dauer bis zu 88 Stunden bei 60 °C sind in **Abbildung A23** gezeigt. Zwischen den Kurven sind jedoch keine signifikanten Unterschiede zu erkennen. Folglich ordnen sich die SPIONs innerhalb der SP während der Verkapselung an und ändern ihre Position danach auch durch eine Temperaturbehandlung nicht mehr.

Die TEM-Aufnahmen (**Abbildung 46a, b**) zeigen, dass die sSP eine facettiertere Oberfläche besitzen als kSP. Vermutlich ist dies auf eine höhere Ordnung der sphärischen SPIONs innerhalb der SP aufgrund geringer mittlerer Standardabweichungen der Größenverteilung der SPIONs von ca. 6 % im Vergleich zu 11 % für die kubischen SPIONs zurückzuführen.

Die SAXS Analyse der sSP (graue Kurven) deutet auf ein kubisch-flächenzentriertes (fcc, engl.: *face-centered cubic*) Gitter hin, das bereits vorher in anderen Untersuchungen zu der Assemblierung von sphärischen Nanokristallen beobachtet wurde.^[5,123,238] Die entsprechenden Fits sowie die dazugehörigen ermittelten Parameter (Gitterkonstante, Nächster-Nachbar-Distanz sowie der Radius der SPIONs und die Domänengröße) sind in **Abbildung A24** sowie **Tabelle A9** im Anhang dargestellt. Der aus den SAXS Fits ermittelte Durchmes-

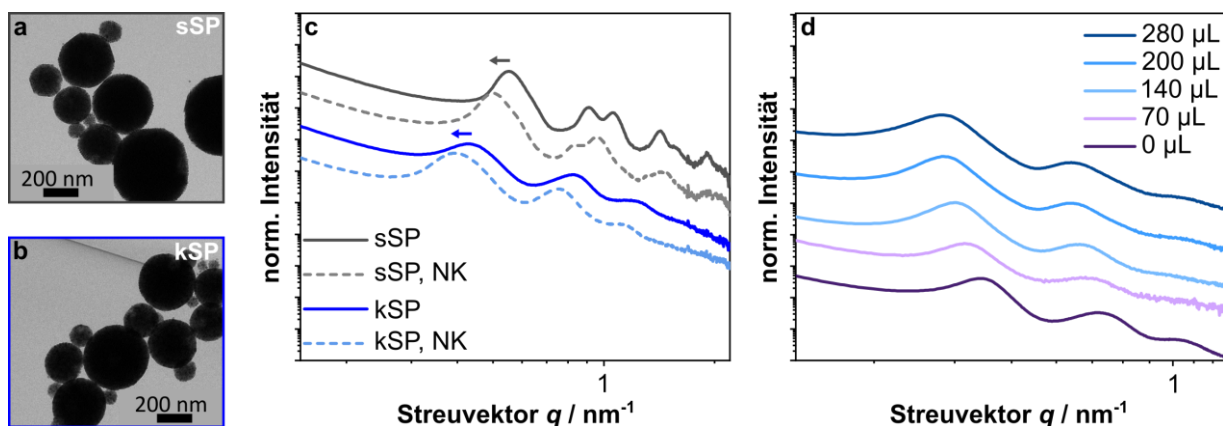


Abbildung 46: a, b) TEM-Aufnahmen von nicht verkapselten SP bestehend aus 12 nm sphärischen bzw. 12 nm kubischen SPIONs. c) Normierte SAXS-Kurven (gemessen auf Kapton Folie) derselben SP vor (durchgezogene Kurve) bzw. nach (gestrichelte Kurve) der Verkapselung mit 70 µL Monomer (Styrol/DVB). Die Pfeile zeigen die Verschiebung der SAXS-Kurven an. d) Normierte SAXS-Kurven von in DTAB dispergierten SP vor (dunkelviolette Kurve) bzw. nach der Verkapselung mit Monomervolumen zwischen 70-280 µL (Styrol/DVB), wie angezeigt. Mit freundlicher Genehmigung übersetzt nach Klauke et al.^[2] Lizenz: CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

ser der SPIONs vor der Verkapselung (Abbildung A24a, rote Kurve) beträgt 12.6 nm und stimmt gut mit dem Durchmesser ermittelt durch TEM Auszählung überein (11.9 ± 0.7 nm). Anhand des Nächsten-Nachbar-Abstandes (13.8 nm) und des SPION Durchmessers aus der SAXS Analyse lässt sich ein Kante-zu-Kante interpartikulärer Abstand von 1.2 nm berechnen. Dieser Wert ist geringer als die Länge eines ausgestreckten OA Liganden und deutet folglich auf eine Verknäuelung oder ein Interkalieren der Liganden hin.^[31,212] In Abbildung 46c ist ebenfalls zu erkennen, dass sich das Maximum der SAXS-Kurve nach der Polymerisation (gestrichelte graue Linie) zu einem geringeren Streuvektor verschiebt. Der SAXS Fit der entsprechenden Kurve (Abbildung A24b, rote Kurve) zeigt, dass bei einem ähnlichen SPION-Durchmesser von 12.8 nm die Nächster-Nachbar-Distanz nach der Verkapselung auf 15.2 nm ansteigt, woraus sich ein interpartikulärer Abstand von 2.4 nm ergibt. Weiterhin steigt der Gitterparameter nach der Verkapselung von 19.5 auf 21.5 nm. Vermutlich polymerisiert das Monomer nicht ausschließlich an der Oberfläche der SP, sondern auch innerhalb dieser. Daraus resultiert ein Aufquellen der SP, das sich durch gesteigerte interpartikuläre Abstände und größere Gitterparameter nach der Verkapselung äußert. Die Domänengröße ermittelt aus den SAXS Fits bleibt hingegen nahezu konstant (106 nm vor bzw. 109 nm nach der Verkapselung). Die Polymerisation und das Aufquellen der SP scheinen daher keinen starken Einfluss auf die Domänengröße zu nehmen.

Die kSP wurden ebenfalls mittels SAXS-Messungen untersucht, allerdings war die Analyse schwieriger als bei den sSP, da mit den Standard Modellen kein passender Fit gefunden werden konnte. Um trotzdem einen genäherten interpartikulären Abstand zu erhalten, wurde der Gitterparameter über den Streuvektor anhand der Lage des ersten Maximums der SP vor (durchgezogene blaue Linie) und nach (gestrichelte hellblaue Linie) der Verkapselung bestimmt. Details zu den ermittelten Streuvektoren und der Berechnung sind in Abbildung A24 sowie Tabelle A10 im Anhang und Gleichung 14 (s. Kapitel 8.9.5) zu finden. Die Streuvektoren q wurden zu 0.428 bzw. 0.394 nm^{-1} , entsprechend vor und nach der Verkapselung, berechnet. Unter der Annahme eines kubisch primitiven Gitters und nach Gleichung 14 ergeben sich daraus Gitterparameter L von 14.7 bzw. 15.9 nm. Daraus kann wiederum ein genäherter Kante-zu-Kante Abstand durch Subtrahieren der aus TEM Auszählung ermittelten SPION Kantenlänge (12.2 ± 1.4 nm) erhalten werden. Die entsprechenden Werte liegen bei 2.5 bzw. 3.7 nm und sind damit größer als die ermittelten interpartikulären Abstände der SP basierend auf sphärischen SPIONs (1.2 und 2.4 nm).

Vermutlich verursachen leicht verdrehte kubische SPIONs eine Unordnung im Gitter, die zu einem erhöhten mittleren interpartikulären Abstand führt.^[210] Für die sphärischen SPIONs ist eine Verkippung aufgrund der isotropen Partikelform nicht möglich. Weiterhin weisen die kubischen SPIONs eine höhere Belegungsichte^[143] mit Liganden (4.7 im Vergleich zu 2.7 Liganden nm⁻² für sphärische SPIONs) auf, die ebenfalls die Kante-zu-Kante Abstände erhöhen können. Schließlich unterstützen die Analysen der SAXS-Messungen auch die TEM-Aufnahmen (Abbildung 46a), die regelmäßiger Facetten für SP basierend auf sphärischen SPIONs und damit auf eine regelmäßiger Anordnung der SPIONs deuten.

Um die Auswirkungen des Aufquellens der SP durch die Polymerisation weitergehend zu untersuchen, wurden die SP basierend auf 15 nm kubischen SPIONs ohne Polymerverkapselung sowie verkapselt mit variierenden Monomervolumina (vgl. Abbildung 43) zwischen 70-280 µL (Styrol/DVB) ebenfalls mittels SAXS untersucht. Diese Proben wurden in einer wässrigen DTAB-Lösung gemessen. Die erhaltenen SAXS-Kurven sind in Abbildung 46d zu sehen. Es zeigte sich, dass das Aufquellen der SP mit steigendem Monomervolumen zunimmt, was an der Verschiebung der Position des ersten Maximums zu kleineren Streuvektoren sichtbar wird. Analog zur SAXS Analyse der 12 nm kubischen SPIONs wurde der Streuvektor am ersten Maximum für jede Probe ermittelt und dann mit Gleichung 14 der Gitterparameter berechnet. Anschließend konnte der Kante-zu-Kante Abstand näherungsweise durch Subtraktion der SPION Kantenlänge (15.1±1.5 nm) ermittelt werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung A25 und Tabelle A10 dargestellt und zeigen, dass der Abstand von Kante-zu-Kante von 1.4 nm vor der Verkapselung (0 µL) bis auf 4.8 nm nach der Verkapselung mit 280 µL Monomer (Styrol/DVB) zunahm. Aus diesen Resultaten lässt sich ablesen, dass das Aufquellen der SP durch das Volumen an zugegebenem Monomer gesteuert werden kann und mit zunehmender Polymerhüllendicke auch die mittleren Abstände zwischen den SPIONs innerhalb der SP steigen.

Magnetische Eigenschaften der Nanokomposite

Durch die Verwendung von SPIONs zum Aufbau der SP reagieren die SP ebenfalls auf externe Magnetfelder. Um die magnetischen Eigenschaften der verkapselten SP (**Abbildung 47**, blaue Kurve) zu untersuchen, wurden diese mittels VSM-Messungen charakterisiert. Zudem wurden die erhaltenen Kurven mit VSM-Messungen von individuell verkapselten SPIONs (Abbildung 47b, graue Kurve) nach der Vorschrift von Kampferbeck et al.^[143] ver-

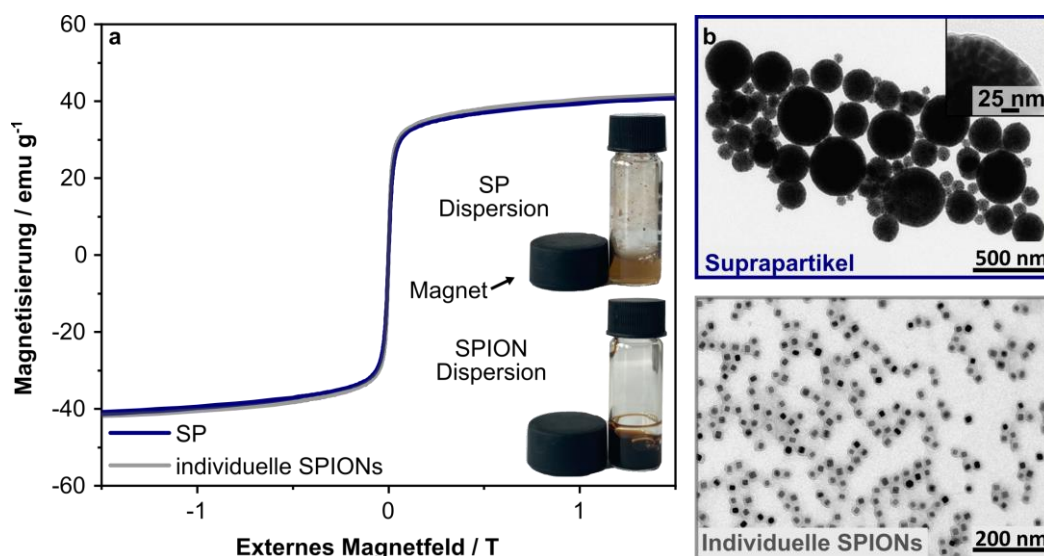


Abbildung 47: VSM Magnetisierungskurven von SP basierend auf 15 nm kubischen SPIONs (blaue Kurve) und individuell verkapselten SPIONs^[143] (graue Kurve) derselben Kantenlänge. Die Partikel wurden jeweils mit 140 μL Monomer (Styrol/DVB) verkapselt und die VSM-Kurven sind auf den anorganischen Anteil (exklusive Liganden, Tensid, Polymer) normiert. Die Photographien verdeutlichen die unterschiedlichen magnetophoretischen Mobilitäten. b) In den TEM-Aufnahmen der SP (blauer Rahmen) und der individuell verkapselten SPIONs (grauer Rahmen) sind die Polymerhüllen zu erkennen. Mit freundlicher Genehmigung angepasst nach Klauke et al.^[2] Lizenz: CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

glichen. Für diese Versuche wurden jeweils 20 mg BiB-UDPA-stabilisierte SPIONs bzw. DTAB-stabilisierte SP mit 140 μL Monomer (Styrol/DVB) verkapselt. In beiden Fällen betrug die Kantenlänge der verwendeten SPIONs ~ 15 nm. Die Magnetisierungskurven in Abbildung 47a wurden durch eine Referenzmessung mit Wasser korrigiert und auf die anorganische Masse (exklusive Tensid, Ligand und Polymer) normiert. Anhand der fehlenden Hysterese kann auf superparamagnetisches Verhalten geschlossen werden.^[107]

Die Sättigungsmagnetisierung ist für beide Proben mit ca. 40 emu g^{-1} identisch und im Vergleich zu Bulk Magnetit ($\sim 84 \text{ emu g}^{-1}$) reduziert.^[221] Vermutlich tragen vermehrte Oberflächendefekte aufgrund des größeren Oberfläche-zu-Volumen Verhältnisses der SPIONs im Vergleich zum Bulk-Material und die Zusammensetzung der Nanokristalle aus unterschiedlichen Eisenoxidphasen zu der geringeren Magnetisierung bei.^[221,227] Zusätzlich lassen sich die SP effektiv durch externe Magnetfelder aus der Dispersion abtrennen, während die Dispersion von individuell verkapselten SPIONs in diesem Experiment keine magnetophoretische Mobilität zeigte (vgl. Fotos in Abbildung 47). Die VSM-Kurven (normiert auf das Nanokomposit) sowie die TGA Daten, die zur Normierung auf den anorganischen Anteil verwendet wurden, sind in Abbildung A26 im Anhang zu sehen. Um die

Magnetisierung der Nanokomposite zu steuern, wurden je 20 mg SPIONs unterschiedlicher Kantenlängen von ca. 12, 18, 24 und 30 nm als SP assembliert und anschließend mit 70 μL Monomer (Styrol/DVB) verkapselt. Für die Verkapselung wurden jeweils 2.5 mg des Katalysators $\text{CuBr}_2/\text{BPMODA}$ verwendet. Die VSM-Kurven der verschiedenen SP Proben sind in **Abbildung 48a** gezeigt und auf den anorganischen Anteil normiert. Die für die Normierung benötigten TGA-Kurven sowie die VSM-Kurven (normiert auf die Masse des Nanokomposits) sind in Abbildung A27 zu sehen. Dort sind ebenfalls TEM-Aufnahmen der SP aus unterschiedlich großen SPIONs zu sehen.

Anhand der VSM-Kurven (Abbildung 48a) ist zu erkennen, dass die Magnetisierung mit abnehmender Kantenlänge der SPIONs von ca. 15 emu g^{-1} (30 nm SPIONs) auf ca. 40 emu g^{-1} (12 nm SPIONs) steigt. Solche abnehmenden Magnetisierungen von SPIONs mit zunehmender Kantenlänge wurden bereits in vorausgegangenen Arbeiten, u.a. von Lak et al.^[29] und Hai et al.^[84] beobachtet und auf unterschiedliche Phasenzusammensetzungen der Eisenoxide zurückgeführt. Während der Synthese werden die SPIONs in der antiferromagnetischen Eisenoxidmodifikation Wüstit gebildet. Die Nanopartikel oxidieren dann unter normaler Atmosphäre durch Diffusion von Sauerstoffionen von der Oberfläche bis in den Kern der Nanopartikel zu Magnetit/Maghemit.^[1,4,29,83,84] Ab einer Größe von ca. 18 nm ist diese Oxidation jedoch nicht vollständig und es verbleibt ein Wüstit-Kern, der die Magnetisierung des gesamten Nanopartikels verringert.^[29]

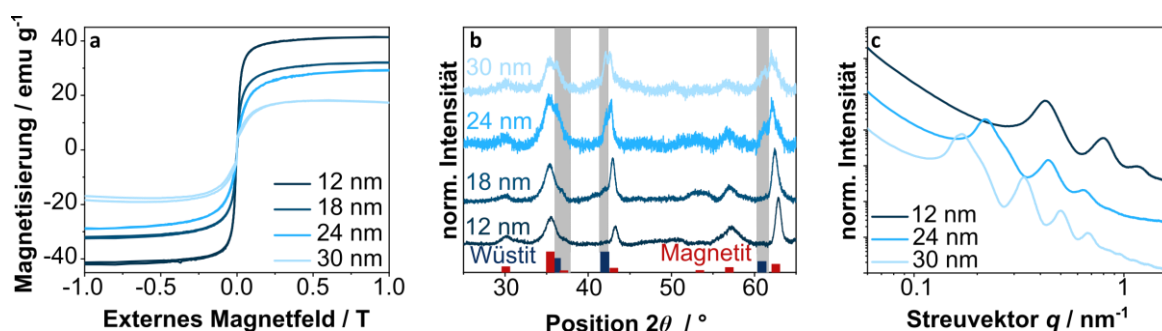


Abbildung 48: a) VSM Magnetisierungskurven von SP basierend auf kubischen SPIONs mit Kantenlängen zwischen 12-30 nm. Alle SP wurden zuvor mit 70 μL Monomer (Styrol/DVB) verkapselt. Die VSM-Kurven sind auf den anorganischen Anteil normiert und zeigen abnehmende Magnetisierungen mit zunehmender Kantenlänge der SPIONs. b) XRD-Diffraktogramme der entsprechenden SPIONs zeigen zunehmende Intensitäten von Wüstit-Reflexen (graue Markierungen), mit zunehmender Kantenlänge der SPIONs. Die Referenzen wurden von A. Claassen^[204] (Magnetit, AMCSD code: 00178981, rote Säulen) bzw. Wyckhoff und Crittenden^[223] (Wüstit, AMCSD code: 0018069, blaue Säulen) entnommen. c) SAXS-Kurven derselben SP zeigen eine Verschiebung der Position des ersten Maximums zu geringeren Streuvektoren mit zunehmender Kantenlänge. Mit freundlicher Genehmigung verändert nach Klauke et al.^[2] Lizenz: CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

Die Phasenzusammensetzung der SPIONs kann mittels XRD analysiert werden (Abbildung 48b). Aus den erhaltenen Diffraktogrammen können Rückschlüsse auf die Anteile von Wüstit und Magnetit/Maghemit gezogen werden. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zwischen Magnetit/Maghemit kann jedoch nicht zwischen diesen beiden Modifikationen unterschieden werden, weshalb in Abbildung 48b nur die Referenzen von Wüstit^[223] und Magnetit^[204] gezeigt sind.^[220] Entsprechend früheren Literaturberichten, sind für die 12 nm kubischen SPIONs (dunkelblaue Kurve) keine Wüstit-Reflexe im XRD zu beobachten.^[29] Mit steigender Kantenlänge werden zusätzlich Reflexe im XRD sichtbar, die Wüstit zugeordnet werden können (grau markierte Bereiche).^[29] Die XRD-Daten unterstützen somit die Annahme, dass größere SPIONs einen Wüstitkern besitzen, der die Magnetisierung der SPIONs und folglich der SP verringert.^[29,84] Im Vergleich zu den SPION-Proben für die Vitrimer-Nanokomposite (vgl. Abbildung 32) zeigen die 18 nm großen SPIONs für die SP ebenfalls Wüstit-Reflexe. Dies ist auf eine kürzere Lagerung unter Luftsauerstoff nach der Synthese und somit auf eine weniger fortgeschrittene Oxidation der SPIONs zurückzuführen. Für die 24 nm großen SPIONs sind die Ergebnisse der XRD-Analyse vergleichbar.

Die SAXS-Kurven (gemessen in wässriger DTAB-Lösung) der SP basierend auf 12.2 ± 1.2 nm, 23.5 ± 2.4 nm und 30.4 ± 2.1 nm kubischen SPIONs (Abbildung 48c) zeigen abnehmende Streuvektoren am ersten Maximum mit zunehmender Kantenlänge. Analog zu den bisherigen SAXS Analysen kubischer SPIONs wurden die Abstände von Kante-zu-Kante ermittelt. Die dafür benötigten Daten sind in Abbildung A28 und Tabelle A11 (s. Anhang) aufgeführt. Die ermittelten Streuvektoren liegen bei 0.42, 0.22 und 0.17 nm^{-1} entsprechend den SP basierend auf ~ 12 , ~ 24 und ~ 30 nm kubischen SPIONs. Daraus lassen sich mit Gleichung 14 die Gitterparameter zu 15.0 bzw. 28.7 und 36.9 nm berechnen. Die Subtraktion der Kantenlängen, ermittelt durch TEM Auszählung, ergibt Abstände von Kante-zu-Kante von 2.8 bzw. 5.2 und 6.5 nm. Vermutlich sind die steigenden Kante-zu-Kante Abstände auf Defekte in der SP-Struktur sowie unterschiedliche Belegungsdichten der SPIONs mit OA zurückzuführen (vgl. Abbildung A29, Anhang). Zusätzlich könnten sich die Abstände zwischen benachbarten SPIONs vergrößern, wenn Nanokuben mit einer größeren Kantenlänge verkippt wären.

Weiterhin zeigt die SAXS-Kurve der verkapselten SP basierend auf 30 nm kubischen SPIONs (hellblaue Kurve) eine stärkere Profilierung und eine größere Anzahl an Signalen, die vermutlich in der geringeren mittleren Standardabweichung von ~ 7 % im Vergleich zu ca.

10 % für die 12 und 24 nm kubischen SPIONs begründet ist. Zusätzlich ist es möglich, dass die Maskierung der SPION-Form durch den Liganden mit zunehmender SPION-Größe abnimmt, wodurch die Einflüsse der Form auf die Packung deutlicher werden.^[239]

6.3.2. Selbstassemblierung und Verkapselung hybrider Suprapartikel

Neben der Herstellung von SP ausschließlich basierend auf SPIONs können auch hybride SP basierend auf verschiedenen Nanopartikeln hergestellt werden. Solche hybriden SP haben den Vorteil, dass sie die unterschiedlichen Eigenschaften der Nanopartikel vereinen.^[133] In den Arbeiten anderer Forschungsgruppen wurden bereits hybride SP auf der Basis von magnetischen, plasmonischen und Halbleiter-Nanopartikeln für unterschiedlichste Anwendungen beschrieben.^[133–139] Für Titania- und Eisenoxid-basierte SP wurden u.a. Anwendungen in der Abwasserreinigung sowie als Anodenmaterial in Lithiumionenbatterien angeführt.^[134] Zusätzlich ermöglichen die photokatalytischen Eigenschaften der Titania-Nanopartikel eine einfache Verkapselung in einer UV-initiierten radikalischen Polymerisation.^[195] Für die hier gezeigten Ergebnisse, synthetisierte und charakterisierte Jana Struck (Arbeitsgruppe (AG) von Prof. Dr. Weller, Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg (UHH)) die Titania-Nanoplättchen (TNPs) und führte die UV (ultraviolette Licht)-induzierte Verkapselung durch.^[193–195] Die gezeigten Daten sind weiterhin in Kooperation mit Florian Schur im Rahmen seiner Bachelorarbeit erarbeitet worden.^[240]

In dieser Arbeit wurden hybride SP aus kubischen SPIONs und TNPs hergestellt. Die Experimente grenzen sich von bisherigen Publikationen durch die Verwendung von anisotropen Nanopartikeln sowie durch die Untersuchung des Einflusses von TNPs auf die Form der resultierenden SP ab.^[134–139,141] Weiterhin wurde der Einfluss der SPION Kantenlänge auf die Morphologie der SP untersucht. Dafür wurden insgesamt drei verschiedene SPION Proben synthetisiert, deren TEM-Aufnahmen in **Abbildung 49** zu sehen sind.

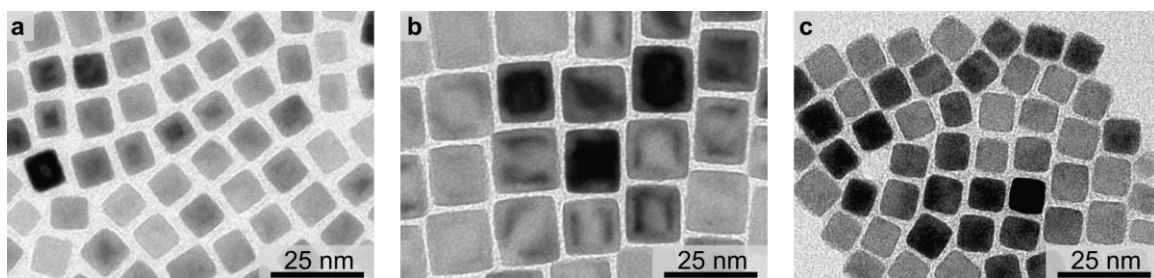


Abbildung 49: TEM-Aufnahmen der SPION Proben a) Fe₁₀₁₄, b) Fe₁₉₈ und c) Fe₁₀₈.

Die SPIONs unterschieden sich sowohl in ihren Kantenlängen von ~ 10 nm (a, c) und ~ 19 nm (b) als auch in der Belegungsdichte. Die verschiedenen Proben wurden daher anhand ihrer Größe und des organischen Anteils (vgl. Abbildung A30, Anhang) benannt. Die Probe Fe10₁₄ besteht somit aus 10 nm SPIONs mit einem organischen Anteil von 14 %.

Die Belegungsdichte von OA auf der SPION-Oberfläche wurde anhand der Masseverluste in TGA-Messungen (vgl. Abbildung A30, Anhang) bei 600 °C berechnet.^[143] Für die in Abbildung 49 dargestellten SPIONs betrug die Masseverluste 13.8 (a) und 8.2 % (b, c). Daraus lassen sich Belegungsdichten von 3.1 Liganden nm⁻² (a, b) und 1.7 Liganden nm⁻² (c) berechnen. Demnach enthalten die Proben Fe10₁₄ und Fe19₈ ungefähr eine Monolage OA, während Fe10₈ den Literaturwert einer Monolage von OA auf Magnetit (2.8-4.2 Liganden nm⁻²) deutlich unterschreitet.^[71,208] Um Langzeit-Stabilitätsprobleme von Fe10₈ zu vermeiden, wurden die SPIONs mit einem organischem Anteil von 14 % gelagert und erst bei Verwendung im EISA-Prozess auf die gewünschte Belegungsdichte reduziert.

Die verschiedenen SPION Proben wurden nun verwendet, um zusammen mit TNPs hybride SP mittels EISA herzustellen. Dafür wurden die TNP Proben Ti24₁₆ und Ti22₁₇ genutzt, da sie sich nur geringfügig in den Kantenlängen (aus TEM-Auszählungen) und Masseverlusten (aus TGA-Messungen) unterscheiden und wie eine Probe behandelt werden können. Die Kantenlänge und Dicke der TNPs betragen 23.6 ± 3.8 und 8.3 ± 1.0 nm (Ti24₁₆) bzw. 22.3 ± 3.2 und 8.1 ± 1.0 nm (Ti22₁₇). Die TGA Masseverluste betragen 16.1 bzw. 16.9 %. Daraus ergeben sich eine 0.85 bzw. 0.83-fache Monolagenbelegung.^[193] Sowohl TEM-Aufnahmen als auch die TGA-Kurven der TNPs sind in Abbildung A31 gezeigt.

Die Assemblierungen mittels EISA wurden jeweils mit einer Gesamtkonzentration an Nanopartikeln (inklusive der Liganden) von 10 mg mL⁻¹ sowie mit 20 mg mL⁻¹ wässriger DTAB-Lösung hergestellt.^[2] Für die Gesamtmasse an Nanopartikeln wurden SPIONs und TNPs in unterschiedlichen Gewichtsanteilen verwendet. **Abbildung 50** zeigt hybride SP basierend auf den SPIONs Fe10₁₄, Fe19₈ und Fe10₈. Der Anteil der SPIONs nimmt dabei von links nach rechts ab. Anhand der TEM-Aufnahmen ist zu erkennen, dass während der Selbstassemblierung überwiegend sphärische SP gebildet wurden, und das unabhängig von der verwendeten SPION Probe. Die Formkontrolle nimmt jedoch mit steigendem Anteil an TNPs ab und es werden vermehrt unregelmäßig geformte SP gebildet. Teilweise scheinen die SP zerbrochen zu sein, wobei nicht geklärt werden konnte, ob es sich dabei um Eintrocknungseffekte während der TEM-Probenpräparation handelte oder ob die

Partikel schon in der Dispersion in dieser Form vorlagen (vgl. Abbildung 50, Fe₁₀₁₄, 100 % TNPs). Vermutlich spielt die stärkere Anisotropie der TNPs im Vergleich zu den kubischen SPIONs eine wichtige Rolle in der Formgebung und erlaubt auch die Bildung weiterer Formen neben sphärischen SPIONs.

Weiterhin fiel in den TEM-Aufnahmen auf, dass die Grauwerte einiger Partikel, insbesondere in deren Mitte, höher waren, was auf eine nicht gefüllte, also hohle, Partikelstruktur schließen lässt. Vermutlich weisen die SP eine geschlossene Oberfläche auf, unter der sich jedoch ein Hohlraum befindet. Dadurch befinden sich im Vergleich zu soliden SP weniger Nanopartikel in der Mitte der SP, weshalb der Grauwert höher ausfällt. Beispiele für mittig bzw. am Rand auftretende Grauwertunterschiede sind in Abbildung 50 oder in Abbildung A32 (s. Anhang, inklusive Intensitätsprofil) gezeigt. Durch die TEM Auswertung wurde der prozentuale Anteil an potentiell hohlen SP im Vergleich zur Gesamtzahl der untersuchten SP bestimmt. Dafür wurden jeweils mindestens 110 SP ausgewertet (in Ausnahmefällen nur 50, da die TEM-Aufnahmen nicht mehr SP zeigten) und es wurde zwischen mittig und am Rand der SP auftretenden Grauwertänderungen unterschieden. Insbesondere Grauwertänderungen am Rand der SP waren jedoch schwieriger zu deuten, weshalb die erhaltenen Werte weniger belastbar sind. Ursächlich dafür ist der grundsätzlich zunehmende Grauwert am Rand der SP, der in allen Proben aufgrund der abnehmenden Anzahl an Nanopartikeln zu beobachten ist. Zusätzlich weisen auch SPIONs und TNPs unterschiedliche

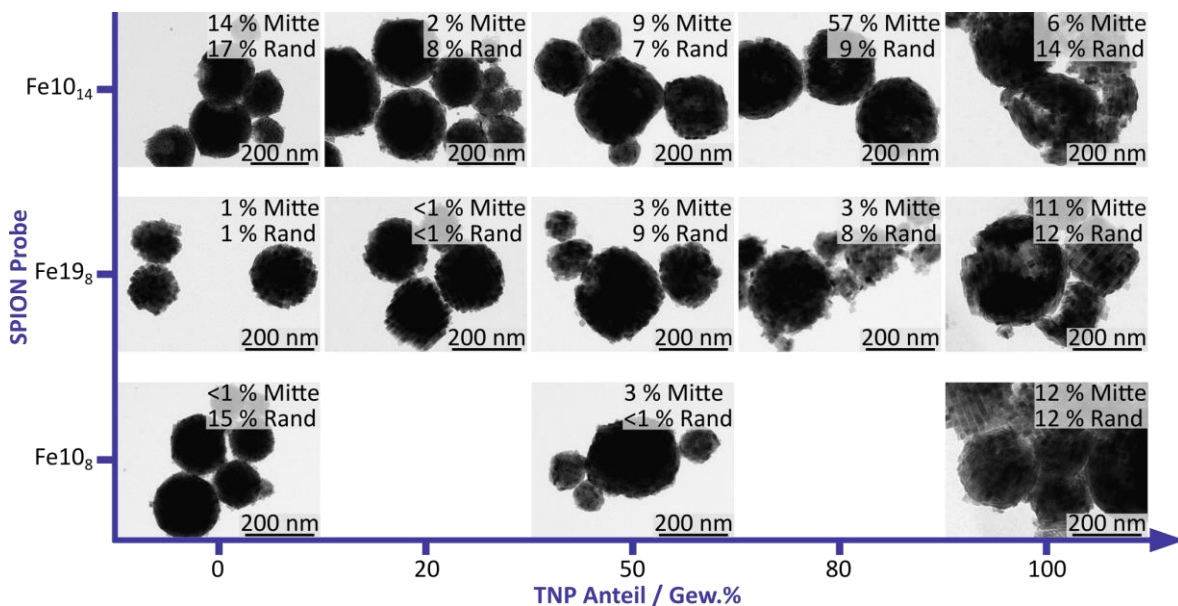


Abbildung 50: TEM-Aufnahmen von hybriden SP bestehend aus Fe₁₀₁₄ und TNP₂₄₁₆ (oben), Fe₁₉₈ und TNP₂₂₁₇ (mittig) sowie Fe₁₀₈ und TNP₂₄₁₆ (unten). Die Gewichtsanteile der TNPs variieren jeweils zwischen 0 % und 100 %. Zusätzlich sind zu jeder TEM-Aufnahme die prozentualen Anteile der hohlen Partikel (Mitte bzw. am Rand) nach der TEM Auswertung angegeben.

Kontraste auf, sodass Grauwertänderungen am Rand der SP auch auf eine Segregation von SPIONs und TNPs hindeuten könnten. Wie in Abbildung 50 (Fe₁₀₁₄, 100 % TNPs) zu erkennen ist, waren die Formen der SP, die ausschließlich aus TNPs gebildet wurden, teilweise sehr unregelmäßig, was die Evaluation der Grauwertänderung weiterhin erschwerte. Insgesamt sollten die bestimmten Anteile an hohlen SP daher nicht als absolute Werte interpretiert werden, da der Fehler aufgrund der Methode relativ hoch ist. Die Werte sind jedoch geeignet, um Tendenzen zwischen den Proben zu vermitteln.

Die Bildung von hohlen SP auf Basis von isotropen Nanopartikeln wurde bereits in den Arbeiten von Park et al.^[139] untersucht. Die Autoren vermuten, dass sog. Pickering Emulsionen^[140] für die Entstehung von hohlen Strukturen verantwortlich sind, in denen die SP-Oberfläche sowohl durch das verwendete Tensid, als auch durch die Nanopartikel stabilisiert wird. Neben Einflüssen wie der Temperatur, des verwendeten Lösungsmittels und dem Durchmesser der verwendeten Nanopartikel, hängt die Ausbildung von hohlen Partikeln auch von der Gesamtmasse an Organik ab.^[139] Die Ergebnisse in Abbildung 50 zeigen ähnliche Tendenzen in Bezug auf den gesamtorganischen Anteil. Die SP Proben basierend auf Fe₁₀₁₄ (höchster Organikgehalt aller SPION-Proben) weisen höhere Anteile an vermutlich hohlen SP auf. Weiterhin steigt der Anteil potentiell hohler SP tendenziell, wenn der Anteil an TNPs zunimmt. Allerdings ist dieser Trend schwächer ausgeprägt und am besten in der Probe basierend auf Fe₁₀₁₄ zu erkennen (TNP Anteile zwischen 20-80 %). Aus den TGA-Messungen geht hervor, dass der organische Anteil in den TNPs (~16 %) höher ist als in den SPIONs (~14 bzw. ~8 %). Auch hier könnte der mit zunehmendem Anteil an TNPs steigende gesamtorganische Anteil für die vermehrte Entstehung von hohlen SP verantwortlich sein. Ähnliche Beobachtungen wurden zuvor auch von Xue et al.^[134] mit sphärischen SPIONs und stäbchenförmigen Titania-Nanopartikeln gemacht. Allerdings wurden in dieser Studie vermehrt hohle Anteile mit steigendem Anteil an SPIONs beobachtet.^[134] Neben dem grundsätzlich höheren Organikanteil können die TNPs möglicherweise auch die Grenzfläche zwischen wässriger- und Ölphase aufgrund ihrer größeren Oberfläche effektiver stabilisieren.^[138,141] Dadurch könnten bevorzugt Pickering-Emulsionen gebildet werden, die in Verbindung mit der Bildung hohler Strukturen stehen.^[135,138,141]

Um einen besseren Eindruck der Anordnung der Nanopartikel innerhalb der SP zu erhalten und um zu evaluieren, ob die Grauwertunterschiede in Abbildung 50 auf hohle SP oder Messartefakte zurückzuführen sind, wurde EDX mittels HR-TEM und REM durchgeführt.

Die erhaltenen Aufnahmen sind in **Abbildung 51** gezeigt. Die HR-TEM-Aufnahmen der SP basierend auf $\text{Fe}_{10_{14}}$ und $\text{Ti}_{24_{16}}$ im Mischungsverhältnis 1/4 (Abbildung 51a, b) zeigen den Grauwertunterschied in der Mitte der SP stärker als die TEM-Aufnahmen in Abbildung 50. Die zugehörigen EDX-Messungen (Abbildung 51c) unterstützen die Annahme von hohlen Partikeln, da der geringere Kontrast für alle untersuchten Elemente in der Partikelmittelpunkt ebenfalls beobachtet werden kann. Weiterhin deuten die EDX-Messungen darauf hin, dass die Oberfläche der SP bevorzugt aus TNPs besteht und sich die SPIONs eher im Inneren der SP befinden (vgl. Verteilungen von Ti und Fe). Lin et al.^[138] zeigten, dass sich größere Quantenpunkte (engl.: *quantum dots*, QDs) bevorzugt an der Grenzfläche zweier Flüssigkeiten anlagern und kleinere QDs von dort verdrängen können. Als Ursache gaben sie eine bessere Stabilisierung der Grenzfläche durch größere QDs an.^[138] Ähnliche Beobachtungen beschrieben auch Chen et al.^[141] während der Assemblierung von magnetischen Nanopartikeln und QDs in SP, in der sich die größeren QDs bevorzugt an der Oberfläche der SP anlagerten. Da die in dieser Arbeit verwendeten TNPs ebenfalls größer wa-

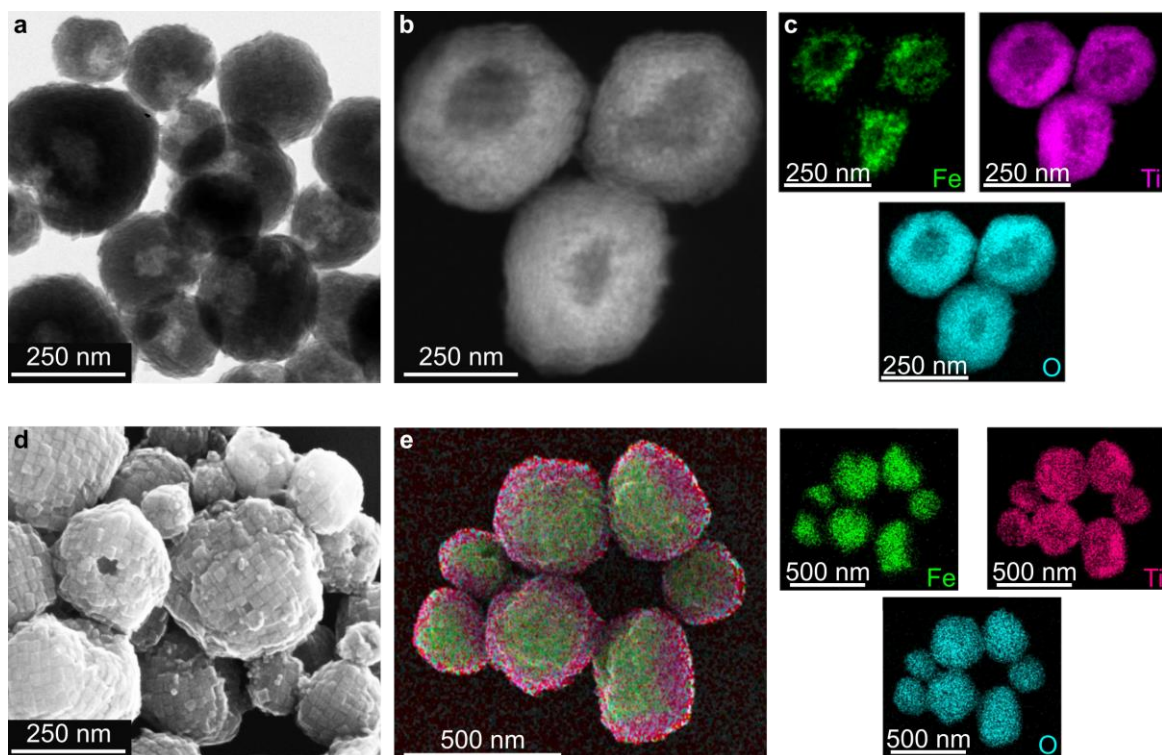


Abbildung 51: a, b) HR-TEM-Aufnahmen von SP, bestehend aus $\text{Fe}_{10_{14}}$ und $\text{Ti}_{24_{16}}$ im Verhältnis 20/80 (SPIONs/TNPs), zeigen abweichende Grauwerte in der Mitte vieler SP. a) zeigt dabei eine Hellfeld-Aufnahme und b) eine Dunkelfeld-Aufnahme. c) Elementverteilung von Eisen (grün), Titan (lila) und Sauerstoff (blau) ermittelt aus EDX-Messungen an den SP in b). d) REM-Aufnahme von SP bestehend aus denselben Nanopartikeln in einem Verhältnis von 50/50 zeigen teilweise Öffnungen in der SP-Oberfläche. e) Elementverteilungen von Eisen (grün), Titan (pink) und Sauerstoff (blau) sowie die Überlagerung der EDX-Aufnahmen zeigen, dass sich das Titan bevorzugt am Rand der SP ansammelt.

ren als die SPIONs, liegt vermutlich eine ähnliche Ursache für die Segregation der Nanopartikel vor.

REM-Aufnahmen der SP aus denselben Nanopartikeln (Mischungsverhältnis 50/50, Abbildung 51d) verdeutlichen die dreidimensionale Form und besonders die Morphologie der SP besser als die TEM-Aufnahmen. Die REM-Aufnahmen unterstützen die Vermutung aus den HR-TEM-Aufnahmen, dass sich die TNPs bevorzugt an der Oberfläche der SP assemblieren. Zusätzlich ist zu erkennen, dass die SP teilweise auch Öffnungen in der Oberfläche haben, durch die das darunterliegende Volumen zugänglich und somit die Oberfläche der SP vergrößert wird, ähnlich wie in den von Wang et al.^[136] hergestellten Proben. Die EDX-Elementverteilungen in Abbildung 51e zeigen, dass Sauerstoff (blau) relativ homogen über die gesamten SP angeordnet ist. Die Elementverteilungen von Titan (pink) und Eisen (grün) sind teilweise komplementär und deuten auf eine Segregation von SPIONs und TNPs hin. Diese wurde vermutlich durch die unterschiedlichen Formen und Größen der Nanopartikel und die daraus resultierenden unterschiedlichen Interaktionen verursacht. Das Titan ist jedoch tendenziell eher über die Projektionsfläche der gesamten SP verteilt, während Eisen in bestimmten Bereichen nicht vorzukommen scheint. Möglicherweise können die TNPs aufgrund ihrer stärkeren Anisotropie und der daraus resultierenden größeren Oberfläche effektiver miteinander wechselwirken, wodurch die Assemblierung von SPIONs in diesen Bereichen nachteilig sein könnte. Die Überlagerung der Elementverteilungen deutet ebenfalls darauf hin, dass die TNPs vermehrt an der Oberfläche der SP assembliert werden und unterstützt damit die Beobachtungen aus HR-TEM- und REM-Messungen. Zusätzlich scheinen in der Probe auch weniger hohle SP enthalten zu sein als in der Probe mit einem Mischungsverhältnis von 20/80 (SPIONs/TNPs). Diese Beobachtung unterstützt die diskutierten Einflüsse des organischen Anteils und der TNPs auf den Assemblierungsprozess (vgl. Abbildung 50).

Magnetische Analyse

Zusätzlich wurden die hybriden SP bestehend aus Fe₁₀₈ und Ti₂₄₁₆ mit einem VSM untersucht. Die Magnetisierungskurven und Sättigungsmagnetisierungen sowie Aufnahmen des Farbverlaufs der SP-Dispersionen von dunkelbraun (pure SPIONs) zu hellblau (pure TNPs) sind in **Abbildung 52** gezeigt. Die Magnetisierungskurven (normiert auf die anorganische Masse der SP) wurden durch eine Wassermessung als Referenz korrigiert. Dies

war notwendig, da der Diamagnetismus von Wasser das Signal der SP aufgrund der geringen Konzentration überlagerte (vgl. Abbildung A33, Anhang).^[241] Im Anhang (Abbildung A33) sind ebenfalls die TGA Daten zu finden, die für die Normierung verwendet wurden.

Die Magnetisierungskurven in Abbildung 52a zeigen, dass für alle SPION-basierten Proben das superparamagnetische Verhalten der SPIONs beobachtet werden kann.^[107] Lediglich die reinen TNP-basierten SP weisen keine nennenswerte Magnetisierung auf, da die Titania-Modifikation Anatas paramagnetische Eigenschaften zeigt.^[242] Aus den Magnetisierungskurven wurden bei 1.5 T die Sättigungsmagnetisierungen extrahiert, die in Abbildung 52b aufgetragen sind. Sie zeigen sinkende Sättigungsmagnetisierungen der SP mit zunehmendem Anteil an TNPs, da der SPION-Anteil abnimmt. Die Sättigungsmagnetisierung sinkt jedoch nicht wie zu erwarten, linear. Vermutlich wurden die angestrebten Mischungsverhältnisse nicht exakt getroffen oder die SPIONs wurden nicht vollständig in SP assembliert und später abgetrennt. Da vorausgegangen Experimente zeigten, dass sich die größeren TNPs scheinbar an die Oberfläche der SP anlagern, um diese zu stabilisieren, werden sie möglicherweise bevorzugt assembliert. Die SPIONs hingegen sind kleiner und werden daher evtl. zu einem geringeren Anteil eingebaut. Weiterhin wurde das benötigte und abgemessene Volumen der SPIONs vor der Assemblierung ein weiteres Mal gefällt (vgl. Stabilität der SPIONs in Kapitel 6.3.2). Während dieses Schrittes könnten auch geringe Mengen an SPIONs verloren gegangen sein, die für die anschließende Assemblierung nicht mehr zur Verfügung standen. Beide Vermutungen können die teilweise geringere Magnetisierung erklären. Aus den Ergebnissen in Abbildung 52 wird jedoch deutlich, dass

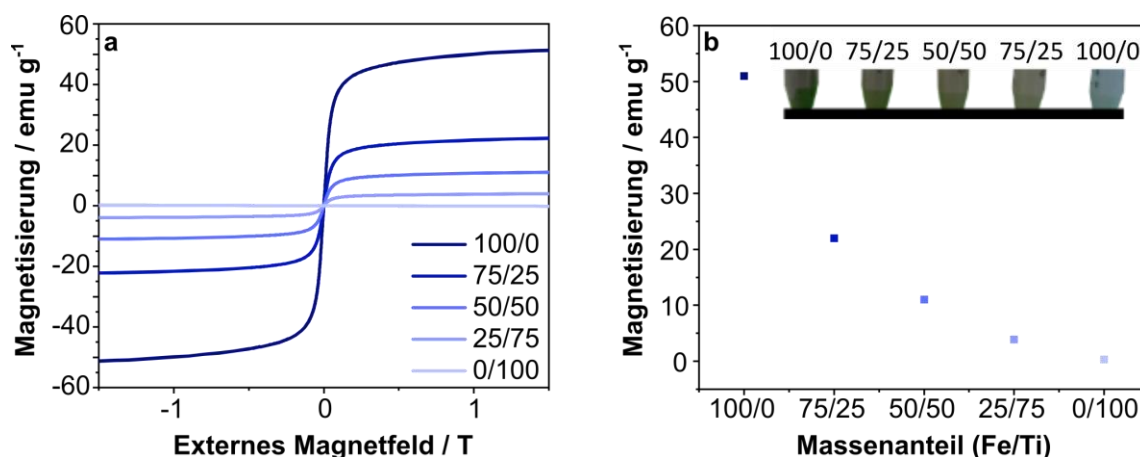


Abbildung 52: a) Magnetisierungskurven von hybriden SP bestehend aus Fe₁₀₈ und Fe₂₄₁₆ in unterschiedlichen Massenanteilen (blaue Kurven) zeigen, dass das superparamagnetische Verhalten erhalten bleibt (mit Ausnahme der reinen TNPs). b) Die Sättigungsmagnetisierungen extrahiert aus den VSM-Messungen bei 1.5 T sinken mit zunehmendem Anteil an TNPs. Inset: Der Farbverlauf der SP-Dispersionen ändert sich von dunkelbraun (pure SPIONs) zu hellblau (pure TNPs).

die Sättigungsmagnetisierung über das SPION/TNP-Verhältnis eingestellt werden kann. Die erhaltenen SP lassen sich aufgrund des Superparamagnetismus der SPIONs schnell und effektiv von der Dispersion abtrennen und anschließend problemlos dispergieren.

Verkapselung

Neben dem Superparamagnetismus der SPIONs zeigen die hybriden SP auch die photokatalytischen Eigenschaften der TNPs, die zur Initiation einer radikalischen Polymerisation mittels ultravioletten (UV) Licht genutzt werden können. Eine solche Verkapselung von SP wäre basierend auf ausschließlich SPIONs nicht möglich. Das Grundprinzip der UV-initiierten Polymerisation (UVP) zur Verkapselung von Titania Nanopartikeln wurde von Wang et al.^[195] beschrieben und wird aktuell in unserer Arbeitsgruppe auf die Verkapselung von SP aus TNPs übertragen sowie weitergehend untersucht.^[193] Es wird angenommen, dass durch die photokatalytische Aktivität der Oleylamin-stabilisierten TNPs eine radikalische Spezies an der Doppelbindung des Oleylamins gebildet wird.^[193,195] Diese Reaktion kann durch UV-Licht gestartet werden. Die entstehenden Radikale können dann mit zugegebenem Monomer (u.a. Styrol und Styrolerivate)^[23,229,243] reagieren und in einer freien radikalischen Reaktion Polystyrol bilden. Die Polystyrolhülle ist über die Oleylamin-Liganden an die Oberfläche der TNP-basierten SP gebunden.

In dieser Arbeit wurden die Verkapselungsmethoden der AGET ATRP und UVP miteinander verglichen. Dafür wurden SP bestehend aus 50 Gew.% SPIONs (Fe₁₀) und 50 Gew.% TNPs (Ti₂₄, Kantenlänge: 24.1±2.7 nm, Dicke: 7.6±1.2 nm, gesamtorganischer Anteil: 16.6 % entsprechend einer 0.87-fachen Monolagenbelegung, vgl. Abbildung A31, Anhang) hergestellt und durch Zugabe einer Mischung aus 35 µL Styrol und 35 µL DVB verkapselt. TEM-Aufnahmen der SP vor und nach der jeweiligen Verkapselung und die Größenverteilungen ermittelt aus DLS-Messungen und TGA-Kurven sind in **Abbildung 53** dargestellt.

Die TEM-Aufnahmen (Abbildung 53a) zeigen, dass die sphärische Form der SP (grauer Rahmen) auch nach der Verkapselung mittels AGET ATRP (blauer Rahmen) und der UVP (lila Rahmen) erhalten bleibt. Die Polymerhülle nach der Verkapselung mittels AGET ATRP ist schwierig zu erkennen, da sie sehr dünn ist (vgl. Zoom-in in Abbildung 53a).

Für diese Verkapselung wurde die Katalysatormenge nochmals um die Hälfte reduziert (1.3 mg CuBr₂/BPMODA), was das Reaktionsgleichgewicht stärker auf die Seite der

ruhenden Spezies verschoben und dadurch die Reaktion verlangsamt hat (vgl. Abbildung 10). Dies führte vermutlich zu einem geringeren Umsatz des Monomers. Die TEM-Aufnahmen der SP nach der UVP zeigen hingegen eine deutlich sichtbare Polymerhülle und die SP scheinen durch das sich bildende Polymer aufgequollen zu sein. Zudem assemblierten die TNPs scheinbar bevorzugt an der Oberfläche der SP. Weiterhin ist im TEM nach der UVP im Gegensatz zur AGET ATRP freie Organik zu sehen. Dabei könnte es sich um Polymerkügelchen handeln, die darauf schließen lassen, dass die Polymerisation nicht ausschließlich in den TNP gefüllten Mizellen, sondern auch in freien Mizellen stattgefunden hat. Weiterhin könnten Teile des Polymers durch die Bestrahlung mit UV-Licht von den SP abgetrennt worden sein.^[244]

Die DLS-Intensitätsverteilungen (Abbildung 53b) zeigen eine Verschiebung der hydrodynamischen Durchmesser der Proben nach der AGET ATRP (blaue Kurve) bzw. UVP (lila Kurve) im Vergleich zu den SP vor der Verkapselung (graue Kurve). Vor der Verkapselung lag der PDI der Probe bei 0.316. Nach der AGET ATRP bzw. UVP änderten sich diese Werte zu 0.186 bzw. 0.224. Die verringerten PDIs nach den Verkapselungen sind vermutlich auf

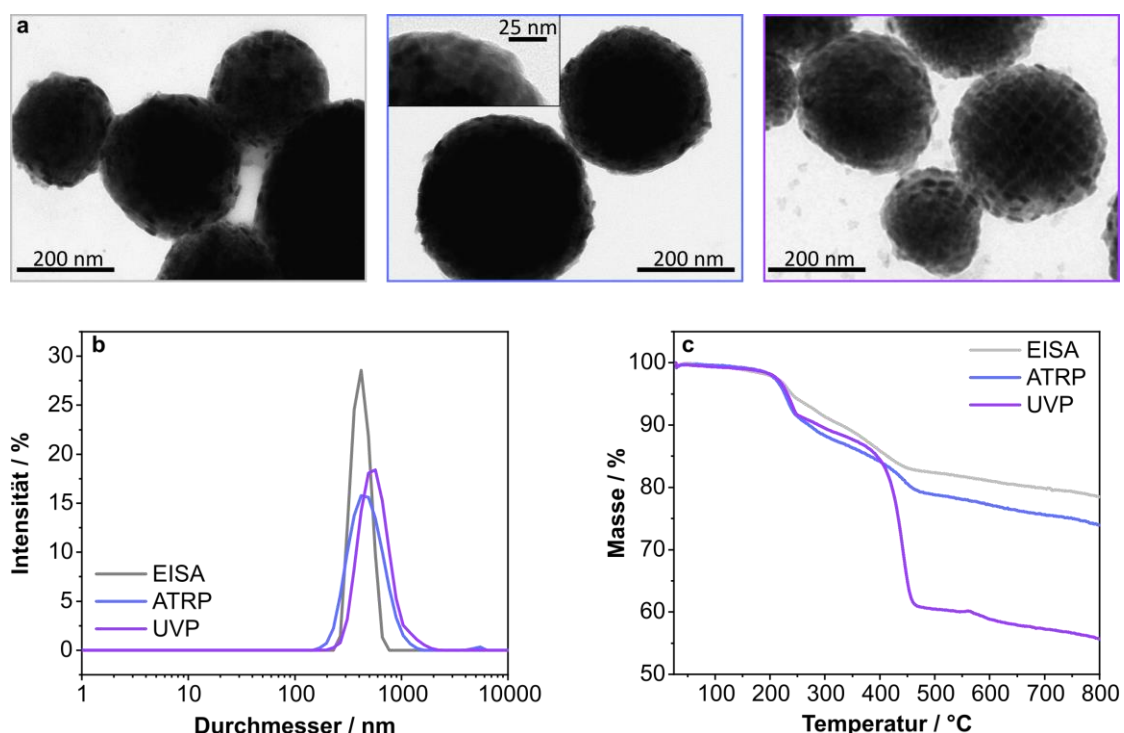


Abbildung 53: a) TEM-Aufnahmen von hybriden SP basierend auf 50 % Fe₁₀₈ und 50 % Ti₂₄₁₇. Die Aufnahmen zeigen die SP nach dem EISA Prozess (grauer Rahmen) sowie jeweils nach der Verkapselung in einer AGET ATRP (blauer Rahmen) und UVP (lila Rahmen). b) DLS-Intensitätsverteilungen von denselben hybriden SP nach dem EISA Prozess (graue Kurve) bzw. nach der AGET ATRP (blaue Kurve) oder UVP (lila Kurve) zeigen vergleichbare Verteilungen. c) Zugehörige TGA-Kurven zeigen deutlich stärkere Masseverluste nach der UVP. Die Messungen wurden unter Stickstoff durchgeführt.

die magnetische Separation zur Reinigung der SP nach der Polymerisation zurückzuführen. Direkt nach dem EISA Prozess wurden die SP mittels Zentrifugation gereinigt. Die Zentrifugation kann jedoch weniger effektiv kleinere Cluster abtrennen als die magnetische Separation. Weiterhin ist der PDI der SP nach der UVP gegenüber dem der SP nach der AGET ATRP leicht erhöht, was auf die freie Organik (vgl. TEM-Aufnahmen, Abbildung 53a) zurückzuführen sein könnte. Diese scheint während der magnetischen Separation der SP nicht vollständig aus der Probe entfernt worden zu sein.

Die TGA-Kurve (Abbildung 53c) der SP nach dem EISA Prozess (graue Kurve) zeigt einen Masseverlust beginnend ab ca. 200 °C bis etwa 400 °C und einen weiteren kontinuierlichen Masseverlust bis 800 °C. Der Masseverlust bei 600 °C beträgt 18.2 % und ist auf das Tensid sowie die Liganden der Nanopartikel zurückzuführen. Die TGA-Kurven der SP nach der AGET ATRP (blaue Kurve) bzw. der UVP (lila Kurve) zeigen einen sehr steilen Masseverlust bei ca. 200 °C, der durch die Zersetzung der Liganden und des Tensids DTAB verursacht wurde (vgl. Abbildung A26c). Nach einem weiteren kontinuierlichen Masseverlust ist bei ca. 400 °C ein weiterer, steiler Masseverlust zu beobachten, der auf die Pyrolyse von Polystyrol zurückgeführt werden kann.^[2] Die Masseverluste bei 600 °C betragen 22.8 bzw. 41.1 % für die AGET ATRP bzw. UVP. Die Messungen bestätigen, dass die Effizienz der Verkapselung mittels UVP gegenüber der AGET ATRP erhöht ist. Dies ist vermutlich durch die höhere Anzahl an Initiationsreaktionen durch die UV-Beleuchtung begründet. Der Mechanismus der UVP beruht allerdings auf der freien radikalischen Polymerisation, woraus eine verringerte Kontrolle über die Polymerisation resultiert.^[51]

Im Vergleich zur AGET ATRP Verkapselung von reinen SPION-basierten SP mit 70 µL Monomer (vgl. Abbildung 43, Zunahme des organischen Anteils ca. 10 %), ist der Anteil an Polymer in den hybriden SP (Zunahme des organischen Anteils ca. 5 %) jedoch auch reduziert. Wie bereits beschrieben, könnte die Reduktion der Katalysatormasse zu einer verringerten Effizienz beigetragen haben.^[19,51] Weiterhin ist es möglich, dass der Ligandenaustausch mit BiB-UDPA an den hybriden SP schlechter abläuft als an reinen SPION-basierten SP. Wie EDX-Messungen andeuten, befinden sich die TNPs bevorzugt an der Oberfläche der SP (vgl. Abbildung 51). Die dadurch veränderten Oberflächeneigenschaften der SP könnten den Ligandenaustausch erschweren.

Ein weiterer Vergleich der Polymerhülle aus der UVP und der AGET ATRP von SP aus ausschließlich SPIONs (vgl. Abbildung 43) zeigt jedoch, dass in der äußeren Polymerhülle

nach der AGET ATRP weniger Nanopartikel eingebettet sind. In der UVP hingegen quellen die SP so stark auf, dass die Nanopartikel auch im äußeren Rand der Polymerhülle zu finden sind. Vermutlich wächst das Polymer in der AGET ATRP tendenziell eher an der Oberfläche der SP, da der ATRP-Initiator während des Ligandenaustauschs bevorzugt an die oberflächennahen SPIONs in den SP bindet (vgl. Kapitel 6.3.1).^[2] In der UVP hingegen erfolgt die Initiation durch Radikalbildung an der Doppelbindung des Oleylamin-Liganden bei Beleuchtung mit UV-Licht. Da das Oleylamin über die gesamten SP verteilt ist, kann das Polymer überall innerhalb der SP gebildet, wodurch diese stärker aufquellen.

6.4. Vitrimer-Kopplung zur Bildung der zweiten Hierarchieebene

Wie in den vorherigen Kapiteln 6.2.1 und 6.2.2 gezeigt, können mit den SPIONs Nanokomposite mit hoher Ordnung erzeugt werden, allerdings handelt es sich dabei nicht um hierarchisch strukturierte Materialien nach dem Vorbild Perlmutter.^[14,15] Um Hierarchieebenen in den Nanokompositen einzufügen, wurden die SPIONs zunächst in SP assembliert, mit PAAcAc modifiziert und anschließend getrocknet. Das erhaltene Pulver wurde thermisch gehärtet, mit einer ebenfalls pulverförmigen Matrix aus vinylogenen Urethanen und Epoxiden gemischt und zu einem Vitrimer-Nanokomposit gepresst. Die Verwendung von pulverförmigen SP und Matrix ermöglicht eine ressourcenschonende Herstellung durch die Vermeidung von Lösungsmitteln. Dieses Projekt wurde in Kooperation mit Florian C. Klein durchgeführt, der die Vitrimermatrix herstellte und die SP in die Matrix einbettete.^[35] Die Ausgangsstoffe für die Vitrimer/Epoxid- (VIPOXY) Matrix sind acetoacetyliertes Bisphenol A (Propan-2,2-diylbis(4,1-phenylen)bis(3-oxobutanoat, BPA_{AcAc}), Jeffamine[®] T403 und Bisphenol A-diglycidylether (BADGE).^[30]

In vorausgegangenen Arbeiten von Ma et al.^[245], Xu et al.^[246] und in der Dissertation von Dr. Philipp Haida^[30] wurden bereits Polymere aus Vitrimeren und Epoxiden hergestellt. Die Materialien zeigten eine Stress-Relaxation, die in der reinen Epoxid-Matrix nicht beobachtet werden konnte. Ansonsten sind die Eigenschaften von reinen Epoxiden und VIPOXYs vergleichbar.^[30,245,246] Im Gegensatz zu Epoxidharzen sind die VIPOXY-Matrixen jedoch recyclebar und können somit die Lebensdauer des Materials erhöhen und folglich zur Müllvermeidung beitragen.^[245,246] In dieser Arbeit sollte nun untersucht werden, wie sich die Eigenschaften der VIPOXY-Matrix bei einer Beladung mit SP verändern.

Für den ersten Schritt zur Herstellung von hierarchisch strukturierten Nanokompositen wurde ein EISA Prozess mit 13 nm kubischen SPIONs durchgeführt.^[2] Der Prozess wurde dafür auf einen 100 mg Ansatz skaliert. Anschließend wurden die SP mit dem PAAcAc Liganden in einer Emulsion modifiziert, analog zur Modifikation von SP mit BiB-UDPA (vgl. Kapitel 6.3.1). Dem Ansatz von Plunkett et al.^[43] folgend, wurden das modifizierte SP-Pulver dann thermisch quervernetzt.^[5] **Abbildung 54** zeigt TEM-Aufnahmen der PAAcAc-modifizierten SP aus dem 100 mg Ansatz vor (blauer Rahmen) und nach (lila Rahmen) der thermischen Behandlung sowie die DLS-Intensitätsverteilung der in Wasser dispergierten SP. In den TEM-Aufnahmen sind wie erwartet sphärische SP zu sehen, die vor und nach der thermischen Behandlung optisch keine Unterschiede aufweisen. Die DLS-Intensitätsverteilungen zeigen für beide Proben eine monomodale Verteilung mit einem Maximum bei ca. 310 nm. Die Größe der modifizierten SP ist damit vergleichbar mit der Größe von SP aus dem EISA Prozess im kleineren Ansatz (vgl. Abbildung 42).^[2] Demnach scheinen eine Vergrößerung des EISA Ansatzes und die thermische Behandlung der SP keine signifikanten Einflüsse auf die Größe und Form der SP zu nehmen.

Für die Herstellung unterschiedlicher Nanokomposite wurde in einem nächsten Schritt der Füllgrad der SP in der VIPOXY-Matrix^[30] zwischen 30 und 70 Gew.% variiert. **Abbildung 55** zeigt eine beispielhafte REM-Aufnahme eines Nanokomposits mit einem anorganischen Anteil von 50 Gew.%. Weiterhin sind in der Abbildung die Magnetisierungskurven aus VSM-Messungen (normiert auf die Probenmasse, inkl. Liganden und Matrix) sowie die Ergebnisse der Nanoindentierung an Nanokompositen mit Füllgraden zwischen 30-70 Gew.% zu sehen. **Abbildung 55c** zeigt zusätzlich das Nanoindentierungsergebnis der reinen VIPOXY-Matrix. Die REM-Aufnahme in **Abbildung 55a** zeigt, dass die dreidimensionale Form der SP nach dem Pressen des Nanokomposits überwiegend erhalten bleibt. Dies ist auf die vorausgegangene thermische Quervernetzung der SPIONs zurückzuführen.^[5,43]

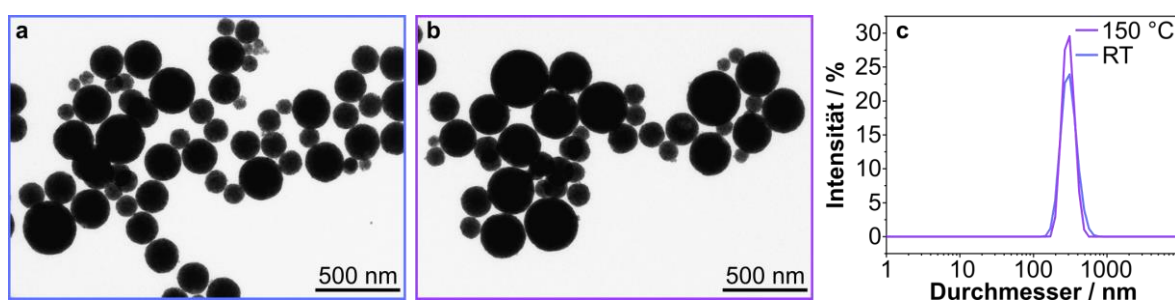


Abbildung 54: TEM-Aufnahmen von PAAcAc-modifizierten SP vor (a) und nach (b) einer thermischen Behandlung bei 200 °C für 2 Stunden unter Luftsauerstoff. c) DLS-Intensitätsverteilungen der zugehörigen SP.

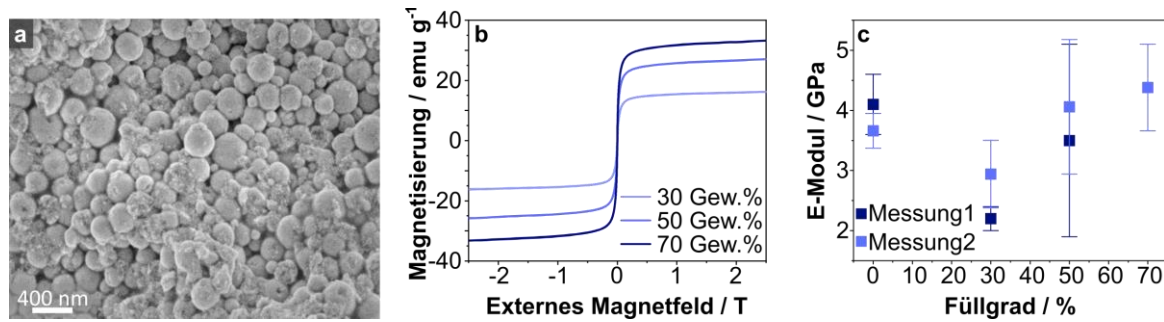


Abbildung 55: a) REM-Aufnahme eines SP/VIPOXY-Nanokomposits mit einem Füllgrad von 50 Gew.% nach dem Pressen der Probe. b) VSM-Messungen von Nanokompositen mit Füllgraden zwischen 30-70 % zeigen steigende Magnetisierungen (normiert auf die Masse des Nanokomposits) mit zunehmendem Füllgrad. c) E-Moduln erhalten aus Nanoindentierungs-Messungen an der reinen VIPOXY-Matrix sowie an Nanokompositen mit unterschiedlichen Füllgraden.

Ohne diese Quervernetzung zerbrechen die SP während des Pressens und das Nanokomposit enthält überwiegend individuelle SPIONs (vgl. REM-Aufnahmen in Abbildung A34). Es wird allerdings auch sichtbar, dass die SP nicht überall homogen in dem Material verteilt vorliegen (vgl. Abbildung A35 im Anhang, Nanokomposite mit unterschiedlichen Füllgraden). Dies kann auf die Vermengung der pulverförmigen Matrix und SP zurückgeführt werden, die keine Mischung auf nanoskopischer Ebene erlaubt. In den REM-Aufnahmen ist weiterhin aufgefallen, dass es Bereiche gibt, in denen die SP dichter gepackt vorliegen (vgl. Abbildung A36, Anhang). Allerdings sind auch in diesen Bereichen einige Zwischenräume unbesetzt. Zudem scheint sich die dreidimensionale Form der SP durch das Pressen teilweise verändert zu haben. In Abbildung 55 kann noch eine sphärische Form der SP beobachtet werden. In anderen Bereichen der Probe haben SP jedoch eine eher flache Form angenommen (vgl. Abbildung A36), die stärker dem Aufbau von Perlmutter ähnelt.^[14,15]

Die VSM-Kurven (normiert auf die Probenmasse, Abbildung 55b) zeigen steigende Magnetisierungen von 16.1 emu g^{-1} (30 Gew.%) auf 33 emu g^{-1} (70 Gew.%). Diese steigenden Magnetisierungen sind auf die größere Anzahl an SPIONs in dem Material zurückzuführen. Basierend auf den Magnetisierungen der Nanokomposite mit Füllgraden von 30 und 50 Gew.% wäre eine etwas höhere Magnetisierung für die Probe mit 70 Gew.% SP zu erwarten gewesen. Möglicherweise weichen die organischen Anteile in den SP Proben leicht voneinander ab oder die benötigte Masse an SP ist nicht genau eingewogen worden.

Abbildung 55c zeigt die Ergebnisse der Nanoindentierung an der reinen Matrix sowie den Nanokompositen. Entsprechend den höheren anorganischen Füllgraden in den

Nanokompositen sind höhere Elastizitäts-Moduln (E-Moduln) und Härten zu erwarten.^[151,211] Dies kann auch für die Nanokomposite beobachtet werden, da das E-Modul von ca. 2 GPa (30 Gew.%) auf ca. 5 GPa (70 Gew.%) ansteigt. Interessanterweise zeigt die reine VIPOXY-Matrix jedoch ein E-Modul von ca. 4 GPa. Folglich sinkt das E-Modul durch die Infiltrierung der SP zunächst ab, um danach wieder anzusteigen und schließlich geringfügig höhere Werte als die reine Matrix aufzuweisen. Möglicherweise wirken das Tensid und die Liganden an den SP wie Weichmacher und reduzieren somit bei geringen Füllgraden das E-Modul.^[247,248] Außerdem könnten durch die Befüllung der Matrix mit SP auch Hohlräume entstehen, die das E-Modul ebenfalls reduzieren. Die Erhöhung des Füllgrades bewirkt dann trotzdem eine Erhöhung des E-Moduls, wie in der Literatur beschrieben.^[151,211] Die hergestellten Nanokomposite zeigen damit geringere E-Moduln als andere, vergleichbare Materialien auf der Basis von keramischen SP in einer Epoxidmatrix.^[43] Möglicherweise bilden sich bei einer Eindringtiefe von 2 μm während der Nanoindentierung bereits Risse im Nanokomposit, die das E-Modul reduzieren.^[43] Ursächlich dafür könnte eine unzureichende Verbindung zwischen den SP und der Matrix sowie die Anwesenheit von Hohlräumen zwischen den SP sein. In den vorgestellten Materialien wurde die Oberfläche der SP nach der Herstellung mit PAAcAc modifiziert. Entsprechend den Erfahrungen aus der Oberflächenmodifikation von SP mit BiB-UDPA (vgl. Abbildung 42 und Kapitel 6.3.1) wurde dabei die Ligandenmasse entsprechend einer Monolagenbelegung auf den SP verwendet. Folglich enthalten die SP nur eine geringe Anzahl an PAAcAc-Liganden, die mit der VIPOXY-Matrix kovalente Bindungen eingehen könnten. Weiterhin ist es möglich, dass die DTAB-Hülle um die SP die Ausbildung einer kovalenten Bindung zwischen den PAAcAc-Liganden und der VIPOXY-Matrix verhindert.

In den REM-Aufnahmen kann beobachtet werden, dass die Ordnung der SP innerhalb der VIPOXY-Matrix gering ist. Dadurch sinkt die Homogenität des Materials und folglich vermutlich auch das E-Modul. Zuletzt haben die in dieser Arbeit vorgestellten Nanokomposite einen minimalen organischen Anteil von 30 %, der höher liegt als im Vergleichsmaterial (Eisenoxid-SP in einer Epoxidmatrix, organischer Anteil ~ 20 Gew.%) von Plunkett et al.^[43] Auch diese zusätzliche Organik reduziert das E-Modul. Eine weitere Erhöhung des Füllgrades wurde verworfen, da dies zu sehr brüchigen und schlecht handhabbaren Proben führte.

Die chemische Recyclingfähigkeit der Nanokomposite, die in Kapitel 6.2.2. am Beispiel der SPION/Vitrimer-Nanokomposite eingeführt wurde,^[3] kann auf die in diesem Kapitel

gezeigten VIPOXY Nanokomposite nicht angewandt werden. In einem Test mit konzentrierter Essigsäure konnten weder die reine VIPOXY-Matrix noch ein Nanokomposit mit einem Füllgrad von 50 Gew.% in einem Zeitraum von über 7 Tagen vollständig aufgelöst werden. Wie anhand der Fotografien in Abbildung A37 zu erkennen ist, löst sich die Matrix teilweise auf. Aufgrund der starken Quervernetzung und dem Epoxid-Anteil der Matrix kann jedoch keine vollständige Auflösung stattfinden. Folglich liegen die SP auch nicht individuell dispergiert in der Probe vor. Die Fotografien zeigen ebenfalls, dass die SP ihre magnetischen Eigenschaften behalten und nicht durch die Essigsäure aufgelöst werden.

Insgesamt zeigen die SP/VIPOXY-Nanokomposite geringere E-Moduln als vergleichbare Proben (Eisenoxid-SP in einer Epoxidmatrix, max. E-Modul ~ 15 GPa) von Plunkett et al.^[43] Dies könnte u.a. an der Inhomogenität der Probe sowie an den vergleichsweise hohen gesamtorganischen Anteilen liegen. Es ist außerdem möglich, dass sich zwischen den SP Hohlräume befinden, die das E-Modul zusätzlich verringern. Trotzdem zeigen die Nanokomposite auch einige vielversprechende Eigenschaften. Zum einen wurden die SP während des Pressvorgangs teilweise in eine flache Struktur geformt, die eine höhere Packungsdichte ermöglichen könnte. Zum anderen deuten die Ergebnisse vorausgegangener Arbeiten eine Reprozessierbarkeit der Matrix hin.^[30,245,246] Ähnliche Ergebnisse sind auch für die Nanokomposite zu erwarten und die entsprechenden Versuche werden aktuell durchgeführt.^[35]

7. Fazit und Ausblick

Die vorliegende Arbeit präsentierte tiefgehende Einblicke in die Synthese und Optimierung von Nanokompositen. Dabei wurden alle Arbeitsschritte aufbauend auf der Synthese der superparamagnetischen Eisenoxid-Nanopartikel (engl.: *superparamagnetic iron oxide nanoparticles*, SPIONs),^[1] über deren Assemblierung in Suprapartikel (SP),^[2] bis hin zu einem fertigen Nanokomposit^[3] untersucht. Damit liefert diese Arbeit neue Ansätze und Erkenntnisse für die Herstellung von neuartigen Verbundwerkstoffen nach naturbasierten Vorbildern. In diesem Kapitel sollen nun aufbauende Ansätze genannt werden, wie an die beschriebenen Ergebnisse im Rahmen weiterer Projekte angeknüpft werden könnte.

In Bezug auf die SPION Synthese wäre eine Untersuchung der bevorzugten Bildung von kubischen SPIONs durch die Zugabe von Natriumoleat interessant. Hier könnten molekulardynamische Simulationen das Verständnis über den Einfluss der Na⁺- und der Oleat-Ionen verbessern. Weitere Experimente mit Fokus auf den Präkursoreinfluss und die Formkontrolle könnten klären, inwiefern die FeOOH-Modifikation bzw. das Natriumoleat das Wachstum bei den Kuben, jedoch nicht bei den Sphären verändert. Diese Frage könnte z.B. über weitere Experimente zum Wachstumsmechanismus mittels Probenzug mit verschiedenen Präkursoren oder Oleatsalzen untersucht werden.^[67,249] Ziel sollte es sein, die Reproduzierbarkeit der SPION Synthese noch weiter zu verbessern, um sie für industrielle Anwendungen u.a. für die Herstellung von Kontrastmittel für die Magnetresonanztomographie interessanter zu machen.^[250]

Für eine Optimierung der mechanischen Eigenschaften von Nanokompositen basierend auf assemblierten kubischen SPIONs könnten größere SPIONs verwendet werden, um den E-Modul und die Härte zu erhöhen. Dabei ist es wichtig, auf geringe Standardabweichungen der SPION-Kantenlängen zu achten, da breitere Größenverteilungen die Wahrscheinlichkeit für Defekte während der SPION Assemblierung erhöhen.^[210] Gleichzeitig könnte die Assemblierung auch langsamer durchgeführt werden, um die Zeit für die Anordnung der SPIONs zu verlängern. Zusätzlich sollte der organische Anteil in den Proben möglichst gering sein.^[31,32] Durch eine Erhöhung der Kantenlänge sinkt das relative Oberfläche-zu-Volumen Verhältnis, wodurch tendenziell weniger Liganden für die Stabilisierung größerer Kuben benötigt werden. Solche harten Materialien basierend auf kubischen SPIONs könnten z.B. Anwendung in kratzfesten Displays finden.^[42,44]

Weiterhin wurden kubische SPIONs in dreidimensionale SP assembliert und mit einer Polystyrolhülle verkapselt.^[2] Solche Nanokomposite mit einer robusten, dicken Hülle könnten zukünftig als magnetische Trägermaterialien für die *in vitro* Separation von Biomolekülen verwendet werden.^[251] Dafür sollte die Kopplung zwischen oberflächenmodifizierten SP und Biomolekülen, z.B. Proteinen, untersucht werden.

Zuletzt wurden auf der Basis von SPIONs und vinylogenen Urethan Vitrimern auch Nanokomposite hergestellt.^[3] Solche Materialien mit geringen SPION Füllgraden sind flexibel und eignen sich somit für die Anwendung in der Robotik oder für Aktuatoren.^[13] Im Gegensatz dazu führen höhere Füllgrade zu härteren Materialien. Weitere Versuche in diesem Themenbereich könnten auf eine Verbesserung der mechanischen Härten durch höhere Füllgrade oder stärkere Matrixen abzielen. Zuletzt könnten die Ordnung von SP innerhalb der Vitriemer/Epoxid- (VIPOXY) Matrix verbessert werden, um hierarchisch strukturierte Nanokomposite aufzubauen. Zusätzlich wäre es auch interessant den Einfluss der Verkapselung auf Vitriemer/SP-Nanokomposite zu untersuchen. Insbesondere könnte hier der Schritt der thermischen Quervernetzung durch die formgebende Polymerhülle wegfallen und aus kovalenten Bindungen zwischen Polymer und Vitriemer verbesserte mechanische Eigenschaften resultieren. Alle Vitriemer-basierten Nanokomposite haben zusätzlich den Vorteil, dass sie recycelt werden können, wodurch weniger Abfall produziert und folglich die Umwelt geschont werden kann.^[13,30,245,246]

8. Experimenteller Teil (Material & Methoden)

8.1. Verwendete Chemikalien

Die verwendeten Lösungsmittel Aceton, Chloroform, Isopropanol, Ethanol, Methanol, *n*-Hexan, Tetrahydrofuran und Toluol wurden von verschiedenen Herstellern bezogen und hatten eine Reinheit von $\geq 98\%$. Eisenoxidhydroxid (CAS-Nr.: 20344-49-4, vgl. Tabelle A1) wurde von verschiedenen Herstellern mit unterschiedlichen Reinheiten bezogen. Dodecylphosphonsäure (C12PA, 95 %) wurde von Alfa Aesar erworben. Divinylbenzol (DVB, 99 %, Isomergemisch), Kaliumchlorid (95 %) und Styrol (99 %) wurden von Merck erhalten. Styrol und DVB wurden vor der Verwendung durch Kälte­destillation gereinigt und anschließend bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Essigsäure (100 %) wurde von Prolabo erhalten. Kaliumbromid (für die IR-Spektroskopie) wurde bei Roth erworben. *L*-Ascorbinsäure (99 %), Brij® S20, 11-(2-bromoisobutyrat)undecyl-1-phosphonsäure (BiB-UDPA, 95 %), Difurfur­ylsulfid (DFS, 98 %), Dodecyltrimethylammoniumbromid (DTAB, 98 %), Kupfer(II)bromid (99 %), 1-Octadecen (ODE, 90 %), Oleylamin (98 %), Ölsäure (OA, 90 %), Natriumoleat (NaOL, 90 %) und 4-Vinylbenzoesäure (97 %) wurden von Sigma Aldrich bezogen. Oleylphosphat (OPh, Mono/Di-Ester 40/60 Gew.%) und 4-Vinylbenzylamin (92 %) wurden von TCI erhalten.

8.2. Synthese von Eisenoxid-Nanopartikeln

8.2.1. Synthese von sphärischen Eisenoxid-Nanopartikeln

Sphärische superparamagnetische Eisenoxid-Nanopartikel (engl.: *superparamagnetic iron oxide nanoparticles*, SPIONs) wurden nach der Vorschrift von Yu et al.^[63] in einer thermischen Zersetzung synthetisiert. Dazu wurden zunächst 100 mL 1-Octadecen (ODE) und 47.1 mL (167 mmol) Ölsäure (engl.: *oleic acid*, OA) in einem Dreihalskolben – ausgestattet mit einer Vigreuxkolonne, einer Destillationsbrücke und einem Auffangkolben – vorgelegt. In dieser Lösung wurden anschließend 2.1 g (23.6 mmol) Eisenoxidhydroxid (α -Modifikation, Goethit) dispergiert und das Gemisch unter Stickstoffatmosphäre und Rühren mit 700 rpm schnellstmöglich auf $325\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Während des Aufheizens waren

Siedeverzüge zu beobachten, die jedoch nach ca. 10 Minuten aufhörten. Nach 3 Stunden wurde der Reaktionsansatz auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die Reinigung der Nanopartikel erfolgte durch wiederholtes Zentrifugieren/Redispergieren. Dafür wurde die Nanopartikeldispersion zunächst 1:1 (V:V) mit Aceton gefällt und bei 8000 g für 8 Minuten zentrifugiert. Der bräunlich gefärbte Überstand wurde verworfen. Der Nanopartikelrückstand wurde anschließend in ca. 100 mL Toluol mittels Ultraschalles dispergiert. Dieser Vorgang wurde insgesamt noch zweimal wiederholt. Die Charakterisierung der erhaltenen Nanopartikeldispersion erfolgte durch dynamische Lichtstreuung (DLS), thermogravimetrische Analyse (TGA) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).

8.2.2. Synthese von kubischen Eisenoxid-Nanopartikeln

Die Synthese der kubischen Eisenoxid-Nanopartikel erfolgte in einem modifizierten Ansatz nach Kampferbeck et al.^[1] basierend auf der Synthese von Yu et al.^[63] und Li et al.^[66] In einem Reaktionsaufbau analog zur Synthese von sphärischen Nanopartikeln (Kapitel 8.2.1) wurden 75.0 mL ODE und OA (verschiedene Volumina, vgl. **Tabelle 1**) vorgelegt. Dieser Lösung wurden 10.3 g (33.9 mmol) Natriumoleat (NaOL) und 3.0 g (33.7 mmol) Eisenoxidhydroxid (α -FeOOH, Goethit) zugegeben. Die genauen Reaktionsparameter für die Synthese von kubischen SPIONs mit Kantenlängen zwischen ca. 13 und 30 nm (erhalten aus TEM-Auszählungen) sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Das Reaktionsgemisch wurde unter einer N₂-Atmosphäre und Rühren bei 700 rpm schnellstmöglich auf 320 °C erhitzt. Ab OA-Volumen von 48.1 mL (171 mmol) wurde die Reaktionstemperatur schrittweise auf bis zu 335 °C erhöht. Während der Reaktion war eine Farbänderung von zunächst gelb-orange über rot, braun bis zu einer vollständigen Schwarzfärbung zu beobachten. Nachdem sich die Lösung schwarz färbte, wurde die Reaktionstemperatur für weitere 30 Minuten gehalten. Anschließend wurde der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die Reinigung der Nanocubes erfolgte über wiederholte Zentrifugation/Redispersion. Zunächst wurde die Dispersion 1:1 (V:V) mit Aceton gefällt und bei 10000 g für 10 Minuten zentrifugiert. Der bräunlich gefärbte Überstand wurde verworfen. Das erhaltene Pellet wurde in ca. 120 mL Toluol dispergiert. Anschließend wurde die Dispersion 1:1 mit Me-

Tabelle 1: OA-Volumen, Reaktionstemperatur sowie die Reaktionsdauer und die Kantenlänge der kubischen SPIONs aus einer thermischen Zersetzung. Die gelb hinterlegten Daten sind aus Ref.^[2] übernommen.

OA-Volumen [mL (mmol)]	Reaktionstemperatur [°C]	Reaktionsdauer [Min]	Kantenlänge [nm]
19.2 (68)	320	90	13.0
28.7 (102)	325	150	18.8
38.5 (137)	325	-	23.5
48.1 (171)	335	190	27.2
57.7 (205)	335	205	30.4

thanol/Aceton (3:1, V:V) gefällt und bei 5000 g für 5 Minuten zentrifugiert. Der hellgelbe Überstand wurde erneut verworfen und das Pellet in ca. 100 mL Toluol und etwa 5 Tropfen OA aufgenommen. Diese Schritte wurden wiederholt bis die Dispersion nicht mehr schäumte. Abschließend wurde die Dispersion erneut 1:1 mit Aceton gefällt, bei 8000 g für 10 Minuten zentrifugiert und der Rückstand in etwa 80-100 mL Toluol dispergiert.

Für die Aufklärung des Wachstumsmechanismus mittels Probenzug wurden nach unterschiedlichen Zeitintervallen jeweils ca. 10 mL der Reaktionslösung durch ein Septum und unter Stickstoffatmosphäre mittels einer Kanüle (Durchmesser x Länge: 2.1x80 mm) und Hamiltonspritze entnommen.^[4] Zuvor wurde die Spritze mehrmals mit Stickstoff konditioniert, um Luftkontakt des Reaktionsansatzes zu verhindern (Achtung: Die heiße Lösung darf nicht mit Luft in Kontakt kommen, da sonst Brandgefahr besteht!). Direkt nach der Entnahme wurde die Reaktionslösung in ein Probenglas überführt und vorsichtig mit flüssigem Stickstoff gekühlt, um das Wachstum abubrechen (Achtung: Durch die hohen Temperaturunterschiede kann es zu Rissen oder Bersten des Glases kommen!). Die Aufarbeitung erfolgte analog zu den anderen Proben. Die Durchführung erfolgte nach der Vorschrift von Feld et al.^[4] Zudem unterstützten Dr. Agnes Weimer, Dr. Sebastian Willruth, Alexander Busler und Christian von Bredow (alle aus der AG von Prof. Dr. Weller, Institut für Physikalische Chemie, UHH) die Arbeit während des Probenzuges. Die Charakterisierung der Nanocubes erfolgte mittels DLS, TGA sowie TEM und zusätzlich Röntgendiffraktion (engl.: *X-ray diffraction*, XRD).

8.3. Synthese von Titania-Nanoplättchen

Die Titania-Nanoplättchen wurden von Jana Struck (Arbeitsgruppe (AG) von Prof. Dr. Weller, Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg (UHH)) nach einer modifizierten Vorschrift von Gordon et al.^[194] hergestellt und charakterisiert.^[193]

8.4. Oberflächenmodifikation mittels Ligandenaustauschreaktionen

8.4.1. OPh@SPIONs

Kubische, Oleylphosphat (OPh)-stabilisierte SPIONs mit einer Kantenlängen von ~ 14 nm wurden nach der Vorschrift von Domènech et al.^[48] hergestellt. Zu einer OA-stabilisierten SPION Lösung in Toluol (~ 2.3 g) wurden 1.6 g einer Oleylphosphatmischung, bestehend aus dem Mono- und Diester (40/60 Gew.%,) in ca. 5 mL Toluol zugegeben. Die Dispersion wurde für 17 Stunden bei RT und 150 rpm gerührt. Nach erfolgtem Ligandenaustausch wurden die Nanopartikel zunächst mit Aceton (1:2, V:V) gefällt, bei 12000 g für 10 Minuten zentrifugiert und das Pellet mit ca. 200 mL Isopropanol gewaschen. Anschließend wurde erneut bei 9000 g für 5 Minuten zentrifugiert und das Pellet in ca. 200 mL Chloroform redispergiert. Diese Schritte wurden dreimal wiederholt. Danach wurden die Nanopartikel mit Isopropanol (1:3, V:V) gefällt, bei 12000 g für 10 Minuten zentrifugiert und das entstandene Pellet erneut mit Isopropanol gewaschen. Nach einer Abtrennung der Nanopartikel durch Zentrifugation (9000 g für 5 Min.) wurden diese in Chloroform dispergiert. Auch diese Schritte wurden insgesamt dreimal wiederholt, wobei die Nanopartikel zuletzt in ca. 200 mL Toluol redispergiert wurden.

Für die OPh-Modifikation der ~ 21 nm SPIONs wurden 1.0 g OPh mit 1.8 g SPIONs gemischt und für 20 Stunden bei Raumtemperatur und 200 rpm gerührt. Nach dem Ligandenaustausch erfolgte die Reinigung wie oben beschrieben, mit der Ausnahme, dass die SPIONs zuletzt in Chloroform redispergiert wurden. Elementaranalytik (EA) Ergebnisse zeigten jedoch, dass der Ligandenaustausch nicht vollständig abgelaufen ist. Daher wurden erneut 0.4 g OPh in Chloroform zu der Probe gegeben und über Nacht gerührt. Die Probe wurde erneut wie oben beschrieben aufgearbeitet und zuletzt in ca. 140 mL Chloroform dispergiert.^[48] Die Charakterisierung der OPh-modifizierten SPIONs erfolgte mittels DLS, TGA und EA.

8.4.2. PAAcAc@SPIONs

Der Ligand (11-((3-oxobutanoyl)oxy)undecyl-phosphonsäure (kurz: PAAcAc) wurde von Dr. Philipp Haida und Gloria Signorato (beide AG von Prof. Dr. Abetz, Institut für Physikalische Chemie, UHH) synthetisiert und charakterisiert.^[3,30] Die Synthese ist angelehnt an die Vorschrift von Witzeman et al.^[215]

Die Modifikation von OA-stabilisierten SPIONs durch PAAcAc erfolgte durch eine Ligandenaustauschreaktion in Chloroform. Dafür wurden die benötigte Menge an in Toluol dispergierten SPIONs zunächst mit Aceton (1:1, V:V) gefällt und anschließend zentrifugiert (10000 g, 10 Min). Der Überstand wurde dekantiert und der Rückstand in Chloroform re-dispergiert (Konzentration ca. 20 mg mL⁻¹). Zwischenzeitlich wurde die Masse an PAAcAc abgewogen, die ca. der vier- oder sechsfachen Stoffmenge von OA in der SPION Probe entspricht und in möglichst wenig Chloroform gelöst. Genaue Einwaagen für die Modifikation von unterschiedlich großen und spärlichen (s) oder kubischen (k) SPIONs können in **Tabelle 2** nachgelesen werden. Anschließend wurden die Nanopartikeldispersion und die Ligandenlösung vermischt und mindestens 12 Stunden bei Raumtemperatur und 250 rpm gerührt.

Die Probe sPA12_1 sowie kPA12 wurden für die Charakterisierung des Ligandenaustauschs verwendet. Aus den übrigen Proben wurden Nanokomposite hergestellt.

Tabelle 2: Probenbezeichnung, Nanopartikelmasse und die eingewogene Masse an PAAcAc für die Herstellung von PAAcAc@SPIONs.^[3]

Nanopartikelprobe	Nanopartikelmasse [mg]	Masse PAAcAc [mg]
sPA11	950	408
sPA12_1	850	611
sPA12_2	1100	630
kPA11	1300	744
kPA12	1100	967
kPA18	1100	475
kPA24	600	351

8.4.3. MDPA@SPIONs

Der Ligand (10-(2,5-dion-1*H*-pyrrol-yl)decyl)-phosphonsäure (MDPA) wurde von Merlina Thiessen (AG von Prof. Dr. Abetz, Institut für Physikalische Chemie, UHH) bzw. vom Zentrum für Angewandte Nanotechnologie (Hamburg, Deutschland) nach der Vorschrift von Schäfer et al.^[10] synthetisiert.

Für einen Ligandenaustausch mit MDPA und ggf. Dodecylphosphonsäure (C12PA) wurden in Toluol dispergierte SPIONs 1:1 mit Aceton gefällt, bei 10000 g für 10 Min. zentrifugiert und anschließend in Chloroform aufgenommen, um eine Konzentration zwischen 10-15 mg mL⁻¹ einzustellen. Parallel wurden MDPA und ggf. C12PA in möglichst wenig Tetrahydrofuran (THF) gelöst. Die SPIONs wurden mit der MDPA-Lösung gemischt und für 24 Stunden bei 250 rpm auf einem Laborrüttler des Typs KS-10 swip (Edmund Bühler, Bodelshausen, Deutschland) gerührt. Anschließend wurden die SPIONs dreimal mit *n*-Hexan gefällt (1:2, V:V), mit 8000 g für 8 Min. zentrifugiert und anschließend in Chloroform dispergiert. Die angestrebte Konzentration war erneut ca. 10 mg mL⁻¹. Die Charakterisierung erfolgte mittels DLS, TGA und FTIR. Die Einwaagen für die Modifikation unterschiedlicher großer kubischer oder sphärischer SPIONs sind in **Tabelle 3** zusammengefasst.

Tabelle 3: Verwendete Masse an SPIONs, MDPA und C12PA für die Oberflächenmodifikation unterschiedlich großer kubischer oder sphärischer Nanopartikel.

SPION Form, Größe	Masse SPIONs [mg]	Masse MDPA [mg]	Masse C12PA [mg]
Sphären, 11 nm	50	22	3.6
Kuben, 18 nm	200	77	8.9
Kuben, 19 nm	100	14.5	-

8.4.4. FDPA@SPIONs

Der FDPA ((10-(furan-2-carboxamido)decyl)-phosphonsäure) Ligand wurde von Florian C. Klein (AG von Prof. Dr. Abetz, Institut für Physikalische Chemie, UHH) hergestellt und charakterisiert. Das ¹H-NMR (engl.: *nuclear magnetic resonance*, Kernspinresonanz) ist in Abbildung A38 dargestellt.^[35] Die Synthese des Liganden ist an die Vorschrift von Schäfer

et al.^[10] angelehnt und basiert auf 1,10-Dibromdecan, das zunächst zu *N*-(10-aminodecyl)diethylphosphonat umgesetzt wurde. Anschließend wurde das Zwischenprodukt in einer Amidierungsreaktion mit Furan-2-carbonsäure zum Produkt FDPA umgesetzt.^[35]

Für die Charakterisierung der Ligandenaustauschreaktion von OA-modifizierten SPIONs mit FDPA wurden 4.3 mg FDPA in 30 μ L Methanol gelöst und zu 10 mg einer SPION-Dispersion (kubisch \sim 19 nm Kantenlänge, in Chloroform, ca. 20 mg mL⁻¹) gegeben. Die Dispersion wurde für mindestens 12 Stunden mit einem Laborrüttler des Typs KS-10 swip (Edmund Bühler, Bodelshausen, Germany) bei 250 rpm gerührt. Anschließend wurden die SPIONs dreimal mit Methanol (1:3, V:V) gefällt und jeweils in 1 mL Chloroform aufgenommen.

8.4.5. Weitere Diels-Alder Liganden

Neben dem Ligandenaustausch mit MDPa und FDPA wurden auch die Liganden 1-[2-(3,4-dihydroxyphenyl)ethyl]-1*H*-pyrrol-2,5-dion (kurz: Maleimidethylcatechol, MEK) und (9-Anthracenylmethyl)-phosphonsäure (kurz: AMPA) getestet. Beide Liganden wurden von Merlina Thiessen (AG von Prof. Dr. Abetz, Institut für Physikalische Chemie, UHH) entsprechend den Vorschriften nach Geiseler et al.^[33] und Huang et al.^[34] hergestellt.

Für die Ligandenaustauschreaktion mit MEK wurden 3.3 mg MEK in 0.5 mL Chloroform dispergiert. Parallel wurden 10 mg SPIONs (kubisch, 19 nm) mit Aceton gefällt (1:2, V:V) und ebenfalls in 0.5 mL Chloroform dispergiert. Ligand und SPIONs wurden gemischt und für mindestens 12 Stunden bei 200 rpm mit einem Laborrüttler des Typs KS-10 swip (Edmund Bühler, Bodelshausen, Germany) gerührt. Anschließend wurden die SPIONs dreimal mit *n*-Hexan gefällt (1:1, V:V), bei 15000 g für 8 Min. zentrifugiert und jeweils in 1 mL Chloroform und 3 Tropfen Ethanol dispergiert. Die Ausbeute betrug 1.6 mg. Die Charakterisierung erfolgte mittels DLS und FTIR.

Der Ligandenaustausch mit AMPA wurde analog durchgeführt. Es wurden 4.4 mg AMPA in 0.5 mL THF dispergiert. 10 mg SPIONs (kubisch, 19 nm) wurden mit Aceton wie oben beschrieben gefällt und in 0.5 mL THF dispergiert. Ligand und SPIONs wurden gemischt und mindestens 12 Stunden mit 200 rpm auf einem Laborrüttler des Typs KS-10 swip (Edmund Bühler, Bodelshausen, Germany) gerührt. Anschließend wurden die SPIONs

insgesamt dreimal mit Ethanol gefällt (1:8, V:V), mit 17000 g für 5 Min. zentrifugiert und jeweils in 1 mL THF aufgenommen.

8.5. Diels-Alder Reaktionen

Die Diels Alder- (DA) Reaktionen der C12PA-co-MDPA (coMDPA)-modifizierten SPIONs nach dem Ligandenaustausch wurden in einer Mikrowelle des Typs Discover 2.0 (CEM GmbH, Kampf-Lintfort, Deutschland) über 8 Stunden bei 60 °C unter starkem Rühren durchgeführt. Die Leistung der Mikrowelle wurde durch das Gerät vorgegeben und konnte nicht beeinflusst werden. Für die Furan-Kopplung wurden ca. 25 mg coMDPA-modifizierte SPIONs (kubisch, 18 nm) dispergiert in 3 mL Chloroform mit 1 mL Furan umgesetzt. Die Blindprobe wurde analog dazu hergestellt, allerdings wurde das Gemisch nicht auf 60 °C erhitzt. Beide Proben wurden durch dreimaliges Fällern mit Methanol von überschüssigem Furan gereinigt.

Für die Quervernetzung mittels Difurfurysulfid (DFS) wurden ca. 17 mg coMDPA-modifizierte SPIONs (kubisch, 18 nm, in 2 mL Chloroform) mit 35 mg DFS gemischt und in der Mikrowelle umgesetzt. Anschließend wurden die SPIONs zweimal mit Ethanol gefällt (1:1.5, V:V), magnetisch abgetrennt und in Chloroform dispergiert. Es wurden nun ca. 5 mg coMDPA-stabilisierte SPIONs zugegeben und erneut in der Mikrowelle umgesetzt. Vor der Charakterisierung wurden die SPIONs zweimal mit Ethanol gefällt, magnetisch abgetrennt und in Chloroform dispergiert.

In einem alternativen Ansatz wurden zunächst 45 mg MDPA und 14 mg DFS in 4 mL Methanol gelöst und für 4 Stunden unter Rühren auf 60 °C erhitzt. Die Reaktion erfolgte unter einer Stickstoff-Atmosphäre. Anschließend wurde das Methanol mit einem Rotationsverdampfer im Vakuum entfernt und der Rückstand in 1 mL THF gelöst. Zu dieser Lösung wurde eine OA-stabilisierte SPION-Dispersion in THF (sphärisch, 11 nm, 80 mg in 2 mL THF) gegeben und die Mischung für 12 Stunden auf einer Rüttelplatte des Typs KS-10 swip (Edmund Bühler, Bodelshausen, Germany) mit 250 rpm gerührt. Anschließend wurden die SPIONs zweimal magnetisch abgetrennt und in jeweils 2 mL THF dispergiert. Die SPIONs wurden dann zweimal mit Methanol gefällt (1:1, V:V), erneut magnetisch abgetrennt und in 2 mL THF dispergiert. Dieser Ansatz wurde in Kooperation mit Linda S. Joseph (AG von Prof. Dr. Weller, Institut für Physikalische Chemie, UHH) während ihres

Praktikums erarbeitet. Analog wurden MDPA/MAPA-quervernetzte Nanokomposite hergestellt. Dafür wurden 43 mg MDPA, 45 mg MAPA und 80 mg SPIONs (11 nm, sphärisch) verwendet.

Für die Herstellung von Nanokomposit-Pellets wurden die SPIONs zunächst getrocknet. Aus dem Pulver wurde anschließend für 10 Minuten bei 150 °C und 10 kN gepresst. Die Fläche des Pellets betrug 50 mm².

8.6. Assemblierung und irreversible Quervernetzung von SPIONs

Die Assemblierung, Vernetzung und mechanische Charakterisierung der kubischen SPIONs wurden durch Dr. Alexander Plunkett und Dr. Jasmin Koldehoff (beide AG von Prof. Dr. Schneider, Institut für keramische Hochleistungswerkstoffe, Technische Universität Hamburg-Harburg, TUHH) durchgeführt. Die Assemblierung mittels Lösungsmittelverdampfung wurde nach bereits veröffentlichten Protokollen durchgeführt.^[5,31] Alle Proben wurden vor der mechanischen Analyse mittels Nanoindentierung für 30 Minuten bei 325 °C unter einer Stickstoffatmosphäre quervernetzt.

8.7. Suprapartikel-Assemblierung, Verkapselung und Funktionalisierung

8.7.1. EISA Prozess

Der EISA-Prozess (evaporationsinduzierte Selbstassemblierung) wurde nach den kombinierten Vorschriften von Paquet et al.^[16] und Zhuang et al.^[124] durchgeführt.^[2] Dafür wurden 10 mg der in Toluol dispergierten Nanopartikel aus Kapitel 8.2.1 bzw. 8.2.2 zunächst erneut 1:1 mit Aceton gefällt und bei 8000 g für zehn Minuten zentrifugiert. Der hellgelbe Überstand wurde verworfen und das Pellet mittels Ultraschalles in 1.0 mL Chloroform dispergiert.

Die Nanopartikel/Chloroform-Dispersion wurde schnellstmöglich in 1.0 mL einer Vortexgerührten (3500 rpm) DTAB-Lösung mit einer Konzentration von 20 mg mL⁻¹ injiziert. Durch die Zugabe der Eisenoxid-Nanopartikel färbte sich die Emulsion bräunlich-trüb. Nach der Zugabe wurde die Emulsion für weitere 30 Sekunden auf dem Vortex gerührt, bevor sie in ein Becherglas überführt wurde. Die Emulsion wurde anschließend für

60 Minuten bei 300 rpm mechanisch in einem Reaktor des Typs EasyMax 402 (Mettler Toledo, Gießen, Deutschland) gerührt, bis das Chloroform verdampft war.

Die Suprapartikel (SP)-Dispersion wurde bei 3000 g für 5 Minuten zentrifugiert. Der Überstand wurde verworfen und das Pellet in 1.0 mL DTAB (4.5 mg mL^{-1}) dispergiert. Die SP wurden mittels DLS, TEM und Rasterelektronenmikroskopie (REM) charakterisiert.

Analog zur oben beschriebenen Durchführung können auch hybride SP auf der Basis von TNPs und SPIONs hergestellt werden. Die Nanopartikel wurden dafür in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen (bezogen auf die Masseneinwaagen inkl. der Liganden) assembliert. In Abhängigkeit der Mischungsverhältnisse färbte sie die Emulsion bräunlich (mehr SPIONs) bis bläulich (mehr TNPs). Für die Assemblierung wurden drei verschiedene SPION-Proben verwendet, die in **Tabelle 4** aufgeführt sind. Da die SPION Probe 3 nur eine sehr geringe Belegungsdichte aufweist, wurde die mit einem organischen Anteil von $\sim 14 \%$ gelagert und direkt vor der Verwendung mit Aceton gefällt (1:1, V:V), zentrifugiert (8000 g, 8 Min) und danach in dem gewünschten Volumen Chloroform aufgenommen. Die verwendeten TNPs stammten aus drei verschiedenen Proben, die jedoch vergleichbare Kantenlängen, Dicken und organische Anteile aufwiesen (vgl. Abbildung A131), sodass sie wie eine Probe behandelt wurden.

Tabelle 4: Charakterisierung der für die Assemblierung von hybriden SP eingesetzten SPIONs.

Probe	Kantenlänge [nm]	TGA [%]	Belegungsdichte [Liganden nm^{-1}]
1	10.3 ± 1.1	13.8	3.1
2	19.1 ± 1.2	8.2	3.1
3	10.3 ± 1.1	8.2	1.7

8.7.2. Herstellung des ATRP Katalysators

Der Katalysatorkomplex *N,N*-bis(2-pyridylmethyl)octadecylamin (BPMODA) für die Aktivator generiert durch Elektrontransfer (engl.: *activator generated by electron transfer*, AGET) radikalischen Atomtransferpolymerisation (engl.: *atom transfer radical polymerization*, ATRP) wurde von Michael Kampferbeck^[143] nach der Vorschrift von Menger und

Lee^[252], hergestellt. Anschließend wurden 32 mg (71 μmol) BPMODA mit 7 mg (31 μmol) CuBr_2 in 1 mL THF dispergiert. Die Dispersion wurde eingetrocknet, der Rückstand erneut in 1 mL THF aufgenommen und auf 8 Portionen verteilt. Diese Katalysator-Portionen wurden eingetrocknet und bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ bis zur Verwendung gelagert.^[143] Im Verlauf dieser Arbeit wurde die Menge des Katalysators für die AGET ATRP von 4.9 auf 2.5 mg halbiert.

8.7.3. Oberflächeninitiierte Polymerverkapselung von Suprapartikeln mittels AGET ATRP

Die oberflächeninitiierte Verkapselung der SP basiert auf einer AGET ATRP nach der Vorschrift von Kampferbeck et al.^[143] Dieser Ansatz wurde dafür auf die Verkapselung von SP übertragen.^[2] Um die Oberflächeninitiation zu ermöglichen, musste zunächst der initiale OA-Ligand der Nanopartikel gegen den ATRP-Initiatorliganden 11-(2-bromoisobutyrat)undecyl-1-phosphonsäure (BiB-UDPA) ausgetauscht werden. Dafür wurden 55 μL BiB-UDPA (0.23 μmol , 1.7 mg mL^{-1} in Chloroform) mit 500 μL Chloroform verdünnt und mit der DTAB-stabilisierten SP-Dispersion (ca. 10 mg) aus Kapitel 8.7.1 gemischt. Die Menge an BiB-UDPA wurde dafür so abgeschätzt, dass sie eine Monolagenbelegung der SP ermöglicht (vgl. Gleichungen 19-23, im Anhang). Die Emulsion wurde anschließend mit 250 rpm für 45 Minuten auf einem Laborrüttler des Typs KS-10 swip (Edmund Bühler, Bodelshausen, Deutschland) gerührt.

In der Zwischenzeit wurden in einem Reaktor des Typs EasyMax 402 (Mettler Toledo, Gießen, Deutschland) 10 mL einer wässrigen DTAB-Lösung (4.5 mg mL^{-1}) vorgelegt. Nach Ablauf der 45 Minuten wurden die SP in den Reaktor überführt und weitere 45 Minuten bei Raumtemperatur und 300 rpm gerührt.

Anschließend wurde die Manteltemperatur des Reaktors auf $65\text{ }^\circ\text{C}$ gestellt und die SP-Dispersion über 15 Minuten mit N_2 gesättigt. In der Zwischenzeit wurde eine Portion des CuBr_2 /BPMODA-Komplexes (4.9 mg) in einem Volumen von 70-280 μL Monomer (1:1 Styrol:Divinylbenzol, DVB) gelöst und nach Ablauf der 15 Minuten zu der SP-Dispersion gegeben. Die Dispersion wurde nun mit 500 rpm gerührt und die Reaktionstemperatur auf $65\text{ }^\circ\text{C}$ eingestellt. Nach 5 Minuten wurden 1.4 mL einer wässrigen Ascorbinsäurelösung (5 mM) zugegeben und die Polymerisation für 6 Stunden bei 300 rpm unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Wie bereits oben beschrieben, wurde im Verlauf dieser

Arbeit die Menge des $\text{CuBr}_2/\text{BPMODA}$ -Katalysators halbiert. Dementsprechend muss auch das Volumen an Ascorbinsäure halbiert werden.

Nach der Polymerisation wurde der Reaktionsansatz auf Raumtemperatur gekühlt und unter normaler Atmosphäre gelagert. Die Aufreinigung der SP-Dispersion erfolgte über zweimalige magnetische Separation an einem NdFeB Quadermagneten (N40, hält ca. 100 kg).^[201] Der hellbraune Überstand wurde verworfen und der Rückstand in 1 mL DTAB (4.5 mg mL^{-1}) dispergiert. Die Charakterisierung der SP erfolgte mit DLS, TEM, REM, TGA sowie Kleinwinkelröntgenstrahlung (engl.: *small-angle X-ray scattering*, SAXS) und in einem Magnetometer mit vibrierender Probe (engl.: *vibrating sample magnetometer*, VSM).

Die Verkapselung der hybriden SP mit einer Zusammensetzung von 50 % SPIONs und 50 % TNPs wurden mit einem Monomervolumen von 70 μL Monomer (Styrol:DVB, 1:1) und 1.3 mg des $\text{CuBr}_2/\text{BPMODA}$ -Katalysatorkomplexes durchgeführt. Für die Initiation der Polymerisation wurden 350 μL Ascorbinsäure (5 mM) verwendet. Die Reaktion wurde nach 5 Stunden beendet. Die Reinigung erfolgte analog zu SP aus SPIONs.

Weiterhin wurden zum Vergleich individuell-verkapselte SPIONs nach der Vorschrift von Kampfbeck et al.^[143] hergestellt. Dafür wurden $\sim 15 \text{ nm}$ kubische SPIONs und das Tensid Brij® S20 verwendet.

8.7.3.1. Funktionalisierung der Polymerhülle

Die *in situ* Funktionalisierung der Polymerhülle während der AGET ATRP erfolgte durch die Zugabe von kommerziell erhältlichen, funktionalen Monomeren, z.B. Vinylbenzoesäure^[27] und Vinylbenzylamin^[231]. Vinylbenzylazid wurde von Malte Holzapfel (Zentrum für Angewandte Nanotechnologie, Hamburg, Deutschland) nach der Vorschrift von Albusis et al.^[25] hergestellt. Für eine entsprechende Funktionalisierung von 20 mg SP wurden 13 μL Vinylbenzylamin oder Vinylbenzylazid bzw. 13 mg Vinylbenzoesäure sowie 57 μL Styrol und 70 μL DVB gemischt und zu dem Katalysatorkomplex gegeben. Zusätzlich wurde die Masse an BiB-UDPA im Vergleich zur Beschreibung in Kapitel 8.7.3 verdoppelt. Die weiteren Schritte der Verkapselung erfolgten wie in Kapitel 8.7.3 beschrieben.

Die Charakterisierung der modifizierten Nanokomposite wurde mittels FTIR und Zeta-Potential-Messungen durchgeführt.

8.7.4. UV-initiierte Verkapselung

Die UV-initiierte Verkapselung von hybriden SP (50:50 Gew.%, SPIONs/TNPs) wurde von Florian Schur und Jana Struck (beide aus der AG von Prof. Dr. Weller, Institut für Physikalische Chemie, UHH) durchgeführt.^[240] Die Methode basiert auf einem modifizierten Ansatz von Jana Struck^[193] nach der Vorschrift von Wang et al.^[195] Zunächst wurde die SP-Dispersion mit Stickstoff gesättigt. Es wurden 70 μL Monomer (1:1, Styrol:DVB) zugegeben und der Quarzglas Kolben mit UV-Licht (Wellenlänge $\lambda = 365 \text{ nm}$, 4 Lampen, 9 Watt pro Lampe) bestrahlt. Die Reaktion wurde nach 2 Stunden durch Abschalten des UV-Lichts beendet. Die Aufarbeitung erfolgte analog zur AGET ATRP.

8.8. Einbettung in Vitrimermatrizen

8.8.1. Einbettung von individuellen SPIONs

Die Einbettung der individuellen SPIONs in eine vinylogene Urethan Vitrimermatrix wurde von Gloria Signorato und Dr. Philipp Haida (beide AG von Prof. Dr. Abetz, Institut für Physikalische Chemie, UHH) durchgeführt. Eine detaillierte Beschreibung ist in der gemeinsamen Publikation mit Signorato et al.^[3] sowie der Dissertation von Dr. Philipp Haida^[30] zu finden. Die Vitrimermatrix besteht aus Jeffamine® T403 (Strukturformel vgl. Abbildung 56a) und acetoacetylierten PEG300 (PEG_{AcAc}, vgl. **Abbildung 56b**).^[30]

Das SPION/Vitrimer-Nanokomposit mit hohen Füllgraden wurde von Dr. Philipp Haida (AG von Prof. Dr. Abetz, Institut für Physikalische Chemie, UHH) hergestellt. Das Komposit basiert auf $\sim 12 \text{ nm}$ PAAcAc-modifizierten kubischen SPIONs sowie 1,8-Diaminooctan und

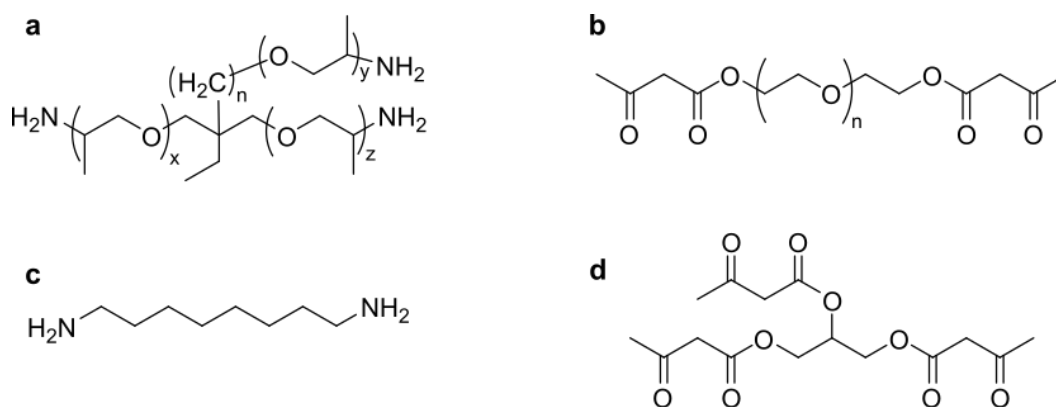


Abbildung 56: Strukturformeln von a) Jeffamine® T403, b) PEGAcAc sowie c) 1,8-Diaminooctan und d) acetoacetyliertem Glycerol.^[30]

acetoacetyliertem Glycerol (vgl. Abbildung 56c und d) mit einem R-Verhältnis von 0.75. Die Durchführung zur Synthese dieser Materialien ist in der Dissertation von Dr. Philipp Haida zu finden.^[30]

8.8.2. Einbettung von Suprapartikeln

Für die Herstellung der SP/Vitrimer-Epoxid (engl.: *vitrimerepoxy* (VIPOXY)-Nanokomposite wurden zunächst SP mittels des EISA Prozesses dargestellt. Die Durchführung erfolgte wie in Kapitel 8.7.1 beschrieben.^[2] Es wurden folgende Parameter gewählt: 100 mg SPI-ONs (13 nm, kubisch, 10 mg mL⁻¹) wurden auf einem Vortex in 10 mL DTAB (20 mg mL⁻¹) gerührt. Nach 60 Minuten Rühren mit 300 rpm im Becherglas wurde für ca. 10 Minuten N₂ eingeleitet, bis das Chloroform aus der Emulsion entfernt war. Die SP wurden bei 3000 g für 5 Minuten zentrifugiert und in 5 mL DTAB (4.5 mg mL⁻¹) redispergiert.

Um die Oberfläche der SP zu modifizieren, wurden 10 µL einer PAAcAc-Lösung (29 mg mL⁻¹ in Chloroform) mit 1 mL Chloroform verdünnt und zu den SP gegeben. Die Emulsion wurde für 3 Stunden mit 250 rpm auf einem Laborrüttler des Typs KS-10 swip (Edmund Bühler, Bodelshausen, Deutschland) gerührt. Anschließend wurde bei Raumtemperatur erneut N₂ eingeleitet bis das Chloroform aus der Emulsion verdampft war. Die SP wurden magnetisch abgetrennt, separiert und in 3 mL ultrapurem Wasser (18.2 MΩ Widerstand) dispergiert. Danach wurden die SP erneut magnetisch abgetrennt, separiert und der Rückstand bei 60 °C getrocknet. Das erhaltene Pulver wurde anschließend für 2 Stunden bei 150 °C unter normaler Atmosphäre quervernetzt.

Die Einbettung der SP in eine VIPOXY-Matrix wurde von Florian C. Klein (AG von Prof. Dr. Abetz, Institut für Physikalische Chemie, UHH) durchgeführt. Zunächst wurde die VIPOXY-Matrix von Florian C. Klein nach der Vorschrift von Dr. Philipp Haida hergestellt.^[30] Die Matrix besteht aus acetoacetyliertem Bisphenol A (Propan-2,2-diylbis(4,1-phenylen)bis(3-oxobutanoat, BPAAcAc)^[226] und Jeffamine® T403 sowie Bisphenol A-diglycidylether (BADGE). Die Strukturformeln der Edukte sind in **Abbildung 57** dargestellt.^[30] Für die Herstellung der SP/VIPOXY-Nanokomposite wurden die entsprechenden Massen an SP und VIPOXY-Matrix gemischt. Die Matrix wurde zuvor Kryogemahlen. Anschließend wurde gemischte Pulver bei 150 °C für 10 Minuten mit einem Druck von 78.5 MPa in kreisförmige Nanokomposite gepresst.^[35]

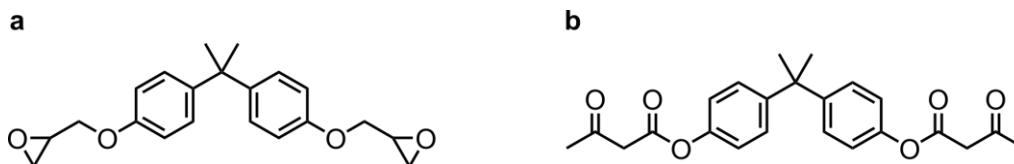


Abbildung 57: Strukturformeln von a) BADGE und b) BPA_{AcAc}.^[30]

8.8.3. Chemischer Aufschluss der Nanokomposite

Der chemische Aufschluss der SPION-basierten Nanokomposite erfolgte durch Mischen des Nanokomposits mit 0.1 M Essigsäure innerhalb von 60 Minuten.^[3] Für die SP-basierten Nanokomposite wurde konzentrierte Essigsäure über 7 Tage verwendet. Das aufgelöste SP/Vitrimer-Nanokomposit konnte anschließend über einen Quadermagneten (N40, Haltekraft ~100 kg)^[201] abgetrennt werden.

8.9. Analytische Methoden

8.9.1. Transmissionselektronenmikroskopie

Standard-Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Aufnahmen wurden an einem JEM-1011 Mikroskop (JEOL, Akishima, Japan) durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung betrug 100 kV. Hochauflösende (engl.: *high resolution*, HR-) TEM-Aufnahmen und energie-dispersive Röntgenspektroskopie (engl.: *energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDX) wurden an dem Gerät des Typs JEM-2200FS (JEOL, Akishima, Japan) mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV aufgenommen. Dafür wurden gerasterte TEM-Aufnahmen im HAADF-Modus (engl.: *high-angle annular dark field*) aufgenommen. Alle TEM-Aufnahmen wurden in der Elektronenmikroskopie-Abteilung der Universität Hamburg von Stefan Werner und Andrea Köppen (Messservice für Elektronenmikroskopie, Fachbereich Chemie, UHH) gemessen. Die Größenausählung der TEM-Aufnahmen erfolgte mit der Software ImageJ Version 1.53e.^[253] Es wurden jeweils mindestens 160 Partikel ausgewertet.

Für die Ausählung der SPION-Größen wurden die TEM-Aufnahmen zunächst binarisiert und die Fläche A der Partikel bestimmt. Anschließend wurde über die Gleichungen 12 und 13 die Kantenlänge a bzw. der Durchmesser d der SPIONs berechnet.

$$a = \sqrt{A} \quad (12)$$

$$d = \sqrt{\frac{4A}{\pi}} \quad (13)$$

Für die Probenpräparation aus einer organischen Dispersion wurde die zu untersuchende Probe auf eine Konzentration von ca. 0.1-0.2 mg mL⁻¹ verdünnt, sodass sie eine leichte bräunliche Färbung aufwies. Von dieser Dispersion wurden 10 µL auf ein mit einem Kohlenstofffilm beschichtetes Kupfergrid getropft. Das Lösungsmittel wurde unter normaler Atmosphäre verdampft.

Die Probenpräparation aus wässrigen Proben erfolgte analog zu der von organischen Proben, allerdings wurde hier das Lösungsmittel nicht verdampft, sondern ca. 5 Minuten nach dem Auftropfen der Lösung auf das TEM-Grid mittels eines Filterpapiers abgezogen.

8.9.2. Rasterelektronenmikroskopie

Rasterelektronenmikroskopie (REM)-Aufnahmen wurden in einem Leo 1550 Mikroskop (Zeiss, Oberkochen, Deutschland) mit einer Beschleunigungsspannung von 0.1-30 kV untersucht. REM-EDX-Aufnahmen wurden ebenfalls an diesem Gerät aufgenommen. Es wurde ein 10 mm² Siliziumdriftdetektor verwendet. Alle REM-Aufnahmen wurden in der Elektronenmikroskopie-Abteilung der Universität Hamburg von Robert Schön (Messservice für Elektronenmikroskopie, Fachbereich Chemie, UHH) gemessen. Die Probenpräparation erfolgte analog zur Präparation von TEM-Proben. Alternativ wurden etwa 40 µL der zu untersuchenden Substanz auf einen ca. 1x1 cm großen Silizium-Wafer getropft und das Lösungsmittel verdampft.

Die REM-Aufnahmen der SPION/Vitrimer-Nanokomposite mit höheren Füllgraden wurden von Erik Sebastian Schneider (Institut für Membranforschung, Helmholtz-Zentrum Hereon) an einem Leo Gemini 1550 Mikroskop (Zeiss, Oberkochen, Deutschland) durchgeführt. Dafür wurden die Proben für 4 Tage im Vakuum bei 70 °C gelagert, anschließend wurde ein Querbruch mit flüssigem Stickstoff angefertigt und die Probe mit 8 nm Kohlenstoff beschichtet.

8.9.3. Dynamische Lichtstreuung und Zeta-Potential-Messungen

Dynamische Lichtstreuung (DLS) und Zeta-Potential-Messungen wurde in einem ZetasizerPro Blue (Malvern Panalytical Ltd., Malvern, UK) ausgestattet mit der Software ZS XPLORER 3.2.0.84 (Malvern Panalytical Ltd., Malvern, UK), bei 25 °C durchgeführt. Alternativ wurde ein Zeta-Sizer Nano ZS (Malvern Panalytical Ltd., Malvern, UK) verwendet. Für die Auswertung wurde die Zetasizer Software 8.00.4813 (Malvern Panalytical Ltd., Malvern, UK) verwendet. Es wurden pro Probe jeweils drei Messungen durchgeführt und aus den erhaltenen Messdaten ein Mittelwert gebildet. Die Auftragung der Daten erfolgte mit der Software OriginPro (Version 9.6.0.172).

Organische Dispersionen wurden mit einer Konzentration von ca. 0.1 mg mL⁻¹ in einer Quarzglasküvette untersucht. Messungen an wässrigen Proben wurden in einer Polymethylmethacrylat Einwegküvette durchgeführt. Die Konzentration der wässrigen Proben war vergleichbar zu der von organischen Proben.

Die Zeta-Potential-Messungen wurden an demselben Gerät wie die DLS-Messungen durchgeführt. Es wurden 10 µL der zu untersuchenden Probe mit 1 mL einer wässrigen Kaliumchlorid-Lösung (0.1 M) verdünnt. Der pH-Wert der Lösung wurde auf 8.1 eingestellt. Die Probenlösung wurde in eine Einweg-Kapillarzelle des Typs DTS1070 (Malvern Panalytical Ltd., Malvern, UK) gefüllt. Es wurden jeweils drei Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse wurden mittels der Software OriginPro (Version 9.6.0.172) gemittelt und geplottet.

8.9.4. Pulver-Röntgendiffraktometrie

Röntgendiffraktometrie (XRD)-Messungen wurden an einem Gerät des Typs X'Pert Pro MPD (Malvern Panalytical, Malvern, UK) mit Bragg-Brentano-Geometrie durchgeführt. Die Messung erfolgte zwischen 10 und 90° 2θ mit einer Schrittweite von 0.013° 2θ. Die Messungen wurden von Nina Schober (AG von Prof. Dr. Weller, Institut für Physikalische Chemie, UHH) und Isabelle Nevoigt (Abteilung für Pulverdiffraktometrie, UHH) durchgeführt. Für die Auftragung der Daten wurde zunächst der Untergrund mit der Software OriginPro 2019 (Version 9.6.0.172) korrigiert. Die erhaltenen Diffraktogramme wurden anschließend mit derselben Software geglättet und geplottet.

Für die Probenpräparation wurden 20 μL einer Nanopartikel-Dispersion auf einen Silizium-Einkristall (Kristallorientierung (911)) getropft und das Lösungsmittel wurde bei Umgebungsdruck und -temperatur verdampft. Der Vorgang wurde zwei- bis dreimal wiederholt. Um bei dieser Methode auftretende Textureffekte zu vermeiden, wurden alternativ 10 mg der Nanopartikelproben eingetrocknet und zu einem feinen Pulver zerkleinert. Dieses wurde ebenfalls auf einen Silizium-Einkristall mit Aussparung für Pulver positioniert.

8.9.5. Kleinwinkel Röntgenstreuung

Kleinwinkel-Röntgenstreuung (SAXS)-Experimente wurden an eingetrockneten Proben auf Kapton-Folie von Dr. Andreas Meyer (AG von Prof. Dr. Abetz, Institut für Physikalische Chemie, UHH) mit einem selbst-designten SAXS Aufbau bestehend aus einer Incoatec™ Röntgenquelle $1\mu\text{S}$ mit Quazar Montel Optik und einem ladungsgekoppelten Bauteil (engl.: *charge coupled device*) Detektor Rayonix™ SX165 aufgenommen. Der Probe-Detektor Abstand betrug 1.1 m. Der Röntgenstrahl hatte einen Durchmesser von 700 μm mit einer Wellenlänge von 0.1542 nm am Brennpunkt. Für die Probenpräparation wurden 20 μL der SP-Dispersion (Konzentration: $\sim 10 \text{ mg mL}^{-1}$) auf einem Stück Kaptonfolie (Durchmesser ca. 1 cm) getrocknet. Die standardmäßige Messdauer betrug 10 Minuten. Als Kontrollsoftware wurde SPEC (Version 5.32, Cambridge, MA, USA) verwendet. Die Datenreduktion wurde mittels DPDAK (Version 1.5.0) durchgeführt.^[254] Die SAXS-Kurven von sphärischen SP wurde mit Scatter (Version 2.5.) von Dr. Andreas Meyer gefittet.^[255,256] Für die Auswertung der SP basierend auf kubischen SPIONs wurde OrginPro 2019 (Version 9.6.0.172.) verwendet. Der Streuvektor q am Maximum wurde mittels OriginPro bestimmt. Daraus wurde mit Gleichung 14 der Gitterparameter L berechnet.^[257] Durch anschließende Subtraktion der SPION Kantenlänge (bestimmt aus Auszählungen von Partikeln aus TEM-Aufnahmen) wurde ein angenäherter interpartikulärer Abstand ermittelt.

$$L = \frac{2\pi}{q} \quad (14)$$

Weiterhin wurden auch flüssige Proben an der Beamline P03 (PETRA III, DESY, Hamburg, Deutschland) in Kooperation mit Dr. Benedikt Sochor (Beamline P03, PETRA III Desy) aufgenommen.^[258] Die Messungen wurden mit einer Wellenlänge von 0.1044 nm und einem

Strahldurchmesser von $\sim 25 \times 30 \mu\text{m}^2$ durchgeführt. Als Detektor wurde ein Pilatus 2M (Dectris, Baden, Schweiz) verwendet. Der Probe-Detektor Abstand betrug $5.540 \pm 0.005 \text{ m}$. Für die Probenpräparation wurden ca. $20 \mu\text{L}$ der DTAB-stabilisierten SP-Dispersion (Konzentration ca. $20\text{-}30 \text{ mg mL}^{-1}$) in eine Quarzglaskapillare (Wandstärke: 0.01 mm , Durchmesser: 2 mm) gefüllt. Die Probe wurde dabei auf einer Länge von 2 mm mit einer Schrittweite von 0.1 mm in z-Richtung gescannt. Die Datenreduktion wurde von Dr. Benedikt Sochor (Beamline P03, PETRA III Desy) durchgeführt und erfolgte durch Aufsummierung und azimuthaler Mittelung aus Literaturberichten.^[259] Die Datenauftragung erfolgte mittels der Software OriginPro 2019 (Version 9.6.0.172.).

8.9.6. Magnetometer mit vibrierender Probe

Die Magnetisierungskurven der individuellen Nanopartikel und SP wurden in einem EZ-9 Magnetometer (MicroSense) zwischen -2.5 bis 2.5 T gemessen. Die Datenaufnahme erfolgte mit der Software EasyVSM 20180925-01 zwischen -2.5 bis 2.5 T . Die Schrittweiten waren dabei 100 mT zwischen -2.5 bis -0.5 T , 10 mT Schritte zwischen -0.5 bis -0.1 T und 1 mT Schritte zwischen -0.1 bis 0.1 T . Die Kurven wurden symmetrisch gemessen und jeweils die Hin- und Rückkurven aufgezeichnet. Die erhaltenen Daten wurden durch eine Geräte-Kalibrierung korrigiert. Die Auftragung der Daten erfolgte über die Software OriginPro 2019 (Version 9.6.0.172.).

Für die Messung pulverförmige Nanopartikelproben wurden ca. $120\text{-}130 \text{ mg}$ der Probe in einen Polyetherimid-Probenbehälter gefüllt. Dieser wurde zuvor mittels doppelseitigen Klebandes auf einem Quarzglasstab mit parallelem Probenhalter geklebt. Der Probenbehälter wurde zusätzlich mit Parafilm gegen Verrutschen gesichert. Für die Messung der wässrigen SP-Proben wurden $55 \mu\text{L}$ in einen Polyetherimid-Probenbehälter gefüllt und wie oben beschrieben am Probenhalter befestigt. SPION/Vitrimer Nanokomposite wurden durch Aufkleben eines 6 mm Probenkörpers auf den Probenhalter mittels doppelseitigen Klebandes vermessen. Die SP/Vitrimer Nanokomposite wurde durch Aufkleben eines 8 mm Prüfkörpers auf dem Probenhalter angebracht.

8.9.7. Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie

Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR)-Messungen wurden mit einem Invenio R Spektrometer (Bruker Optics GmbH & Co. KG, Ettlingen, Germany) zwischen 500-3500 cm^{-1} aufgenommen. Es wurden pro Probe jeweils 128 Scans durchgeführt. Die Auflösung lag bei 4 cm^{-1} . Alle Spektren wurden mit der Software OPUS 8.1 (Bruker Optics GmbH & Co. KG, Ettlingen, Germany) untergrundkorrigiert. Für abgeschwächte Totalreflexions (ATR)-FTIR Messungen wurde zusätzlich die ATR-Einheit Golden Gate von Specac verwendet. Die temperierten Kaliumbromid (KBr) FTIR-Messungen wurden an einem Vertex 70 Spektrometer (Bruker Optics GmbH & Co. KG, Ettlingen, Germany) mit einem Thermostat des Typs A599 (Bruker Optics GmbH & Co. KG, Ettlingen, Germany) gemessen. Alle Spektren wurden analog zu den Messungen bei RT prozessiert. Das Aufheizen des KBr-Presslings auf 130 °C dauerte ca. 10 Minuten.

Für ATR-FTIR Messungen wurden ca. 2 mg der Probe auf die ATR-Einheit gegeben und mit einem Stempel angeedrückt. Für die Probenpräparation der KBr-FTIR Messungen wurden ca. 3 mg der zu untersuchenden Substanz getrocknet. Ca. 1 mg des erhaltenen Pulvers wurde zusammen mit 2-3 Spatelspitzen KBr fein gemörsert und anschließend mit 5000 kg für ca. 10 Sekunden zu einem KBr-Pressling gepresst. Die Fläche des Pellets betrug 531 mm^2 .

8.9.8. Elementaranalytik

Die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurden an einem EA3000 (EuroVektor, Pavia, Italien) und einem Unicube (Elementar Microanalysis Ltd., Okehampton, UK) durchgeführt. Es wurde jeweils mindestens eine Doppelbestimmung durchgeführt und die erhaltenen Messergebnisse gemittelt.

P-, Na- und Fe-Gehalte wurden nach einem sauren Aufschluss mit Salpetersäure und Perchlorsäure an einem SPECTRO ARCOS System (SPECTRO Analytical Instruments GmbH, Kleve, Deutschland) gemessen. Es wurde jeweils mindestens eine Doppelbestimmung durchgeführt. Die erhaltenen Messergebnisse wurden gemittelt.

Alle Elementaranalyse-Messungen wurden vom Messservice der Elementaranalytik an der Universität Hamburg unter der Leitung von Dr. Dirk Eifler gemessen.

8.9.9. Thermogravimetrische Analyse

Die thermogravimetrische Analyse (TGA) wurden an einem Gerät des Typs TG 209 F1 Libra (NETZSCH-Gerätebau GmbH, Selb, Deutschland) oder TGA 209 F1 Iris (NETZSCH-Gerätebau GmbH, Selb, Deutschland) durchgeführt. Es wurde die Software NETZSCH Measurement (8.0.3, NETZSCH-Gerätebau GmbH, Selb, Deutschland) verwendet. Es wurden mindestens 5 mg der zu untersuchenden Substanz eingewogen, in Ausnahmefällen (zu geringe Probenmasse) nur 2-3 mg. Die Messungen wurde zwischen 25-800 °C mit einer Heizrate von 10 K Min⁻¹ durchgeführt. Die Messungen unter einer Stickstoffatmosphäre fanden mit einem Durchstrom von 60 mL Min⁻¹ statt. Die Messungen unter 20 % Sauerstoff wurden an demselben Gerät zwischen 30-700 °C mit einer Heizrate von 10 K Min⁻¹ durchgeführt. Die Flussrate betrug 20 mL Min⁻¹.

Für die Probenpräparation wurde die zu untersuchende Probe getrocknet und in einem Alumina-Tiegel eingewogen.

8.9.10. Nanoindentierung

Die Nanoindentierungs-Messungen wurden an einem iMicro V2 Nanoindenter (KLA instruments, Milpitas, USA) mit einer Berkovich-Spitze durchgeführt. Für die Gerätesteuerung wurde die Software InView (Version 19.2.28., KLA instruments, Milpitas, USA) verwendet. Für die Nanoindentierung wurde eine maximale Tiefe von 2 µm, ein Oberflächenannäherungssabstand von 2 µm sowie eine Oberflächenannäherungsgeschwindigkeit von 100 nm s⁻¹ und eine Dehnungsrate von 0.2 s⁻¹ gewählt. Weitere Parameter waren eine maximale Ladezeit von 1 s, eine harmonische Verschiebung von 2.0 nm sowie eine Zielfrequenz von 110 Hz. Die Bestimmung der Kontaksteifigkeit *S* erfolgte mittels der Methode von Oliver und Pharr.^[189] Von jeder Probe wurde zwei Messungen mit jeweils 25 Indentierungen im Abstand von 50 µm durchgeführt.

Für die Messung der irreversible quervernetzten SPIONs wurden die Parameter gewählt, die bereits in der Literatur beschrieben sind.^[5,31]

8.9.11. Rheologiemessungen

Die Messungen des Speichermoduls und der Stressrelaxation wurden von Gloria Signorato (AG von Prof. Dr. Abetz, Institut für Physikalische Chemie, UHH) durchgeführt.^[3]

Die Rheologiemessungen wurden an einem Rotationsrheometer MCR 502 (Anton Paar GmbH, Graz, Österreich) mit einer 8 mm Platte/Platte Geometrie unter einer Stickstoffatmosphäre gemessen. Die Temperatur während der Messung wurde über ein Peltier-Element gesteuert. Die Messungen wurden mit einer Kreisfrequenz von 10 Umdrehungen s^{-1} und einer Scherdehnung von 0.1 % durchgeführt. Die Temperatur wurde zwischen -5 und 150 °C variiert. Die Stress-Relaxationsmessungen wurden mit einer Scherdehnung von 1 % gemessen. Das Relaxationsmodul wurde als Funktion der Zeit zwischen 110 und 150 °C aufgezeichnet. Es wurde die Software RheoCompass 1.31 (Anton Paar GmbH, Graz, Österreich) verwendet.

9. Literaturverzeichnis

- [1] M. Kampfbeck, L. R. Klauke, H. Weller, T. Vossmeier, *Langmuir* **2021**, *37*, 9851–9857.
- [2] L. R. Klauke, M. Kampfbeck, M. Holzapfel, N. Feliu, B. Sochor, S. K. Vayalil, A. Meyer, T. Vossmeier, *Langmuir* **2024**, *40*, 22762–22772. doi: 10.1021/acs.langmuir.4c02753.
- [3] G. Signorato, L. R. Klauke, P. Haida, T. Vossmeier, V. Abetz, *Polymer* **2025**, *318*, 127968. doi: 10.1016/j.polymer.2024.127968.
- [4] A. Feld, A. Weimer, A. Kornowski, N. Winckelmans, J. P. Merkl, H. Kloust, R. Zierold, C. Schmidtke, T. Schotten, M. Riedner, S. Bals, H. Weller, *ACS Nano* **2019**, *13*, 152–162.
- [5] A. Plunkett, M. Kampfbeck, B. Bor, U. Sazama, T. Krekeler, L. Bekaert, H. Noei, D. Giuntini, M. Fröba, A. Stierle, H. Weller, T. Vossmeier, G. A. Schneider, B. Domènech, *ACS Nano* **2022**, *16*, 11692–11707.
- [6] A. Dreyer, A. Feld, A. Kornowski, E. D. Yilmaz, H. Noei, A. Meyer, T. Krekeler, C. Jiao, A. Stierle, V. Abetz, H. Weller, G. A. Schneider, *Nat. Mater.* **2016**, *15*, 522–528.
- [7] K. Davis, B. Cole, M. Ghelardini, B. A. Powell, O. T. Mefford, *Langmuir* **2016**, *32*, 13716–13727.
- [8] G. Guerrero, J. G. Alauzun, M. Granier, D. Laurencin, P. H. Mutin, *Dalt. Trans.* **2013**, *42*, 12569–12585.
- [9] C. Queffélec, M. Petit, P. Janvier, D. A. Knight, B. Bujoli, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3777–3807.
- [10] S. Schäfer, G. Kickelbick, *ACS Appl. Nano Mater.* **2018**, *1*, 2640–2652.
- [11] Y.-H. Lee, Y.-N. Zhuang, H.-T. Wang, M.-F. Wei, W.-C. Ko, W.-J. Chang, T.-F. Way, S.-P. Rwei, *Appl. Sci.* **2019**, *9*, 506–521.
- [12] M. B. Schütz, K. Lê, S. Ilyas, S. Mathur, *Langmuir* **2020**, *36*, 1552–1558.

- [13] K. Cerdan, C. Moya, P. Van Puyvelde, G. Bruylants, J. Brancart, *Molecules* **2022**, *27*, 3796–3823.
- [14] N. A. Yaraghi, D. Kisailus, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2018**, *69*, 23–57.
- [15] J. Sun, B. Bhushan, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 7617–7632.
- [16] C. Paquet, L. Pagé, A. Kell, B. Simard, *Langmuir* **2010**, *26*, 5388–5396.
- [17] F. Bai, D. Wang, Z. Huo, W. Chen, L. Liu, X. Liang, C. Chen, X. Wang, Q. Peng, Y. Li, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 6650–6653.
- [18] W. Jakubowski, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2005**, *38*, 4139–4146.
- [19] K. Min, H. Gao, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3825–3830.
- [20] J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614–5615.
- [21] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721–1723.
- [22] Q. Ren, F. Gong, C. Liu, G. Zhai, B. Jiang, C. Liu, Y. Chen, *Eur. Polym. J.* **2006**, *42*, 2573–2580.
- [23] J. Huang, S. R. Turner, *Polym. Rev.* **2018**, *58*, 1–41.
- [24] G. Li, J. Fan, R. Jiang, Y. Gao, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1835–1837.
- [25] M. Albuszis, P. J. Roth, F. Exnowitz, D. L. Wong, W. Pauer, H. U. Moritz, *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 1168–1180.
- [26] L. Q. Xu, F. Yao, G. D. Fu, L. Shen, *Macromolecules* **2009**, *42*, 6385–6392.
- [27] H. Kloust, C. Schmidtke, J. P. Merkl, A. Feld, T. Schotten, U. E. A. Fittschen, M. Gehring, J. Ostermann, E. Pöselt, H. Weller, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 23244–23250.
- [28] X. S. Wang, R. A. Jackson, S. P. Armes, *Macromolecules* **2000**, *33*, 255–257.
- [29] A. Lak, M. Kraken, F. Ludwig, A. Kornowski, D. Eberbeck, S. Sievers, F. J. Litterst, H. Weller, M. Schilling, *Nanoscale* **2013**, *5*, 12286–12295.
- [30] P. Haida, Advances in Vitriimer Design and Their Application as Matrix Materials in Composites, Dissertation, Universität Hamburg, **2023**.

- [31] B. Domènech, A. Plunkett, M. Kampferbeck, M. Blankenburg, B. Bor, D. Giuntini, T. Krekeler, M. Wagstaffe, H. Noei, A. Stierle, M. Ritter, M. Müller, T. Vossmeier, H. Weller, G. A. Schneider, *Langmuir* **2019**, *35*, 13893–13903.
- [32] B. Bor, L. Heilmann, B. Domènech, M. Kampferbeck, T. Vossmeier, H. Weller, G. A. Schneider, D. Giuntini, *Molecules* **2020**, *25*, 4790–4801.
- [33] B. Geiseler, L. Fruk, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 735–741.
- [34] Y. Huang, K. Wu, M. Bell, A. Oakes, T. Ratcliff, N. A. Lanzillo, C. Breneman, B. C. Benicewicz, L. S. Schadler, *J. Appl. Phys.* **2016**, *120*, 055102.
- [35] F. C. Klein, Unveröffentlichte Arbeiten, Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg, **2024**.
- [36] W. Gao, M. Wang, H. Bai, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **2020**, *109*, 103820-103850.
- [37] J. Wang, Q. Cheng, Z. Tang, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1111–1129.
- [38] G. M. Luz, J. F. Mano, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2009**, *367*, 1587–1605.
- [39] L. Feng, F. Wang, H. Luo, B. Qiu, *Dye. Pigment.* **2023**, *210*, 111019-111043.
- [40] Y. Si, Z. Dong, L. Jiang, *ACS Cent. Sci.* **2018**, *4*, 1102–1112.
- [41] N. S. Kumar, R. P. Suvarna, K. Chandra Babu Naidu, P. Banerjee, A. Ratnamala, H. Manjunatha, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2020**, *126*, 445–462.
- [42] TU Hamburg-Harburg - SFB 986 Überblick über die Projektbereiche. Hrsg. von G. A. Scheider, zu finden unter <https://www.tuhh.de/sfb986/projekte>, besucht am **07.01.2025**.
- [43] A. Plunkett, K. Temiz, C. Warren, V. Wisniewski, K. P. Furlan, J. Garay, D. Giuntini, B. Domènech, G. A. Schneider, *ChemRxiv* **2022**, 1–37, doi: 10.26434/chemrxiv-2022-mxtm4.
- [44] E. Omanovic-Miklicanin, A. Badnjevic, A. Kazagic, M. Hajlovac, *Health Technol.* **2020**, *10*, 51–59.
- [45] I. Khan, K. Saeed, I. Khan, *Arab. J. Chem.* **2019**, *12*, 908–931.

- [46] The Nobel Prize in Chemistry 2023. Nobel Prize Outreach AB 2025, zu finden unter <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2023/summary/>, besucht am **07.01.2025**.
- [47] H. Wei, Y. Hu, J. Wang, X. Gao, X. Qian, M. Tang, *Int. J. Nanomed.* **2021**, *16*, 6097–6113.
- [48] B. Domènech, M. Kampferbeck, E. Larsson, T. Krekeler, B. Bor, D. Giuntini, M. Blankenburg, M. Ritter, M. Müller, T. Vossmeier, H. Weller, G. A. Schneider, *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 3435–3445.
- [49] L. E. Diodati, S. Liu, C. M. Rinaldi-Ramos, B. S. Sumerlin, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *15*, 32957–32966.
- [50] G. Dong, Q. He, S. Cai, *Soft Matter* **2022**, *18*, 7604–7611.
- [51] K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2012**, *45*, 4015–4039.
- [52] S. A. Kedzior, J. O. Zoppe, R. M. Berry, E. D. Cranston, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2019**, *23*, 74–91.
- [53] N. P. Truong, G. R. Jones, K. G. E. Bradford, D. Konkolewicz, A. Anastasaki, *Nat. Rev. Chem.* **2021**, *5*, 859–869.
- [54] T. R. Guimarães, M. Lansalot, E. Bourgeat-Lami, *J. Mater. Chem. B* **2020**, *8*, 4917–4929.
- [55] N. C. Bigall, C. Wilhelm, M. L. Beoutis, M. García-Hernandez, A. A. Khan, C. Giannini, A. Sánchez-Ferrer, R. Mezzenga, M. E. Materia, M. A. Garcia, F. Gazeau, A. M. Bittner, L. Manna, T. Pellegrino, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 1055–1062.
- [56] G. S. Parkinson, *Surf. Sci. Rep.* **2016**, *71*, 272–365.
- [57] A. Goodarzi, Y. Sahoo, M. T. Swihart, P. N. Prasad, *MRS Online Proc. Libr.* **2003**, *789*, 23–28.
- [58] H. Dong, Y. C. Chen, C. Feldmann, *Green Chem.* **2015**, *17*, 4107–4132.
- [59] F. Fievet, J. P. Lagier, M. Figlarz, *MRS Bull.* **1989**, *14*, 29–34.
- [60] L. Hu, A. Percheron, D. Chaumont, C. H. Brachais, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2011**, *60*, 198–205.

- [61] P. Singh, Y. J. Kim, D. Zhang, D. C. Yang, *Trends Biotechnol.* **2016**, *34*, 588–599.
- [62] J. Park, K. An, Y. Hwang, J. E. G. Park, H. J. Noh, J. Y. Kim, J. H. Park, N. M. Hwang, T. Hyeon, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 891–895.
- [63] W. W. Yu, J. C. Falkner, C. T. Yavuz, V. L. Colvin, *Chem. Commun.* **2004**, 2306–2307.
- [64] S. Sun, H. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8204–8205.
- [65] N. Ajinkya, X. Yu, P. Kaithal, H. Luo, P. Somani, S. Ramakrishna, *Materials* **2020**, *13*, 4644–4678.
- [66] W. Li, S. S. Lee, J. Wu, C. H. Hinton, J. D. Fortner, *Nanotechnology* **2016**, *27*, 324002–324008.
- [67] M. V. Kovalenko, M. I. Bodnarchuk, R. T. Lechner, G. Hesser, F. Schäffler, W. Heiss, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6352–6353.
- [68] P. Guardia, N. Pérez, A. Labarta, X. Batlle, *Langmuir* **2010**, *26*, 5843–5847.
- [69] J. Muro-Cruces, A. G. Roca, A. López-Ortega, E. Fantechi, D. Del-Pozo-Bueno, S. Estradé, F. Peiró, B. Sepúlveda, F. Pineider, C. Sangregorio, J. Nogues, *ACS Nano* **2019**, *13*, 7716–7728.
- [70] R. G. D. Andrade, S. R. S. Veloso, E. M. S. Castanheira, *Int. J. Mol. Sci.* **2020**, *21*, 2455–1479.
- [71] L. Zhang, R. He, H. C. Gu, *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *253*, 2611–2617.
- [72] E. D. Smolensky, H. Y. E. Park, T. S. Berquó, V. C. Pierre, *Contrast Media Mol. Imaging* **2011**, *6*, 189–199.
- [73] V. K. LaMer, R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4847–4854.
- [74] Z. Wu, S. Yang, W. Wu, *Nanoscale* **2016**, *8*, 1237–1259.
- [75] R. S. Geonmonond, A. G. M. Da Silva, P. H. C. Camargo, *An. Acad. Bras. Cienc.* **2018**, *90*, 719–744.
- [76] L. Bao, W. L. Low, J. Jiang, J. Y. Ying, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 7117–7120.
- [77] A. Rajan, N. K. Sahu, *ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, *4*, 4642–4653.

- [78] S. Palchoudhury, Y. Xu, A. Rushdi, R. A. Holler, Y. Bao, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10499–10501.
- [79] Z. Zhou, X. Zhu, D. Wu, Q. Chen, D. Huang, C. Sun, J. Xin, K. Ni, J. Gao, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 3505–3515.
- [80] G. Zhen, B. W. Muir, B. A. Moffat, P. Harbour, K. S. Murray, B. Moubaraki, K. Suzuki, I. Madsen, N. Agron-Olshina, L. Waddington, P. Mulvaney, P. G. Hartley, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 327–334.
- [81] J. A. Bau, P. Li, A. J. Marenco, S. Trudel, B. C. Olsen, E. J. Lubber, J. M. Buriak, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 4796–4804.
- [82] N. Bao, L. Shen, W. An, P. Padhan, C. H. Turner, A. Gupta, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3458–3468.
- [83] B. P. Pichon, O. Gerber, C. Lefevre, I. Florea, S. Fleutot, W. Baaziz, M. Pauly, M. Ohlmann, C. Ulhaq, O. Ersen, V. Pierron-Bohnes, P. Panissod, M. Drillon, S. Begin-Colin, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2886–2900.
- [84] H. T. Hai, H. T. Yang, H. Kura, D. Hasegawa, Y. Ogata, M. Takahashi, T. Ogawa, *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *346*, 37–42.
- [85] C. Moya, X. Batlle, A. Labarta, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 27373–27379.
- [86] P. Guardia, A. Riedinger, S. Nitti, G. Pugliese, S. Marras, A. Genovese, M. E. Materia, C. Lefevre, L. Manna, T. Pellegrino, *J. Mater. Chem. B* **2014**, *2*, 4426–4434.
- [87] Eisen(III)-Acetylacetonat Sicherheitsdatenblatt, Sigma Aldrich, Version 7.6., zu finden unter <https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/sds/aldrich/f300?userType=anonymous>, besucht am **07.01.2025**.
- [88] M. Bloemen, W. Brullot, T. T. Luong, N. Geukens, A. Gils, T. Verbiest, *J. Nanoparticle Res.* **2012**, *14*, 1100–1102.
- [89] K. Bhattacharjee, B. L. V. Prasad, *Chem. Soc. Rev.* **2023**, *52*, 2573–2595.
- [90] L. Gutiérrez, L. De La Cueva, M. Moros, E. Mazarío, S. De Bernardo, J. M. De La Fuente, M. P. Morales, G. Salas, *Nanotechnology* **2019**, *30*, 2001–2013.

- [91] A. K. L. Yuen, G. A. Hutton, A. F. Masters, T. Maschmeyer, *Dalt. Trans.* **2012**, *41*, 2545–2559.
- [92] K. V. Korpany, D. D. Majewski, C. T. Chiu, S. N. Cross, A. S. Blum, *Langmuir* **2017**, *33*, 3000–3013.
- [93] E. Amstad, T. Gillich, I. Bilecka, M. Textor, E. Reimhult, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 4042–4048.
- [94] H. Gulley-Stahl, P. A. Hogan, W. L. Schmidt, S. J. Wall, A. Buhrlage, H. A. Bullen, *Environ. Sci. Technol.* **2010**, *44*, 4116–4121.
- [95] Y. Liu, T. Chen, C. Wu, L. Qiu, R. Hu, J. Li, S. Cansiz, L. Zhang, C. Cui, G. Zhu, M. You, T. Zhang, W. Tan, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12552–12555.
- [96] C. Wesemann, S. Klimke, F. Lübckemann-Warwas, K. Tran, H. Borg, L. Schoske, F. Renz, N. C. Bigall, *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126*, 21050–21060.
- [97] Y. Okada, H. Asama, N. Koike, S. Yamashita, N. Maeta, A. Uesaka, H. Kamiya, *ChemistrySelect* **2018**, *3*, 8458–8461.
- [98] I. Minet, J. Delhalle, L. Hevesi, Z. Mekhalif, *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *332*, 317–326.
- [99] S. Saini, R. B. Frankel, D. D. Stark, J. J. T. Ferrucci, *AJR Am. J. Roentgenol.* **1988**, *150*, 735–743.
- [100] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford University Press, New York, **2014**, S. 4-6, 18, 74-79, 85-102.
- [101] R. Erb, *Elektrizität Und Magnetismus. Physik für Lehramtsstudierende. Band 2*, De Gruyter, Berlin/Boston, **2022**, S. 139-164.
- [102] M. Getzlaff, *Fundamentals of Magnetism*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2008**, S. 7-24, 47-70, 117-132.
- [103] S. Biederer, *Magnet-Partikel-Spektrometer*, Hrsg. von T. M. Buzuk, Springer Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **2012**, S. 44-49.
- [104] C. M. Sorensen, *NANOSCALE MATERIALS IN CHEMISTRY*, Hrsg. von K. J. Klabunde, John Wiley & Sons, Inc., New York, **2001**, S. 169-222.

- [105] H. Lueken, *Magnetochemie: Eine Einführung in Theorie Und Anwendung*, Hrsg von C. Elschenbroich, F. Hensel, H. Hopf, B. G. Teubner, Stuttgart Leipzig, **1999**, S. 15-73, 306-420.
- [106] S. Mugiraneza, A. M. Hallas, *Commun. Phys.* **2022**, *5*, 95–106.
- [107] V. V. Mody, A. Singh, B. Wesley, *Eur. J. Nanomedicine* **2013**, *5*, 11–21.
- [108] C. H. Marrows, *Adv. Phys.* **2005**, *54*, 585–713.
- [109] A. Hubert, R. Schäfer, *Magnetic Domains. The Analysis of Magnetic Microstructures*, 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, **2009**, S. 99-110, 201-223.
- [110] M. Bartelmann, B. Feuerbacher, T. Krüger, D. Lüst, A. Rebhan, A. Wipf, *Theoretische Physik*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2015**, S. 511-542.
- [111] V. Khemani, M. H. Azarian, M. G. Pecht, *Eng* **2022**, *3*, 364–372, doi: 10.3390/eng3030026.
- [112] J. M. D. Coey, R. Schäfer *Handbook of Magnetism and Magnetic Materials*, Hrsg. von J. M. D. Coey, S. S. P. Parkin, Springer Nature Switzerland AG, **2021**, S. 3-53.
- [113] N. Joudeh, D. Linke, *J. Nanobiotechnology* **2022**, *20*, 262–280, doi: 10.1186/s12951-022-01477-8.
- [114] A. J. Antone, Z. Sun, Y. Bao, *Magnetochemistry* **2019**, *5*, 45–60.
- [115] J. Baumgartner, L. Bertinetti, M. Widdrat, A. M. Hirt, D. Faivre, *PLoS One* **2013**, *8*, 57070–57075.
- [116] W. Xie, Z. Guo, F. Gao, Q. Gao, D. Wang, B. S. Liaw, Q. Cai, X. Sun, X. Wang, L. Zhao, *Theranostics* **2018**, *8*, 3284–3307.
- [117] Z. Lu, Y. Yin, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6874–6887.
- [118] N. Bao, A. Gupta, *J. Mater. Res.* **2011**, *26*, 111–121.
- [119] M. A. Boles, M. Engel, D. V Talapin, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 11220–11289.
- [120] C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Science* **1995**, *270*, 1335–1338.

- [121] F. Lübkeermann-Warwas, I. Morales, N. C. Bigall, *Small Struct.* **2023**, *4*, 2300062–2300089.
- [122] A. Plunkett, C. Eldridge, G. A. Schneider, B. Domènech, *J. Phys. Chem. B* **2020**, *124*, 11263–11272.
- [123] J. Zhuang, H. Wu, Y. Yang, Y. C. Cao, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *47*, 2208–2212.
- [124] J. Zhuang, H. Wu, Y. Yang, Y. C. Cao, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14166–14167.
- [125] C. Schmidtke, R. Eggers, R. Zierold, A. Feld, H. Kloust, C. Wolter, J. Ostermann, J. P. Merkl, T. Schotten, K. Nielsch, H. Weller, *Langmuir* **2014**, *30*, 11190–11196.
- [126] L. Wang, J. Wang, *Nanoscale* **2019**, *11*, 16708–16722.
- [127] J. Ge, Y. Hu, M. Biasini, W. P. Beyermann, Y. Yin, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, *46*, 4342–4345.
- [128] T. Wang, X. Wang, D. Lamontagne, Z. Wang, Z. Wang, Y. C. Cao, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18225–18228.
- [129] W. Wei, F. Bai, H. Fan, *iScience* **2019**, *11*, 272–293.
- [130] W. C. Griffin, *J. Soc. Cosmet. Chem.* **1949**, *1*, 311–326.
- [131] D. Schirone, G. Tartaro, L. Gentile, G. Palazzo, *JCIS Open* **2021**, *4*, 100033–100045.
- [132] I. K. Hong, S. I. Kim, S. B. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.* **2018**, *67*, 123–131.
- [133] R. Borah, K. R. AG, A. C. Minja, S. W. Verbruggen, *Small Methods* **2023**, *7*, 2201536–2201567.
- [134] B. Xue, T. Li, B. Wang, L. Ji, D. Yang, A. Dong, *Sustain. Energy Fuels* **2018**, *2*, 616–625.
- [135] J. E. Park, D. R. Hickey, S. Jun, S. Kang, X. Hu, X. J. Chen, S. J. Park, *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 7791–7798.
- [136] J. Wang, Q. Zhang, J. Liu, X. Ji, J. Ma, G. Tian, *J. Nanopart. Res.* **2020**, *22*, 196–216.
- [137] M. P. Pileni, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2024**, *26*, 16931–16953.
- [138] Y. Lin, H. Skaff, T. Emrick, A. D. Dinsmore, T. P. Russell, *Science* **2003**, *299*, 226–229.

- [139] J. E. Park, M. Seo, E. Jang, H. Kim, J. S. Kim, S. J. Park, *Nanoscale* **2019**, *11*, 1837–1846.
- [140] S. U. Pickering, *J. Chem. Soc., Trans.* **1907**, *91*, 2001–2021.
- [141] O. Chen, L. Riedemann, F. Etoc, H. Herrmann, M. Coppey, M. Barch, C. T. Farrar, J. Zhao, O. T. Bruns, H. Wei, P. Guo, J. Cui, R. Jensen, Y. Chen, D. K. Harris, J. M. Cordero, Z. Wang, A. Jasanoff, D. Fukumura, R. Reimer, M. Dahan, R. K. Jain, M. G. Bawendi, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5093–5100.
- [142] R. Ghosh Chaudhuri, S. Paria, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2373–2433.
- [143] M. Kampferbeck, T. Vossmeier, H. Weller, *Langmuir* **2019**, *35*, 8790–8798.
- [144] M. Albuszis, P. J. Roth, F. Exnowitz, D. L. Wong, W. Pauer, H.-U. Moritz, *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 1168–1180.
- [145] C. Schmidtke, H. Lange, H. Tran, J. Ostermann, H. Kloust, N. G. Bastús, J. P. Merkl, C. Thomsen, H. Weller, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 8570–8578.
- [146] C. Kummerlöwe, H.-J. Endres, M. Susoff, N. Vennemann, M. Susoff, C. Kummerlöwe, R. Heering, *Lechner, Gehrke, Nordmeier - Makromolekulare Chemie*, Hrsg. von S. Seiffert, C. Kummerlöwe, N. Vennemann, 6. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, **2020**, S. 65-93, 597ff., 649f., 680f.
- [147] J. Nicolas, Y. Guillaneuf, C. Lefay, D. Bertin, D. Gigmes, B. Charleux, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 63–235.
- [148] R. B. Grubbs, *Polym. Rev.* **2011**, *51*, 104–137.
- [149] G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Polymer* **2008**, *49*, 1079–1131.
- [150] J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559–5562.
- [151] S. Kango, S. Kalia, A. Celli, J. Njuguna, Y. Habibi, R. Kumar, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1232–1261.
- [152] S. Dutta, N. Shreyash, B. K. Satapathy, S. Saha, *Wiley Interdiscip. Rev. Nanomedicine Nanobiotechnology* **2023**, *15*, 1861–1899.

- [153] H. Kloust, C. Schmidtke, A. Feld, T. Schotten, R. Eggers, U. E. A. Fittschen, F. Schulz, E. Pösel, J. Ostermann, N. G. Bastús, H. Weller, *Langmuir* **2013**, *29*, 4915–4921.
- [154] E. Pösel, C. Schmidtke, S. Fischer, K. Peldschus, J. Salomon, H. Kloust, H. Tran, A. Pietsch, M. Heine, G. Adam, U. Schumacher, C. Wagener, S. Förster, H. Weller, *ACS Nano* **2012**, *6*, 3346–3355.
- [155] N. Hadjichristidis, H. Iatrou, S. Pispas, M. Pitsikalis, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2000**, *38*, 3211–3234.
- [156] K. Li, P.-Y. Dugas, E. Bourgeat-Lami, M. Lansalot, *Polymer* **2016**, *106*, 249–260.
- [157] K. Ohno, M. Sakaue, C. Mori, *Langmuir* **2018**, *34*, 9532–9539.
- [158] Y. Guo, B. G. P. van Ravensteijn, W. K. Kegel, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 6309–6313.
- [159] P. H. Mutin, G. Guerrero, A. Vioux, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3761–3768.
- [160] L. R. Klauke, Synthese, Cluster-Assemblierung Und Verkapselung von Kubischen Eisenoxid-Nanopartikeln Als Bausteine Für Hierarchisch Strukturierte Kompositmaterialien, Masterarbeit, Universität Hamburg, **2021**.
- [161] V. Schenk, K. Labastie, M. Destarac, P. Olivier, M. Guerre, *Mater. Adv.* **2022**, *3*, 8012–8029, doi: 10.1039/d2ma00654e.
- [162] C. J. Kloxin, C. N. Bowman, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 7161–7173.
- [163] M. K. McBride, B. T. Worrell, T. Brown, L. M. Cox, N. Sowan, C. Wang, M. Podgorski, A. M. Martinez, C. N. Bowman, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **2019**, *10*, 175–198.
- [164] C. K. Varnava, C. S. Patrickios, *Polymer* **2021**, *215*, 123322–123342.
- [165] S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken, *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*, 2. Auflage, Springer-Verlag Spektrum, Berlin Heidelberg, **2024**, S. 111-116, 125-140, 551-553.
- [166] Y. Zhang, L. Zhang, G. Yang, Y. Yao, X. Wei, T. Pan, J. Wu, M. Tian, P. Yin, *J. Mater. Sci. Technol.* **2021**, *92*, 75–87.
- [167] W. Denissen, J. M. Winne, F. E. Du Prez, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 30–38, doi: 10.1039/c5sc02223a.

- [168] D. Montarnal, M. Capelot, F. Tournilhac, L. Leibler, *Science* **2011**, *334*, 965–969.
- [169] J. Zheng, Z. M. Png, S. H. Ng, G. X. Tham, E. Ye, S. S. Goh, X. J. Loh, Z. Li, *Mater. Today* **2021**, *51*, 586–625.
- [170] W. Denissen, G. Rivero, R. Nicolaÿ, L. Leibler, J. M. Winne, F. E. Du Prez, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 2451–2457.
- [171] Z. Niu, R. Wu, Y. Yang, L. Huang, W. Fan, Q. Dai, L. Cui, J. He, C. Bai, *Polymer* **2021**, *228*, 123864–123851.
- [172] Y. Yang, Z. Pei, X. Zhang, L. Tao, Y. Wei, Y. Ji, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 3486–3492.
- [173] J. Chen, H. Huang, J. Fan, Y. Wang, J. Yu, J. Zhu, Z. Hu, *Front. Chem.* **2019**, *7*, 632–641.
- [174] A. Ruiz De Luzuriaga, R. Martin, N. Markaide, A. Rekondo, G. Cabañero, J. Rodríguez, I. Odriozola, *Mater. Horizons* **2016**, *3*, 241–247.
- [175] A. Legrand, C. Soulié-Ziakovic, *Macromolecules* **2016**, *49*, 5893–5902.
- [176] X. Liu, Y. Li, X. Xing, G. Zhang, X. Jing, *Polymer* **2021**, *229*, 124022–124030.
- [177] Z. Wang, Z. Li, Y. Wei, Y. Ji, *Polymers* **2018**, *10*, 65–71.
- [178] A. Gandini, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1–29.
- [179] S. He, G. Kickelbick, *Molecules* **2021**, *26*, 877–892.
- [180] T. Engel, G. Kickelbick, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 149–157.
- [181] F. Lossada, D. Hoenders, J. Guo, D. Jiao, A. Walther, *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 2622–2635.
- [182] P. Podsiadlo, A. K. Kaushik, B. S. Shim, A. Agarwal, Z. Tang, A. M. Waas, E. M. Arruda, N. A. Kotov, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 14359–14363.
- [183] N. Almqvist, N. H. Thomson, B. L. Smith, G. D. Stucky, D. E. Morse, P. K. Hansma, *Mater. Sci. Eng. C* **1999**, *7*, 37–43.
- [184] M. Rudolph, J. Erler, U. A. Peuker, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2012**, *397*, 16–23.

- [185] P. Georgopoulos, G. A. Schneider, A. Dreyer, U. A. Handge, V. Filiz, A. Feld, E. D. Yilmaz, T. Krekeler, M. Ritter, H. Weller, V. Abetz, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 7314–7322.
- [186] D. J. Shuman, A. L. M. Costa, M. S. Andrade, *Mater. Charact.* **2007**, *58*, 380–389.
- [187] X. Yu, J. Zhou, H. Liang, Z. Jiang, L. Wu, *Prog. Mater. Sci.* **2018**, *94*, 114–173.
- [188] J. O. Cardoso, J. P. Borges, A. Velhinho, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* **2021**, *31*, 801–808.
- [189] W. C. Oliver, G. M. Pharr, *J. Mater. Res.* **1992**, *7*, 1564–1583.
- [190] X. Li, B. Bhushan, *Mater. Charact.* **2002**, *48*, 11–36.
- [191] H. K. Sharma, R. K. Sharma, R. S. Saxena, R. Prasad, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2022**, *33*, 21223–21245.
- [192] S. X. Li, J. Zhao, P. Lu, Y. Xie, *Chinese Sci. Bull.* **2010**, *55*, 114–119.
- [193] J. Struck, Unveröffentlichte Arbeiten, Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg, **2024**.
- [194] T. R. Gordon, M. Cargnello, T. Paik, F. Mangolini, R. T. Weber, P. Fornasiero, C. B. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6751–6761.
- [195] X. Wang, Q. Lu, X. Wang, J. Joo, M. Dahl, B. Liu, C. Gao, Y. Yin, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 538–546.
- [196] T. J. Daou, S. Begin-Colin, J. M. Grenèche, F. Thomas, A. Derory, P. Bernhardt, P. Legaré, G. Pourroy, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4494–4505.
- [197] F. M. Ali, M. Hmadeh, P. G. O’Brien, D. D. Perovic, G. A. Ozin, *ChemNanoMat* **2016**, *2*, 1047–1054.
- [198] D. F. Valezi, C. E. A. Carneiro, A. C. S. Costa, A. Paesano, J. C. Spadotto, I. G. Solórzano, O. M. Londoño, E. Di Mauro, *Mater. Chem. Phys.* **2020**, *246*, 122851–122866.
- [199] H. D. Ruan, R. L. Frost, J. T. Kloprogge, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2001**, *57*, 2575–2586.
- [200] J. Zhao, W. Lin, Q. Chang, W. Li, Y. Lai, *Environ. Technol. Rev.* **2012**, *1*, 114–126.

- [201] Quadermagnet 50,8 x 50,8 x 25,4 mm, hält ~100 kg, Superparamagnete.de, zu finden unter https://www.supermagnete.de/quadermagnete-neodym/quadermagnet-50.8mm-50.8mm-25.4mm_Q-51-51-25-N, besucht am **07.01.2025**.
- [202] J. L. Hazemann, J. F. Berar, A. Manceau, *Mater. Sci. Forum* **1991**, 79, 821–826.
- [203] H. Cui, W. Ren, P. Lin, Y. Liu, *J. Exp. Nanosci.* **2013**, 8, 869–875.
- [204] A. A. Claassen, *Proc. Phys. Soc. London* **1926**, 38, 482–487.
- [205] D. L. Schultz, G. J. McCarthy, *Powder Diffr.* **1988**, 3, 104–105.
- [206] A. A. Bunaciu, E. G. Udristioiu, H. Y. Aboul-Enein, *Crit. Rev. Anal. Chemistry* **2015**, 45, 289–299.
- [207] O. Bixner, A. Lassenberger, D. Baurecht, E. Reimhult, *Langmuir* **2015**, 31, 9198–9204.
- [208] P. Roonasi, A. Holmgren, *Appl. Surf. Sci.* **2009**, 255, 5891–5895.
- [209] Z. Jia, J. Li, L. Gao, D. Yang, A. Kanaev, *Colloids Interfaces* **2023**, 7, 15–32.
- [210] M. C. Weidman, Q. Nguyen, D. M. Smilgies, W. A. Tisdale, *Chem. Mater.* **2018**, 30, 807–816.
- [211] K. Wang, L. Chen, J. Wu, M. L. Toh, C. He, A. F. Yee, *Macromolecules* **2005**, 38, 788–800.
- [212] J. J. Choi, K. Bian, W. J. Baumgardner, D.-M. Smilgies, T. Hanrath, *Nano Lett.* **2012**, 12, 4791–4798.
- [213] J. Lee, Z. Lu, Z. Wu, C. Ophus, G. K. Schenter, J. J. De Yoreo, J. Chun, D. Li, *ACS Nano* **2024**, 18, 32386–32400.
- [214] K.-I. Takao, R. Manukata, K.-I. Tadano, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 4779–4807.
- [215] J. S. Witzeman, W. D. Nottingham, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 1713–1718.
- [216] J. Fu, L. He, W. Xu, J. Zhuang, X. Yang, X. Zhang, M. Wu, Y. Yin, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 128–131.

- [217] K. J. Si, Y. Chen, Q. Shi, W. Cheng, *Adv. Sci.* **2018**, *5*, 1700179–1700190.
- [218] Z. Quan, J. Fang, *Nano Today* **2010**, *5*, 390–411.
- [219] J. N. Singh, B. Wareppam, S. Ghosh, P. B. Sahu, P. K. Ajikumar, P. H. Singh, S. Chakraborty, S. S. Pati, A. C. Oliveira, S. Barg, V. K. Garg, H. L. Singh, *Nanotechnology* **2020**, *31*, 5703–5718.
- [220] W. Kim, C. Y. Suh, S. W. Cho, K. M. Roh, H. Kwon, K. Song, I. J. Shon, *Talanta* **2012**, *94*, 348–352.
- [221] T. Kim, M. Shima, *J. Appl. Phys.* **2007**, *101*, 09M516.
- [222] P. Dutta, A. Manivannan, M. S. Seehra, N. Shah, G. P. Huffman, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2004**, *70*, 174428–174434.
- [223] R. Wyckoff, E. Crittenden, *Z. Krist. - Cryst. Mater.* **1926**, *63*, 144–147.
- [224] P. Haida, S. Chirachanchai, V. Abetz, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2023**, *11*, 8350–8361.
- [225] G. Guerrero, P. H. Mutin, A. Vioux, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 3161–3165.
- [226] P. Haida, G. Signorato, V. Abetz, *Polym. Chem.* **2022**, *13*, 946–958.
- [227] S. J. Kemp, R. M. Ferguson, A. P. Khandhar, K. M. Krishnan, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 77452–77464.
- [228] M. A. Boles, M. Engel, D. V. Talapin, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 11220–11289.
- [229] E. Blasco, M. B. Sims, A. S. Goldmann, B. S. Sumerlin, C. Barner-Kowollik, *Macromolecules* **2017**, *50*, 5215–5252.
- [230] Scheibenmagnet Ø 16.8 mm, Höhe 9.4 mm, hält ~3.7 kg, Supermagnete.de, zu finden unter https://www.supermagnete.de/wasserdichte-magnete-neodym/scheibenmagnet-gummiert-16.8mm-hoehe-9.4mm_S-15-08-R?group=discs, besucht am **07.01.2025**.
- [231] S. Srichan, H. Mutlu, J.-F. Lutz, *Eur. Polym. J.* **2015**, *62*, 338–346.
- [232] A. Gessner, A. Lieske, B.-R. Paulke, R. H. Müller, *J. Biomed. Mater. Res. Part A* **2003**, *65A*, 319–326.

- [233] M. Kato, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2008**, *21*, 711–717.
- [234] H. Günzler, H.-U. Gremlich, *IR-Spektroskopie*, 4. Auflage, Wiley- VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2003**, S. 221ff.
- [235] J. Fang, Y. Xuan, Q. Li, *Sci. China. Technol. Sci.* **2010**, *53*, 3088–3093.
- [236] A. Busler, Untersuchung Des Zeta-Potentials von Funktionalisierten Styrolverkapselten Eisenoxid-Nanopartikeln in Abhängigkeit Des pH-Wertes, Bachelorarbeit, Universität Hamburg, **2019**.
- [237] M. Kampferbeck, Synthese Und Funktionalisierung von Eisenoxid-Nanopartikeln Zur Optimierung Der Eigenschaften von Nanokompositmaterialien, Dissertation, Universität Hamburg, **2021**.
- [238] D. V. Talapin, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, N. Gaponik, M. Haase, A. L. Rogach, H. Weller, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1868–1871.
- [239] E. E. Beck, A. Weimer, A. Feld, V. Vonk, H. Noei, D. Lott, A. Jeromin, S. Kulkarni, D. Giuntini, A. Plunkett, B. Domènech, G. A. Schneider, T. Vossmeier, H. Weller, T. F. Keller, A. Stierle, *Nanoscale* **2023**, *15*, 4506–4514.
- [240] F. Schur, Gemischte Suprapartikel Auf Basis von Eisenoxid- Und Titania-Nanopartikeln Zum Aufbau von Hierarchisch Strukturierten Materialien, Bachelorarbeit, Universität Hamburg, **2024**.
- [241] J. S. Philo, W. M. Fairbank, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 4429–4433.
- [242] O. Chauvet, L. Forro, I. Kos, M. Miljak, *Solid State Commun.* **1995**, *93*, 667–669.
- [243] O. Philippova, A. Barabanova, V. Molchanov, A. Khokhlov, *Eur. Polym. J.* **2011**, *47*, 542–559.
- [244] E. Yousif, R. Haddad, *SpringerPlus* **2013**, *2*, 398–457.
- [245] Z. Ma, Y. Wang, J. Zhu, J. Yu, Z. Hu, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2017**, *55*, 1790–1799.
- [246] H. Xu, H. Wang, Y. Zhang, J. Wu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2022**, *61*, 17524–17533.

- [247] M. Vlacha, A. Giannakas, P. Katapodis, H. Stamatis, A. Ladavos, N. M. Barkoula, *Food Hydrocoll.* **2016**, *57*, 10–19.
- [248] M. G. A. Vieira, M. A. Da Silva, L. O. Dos Santos, M. M. Beppu, *Eur. Polym. J.* **2011**, *47*, 254–263.
- [249] K. Wichmann, Synthese, Funktionalisierung Und Anwendung von Magnetischen Eisenoxidnanopartikeln, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2016**.
- [250] A. A. Hernández-Hernández, G. Aguirre-Álvarez, R. Cariño-Cortés, L. H. Mendoza-Huizar, R. Jiménez-Alvarado, *Chem. Pap.* **2020**, *74*, 3809–3824.
- [251] D. Horák, M. Babic, H. Macková, M. J. Benes, *J. Sep. Sci.* **2007**, *30*, 1751–1772.
- [252] F. M. Menger, J. J. Lee, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1909–1916.
- [253] C. A. Schneider, W. S. Rasband, K. W. Eliceiri, *Nat. Methods* **2012**, *9*, 671–675.
- [254] G. Benecke, W. Wagemeyer, C. Li, M. Schwartzkopf, G. Flucke, R. Hoerth, I. Zizak, M. Burghammer, E. Metwalli, P. Müller-Buschmann, M. Trebbin, S. Förster, O. Paris, S. V. Roth, P. Fratzl, *J. Appl. Crystallogr.* **2014**, *47*, 1797–1803.
- [255] S. Förster, A. Timmann, M. Konrad, C. Schellbach, A. Meyer, S. S. Funari, P. Mulvaney, R. Knott, *J. Phys. Chem. B.* **2005**, *109*, 1347–1360.
- [256] S. Förster, L. Apostol, W. Bras, *J. Appl. Crystallogr.* **2010**, *43*, 639–646.
- [257] A. Guinier, G. Fournet, *Small-Angle Scattering of X-Rays*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, New York, **1955**.
- [258] A. Buffet, A. Rothkirch, R. Döhrmann, V. Körstgens, M. M. Abul Kashem, J. Perlich, G. Herzog, M. Schwartzkopf, R. Gehrke, P. Müller-Buschmann, S. V. Roth, *J. Synchrotron Radiat.* **2012**, *19*, 647–653.
- [259] B. R. Pauw, A. J. Smith, T. Snow, N. J. Terrill, A. F. Thünemann, *J. Appl. Crystallogr.* **2017**, *50*, 1800–1811.

- [260] J. L. Knipping, J. D. Webster, A. C. Simon, F. Holtz, *Sci. Rep.* **2019**, 9, 3852–3858.
- [261] Gestis-Stoffdatenbank, Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, zu finden unter <https://gestis.dguv.de/>, besucht am **07.01.2025**.
- [262] Merck Online Shop, Merck, zu finden unter <https://www.sigmaaldrich.com/DE/de>, besucht am **07.01.2025**.
- [263] TCI Online Shop, TCI, zu finden unter <https://www.tcichemicals.com/DE/de/>, besucht am **07.01.2025**.
- [264] Fisher Scientific Online Shop, Fisher Scientific, zu finden unter <https://www.fishersci.de/de/de/home.html>, besucht am **07.01.2025**.
- [265] Liste der krebserzeugenden, keimzellmutagenen und reproduktionstoxischen Stoffe (KMR-Stoffe), Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, August 2022, zu finden unter <https://publikationen.dguv.de/widgets/pdf/download/article/3517>, besucht am **07.01.2025**.

A. Anhang

Tabelle A1: Reinheiten und Hersteller sowie das Jahr der Bestellung, die Batch-Nummer und Farbe von unterschiedlichen FeOOH Vorläufern. Alle Chemikalien haben die CAS-Nummer 20344-49-4.

Probe	Reinheit	Hersteller	Jahr	Batch-Nummer	Farbe
1	30-63 % Fe	Sigma Aldrich	2022	102456508	gelblich
2	99+%	Alfa-Aesar	2013	10100404	gelblich
3	99+%	Alfa-Aesar	2022	S306017	rötlich
4	-	Abcr	2023	1502386	gelblich
5	99+%	Alfa-Aesar	2020	W25E050	rötlich

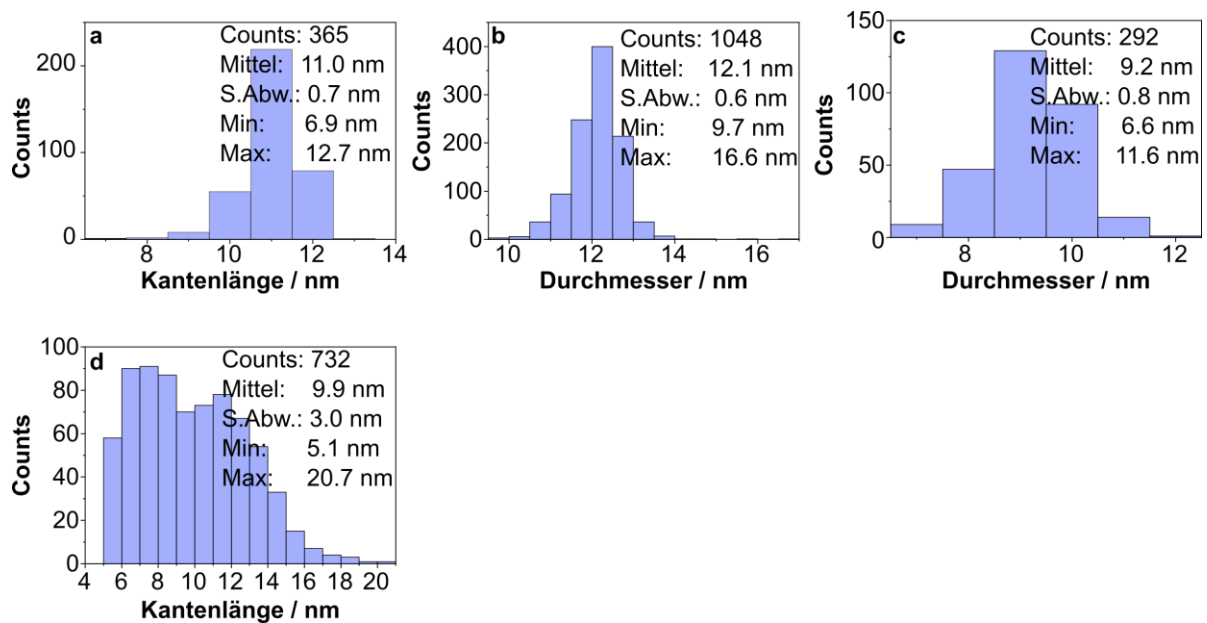


Abbildung A1: Histogramme der Nanopartikel-Chargen basierend auf den Präkursoren P1 (a, b) und P3 (c, d). Es sind die Histogramme von sphärischen (b, c) und kubischen (a, d) SPIONs gezeigt.

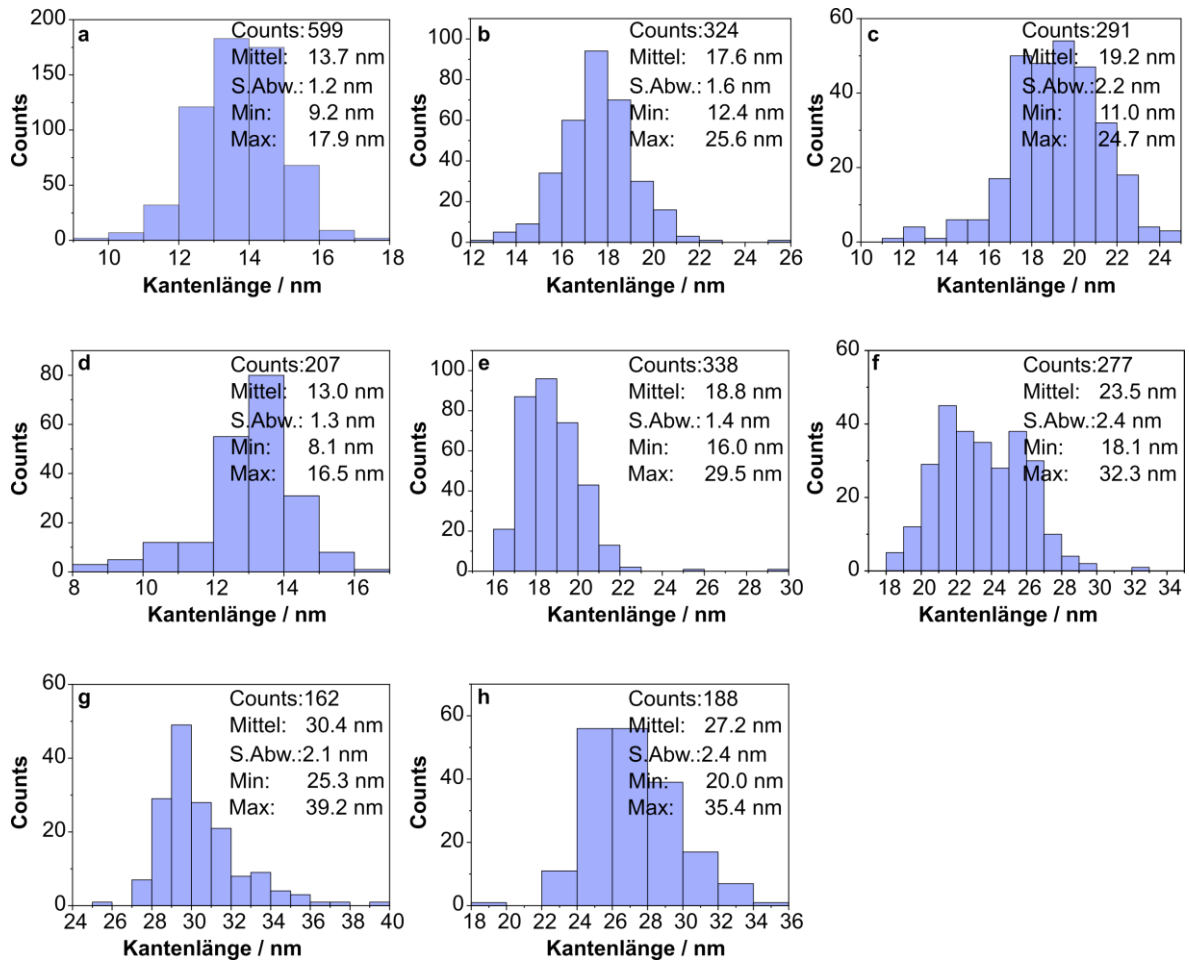


Abbildung A2: Histogramme der SPION Proben zur Einstellung der Kantenlänge, erhalten aus den TEM Auszählungen. Die entsprechenden Proben basieren auf dem Präkursor P2 (a-c) bzw. P1 (d-h).

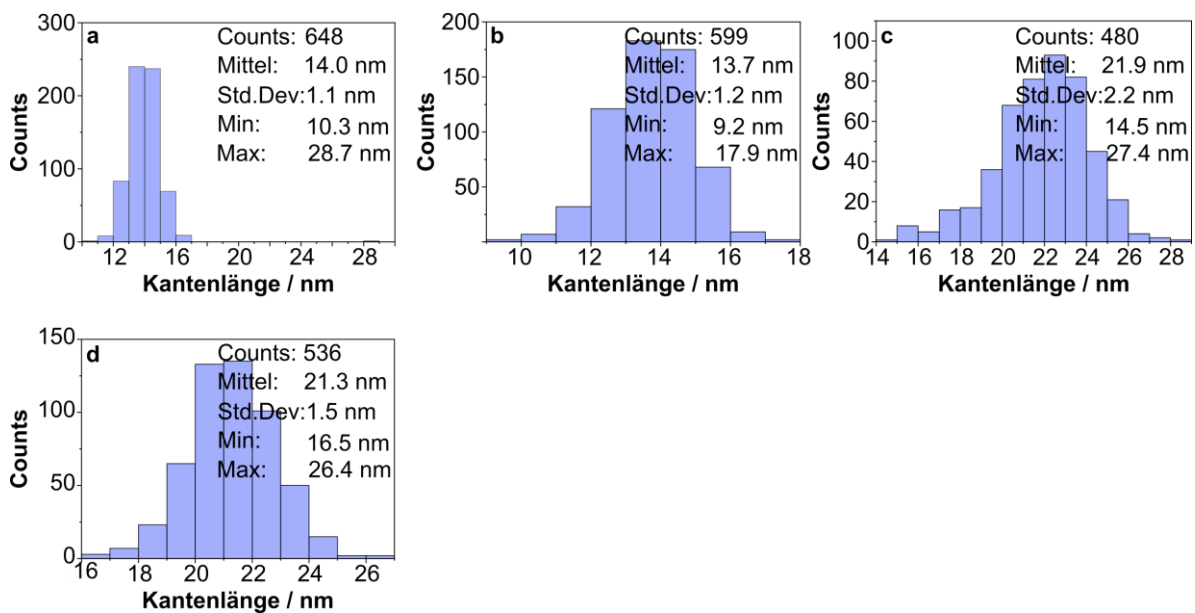


Abbildung A3: Histogramme nach der TEM Auszählung der verwendeten SPIONs für die irreversible Quervernetzung: a) OA14, b) OPh14, c) OA22 und d) OPh21.

Tabelle A2: EA Ergebnisse von OA- und OPh-stabilisierten SPIONs für den Aufbau von irreversibel vernetzten Nanokompositen sowie die daraus berechneten Belegungsdichten der Liganden unter Annahme einer Magnetitoberfläche nach Plunkett et al.^[5]

	OA14	OPh14	OA22	OPh21
C [Gew.-%]	8.31	8.02	12.39	6.43
H [Gew.-%]	1.45	1.50	1.94	1.15
Fe [Gew.-%]	49.8	58.8	60.8	71.8
P [Gew.-%]	-	1.24	-	0.85
Belegungsdichte [Liganden nm ⁻²]	4.1	3.5	7.6	3.2

Tabelle A3: Kantenlängen unterschiedlich großer SPIONs (ermittelt aus TEM-Auszählungen) im Vergleich zur Position des DLS-Maximum, des *z-average* und des PDIs.

Probe	TEM-Kantenlänge [nm]	DLS-Maximum [nm]	DLS <i>z-average</i> [nm]	PDI
OA14	14.0±1.1	21.1	21.7	0.06
OA22	21.9±2.2	32.7	33.1	0.05
OPh14	13.7±1.2	24.2	23.7	0.07
OPh21	21.3±1.5	38.2	35.1	0.14

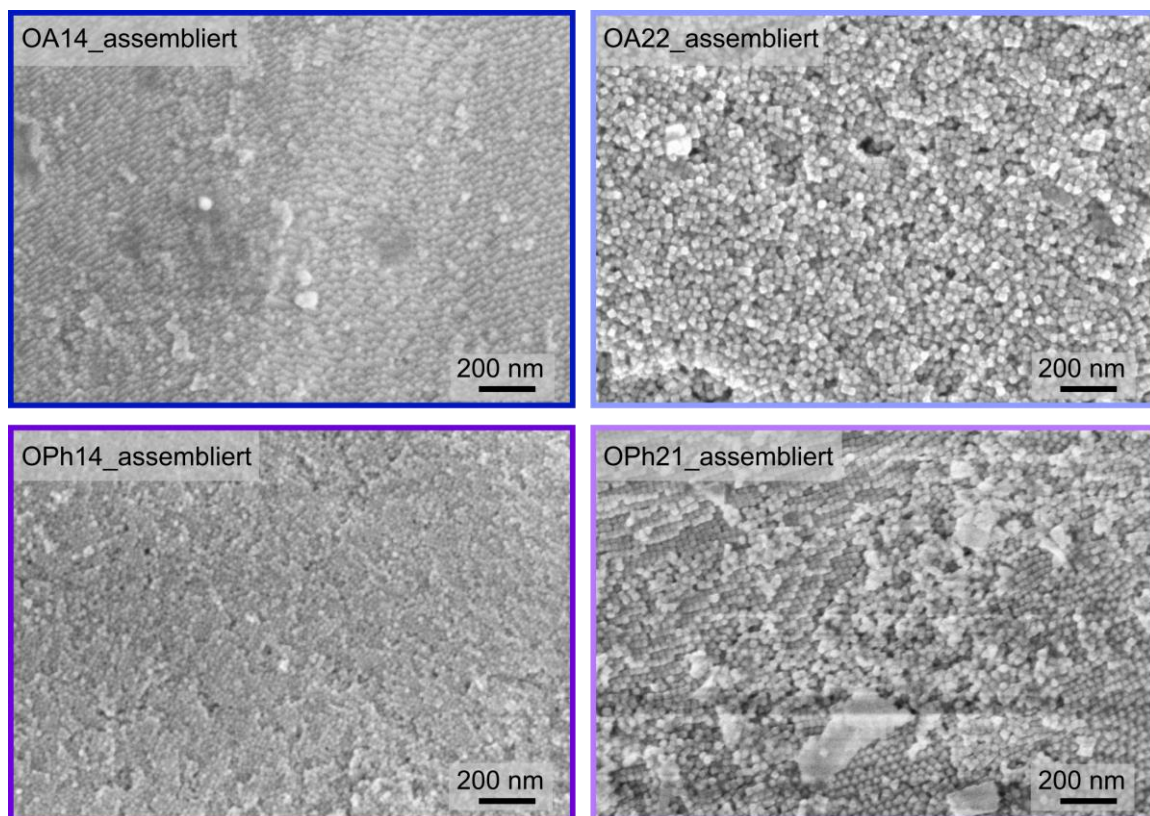


Abbildung A4: REM-Aufnahmen von assemblierten und getrockneten SPIONs unterschiedlicher Oberflächenmodifizierung und Größe vor der Quervernetzung.

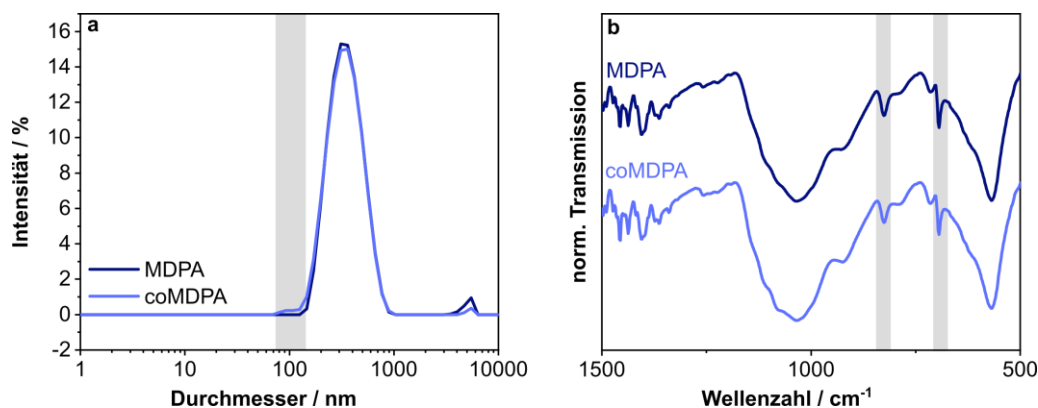


Abbildung A5: a) DLS-Intensitätsverteilung der coMDPA@SPIONs (hellblaue Kurve) zeigen eine zusätzliche Fraktion an kleinen SPIONs (markierter Bereich) im Vergleich zu MDPA-modifizierten SPIONs (dunkelblaue Kurve). b) Die FTIR-Spektren belegen einen erfolgreichen Ligandenaustausch in beiden Fällen anhand der charakteristischen, grau hervorgehobenen Bereiche.^[10]

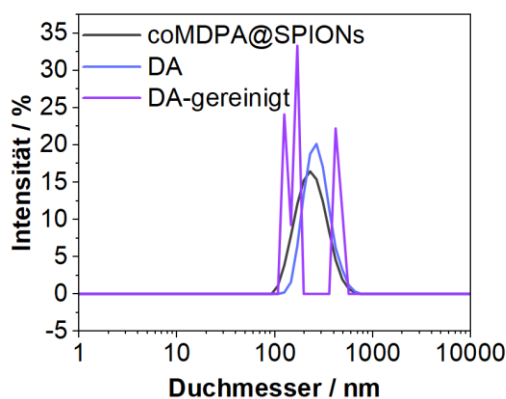


Abbildung A6: DLS-Intensitätsverteilungen von coMDPA@SPIONs vor der Kopplung mit DFS (graue Kurve). Nach der DA-Reaktion mit einem Überschuss an DFS (blaue Kurve) konnte eine geringfügige Änderung des hydrodynamischen Durchmessers beobachtet werden. Nach der magnetischen Separation (lila Kurve) konnte eine bimodale Verteilung und teilweise eine Aggregation der SPIONs beobachtet werden.

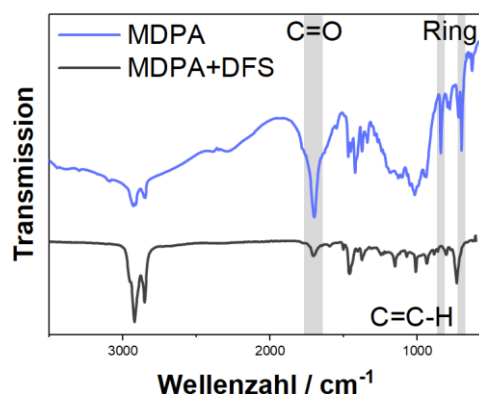


Abbildung A7: ATR-FTIR Spektren des reinen MDPA-Liganden (blaues Spektrum) und des Produktes aus der Reaktion zwischen MDPA und DFS (graues Spektrum). Die Intensität der charakteristischen Schwingungen bei ~ 1600 , ~ 830 und ~ 695 cm^{-1} sind deutlich reduziert und deuten auf die Bildung des DA-Produktes hin.^[10]

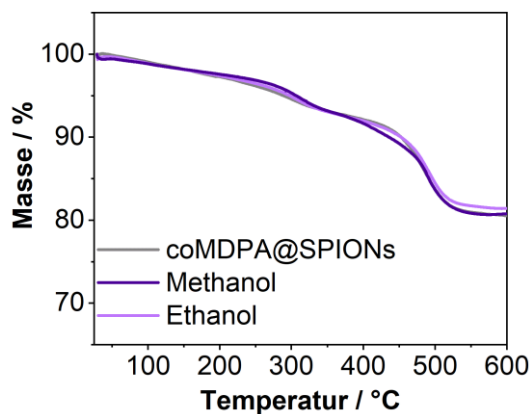


Abbildung A8: TGA-Kurven von sphärischen coMDPA@SPIONs mit einem Durchmesser von 12 nm (graue Kurve). Die Probe wurde mit Furan gemischt und auf zwei Proben aufgeteilt. Diese wurden entweder mit Methanol (dunkelviolet) oder Ethanol (hellviolett) gefällt und anschließend gereinigt. Da die Kurven alle denselben Verlauf zeigen, kann ausgeschlossen werden, dass das Fällungsmittel einen Einfluss auf die Entfernung von Furan nimmt.

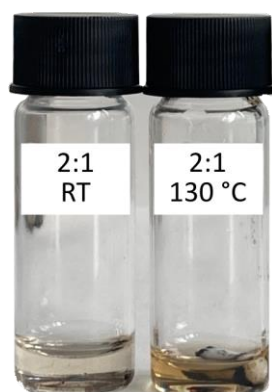


Abbildung A9: Aufnahmen von DA unvernetzten SPIONs in DMSO bei Raumtemperatur (RT) und nach einer thermischen Behandlung bei 130 °C für eine Stunde zeigen durch die Färbung, dass bei 130 °C ein Teil der SPIONs wieder in Lösung geht. Das MDPA:DFS Stoffmengenverhältnis betrug 2:1.

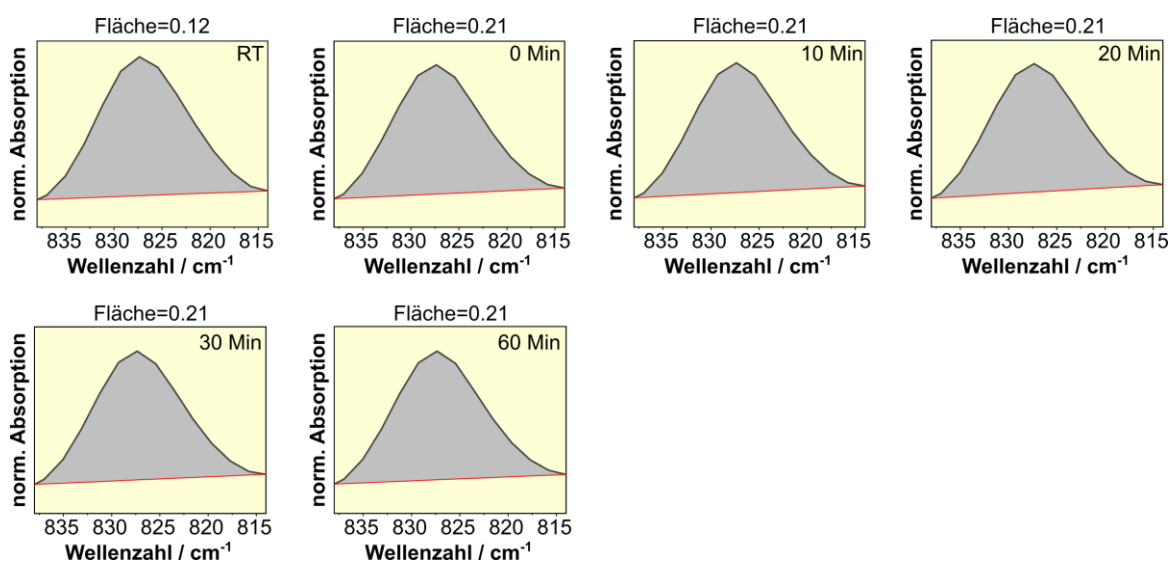
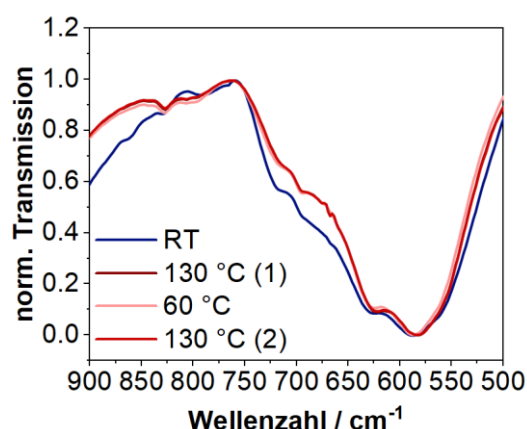
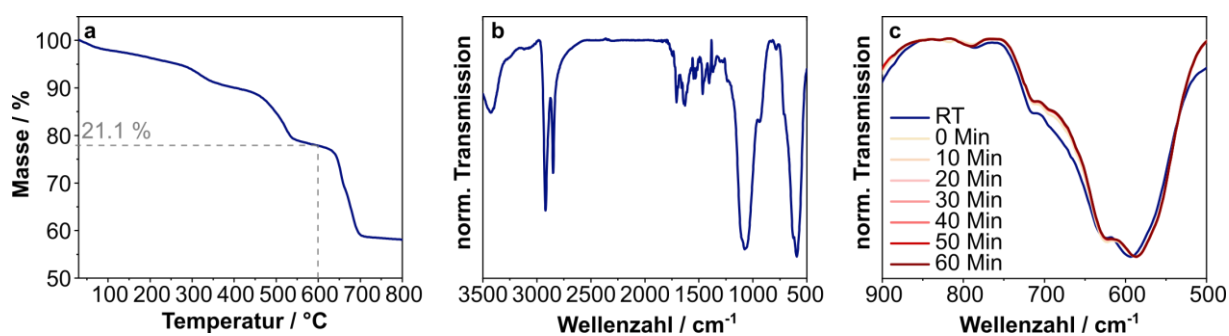
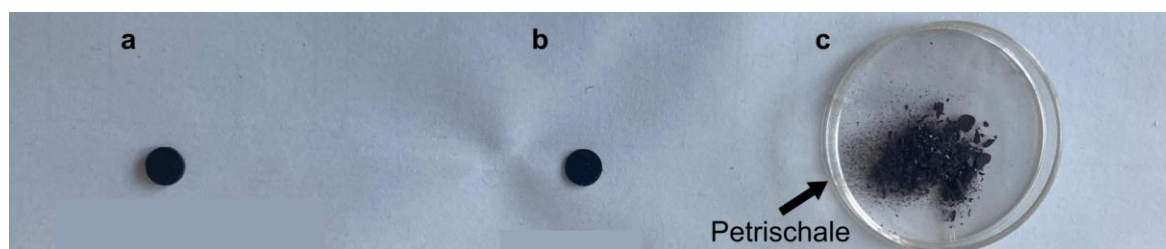


Abbildung A10: Peakanalyse zur Bestimmung der Integrale der Schwingung bei 830 cm^{-1} in MDPA/DFS-quervernetzten SPIONs.

Tabelle A4: Absolute Integrale erhalten aus der Peakanalyse der Schwingung bei 830 cm^{-1} .

Zeit / Minuten	Fläche / %	Zeit / Minuten	Fläche / %
-2 (RT)	0.12	20	0.21
0	0.21	30	0.21
10	0.21	60	0.21

**Abbildung A11:** FTIR-Messungen der MDPA/DFS quervernetzten Proben bei RT (blaue Kurve), bei 130 °C (dunkelrote Kurve), nach einer Abkühlung auf 60 °C (rosa Kurve) und erneuter Erhitzung auf 130 °C (rote Kurve). Alle Spektren wurden 60 Minuten nach dem Erreichen der Zieltemperatur aufgenommen. Es sind keine signifikanten Unterschiede in den Intensitäten der Banden zu erkennen.**Abbildung A12:** TGA-Messungen (a) und FTIR-Messung (b) von MDPA/FDPA-quervernetzten SPIONs bei RT (blaue Kurve). c) Zoom-in der FTIR-Messungen bei RT (blaue Kurve) und 130 °C nach verschiedenen Zeitintervallen, wie angegeben (orange-rötliche Kurven).**Abbildung A13:** Fotografien der erhaltenen Pellets bestehend aus MDPA/DFS- (a), MDPA/FDPA-quervernetzten SPIONs (b) sowie C12PA-stabilisierten SPIONs (Organikanteil $\sim 25\%$) (c). Für die Proben in a) und b) konnten stabile Pellets erhalten werden. Das Pellet der Probe in c) war instabil.

Die Berechnung der Effizienz des Ligandenaustausches ist im Folgenden aufgeführt.^[3,143] Die Anzahl N an Kohlenstoff (C) bzw. Phosphor (P) Atomen pro 100 g Probe kann entsprechend Gleichung 15 aus den Ergebnissen der Elementaranalytik (EA) mit der Avogadro-Konstante N_A berechnet werden. M ist die molare Masse der C bzw. P Atome. Das C/P-Verhältnis kann anschließend durch Dividieren von N_C durch N_P erhalten werden.

$$N_{C/P} = \left(\frac{EA_{C/P}}{M_{C/P}} \right) N_A \quad (15)$$

Nach der Oberflächenmodifikation der SPIONs mit PAAcAc enthält die Probe eine Mischung aus PAAcAc und OA Liganden. Daher setzt sich N_C nach Gleichung 16 zusammen. Darin ist N_{OA} die Anzahl an OA-Molekülen.

$$N_C = 15 N_P + 18 N_{OA} \quad (16)$$

Die Anzahl an PAAcAc Molekülen N_{PAAcAc} und N_{OA} lassen sich schließlich nach Gleichung 17 und 18 berechnen. Der Anteil von PAAcAc lässt sich durch Teilen von N_{PAAcAc} durch die Gesamtligandenanzahl bestimmen.

$$N_{OA} = \left(\frac{N_C - 15 N_P}{18} \right) \quad (17)$$

$$N_{PAAcAc} = N_P \quad (18)$$

Tabelle A5: Messwerte von Kohlenstoff, Phosphor und Eisen erhalten aus der EA nach einmaliger Fällung der SPIONs. Es wurden PAAcAc-modifizierte kubische und sphärische SPIONs mit einer Kantenlänge bzw. einem Durchmesser von 12 nm untersucht.^[3]

Probe	C [Gew.%]	P [Gew.%]	Fe [Gew.%]
Sphären, 12 nm	8.87	1.15	70.8
Kuben, 12 nm	9.87	1.32	55.9

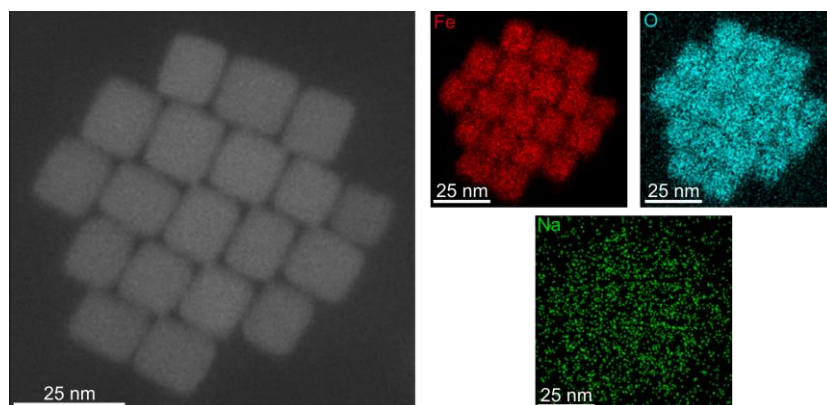


Abbildung A14: HR-TEM-Aufnahmen von 14 nm kubischen SPIONs. Die EDX Maps von Eisen (Fe, rot), Sauerstoff (O, blau) und Natrium (Na, grün) zeigen die entsprechenden Elementverteilungen.

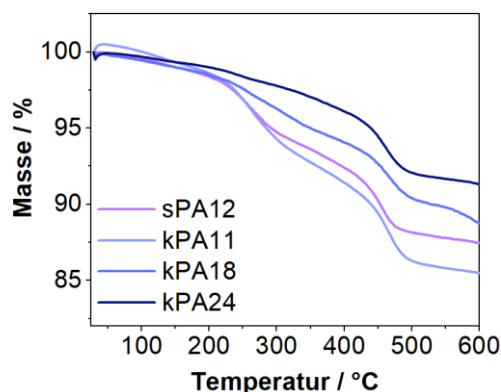


Abbildung A15: TGA-Kurven der PAAcAc-modifizierten kubischen und sphärischen SPIONs nach einem Fällungsschritt. Mit freundlicher Genehmigung übersetzt nach Signorato et al.^[3] Lizenz: CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

Tabelle A6: SPION-Größen ermittelt aus TEM-Auszählungen im Vergleich zu Durchmessern aus DLS-Messungen. Zusätzlich ist auch der PDI aus den DLS-Messungen angegeben.^[3]

Probe	TEM-Größe [nm]	DLS Maximum [nm]	z-average [nm]	PDI
sPA11	11.2±1.2	18	22	0.14
sPA12	12.2±0.6	18	55	0.12
kPA11	11.0±0.7	21	144	0.20
kPA18	18.2±2.2	28	43	0.16
kPA24	23.5±2.4	33	39	0.19

Tabelle A7: Ergebnisse der EA für PAAcAc@SPIONs, die daraus berechneten Kohlenstoff/Phosphor (C/P)-Verhältnisse und die Anteile an OA und PAAcAc nach der Ligandenaustauschreaktion.^[3]

Probe	C	P	Fe	C/P	PAAcAc	OA
sPA11	9.49	1.32	54.6	18.6/1	84	16
sPA12	8.83	1.23	52.7	18.5/1	84	16
kPA11	13.45	1.64	54.7	21.2/1	75	25
kPA18	7.70	1.08	55.7	18.4/1	84	16

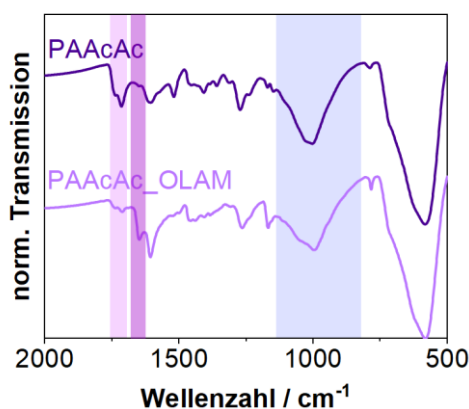


Abbildung A16: FTIR-Spektren von PAAcAc-modifizierten SPIONs nach der Reaktion mit Oleylamin zeigen anhand der abnehmenden C=O-Schwingung und dem Auftreten der Bande bei 1650 cm⁻¹ (violette Bereiche), dass die Acetoacetatgruppen zugänglich für Amine sind.^[224] Gleichzeitig verdrängt das Oleylamin nicht den PAAcAc-Liganden von der Oberfläche der SPIONs (blau hervorgehobener Bereich).^[143,196]

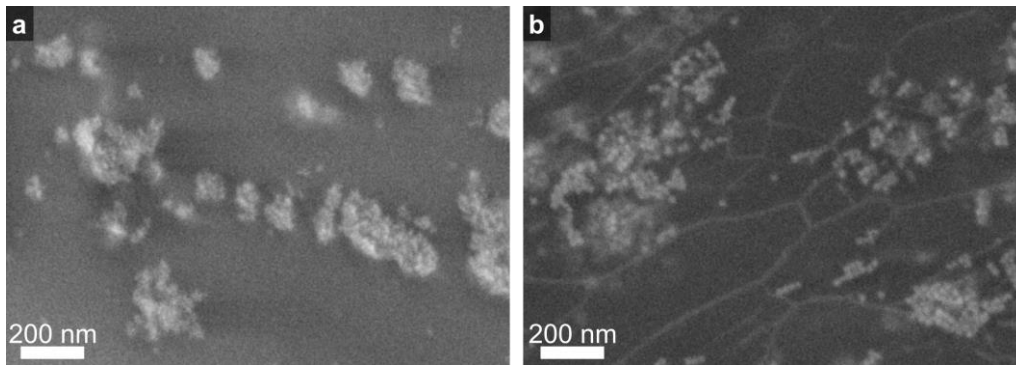


Abbildung A17: REM-Aufnahmen von vinylogenen Urethan-Vitrimeren am Beispiel der Proben VU_kOA11₁₀ (a) und VU_kOA18₁₀ (b) belegen die Aggregation von OA-stabilisierten SPIONs in dem Material. Mit freundlicher Genehmigung nach Signorato et al.^[3] Lizenz: CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

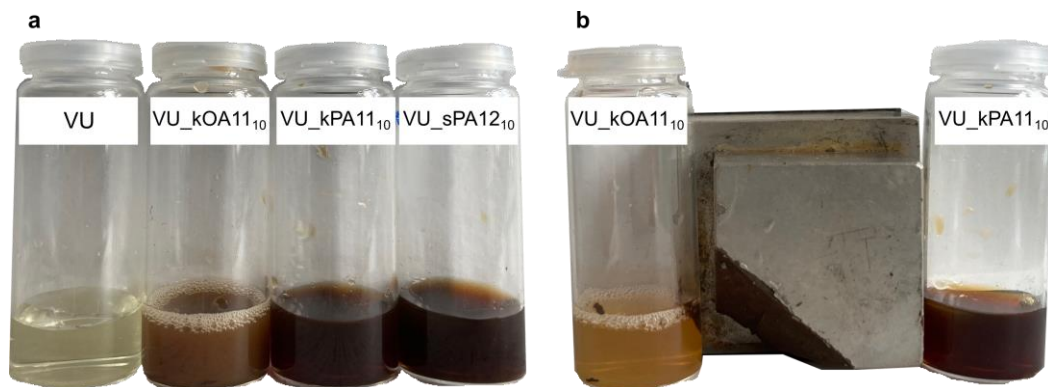


Abbildung A18: a) Aufnahmen von aufgeschlossenen Nanokompositen mittels Essigsäure (0.1 M). Von links nach rechts sind die reine Matrix, kubische OA-stabilisierte SPIONs sowie PAAcAc-modifizierte kubische und zuletzt sphärische SPIONs gezeigt. Die SPIONs haben eine Kantenlänge von 11 nm bzw. einem Durchmesser von 12 nm. Der Gewichtsanteil der SPIONs an der Masse des Materials beträgt 10 %. Mit freundlicher Genehmigung nach Signorato et al.^[3] Lizenz: CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>. b) OA-stabilisierte SPIONs lassen sich effektiver von einem Magneten abtrennen als PAAcAc-stabilisierte SPIONs.

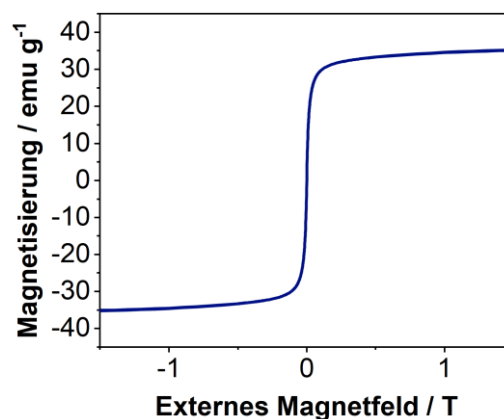


Abbildung A19: VSM-Kurve des Nanokomposits basierend auf 12 nm kubischen PAAcAc@SPIONs mit einem anorganischen Füllgrad von 70 %. Die restlichen 30 % bestehen aus der Vitrimermatrix.

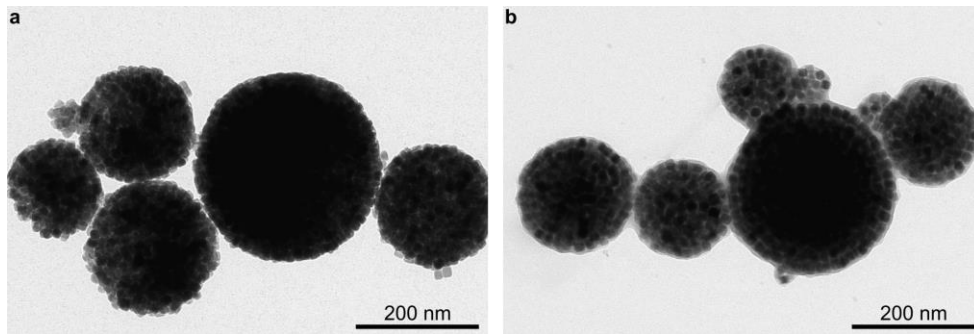


Abbildung A20: TEM-Aufnahmen von unverkapselten SP nach 6 Monaten Lagerung in der Dispersion (a) bzw. von verkapselten SP nach 33 Monaten (b). Mit freundlicher Genehmigung nach Klauke et al.^[2] Lizenz: CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

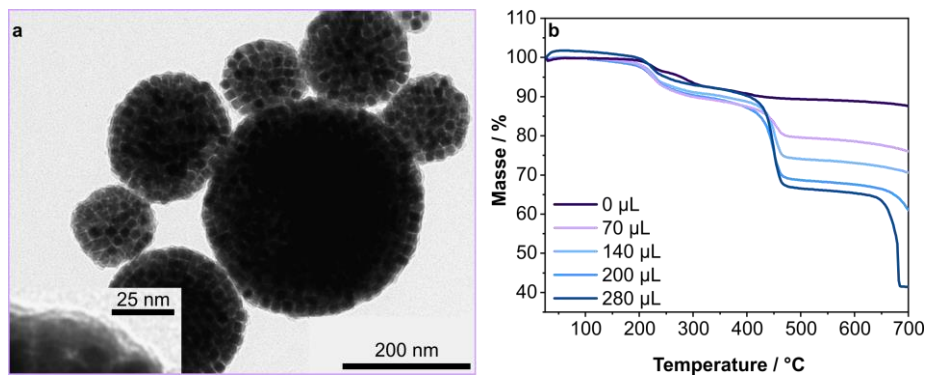


Abbildung A21: a) TEM-Aufnahme von SP, verkapselt mit 70 µL Monomer. b) TGA-Kurven von SP vor der Verkapselung (0 µL) sowie nach der Verkapselung mit steigenden Monomervolumen zwischen 70-280 µL, wie in der Abbildung gezeigt. Mit freundlicher Genehmigung übersetzt nach Klauke et al.^[2] Lizenz: CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

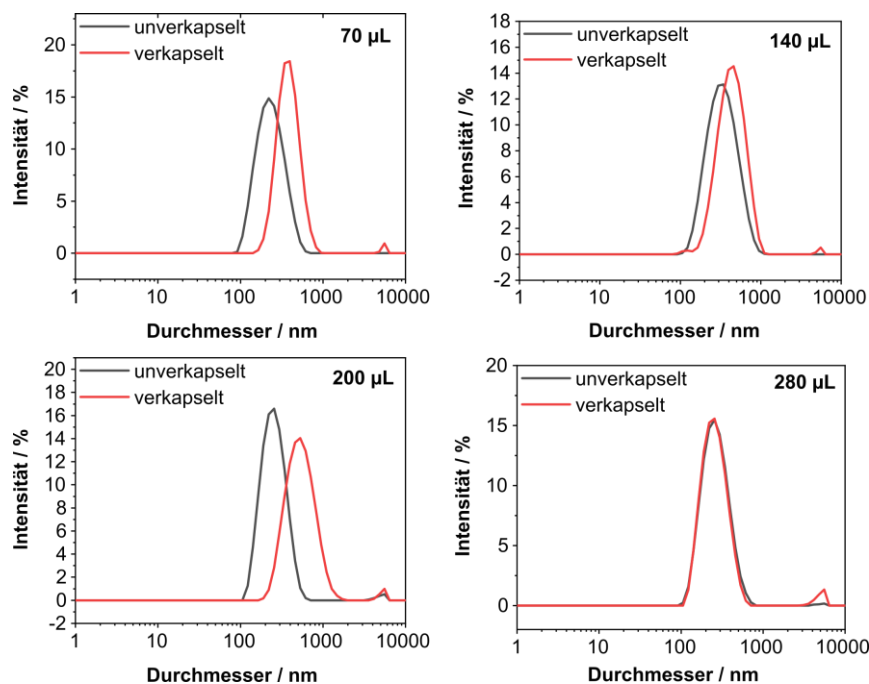


Abbildung A22: DLS-Intensitätsverteilungen von SP vor (graue Kurve) bzw. nach (rote Kurve) der Verkapselung mit Monomervolumen zwischen 70-280 µL und anschließender magnetischer Separation. Mit freundlicher Genehmigung übersetzt nach Klauke et al.^[2] Lizenz: CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

Tabelle A8: PDI und *z-average* Werte erhalten aus den DLS-Messungen der SP vor und nach der Verkapselung inkl. magnetischer Separation (Sep.). Für die Proben verkapselt mit 70 und 140 μL Monomer sind zusätzlich auch der PDI und die *z-average* Werte gemessen direkt nach der ATRP gezeigt.^[2]

	70 μL			140 μL			200 μL		280 μL	
	Vor ATRP	Nach ATRP	Nach Sep.	Vor ATRP	Nach ATRP	Nach Sep.	Vor ATRP	Nach Sep.	Vor ATRP	Nach Sep.
PDI	0.117	0.196	0.402	0.138	0.171	0.267	0.213	0.235	0.162	0.203
<i>Z-average</i> [nm]	214	260	446	302	278	446	256	236	251	256
DLS Maximum [nm]	221.8	257.3	401.4	338.1	294.9	459.9	257.7	534.2	256.6	255.7

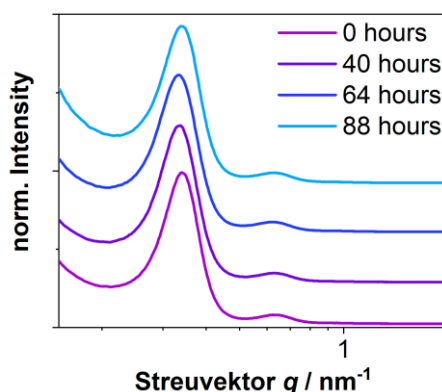


Abbildung A23: SAXS-Messungen von verkapselten SP basierend auf 15 nm kubischen SPIONs nach der Verkapselung und einer anschließenden Temperaturbehandlung bei 60 °C für verschiedene Zeitintervalle wie angegeben.

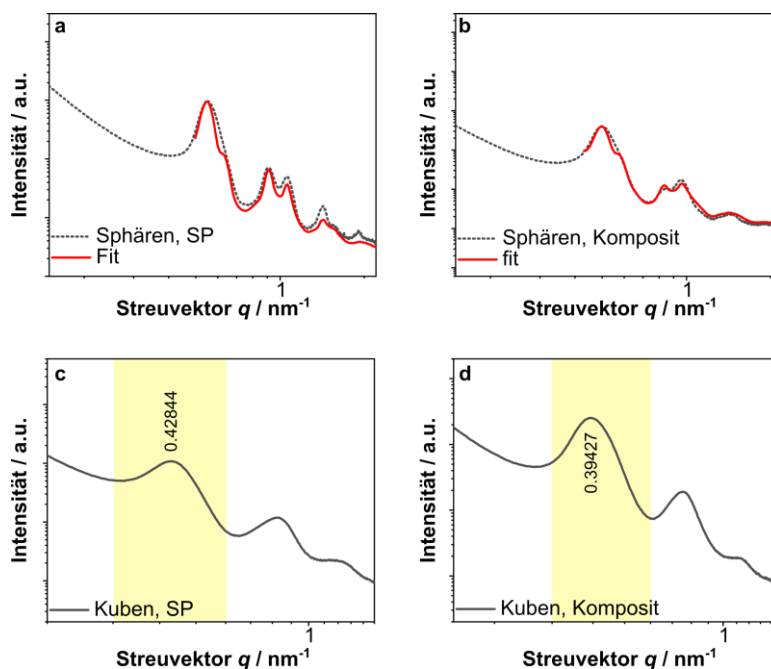


Abbildung A24: SAXS-Kurven der SP basierend auf sphärischen SPIONs (sSP, graue gestrichelte Linie) inkl. der fcc Fits (rote Linie) vor (a) und nach (b) der Verkapselung. SAXS-Kurven von SP basierend auf kubischen SPIONs (kSP) vor (c) und nach (d) der Verkapselung. Die hellgelbe Markierung zeigt den Bereich der Peakanalyse an. Alle gezeigten Kurven wurden an eingetrockneten SP auf Kapton Folie gemessen. Mit freundlicher Genehmigung übersetzt nach Klauke et al.^[2] Lizenz: CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

Tabelle A9: Fcc Gitterparameter, Nächster-Nachbar-Abstand, Radius und Domänengröße der SP basierend auf sphärischen SPIONs vor der Verkapselung (sSP) und Nanokomposite nach der Verkapselung (sSP, NK). Die Werte wurden aus den fcc Fits (s. Abbildung A24a, b) erhalten. Die SAXS-Messungen wurden an eingetrockneten SP auf Kapton Folie durchgeführt.^[2]

Probe	Fcc [nm]	Nächster Nachbar [nm]	Radius [nm]	Domäne [nm]
sSP	19.5	13.8	6.3	106
sSP, NK	21.5	15.2	6.4	109

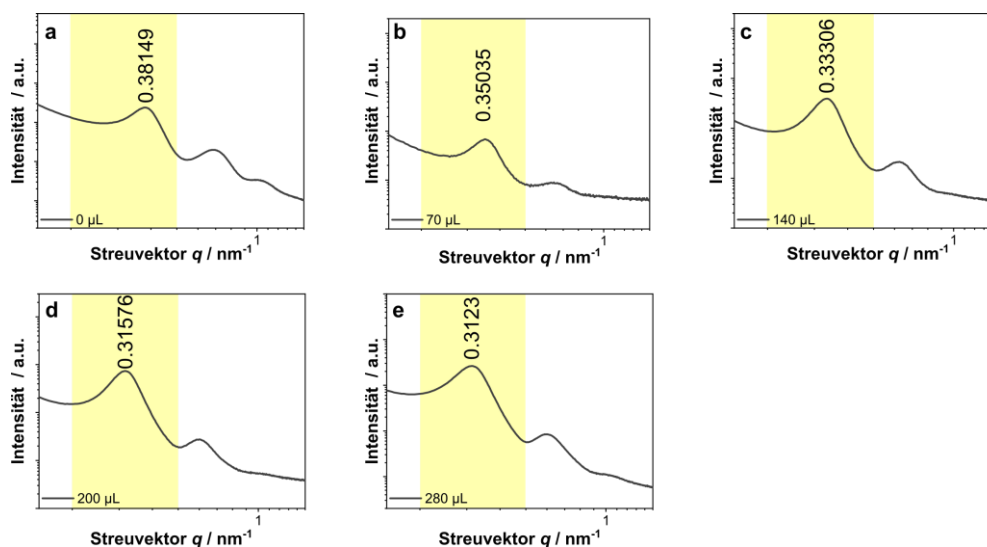


Abbildung A25: SAXS-Kurven einer wässrigen DTAB-Lösung von SP aus kubischen SPIONs wie assembliert (0 μL , a) bzw. nach der Verkapselung mit Monomervolumen zwischen 70-280 μL (b-e). Die gelben Markierungen zeigen die Bereiche, in denen die Peakanalysen durchgeführt wurden. Mit freundlicher Genehmigung übersetzt nach Klauke et al.^[2] Lizenz: CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

Tabelle A10: Berechnete Kante-zu-Kante Abstände für SP aus kubischen SPIONs vor der ATRP (0 μL) sowie nach der Verkapselung mit Monomervolumen zwischen 70-280 μL . Zur Ermittlung des Kante-zu-Kante Abstands wurde zunächst der Gitterparameter L bestimmt und davon die Kantenlänge s der Nanocubes, ermittelt aus TEM Auszählungen, abgezogen. Die gelb markierten Daten wurden durch Messung von dispergierten SP (in DTAB) erhalten. Die übrigen Daten wurden an eingetrockneten SP auf Kapton Folie gemessen.^[2]

Monomervolumen [μL]	Streuvektor q [nm^{-1}]	Gitterparameter L [nm]	Kantenlänge s [nm]	Genäherter Kante-zu-Kante Abstand [nm]
0 (vor ATRP)	0.428	14.7	12.2 \pm 1.4	2.5
70	0.394	15.9	12.2 \pm 1.4	3.7
0 (vor ATRP)	0.381	16.5	15.1 \pm 1.5	1.4
70	0.350	18.0	15.1 \pm 1.5	2.9
140	0.333	19.0	15.1 \pm 1.5	3.9
200	0.316	19.9	15.1 \pm 1.5	4.8
280	0.312	20.1	15.1 \pm 1.5	5.0

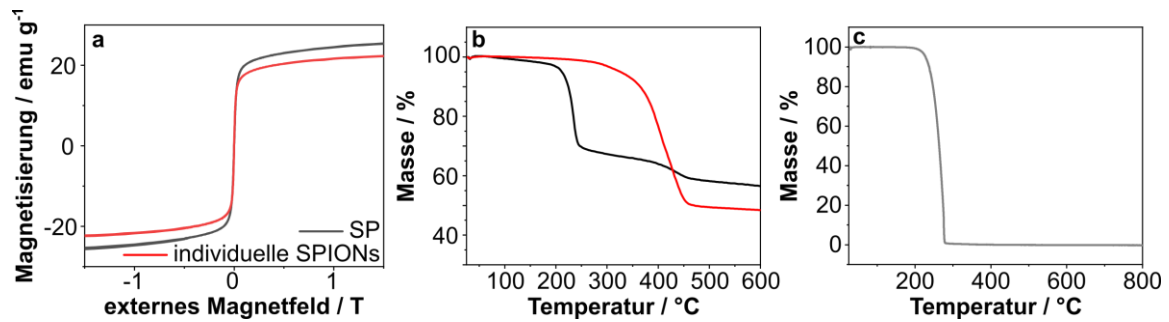


Abbildung A26: a) VSM-Kurven normiert auf die Masse von verkapselten SP und individuell verkapselten SPIONs (Monomervolumen 140 μL , basierend auf 15 nm kubischen SPIONs. b) Die TGA-Masseverluste bei 600 $^{\circ}\text{C}$ wurden für die Normierung auf den anorganischen Anteil verwendet. Das unterschiedliche Zersetzungsverhalten ist auf die Aufarbeitungsmethode der SP sowie die verwendeten Tenside DTAB (SP) bzw. Brij[®] S20 (SPIONs) zurückzuführen. c) TGA-Messung des Tensids DTAB, das für die Assemblierung von SP verwendet wurde. Der Masseverlust stimmt mit dem ersten Masseverlust bei ca. 220 $^{\circ}\text{C}$ in b) überein. Mit freundlicher Genehmigung übersetzt nach Klauke et al.^[2] Lizenz: CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

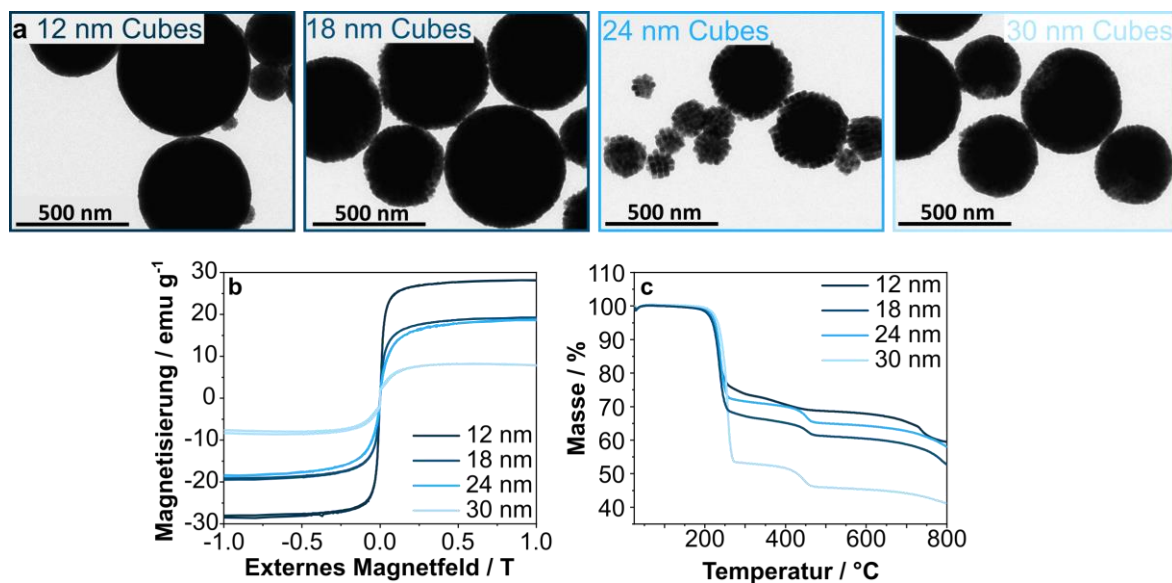


Abbildung A27: a) TEM-Aufnahmen von SP basierend auf SPIONs mit Kantenlängen zwischen 12-30 nm, wie in der Abbildung angezeigt. b) VSM-Kurven normiert auf die Masse von denselben SP (inkl. Organik). Die Verkapselungen wurden mit jeweils 70 μL Monomer durchgeführt. c) Die TGA-Messungen derselben Proben wurden für die Normierung auf den anorganischen Anteil verwendet (vgl. Abbildung 48). Die starken Masseverluste bei ~ 200 $^{\circ}\text{C}$ sind auf die Zersetzung von DTAB zurückzuführen, das aufgrund der hier genutzten Methode zur Aufreinigung der SPIONs nicht vollständig entfernt wurde (vgl. Abbildung A26c). Mit freundlicher Genehmigung verändert nach Klauke et al.^[2] Lizenz: CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

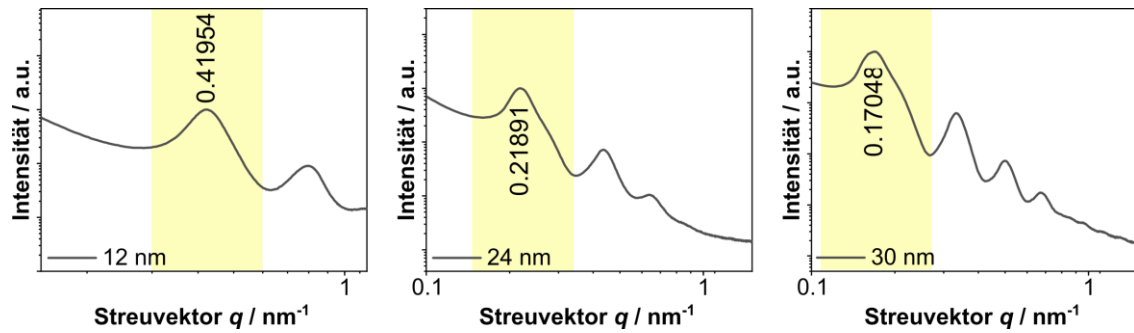


Abbildung A28: SAXS-Kurven von mit 70 μL Monomer verkapselten SP bestehend aus kubischen SPIONs mit Kantenlängen von 12-30 nm. Die hervorgehobenen Bereiche wurden für die Peakanalyse zur Bestimmung des Streuvektors des ersten Reflexes herangezogen. Alle SAXS-Kurven wurden an dispergierten SP in wässriger DTAB-Lösung gemessen.

Tabelle A11: Berechnete Kante-zu-Kante Abstände für SP bestehend aus kubischen SPIONs mit Kantenlängen zwischen 12-30 nm nach der Verkapselung mit 70 μL Monomer. Zur Ermittlung des Kante-zu-Kante Abstandes wurde zunächst der Gitterparameter L bestimmt und davon die Kantenlänge s der Nanocubes, ermittelt aus TEM Auszählungen, abgezogen. Die SAXS Daten wurden von dispergierten SP in wässriger DTAB-Lösung erhalten.

SPION Probenbezeichnung	Streuvektor q [nm^{-1}]	Gitterparameter L [nm]	Kantenlänge s [nm]	Genäherter Kante-zu-Kante Abstand [nm]
12	0.420	15.0	12.2 ± 1.4	2.8
24	0.219	28.7	23.5 ± 2.4	5.2
30	0.171	36.7	30.4 ± 2.1	6.3

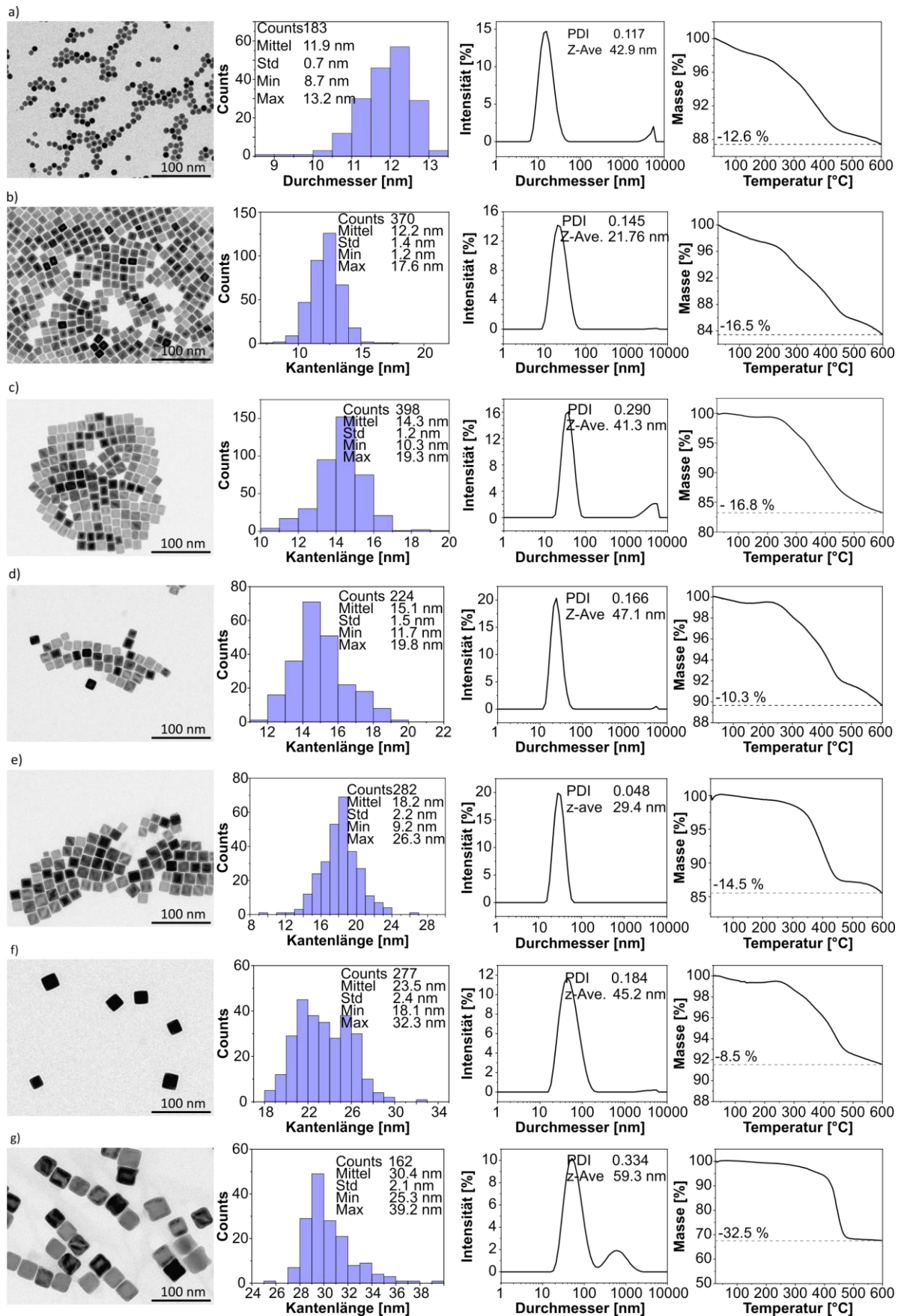


Abbildung A29: TEM, DLS und TGA Charakterisierung der sphärischen (a) und kubischen (b-g) SPIONs unterschiedlicher Kantenlängen, die für die Assemblierung in SP mit anschließender AGET ATRP verwendet wurden. Mit freundlicher Genehmigung übersetzt nach Klauke et al.^[2] Lizenz: CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

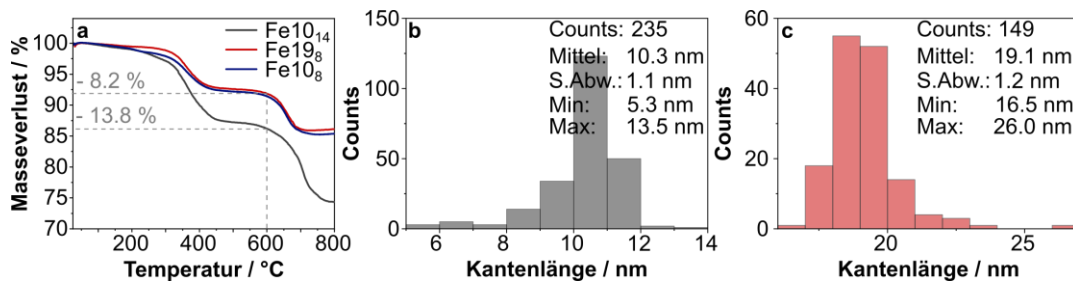


Abbildung A30: a) TGA-Messungen der SPION-Proben Fe₁₀₁₄, Fe₁₉₈ und Fe₁₀₈ zeigen abnehmende Masseverluste mit zunehmender Anzahl an Fällungsschritten bzw. zunehmender Kantenlänge. Histogramme der TEM Auswertungen für die SPIONS der Proben Fe₁₀₁₄ (b) und Fe₁₉₈ (c).

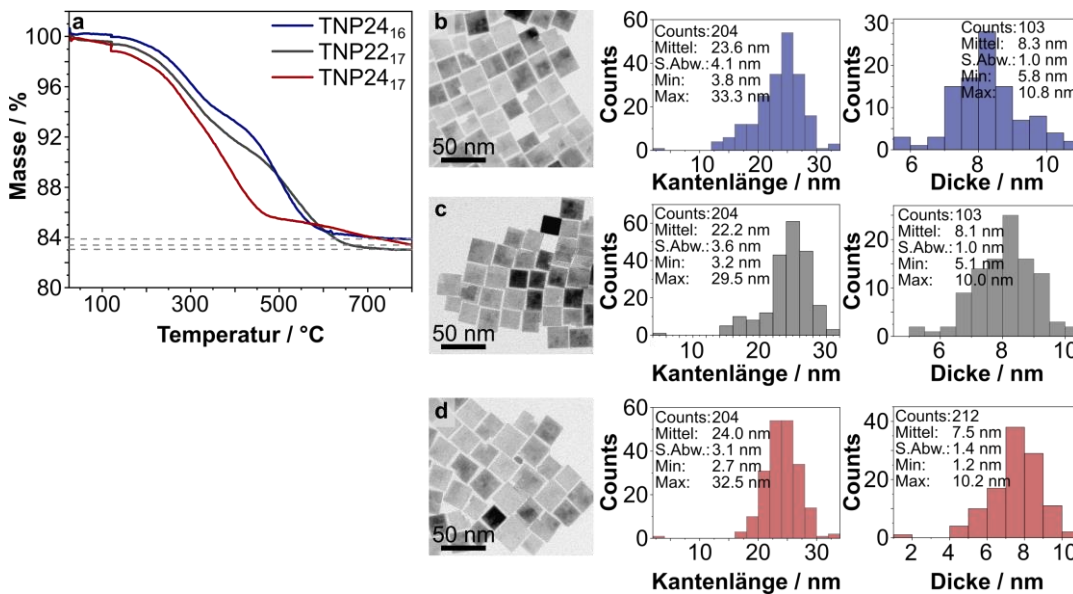


Abbildung A31: TGA-Kurven von TNPs der Proben TNP₂₄₁₆, TNP₂₂₁₇ und TNP₂₄₁₇ wie angezeigt (a). TEM-Aufnahmen und Histogramme der Kantenlänge bzw. Dicke der TNP Charges Fe₂₄₁₆ (b), TNP₂₂₁₇ (c) und TNP₂₄₁₇ (d).^[193]

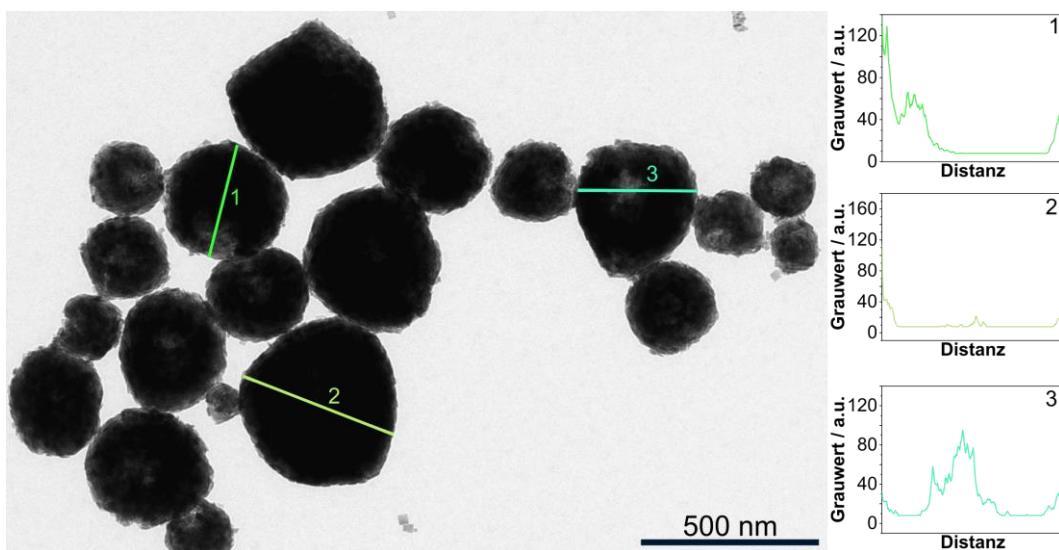


Abbildung A32: Beispielhafte TEM-Aufnahme von hybriden SP bestehend aus Fe₁₀₁₄ und TNP₂₄₁₆ in einem Gewichtsverhältnis von 20/80. Die Graphen zeigen die Grauwert-Profile entlang der eingezeichneten Geraden in der TEM Abbildung. Die Grauwertänderungen lassen Rückschlüsse auf hohle Strukturen und deren Position zu.

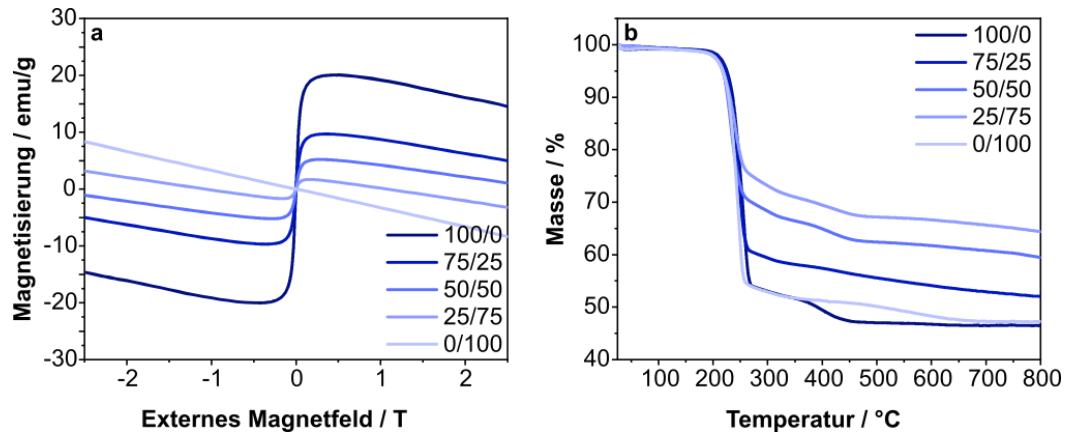


Abbildung A33: a) Aufgenommene VSM-Kurven von hybriden SP bestehend aus Fe_{108} und TNP_{2417} . Die Kurven wurden auf die Probenmasse normiert und zeigen den Diamagnetismus von Wasser. Dieser überlagert das Signal der SPIONS. b) TGA-Kurven derselben Proben, die für die Normierung auf den anorganischen Anteil verwendet wurden. Der Masseverlust wurde dafür bei 600 °C abgelesen.

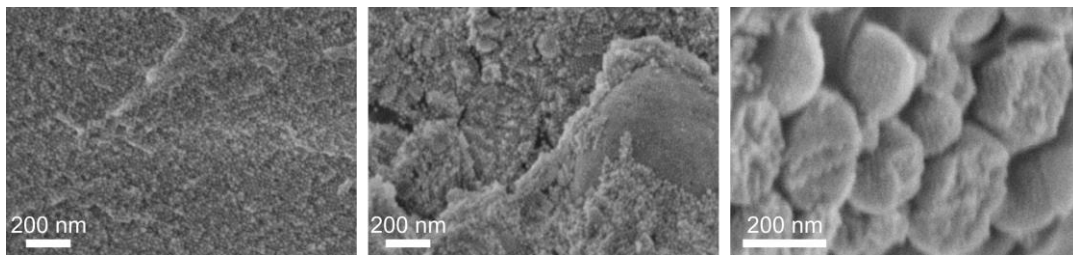


Abbildung A34: REM-Aufnahmen von SP/Vitrimer Nanokompositen mit einem Füllgrad von 50 Gew.%. Die SP sind während des Pressens überwiegend zerstört worden.

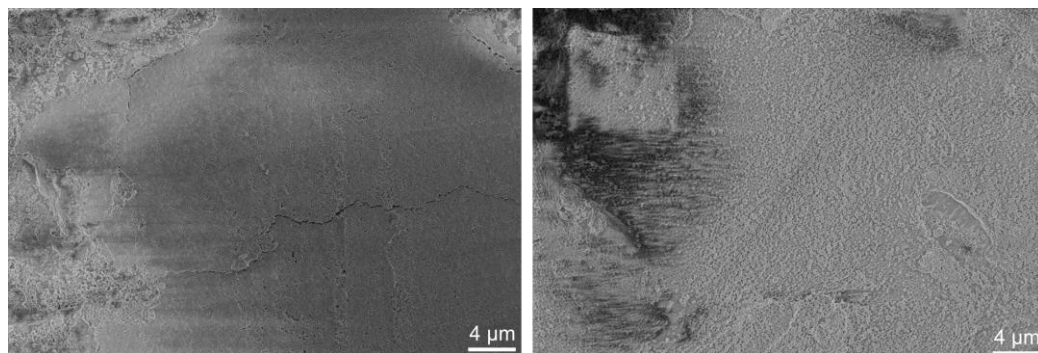


Abbildung A35: REM-Aufnahmen von SP/VIPOXY-Nanokompositen mit anorganischen Füllgraden von 30 % (links) und 70 % (rechts) zeigen, dass die SP nicht homogen verteilt sind.

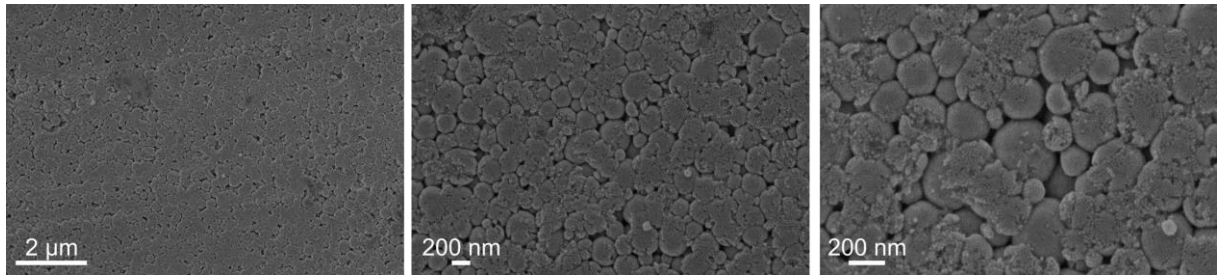


Abbildung A36: REM-Aufnahmen von SP/VIPOXY-Nanokompositen mit einem Füllgrad von 50 Gew.% zeigen Bereiche, in denen die SP eine gewisse Ordnung aufweisen. Zusätzlich zeigen die Aufnahmen dass die SP scheinbar ihre Form verändert haben.

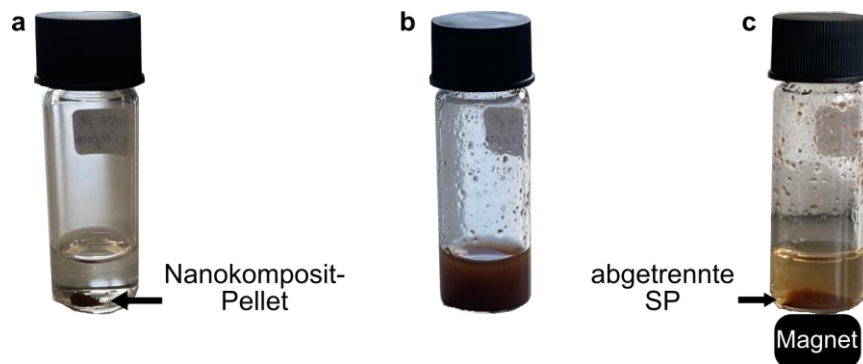


Abbildung A37: Auflösungsprozess von SP/VIPOXY-Nanokompositen. Das Pellet wird über 7 Tage in konzentrierte Essigsäure gelagert (a). Dabei beginnt das Komposit, sich aufzulösen (b). Die SP können magnetisch von der Essigsäure abgetrennt werden (c). Es war allerdings nicht möglich, dass Nanokomposit vollständig aufzulösen.

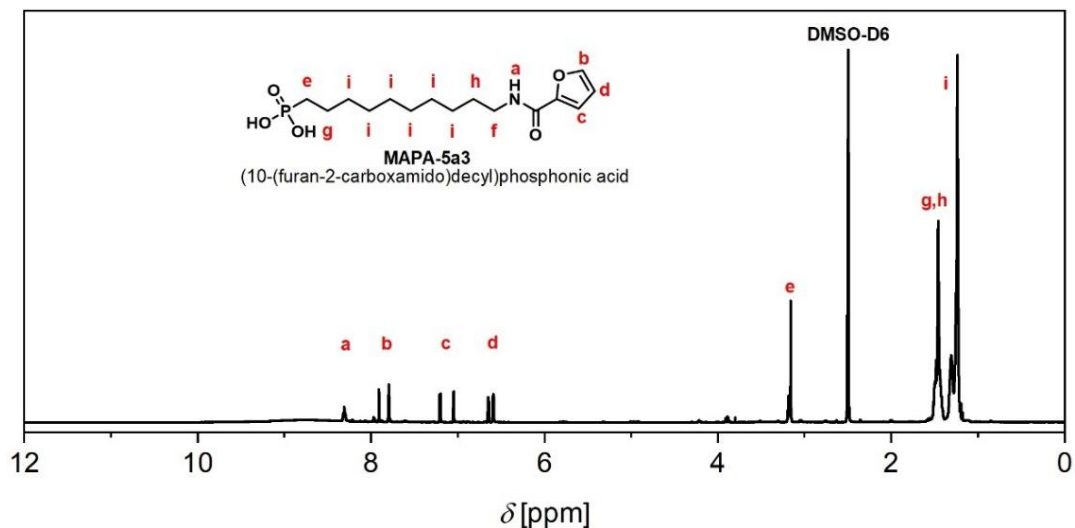


Abbildung A38: $^1\text{H-NMR}$ des FDPA Liganden. Die Signale sind den entsprechenden Kohlenstoffatomen zugeordnet.^[35]

Die benötigte Masse an BiB-UDPA für eine Monolagenbelegung auf der SP-Oberfläche kann annäherungsweise durch die folgenden Gleichungen 19-23 berechnet werden.^[2,160] Die Gleichungen basieren auf vorausgegangenen Arbeiten von Kampferbeck et al.^[143] Zuerst kann die Oberfläche A_{SP} eines SP aus dem hydrodynamischen Radius r aus DLS-Messungen über Gleichung 19 abgeschätzt werden. Die Berechnung der Gesamtanzahl an SP N in einer Probe erfolgt über Gleichung 20. Darin sind ρ die Dichte von Magnetit ($\rho = 5.2 \cdot 10^{-18} \text{ mg nm}^{-3}$)^[260] und m die Gesamtmasse der Probe.

$$A_{SP} = 4\pi r^2 \quad (19)$$

$$N = \frac{3m}{4\pi\rho r^3} \quad (20)$$

Die Gesamtoberfläche der Probe A_{Ges} wird nach Gleichung 21 aus der Multiplikation der Oberfläche eines SP mit der Anzahl der SP erhalten.

$$A_{Ges} = A_{SP} \cdot N \quad (21)$$

Aus A_{Ges} (in nm^2) kann mit der Avogadro-Konstante N_A , der molaren Masse von BiB-UDPA $M_{\text{BiB-UDPA}}$ sowie der Monolagenbelegung von BiB-UDPA ($3.3 \text{ Liganden nm}^{-2}$)^[196] auf Magnetit die benötigte Masse an BiB-UDPA $m_{\text{BiB-UDPA}}$ berechnet werden. Dies ist in Gleichung 22 zu sehen. Gleichung 23 fasst die Gleichungen 19-22 zusammen.

$$m_{\text{BiB-UDPA}} = \frac{3.3 \text{ nm}^{-2} \cdot A_{Ges} \cdot M_{\text{BiB-UDPA}}}{N_A} \quad (22)$$

$$m_{\text{BiB-UDPA}} = \frac{9.9 \text{ nm}^{-2} \cdot m \cdot M_{\text{BiB-UDPA}}}{\rho \cdot r \cdot N_A} \quad (23)$$










B. Sicherheitshinweise

Tabelle B.1 zeigt die Gefahrensymbole sowie die H- und P-Sätze der verwendeten Chemikalien nach dem global harmonisierten System (GHS).^[261-264]

Tabelle B1: GHS-Gefahrenpiktogramme, H- und P-Sätze der verwendeten Chemikalien.^[261-264]

Chemikalie	GHS-Gefahrensymbol und Signalwort	H-Sätze	P-Sätze
Aceton	 Gefahr	225, 319, 336, EUH066	210, 233, 240, 241, 242, 305+351+338
Ascorbinsäure	Kein gefährlicher Stoff nach GHS.		
BiB-UDPA	 Achtung	315, 319, 335	280, 305+351+338, 337+313
Brij S20®	 Achtung	302	264, 270, 301+312, 501
Chloroform	 Gefahr	302, 331, 315, 319, 351, 361d, 336, 372, 412	201, 273, 301+312+330, 302+352, 304+340+311, 308+313
1,4-Divinylbenzol	 Achtung	315, 317, 319, 411	261, 264, 273, 280, 302+352, 305+351+338
Dodecylphosphonsäure	 Gefahr	314, 373	280, 301+330+331, 305+351+338, 310, 303+361+353
Dodecyltrimethylammoniumbromid	 Gefahr	301, 315, 319, 410	264, 270, 273, 301+310, 302+352, 305+351+338
Eisenoxidhydroxid (Goethit)	Kein gefährlicher Stoff nach GHS.		
Essigsäure (100 %)	 Gefahr	226, 314	210, 280, 301+330+331, 303+361+353, 305+351+338, 310

Fortsetzung Tabelle B1: GHS-Gefahrenpiktogramme, H- und P-Sätze der verwendeten Chemikalien.^[261-264]

Chemikalie	GHS-Gefahrensymbol und Signalwort	H-Sätze	P-Sätze
Ethanol	 Gefahr	225, 319	210, 233, 240, 241, 242, 305+351+338
Kaliumbromid	 Achtung	319	305+351+338
Kaliumchlorid	Kein gefährlicher Stoff nach GHS.		
Kupfer(II)bromid	 Gefahr	302, 314	280, 305+351+338, 310
Methanol	 Gefahr	225, 301+311+331, 370	210, 233, 280, 301+310, 303+361+353, 304+340+311
Natriumoleat	Kein gefährlicher Stoff nach GHS.		
<i>n</i> -Hexan	 Gefahr	225, 304, 315, 336, 361f, 373, 411	201, 210, 273, 301+330+331, 302+352, 308+313
1-Octadecen	 Gefahr	304	301, 310, 331, 405, 501
Ölsäure	Kein gefährlicher Stoff nach GHS.		
Oleylphosphat	 Achtung	315, 319	264, 280, 302+352+332+313+362+364, 305+351+338+337+313
Oleylamin	 Gefahr	302, 304, 314, 335, 373, 410	273, 280, 301+330+331, 303+361+353, 304+340+310, 305+351+338
Styrol	 Gefahr	226, 304, 332, 315, 319, 335, 361d, 372, 412	210, 280, 301+310, 331, 303+361+353, 404+340

Fortsetzung Tabelle B1: GHS-Gefahrenpiktogramme, H- und P-Sätze der verwendeten Chemikalien.^[261-264]

Chemikalie	GHS-Gefahrensymbol und Signalwort	H-Sätze	P-Sätze
Tetrahydrofuran	 Gefahr	225, 302, 319, 335, 336, 351, EUH019	210, 280, 301+312+330, 305+351+338, 370+378, 403+235
Toluol	 Gefahr	225, 315, 361d, 336, 373, 304, 412	202, 210, 273, 301+310, 303+361+353, 331
4-Vinylbenzoesäure	 Achtung	315, 319, 335	261, 264, 271, 280, 302+352, 305+351+338
4-Vinylbenzylamin	 Achtung	315, 319	264, 280, 302+352+332+313+362+364, 305+351+338+337+313

Die verwendeten kanzerogenen, mutagenen und/oder reproduktionstoxischen (KMR) Chemikalien sowie deren Klassifizierung und Menge sind in Tabelle B.2 dargestellt.^[265]

Tabelle B2: Verwendete KMR Substanzen mit Klassifizierung und Menge.^[265]

CAS-Nummer	Substanz	Kategorie	Menge [mL]
67-66-3	Chloroform	K: 1b, Rd: 2	1000
110-54-3	<i>n</i> -Hexan	Rf: 2	50
100-42-5	Styrol	Rd: 2	5
109-99-9	Tetrahydrofuran	K: 2	100
108-88-3	Toluol	Rd: 2	10000

C. Danksagung

Zum Ende dieser Arbeit möchte ich mich noch bei allen Personen bedanken, die mich während der letzten vier Jahre begleitet und unterstützt haben. Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Horst Weller für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und PD Dr. Tobias Vossmeier für die Möglichkeit, an diesem vielseitigen Promotionsthema arbeiten zu dürfen. Weiterhin danke ich auch Prof. Dr. Volker Abetz für die Unterstützung und Mitbetreuung der SPION/Vitrimer Projekte.

Prof. Dr. Alf Mews möchte ich für das Verfassen des Zweitgutachtens danken.

Für jegliche Unterstützung bei Fragen rund um organisatorische Abläufe danke ich Marion Manin.

Während meiner Promotionszeit hatte ich die Möglichkeit in verschiedenen Kooperationen innerhalb des SFB 986 mitzuarbeiten. Besonders bedanken möchte ich mich dafür bei Florian, Gloria und Philipp für die produktive Zusammenarbeit an Vitrimer-basierten Nanokompositen. Es hat mir immer viel Spaß gemacht, die neuen Ergebnisse mit Euch zu diskutieren und weiterführende Versuche zu planen. Weiterhin danke ich Alexander, Viktoriya, Jasmin und Diletta für die Kooperation bezüglich der irreversibel vernetzten Nanokompositen. Jana danke ich für die Synthese und Charakterisierung der TNPs für hybride SP sowie der Unterstützung bei deren Verkapselung.

Zusätzlich hatte ich im Rahmen der Graduiertenschule des SFB 986 die Möglichkeit, Doktoranden aus anderen Arbeitsgruppen und aus anderen Themengebieten kennenzulernen. Bei Euch allen möchte ich mich für die humorvollen und informativen Meetings bedanken, durch die ich viel über andere Forschungsgebiete lernen durfte. Insbesondere möchte ich auch Layla und Clemens für die Organisation dieser Meetings danken.

In dieser Arbeit sind viele Messungen gezeigt, die von verschiedenen Serviceabteilungen der Universität Hamburg durchgeführt wurden. Hier möchte ich mich insbesondere bei Stefan Werner, Robert Schön, Andrea Köppen und Dr. Charlotte Ruhmlied von der Elektronenmikroskopie-Abteilung für das Messen unzähliger Proben und Diskussionen über die Aufnahmen bedanken. Ebenfalls danke ich Nina Schober, Charis Schlundt und Isabelle Nevoigt für die Messungen der XRD-Diffraktogramme. Mein Dank für die ICP und AAS-Messungen gilt der Elementanalytik-Abteilung. Für die SAXS-Messungen möchte ich

mich bei Dr. Benedikt Sochor und Dr. Andreas Meyer bedanken. Insbesondere Andreas danke ich auch für die Unterstützung bei der Auswertung dieser Daten.

Meinen Abschlussstudenten und Praktikanten Linda, Sascha, Alice und Florian möchte ich für die tolle Zusammenarbeit und die wertvolle Unterstützung bei der Laborarbeit zu verschiedenen Projekten danken. Zudem möchte ich mich bei Christian für die Hilfe bei der SPION-Synthese bedanken.

Für die vielen fachlichen Gespräche sowie die Unterstützung möchte ich mich bei meinen ehemaligen Bürokollegen Michael, Sebastian, Jil, Christoph, Jana, Sönke, Elena und Aurelia bedanken. Weiterhin danke ich den ehemaligen AK-Weller-Mitgliedern Bendix, Sebastian, Felix, Hauke, Hendrik, Sophia, Nancy, Gregor, Maik und Artur sowie den aktuellen Mitgliedern Finn, Ahir, Svenja, Agnes, Julia, Hauke und Kathrin. Unsere vielen Gespräche, das Beisammensein nach der Arbeit und die Zusammenarbeit haben mir in den letzten Jahren immer viel Spaß bereitet. Mein weiterer Dank gilt den neuen Kollegen aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Nadja C. Bigall.

Zum Abschluss möchte ich natürlich meinen Freunden und meiner Familie, insbesondere meinen Eltern Juliane und Stefan sowie meiner Schwester Sarah für die uneingeschränkte Unterstützung während des Studiums und meiner Promotion danken.

D. Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertationsschrift selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt zu haben. Sofern im Zuge der Erstellung der vorliegenden Dissertationsschrift generative künstliche Intelligenz (gKI) basierte elektronische Hilfsmittel verwendet wurden, versichere ich, dass meine eigene Leistung im Vordergrund stand und dass eine vollständige Dokumentation aller verwendeten Hilfsmittel gemäß der Guten wissenschaftlichen Praxis vorliegt. Ich trage Verantwortung für eventuell durch gKI generierte fehlerhafte oder verzerrte Inhalte, fehlerhafte Referenzen, Verstöße gegen das Datenschutz- und Urheberrecht oder Plagiate.

Hamburg, den 15.01.2025

(Lea R. Klauke)