



Universität Hamburg
Fakultät für Mathematik,
Informatik und Naturwissenschaften
Fachbereich Chemie

Synthese und Funktionalisierung von Eisenoxid-Nanopartikeln zur Optimierung der Eigenschaften von Nanokompositmaterialien

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von
Michael Kampferbeck

Institut für Physikalische Chemie
Universität Hamburg

2021

Dissertation

Titel: Synthese und Funktionalisierung von Eisenoxid-Nanopartikeln zur Optimierung der Eigenschaften von Nanokompositmaterialien

Eingereicht von: Michael Kampferbeck
Matr. Nr.: 6318820
Kontakt: Michael.Kampferbeck@gmx.de
Eingereicht am: 23.09.2021

Universität: Universität Hamburg
Fakultät: Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften
Fachbereich: Chemie
1. Gutachter: Dr. Tobias Vossmeier
2. Gutachter: Prof. Dr. Volker Abetz

Gutachter der Disputation: Prof. Dr. Horst Weller
Prof. Dr. Volker Abetz
PD Dr. Christoph Wutz

Datum der Disputation: 18.02.2022
Datum der Druckfreigabe: 28.02.2022

Die vorliegende Arbeit wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Horst Weller am Institut für Physikalische Chemie der MIN Fakultät an der Universität Hamburg im Zeitraum von April 2017 bis September 2021 durchgeführt. Ein Teil der dargestellten Ergebnisse ist in Kooperation mit anderen Forschungsgruppen innerhalb des Sonderforschungsbereichs SFB 986 – M³ für maßgeschneiderte multiskalige Materialsysteme entstanden. Beteiligt waren Forschungsgruppen der Technischen Universität Hamburg-Harburg (TUHH), des Deutschen Elektronen-Synchrotrons (DESY), des Helmholtz-Zentrum Hereon (ehemals Helmholtz-Zentrum Geesthacht, HZG), sowie weitere Gruppen der Universität Hamburg (UHH).

Publikationsliste

Büsra Bor, Diletta Giuntini, Berta Domènech, Alexander Plunkett, Michael Kampferbeck, Tobias Vossmeier, Horst Weller, Ingo Scheider, Gerold A. Schneider. Constitutive and fracture behavior of ultra-strong supercrystalline nanocomposites. In: Applied Physics Reviews 8 **2021**, 031414. doi: 10.1063/5.0056616

Michael Kampferbeck, Lea R. Klauke, Horst Weller, Tobias Vossmeier. Little Adjustments Significantly Simplify the Gram-Scale Synthesis of High-Quality Iron Oxide Nanocubes. In: Langmuir 37(32) **2021**, 9851–9857. doi: 10.1021/acs.langmuir.1c01456

Büsra Bor, Lydia Heilmann, Berta Domènech, Michael Kampferbeck, Tobias Vossmeier, Horst Weller, Gerold A. Schneider, Diletta Giuntini. Mapping the Mechanical Properties of Hierarchical Supercrystalline Ceramic-Organic Nanocomposites. In: Molecules 25(20) **2020**, 4790. doi: 10.3390/molecules25204790

Berta Domènech, Alexander Plunkett, Michael Kampferbeck, Malte Blankenburg, Büsra Bor, Diletta Giuntini, Tobias Krekeler, Michael Wagstaffe, Heshmat Noei, Andreas Stierle, Martin Ritter, Martin Müller, Tobias Vossmeier, Horst Weller, Gerold A. Schneider. Modulating the Mechanical Properties of Supercrystalline Nanocomposite Materials via Solvent-Ligand Interactions. In: Langmuir 35(43) **2019**, pp. 13893–13903. doi: 10.1021/acs.langmuir.9b01938

Michael Kampferbeck, Tobias Vossmeier, Horst Weller. Cross-Linked Polystyrene Shells Grown on Iron Oxide Nanoparticles via Surface-Grafted AGET-ATRP in Microemulsion. In: Langmuir 35(26) **2019**, pp. 8790–8798. doi: 10.1021/acs.langmuir.9b01060

Berta Domènech, Michael Kampferbeck, Emanuel Larsson, Tobias Krekeler, Büsra Bor, Diletta Giuntini, Malte Blankenburg, Martin Ritter, Martin Müller, Tobias Vossmeier, Horst Weller, Gerold A. Schneider. Hierarchical supercrystalline nanocomposites through

self-assembly of organically-modified ceramic nanoparticles. In: Scientific Reports 9 **2019**, 3435. doi: 10.1038/s41598-019-39934-4

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	1
2	Abstract	5
3	Einleitung	9
4	Theoretischer Hintergrund	13
4.1	Nanopartikel	13
4.1.1	Synthese anorganischer Nanopartikeln	15
4.1.2	Formkontrollierte Nanopartikelsynthese	21
4.1.3	Eisenoxid-Nanopartikel	22
4.2	Oberflächenmodifikation	25
4.2.1	Niedermolekulare Modifikation mit Liganden	25
4.2.2	Hochmolekulare Modifikation durch Polymerverkapselung	27
4.3	Nanokompositmaterialien	39
4.4	Hierarchisch strukturierte Materialien	48
4.4.1	Vorbilder in der Natur: Dentin, Perlmutter, Knochen	49
4.4.2	Synthesestrategien für die Darstellung künstlicher hierarchischer Materialien	51
5	Aufgabenstellung	57
6	Ergebnisse und Diskussion	61
6.1	Hierarchisch strukturierte Kompositmaterialien	61
6.1.1	Charakterisierung der Ligandenaustauschreaktionen	62
6.1.2	Struktur und Eigenschaften der ersten Hierarchieebene	71
6.2	Verkapselung mittels AGET-ATRP in Mikroemulsion	91
6.2.1	Variation von Schalendicke und Quervernetzungsgrad	95
6.2.2	Funktionalisierung der Polymerhüllen	105

6.2.3	Einbettung der verkapselten Nanopartikel in eine Polyurethan-Vitrimmer-Matrix	116
6.3	Clusterassemblierung und Verkapselung von Eisenoxid-Nanopartikeln . .	120
6.4	Synthese kubischer Eisenoxid-Nanopartikel	124
7	Fazit und Ausblick	133
8	Experimenteller Teil	137
8.1	Verwendete Materialien	137
8.2	Analytische Methoden	138
8.2.1	Kernspinresonanz (NMR)-Spektroskopie	138
8.2.2	Dynamische Lichtstreuung (DLS)	138
8.2.3	Messung des Zeta-Potentials	138
8.2.4	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	138
8.2.5	Thermogravimetrische Analyse (TGA)	139
8.2.6	UV-Vis-Spektroskopie	139
8.2.7	Infrarotspektroskopie (ATR-FTIR)	139
8.2.8	Elementaranalyse	139
8.3	Synthetische Methoden	140
8.3.1	Sphärische Eisenoxid-Nanopartikel	140
8.3.2	Kubische Eisenoxid-Nanopartikel	141
8.3.3	<i>cis</i> -9-Octadecenylphosphonsäure (OPA)	141
8.3.4	11-(2-Bromoisobutyrat)-undecyl-1-phosphonsäure (BiB-UDPA) .	143
8.3.5	<i>N,N</i> -Bis(2-pyridylmethyl)octadecylamin (BPMODA)	146
8.4	Ligandenaustauschprotokolle	147
8.4.1	SPIONs@OPh	147
8.4.2	SPIONs@OPA	147
8.4.3	SPIONs@ODPA	148
8.4.4	SPIONs@BiB-UDPA	148
8.5	Polymerverkapselung der Nanopartikel mittels AGET-ATRP in Mikroemulsion	149
8.6	Assemblierung von Eisenoxid-Nanopartikeln zu Suprapartikeln	149
8.7	Polymerverkapselung der Nanopartikel-Cluster	150
8.8	Weitere experimentelle Methoden	151
8.8.1	Permeabilitätstests der in Mikroemulsion synthetisierten Polymerhüllen	151
8.8.2	Leitfähigkeitstitation	151
8.8.3	Bestimmung der Hansen-Löslichkeitsparameter von OPh	152

A Anhang	153
A.1 Elementaranalyse der Nanopartikel nach Ligandenaustausch	153
A.2 Bestimmung des HSP von OPh	154
A.3 ATR-FTIR-Spektren	157
A.4 Größenverteilungen nach DLS	158
A.5 Größenstatistiken	163
A.6 Leitfähigkeitstitrationskurven	164
A.7 Berechnung der theoretischen Anzahl funktioneller Gruppen der verkapselten und modifizierten Nanopartikel	168
A.8 Rietveld-Analyse	169
A.9 Chemikalienverzeichnis	171
Literatur	177
Danksagung	199
Eidesstattliche Erklärung	201

Abbildungsverzeichnis

4.1	Das System „Nanopartikel“	15
4.2	Hydrolyse und Kondensation in der Sol-Gel-Synthese	17
4.3	LaMer-Modell	20
4.4	Verkapselung von Nanopartikeln in Mizellen aus Diblockcopolymeren nach Pösel <i>et al.</i>	28
4.5	Verkapselung von Nanopartikeln mittels Saat-Emulsionspolymerisation nach Kloust <i>et al.</i>	30
4.6	Oberflächeninitiierte Polymerisationstechniken	32
4.7	Mechanismus der klassischen ATRP	34
4.8	Übersicht wichtigster Emulsionssysteme	36
4.9	Mechanismus der AGET-ATRP	38
4.10	Partikel-Partikel-Wechselwirkungen nach der DLVO-Theorie	45
4.11	Thermisch induzierte Vernetzung von Nanopartikel-Assemblaten	47
4.12	Vom Nanopartikel zum hierarchisch strukturierten Material	49
4.13	Zweite Hierarchieebene mittels Wirbelschicht-Granulation	53
4.14	Clusterassemblierung durch Phasentransfer	54
5.1	Strukturen der verwendeten Liganden	57
5.2	Oberflächeninitiierte Verkapselung mittels AGET-ATRP	59
6.1	Reduktion des Organikanteils durch multiple Waschschrte	63
6.2	TGA der mit OPh modifizierten Nanopartikel	67
6.3	TGA der mit OPA und ODPA modifizierten Nanopartikel	68
6.4	ATR-FTIR-Charakterisierung des Ligandenaustauschs	70
6.5	SEM-Aufnahmen der aus OPh assemblierten Kompositmaterialien	73
6.6	SR μ CT-Schichtaufnahme des aus OPh ₂ assemblierten Kompositmaterials	74
6.7	Mechanische Charakterisierung der aus OPh ₁ und OPh ₂ präparierten Kompositmaterialien	75
6.8	SEM-Aufnahmen der aus DCM und Toluol assemblierten Kompositmate- rialien	77

6.9	Darstellung der zur Assemblierung verwendeten Lösungsmittel und der Liganden im Hansen-Löslichkeitsraum	79
6.10	Mechanische Eigenschaften der aus DCM, Chloroform und Toluol assemblierten und bei 325 °C vernetzten Kompositmaterialien	80
6.11	Mechanische Eigenschaften der aus Toluol assemblierten Kompositmaterialien mit verschiedenen Liganden nach Vernetzung bei 325 °C	82
6.12	Zersetzungsprofil der verwendeten Liganden während der thermischen Vernetzung	84
6.13	Autoxidation und Vernetzung ungesättigter Fettsäuren	86
6.14	Elementaranalytische Charakterisierung der vernetzten Materialsysteme	87
6.15	Hypothetischer Vernetzungsmechanismus unter Schutzgasatmosphäre	90
6.16	Struktur des Liganden BiB-UDPA	92
6.17	Charakterisierung des Ligandenaustauschs mit BiB-UDPA	93
6.18	Struktur der Kupfer-Katalysatorkomplexe	95
6.19	Einstellung der Schalendicke durch Variation der Monomermenge	96
6.20	Struktur der verwendeten Tenside	99
6.21	TEM-Aufnahmen der Verkapselung mit unterschiedlichen Tensiden	99
6.22	DLS verkapselter Nanopartikel mit unterschiedlichen Vernetzungsgraden	100
6.23	Zeitaufgelöste UV-Vis-Messung der Zersetzung verkapselter Eisenoxid-Nanopartikel	101
6.24	Permeabilitätstests der Polymerhüllen	103
6.25	TEM-Aufnahmen modifizierter verkapselter Eisenoxid-Nanopartikel	107
6.26	pH-abhängige Zeta-Potentiale der modifizierten verkapselten Eisenoxid-Nanopartikel	108
6.27	Quantifizierung der funktionellen Carbonsäuregruppen mittels Leitfähigkeitstitation	110
6.28	Quantifizierung der funktionellen Aminogruppen mittels Leitfähigkeitstitation	112
6.29	pH-abhängige Zeta-Potentiale der bei höheren pH-Werten verkapselten und aminofunktionalisierten Eisenoxid-Nanopartikel	113
6.30	TEM-Aufnahmen und DLS-Zusammenfassung verkapselter und modifizierter Eisenoxid-Nanokuben	115
6.31	Schematischer Aufbau der Nanopartikel-Vitrimer-Kompositmaterialien	117
6.32	Mechanismus und FTIR-Charakterisierung der Bindung von Acetoacetaten an die mit Aminogruppen modifizierten verkapselten Eisenoxid-Nanopartikel	118
6.33	SEM-Aufnahmen eines Eisenoxid-Nanopartikel-Polyurethan-Vitrimer Nanokompositmaterials	119

6.34	DLS und TEM der assemblierten Suprapartikel	122
6.35	TEM und DLS der verkapselten Suprapartikel	123
6.36	Charakterisierung der synthetisierten kubischen Eisenoxid-Nanopartikel .	126
6.37	XRD der kubischen Nanopartikel unter Sauerstoffausschluss	128
6.38	Größeneinstellung kubischer Eisenoxid-Nanopartikel	131
8.1	Syntheschema OPA	141
8.2	Syntheschema BiB-UDPA	143
8.3	Syntheschema BPMODA	146
A.1	Darstellung der getesteten Lösungsmittel im HSP-Raum	156
A.2	FTIR-Spektren der mit OPh, OPA und ODPA modifizierten Nanopartikel	157
A.3	FTIR-Spektrum von SPIONs@BiB-UDPA	157
A.4	DLS: Variation der Schalendicke verkapselter Eisenoxid-Nanopartikel . .	158
A.5	DLS: Variation der Quervernetzung verkapselter Eisenoxid-Nanopartikel	159
A.6	DLS: Variation des verwendeten Tensids	160
A.7	DLS: <i>In situ</i> -Funktionalisierung der Polymerhüllen	161
A.8	DLS: <i>In situ</i> -Funktionalisierung der Polymerhüllen bei pH 11	162
A.9	Größenstatistik zur Bestimmung der unterschiedlichen Schalendicke . . .	163
A.10	Größenstatistik der zur Verkapselung eingesetzten kubischen Eisenoxid- Nanopartikel	163
A.11	Leitfähigkeitstitration der carbonsäurefunktionalisierten Proben	165
A.12	Leitfähigkeitstitration der bei pH 9.5 aminofunktionalisierten Proben . . .	166
A.13	Leitfähigkeitstitration der bei pH 11 aminofunktionalisierten Proben . . .	167
A.14	Rietveld-Analyse kubischer Eisenoxid Nanopartikel	169

Tabellenverzeichnis

6.1	Vergleich der Belegungsdichten nach TGA und EA	69
A.1	Elementaranalyse der Nanopartikel nach Ligandenaustausch mit OPh, OPA und ODPa	153
A.2	HSP-Bestimmung: Übersicht der verwendeten Lösungsmittel	154
A.3	Zusammenfassung der Rietveld-Analyse	170
A.4	Verwendete Chemikalien	171
A.5	Verwendete kanzerogene, mutagene oder reproduktionstoxische Gefahr- stoffe (KMR)	175

Abkürzungsverzeichnis

AGET	<i>Activators Generated by Electron Transfer</i>
AIBN	Azobis(isobutyronitril)
AMCSD	American Mineralogist Crystal Structure Database
AsAc	Ascorbinsäure
ATR-FTIR	Abgeschwächte Totalreflexions-Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (<i>Attenuated Total Reflection-Fourier-Transform Infrared Spectroscopy</i>)
ATRP	Atom-Transfer Radikal Polymerisation
BAS	<i>Basic Autoxidation Scheme</i>
BiB-APTES	<i>N</i> -Bromoisobutyryl-((3-aminopropyl)-triethoxysilan)
BiB-UDPA	11-(2-Bromoisobutyryl)-undecyl-1-phosphonsäure
BPMODA	<i>N,N</i> -Bis(2-pyridylmethyl)octadecylamin
Brij O20	Polyoxyethylen(20)oleylether
Brij S20	Polyoxyethylen(20)stearylether
CAN	Kovalente adaptive Netzwerke (<i>Covalent adaptive networks</i>)
CFK	Carbonfaserverstärkter Kunststoff
cHAP	karbonisiertes Hydroxylapatit
DBE	Dibenzylether
DCM	Dichlormethan
DLS	Dynamische Lichtstreuung

DLVO-Theorie	Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek-Theorie
DMA	Dynamisch-mechanische Analyse
DTAB	Dodecyltrimethylammoniumbromid
DTS	Dispersion Technology Software
DVB	Divinylbenzol
EISA	Evaporations-induzierte Selbstassemblierung (<i>evaporation induced self-assembly</i>)
ESI-MS	Elektrosprayionisations-Massenspektrometrie
F-AAS	Flammenabsorptionsspektroskopie
FCC	Kubisch flächenzentriert (<i>face centered cubic</i>)
HSP	Hansen-Löslichkeitsparameter (<i>Hansen-Solubility-Parameter</i>)
ICDD	International Centre for Diffraction Data
ICP-AES	<i>Inductively Coupled Plasma</i> -Atomemissionsspektroskopie
ID	Interpartikelabstand (<i>Interparticle distance</i>)
IEP	Isoelektrischer Punkt
LED	Licht emittierende Dioden
MTBE	2-Methoxy-2-methylpropan (Methyl- <i>tert</i> -butylether)
NMR	Kernspinresonanz (<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>)
NND	Abstand nächster Nachbarn (<i>Nearest Neighbor Distance</i>)
OA	Ölsäure
ODE	1-Octadecen
ODPA	Octadecylphosphonsäure
OPA	<i>cis</i> -9-Octadecenylphosphonsäure
OPh	<i>cis</i> -9-Octadecenylphosphat
PALS	Phasenanalyse-Lichtstreuung
PB- <i>block</i> -PEO	Polybutadien- <i>block</i> -Polyethylenoxid

PdI	Polydispersitätsindex
PEG	Polyethylenglycol
PI- <i>block</i> -PEO	Polyisopren- <i>block</i> -Polyethylenoxid
PI-N3	2,2'-Diaminodiethylamin- <i>block</i> -Polyisopren
PMMA	Polymethylmethacrylat
RAFT	Reversible Additions-Fragmentations Kettenübertragung (<i>Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer</i>)
RED	Relative-Energie-Distanz
SAXS	Kleinwinkelröntgenstreuung (<i>Small-Angle X-Ray Scattering</i>)
SEM	Rasterelektronenmikroskopie (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
SERS	Oberflächenverstärkte Ramanstreuung (<i>Surface Enhanced Raman Scattering</i>)
SFB 986	Sonderforschungsbereich 986 – Maßgeschneiderte, Multiskalige Materialsysteme
SPIONs	Superparamagnetische Eisenoxid-Nanopartikel (<i>Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles</i>)
SR μ CT	Synchrotronstrahlungsmikrocomputertomographie (<i>Synchrotron radiation micro-computer tomography</i>)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TG-MS	Thermogravimetrische Analyse gekoppelt mit Massenspektrometrie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
VBAc	4-Vinylbenzoesäure
VBAm	4-Vinylbenzylamin
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie

1 Zusammenfassung

Kompositmaterialien bezeichnen eine Klasse von Materialien, die anders als klassische Werkstoffe, wie z. B. Metalle oder Kunststoffe, aus zwei oder mehreren Komponenten zusammengesetzt sind. Im Gegensatz zu klassischen Materialgemischen, zu denen Legierungen oder Polymerblends gezählt werden können, bleiben die einzelnen Komponenten jedoch weiterhin klar voneinander abgegrenzt und erhalten ihre ursprüngliche Struktur. Die mechanischen Eigenschaften sind dabei unter anderem stark von den Wechselwirkungen an der Grenzfläche beider Phasen abhängig. Nach dem Vorbild der Natur können solche Materialien zusätzlich über mehrere Hierarchieebenen strukturiert sein, um die Effekte, die zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften führen, auf mehreren Längenskalen zu nutzen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Konzepte und Verfahren entwickelt, die zur Darstellung von Kompositmaterialien mit einer oder mehreren Hierarchieebenen genutzt werden können. Der Fokus lag dabei auf der Verbindung der Einzelkomponenten an ihrer Grenzfläche.

In einem Teilprojekt des Sonderforschungsbereichs (SFB) 986 „Maßgeschneiderte, Multiskalige Materialsysteme – M³“ wurden mittels Lösungsmittelverdampfung superkristalline Materialien aus einzelnen sphärischen Eisenoxid-Nanopartikeln assembliert. Die Assemblate bilden ein Material der ersten Hierarchieebene, dessen mechanische Eigenschaften durch thermische Behandlung und der damit einhergehenden Vernetzung der organischen Liganden benachbarter Partikel enorm verbessert werden können. In dieser Arbeit wurden die stabilisierenden Ölsäureliganden der einzelnen Partikel gegen Analoga ausgetauscht, die sich entweder in ihrer Ankergruppe (Carbonsäure, Phosphorsäure, Phosphonsäure) oder ihrem aliphatischen Rest (*cis*-9-Octadecenyl- oder Octadecyl-Rest) unterscheiden. Durch die Wahl verschiedener Ankergruppen sollten die Stärke der Wechselwirkungen an der Grenzfläche zwischen organischer und anorganischer Komponente im vernetzten Kompositmaterial und damit die mechanischen Eigenschaften des Materials beeinflusst werden. So konnten durch den Einsatz von Phosphorsäuregruppen als Ankergruppe bei gleicher Präparationstechnik der Kompositmaterialien E-Moduln von bis zu 48.7 GPa und

Härten von bis zu 2.8 GPa erhalten werden, welche deutlich über den bei der Verwendung von Ölsäureliganden erzielten Werten liegen ($E = 39.9$ GPa, $H = 2.4$ GPa).

Durch die Wahl unterschiedlicher aliphatischer Reste wurde der Einfluss ungesättigter Bindungen auf das Vernetzungsverhalten und die daraus resultierenden mechanischen Eigenschaften der vernetzten Komposite untersucht. Die Experimente mit gesättigten und ungesättigten Liganden zeigten, dass die mechanischen Eigenschaften der Komposite nach dem Vernetzen ähnliche Werte aufwiesen. Es wurde daher auf einen von der Präsenz ungesättigter Bindungen unabhängigen Vernetzungsmechanismus geschlossen. Eine eingehende Untersuchung des Zersetzungsverhaltens der verschiedenen Liganden mittels thermogravimetrischer Analyse gekoppelt mit einem Massenspektrometer zeigte Unterschiede in den Zersetzungstemperaturen der organischen Reste. Zudem konnten Wasser, CO_2 und bei hohen Temperaturen auch Wasserstoff als wesentliche Zersetzungsprodukte identifiziert werden. Erstere deuten dabei auf eine Verbrennungsreaktion hin. Der nötige Sauerstoff stammte bei den unter Schutzgas durchgeführten Messungen mutmaßlich aus den Eisenoxid-Nanopartikeln. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde in Kooperation mit anderen Teilprojekten ein Vernetzungsmechanismus ähnlich der Autoxidation von Fettsäuren erarbeitet, die über verschiedene Mechanismen zur Vernetzung über z. B. Ether- oder Peroxidbrücken führt. Mittels elementaranalytischer Methoden konnte nach der Vernetzung der Materialien zudem ein erhöhter Sauerstoffgehalt festgestellt werden. Es wurde daher postuliert, dass der Sauerstoff während der Vernetzung unter Schutzgasatmosphäre aus dem Eisenoxid entfernt wird, wodurch dieses reduziert wird, und neben der Verbrennung der organischen Moleküle zur Ausbildung vernetzender, sauerstoffhaltiger Bindungen führt. Anschließend re-oxidieren die Nanopartikel durch das Aussetzen an Luftatmosphäre und erhöhen so den Sauerstoffanteil der Gesamtprobe im Vergleich zum Anfangsgehalt.

Um Materialien mit mehreren Hierarchieebenen zu synthetisieren, muss das Material der ersten Hierarchieebene zunächst in die Form von Bausteinen gebracht werden, die anschließend eingebettet in einer weichen organischen Phase zur nächsthöheren Hierarchieebene assembliert werden. Zur Darstellung solcher Bausteine wurde in dieser Arbeit auf einen emulsionsbasierten Prozess zurückgegriffen, über den Suprapartikel im Bereich mehrerer 100 nm Durchmesser aus einzelnen Nanopartikeln assembliert wurden. Diese wurden anschließend mit einer simultan an einzelnen Nanopartikeln entwickelten oberflächeninitiierten Verkapselung mittels AGET-ATRP mit Hüllen aus vernetztem Polystyrol beschichtet. Zudem konnte bereits an einzeln verkapselten Nanopartikeln demonstriert werden, wie robust die in Dicke und Vernetzungsgrad einstellbaren Polymerhüllen gegenüber äußeren chemischen Einflüssen sind und wie effektiv diese die Kernpartikel nach Zusatz von Säure vor Zersetzung schützen. In den stabilsten Hüllen waren die Eisenoxid-Nanopartikelkerne

dabei selbst in 0.5 M HCl (pH 0.3) so gut abgeschirmt, dass über einen Zeitraum von über 100 min keine signifikante Menge an Eisenionen aus den Partikeln herausgelöst werden konnte. Zudem konnten die Kompositpartikel durch einfache Copolymerisation funktionseller Monomere modifiziert werden. Dies erlaubte ihre erfolgreiche Einbettung in eine Matrix aus vinylischen Polyurethan-Vitrimeren. Nach dem dafür entwickelten Konzept sollen zukünftig auch verkapselte Suprapartikel in eine solche Matrix eingebracht werden, um ein Material mit zwei Hierarchieebenen zu erhalten, welches zudem von den thermisch formbaren Eigenschaften der Vitrimere profitiert.

Um künftig auch den Einfluss der Form der Nanopartikel auf die verschiedenen Kompositmaterialien untersuchen zu können, wurde eine verbesserte Synthesemethode zur Darstellung kubischer Eisenoxid-Nanopartikel erarbeitet. Diese beruht ähnlich wie literaturbekannte Verfahren auf der thermischen Zersetzung von Eisenoleat-Komplexen. Anders als bei den meisten Verfahren muss hier die Vorläuferverbindung jedoch nicht in einem separaten Schritt hergestellt werden, sondern wird *in situ* während der Partikelsynthese gebildet. Dadurch konnten die Kontrolle über die Partikelgröße, die Größenverteilung und die Reproduzierbarkeit erheblich verbessert werden. So konnten kubische Nanopartikel im Größenbereich von 13–20 nm mit Standardabweichungen unter 10 % in Gramm-Mengen hergestellt werden.

2 Abstract

The term 'composite materials' refers to a class of materials, which are, other than common materials, e.g., metals or plastics, composed of at least two components. In contrast to blends of different materials, e.g., alloys and polymer blends, both components are still clearly separated and their initial structure is preserved. Their mechanical properties strongly depend on the interfacial interaction between the phases. Based on the model of nature, composite materials can also form structures on multiple hierarchical levels to harness the positive effects of structure-property-relationships on multiple length scales. In this work, different concepts and approaches are developed to synthesize composite materials with multiple hierarchical levels and to improve their mechanical properties by chemically modifying and adjusting the interfacial interactions on different levels.

Within Sonderforschungsbereich (SFB) 986 'Maßgeschneiderte, Multiskalige Materialsysteme – M³', supercrystalline assemblies of spherically shaped iron oxide nanocrystals were prepared via the solvent evaporation technique. These assemblies form a material on a first hierarchical level of which the mechanical properties can be significantly improved via heat treatment leading to crosslinking of the organic ligands at the interface of neighboring nanoparticles. In this work, the stabilizing ligand, i.e., oleic acid, was exchanged for analogs providing different anchoring groups, i.e., phosphate and phosphonic acid, to alter the adsorption energy of the ligands at the nanoparticle surface and, hence, the interfacial interaction and the resulting mechanical properties. Accordingly, improved mechanical properties were obtained by the introduction of phosphate anchoring groups compared to initially present carboxylic acid. With the phosphate ligand, E-modulus of 48.7 GPa and hardness of 2.8 GPa were obtained being significantly larger than 39.9 GPa and 2.4 GPa, respectively, observed for materials prepared from oleic acid coated nanoparticles under same processing conditions.

Additionally, the influence of unsaturated bonds in the aliphatic residue of the ligands on the crosslinking behavior and the resulting mechanical properties of the crosslinked composite was investigated. From both experiments performed with saturated and unsaturated

ligand molecules, similar mechanical properties were obtained after crosslinking. Based on these results, a crosslinking mechanism independent of the presence of unsaturated bonds was concluded. A detailed study of the decomposition behavior of the different ligands under crosslinking conditions was performed using thermogravimetric analysis coupled with mass spectrometry revealing differences in their respective decomposition temperatures. Moreover, water, CO₂, and – at higher temperatures – hydrogen were identified to be the main products of the decomposition process. The simultaneous appearance of the former indicated a combustion reaction. As the crosslinking and thermogravimetric analysis were performed under protective gas atmosphere, the required oxygen was assumed to originate from the iron oxide nanoparticles. Based on these results, a new crosslinking mechanism similar to the autoxidation of fatty acids, which can also lead to the formation of, e.g., ether and peroxide bridging bonds, was elaborated together with collaboration partners. Furthermore, elemental analysis revealed an increased oxygen content in the crosslinked material compared to the initial composition of the nanoparticles. Hence, it was proposed that oxygen is removed from the iron oxide nanoparticles under reductive conditions, when heated under protective atmosphere, resulting in both, combustion and formation of oxygen-containing crosslinking bonds. Subsequently, the re-oxidation of the iron oxide nanoparticles under ambient conditions results in an increased total oxygen content of the material.

To prepare hierarchical materials with multiple levels, building blocks of the next lower level need to be prepared prior to their assembly within another soft organic phase. In this work, an emulsion templated approach was used to prepare supraparticles in the size range of several 100 nm assembled from individual nanoparticles. Later, these supraparticles were encapsulated with a protective shell made of crosslinked polystyrene. Therefore, a surface-initiated encapsulation method using atom transfer radical polymerization (ATRP) was developed to encapsulate individual iron oxide nanoparticles first. The robustness and the shielding effect of the polymer shells, which can be tuned in thickness and degree of internal crosslinking, was investigated by etching experiments. The etching experiments revealed that even under strong acidic conditions (pH 0.3) almost no iron ions were leached from the encapsulated iron oxide core particles after 100 min. Additionally, modification of the polymer shells was achieved via copolymerization of functional monomers. The modification allowed for embedding the encapsulated nanoparticles in a vinylous polyurethane-vitrimer matrix with strong interactions between both constituents. Accordingly, it should be possible to embed encapsulated supraparticles in a vitrimer matrix in the future, to obtain materials with higher hierarchical levels.

To investigate the influence of the shape of the individual nanoparticles on the mechanical properties of the composite materials in the future, an improved synthetic approach for the production of cubic iron oxide nanoparticles was developed. Similar to previously reported methods, the new approach is based on the thermal decomposition of iron oleate complexes. However, the method developed here does not require an additional preparation and purification step of the iron oleate, since the iron oleate complexes are formed *in situ*. The method provides significantly improved control over particle size, size distribution and reproducibility and yields cubic iron oxide nanoparticles in the size range from 13–20 nm with standard deviations below 10 % on a gram scale.

3 Einleitung

Über Millionen von Jahren hat die Natur außergewöhnliche funktionelle Materialien hervorgebracht, die aus verschiedenen Komponenten auf mehreren Hierarchieebenen aufgebaut sind.¹⁻⁶ Das Besondere an diesen Materialien ist, dass ihre mechanischen Eigenschaften die ihrer Einzelkomponenten meist um ein Vielfaches übertreffen.⁷⁻⁹ So konnten Materialien wie Knochen, Dentin oder Perlmutter entstehen, die gleichzeitig hohe Elastizitätsmoduln, Härten, Festigkeiten und Zähigkeiten aufwiesen; eine Kombination, die mit herkömmlichen Materialien, wie z. B. Metallen oder Kunststoffen, nicht erreicht werden kann.^{7,10,11} Die außerordentlichen mechanischen Eigenschaften stehen dabei in engem Zusammenhang mit der Struktur der Materialien und der Verknüpfung der einzelnen Bausteine untereinander.^{12,13}

Seit der Entwicklung diverser struktureller und mechanischer Analyseverfahren, wie z. B. der Elektronenmikroskopie, wurden diese Materialien vielfach analysiert, um die verschiedenen Mechanismen zu ergründen, die zu den Eigenschaften des Materials beitragen.¹⁴⁻¹⁷ Ziel war und ist es bis heute, dieses Wissen zu nutzen, um künstliche Materialien herstellen zu können, die in Struktur und Eigenschaften ihren Vorbildern in der Natur um nichts nachstehen. Eine völlig neue Materialklasse, die Klasse der Kompositmaterialien wurde erschaffen. Schnell zeigte sich, dass durch die gezielte Kombination harter und weicher Komponenten Materialeigenschaften und deren Kombinationen, die zuvor nicht zugänglich waren, erzielt und eingestellt werden konnten.¹⁸ Seither wird das Konzept der Kompositmaterialien häufig genutzt, um auf Basis von Kunststoffen leichte, aber gleichzeitig besonders robuste Materialien zu erschaffen. So werden z. B. in der Automobilindustrie oder der Luft- und Raumfahrt heutzutage zu großen Anteilen mit Kohlenstofffasern verstärkte Kunststoffe eingesetzt, da diese verglichen mit zuvor eingesetzten Werkstoffen wie Stahl und Aluminium eine enorme Gewichtseinsparung bei gleichbleibender Stabilität bedeuten und so den Treibstoffverbrauch drastisch reduzieren.^{19,20}

Bei der Kombination der Komponenten spielt die Wechselwirkung an der Grenzfläche eine entscheidende Rolle bei der Ausbildung der mechanischen Eigenschaften des

Materials.^{18,21} Diese Grenzfläche kann durch den Einsatz von Nanomaterialien als harte anorganische Komponente enorm vergrößert werden, da Nanopartikel im Vergleich zu mikroskopischen und makroskopischen Körpern ein extrem hohes Oberflächen-Volumen-Verhältnis aufweisen. Darüber hinaus spielen die Bindungsverhältnisse zwischen den Komponenten eine wichtige Rolle. Die Verknüpfung kann über Van-der-Waals Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen, elektrostatische Wechselwirkungen, kovalente oder koordinative Bindungen erfolgen.^{21,22}

Für Anwendungsgebiete, bei denen die Robustheit und Widerstandsfähigkeit der Materialien im Vordergrund stehen, wird zudem versucht, die Strukturen der genannten natürlichen Vertreter nachzuempfinden, um deren einzigartige Kombination der Materialeigenschaften technisch nutzbar zu machen. Allerdings stellte sich heraus, dass das, was die Natur über Millionen von Jahren perfektioniert hat, nicht so einfach im Labor kopiert werden kann. Auch wenn der Aufbau der verschiedenen Strukturen heutzutage gut erforscht ist, fehlt es immer noch an geeigneten Verfahren, um diese bis hinunter zur Nanoskala perfekt zu kopieren und künstliche Materialien mit vergleichbaren oder sogar besseren mechanischen Eigenschaften zu schaffen.⁷ Zudem existieren aufgrund der Komplexität der Materialien eine Vielzahl von Mechanismen und Faktoren, welche die finalen Eigenschaften beeinflussen. Die Entwicklung und Erprobung neuer Herstellungsmethoden von klassischer Schichtassemblierung bis hin zum 3D-Druck hat sich daher zu einem breiten Feld in den Materialwissenschaften entwickelt.

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des Sonderforschungsbereichs (SFB) 986 – „Maßgeschneiderte, Multiskalige Materialsysteme – M³“ in Teilbereich A durchgeführt. Dieser Bereich beschäftigt sich mit dem Aufbau und der Synthese hierarchisch strukturierter Materialien nach dem Vorbild der Natur. Ziel dieser Arbeit war es, den Einfluss verschiedener Strukturelemente auf der molekularen und nanoskopischen Skala zu untersuchen und die mechanischen Eigenschaften der synthetisierten Kompositmaterialien zu optimieren. Aufgrund der chemischen Verortung des Teilprojektes TP A01 lag der Fokus besonders auf den Bausteinen der ersten Hierarchieebene, den mit organischen Liganden modifizierten Nanopartikeln. Auf dieser Ebene sollte die Wechselwirkung an der Grenzfläche zwischen anorganischem Füllkörper und organischer Matrix untersucht und eingestellt werden, indem Liganden mit verschiedenen Ankergruppen unterschiedlicher Bindungsaffinität eingesetzt wurden. Zudem sollte die thermische Vernetzung der Nanopartikel untereinander und der Einfluss ungesättigter Bindungen im aliphatischen Rest der Liganden auf diese untersucht werden. Zu diesem Zweck wurden Liganden mit und ohne Doppelbindung im aliphatischen Rest mittels Ligandenaustauschreaktion an die Partikeloberfläche gebunden und deren Vernetzungsverhalten anhand der resultierenden Materialeigenschaften

ten bewertet. Darüber hinaus wurde eine Synthesestrategie entwickelt, um Bausteine für höhere Hierarchieebenen darzustellen. Die einzelnen Nanopartikel wurden zunächst in einem Emulsionsverfahren zu Suprapartikeln assembliert, die anschließend mittels oberflächeninitiiertes AGET-ATRP verkapselt wurden. Das Verfahren wurde zuvor für einzelne Eisenoxid-Nanopartikel entwickelt, die über den materialwissenschaftlichen Kontext hinaus auch Potenzial für die Anwendung in vielen anderen Bereichen, wie z. B. der medizinischen Bildgebung, bieten.^{23,24} Durch gezielte Funktionalisierung der Polymerhüllen mittels Copolymerisation konnten die Konstrukte anschließend in eine Polyurethan-Vitrimer-Matrix eingebettet werden, in welcher die funktionellen Gruppen aktiv am assoziativen Austauschmechanismus der Matrix teilnahmen. Außerdem wurde eine vereinfachte und beschleunigte Synthesemethode zur Darstellung kubischer Eisenoxid-Nanopartikel entwickelt, um künftig auch den Einfluss verschiedener Formen der Füllkörper in den im SFB 986 hergestellten Kompositmaterialien untersuchen zu können.

4 Theoretischer Hintergrund

4.1 Nanopartikel

Bei Nanopartikeln handelt es sich *per definitionem* um Partikel jeglicher Form, deren Größe sich im Bereich von 1–100 nm bewegt.²⁵ Sie können aus anorganischen (z. B. Metalle, Halbleiter, Metalloxide), organischen (z. B. Polymere), hybriden oder biologischen Materialien bestehen. Bei den hybriden Nanopartikeln handelt es sich häufig um polymerverkapselte anorganische Nanopartikel. Es existieren jedoch auch polymere Nanopartikel mit einer Schale aus anorganischem Material.²⁶ Die Grenze der Definition von 100 nm ist keinesfalls willkürlich gewählt, sondern beruht auf der Tatsache, dass die meisten der in Nanopartikeln verwendeten Materialien unterhalb dieser Größe besondere physikalische Eigenschaften ausbilden, die sie vom makroskopischen Festkörper (engl. *bulk material*) unterscheiden.²⁵ So entwickeln z. B. metallische Nanopartikel aus Gold oder Silber plasmonische Eigenschaften, bei denen es sich um kollektive resonante Schwingungen der Leitungselektronen handelt, deren Frequenz stark von der Partikelgröße, -form und Umgebung (Liganden, Lösungsmittel, etc.) abhängt.^{27–32} Halbleiter-Materialien weisen im makroskopischen Festkörper eine Bandstruktur aus einem Leitungs- und einem Valenzband auf, welche durch die Bandlücke voneinander getrennt sind. Im Halbleiter-Nanokristall werden die kontinuierlichen Energiebänder zu diskreten Energieniveaus. Zudem können sich erzeugte Elektron-Loch-Paare im Kristall aufgrund der geringen Dimensionen nicht mehr frei durch diesen bewegen. Quantenmechanisch kann dieser Zustand mit dem Teilchen im Kasten beschrieben werden. Aus dieser Betrachtung folgt, dass die Lage der Energieniveaus von der Größe des Kastens, also der Partikelgröße abhängt.³³ Durch diesen Größenquantisierungseffekt können die Bandlücke und damit die Emissionswellenlänge der fluoreszenten Nanokristalle über ihre Größe eingestellt werden.^{34,35} Auch ferro- und ferrimagnetische Materialien, wie z. B. Eisenoxid, verändern bei Raumtemperatur unterhalb einer kritischen Größe ihr Verhalten. Im makroskopischen Festkörper sorgt die Austauschwechselwirkung dafür, dass die atomaren magnetischen Dipolmomente parallel

zueinander ausgerichtet sind. Da jedoch die parallele Ausrichtung aller atomaren Momente mit einer hohen magnetostatischen Energie einhergeht, die mit dem Volumen skaliert, zerfällt das System in Domänen unterschiedlich ausgerichteter Magnetisierung, um diese zu verringern. Die Ausbildung der Domänenwände kostet hingegen abhängig von der Domänenoberfläche Energie, da die benachbarten magnetischen Dipole hier nicht mehr parallel zueinander ausgerichtet sind. Unterhalb einer kritischen Partikelgröße ist jedoch die Verringerung der magnetostatischen Energie durch die Ausbildung mehrerer Domänen geringer als die zur Bildung der Domänenwand zu überwindende Austauschenergie. Es entstehen Ein-Domänen-Partikel, in denen die Ausrichtung der Magnetisierung maßgeblich von der Anisotropie des Kristallgitters (magnetokristalline Anisotropie) und der Partikelform (Formanisotropie) abhängt. Im Nanopartikel wird die Anisotropieenergie allerdings so klein, dass es durch die thermische Energie zu Fluktuationen der magnetischen Momente kommt und die magnetische Remanenz verschwindet. Zudem kann die Magnetisierungsrichtung leicht durch ein schwaches äußeres Feld geändert werden (kein Koerzitivfeld), bleibt aber wie im Fall des Paramagnetismus thermischen Fluktuationen unterworfen. Gleichzeitig sorgt jedoch die Austauschwechselwirkung der einzelnen magnetischen Dipole untereinander für eine hohe Sättigungsmagnetisierung. Dieses Verhalten wird als Superparamagnetismus bezeichnet.^{36–38}

Neben der größen- und formabhängigen Änderung der intrinsischen Eigenschaften spielt ein weiterer Faktor eine wichtige Rolle, wenn es um das große Interesse an Nanopartikeln und Nanomaterialien in der Wissenschaft und Anwendung geht: Das drastisch vergrößerte Oberflächen-Volumen-Verhältnis. Wird ein Würfel mit einer Kantenlänge von 1 cm in viele kleine Würfel von nur 10 nm Kantenlänge unterteilt, vergrößert sich die gesamte Oberfläche um den Faktor 1 Mio. Die Vergrößerung des Oberflächen-Volumen-Verhältnisses kann z. B. in der heterogenen Katalyse genutzt werden, um die Menge des oft teuren Katalysators drastisch zu reduzieren. Da der Anteil der Oberflächenatome im Vergleich zu den Atomen im Inneren des Festkörpers für Nanomaterialien besonders hoch ist, sind auch die katalytischen Eigenschaften im Wesentlichen durch die Oberflächeneigenschaften bestimmt.^{39,40}

So vielfältig wie die Nanopartikel in ihrer Form, Größe, Material- und Oberflächenbeschaffenheit (siehe Abb. 4.1) sind auch ihre möglichen Anwendungsgebiete. Eins der größten Anwendungsfelder stellt dabei die medizinische Diagnostik dar.^{41,42} Dort können die Nanopartikel nach entsprechender Funktionalisierung zur Detektion diverser Analyte, wie z. B. DNA und Proteine,^{43,44} als Fluoreszenzmarker für Zellen,^{45–48} Kontrastmittel in der Bildgebung^{49,50} oder in der Hyperthermie^{51,52} eingesetzt werden. Zudem können Nanopartikel zum gerichteten Transport und der gezielten Freisetzung von Wirkstoff-

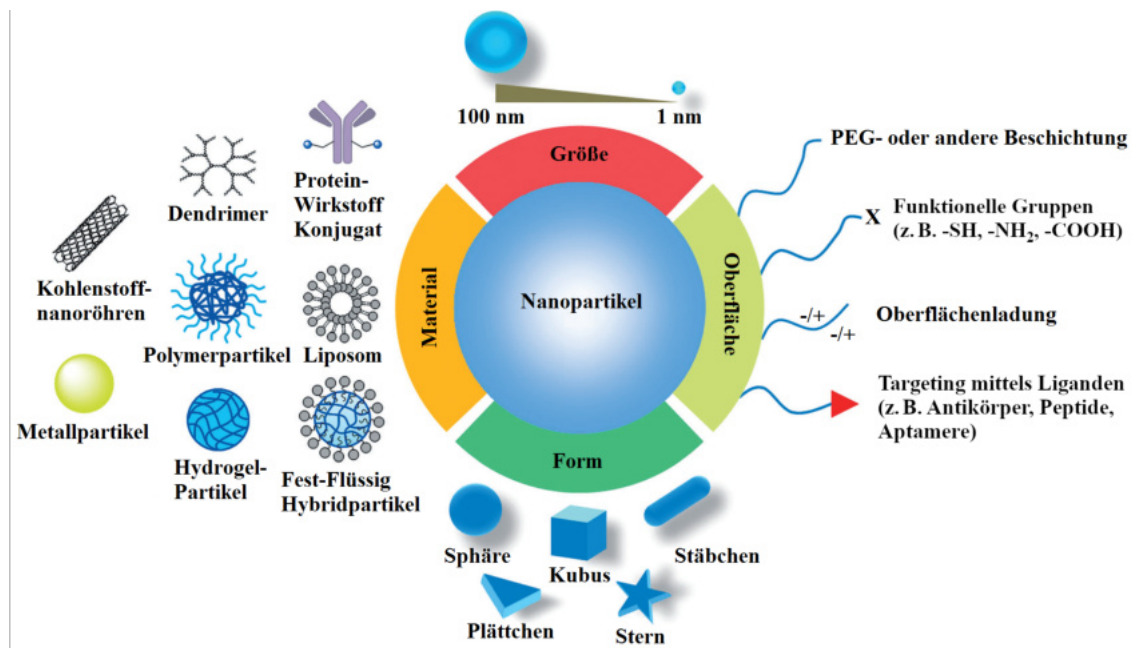


Abbildung 4.1: Das System „Nanopartikel“. Nanopartikel können sich nicht nur in Größe und Form sondern auch in ihrem Material sowie ihrer Oberflächenmodifikation unterscheiden und bieten daher eine Plattform für vielfältige Anwendungsmöglichkeiten. Mit freundlicher Genehmigung verändert nach Ref. [70], Copyright 2014 Wiley and Sons.

fen genutzt werden (engl. *drug delivery*).^{53,54} Durch die Kombination mehrerer Systeme können sowohl der Wirkstofftransport mittels Bildgebung überwacht (engl. *image-guided drug delivery*)^{55–57} als auch Multiplexsysteme realisiert werden, welche die Bildgebung auf mehreren Kanälen mit nur einem Markerkonstrukt erlauben.⁵⁸ Über die Katalyse und die medizinische Bildgebung und Sensorik hinaus können die Nanopartikel auch für neuartige Materialien in der Medizintechnik,^{59,60} Optoelektronik,^{61–63} Datenspeicherung,^{64,65} Photodetektion,⁶⁶ Abwasserreinigung^{67,68} und Wasserstoffgenerierung⁶⁹ eingesetzt werden.

4.1.1 Synthese anorganischer Nanopartikeln

Die Synthese von Nanopartikeln kann grundsätzlich in zwei Verfahrensklassen eingeteilt werden. Bei der *top-down*-Methode wird ein makroskopischer Festkörper schrittweise durch mechanische Bearbeitung, wie z. B. durch Mahlprozesse oder lithografische Methoden, zu immer kleiner werdenden Partikeln verarbeitet. Bei der *bottom-up*-Methode werden die Nanopartikel in verschiedenen chemischen Verfahren aus molekularen Vor-

läuferverbindungen aufgebaut.^{26,71} An dieser Stelle soll speziell auf die nasschemische Synthese anorganischer Nanopartikel eingegangen werden, zu denen z. B. die (Ko-)Präzipitationsmethode, die Sol-Gel-, Mikroemulsions-, Hydrothermal-, Polyolsynthese und die Synthese durch thermische Zersetzung organometallischer Vorläufer gehören. Über die anorganischen Nanopartikel hinaus können auch solche aus Polymeren oder biologischen Materialien synthetisiert werden. Da diese und besonders deren Herstellungsmethoden im Rahmen der vorliegenden Arbeit jedoch nicht behandelt wurden, sollen sie an dieser Stelle nicht näher betrachtet werden.

Die Präzipitationsmethode stellt die wohl einfachste Variante der Nanopartikelsynthese dar und bildet die Grundlage für viele weitere Synthesemethoden. Das zugrundeliegende Prinzip ist in allen Lösungsmitteln gleich: Die Vorläuferverbindungen werden in einem Lösungsmittel gelöst und anschließend durch chemische Reaktion in das Produkt überführt. Sobald die Konzentration des gebildeten Produkts die Löslichkeit im entsprechenden Lösungsmittel übersteigt, beginnt es aus der Lösung auszufallen (Präzipitation). Werden die wachsenden Keime frühzeitig durch geeignete Liganden stabilisiert, werden Nanopartikel erhalten. Eine weithin bekannte und viel genutzte sowie weiterentwickelte Variante ist die von Brust *et al.* publizierte Synthese von Goldnanopartikeln.⁷² Die Autoren mischten zunächst eine wässrige Lösung von Tetrachlorgoldsäure (HAuCl_4) mit einer Lösung von Tetraoctylammoniumbromid in Toluol als Phasentransferreagenz. Unter heftigem Rühren wurde die Tetrachlorgoldsäure mithilfe des Phasentransferreagenz in die organische Phase überführt. Anschließend wurden nacheinander Dodecanthiol und das Reduktionsmittel Natriumborhydrid zugegeben. Durch die Reduktion der Tetrachlorgoldsäure wurde elementares Gold gebildet, welches in Form von 1–3 nm großen Nanopartikeln ausfiel, die durch an der Oberfläche adsorbiertes Dodecanthiol stabilisiert wurden.⁷² In einer ebenfalls sehr bekannten Methode nach Turkevich *et al.* findet die Reduktion des Gold-Salzes durch die Zugabe von Natriumcitrat in Wasser statt. Auch hier präzipitiert das gebildete elementare Gold in Form von Nanopartikeln, die durch das vorhandene Citrat stabilisiert werden.⁷³ Bei der Kopräzipitation kommen zwei oder mehr Vorläuferverbindungen zum Einsatz, die in gleicher Weise zu einer unlöslichen Verbindung reagieren und dabei ausfallen. Auf diese Weise können auch gemischte oxidische Verbindungen, wie z. B. MgFe_2O_4 , als Nanopartikel synthetisiert werden.⁷⁴ Darüber hinaus ist die Synthesemethode extrem vielseitig und kann für eine Vielzahl weiterer Materialien adaptiert werden.⁷⁵

Der Name der Sol-Gel-Synthese leitet sich von den zwei durchlaufenen Phasen der Reaktion ab. In einer ersten Phase werden die Vorläuferverbindungen hydrolysiert, bei denen es sich meist um Alkoholate von Metallen oder Nichtmetallen, wie z. B. Tetraethylorthosilicat, handelt (siehe Abb. 4.2). Diese kondensieren anschließend zu Nanopartikeln, die

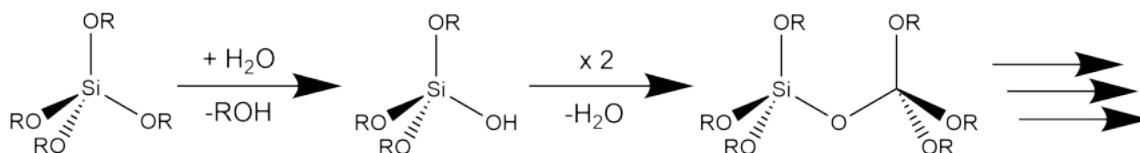


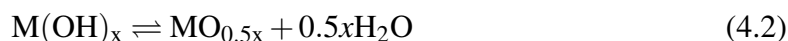
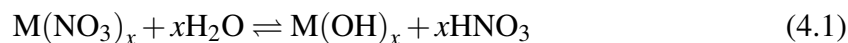
Abbildung 4.2: Hydrolyse und Kondensation in der Sol-Gel-Synthese.

kolloidal suspendiert vorliegen. Dieser Zustand wird als Sol bezeichnet. In der zweiten Phase kommt es zur Gelbildung. In diesem Zustand bilden die entstandenen Nanopartikel ein interpenetrierendes Netzwerk aus sich berührenden Partikeln, welches das vorhandene Lösungsmittel in seinen Poren einschließt.^{71,76} Die bekannteste Sol-Gel-Methode zur Herstellung von Silica-Nano- und Mikropartikeln wurde ursprünglich von Stöber *et al.* vorgestellt.⁷⁷ Darin wurden verschiedene Tetraorthosilicate in alkoholischen Lösungsmitteln katalysiert durch Ammoniak zur Hydrolyse und Kondensation gebracht. Einige Jahre später wurde das Verfahren von Fegley und Barringer genutzt, um auch TiO₂-, ZrO₂-, ZrO₂-Al₂O₃- und mit Yttrium stabilisierte ZrO₂ (YSZ)-Partikel zu synthetisieren.^{78,79} Die Autoren untersuchten auch erstmals eingehend den Einfluss verschiedener Synthesebedingungen auf das erhaltene Produkt und zeigten, dass die Reaktion sehr sensibel auf kleinste Änderungen der Reaktionsbedingungen, Reagenzien und Additive reagiert.^{78,79} Vorteilhaft ist jedoch, dass die Synthesen grundsätzlich bei sehr moderaten Synthesebedingungen hinsichtlich Temperatur, Druck, etc. ablaufen. Bis heute wurde das Verfahren vielfach adaptiert, um eine Bandbreite an verschiedenen Materialien, wie z. B. SnO₂-, ZnO-, Fe₂O₃-, ZrB₂-, GdVO₄- und Ta₂O₅-Nanopartikel zu synthetisieren.⁸⁰⁻⁸⁵

Die Synthese von Nanopartikeln in einer Mikroemulsion erfolgt in einem zweiphasigen System aus einer wässrigen und einer organischen Phase. Eine der beiden Phasen wird in der Mikroemulsion als diskontinuierliche Phase in Form von mit Tensiden stabilisierten Mizellen dispergiert. Dies kann entweder die organische Phase (o/w-) oder, in der inversen Variante, die wässrige Phase (w/o-Mikroemulsion) sein. Die Mizellen dienen in diesem System als Templat für die gebildeten Nanopartikel. Aufgrund der intrinsischen Eigenschaften einer Mikroemulsion werden besonders einheitliche Mizellen gebildet (siehe auch Unterkapitel 4.2.2). Die Vorläuferverbindungen der Partikelsynthese werden in der diskontinuierlichen Phase gelöst vorgelegt. Die Reaktion kann anschließend entweder durch einen physikalischen Stimulus⁸⁶ oder die Eindiffusion eines zweiten Reaktanten initiiert werden. In einer speziellen Variante werden zwei Mikroemulsionen mit den unterschiedlichen Reaktanten vermischt, wobei die Reaktion nach Koaleszenz zweier unterschiedlicher Mizellen erfolgt.^{71,87} Nach diesen Verfahren konnten in der Vergangenheit eine Vielzahl unterschiedlicher Nanopartikel hergestellt werden. Dazu gehören metallische

Nanopartikel (Au, Ag, Pt, Pd),^{88–92} Halbleiter-Nanopartikel (CdS, CuS, etc.),^{93–96} Metalloxide (ZrO₂, TiO₂, SiO₂, Fe₂O₃),^{71,87,97–99} magnetische Eisenoxide ((Mn,Zn)Fe₂O₄, (Ni,Zn)Fe₂O₄)^{100–102} und Kompositnanopartikel (CdS–SiO₂, CdS–TiO₂, CdS–ZnS, CdS–SnO₂).^{103–107}

Die hydrothermale Synthese läuft für gewöhnlich in Wasser oder Wasser/Alkohol-Gemischen bei hohen Temperaturen und Drücken nahe des kritischen Punktes des Lösungsmittels ab. Sie kann entweder in einer Batch-Synthese oder in einem kontinuierlichen hydrothermalen Prozess durchgeführt werden.¹⁰⁸ Besonders durch den Einsatz von Wasser sind die durchgeführten Synthesen umweltfreundlich und kosteneffizient. Gleichzeitig können hohe Ausbeuten und eine gute Kontrolle über die Partikelgröße und -morphologie erzielt werden.¹⁰⁹ Die Einstellung von Größe und Morphologie gelingt durch die geschickte Wahl von Druck und Temperatur, da sich die Eigenschaften von Wasser, wie die Dichte, Viskosität und Dielektrizitätskonstante nahe des kritischen Punktes stark ändern.^{108–110} Darstellbar sind mit diesem Verfahren metallische Nanopartikel, Metalloxide und Metallsulfide über ein breites Spektrum hinweg. Eine große Auswahl der Methoden wurde von Hayashi und Hakuta in einem Übersichtsartikel zusammengetragen.¹⁰⁸ Im Fall von metalloxidischen Nanopartikeln werden Metallsalze, z. B. Nitrate, in Lösung gebracht und hydrolysieren zunächst zu den Hydroxiden (Gl. 4.1). Im zweiten Schritt dehydrieren diese und formen das Metalloxid (Gl. 4.2).¹¹¹



In der Polyolsynthese werden kurz- bis langkettige Glycole, wie z. B. Ethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, etc. bis hin zu Polyethylenglycol sowie die Propylen-, Butylenderivate etc., als Lösungsmittel eingesetzt. Der große Vorteil ist die breite Verfügbarkeit unterschiedlicher Derivate, mit denen die Eigenschaften des Reaktionsmediums, wie z. B. die Siedetemperatur, präzise eingestellt werden können. Die Glycole verhalten sich zudem sehr ähnlich zu Wasser, wenn es um die Löslichkeitseigenschaften verschiedener Vorläuferverbindungen, wie z. B. Metallsalze, geht, besitzen aber einen deutlich höheren Siedepunkt. Gleichzeitig ist die Löslichkeit der Syntheseprodukte wie auch bei der Kopräzipitationsmethode gering, so dass Nanokristalle gebildet werden können. Die Glycolderivate sind zudem in der Lage, an die Partikeloberfläche zu binden und diese zu stabilisieren. Auf diese Weise können besonders metallische und metalloxidische, aber auch eine Bandbreite von Chalkogeniden synthetisiert werden.¹¹²

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Synthese der verwendeten Nanopartikel mittels thermischer Zersetzung metallorganischer Vorläuferverbindungen durchgeführt. Bei diesen Vorläuferverbindungen handelt es sich z. B. um Komplexe aus einem anorganischen Zentralion eines Übergangsmetalls (Fe, Zr, Ti, Zn, Co) und organischen Liganden, die über verschiedene funktionelle Gruppen an das Zentralion koordinieren. Als Ligand hat sich bei der Synthese von den in dieser Arbeit verwendeten Eisenoxid-Nanopartikeln Ölsäure durchgesetzt.^{113–116} Allgemein kommen darüber hinaus neben ähnlichen Vertretern wie Oleylamin eine Vielzahl verschiedener Liganden zum Einsatz.^{26,117–121} Dieser kann, muss jedoch nicht zwangsläufig auch der Ligand sein, welcher die Nanopartikel nach der Synthese durch Adsorption an die Partikeloberfläche stabilisiert.^{117,119}

Die Nanopartikel werden gebildet, indem die organometallischen Komplexe bei hohen Temperaturen (oft $>300\text{ °C}$) thermisch zersetzt werden. In diesem Prozess kann die Zersetzungsgeschwindigkeit durch die Wahl der Liganden beschleunigt (z. B. durch Oleylamin) oder verlangsamt (z. B. durch Ölsäure) werden.^{122,123} Dies wirkt sich direkt auf den Nukleations- und Wachstumsprozess nach dem weithin bekannten LaMer-Modell aus.¹²⁴ Demnach werden bei der thermischen Zersetzung Monomere für die Partikelbildung generiert, deren Konzentration c mit Voranschreiten des Prozesses zunimmt (siehe Abb. 4.3, Phase I). Überschreitet die Konzentration einen kritischen Wert, die minimale Nukleationskonzentration c_{\min} , setzt die Nukleation ein, die schlagartig beginnt, Monomer zu verbrauchen. In Phase II ist die Monomerkonzentration demnach sowohl weiterhin von der Monomerbildung als auch vom Monomerverbrauch durch die Nukleation abhängig. Dies führt zum Durchlaufen eines Maximums der Konzentration c_{\max} gefolgt von ihrem Abfall unter die minimale Nukleationskonzentration c_{\min} . Die Höhe des Maximums und damit die Anzahl der gebildeten Keime hängt von der Bildungsgeschwindigkeit des Monomers ab. Ist diese hoch, steigt die Konzentration etwas länger an, bevor die Trendumkehr durch die Nukleation einsetzt, so dass höhere Konzentrationen (c_{\max}) erreicht werden. Die Zeit, bis die Konzentration wieder unter die minimale Nukleationskonzentration c_{\min} abfällt, wird dadurch verlängert, so dass mehr Keime gebildet werden, die anschließend mit dem verbleibenden Monomer zu kleineren Nanopartikeln wachsen. Bei geringer Bildungsgeschwindigkeit setzt die Trendumkehr schneller ein, so dass eine niedrigere maximale Konzentration erreicht wird. Folglich fällt die Konzentration schneller wieder unter die minimale Nukleationskonzentration c_{\min} , wodurch weniger Keime gebildet werden, die anschließend zu größeren Nanopartikeln wachsen. Neben der Art des Liganden hängt die Monomerbildungsgeschwindigkeit außerdem von verschiedenen Faktoren, wie z. B. der Temperatur und dem Verhältnis von Vorläuferverbindung zu Ligand, ab.¹²²

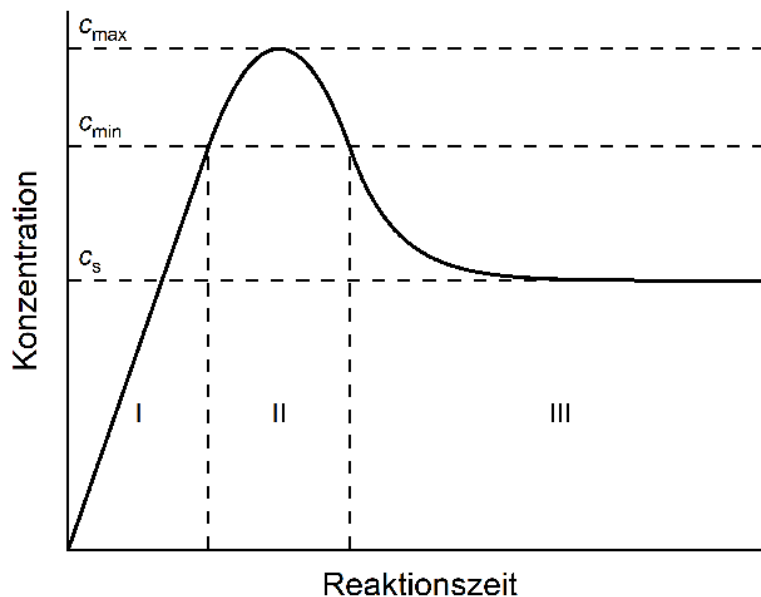


Abbildung 4.3: LaMer-Modell. In Phase I steigt die Monomerkonzentration durch seine Bildung kontinuierlich an. Beim Überschreiten der minimalen Nukleationskonzentration c_{\min} setzt die Nukleation ein (Phase II). Diese verbraucht Monomer, so dass die Konzentration nach dem Durchlaufen eines Maximums (c_{\max}) wieder unter c_{\min} fällt. Dieser Punkt markiert den Eintritt in die Wachstumsphase (Phase III), in der keine Nukleation mehr stattfinden kann und gebildetes Monomer auf die vorhandenen Keime aufwächst.¹²⁴

Darüber hinaus kann die Wachstumskinetik in Phase III über die Monomerbildungsgeschwindigkeit beeinflusst werden. Eine hohe Bildungsgeschwindigkeit resultiert in einer hohen Monomerkonzentration, die aus reaktionskinetischer Sicht mit einer hohen Wachstumsgeschwindigkeit einher geht. Zudem verschiebt sich der kritische Radius, unterhalb dessen sich gebildete Keime auflösen und oberhalb dessen diese wachsen, zu kleineren Werten. Der kritische Radius resultiert aus der hohen Oberflächenenergie gebildeter Keime, die für kleine Partikel mit verhältnismäßig vielen Oberflächenatomen besonders groß ist. Ist diese größer als der Energiegewinn durch die Bildung des Kristallgitters, lösen sich die Partikel auf. Der Auflösungsprozess wird jedoch zusätzlich vom chemischen Potential des Monomers in der Reaktionslösung beeinflusst. Ist die Monomerkonzentration und damit das chemische Potential hoch, ist die Auflösung der kleineren Partikel ungünstig, da dieses dadurch noch weiter erhöht würde. Der kritische Radius verschiebt sich zu kleineren Werten. Umgekehrt kann die Erhöhung des chemischen Potentials bei geringen Monomerkonzentrationen eher durch den Energiegewinn bei der Kristallbildung kompensiert werden, so dass der Auflösungsprozess kleiner Partikel begünstigt wird. Der kritische

Radius verschiebt sich zu größeren Werten. So kann dieser durch das herrschende Gleichgewicht der Energiebeiträge über die Monomerkonzentration eingestellt werden.¹²⁵

Liegen die Größen nahezu aller vorhandenen Partikel oberhalb des kritischen Radius, findet quasi ausschließlich Wachstum statt. Da kleinere Partikel schneller als große wachsen, kommt es zur Einengung der Größenverteilung. Dieser Effekt beruht auf der geometrischen Überlegung, dass an kleine Partikel viel weniger Atome angelagert werden müssen, um diese um eine vollständige Atomlage zu vergrößern und ist bei hohen Monomerkonzentrationen besonders ausgeprägt. Bei niedrigen Monomerbildungsrate oder abnehmender Monomerkonzentration wird die Größenabhängigkeit der Wachstumsrate geringer. Zudem befindet sich die Größe von deutlich mehr Partikeln unterhalb des kritischen Radius, der zu höheren Werten verschoben ist. Diese beginnen folglich kleiner zu werden und sich aufzulösen, was zu einer Verbreiterung der Größenverteilung führt. Dieser Prozess ist als Ostwaldreifung bekannt.¹²⁵

4.1.2 Formkontrollierte Nanopartikelsynthese

Wie bereits zu Beginn von Unterkapitel 4.1 angedeutet, hängen viele der Eigenschaften von Nanopartikeln nicht nur von ihrer Größe sondern auch von ihrer Form ab. Diese kann mit verschiedenen Methoden während der Synthese beeinflusst werden. Grundsätzlich kann die formkontrollierte Synthese dabei in zwei Klassen eingeteilt werden: Die Formgebung durch kinetische und durch thermodynamische Kontrolle. Beide Varianten beruhen jedoch grundsätzlich auf der Wachstumsgeschwindigkeit unterschiedlicher Kristallfacetten bedingt durch ihre Oberflächenenergie.

Facetten mit einer niedrigen Oberflächenenergie sind besonders stabil und werden bevorzugt gebildet. Um Kristallwachstum senkrecht zu diesen Oberflächen zu ermöglichen, muss sich zunächst ein neuer Flächenkeim auf diesen bilden. Dabei handelt es sich ebenfalls um einen Nukleationsprozess, der von der Übersättigung des Monomers in der Lösung abhängt. Dieser Prozess ist thermodynamisch gehemmt, da dadurch die Oberflächenenergie des Gesamtsystems erhöht würde. Durch eine Erhöhung der Monomerkonzentration kann er jedoch ermöglicht werden.^{126–128}

Facetten mit einer hohen Oberflächenenergie sind instabil, so dass dort leichter neue Monomere angelagert werden können. Das Kristallwachstum findet bevorzugt in der Richtung senkrecht zu diesen Facetten statt. Unter kinetischer Kontrolle der Wachstumsreaktion

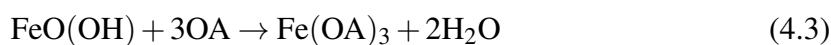
bei hohen Wachstumsraten können so interessante anisotrope Formen, wie z. B. Stäbchen und Plättchen, aber auch Pfeile und Tetrapoden synthetisiert werden. Die metastabilen (Unter-)Strukturen zeichnen sich dabei durch ein hohes Aspektverhältnis aus. Bei geringer Wachstumsrate bilden sich hingegen thermodynamisch stabilere Gleichgewichtsstrukturen in dem Bestreben, die Gesamtoberflächenenergie zu minimieren. Dies kann durch die Minimierung der Oberfläche selbst (Sphären) erfolgen, oder von der Oberflächenenergie einzelner stabiler Facetten getrieben sein, wenn der Energiegewinn durch die Ausbildung dieser größer als der durch die Minimierung der Oberfläche ist. Grundsätzlich weisen die Partikel jedoch niedrige Aspektverhältnisse auf.¹²⁵ Die finale Form hängt in diesem Fall davon ab, welche die stabilsten Facetten des jeweiligen Systems sind. Das „System“ umfasst dabei nicht nur die Kristallstruktur mit seinen intrinsischen Oberflächenenergien der Facetten, sondern auch in der Synthese vorhandene Liganden, die im dynamischen Gleichgewicht mit der Oberfläche der wachsenden Kristalle stehen. Diese können die Oberflächenenergien der einzelnen Facetten weiter absenken und sogar spezifisch auf bestimmte Facetten binden und diese quasi passivieren.¹²⁵ Durch sehr präzise Einstellung der Wachstumsbedingungen können so die Wachstumsraten der Facetten eingestellt werden. Die finale Morphologie ist dann durch die Kristallstruktur und die durch Monomerkonzentration und Liganden bestimmten Verhältnisse der Wachstumsraten einzelner Facetten bestimmt.^{125,129}

4.1.3 Eisenoxid-Nanopartikel

In dieser Arbeit wurden ausschließlich sphärische und kubische Eisenoxid-Nanopartikel verwendet, die mittels thermischer Zersetzung eines organometallischen Eisenoleat Vorläufers synthetisiert wurden. Dieser Vorläufer kann in einem vorgelagerten Syntheseschritt z. B. aus Eisen(III)chlorid Hexahydrat ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) und Ölsäure unter Zugabe von NaOH ¹¹⁴ oder aus $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und Natriumoleat gewonnen werden.¹³⁰ Feld *et al.* stellten zudem eine Methode vor, bei der aus Eisensulfaten ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) und Natriumcarbonat (Na_2CO_3) Eisencarbonat synthetisiert und anschließend mit Ölsäure zu Eisenoleat umgewandelt wurde.¹³¹ Diese Methode bringt jedoch einige Nachteile mit sich. Zunächst handelt es sich bei der Synthese der Vorläuferverbindung um einen oder gleich mehrere zusätzliche Syntheseschritte inklusive Aufreinigung, bei der teure und teils stark gesundheitsgefährdende Lösungsmittel zum Einsatz kommen. Darüber hinaus führen die Aufreinigungsschritte zu einer verringerten Reproduzierbarkeit der eigentlichen Partikelsynthese je nach finaler Zusammensetzung des erhaltenen Vorläufers. Besonders das Verhältnis aus Eisen zu Ölsäure/Oleat sowie Verunreinigungen durch nicht vollständig ent-

fernte Fremdionen variieren von Ansatz zu Ansatz.¹³² Eine genaue Bestimmung und nachträgliche Angleichung wäre nur nach ausgiebiger und aufwändiger Analytik möglich.

Um diese Problematik zu umgehen, bieten sich einstufige Syntheseverfahren an, bei denen der Eisenoleat-Vorläufer *in situ* während der Synthese gebildet wird. So ist sichergestellt, dass die Ausgangszusammensetzung immer gleich ist, wodurch die Reproduzierbarkeit erhöht wird. Eine weit verbreitete Methode zur Synthese sphärischer Eisenoxid-Nanopartikel wurde von Yu *et al.* vorgestellt.¹¹³ Die Autoren nutzten Eisenhydroxidoxid (FeO(OH)) als Eisenquelle und heizten diese in 1-Octadecen (ODE) unter Anwesenheit von Ölsäure (OA) als Ligand auf 320 °C. Während der Synthese bildete sich zunächst Eisenoleat (Fe(OA)₃) nach Gleichung 4.3.



Dieses Eisenoleat wurde bei der hohen Synthesetemperatur durch thermische Zersetzung zum FeO_x-Monomer der Partikelsynthese weiter umgesetzt. Durch die gezielte Einstellung der initialen Zusammensetzung der Synthesemischung konnte eine hohe Reproduzierbarkeit der Ergebnisse erzielt werden. Zudem konnten die Autoren durch das eingestellte Verhältnis aus Eisenquelle und Ölsäure die Größe der erhaltenen Nanopartikel im Bereich von 6–30 nm einstellen. Wie bereits in Unterkapitel 4.1.1 beschrieben, ist dies auf die Monomerbildungsgeschwindigkeit zurückzuführen. Ein größerer Anteil der Ölsäure, die grundsätzlich die Monomerbildung verlangsamt, da sie zur Ausbildung stabilerer Komplexe als dem zunächst gebildeten Fe(OA)₃ führt,¹³³ reduziert diese weiter, so dass während der Nukleationsphase weniger Keime gebildet werden. Diese wachsen anschließend mit dem übrigen Monomer zu größeren Nanopartikeln. Umgekehrt erhöht ein geringerer Anteil der Ölsäure die Monomerbildungsgeschwindigkeit, so dass mehr Keime gebildet werden, die zu kleineren Nanopartikeln heranwachsen.^{113,122}

Auch für die Synthese kubischer Eisenoxid-Nanopartikel existieren verschiedene ein- und zweistufige Methoden basierend auf der thermischen Zersetzung der Vorläufer. Sowohl Kovalenko *et al.* als auch Wang *et al.* erhielten kubische Nanopartikel durch den Zusatz von überschüssigem Natriumoleat.^{114,134} Kovalenko *et al.* stellten mittels Leitfähigkeitsmessungen fest, dass das überschüssige Natriumoleat bei 220–230 °C dissoziiert, während Ölsäure noch vollständig assoziiert vorliegt. Die kubische Form begründeten sie damit, dass das dissoziierte Oleat selektiv auf die {100}-Oberfläche der gebildeten Magnetitphase bindet. Ein ähnlicher Zusammenhang wurde auch von Shavel und Liz-Marzán postuliert.¹³⁵ Ho *et al.* begründeten die Bildung kubischer Partikel mit einer veränderten Reaktionskinetik anhand des LaMer-Modells. Bei einer hohen Monomerkonzentration ist das Wachstum auf allen Kristallfacetten hoch, so dass der Einfluss unterschiedlicher Oberflächenenergien

nicht zum Tragen kommt und sphärische Nanopartikel erhalten werden. Bei niedrigen Monomerkonzentrationen trat hingegen eine deutliche Verschiebung zu polyedrischen Formen auf. Durch die geringe Konzentration wurde die Wachstumsgeschwindigkeit insgesamt so stark reduziert, dass die unterschiedlichen Oberflächenenergien der Kristallfacetten einen stärkeren Einfluss entwickelt haben und es so zu bevorzugten Wachstumsrichtungen bzw. zur Ausbildung besonders stabiler Facetten kam.¹³⁶ Im Fall der Magnetitphase, welche in einem Großteil der Literatur als Produkt der thermischen Zersetzung von Eisenoleat angeführt wird,^{113–115,130,132,136} sind die stabilsten Facetten die {100}-Facetten der kubischen Elementarzelle, so dass kubische Nanopartikel erhalten werden.^{136–139} Dem Natriumoleat käme dabei die Rolle des Regulators zu, der die Bildung des Monomers verlangsamt oder dieses während der Wachstumsphase besonders stabilisiert.

Ein Nachteil der Synthesemethoden von Kovalenko *et al.* und Wang *et al.* ist erneut, dass es sich um zweistufige Prozesse mit einer schwer reproduzierbaren Reinigung der Vorläuferverbindung handelt.^{114,134} Daraus folgt eine geringe Reproduzierbarkeit der Synthesen zwischen verschiedenen Ansätzen des Vorläufers. Um dies zu umgehen, kann z. B. die einstufige Methode nach Yang *et al.* genutzt werden. Die Autoren nutzten Eisenacetylacetonat in einem System aus Ölsäure, Oleylamin und 1,2-Hexadecandiol in Dibenzylether (DBE), um in einem einstufigen Prozess kubische Eisenoxid-Nanopartikel im Größenbereich von 20–160 nm zu synthetisieren.¹⁴⁰ Allerdings führte die Zersetzung des DBE zu Benzaldehyd und Benzylbenzoat bei den hohen Synthesetemperaturen zu einem Anstieg der Polarität des Lösungsmittels. Damit einher gingen eine unkontrollierbare Veränderung der Reaktivität der Monomere und somit ein Verlust über die Kontrolle der Syntheseparameter, woraus wiederum eine verringerte Reproduzierbarkeit folgte.^{141,142} Zwar gelang es Muro-Cruces *et al.* einen Teil des DBE durch ODE, welches keiner die Polarität des Lösungsmittels verändernden Zersetzung unterliegt, zu ersetzen. Ein vollständiger Ersatz des DBE war jedoch aufgrund der schlechten Löslichkeit des Eisenacetylacetonat-Vorläufers nicht möglich.¹³²

Um den stetig größer werdenden Bedarf an qualitativ hochwertigen Eisenoxid-Nanopartikeln (enge Größenverteilung, gute Formkontrolle, magnetische Eigenschaften, etc.) in vielen Anwendungsbereichen, wie z. B. der medizinischen Bildgebung und Zellseparation oder in den Materialwissenschaften zu decken, werden einfache, robuste, reproduzierbare und wenig zeitintensive Methoden benötigt, welche die Synthese der Nanopartikel im Gramm-Maßstab erlauben. Die Anforderung an eine solche Synthese ist die präzise und reproduzierbare Zusammensetzung des Reaktionsgemisches, sowie die Durchführbarkeit in einem einzigen Syntheseschritt auch in großen Ansätzen. Für die sphärischen Eisenoxid-Nanopartikel sind diese Anforderungen durch die Methode von Yu *et al.*¹¹³ erfüllt. Ba-

sierend auf dieser Methode und den Erkenntnissen aus der zusammengefassten Literatur war es ein Ziel dieser Arbeit, eine ähnliche Methode für die Synthese kubischer Eisenoxid-Nanopartikel zu entwickeln.

4.2 Oberflächenmodifikation

Die Oberflächenmodifikation von Nanopartikeln spielt eine entscheidende Rolle, wenn es darum geht, die Nanopartikel auf ein bestimmtes Anwendungsgebiet zuzuschneiden. Die erste wichtige Voraussetzung ist dabei, dass die Nanopartikel im Zielmedium und in den einzelnen Prozessschritten dispergierbar und vor irreversibler Aggregation, durch welche die speziellen Eigenschaften verloren gehen können, geschützt sind. Dazu ist es wichtig, die Wechselwirkungen an der Grenzfläche zwischen dem anorganischen Nanopartikel und dem ihn umgebenden Medium einzustellen. Sollen die Nanopartikel in einer Anwendung eine spezielle Funktion übernehmen, wie z. B. in der medizinischen Bildgebung als Marker selektiv an bestimmte Moleküle oder Proteine binden, können durch die Oberflächenmodifikation funktionelle Gruppen angebracht werden. Diese können direkt oder durch weitere chemische Modifikation genutzt werden, um die Wechselwirkung an der Grenzfläche und die Funktionalität anzupassen.¹⁴³

In dieser Arbeit soll die Oberflächenmodifikation in zwei Teilbereiche eingeteilt werden: Die niedermolekulare Modifikation mit einfachen organischen Ligandenmolekülen und die hochmolekulare Modifikation durch Polymere. Beide sollen in den folgenden Unterkapiteln genauer betrachtet werden.

4.2.1 Niedermolekulare Modifikation mit Liganden

Bei niedermolekularen Liganden handelt es sich um einzelne Atome oder Moleküle, die über koordinative Bindungen an ein Metallzentrum binden können.¹⁴⁴ In der Komplexchemie handelt es sich dabei meist um einzelne Metallatome oder -ionen, die durch die gebundenen Liganden in einer Lösung stabilisiert und gegen Aggregation zu Metallclustern geschützt sind. Das Konzept lässt sich jedoch auch auf Nanopartikel übertragen, bei denen die Koordination der Liganden an die Oberflächenatome des Kristalls stattfindet. Im einfachsten Sinne besteht ein Ligand aus einer Kopf- oder Ankergruppe und einem organischen Rest. Natürlich existieren aber auch Liganden mit mehreren Ankergruppen, die

durch den Chelat-Effekt besonders stark an die Zentralatome bzw. die Partikeloberfläche koordinieren. Grundsätzlich hängt die Bindungsstärke aber von der jeweiligen Kombination aus Ligand und Oberfläche und dem kovalenten Anteil der koordinativen Bindung ab. Der organische Rest kann von jeder Art gesättigter, ungesättigter, aromatischer, funktioneller oder nicht-funktioneller organischer Verbindung gebildet werden.

Der CBC-Formalismus (engl. *covalent bond classification*) unterteilt die Liganden in den L-, X- und Z-Typ abhängig davon, wie viele Elektronen die Ankergruppe des neutral geladenen Liganden zur koordinativen Bindung beiträgt (2, 1 oder 0).¹⁴⁵ Zu den Liganden vom L-Typ gehören z. B. Amin-Liganden, wie das Oleylamin. Dieses bindet in unpolaren Lösungsmitteln als neutral geladenes Molekül mit einem freien Elektronenpaar (2 Elektronen) an Oberflächenmetallionen stöchiometrischer Nanopartikel.¹⁴⁶ Die Z-Typ-Liganden sind Elektronenakzeptoren, z. B. Metallcarboxylate, die an Oberflächenanionen binden. Sie selbst besitzen keine Elektronen, die zur Bindung beitragen, interagieren aber mit dem Elektronenüberschuss der Anionen an der Partikeloberfläche.¹⁴⁷ Zu den X-Typ-Liganden gehören z. B. Halogenatome wie Chlor, die an die Metallkationen nicht-stöchiometrischer Nanopartikel binden und dadurch die Oberfläche absättigen. Außerdem zählen nach dem CBC-Modell auch Carboxylate und Thiolate zu dem X-Typ-Liganden.¹⁴⁷ Das Modell hat jedoch bei der Beschreibung dieser Liganden eine Schwachstelle. Die Liganden werden stets als neutral geladene Moleküle betrachtet. In gebundener Form werden sie daher als Radikale betrachtet. Um von der Oberfläche der Nanopartikel zu desorbieren, müssten sie dies entweder als freie Radikale oder unter Ladungstransfer als Anion oder Kation tun. Beide Prozesse sind jedoch besonders in unpolaren Lösungsmitteln ungünstig und erschweren den Austausch solcher Liganden. Das aus chemischer Sicht anionische Carboxylat kann folglich nur durch einen anderen X-Typ-Liganden unter Transfer eines Protons o. ä. ausgetauscht werden.^{148–151} Daher erweiterten De Roo *et al.* dieses Modell um den X₂-Typ auf metalloxidischen Oberflächen. Sie stellten fest, dass bei der Adsorption von Fettsäuren auf ZrO₂- und HfO₂-Nanopartikeln sowohl das Carboxylat als auch das Proton der Carbonsäure an die Partikeloberfläche koordiniert.^{145,152} Sie bilden dabei ein Ligandenpaar aus einem X⁻ (Carboxylat) und einem X⁺-Liganden (Proton), die als X₂-Ligand sogar gegen Liganden vom L- und Z-Typ ausgetauscht werden können.¹⁴⁵

Während und nach der Synthese der Nanopartikel sind diese meist mit relativ einfachen organischen Liganden bedeckt, um diese im entsprechenden Lösungsmittel dispergierbar zu machen und gegen Aggregation zu schützen. Besonders bei der thermischen Zersetzungsmethode kommen aufgrund ihres hohen Siedepunktes langkettige Fettsäurederivate wie Ölsäure zum Einsatz. Diese bindet als Carboxylat an die Kationen an der Partikeloberfläche, während das Proton nach dem Modell von De Roo *et al.* an benachbarte Sau-

erststoffatome adsorbieren kann.¹⁴⁵ Der aliphatische Rest mit einer Länge von insgesamt 18 Kohlenstoffatomen ist zudem gut geeignet, um die Nanopartikel in unpolaren Lösungsmitteln dispergierbar zu machen und sterisch gegenüber möglicher Aggregation zu stabilisieren. Der zugrundeliegende Stabilisierungsmechanismus ist auf die erweiterte Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek-(DLVO)-Theorie zurückzuführen, welche in Unterkapitel 4.3 ausführlich behandelt wird.^{153–156}

Über den stabilisierenden Effekt hinaus besitzt der aliphatische Rest der Ölsäure bereits eine weitere funktionelle Gruppe, die bisher als solche wenig beachtet wurde. Es handelt sich um die Doppelbindung. An diese könnten theoretisch mittels organisch-chemischer Methoden, z. B. mittels elektrophiler Addition, weitere molekulare Bausteine gekoppelt werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte sie jedoch genutzt werden, um aus den Nanopartikeln assemblierte Kompositmaterialien mittels Hitzebehandlung nach dem von Dreyer *et al.*¹⁵⁷ entwickelten Verfahren zu vernetzen. Die Kompositmaterialien werden ebenfalls in Unterkapitel 4.3 vorgestellt.

Durch einen Austausch der vorhandenen Liganden können die Wechselwirkungen an der Grenzfläche zwischen den Nanopartikeln und dem umgebenden Medium verändert werden. Im einfachsten Fall kann z. B. die Stabilität verbessert werden, indem Liganden mit einer höheren Bindungsaffinität eingesetzt werden. Im Fall der in dieser Arbeit eingesetzten Eisenoxid-Nanopartikel kann dies z. B. durch den Einsatz von Phosphaten und Phosphonsäuren als Ankergruppen erreicht werden.^{158–161} Mit geeigneten Liganden kann das Dispersionsverhalten der Partikel jedoch auch vollständig geändert werden, so dass zunächst in Wasser dispergierte Partikel wasserunlöslich und löslich in unpolaren organischen Lösungsmitteln werden und umgekehrt.^{162–164} Nicht zuletzt können auch funktionelle Gruppen eingeführt werden, die anschließende Biokonjugation¹⁶⁵ oder sogar komplexe chemische Prozesse wie Polymerisationsreaktionen^{166–168} zulassen. Letztere spielten in dieser Arbeit eine wichtige Rolle und sollen im folgenden Unterkapitel näher betrachtet werden.

4.2.2 Hochmolekulare Modifikation durch Polymerverkapselung

Bei der hochmolekularen Modifikation kommen statt kurzketziger organischer Moleküle lange Polymerketten mit hohen Molekulargewichten zum Einsatz, welche die Nanopartikelkerne verkapseln. Bei den polymerverkapselten Konstrukten handelt es sich in der Regel um einzelne anorganische Nanopartikel oder Cluster aus anorganischen Nanopar-

schließenden radikalischen Reaktion konnten die Polymerhüllen durch die Vernetzung der ungesättigten Bindungen der PI-Blöcke kovalent mit den Partikeln verknüpft werden.¹⁷⁰ Über das Verhältnis von Diblockcopolymer und Nanopartikeln konnte zudem gesteuert werden, ob einzelne Nanopartikel oder größere Nanopartikelcluster in einer Polymerhülle eingeschlossen wurden.^{171,172} Durch die jahrelange Weiterentwicklung der Methode konnte schließlich von Koll *et al.* eine Syntheseplattform entwickelt werden, die den Einsatz weiterer Diblockcopolymerer und Vernetzungsmethoden erlaubt.¹⁷³ Durch den Einsatz chemisch funktionalisierter Diblockcopolymerer konnte zudem die Konjugation mit Biomolekülen, wie z. B. Biotin oder Antikörpern, gezeigt werden.^{170,174,175} Die hergestellten Konstrukte wurden überwiegend hinsichtlich ihres Potenzials als Marker oder Kontrastmittel in biomedizinischen Bildgebungsverfahren untersucht.^{50,170,175}

Zeitgleich wurde von Kloust *et al.* eine zweite Methode entwickelt (siehe Abb. 4.5), bei der die Polymerhüllen um die Partikel herum synthetisiert wurden.^{174,176} In diesem Verfahren wurden die hydrophoben Nanopartikel nicht durch Diblockcopolymerer, sondern durch wesentlich kleinere, kommerziell erhältliche Tenside, wie z. B. Tween® 80, in der wässrigen Phase stabilisiert und anschließend in einer Saat-Emulsionspolymerisation mit Polymerhüllen aus Polystyrol verkapselt. Schon in der ursprünglichen Arbeit diente die Zugabe von Divinylbenzol während der Polymerisation der Vernetzung der Polymerhüllen, um eine bessere Stabilität zu erzielen.¹⁷⁶ In einer weiterführenden Arbeit wurde eine Plattform weiterer Funktionalisierungsmöglichkeiten der Konstrukte entwickelt, um die Biokonjugation ähnlich zu den mit Diblockcopolymeren verkapselten Nanopartikeln zu ermöglichen. Dabei wurden funktionelle Monomere und Tenside, sowie polymerisierbare Linkermoleküle eingesetzt.¹⁷⁴

Auch in vielen weiteren Arbeitsgruppen wird an der maßgeschneiderten und effizienten Verkapselung von Nanopartikeln geforscht, um den Einsatz in den zuvor benannten spezifischen Anwendungsgebieten zu ermöglichen. Im Folgenden soll anhand einiger Beispiele gezeigt werden, wie vielfältig die Möglichkeiten zur Verkapselung von Nanopartikeln mit Polymerhüllen sind und auf die jeweiligen Vor- und Nachteile eingegangen werden.

Harinath *et al.* haben in einer jüngeren Arbeit mit Aminogruppen funktionalisierte Eisenoxid-Nanopartikel benutzt, um auf diese mittels Dendrimer-Chemie hochverzweigte Polymernetzwerke mit dem Ziel aufzuwachsen, die Konstrukte zur Wasseraufbereitung zu verwenden. Die polymeren Netzwerke dienen dabei als Adsorbens für Schwermetallionen, die durch die magnetischen Kernpartikel mit geringem Aufwand vom zu reinigenden Wasser abgetrennt werden können. Die durch einen Ligandenaustausch mit 3-Aminopropyltriethoxysilan mit Aminogruppen funktionalisierten Nanopartikel dienen

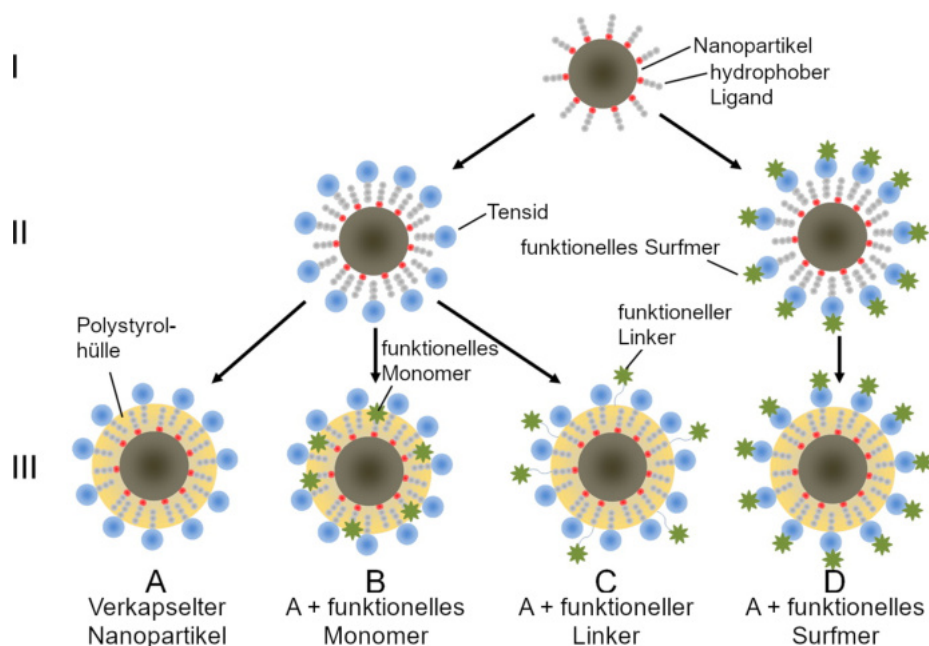


Abbildung 4.5: Verkapselung von Nanopartikeln mittels Saat-Emulsionspolymerisation nach Kloust *et al.* (I) Hydrophober Nanopartikel, (II) In Mizelle stabilisierter Nanopartikel, (III) Nanopartikel verkapselt mit Polystyrol: (A) ohne Funktionalisierung, (B) Copolymerisation funktioneller Monomere, (C) Copolymerisation funktioneller Linker, (D) funktionelle Tenside. Mit freundlicher Genehmigung verändert und übersetzt nach Ref. [174]. Copyright 2013 American Chemical Society.

bei der Synthese des Dendrimers als 0. Generation. Die folgenden Generationen des Dendrimers wurden durch die abwechselnde Zugabe von Methylacrylat bzw. Ethylendiamin synthetisiert.⁶⁷ Dazu wurde zunächst die mit Aminogruppen terminierte Oberfläche mittels Michael-Addition an die Vinyl-Gruppe des Methacrylats addiert. Jedes Amin konnte so mit zwei Methylacrylat-Molekülen verknüpft werden, so dass es zur Verzweigung des Polymers kam. Die anschließend das Polymer terminierenden Ester-Gruppen konnten im nächsten Schritt erneut mit Ethylendiamin umgesetzt werden, um wieder eine aminotermi- nierte Polymerhülle zu erhalten. Ein Vorteil der Methode ist die kovalente Anbindung der Polymerhülle an die Oberfläche der Nanopartikel, so dass diese auch ohne weitere Quer- vernetzung nicht von den Partikeln gewaschen werden kann. Nachteilig ist jedoch der sehr aufwändige Syntheseprozess, da die Partikel zwischen den einzelnen Zugaben der Mo- nomere gereinigt werden müssen, um unerwünschte und unkontrollierte Nebenreaktionen mit überschüssigen Monomeren der vorherigen Generation zu verhindern.

In einer weiteren Arbeit von Asapu *et al.* wurde ein Layer-by-Layer-Verfahren verwen- det, um Silbernanopartikel mit Polyelektrolyten, z. B. Polyallylamin Hydrochlorid und

Polyacrylsäure oder Polystyrolsulfonat, zu umhüllen.¹⁶⁹ Die Methode, die bis dahin unter anderem von Schneider und Decher an Goldnanopartikeln durchgeführt und optimiert wurde,^{177,178} wurde in dieser Arbeit auf die schwieriger zu funktionalisierenden und oxidativ empfindlicheren Silbernanopartikel übertragen. Die mit Citrat in wässriger Lösung stabilisierten Partikel wurden dabei unter kräftigem Rühren in eine Lösung von Polyallylamin Hydrochlorid in Wasser getropft, wobei sich ein Layer des Polyelektrolyts abschied. Die Nanopartikel wurden mittels Zentrifugation vom überschüssigen Polyelektrolyt getrennt. Durch die wiederholte Durchführung des Abscheidungsprozesses mit jeweils entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten konnten so basierend auf ihrer elektrostatischen Wechselwirkung präzise Schichtdicken im Bereich unter 5 nm eingestellt werden. Im weiteren Verlauf der Studie wurden die Partikel auf einem photokatalytischen Titandioxid-Substrat abgeschieden, um dort die Acetylen-Abbaureaktion in Luft durch die Oberflächenplasmoneneffekte der Silbernanopartikel zu katalysieren. Die Polyelektrolythülle konnte dabei die Nanopartikel erfolgreich vor Oxidation schützen und einen daraus resultierenden Aktivitätsverlust verhindern.¹⁶⁹

Im medizinischen Bereich werden aufgrund ihrer plasmonischen Eigenschaften und ihres oberflächenverstärkten Raman-Streueffektes (*SERS – surface enhanced raman scattering*) häufig Goldnanopartikel eingesetzt. Eine der führenden Gruppen, die sich mit dem SERS-Effekt und seinen Anwendungsmöglichkeiten befasst, ist die Gruppe um Liz-Marzán. Innerhalb der Gruppe und in Kooperation mit weiteren Forschungsgruppen wurden in mehreren Arbeiten komplexe Konstrukte mit verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten synthetisiert und analysiert. In einer Arbeit von Carrasco *et al.* wurden mehrfach-verzweigte Goldnanopartikel in mesoporösen Silicaschalen zunächst mit einem Initiator zur Reversiblen Additions-Fragmentations Kettenübertragungs-Polymerisation (*RAFT – reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization*) modifiziert und anschließend mit einer auf Methacrylsäure basierenden Polymerhülle umhüllt. Die Konstrukte wurden anschließend verwendet, um das Antibiotikum Enrofloxacin anhand seiner charakteristischen Raman-Signale nachzuweisen, welche durch den SERS-Effekt der mehrfach-verzweigten Goldnanopartikel besonders verstärkt wurden.¹⁷⁹ Die anorganischen Nanopartikel sind in diesem Beispiel nicht nur durch die Polymerhülle geschützt. Gleichzeitig ist diese durch die Natur des verwendeten *grafting from*-Prozesses, bei dem die Polymerhüllen ausgehend von der Partikeloberfläche wachsen, vergleichbar zu den zuvor beschriebenen Arbeiten von Harinath *et al.* kovalent mit dieser verbunden.

Der *grafting from*-Prozess, besonders die oberflächeninitiierte Polymerisation stellt darüber hinaus eine mächtige Methode zur kovalenten Polymerbeschichtung von Oberflächen allgemein,¹⁸⁰ aber auch besonders von Nanopartikeln dar, da dadurch eine besonders

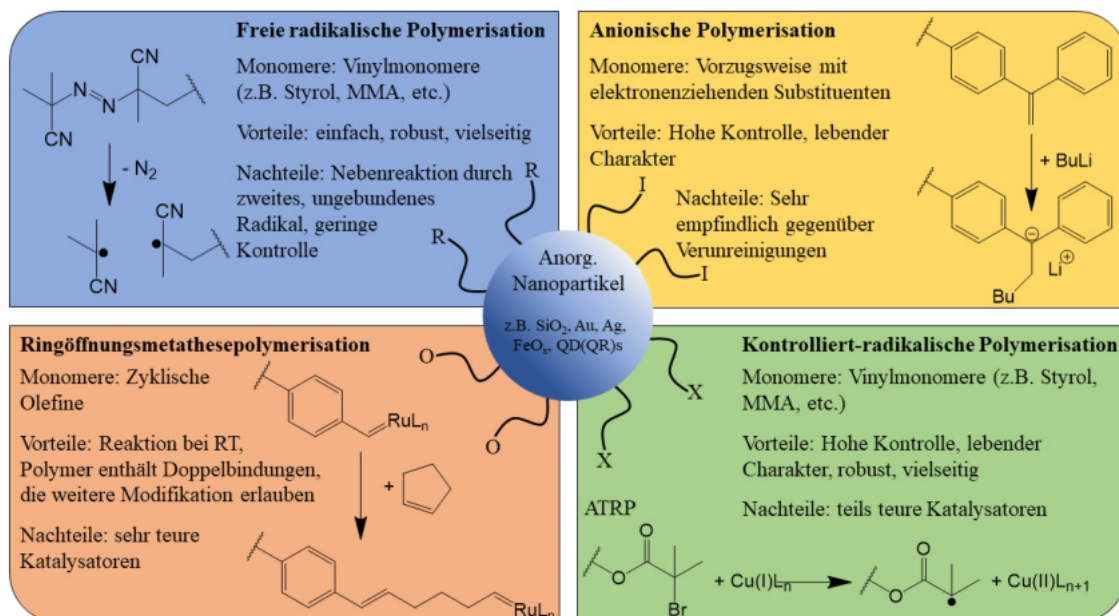


Abbildung 4.6: Oberflächeninitiierte Polymerisationstechniken.

starke Wechselwirkung zwischen Füllmaterial und Polymermatrix erzielt werden kann, während die Aggregation der Partikel untereinander besser verhindert werden kann als mit post-synthetischen Beschichtungsverfahren.¹⁸¹ Neben der im vorherigen Beispiel genannten RAFT-Polymerisation können dabei auch viele weitere Polymerisationstechniken, wie z. B. die freie radikalische Polymerisation,^{182–184} Atom-Transfer Radikal Polymerisation (ATRP),^{166,185–188} anionische^{189,190} und kationische Polymerisation,^{191,192} Ringöffnungsmetathesepolymerisation,^{193,194} sowie die bereits erwähnte Dendrimersynthese⁶⁷ eingesetzt werden. Eine Übersicht der wichtigsten Vertreter ist in Abb. 4.6 gezeigt.

Allen *grafting-from* Methoden gemein ist die Synthese der Polymerhüllen aus niedermolekularen, oft in industriellen Maßstäben verfügbaren Verbindungen direkt an der Partikeloberfläche. Dadurch wird ein zusätzlicher Schritt, in dem zunächst das Polymer synthetisiert und anschließend auf die Partikeloberfläche aufgebracht werden muss, eingespart. Allerdings ist die Anwendbarkeit der einzelnen Polymerisationsmethoden bekanntermaßen sehr unterschiedlich. Während die ionischen Polymerisationsformen grundsätzlich sehr empfindlich gegenüber Verunreinigungen oder Wasser sind, bilden die radikalischen Polymerisationsformen robuste Gegenspieler, bei denen sich im Falle der ATRP- und RAFT-Technik Nebenreaktionen fast vollständig unterdrücken lassen. Gleichzeitig können bei diesen Methoden im Gegensatz zur freien radikalischen Polymerisation aufgrund ihres „lebenden“ Polymerisationscharakters Blockcopolymere erzeugt oder die Reaktion durch die

Zugabe weiteren Monomers fortgesetzt werden. Im folgenden Abschnitt soll die ATRP, die im Rahmen dieser Arbeit eine bedeutende Rolle spielt, näher betrachtet werden.

Atom-Transfer-Radikal-Polymerisation

Die ATRP wurde erstmals 1995 von Wang und Matyjaszewski auf Grundlage der in der organischen Chemie zur Bildung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen in Anwesenheit eines Übergangsmetallkomplexes angewandten Atom-Transfer-Radikal-Addition (ATRA) entwickelt.¹⁹⁵ Nach diesem Mechanismus wird ein Halogenatom X homolytisch vom Edukt R–X abgespalten und auf den Übergangsmetallkomplex übertragen. Das gebildete Radikal am Kohlenstoff addiert im zweiten Schritt an die Doppelbindung eines Alkens Y und überträgt dabei seinen Radikalcharakter auf dieses. Im letzten Schritt wird das Halogenatom vom Komplex zurück übertragen, so dass das Produkt R–Y–X erhalten wird. Durch die schnelle Rückübertragungsreaktion des Halogenatoms wird eine bimolekulare Terminierung durch Reaktion zweier Radikale effizient unterdrückt.¹⁹⁶ Bei der ATRP wird das Bromatom anschließend erneut auf den Übergangsmetallkomplex übertragen, so dass weitere Monomere Y addiert werden können (siehe Abb. 4.7). Die Lage des Gleichgewichts dieser Übertragungsreaktion liegt auf der Seite der desaktivierten Form (schlafende Spezies). Folglich ist die Konzentration freier Radikale gegenüber der klassischen freien radikalischen Polymerisation um ein Vielfaches geringer. Somit sinkt die Wahrscheinlichkeit für Abbruch- und Übertragungsreaktionen deutlich ab, wodurch der „lebende“ Charakter der Polymerisation entsteht. Daher können mit diesem Verfahren besonders enge Molekulargewichtsverteilungen erreicht werden.¹⁹⁵

Ausgehend von der oberflächeninitiierten, freien radikalischen Polymerisation wurde Ende der 1990er Jahre und Anfang der 2000er Jahre die oberflächeninitiierte ATRP entwickelt. Zusätzlich zu den bis dahin genutzten Methoden der Polymerbeschichtung konnte so nicht nur eine hohe Belegungsdichte auf der Oberfläche, sondern auch eine sehr gute Kontrolle über die synthetisierten Molekulargewichte erzielt werden.^{197–199} Die zunächst auf planaren makroskopischen Oberflächen entwickelten Verfahren wurden in den folgenden Jahren schnell auf Nanopartikel übertragen.^{200–207} So funktionalisierten von Werne und Patten zunächst Silica-Nanopartikel über eine Silanisierungsreaktion mit 4-Chloromethylphenyl-Resten, um von diesen ausgehend mittels ATRP eine Hülle aus Polystyrol zu synthetisieren.²⁰⁰ Weitere Gruppen verwendeten in den folgenden Jahren adaptierte Verfahren, um z. B. Goldnanopartikel mit *n*-Butylacrylat,²⁰¹ Silica-Nanopartikel mit

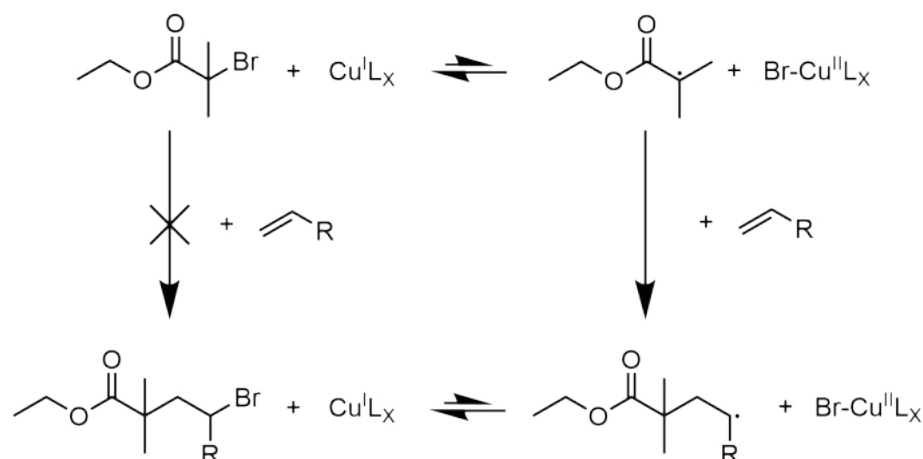
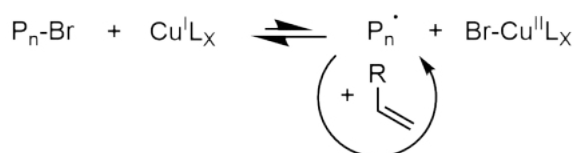
Initiation:**Propagation:**

Abbildung 4.7: Mechanismus der klassischen ATRP. Das Bromatom wird auf den Kupfer-Katalysatorkomplex übertragen, so dass ein Radikal entsteht (aktive Spezies). Dieses ist in der Lage vinyliche Monomere zu addieren, bis das Bromatom zurück auf das aktive Kettenende übertragen wird (schlafende Spezies).

Polystyrol²⁰² oder Poly(benzyl methacrylat)²⁰³ und Kern-Schale CdS/SiO₂ Quantenpunkte (engl. *Quantum dots*) mit Poly(methyl methacrylat)²⁰⁴ zu verkapseln.

Die genannten Beispiele und viele weitere Publikationen auf diesem Gebiet zeigen eine große Versatilität der Methode sowohl die zu verkapselnden anorganischen Materialien als auch die zur Verkapselung eingesetzten Monomere betreffend. Diese beruht auf der Robustheit der ATRP und ihrer Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen der Monomere. Gleichzeitig können mit der Methode sowohl Homopolymere als auch statistische und Blockcopolymere mit hoher Kontrolle über das Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung synthetisiert werden.^{208,209} Darüber hinaus werden bedingt durch den Reaktionsmechanismus der ATRP unkontrollierte Übertragungs- und Vernetzungsreaktionen, wie sie bei der freien radikalischen Polymerisation auftreten, unterdrückt. Dadurch können der Grad und die Homogenität der Quervernetzung der synthetisierten Polymere präzise durch die Beimischung von Vernetzermolekülen, die mehrere polymerisierbare Gruppen besitzen, eingestellt werden.²¹⁰

In der klassischen Polymerchemie werden solche Vernetzermoleküle, wie z. B. Divinylbenzol (DVB), zur Ausbildung polymerer Gele eingesetzt. Bei der Verkapselung von Nanopartikeln ist diese Art der Vernetzung jedoch meist unerwünscht, da auf diese Weise keine individuell verkapselten sondern in das Gel eingebettete Partikel erhalten werden. Daher können die Verkapselungen mit vernetzten Hüllen nicht in Substanz, also im reinen Monomer durchgeführt werden, sondern bestenfalls in verdünnten Lösungen. Allerdings besteht auch dabei die Gefahr, dass mehrere Nanopartikel zusammenwachsen, indem je eine ihrer wachsenden Polymerketten mit demselben Vernetzermolekül reagieren.¹⁶⁶ Um dieses Problem zu umgehen und dennoch vernetzte Polymerhüllen synthetisieren zu können, können die einzelnen Partikel räumlich voneinander in einem heterogen dispergierten System getrennt werden.

ATRP in heterogen dispergierten Systemen

In klassischen heterogen dispergierten Systemen werden die Monomere (Öl) und auch hydrophobe Nanopartikel durch Tenside in Mizellen stabilisiert und in einer wässrigen kontinuierlichen Phase dispergiert (Öl-in-Wasser, o/w). Es sind jedoch auch inverse Systeme möglich (Wasser-in-Öl, w/o), in denen auch hydrophile Nanopartikel verkapselt werden können. Die einzelnen Mizellen fungieren in beiden Varianten als separate Nanoreaktoren, welche die Reaktionsorte der Polymerisation um die einzelnen Partikel herum voneinander abschirmen. Zu den am häufigsten verwendeten Systemen gehören die Emulsions-, Miniemulsions- und Mikroemulsionspolymerisation. Je nach verwendetem Dispersionsystem ergeben sich jedoch unterschiedliche Ausgangszustände und Reaktionsmodelle, die erheblichen Einfluss auf die Durchführung spezieller Verkapselungsreaktionen haben können (siehe Abb. 4.8). Die Unterschiede im Hinblick auf die ATRP werden im folgenden Abschnitt vorgestellt.

In einer klassischen Emulsionspolymerisation liegt zu Beginn der Reaktion ein sehr kleiner Teil des Monomers stabilisiert in den durch das Tensid gebildeten Mizellen vor, während das übrige Monomer 1–10 µm große Tröpfchen in der wässrigen Phase bildet.²¹¹ Zur Initiation werden bei der freien radikalischen Polymerisation wasserlösliche Initiatoren eingesetzt. Da die Anzahl der Mizellen um mehrere Größenordnungen größer als die der Monomertröpfchen ist, während ihr Durchmesser mit etwa 5–10 nm erheblich kleiner ist, besitzen sie eine deutlich größere Gesamtoberfläche. Daher ist der Eintritt eines in der wässrigen Phase gebildeten Initiatorradikals in eine Mizelle um ein vielfaches wahrscheinlicher als sein Eintritt in ein Monomertröpfchen (siehe Abb. 4.8 links). Folglich findet die

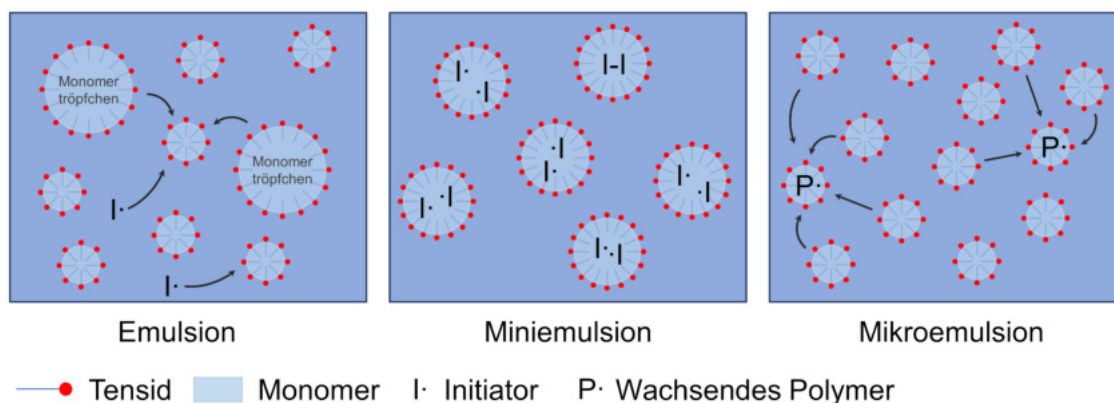


Abbildung 4.8: Übersicht wichtigster Emulsionssysteme. Klassische Emulsion: Mit Monomer gequollene Mizellen und große Monomertröpfchen. Reaktion findet in den Mizellen statt, Monomertröpfchen dienen als Reservoir. Partikelgrößen von ca. 50–500 nm. Miniemulsion: Ausschließlich Tröpfchen mit darin gelösten Initiatoren, deren Zerfall startet die Polymerisation. Kein Monomeraustausch zwischen den Tröpfchen. Partikelgrößen von ca. 1–10 μm . Mikroemulsion: Gesamtes Monomer in Mizellen stabilisiert. Wachsende Polymerpartikel nehmen das Monomer aus noch nicht initiierten Mizellen auf. Partikelgrößen von ca. 10–50 nm.

Polymerisation ausschließlich in den Mizellen statt. Nach erfolgreichem Start der Polymerisation dienen die Monomertröpfchen als Reservoir, aus dem kontinuierlich über die wässrige Phase Monomer zum Reaktionsort nachgeliefert wird.^{212–215} Im diskutierten Fall der ATRP ergibt sich allerdings das Problem, dass der zur Reaktion benötigte Katalysator im Monomer gelöst ist, welches sich größtenteils in den Monomertröpfchen befindet. In der klassischen ATRP, bei der ebenfalls im Monomer gelöste, freie Initiator-moleküle zum Einsatz kommen, führt dies dazu, dass statt der Mizellen die Monomertröpfchen polymerisiert werden.²¹¹ Demnach würde in Anwesenheit von Nanopartikeln, die in den Mizellen stabilisiert vorliegen, keine effiziente Verkapselung stattfinden. Ist der Initiator hingegen auf der Oberfläche der zu verkapselnden Nanopartikel immobilisiert, sind beide Komponenten (Initiator in den Mizellen und Katalysator in den Monomertröpfchen) räumlich voneinander getrennt, so dass es zu keiner oder nur zu unzureichender Initiation der Reaktion kommen kann.

Um dieses Problem zu umgehen kann die Miniemulsionstechnik verwendet werden. Dabei wird die Ölphase, die in diesem Fall auch die zu verkapselnden Nanopartikel enthält, unter Eintragung hoher Scherkräfte (Ultraschall) in feinen mit Tensiden stabilisierten Tröpfchen homogen in der wässrigen Phase dispergiert. Zusätzlich werden oft ultrahydrophobe Sta-

bilisatoren, wie z. B. Hexadecan, eingesetzt, die einen osmotischen Druck innerhalb der Tröpfchen erzeugen und somit die Diffusion der Monomere in die wässrige Phase und folglich den Austausch zwischen den Tröpfchen verhindern.²¹⁶ Die gebildeten Tröpfchen können dann durch die Aktivierung eines öllöslichen Initiators zur Polymerisation gebracht werden (siehe Abb. 4.8 Mitte). Im Fall der ATRP liegen hier unabhängig von der Anbindung des Initiators an die Oberfläche zu verkapselnder Nanopartikel sowohl der Initiator selbst als auch der zur Reaktion benötigte Katalysatorkomplex am selben Ort vor, so dass es zur Polymerisation kommen kann.^{188,217}

Die Mikroemulsion bietet gegenüber der Miniemulsion den Vorteil, dass sie sich aufgrund ihrer thermodynamischen Stabilität spontan bildet und keiner hohen Scherkräfte zur Homogenisierung bedarf.^{218,219} Diese Eigenschaft macht das System sehr attraktiv für Skalierungen auf industrielle Maßstäbe. In ihrer Zusammensetzung unterscheidet sich die Mikroemulsion dahingehend von den zuvor genannten Systemen, dass der Anteil des Tensids so weit erhöht wird, dass das gesamte eingesetzte Monomer in den gebildeten Mizellen stabilisiert werden kann. Das Massenverhältnis von Tensid zu Öl einer stabilen o/w-Mikroemulsion ist dabei in der Regel größer als 1.5, während bei kleineren Werten neben den Mizellen auch Monomertröpfchen gebildet werden, die den Übergang zur klassischen Emulsion markieren.^{220,221} Zur Verkapselung von Nanopartikeln mittels ATRP in Mikroemulsionspolymerisationen ist jedoch zwingend eine Anbindung des Initiators an die Partikeloberfläche notwendig. Co und Kaler fanden in einer Untersuchung der Partikelgröße und der Monomerverteilung in Mikroemulsionspolymerisationen heraus, dass nur etwa 1/1000 der Mizellen zu einem Polymerpartikel heranwächst, wenn das gebildete Polymer eine hohe Mischbarkeit mit dem verwendeten Monomer aufweist. In diesem Fall wird nach der Initiation und der Bildung erster Polymerpartikel das gesamte Monomer von diesen aufgenommen, so dass die noch nicht initiierten Mizellen verarmen (siehe Abb. 4.8 rechts).^{222,223} Werden unter diesen Bedingungen Nanopartikel eingesetzt, die nicht zuvor mit einem Initiator funktionalisiert wurden, ist die Verkapselung aufgrund des extrem großen Überschusses der Mizellen verglichen mit den Nanopartikeln statistisch unwahrscheinlich. Durch die Anbindung des Initiators an die Partikeloberfläche kann jedoch der Ort der Polymerisation vorgegeben werden, so dass unter der idealisierten Voraussetzung, dass der Ligand irreversibel an die Partikeloberfläche gebunden vorliegt, nur in solchen Mizellen Polymer gebildet wird, in denen auch Partikel vorhanden sind.

Ein weiterer wichtiger Faktor beim Transfer der ATRP in ein heterogenes, wässrig dispergiertes System ist die Initiationstechnik. Die klassische ATRP wird durch die Übertragung des Bromatoms vom Initiator auf den Aktiven Übergangsmetallkomplex, hier den Cu(I)L_x -Komplex übertragen (vgl. Abb. 4.7). Diese Reaktion kann stattfinden, sobald

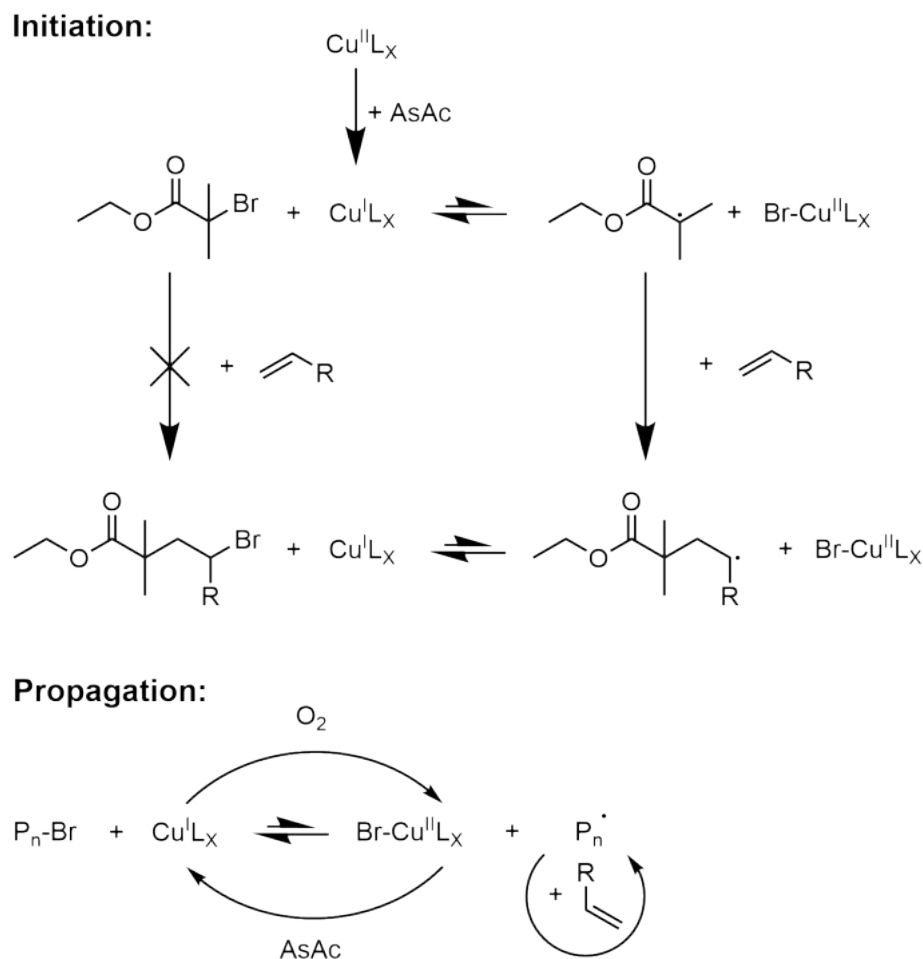


Abbildung 4.9: Mechanismus der AGET-ATRP. Der Katalysatorkomplex wird in seiner höher oxidierten, inaktiven Form zugegeben. Nach erfolgter Präparation und Bildung des Emulsionssystems kann er durch ein geeignetes Reduktionsmittel, z. B. Ascorbinsäure (AsAc), zu seiner aktiven Form reduziert werden.

beide Komponenten miteinander vermischt werden. Bei der klassischen ATRP ohne zu verkapselnde Nanopartikel ergibt sich dabei das Problem, dass die Reaktion bereits startet, bevor die Mikroemulsion gebildet wurde. So können der Transport in die Mizellen und die Reaktion nicht sauber voneinander getrennt werden.²¹⁹ Außerdem ist der Cu(I)-Katalysatorkomplex oxidationsempfindlich, so dass die Präparation unter Sauerstoffabschluss erfolgen muss.²¹¹ Abhilfe kann die AGET-Initiationstechnik (engl. *activators generated by electron-transfer*) schaffen. Bei dieser Technik kommt während der Präparation der gegenüber Oxidation unempfindliche und in der ATRP inaktive Katalysatorkomplex in seiner höher oxidierten Form zum Einsatz. Im Fall des auf Kupfer basierenden Katalysatorsystems ist dies der Cu(II)L_x-Komplex. Dieser wird nach abgeschlossener Präparation und

Bildung der Mikroemulsion durch ein geeignetes Reduktionsmittel in seine aktive Form überführt, so dass die Polymerisationsreaktion gestartet wird (siehe Abb. 4.9).²¹⁷

Allerdings fand die Mikroemulsionspolymerisation zur Verkapselung von Nanopartikeln bisher keine große Beachtung. Nach bestem Wissensstand wurde die beschriebene Methode erstmals in der dieser Promotionsarbeit vorangegangenen Masterarbeit erfolgreich durchgeführt. Darin wurden Eisenoxid-Nanopartikel zunächst mit dem ATRP-Initiator *N*-Bromoisobutyryl-((3-aminopropyl)-triethoxysilan) (BiB-APTES) modifiziert und anschließend in einer Mikroemulsionspolymerisation mittels ATRP erfolgreich mit Hüllen aus Polystyrol vernetzt mit Divinylbenzol verkapselt.²²⁴ Darauf aufbauend wurde das Verfahren im Rahmen dieser Arbeit kontinuierlich weiterentwickelt und verbessert. Die Ergebnisse sind in Kapitel 6.2 dargestellt.

4.3 Nanokompositmaterialien

Bei Kompositmaterialien handelt es sich *per definitionem* um solche Materialien, die aus mindestens zwei verschiedenen Grundkomponenten zusammengesetzt sind. Die Materialeigenschaften des Komposits vereinen dabei verschiedene positive Eigenschaften der zugrundeliegenden einzelnen Komponenten, wie z. B. die Härte eines keramischen und die Elastizität sowie die geringe Massendichte eines polymeren Materials. Sie decken damit Kombinationen von Eigenschaften ab, die über klassische Materialien nicht zugänglich sind. Im Gegensatz zu Legierungen, in denen zwei Materialien miteinander verschmolzen werden, sind die Konstituenten eines Kompositmaterials jedoch weiterhin klar voneinander abgegrenzt und behalten ihre intrinsische Struktur.¹⁸ Die Eigenschaften des Komposits sind Abhängig von den Volumenanteilen der jeweiligen Komponenten (Füllmaterial und Matrix) und können in erster Näherung durch die Mischungsregel (engl. *rule of mixtures*) abgeschätzt werden. Hier ist jedoch Vorsicht geboten. Für die Dichte des Materials kann diese Regel durchaus direkt verwendet werden. Im Hinblick auf die mechanischen Eigenschaften liefert sie hingegen nur einen Bereich gekennzeichnet durch ein oberes und unteres Limit, in dem sich später die Eigenschaften befinden.²²⁵

Am Beispiel carbonfaserverstärkter Kunststoffe (CFK), wie sie z. B. in der Luft- und Raumfahrttechnik eingesetzt werden, wird der Vorteil solcher Kompositmaterialien schnell ersichtlich. Im Gegensatz zu herkömmlichen Materialien wie Blech oder Stahl weisen die CFK ein deutlich geringeres Gewicht auf, was im Fahrzeugbau zur Reduktion des Gesamt-

gewichts und damit zur Verringerung des Treibstoffverbrauchs führt. Gleichzeitig weisen die Materialien jedoch eine besonders hohe Belastbarkeit und Steifigkeit auf. Dieses Verhältnis aus hoher Steifigkeit und geringem Gewicht kann mit herkömmlichen Materialien nicht erreicht werden.^{19,20}

Häufig werden bei der Herstellung von Kompositmaterialien sowohl organische, als auch anorganische Komponenten miteinander kombiniert, um die resultierenden Materialeigenschaften gezielt zu steuern. Grundsätzlich kann zwischen zwei Klassen von Materialien unterschieden werden. Die erste Klasse bilden die „gefüllten Materialien“ (*“filled materials”*), die aus einer meist organischen Matrix bestehen (> 50 vol%), deren Eigenschaften durch das „Füllen“ mit anorganischen Partikeln verbessert werden. Die zweite Klasse bilden die „verstärkten Materialien“, zu denen auch die CFK zählen. Diese bestehen oft aus anorganischen Strukturen, wie z. B. Fasern, Partikeln oder Plättchen, die von einer Matrix (< 50 vol%) zusammengehalten werden.^{18,21}

Die anorganischen Komponenten, die in klassischen Kompositen häufig als Fasern aus z. B. Glas oder Kohlenstoff bestehen, zeichnen sich durch eine sehr hohe Belastbarkeit entlang der Faser aus. Hingegen ist die Belastbarkeit senkrecht zur Faserrichtung gering. Zusätzlich sind besonders Kohlenstofffasern sehr brüchig und anfällig für Beschädigungen, was ihren direkten Einsatz als Einkomponentenmaterial ausschließt. Erst durch das Einbetten in eine geeignete Matrix ergeben sich nutzbare Materialien mit hoher Belastbarkeit und Steifheit. Das Verkleben der Fasern durch die Matrix führt dazu, dass äußerer Stress auf eine Vielzahl einzelner Fasern verteilt wird und sogar gebrochene oder beschädigte Fasern kompensiert werden können, ohne dass das Material versagt. Dieses Phänomen wird auch als Stressabbau (engl. *“stress diffusion”*) bezeichnet.^{18,226}

Durch die besondere Struktur der Kompositmaterialien werden ihre mechanischen Eigenschaften bei definierten Volumenanteilen der Komponenten maßgeblich durch die Grenzflächen zwischen diesen bestimmt. Hier spielt die chemische Verknüpfung eine entscheidende Rolle. Diese kann schwach (z. B. durch Van-der-Waals Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen oder elektrostatische Wechselwirkungen) oder stark (kovalente oder koordinative Bindungen) sein.^{21,22} Die Belastbarkeit des Materials steigt mit der Stärke der Wechselwirkungen an der Grenzfläche der Phasen. Um diese soweit wie möglich zu erhöhen, werden die anorganischen Füllmaterialien häufig vorbehandelt, um möglichst koordinative oder kovalente Verknüpfungen zu erzielen.^{18,226}

Die dargestellten Grundsätze gelten nicht nur für klassische Kompositmaterialien, sondern auch für die Untergruppe der Nanokompositmaterialien. Während sich die Größe der

Strukturen im klassischen Komposit im Bereich einiger weniger bis mehrerer Mikrometer bewegt, weisen die Strukturen der Nanokomposite in mindestens einer, häufig jedoch in mehreren Dimensionen eine Größenskala im unteren Nanometerbereich (1–100 nm) auf.^{21,227} Die Verkleinerung der Füllmaterialien bis hin zu wenigen Nanometern Größe führt jedoch zu einem extremen Anstieg des Oberflächen-Volumen-Verhältnisses, wodurch der Einfluss der Grenzflächenchemie im Kompositmaterial noch einmal beträchtlich an Bedeutung gewinnt. Zusätzlich können neue Materialeigenschaften eingeführt werden, indem die auf der Nanoskala entstehenden und sich mit der Größe verändernden Eigenschaften der Nanomaterialien genutzt werden. Beispielhaft genannt seien hier plasmonische,²²⁸ (superpara-)magnetische^{229–232} und halbleitende Nanokristalle,²³³ die in verschiedensten Bereichen wie z. B. der Katalyse,²³⁴ Optoelektronik,^{61–63} (biomedizinischer) Sensorik und Bildgebung,^{58,235–237} Medizintechnik^{59,60} oder Datenspeicherung^{64,65} eingesetzt werden können.

Um die vergrößerte Grenzfläche zu erhalten, muss die Aggregation der Nanopartikel beim Einbringen in die Polymermatrix verhindert werden. Die Aggregation beruht auf den gleichen thermodynamischen Grundsätzen, die auch für das Löslichkeitsverhalten der Nanopartikel in klassischen Lösungsmitteln verantwortlich sind. Bei energetisch ungünstigen Wechselwirkungen zwischen den Partikeln und dem Lösungsmittel oder – im Fall von Nanokompositmaterialien – der Polymermatrix neigen die Nanopartikel zur Aggregation, um ihre Grenzfläche mit dem umgebenden Medium und damit den ungünstigen Energiebeitrag zu minimieren. Nur wenige Kombinationen aus stabilisierenden Liganden, die nach der Nanopartikelsynthese auf deren Oberfläche adsorbiert sind, und Polymeren, die als Matrixsysteme eingesetzt werden, erlauben eine direkte Herstellung von Nanokompositen.^{238–240} Folglich muss die Oberfläche der Nanopartikel so modifiziert werden, dass diese besonders gut mit dem umgebenden Medium interagiert.¹² Eine Strategie, die in der Gruppe um Förster entwickelt wurde, beinhaltet die Modifikation der Partikeloberfläche mit Polymerliganden aus dem gleichen Material wie die Matrix, in der die Partikel anschließend dispergiert werden sollen.^{241–243} Alternativ können die Nanopartikel auch direkt in der Polymermatrix synthetisiert werden. So nutzten z. B. Ziolo *et al.* und Keng *et al.* verschiedene polymere Template, um darin mittels Thermolyse Eisenoxid- bzw. Cobalt-Nanopartikel herzustellen. Zwar bedürfen die dabei gebildeten Partikel keiner weiteren Oberflächenmodifizierung, da die umgebenden Polymere direkt als Stabilisatoren wirken, allerdings müssen letztere funktionelle Gruppen aufweisen, die an die Oberfläche der Nanopartikel binden, um diese zu stabilisieren.^{244,245} Umgekehrt kann auch die Polymermatrix um die vorgefertigten Nanopartikel herum synthetisiert werden. Dazu muss sichergestellt werden, dass die Nanopartikel im verwendeten Monomer oder der verwendeten Monomerlösung stabil dispergiert vorliegen und auch mit voranschreitender Polymerisati-

on nicht beginnen zu aggregieren. Guo *et al.* modifizierten dazu Alumina-Nanopartikel mit (3-Methacryloxypropyl)trimethoxysilan und dispergierten diese in einem Vinylester-Harz-Monomer, welches anschließend um die Partikel herum ausgehärtet wurde.²⁴⁶ Ähnliche Ergebnisse könnten auch mit der oberflächeninitiierten Polymerisation, wie sie in Unterkapitel 4.2.2 vorgestellt wurde, erhalten werden, wenn diese nicht in heterogen sondern homogen dispergierten Systemen durchgeführt werden.

Um den Anteil der organischen Matrix so weit wie möglich zu reduzieren, können auch mit niedermolekularen Liganden stabilisierte Nanopartikel zu Überstrukturen assembliert werden. Bei diesen Überstrukturen handelt es sich um sehr dicht gepackte Nanopartikel mit extrem wenig organischem Material in den Zwischenräumen. Die Partikel können dabei entweder glasartig amorph oder in kristallinen Übergittern mit weitreichender Ordnung angeordnet sein.^{247–249} Durch die Anordnung von z. B. metallischen oder Halbleiternanopartikeln mit solch geringen Abständen entstehen kollektive Eigenschaften, die für verschiedene Anwendungen wie Photoresistoren,²⁵⁰ Licht emittierende Dioden (LEDs),^{251–253} Transistoren,^{254,255} Speicherelemente^{256–258} oder Solarzellen²⁵⁹ genutzt werden können. Die Übersichtsartikel von Talapin *et al.*²⁴⁹ und Murray *et al.*²⁴⁸ haben sich sehr detailliert und ausführlich mit den vorgestellten Systemen, ihrer Herstellung und Anwendung befasst. Im SFB 986, in dessen Rahmen die vorliegende Arbeit angefertigt wurde, lag der Fokus im Teilbereich A jedoch auf den mechanischen Eigenschaften keramischer Kompositmaterialien, weshalb nur diese in den folgenden Abschnitten vertiefend betrachtet werden sollen.

Bei den keramischen Kompositmaterialien handelt es sich um kristallin (Nah- und Fernordnung) oder glasartig (Nahordnung, aber keine Fernordnung) assemblierte Materialien aus keramischen Nanopartikeln, wie z. B. Eisenoxid- oder Titania-Nanopartikeln, die aufgrund ihrer Struktur und Zusammensetzung besonders hohe Elastizitätsmoduln und Härten erreichen.^{157,260} Wie auch bei den zu Beginn dieses Unterkapitels beschriebenen klassischen „verstärkten“ Kompositmaterialien weisen diese einen sehr hohen Füllgrad mit anorganischem Material auf. Die einzelnen Nanopartikel werden über die organische Matrix, die in diesem Fall ausschließlich von den an der Oberfläche der Partikel adsorbierten Liganden gebildet wird, zusammengehalten. Gleichzeitig erlaubt die organische Matrix die Verteilung eines von außen zugeführten mechanischen Stresses durch Stressdiffusion.

Grundlage des entsprechenden Teilbereichs dieser Arbeit bildet das von Dreyer *et al.*¹⁵⁷ entwickelte System. Die Autoren nutzten sphärische Eisenoxid-Nanopartikel, die mittels thermischer Zersetzung nach Yu *et al.*¹¹³ synthetisiert und entsprechend durch an der Oberfläche adsorbierte Ölsäure stabilisiert wurden. Um diese in eine Überstruktur zu assemb-

lieren, wurde das Lösungsmittel langsam und kontrolliert verdampft. Bei diesem Verfahren kommen sich die Nanopartikel durch das schrumpfende Volumen des Lösungsmittels sukzessive näher, bis das Lösungsmittel entfernt ist und die gebildete Struktur erstarrt. Die Wechselwirkungen der Nanopartikel untereinander bestimmen dabei, ob eine glasartig amorphe oder weitreichend geordnet kristalline Struktur erhalten wird. Abstoßende Wechselwirkungen führen dazu, dass die Partikel bis zum vollständigen Eintrocknen der Dispersion einzeln vorliegen und der hochkonzentrierte, gelöste Zustand schließlich quasi „eingefroren“ wird.²⁴⁸ Können die abstoßenden Wechselwirkungen allerdings überwunden werden und kommen anziehende Wechselwirkungen zum Tragen, kommt es zur Aggregation der Nanopartikel. Die anziehenden Wechselwirkungen beruhen dabei z. B. auf Coulomb-, van der Waals-, Dipol-Dipol- und anderen Wechselwirkungen.²⁴⁹ Wenn der Übergang von abstoßenden zu attraktiven Wechselwirkungen langsam und kontrolliert genug stattfindet, haben die Partikel während der Aggregation genug Zeit, sich in einem kristallinen Übergitter anzuordnen.²⁶¹

Eine weithin bekannte Theorie, die das kolloidale Verhalten von Nanopartikellösungen beschreibt, ist die Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek-(DLVO)-Theorie.^{153,154} Sie befasst sich mit den attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen auf Basis von sterischen, elektrostatischen und van der Waals-Wechselwirkungen in Abhängigkeit vom Abstand zweier kolloidaler Teilchen. Würden nur die attraktiven van der Waals-Wechselwirkungen existieren, würden sich die in der Dispersion verteilten Teilchen immer anziehen. Dies würde zur Aggregation der Partikel führen, so dass keine stabilen Dispersionen erhalten werden könnten. Wird der Abstand zwischen den Teilchen jedoch so klein, dass sie sich berühren, tritt eine sterische Abstoßung auf, da sich die Partikel im Fall anorganischer Nanokristalle nicht durchdringen können. Für die van der Waals-Wechselwirkungen gilt nach Gleichung 4.4 unter der Annahme zweier gleicher Teilchen ein invers proportionaler Zusammenhang zwischen dem anziehenden Potential V_A und ihrem Abstand D .¹⁵⁵

$$V_A = -\frac{A \cdot R_{\text{Teilchen}}}{12D} \quad (4.4)$$

Dabei ist R_{Teilchen} der Radius der Teilchen und A die Hamaker-Konstante, welche die Materialeigenschaften der Teilchen und des Mediums berücksichtigt. Neben den attraktiven van der Waals-Wechselwirkungen existieren jedoch auch repulsive elektrostatische Wechselwirkungen. Die dispergierten Teilchen können entweder selbst eine Ladung tragen, durch Reaktionen mit dem umgebenden Medium eine Oberflächenladung erhalten oder zumindest durch Wechselwirkungen an der Oberfläche polarisiert werden. In wässrigen Salzlösungen kommt es dadurch zur Ausbildung einer elektrochemischen Doppelschicht durch die Anlagerung gelöster Ionen an die Teilchenoberfläche. Wird der Abstand zwi-

schen den Teilchen geringer, durchdringen sich die Ionenhüllen der Teilchen und erhöhen so lokal die Ionenkonzentration. Dadurch entsteht in einer vereinfachten Ansicht ein osmotischer Druck, durch den Lösungsmittel von außen in den Zwischenraum diffundiert und die Teilchen auseinander treibt.²⁶² Das daraus resultierende abstoßende Potential V_R ist in Gleichung 4.5 gezeigt.¹⁵⁵

$$V_R = 2\pi\epsilon R_{\text{Teilchen}} \zeta^2 e^{-x_{DL}D} \quad \text{mit } x_{DL} = \sqrt{\frac{e^2 \sum z_i^2 n_i^0}{\epsilon k_B T}} \quad (4.5)$$

Dieses hängt neben dem Teilchenradius R_{Teilchen} vom Zeta-Potential ζ , den dielektrischen Eigenschaften des Mediums (ϵ) und der Ausdehnung der elektrochemischen Doppelschicht ab, welche über den Debye-Hückel-Parameter x_{DL} abgeschätzt werden kann. Dieser hängt wiederum von der Ladungszahl z_i und der Elektronenladung e sowie der Ausgangskonzentration c_i^0 aller gelösten Ionenarten ab. Zudem ist die Ausdehnung der Doppelschicht über den Debye-Hückel-Parameter abhängig von der Temperatur T . k_B ist die Boltzmann-Konstante.¹⁵⁵

Aus Gleichung 4.5 folgt, dass das Potential der elektrostatischen Abstoßung proportional zu $e^{-x_{DL}D}$ ist. Die Linearkombination aus diesem und der van der Waals-Wechselwirkung liefert das Gesamtpotential in Gleichung 4.6.

$$V = V_A + V_R = -\frac{A \cdot R_{\text{Teilchen}}}{12D} + 2\pi\epsilon R_{\text{Teilchen}} \zeta^2 e^{-x_{DL}D} \quad (4.6)$$

Daraus folgt, dass für kleine und große Abstände die van der Waals-Anziehung überwiegt. Bei mittleren Abständen überwiegt die elektrostatische Abstoßung. Die einzelnen Potentiale und das daraus resultierende Gesamtpotential sind in Abb. 4.10 schematisch dargestellt. Bei extrem großen Abständen wechselwirken die kolloidal stabilisierten Partikel nicht oder nur wenig miteinander. Die Dispersion der Partikel ist stabil. Nähern sie sich an, durchlaufen sie ein erstes Energieminimum (sekundäres Minimum), in welchem sie sich leicht anziehen und einen reversibel agglomerierten Zustand einnehmen. Erst wenn die Energiebarriere überwunden wird, die durch die elektrostatische Abstoßung gebildet wird, kommt es zur irreversiblen Aggregation der Partikel (primäres Minimum). Die Höhe und Breite der Energiebarriere hängt dabei über die Hamaker-Konstante vom Dispersionsmittel und vom Material der kolloidalen Teilchen, sowie über den Debye-Hückel-Parameter von der Ionenkonzentration in der Lösung ab.¹⁵⁵

Wird nun eine kolloidal stabile Lösung von Nanopartikeln langsam eingetrocknet, verringern sich als Konsequenz des schrumpfenden Volumens die Abstände zwischen den

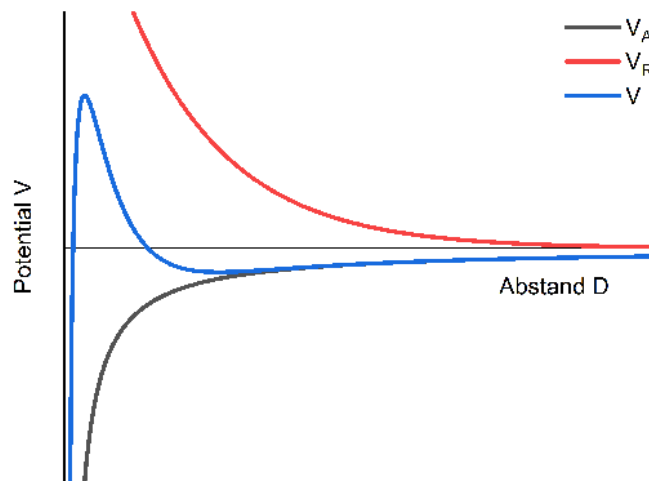


Abbildung 4.10: Partikel-Partikel-Wechselwirkungen nach der DLVO-Theorie. Für kleine und große Interpartikelabstände überwiegt das anziehende van der Waals-Potential V_A , bei mittleren Abständen das elektrostatische Abstoßungspotential V_R . Diese addieren sich zum Gesamtpotential V .

Partikeln. Diese beginnen sich leicht anzuziehen, wenn sich das System dem sekundären Minimum nähert. Da die Wechselwirkung hier noch relativ schwach ist, ordnen sie sich jedoch noch nicht zwangsläufig in einem kristallinen Gitter an, da die attraktiven Wechselwirkungen leicht wieder überwunden werden können. Ist die Energiebarriere hoch genug, so dass diese nicht überwunden werden kann, entstehen beim vollständigen Eintrocknen amorphe, glasartig erstarrte Strukturen, die keine weitreichende Ordnung aufweisen. Erst wenn die Energiebarriere überwunden wird, bilden sich stabile Aggregate, die sich nicht wieder voneinander trennen. Geschieht dies – wie bereits beschrieben – langsam genug, so dass die Partikel genügend Zeit haben, sich in einem kristallinen Übergitter anzuordnen, werden Strukturen mit weitreichender Ordnung ausgebildet.

Die DLVO-Theorie kann unter Anpassung der Hamaker-Konstante und des Debye-Hückel-Parameters auch auf unpolare Lösungsmittel mit geringen dielektrischen Eigenschaften übertragen werden. Allerdings ist die elektrostatische Stabilisierung dort oft nicht ausreichend, so dass auf zusätzliche Stabilisierungsmechanismen zurückgegriffen wird. Dabei treten weitere Wechselwirkungen auf, die nicht von der DLVO-Theorie erfasst werden, da sie mathematisch nicht einfach darstellbar sind. Häufig werden langkettige Alkane oder Polymere über funktionelle Gruppen an die Oberfläche der Partikel adsorbiert, welche zu einer sterischen Stabilisierung führen. Dabei handelt es sich um einen entropischen Effekt, der darauf beruht, dass die Bewegungsfreiheit der adsorbierten Ketten in einem guten

Lösungsmittel eingeschränkt wird, wenn sich diese zu nahe kommen. Dieser Effekt ist umso größer, je länger die Ketten sind und je dichter diese an der Oberfläche der Partikel adsorbiert sind.^{155,156}

Allerdings eröffnet die sterische Stabilisierung der Partikel auch neue Möglichkeiten für weitere Assemblierungsmethoden. Der entropische Stabilisierungseffekt ist dann besonders stark, wenn die an der Oberfläche der Partikel adsorbierten Ketten besonders gut mit dem umgebenden Lösungsmittel interagieren und sich darin frei bewegen können. Wird nun die Löslichkeit der Ketten herabgesetzt, z. B. durch die Beimischung eines schlechteren Lösungsmittels, interagieren diese schlechter mit dem umgebenden Medium und sind bereits in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt. Dadurch wird der stabilisierende entropische Effekt ebenfalls verringert, so dass die Partikel beginnen Agglomerate oder Aggregate zu bilden. So können die Nanopartikel entweder durch die Eindiffusion eines schlechten Lösungsmittels oder das Verdampfen des guten Lösungsmittels aus einem Lösungsmittelgemisch kontrolliert zur Assemblierung gebracht werden.^{247,263,264}

Die von Dreyer *et al.* synthetisierten superkristallinen Materialien wurden nach der Assemblierung einer Hitzebehandlung bei 350 °C unterzogen. Diese führte dazu, dass die mechanischen Eigenschaften der Superkristalle deutlich verbessert wurden. So erhöhten sich die Härte von 1.39 ± 0.17 auf 3.39 ± 0.48 GPa und der Elastizitätsmodul von 34.6 ± 2.2 auf 57.5 ± 5.1 GPa. Zudem erreichten die Materialien Biegefestigkeiten von 630 ± 31 MPa und Kompressionsfestigkeiten von 1074 ± 76 MPa. Die Autoren führten die deutliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften auf eine Reduktion des organischen Anteils sowie die Vernetzung der an die Oberfläche gebundenen Liganden benachbarter Nanopartikel untereinander durch die Hitzebehandlung zurück. Durch die Vernetzung bilden diese eine kontinuierliche organische Matrix ähnlich den zuvor beschriebenen Polymernanokompositen, in welche die Eisenoxid-Nanopartikel eingebettet sind (siehe Abb. 4.11).¹⁵⁷

Die mechanischen Eigenschaften der beschriebenen Materialien gehörten zum Zeitpunkt der Veröffentlichung zu den besten jemals publizierten Eigenschaften synthetischer Nanokomposite dieser Klasse. Eine Einordnung ist in Abb. 4.11(b) und (c) vorgenommen. Die Methode selbst stellt einen einfachen Weg dar, um makroskopische Nanopartikel-Assemblate zu erhalten und zu vernetzen. Nach dem Dafürhalten der Autoren kann dieses Verfahren leicht auf eine Vielzahl verschiedener Nanopartikel adaptiert werden, da Ölsäure zu den am häufigsten genutzten Liganden kolloidal stabiler Nanopartikel gehört. Zudem sollen die Eigenschaften der Materialien durch die gezielte Wahl der organischen Liganden eingestellt werden können.¹⁵⁷

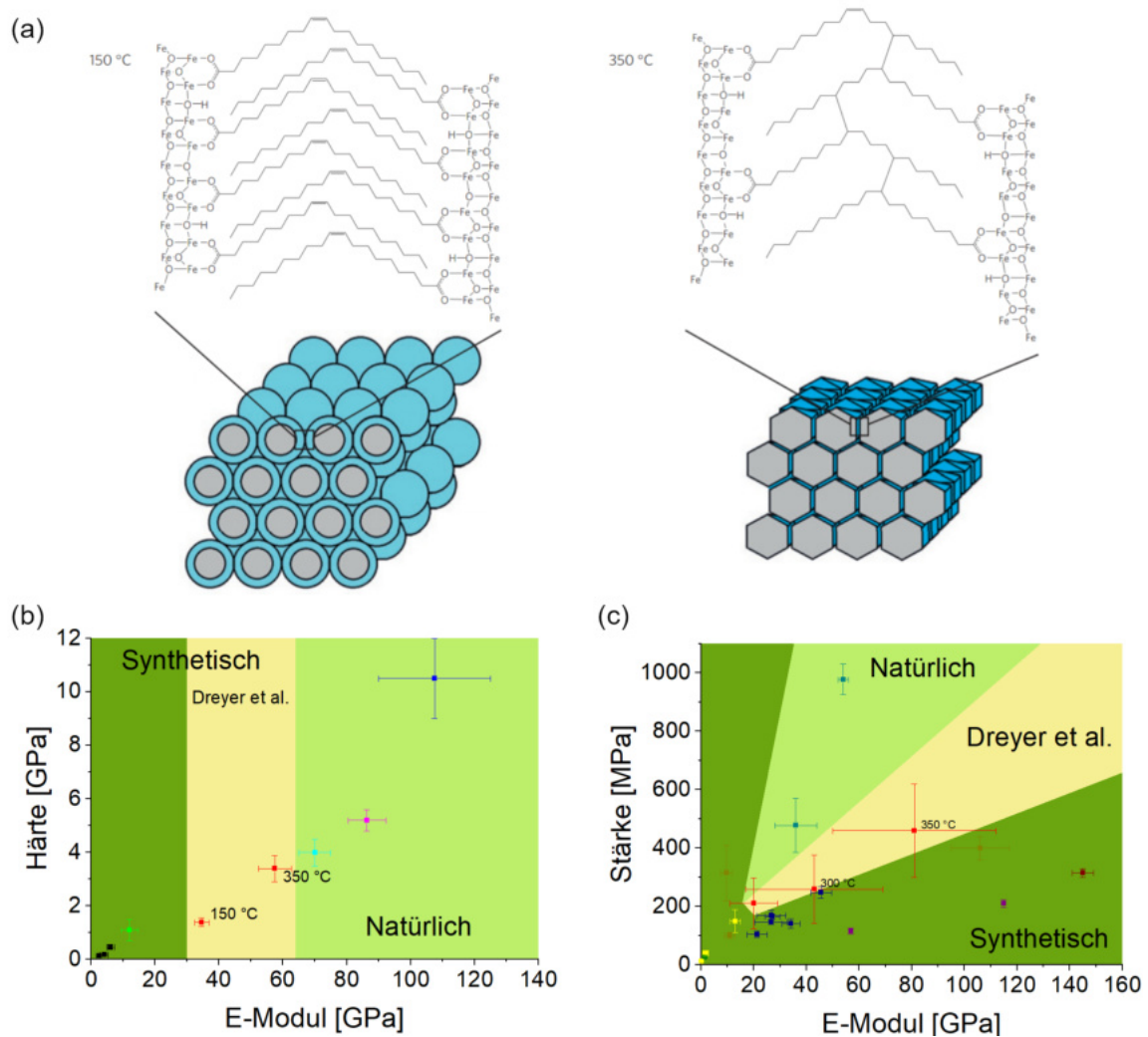


Abbildung 4.11: Thermisch induzierte Vernetzung von Nanopartikel-Assemblaten. (a): Bei hohen Temperaturen werden schwach gebundene Ölsäure-Liganden entfernt. Die übrigen sich gegenseitig durchdringenden Liganden werden thermisch induziert zu einer kontinuierlichen organischen Matrix vernetzt. (b) und (c): Einordnung der erzielten Materialeigenschaften im Zusammenhang mit anderen Arbeiten sowie natürlichen Materialien. Verwendete Datenquellen: Rot [157], schwarz [265], hellgrün [266], blau [267, 268], cyan [269], magenta [270], gelb [271], dunkelgelb [272], dunkelblau [273], violett [274], bordeaux [275], dunkelgrün [276], petrol [277]. Teilabbildung (a) übernommen und angepasst mit freundlicher Genehmigung nach Ref. [157]. Die Teilabbildungen (b) und (c) wurden auf Grundlage der referenzierten Publikationen in Anlehnung an Ref. [157] erstellt.

Diese Hypothese bildet eine wichtige Grundlage zu einem Teil der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen. Sie basiert auf der Fragestellung, welche Komponenten und Wechselwirkungen für die mechanischen Eigenschaften verantwortlich sind. Nach der Mischungsregel hängen diese in erster Linie anteilig von den anorganischen bzw. organischen Komponenten ab. Wie jedoch bereits zu Beginn des Unterkapitels erläutert, spielen besonders bei Nanokompositmaterialien die Wechselwirkungen an der Grenzfläche eine entscheidende Rolle. Diese kann verbessert werden, indem die Bindungsaffinität der Ankergruppen der organischen Liganden erhöht wird (siehe Unterkapitel 4.2.1). Im Fall der Eisenoxid-Nanopartikel können die vorhandenen Carbonsäureliganden z. B. durch die stärker bindenden Phosphat- oder Phosphonsäurederivate ausgetauscht werden. Darüber hinaus kann auch die Kontaktfläche zwischen den benachbarten Nanopartikeln vergrößert werden, indem z. B. kubische, stäbchen- oder plättchenförmige Nanopartikel eingesetzt werden. Da diese im Gegensatz zu sphärischen Nanopartikeln weniger gekrümmte Oberflächen aufweisen, die sich folglich besser parallel zueinander anordnen und miteinander wechselwirken können, ist davon auszugehen, dass die Materialeigenschaften durch ihren Einsatz verbessert werden können. Nicht zuletzt spielt auch die Vernetzung der organischen Matrix eine entscheidende Rolle, da diese deren mechanische Eigenschaften bestimmt. Nach dem Verfahren von Dreyer *et al.*¹⁵⁷ ist diese ein Resultat des thermischen Vernetzungsprozesses. Dieser könnte z. B. durch die Reaktivität des organischen Restes beeinflusst werden, die wiederum von der Anzahl der Doppelbindungen abhängt. Entsprechend dieser Überlegungen wurden im Rahmen dieser Arbeit Untersuchungen vorgenommen, bei denen Liganden mit verschiedenen Ankergruppen sowie mit und ohne ungesättigter Bindung zum Einsatz kamen.

4.4 Hierarchisch strukturierte Materialien

Die assemblierten Kompositmaterialien aus dem vorherigen Abschnitt sollen im nächsten Schritt wiederum als Bausteine für hierarchisch strukturierte Kompositmaterialien dienen, die auf mehreren Längenskalen aus quasi-selbstähnlichen Strukturen aufgebaut sind. Diese besondere Art von Kompositmaterialien und ihre Vorbilder aus der Natur werden in diesem Abschnitt vorgestellt. Der Begriff der Hierarchieebene bezieht sich auf die Bausteine einer definierten Längenskala. Die 0. Hierarchieebene wird am Beispiel der Arbeit von Dreyer *et al.*¹⁵⁷ von den mit Liganden stabilisierten Eisenoxid-Nanopartikeln gebildet. Werden diese in eine superkristalline Struktur assembliert, wird die 1. Hierarchieebene erhalten. In einer anschaulichen Darstellung bilden die anorganischen Nanopartikel darin nanoskopi-

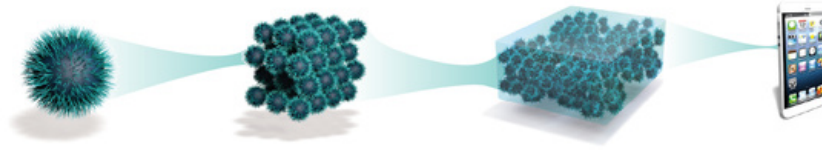


Abbildung 4.12: Vom Nanopartikel zum hierarchisch strukturierten Material. Einzelne Nanopartikel werden zu einer ersten Hierarchieebene assembliert. Bausteine, die aus dem Material der 1. Hierarchieebene bestehen, bilden eine 2. Hierarchieebene.²⁷⁸

sche Ziegelsteine, die von der organischen Matrix, dem Mörtel zusammengehalten werden. Auf der nächsthöheren Längenskala wird diese 1. Hierarchieebene selbst wieder als Ziegelstein benutzt, von einer organischen Phase umschlossen und erneut in eine assemblierte Überstruktur der Bausteine gebracht. Die erhaltene Struktur bildet so die 2. Hierarchieebene (siehe Abb. 4.12). Dieses Konzept kann in der Natur z. B. in Perlmutter, Dentin und Knochen gefunden werden und bildet das grundlegende Motiv des Projektbereichs A des SFB 986, in dessen Rahmen diese Dissertation angefertigt wurde. Dort wird versucht, solche hierarchisch strukturierten Materialien synthetisch aufzubauen und die Parameter zu erforschen, die bei der Darstellung der einzelnen Hierarchieebenen einen entscheidenden Einfluss auf die resultierenden mechanischen Eigenschaften nehmen. Die Strukturen der natürlichen Vorbilder und die Frage, warum diese von besonderem Interesse sind, sollen im Folgenden erläutert werden.

4.4.1 Vorbilder in der Natur: Dentin, Perlmutter, Knochen

In der Natur und besonders in biologischen Systemen findet sich eine Vielzahl hochkomplexer Strukturen aus den unterschiedlichsten Grundbausteinen. Meyers *et al.* haben diese in einem sehr umfangreichen Übersichtsartikel zusammengefasst. Neben den biologischen Keramiken und Keramikkompositen, die hier vertieft behandelt werden sollen, werden darin auch biologische Polymere und Polymerkomposite (Bänder, Seide, Horn), Elastomere (Haut, Muskeln, Blutgefäße), zelluläre (Holz, Federn) und funktionelle Materialien (Strukturfarben, Geckfüße) vorgestellt.^{9,279}

Zu den weithin bekanntesten Vertretern der biologischen Keramikkomposite gehören Dentin und Knochen sowie Perlmutter. Sie alle haben gemein, dass sie auf einer oder mehreren

Hierarchieebenen aus harten keramischen Mineralien aufgebaut sind, die über eine weiche Matrix aus z. B. Proteinen miteinander verknüpft sind. Die knochenartigen Materialien, zu denen auch das Dentin und die Knochen des menschlichen Skeletts gehören, bestehen aus einem Netzwerk aus weichen Kollagenfasern, die durch die Ein- oder Anlagerung von plättchenförmigen mineralischen Nanopartikeln verstärkt werden. Letztere bestehen aus karbonisiertem Hydroxylapatit (cHAP), einer Verbindung auf Basis des Minerals Dahllit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3(\text{OH})$).¹³ In der Betrachtungsweise aus Abb. 4.12 bilden die Nanopartikel und die Kollagenfasern die Bausteine der ersten Hierarchieebene. Diese wird durch die Ein- oder Anlagerung der Nanopartikel an die Fasern gebildet. Die zweite Hierarchieebene besteht aus einem Zusammenschluss dieser mineralisierten Fasern zu übergeordneten Strukturen, meist Bündeln. Die einzelnen Bündel können zudem durch einzelne Fasern miteinander verbunden sein. Die Bündel selbst wiederum dienen als Bausteine für die dritte Hierarchieebene. Auf dieser Ebene werden die Bündel in verschiedenen Strukturen organisiert, wie z. B. paralleler, verwobener, gestapelter oder radialer Anordnung.^{13,280} Die radiale Anordnung findet sich besonders im Dentin der Zähne wieder. Die Skelettknochen können noch eine weitere Hierarchieebene ausbilden, bei der das vorhandene Material durch lange Kanäle, den Osteonen durchzogen wird, die als Blutgefäße fungieren.²⁸¹

Perlmutter, welches vor allem als innere Auskleidung diverser Muschelschalen zu finden ist, besitzt im Vergleich zu einigen Knochenmaterialien zwar weniger Hierarchieebenen, ist jedoch nichtsdestotrotz aufgrund seiner besonderen mechanischen Eigenschaften ein interessantes Biomaterial, welches als Inspiration für künstliche Hochleistungsmaterialien in den Materialwissenschaften dient. Obwohl es zu 95 % aus Calciumcarbonat (CaCO_3 , Aragonit) besteht, ist seine Bruchfestigkeit bis zu 3000 mal höher als die des reinen Minerals.^{282,283} Die besonderen mechanischen Eigenschaften lassen sich auf die hierarchische Strukturierung des Materials zurückführen. Makroskopisch betrachtet besteht es aus pseudo-hexagonalen oder polygonalen Plättchen mit einer Ausdehnung von etwa 5–8 μm in der Ebene und 0.5 μm in der Höhe.²⁸² Diese Plättchen sind in einer organischen Matrix (5 %) aus Polysacchariden und Proteinfasern eingebettet.²⁸⁴ Die beiden Komponenten ordnen sich dabei in der schichtartigen Struktur einer Ziegelsteinwand (engl. *Brick-and-Mortar-Structure*) an, in der die Aragonit-Plättchen die Ziegelsteine und die organische Matrix den Mörtel darstellen.²⁸⁴ Die Plättchen selbst weisen eine Unterstruktur aus geordneten Nanopartikeln mit einem Durchmesser von 10–50 nm auf, die ebenfalls über eine organische Phase zusammengehalten werden.^{283,285} Auf beiden Ebenen sorgt diese Strukturierung dafür, dass die einzelnen Nanopartikel oder Plättchen bei mechanischer Belastung gegeneinander rotieren und so den ausgeübten Stress auf das Material über einen größeren Bereich verteilen und abbauen können.^{283,286} Außerdem können sich Risse im Material nicht einfach so ausbreiten, dass dieses auseinander bricht. Die sich bildenden

Risse versuchen sich über die deutlich weichere organische Matrix auszubreiten, treffen dabei jedoch aufgrund der Backsteinwand-Struktur besonders in der Richtung senkrecht zur Orientierung der einzelnen Schichten sehr schnell auf ein Plättchen. Da sich der Riss durch das harte Aragonit-Plättchen nur schwer fortsetzen kann, wird er zur Seite ab- und um das Plättchen herum gelenkt. Dadurch verlängert sich die Risslänge enorm, wodurch mehr Energie absorbiert werden kann.²⁸⁷

Die gleichen Mechanismen lassen sich auch auf das Dentin, Zahnschmelz und viele andere hierarchisch strukturierte (Bio-)Nanokomposite übertragen. Das Prinzip ist dabei immer gleich: Harte keramische Mineralien werden gezielt mit weichen und flexiblen organischen Materialien und oft auf mehreren Ebenen und Längenskalen kombiniert, um die mechanischen Eigenschaften und die Widerstandsfähigkeit der Materialien an die gegebenen Anforderungen anzupassen. Die organischen Schichten wirken dabei wie ein Puffer oder Dämpfer, welcher die Energie verringert, die bei mechanischer Belastung auf die anorganische keramische Phase wirkt. So verhindern sie, dass die ursprünglich sehr spröden Mineralien unter der Last brechen. Auf diese Weise können z. B. intakte Zähne über Jahrzehnte den Belastungen des täglichen Kauens standhalten ohne zu brechen, obwohl der Zahnschmelz und das darunter befindliche Dentin über keine Reparaturmechanismen verfügen, die auftretende Defekte umgehend ausbessern.

4.4.2 Synthesestrategien für die Darstellung künstlicher hierarchischer Materialien

Aufgrund ihrer besonderen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen bilden hierarchisch strukturierte Kompositmaterialien einen wichtigen Forschungsschwerpunkt innerhalb der Materialwissenschaften. Dabei ist das Ziel, die mechanischen Eigenschaften, wie z. B. Elastizitätsmodul, Härte, Bruch- und Biegefestigkeit, zu maximieren und somit herkömmliche Materialien zu übertreffen. Nicht nur die Materialien selbst sondern auch die Synthesestrategien, die zu ihrem strukturierten Aufbau genutzt werden, sind extrem vielfältig und reichen von zeitlich aufwändigen Schichtabscheidungsverfahren^{271,272,288,289} über Assemblierungsmethoden organisch modifizierter Füllkörper^{157,273,290–292} bis hin zu modernen 3D-Druck-Verfahren.^{293–302}

Um höhere Hierarchieebenen zu erhalten, müssen die Materialien der jeweils niedrigeren Hierarchieebene selbst wieder als Bausteine genutzt werden, um diese daraus zusammen mit einer verbindenden Komponente aufzubauen (vgl. Abb. 4.12). Eine Strategie, die auch

innerhalb des SFB 986 zur Herstellung von Materialien mit mehreren Hierarchieebenen genutzt wurde, basiert auf der Wirbelschicht-Granulation. Diese Technik kann dazu verwendet werden, metallische oder keramische Mikro- und Nanopartikel mit einer dünnen Polymerschicht zu bedecken, die dann später unter thermischer Behandlung zu einem hierarchisch strukturierten Kompositmaterial gepresst werden können.^{303,304} Um mit diesem Verfahren ein Material mit mehreren Hierarchieebenen zu erhalten, verkapselten Brandt *et al.* zunächst Titania-Nanopartikel mit einer Schicht aus Polymethylmethacrylat (PMMA) mittels einer radikalischen Emulsionspolymerisation vergleichbar mit der von Kloust *et al.*^{174,176} entwickelten und in Unterkapitel 4.2.2 vorgestellten Methode. Aus diesen verkapselten Partikeln wurden im nächsten Schritt poröse Agglomerate im Größenbereich von 100 µm hergestellt, welche die erste Hierarchieebene bildeten, indem diese getrocknet, gemahlen und gesiebt wurden. Anschließend wurden die Agglomerate mittels Wirbelschicht-Granulation mit einer dünnen Hülle einer Mischung aus Polyvinylbutyral und Polyvinylalkohol beschichtet, bevor die so erhaltenen Bausteine bei 160 °C zu einem Kompositmaterial gepresst wurden.³⁰⁵ Der Prozess ist schematisch in Abb. 4.13 dargestellt. Ein Nachteil ist dabei jedoch, dass die Konstituenten der verschiedenen Hierarchieebenen über keine kovalenten Verknüpfungen untereinander verfügen, wodurch das Potenzial der Materialien durch die geringere Grenzflächeninteraktion nicht voll ausgeschöpft wird.

Eine Möglichkeit die kovalente Verknüpfung der einzelnen Konstituenten zu erzielen, bietet die bereits in Unterkapitel 4.2.2 vorgestellte oberflächeninitiierte Verkapselung von Nanopartikeln. Durch die Anbindung des Initiators der Polymerisationsreaktion an die Partikeloberfläche sind diese quasi kovalent miteinander verbunden. Durch hochgradige Quervernetzung der anschließend synthetisierten Polymerhüllen kann zudem ein „Abstreifen“ dieser unter mechanischer Belastung zusätzlich unterbunden werden. Durch die Copolymerisation geeigneter funktioneller Monomere könnten die Polymerhüllen zudem darauf vorbereitet werden, anschließend in einem Komposit chemisch zu vernetzen. Um höhere Hierarchieebenen zu erhalten, könnten neben den nach Dreyer *et al.*¹⁵⁷ synthetisierten gemahlten Materialien der ersten Hierarchieebene auch Suprapartikel aus einzelnen Nanopartikeln assembliert, mit einem Initiator modifiziert und anschließend verkapselt werden.

Da die Verkapselung einzelner Nanopartikel und Suprapartikel in einem heterogen dispergierten System erfolgen muss, um eine Verknüpfung mehrerer Partikel während des Prozesses zu unterbinden, soll der Fokus an dieser Stelle auf emulsionsbasierten Methoden der Assemblierung von Suprapartikeln liegen. Eine in der Gruppe Weller entwickelte Methode basiert auf der Clusterbildung einzeln dispergierter Nanopartikel während des Phasentransfers aus einem organischen Lösungsmittel in Wasser. Das Verfahren läuft nach dem

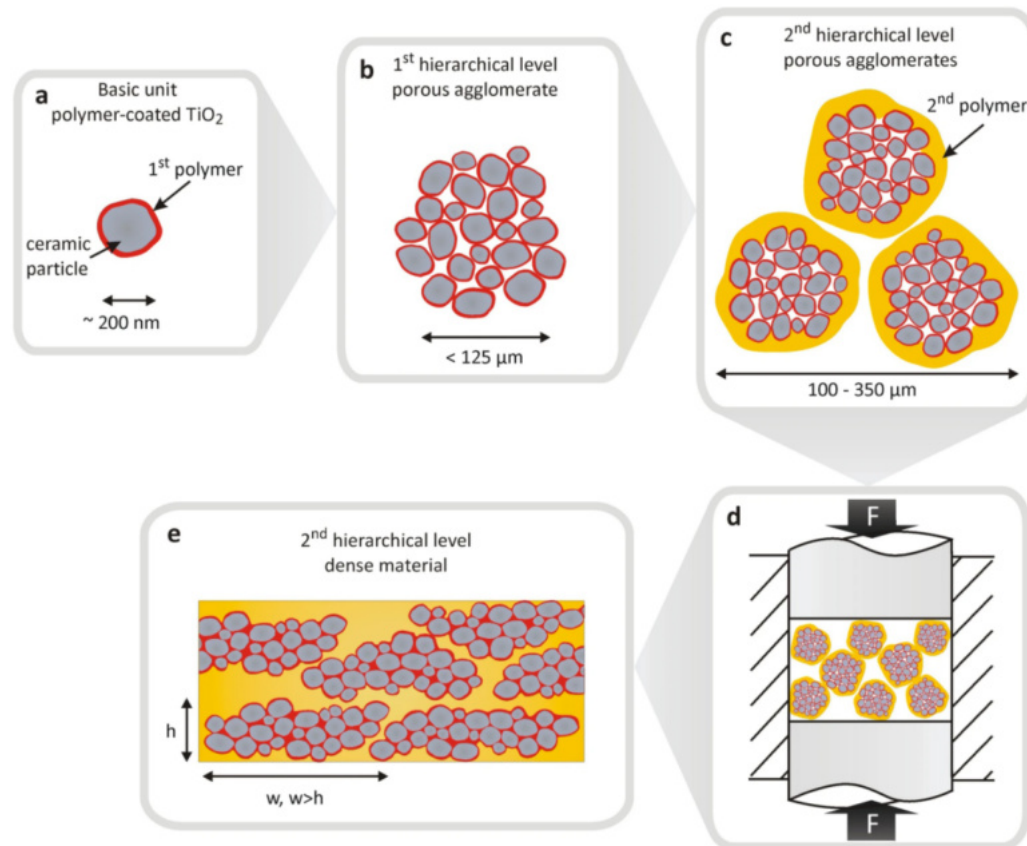


Abbildung 4.13: Zweite Hierarchieebene mittels Wirbelschicht-Granulation. (a): Mittels radikalischer Emulsionspolymerisation mit PMMA verkapselte TiO_2 -Nanopartikel; (b): Agglomerate formen die erste Hierarchieebene; (c): Beschichtung der Agglomerate mit einer weiteren Polymerhülle mittels Wirbelschicht-Granulation liefert die Bausteine der zweiten Hierarchieebene; (d): uniaxiales Pressen der Bausteine bei erhöhter Temperatur liefert ein dichtes, auf zwei Ebenen hierarchisch strukturiertes Material (e). Mit freundlicher Genehmigung übernommen aus Ref. [305]. Lizenz: CC BY-NC-ND 3.0, <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/legalcode>

gleichen Verfahren wie der Phasentransfer einzelner Nanopartikel ab, welches von Pösel *et al.* entwickelt und in Unterkapitel 4.2.2 vorgestellt wurde. Die Nanopartikel wurden zusammen mit einem grenzflächenaktiven Diblockcopolymer in THF gemischt und anschließend in Wasser transferiert. Während des Phasentransfers bildeten sich Mizellen aus dem Diblockcopolymer, in welchen die Nanopartikel stabilisiert wurden.¹⁷⁰ In einer weiterentwickelten Variante reduzierten Schmidtke *et al.* den Anteil des Diblockcopolymers so weit, dass es während des Phasentransfers zur Clusterbildung der Nanopartikel kam. Die Größe dieser Cluster konnte zudem über das Verhältnis von Nanopartikeln zu Polymer eingestellt werden. Durch radikalische Vernetzung der ungesättigten hydrophoben Poly-

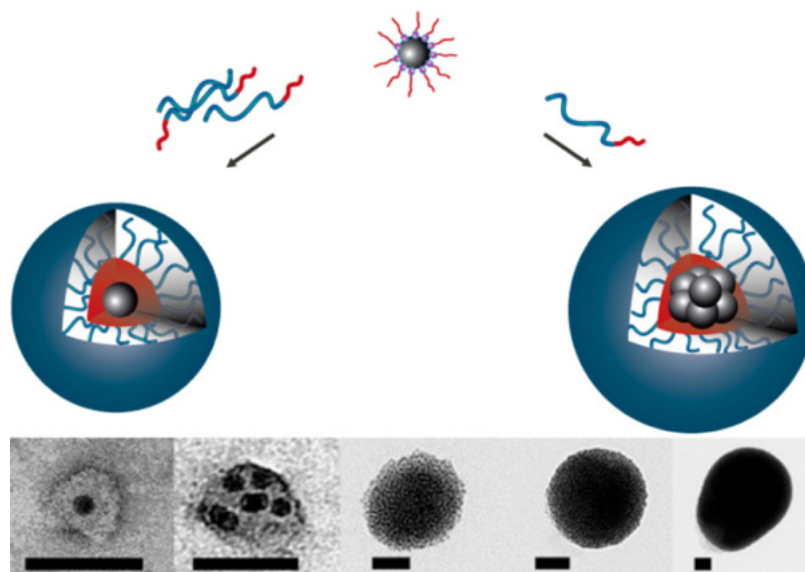


Abbildung 4.14: Clusterassemblierung durch Phasentransfer. Durch das Verhältnis aus Nanopartikeln zu Polymer können die Zahl der Nanopartikel pro Mizelle und damit die Clustergröße eingestellt werden. Die Maßstabsbalken der Aufnahmen aus dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) entsprechen jeweils 50 nm. Mit freundlicher Genehmigung verändert nach Ref. [172]. Copyright 2014 American Chemical Society.

merblöcke konnten auf diese Weise verkapselte Nanopartikelassemblate erhalten werden (siehe Abb. 4.14).¹⁷²

Durch den sehr schnellen Assemblierungsprozess haben die einzelnen Nanopartikel allerdings nicht genügend Zeit, um sich in einem kristallinen Übergitter anzuordnen (siehe auch DLVO-Theorie, Unterkapitel 4.3). Sollen suprakristalline Nanopartikelassemblate erhalten werden, ist der EISA-Prozess (engl. *evaporation-induced self-assembly*) besser geeignet.³⁰⁶ In diesem Verfahren werden die Nanopartikel in einem nicht mit Wasser mischbaren Lösungsmittel, wie z. B. Chloroform dispergiert, und anschließend in eine wässrige Tensidlösung gegeben. Die partikelhaltige organische Phase wird in den Mizellen stabilisiert. Anders als bei dem Verfahren von Schmidtke *et al.*¹⁷² mischt sich das Lösungsmittel nicht sofort mit der wässrigen Phase, sondern sorgt für die Dispergierung und freie Beweglichkeit der Nanopartikel innerhalb der Mizellen. Wird dieses anschließend langsam verdampft, ordnen sich die Nanopartikel ähnlich dem Assemblierungsverfahren nach Dreyer *et al.*¹⁵⁷ in einem kristallinen Übergitter an. Die gebildeten Suprapartikel werden durch das Tensid in der wässrigen Phase stabilisiert und gegen weitere Aggregation geschützt. Die Größe und Qualität der Suprapartikel hängt von mehreren Faktoren ab, wie z. B. der Art und Konzentration des Tensids, der Intensität der Durchmischung durch Rüh-

ren oder Ultraschallbehandlung, der Nanopartikelkonzentration in der organischen Phase, sowie dem Verhältnis von organischer zu wässriger Phase.^{52,307-311} Diese Faktoren wurden erst kürzlich von Plunkett *et al.* eingehend untersucht.³¹¹

Um solche assemblierten Suprapartikel anschließend als Bausteine für strukturierte Materialien mit höheren Hierarchieebenen einzusetzen, müssen diese zunächst mit einem Initiator an der Clusteroberfläche modifiziert und anschließend mit einer Polymerhülle verkapselt werden. Eine entsprechende Strategie wurde im Rahmen dieser Arbeit erarbeitet und ist in Unterkapitel 6.3 dargestellt.

5 Aufgabenstellung

Die Arbeiten zur vorliegenden Dissertation wurden im Rahmen des Teilprojekts A1 des „Sonderforschungsbereichs 986 – Maßgeschneiderte, Multiskalige Materialsysteme – M³“ durchgeführt. Daher sollte zunächst an die Ergebnisse von Dreyer *et al.*, die in der ersten Förderperiode erzielt wurden, angeknüpft werden. Die in der ersten Förderperiode entwickelten kolloidal assemblierten superkristallinen Materialien wurden bis zu diesem Zeitpunkt überwiegend aus sphärischen Eisenoxid-Nanopartikeln hergestellt. Diese Nanopartikel wurden über ein thermisches Zersetzungsverfahren nach Yu *et al.*¹¹³ synthetisiert und durch Ölsäure-Liganden stabilisiert. Da die mechanischen Eigenschaften von Kompositmaterialien stark von den Wechselwirkungen an der Grenzfläche zwischen kontinuierlicher organischer Matrix und anorganischen Füllkörpern abhängen, sollte zunächst der Einfluss unterschiedlicher Liganden untersucht werden. Um unterschiedliche Bindungsstärken zwischen beiden Phasen zu realisieren, sollten verschiedene Ankergruppen der Liganden mit unterschiedlichen Bindungsaffinitäten zur Nanopartikeloberfläche eingesetzt werden. Zu diesem Zweck sollten die mit Ölsäure stabilisierten Nanopartikel durch Ligandenaustauschreaktionen mit einer Serie von kommerziellen und eigens synthetisierten Liganden modifiziert werden. Zu den zu untersuchenden Liganden zählten Ölsäure (OA),

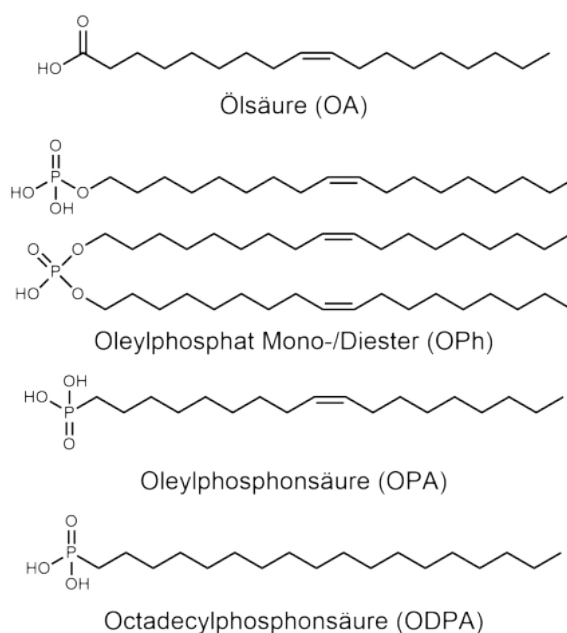


Abbildung 5.1: Strukturen der verwendeten Liganden. Diese wurden mit Ausnahme von Ölsäure mittels Ligandenaustauschreaktionen auf die Oberfläche der Nanopartikel gebracht. Ölsäure selbst war bereits als stabilisierender Ligand nach der Partikelsynthese vorhanden.

licher organischer Matrix und anorganischen Füllkörpern abhängen, sollte zunächst der Einfluss unterschiedlicher Liganden untersucht werden. Um unterschiedliche Bindungsstärken zwischen beiden Phasen zu realisieren, sollten verschiedene Ankergruppen der Liganden mit unterschiedlichen Bindungsaffinitäten zur Nanopartikeloberfläche eingesetzt werden. Zu diesem Zweck sollten die mit Ölsäure stabilisierten Nanopartikel durch Ligandenaustauschreaktionen mit einer Serie von kommerziellen und eigens synthetisierten Liganden modifiziert werden. Zu den zu untersuchenden Liganden zählten Ölsäure (OA),

Oleylphosphat (OPh), Oleylphosphonsäure (OPA) und Octadecylphosphonsäure (ODPA). Ihre Strukturen sind in Abb. 5.1 dargestellt. Neben den kommerziell erhältlichen Verbindungen sollte Oleylphosphonsäure als Erweiterung und als Vergleich zu Octadecylphosphonsäure synthetisiert werden. Letzterer Ligand diente zur Untersuchung des Einflusses ungesättigter Bindungen in den aliphatischen Resten der Liganden auf das thermisch induzierte Vernetzungsverhalten der später assemblierten Kompositmaterialien. Für die verschiedenen Ligandensysteme sollten angepasste Ligandenaustauschprotokolle erarbeitet werden, um die Liganden zunächst an die Oberfläche der Nanopartikel zu binden und anschließend die ausgetauschte Ölsäure und überschüssige Liganden wieder zu entfernen. Ziel war es, Nanopartikelsuspensionen herzustellen, in denen die Partikel möglichst mit einer Monolage des jeweiligen Liganden modifiziert waren, um den Anteil der organischen Phase später im assemblierten Kompositmaterial zu minimieren. Zudem sollten Methoden zur Charakterisierung erarbeitet werden, um den Ligandenaustausch zu verifizieren und die Anzahl der adsorbierten Liganden möglichst präzise zu bestimmen. Die modifizierten Nanopartikel sollten anschließend zur Assemblierung und Charakterisierung der Kompositmaterialien an Teilprojekt A6 des SFB 986 geliefert werden. In enger Abstimmung sollten darüber hinaus die Löslichkeitseigenschaften der Liganden in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht werden, um den Assemblierungsprozess und die erhaltenen Überstrukturen zu steuern und zu optimieren.

Eine weitere Schwierigkeit der ersten und beginnenden zweiten Förderperiode des SFB 986 stellte zudem der Schritt zur 2. Hierarchieebene der Kompositmaterialien dar. Ursprünglich sollten die in Teilprojekt A6 hergestellten Materialien der 1. Hierarchieebene zu Clustern im Größenbereich von wenigen Mikrometern zermahlen und anschließend in Teilprojekt A3 mittels Wirbelschichtgranulation mit den Polymeren der 2. Hierarchieebene benetzt werden, die ihrerseits in Teilprojekt A2 synthetisiert wurden. Zuletzt sollten die erhaltenen Bausteine bei erhöhter Temperatur zu einem Kompositmaterial mit zwei Hierarchieebenen gepresst werden. Allerdings konnten die Polymere auf diese Weise nicht mit der Oberfläche der Nanopartikelcluster verbunden werden, wodurch die Wechselwirkungen an der Grenzfläche verringert wurden. Um dieses Problem zu umgehen, sollte ausgehend von der dieser Promotionsarbeit vorangegangenen Masterarbeit²²⁴ ein neuer Ansatz entwickelt werden, um mit Polymer verkapselte Cluster aus Eisenoxid-Nanopartikeln herzustellen. Dazu sollte zunächst die entwickelte oberflächeninitiierte Verkapselung einzelner Nanopartikel mittels *Activators Generated by Electron Transfer*-Atom-Transfer Radikal Polymerisation (AGET-ATRP) in Mikroemulsion (siehe Abb. 5.2) hinsichtlich ihrer Robustheit und Reproduzierbarkeit verbessert werden. Zudem sollten die synthetisierten Polymerhüllen mit verschiedenen funktionellen Gruppen modifiziert werden, die später als Ankerpunkte für Polymere höherer Hierarchieebenen dienen sollten. So verkapselte

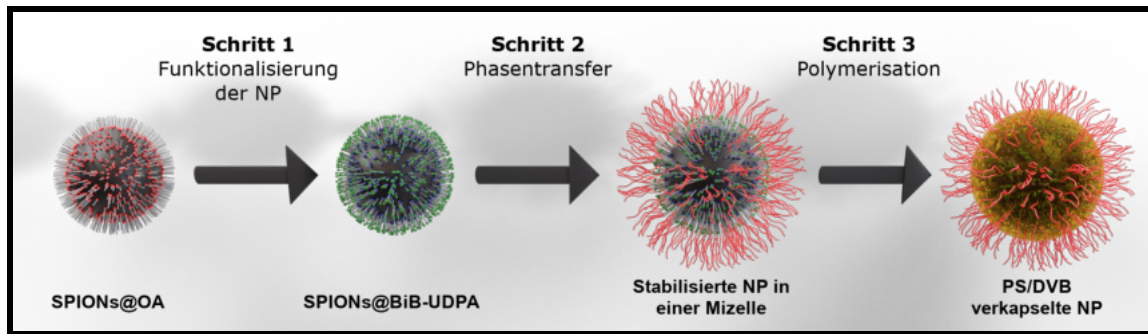


Abbildung 5.2: Oberflächeninitiierte Verkapselung mittels AGET-ATRP. Im ersten Schritt findet ein Ligandenaustausch zur Adsorption des ATRP-Initiators statt. Die modifizierten Nanopartikel werden im zweiten Schritt zusammen mit einem Tensid in Wasser transferiert, wo sie in Mizellen stabilisiert werden. Im dritten Schritt erfolgt die Polymerisation zur Bildung der Polymerhülle.

und modifizierte Nanopartikel sollten an Teilprojekt A2 geliefert werden, in dem das Ziel war, diese als Vorarbeit für höhere Hierarchieebenen in eine Polyurethan-Vitrimer-Matrix einzubetten.

Parallel sollten mit verschiedenen literaturbekannten Methoden^{307,312,313} Cluster von Nanopartikeln hergestellt und die Methoden hinsichtlich der produzierten Ergebnisse optimiert werden. Abschließendes Ziel sollte die Modifikation der Oberfläche der Cluster mit den zur Verkapselung nötigen Initiator-Liganden und die anschließende Verkapselung mit einer Hülle aus modifiziertem Polystyrol sein. Die Polymerhüllen sollten durch starke Quervernetzung und die Anbindung über die Initiator-Liganden quasi kovalent mit der Oberfläche der Cluster verbunden sein. Über die Modifikation mit funktionellen Gruppen sollten wie bei den einzeln verkapselten Partikeln Ankerpunkte für die Polymere höherer Hierarchieebenen eingeführt werden.

In der dritten Förderperiode sollte für die Experimente im Projektbereich A des SFB 986 von sphärischen zu kubischen Eisenoxid-Nanopartikeln gewechselt werden, um den Einfluss der Partikelform auf die mechanischen Eigenschaften der Kompositmaterialien der 1. und später auch der 2. Hierarchieebene zu untersuchen. In der Fachliteratur lassen sich verschiedene Syntheseprotokolle finden, die erfolgreich zur Synthese von kubischen Eisenoxid-Nanopartikeln mittels thermischer Zersetzung eingesetzt wurden.^{114,115,132,134,140} Diese Methoden erfordern allerdings die Synthese eines Eisenoleat-Vorläufers oder werden durch die Zersetzung des eingesetzten Lösungsmittels bei hohen Temperaturen negativ beeinflusst. Beide Faktoren verschlechtern die Repro-

duzierbarkeit enorm, was den Einsatz der Synthesen zur Produktion in den im SFB 986 benötigten Maßstäben unmöglich macht. Auch in der Arbeitsgruppe Weller wurde eine Methode zur Synthese von kubischen Eisenoxid-Nanopartikeln entwickelt.¹³¹ Auch hier muss allerdings zunächst eine Eisenoleat-Vorläuferverbindung synthetisiert werden. Zudem muss dieser Schritt unter Schutzgasatmosphäre erfolgen, um eine ungewollte Oxidation des Eisen-Vorläufers zu verhindern. Daher sollte ausgehend von den Erkenntnissen der referenzierten Literatur eine einfache, reproduzierbare Syntheseroute ähnlich der für sphärische Eisenoxid-Nanopartikel nach Yu *et al.*,¹¹³ welche schon zuvor für die Produktion der sphärischen Nanopartikel eingesetzt wurde, entwickelt werden.

6 Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden Kapitel sind die Ergebnisse der praktischen Arbeiten zu der vorliegenden Dissertation dargestellt, analysiert und in den Kontext des aktuellen Stands der Forschung auf den jeweiligen Gebieten eingeordnet. Das Kapitel unterteilt sich gemäß der Aufgabenstellung in die Abschnitte zu den Themen des Ligandenaustauschs an Eisenoxid-Nanopartikeln und des resultierenden Einflusses auf die mechanischen Eigenschaften der daraus präparierten Kompositmaterialien, der Verkapselung und Modifikation einzelner Eisenoxid-Nanopartikel mittels AGET-ATRP in Mikroemulsion, der Bildung und Verkapselung von Clustern aus Eisenoxid-Nanopartikeln und der Synthese kubischer Eisenoxid-Nanopartikel.

6.1 Hierarchisch strukturierte Kompositmaterialien

Im Rahmen des SFB 986 werden in Teilprojekt A6 superkristalline hierarchische Materialien aus mit Liganden stabilisierten Eisenoxid-Nanopartikeln assembliert und hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften charakterisiert. Um die mechanischen Eigenschaften einstellen zu können und zu verbessern und den Einfluss verschiedener Faktoren auf molekularer Ebene zu untersuchen, wurden die verwendeten Nanopartikel im Rahmen der vorliegenden Arbeit in Teilprojekt A1 mittels Ligandenaustauschreaktionen modifiziert. Untersucht werden sollten dabei verschiedene an die Partikeloberfläche bindende Ankergruppen der Liganden, der Einfluss ungesättigter Bindungen im aliphatischen Rest und der daraus resultierende Einfluss auf die anschließende Vernetzung der Materialien, sowie die Menge der in der Ausgangsdispersion vorhandenen Liganden. In diesem Abschnitt sollen zunächst die durchgeführten Ligandenaustauschreaktionen beschrieben und charakterisiert werden, bevor auf den Einfluss der Liganden auf die mechanischen Eigenschaften der daraus assemblierten Kompositmaterialien eingegangen wird. Als Liganden wurden *cis*-9-Octadecenylphosphat (OPh), *cis*-9-Octadecenylphosphonsäure (OPA) und Octadecylphos-

phonsäure (ODPA) verwendet. Die Ligandenaustauschreaktionen wurden alle nach einem ähnlichen Verfahren in einer monophasigen Dispersion durchgeführt. Der neue Ligand wurde dazu in Toluol (OPh), Chloroform (OPA) bzw. THF (ODPA) gelöst. Dieser Lösung wurde eine Dispersion von Nanopartikeln im gleichen Lösungsmittel zugegeben. Als Ausgangsmaterial wurden mit Ölsäure stabilisierte Eisenoxid-Nanopartikel verwendet, die im Rahmen des SFB 986 vom Fraunhofer-Institut für angewandte Nanotechnologie CAN (ehemals CAN GmbH, Hamburg, Deutschland) bezogen wurden. Das Gemisch wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Um einen effizienten Austausch der Liganden zu gewährleisten, wurde der neue Ligand im fünffachen Überschuss zur Menge der vorhandenen Ölsäure eingesetzt. Nach 24 h wurden die Nanopartikel durch die Zugabe eines Fällungsmittels und anschließende Zentrifugation abgetrennt, der Rückstand mit Isopropanol gewaschen und anschließend in frischem Lösungsmittel aufgenommen. Als Fällungsmittel wurde Aceton (OPh) bzw. Methanol (OPA, ODPA) eingesetzt. Die Prozedur aus Fällen, Waschen und Redispergieren wurde so lange wiederholt, bis die Partikel nur noch mit einer Monolage des neuen Liganden bedeckt und überschüssiger oder ausgetauschter Ligand entfernt war.

6.1.1 Charakterisierung der Ligandenaustauschreaktionen

Die modifizierten Nanopartikel wurden nach dem Ligandenaustausch mittels Thermogravimetrischer Analyse (TGA), Elementaranalytik und Abgeschwächter Totalreflexions-Fourier-Transform Infrarot-Spektroskopie (ATR-FTIR) analysiert. In der elementaranalytischen Untersuchung wurden der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der Proben mittels Verbrennungsanalyse sowie der Phosphor- und Eisengehalt mittels optischer Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES) bestimmt.

Als erstes Modellsystem wurde der Ligandenaustausch von OPh untersucht. In einer Serie von Vorexperimenten wurde zunächst das Waschverfahren zur Entfernung des überschüssigen und ausgetauschten Liganden analysiert. Dazu wurde nach jedem Waschschrift ein Teil der Probe entnommen und dessen Organikanteil mittels TGA bestimmt. Wie in Abb. 6.1 gezeigt ist, nehmen der Masseverlust (a) und damit der bestimmte Organikanteil (b) mit steigender Zahl der Waschschrift immer weiter ab, bis dieser bei etwa 7 Gew.% stagniert. Anhand dieses Wertes wurde die Belegungsdichte der Ligandenmoleküle auf der Oberfläche der Nanopartikel berechnet. Die Belegungsdichte (engl. *grafting-density*, *gd*) ist das

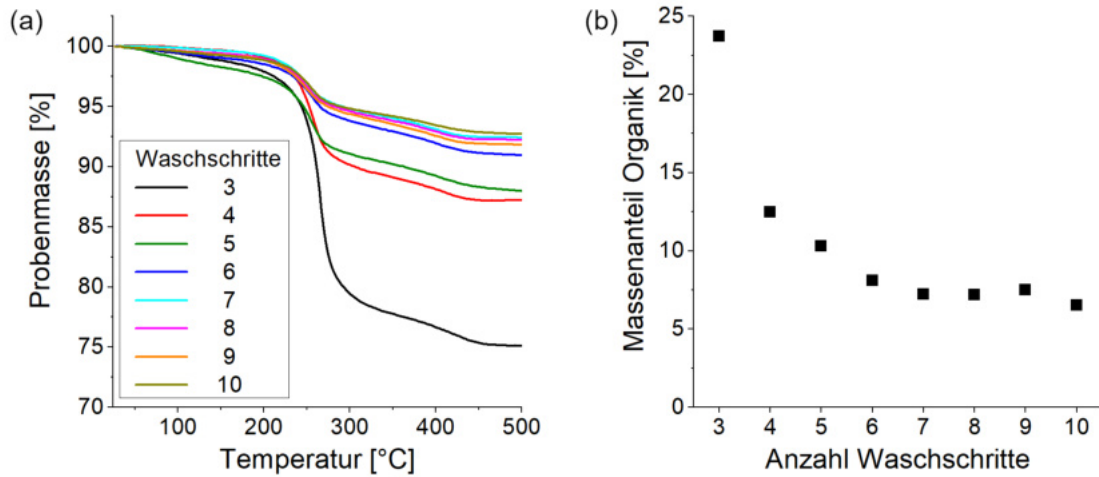


Abbildung 6.1: Reduktion des Organikanteils durch multiple Waschschr itte. Nach jedem weiteren Waschschr itt verringern sich der mittels TGA (a) bestimmte Massenverlust und der daraus berechnete Organikanteil (b), bis keine weiteren Oleylphosphat-Liganden mehr entfernt werden können.

Verhältnis der Anzahl der Liganden N_{lig} zur Gesamtoberfläche der Nanopartikel O_{ges} in der Probe.

$$gd = \frac{N_{\text{lig}}}{O_{\text{ges}}} \quad (6.1)$$

Die Anzahl der Liganden berechnet sich näherungsweise aus dem organischen Massenanteil w_{org} , der Probenmasse m , der Avogadro-Konstante N_A und der molaren Masse M des Liganden. Elementaranalytische Untersuchungen vor und nach der TGA-Messung zeigten, dass der Phosphor und damit mutmaßlich die Phosphat-Ankergruppen unter den Messbedingungen vollständig in der Probe verbleiben. Zudem konnte ermittelt werden, dass nach der Aufreinigung bis hin zur Bedeckung von einer Monolage mit Liganden quasi ausschließlich der Monoester des verwendeten Oleylphosphats in der Probe vorliegt. Auf dieser Grundlage wurde für die molare Masse des Liganden ein Wert von 251.48 g/mol angenommen, welcher der molaren Masse des organischen Rests ($C_{18}H_{35}$) des Monoesters entspricht.

$$N_{\text{lig}} = \frac{w_{\text{org}} \cdot m \cdot N_A}{M} \quad (6.2)$$

Die Gesamtoberfläche der Nanopartikel in der Probe wurde über die Anzahl N_{NP} der Partikel in der Probe und die Oberfläche eines einzelnen Partikels O_{NP} berechnet. Die Anzahl der Partikel wurde aus dem Verhältnis des Volumens von Eisenoxid V_{IO} und dem eines einzelnen, als kugelförmig angenommenen Partikels V_{NP} bestimmt. Weiterhin wurden der

mittels TGA bestimmte Gewichtsanteil des Eisenoxids w_{IO} , die Probenmasse m , der Partikelradius r und die Dichte von Magnetit $\rho_{\text{IO}} = 5.2 \text{ g/cm}^3$ verwendet.

$$O_{\text{ges}} = N_{\text{NP}} \cdot O_{\text{NP}} = \frac{V_{\text{IO}}}{V_{\text{NP}}} \cdot O_{\text{NP}} = \frac{3 \cdot w_{\text{IO}} \cdot m}{4\pi r^3 \cdot \rho_{\text{IO}}} \cdot 4\pi r^2 = \frac{3 \cdot w_{\text{IO}} \cdot m}{r \cdot \rho_{\text{IO}}} \quad (6.3)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 6.2 und 6.3 in Gleichung 6.1 wird ein Ausdruck für die Belegungsdichte erhalten, der vom organischen Massenanteil und dem Radius der verwendeten Nanopartikel abhängt.

$$gd = \frac{w_{\text{org}}}{1 - w_{\text{org}}} \cdot \frac{N_A \cdot r \cdot \rho_{\text{IO}}}{3 \cdot M} \quad (6.4)$$

Mit dem bestimmten Organikanteil von 7 Gew.% und einem mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ermittelten Partikelradius von 9.2 nm ergibt sich eine Belegungsdichte von 2.87 nm^{-2} . Verglichen mit dem Literaturwert³¹⁴ zur Belegungsdichte von Phosphationen auf Magnetitoberflächen von 3.3 nm^{-2} ist dieser Wert bereits unterhalb einer Monolagenbedeckung mit Ligandenmolekülen. Allerdings sind die an den Eisenoxid-Nanopartikeln durchgeführten TGA-Messungen fehlerbehaftet. Die in dieser Arbeit gezeigten Messungen wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt, um die Oxidation der Eisenoxid-Nanopartikel zu verhindern. Dabei kommt es bei Temperaturen bis $600 \text{ }^\circ\text{C}$ allerdings zu einer unvollständigen Zersetzung der organischen Liganden, wobei Fragmente der Liganden in Form von Kohlenstoff zurückbleiben. Dieser Prozess wurde bereits für Ölsäure und ähnliche Fettsäuren beschrieben und beruht auf einem komplexen, nicht vollständig aufgeklärten Zersetzungsmechanismus, bei dem unter anderem Kohlenstoffmonoxid und -dioxid, sowie Wasser und Wasserstoff freigesetzt werden.^{315,316} Bei Temperaturen über $600 \text{ }^\circ\text{C}$ und bis $900 \text{ }^\circ\text{C}$ kommt es unter diesen Bedingungen zur Reduktion der Eisenoxid-Nanopartikel, wobei der vorhandene Kohlenstoff durch den freigesetzten Sauerstoff in Kohlenstoffmonoxid und -dioxid umgewandelt und freigesetzt wird. Durch die Abgabe des Sauerstoffs aus den Nanopartikeln selbst entspricht so weder der gemessene Massenverlust bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$ noch bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$ dem Organikanteil der Probe.³¹⁶ Werden die Messungen hingegen unter Anwesenheit von Sauerstoff durchgeführt, wird zwar die organische Ligandenhülle vollständig zu Kohlenstoffdioxid und Wasser oxidiert und somit freigesetzt, gleichzeitig kommt es jedoch unter Sauerstoffaufnahme zur Oxidation der Nanopartikel von Magnetit zu Maghemit. Diese findet im Gegensatz zu makroskopischen Proben schon bei Temperaturen unter $500 \text{ }^\circ\text{C}$ statt, überlagert sich damit mit der Zersetzung der organischen Liganden und verfälscht so den gemessenen Organikanteil.³¹⁷

Um den Organikanteil der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Nanopartikelproben dennoch so genau wie möglich bestimmen zu können, wurden diese zusätzlich mittels elemen-

taranalytischer Methoden (Verbrennungsanalyse und ICP-AES) analysiert. Die mit diesen Verfahren für alle verwendeten Liganden (OPh, OPA, ODPA) bestimmten Kohlenstoff (C), Wasserstoff- (H), Phosphor- (P) und Eisen-Anteile (Fe) sind im Anhang in Tab. A.1 zusammengefasst. Zusätzlich wurde der Sauerstoffgehalt als einzig verbleibende fehlende Größe angenommen. Rechnerisch wurden vier Sauerstoffatome pro Phosphoratom dem Liganden zugeordnet, wobei der übrige Sauerstoff auf die Eisenoxid-Nanopartikel entfällt. Aus den bestimmten Werten für den Eisen- und Phosphorgehalt kann unter der Annahme, dass der Ligandenaustausch quantitativ abgelaufen ist, die Belegungsdichte der Liganden auf der Oberfläche der Nanopartikel berechnet werden, da in diesem Fall die Anzahl der Phosphoratom der Zahl der Ankergruppen und damit der Zahl der vorhandenen Liganden entspricht. Bei nicht-quantitativem Austausch der vorhandenen Ölsäure könnte diese zusätzlich an die Oberfläche gebunden vorliegen, würde aber in dieser Berechnung über den Phosphor-Anteil nicht erfasst. Für die Belegungsdichte gd und die Anzahl der Liganden N_{lig} gelten weiterhin die Gleichungen 6.1 und 6.2, wobei für den organischen Gewichtsanteil w_{org} der bestimmte Phosphoranteil und für die molare Masse entsprechend die des Phosphors eingesetzt wurden. Die Gesamtoberfläche und die dafür benötigte Anzahl der Eisenoxid-Nanopartikel wurden hingegen über die Anzahl der Eisenatome und das Volumen der Elementarzelle von Magnetit berechnet. Zunächst wurde die Anzahl der Eisenatome pro Nanopartikel $N_{\text{Fe,NP}}$ berechnet. Dabei sind r der Partikelradius und $V_{\text{EZ}} = 591.46 \text{ \AA}^3$ das Volumen der Elementarzelle, die 8 Formeleinheiten Fe_3O_4 und damit 24 Eisenatome enthält.

$$N_{\text{Fe,NP}} = 24 \cdot \frac{V_{\text{NP}}}{V_{\text{EZ}}} = 24 \cdot \frac{4\pi r^3}{3V_{\text{EZ}}} = \frac{32\pi r^3}{V_{\text{EZ}}} \quad (6.5)$$

Die Anzahl der Nanopartikel berechnet sich aus dem Verhältnis der gesamten Eisenatome N_{Fe} , die sich nach Gleichung 6.2 aus dem mittels ICP-AES bestimmten Eisenanteil ergibt, und der Anzahl der Eisenatome pro Nanopartikel. Die Gesamtoberfläche der Probe kann damit nach Gleichung 6.6 berechnet werden.

$$O_{\text{ges}} = \frac{N_{\text{Fe}}}{N_{\text{Fe,NP}}} \cdot 4\pi r^2 = \frac{V_{\text{EZ}} \cdot w_{\text{Fe}} \cdot m \cdot N_A}{8 \cdot M_{\text{Fe}} \cdot r} \quad (6.6)$$

Damit ergibt sich die Belegungsdichte aus Gleichung 6.7.

$$gd = \frac{w_{\text{P}}}{M_{\text{P}}} \cdot \frac{M_{\text{Fe}}}{w_{\text{Fe}}} \cdot \frac{8r}{V_{\text{EZ}}} \quad (6.7)$$

Die in Tab. A.1 aufgeführte Probe OPh1, die der zuvor mittels TGA charakterisierten Probe mit einem leicht erhöhten Organikanteil von 7.7 Gew.% und einem Partikelradius von 9.2 nm ($gd_{\text{TGA}} = 3.19 \text{ nm}^{-2}$) entspricht, besitzt demnach eine mittels Elementaranalytik bestimmte Belegungsdichte von 3.56 nm^{-2} und befindet sich damit im Bereich der Bede-

ckung mit einer Monolage (vgl. 3.3 nm^{-2}).³¹⁴ Der mittels Elementaranalytik bestimmte Organikanteil betrug 12.5 Gew.%. Ein weiteres Herauswaschen organischen Materials war ab diesem Punkt für die diskutierte Probe nicht mehr möglich. Dieses Verhalten spricht für die verbesserte Stabilität der Ligandenanbindung gegenüber Ölsäure. Aus Proben von mit Ölsäure stabilisierten Eisenoxid-Nanopartikeln kann durch intensives Waschen so viel Ölsäure entfernt werden, dass die Partikeldispersion instabil wird und es zur irreversiblen Aggregation der Partikel kommt. Dieses Verhalten konnte für die mit OPh stabilisierten Nanopartikel nicht beobachtet werden.

Bei dem für den Ligandenaustausch eingesetzten kommerziell erhältlichen OPh handelt es sich um eine Mischung aus dem Mono- und dem Diester der Phosphorsäure mit einem bzw. zwei *cis*-9-Octadecenyl-Resten (siehe auch Abb. 5.1). Aus dem Verhältnis von Kohlenstoff und Phosphor (C/P) geht hervor, dass nach dem Ligandenaustausch fast ausschließlich der Monoester auf der Partikeloberfläche vorhanden ist. Dieses beschreibt die pro Phosphoratom vorhandene Stoffmenge des Kohlenstoffs, die bei 18.14 Kohlenstoffatomen pro Phosphoratom liegt. Dieser Wert stimmt gut mit dem Erwartungswert von 18 für den Monoester des OPh überein. Demnach scheint die Bindung des Monoesters, dem zu diesem Zweck drei statt zwei (vgl. Diester) freie Gruppen zur Bindungsbildung zur Verfügung stehen, bevorzugt zu sein.

Neben der beschriebenen Probe wurde eine zweite mit OPh modifizierte Probe (OPh2) hergestellt, bei der die überschüssigen Liganden nicht bis zum Erreichen einer Monolagenbedeckung herausgewaschen wurden. Mit dieser Probe sollte später in Teilprojekt A6 der Einfluss der Ligandenmenge auf die Assemblierung und die mechanischen Eigenschaften der Kompositmaterialien der ersten Hierarchieebene untersucht werden. Schon aus den in Abb. 6.2 dargestellten TGA-Daten geht hervor, dass der Anteil der organischen Phase mit 20.6 Gew.% für die zweite Probe (OPh2) deutlich größer als für die erste Probe (OPh1, 7.7 Gew.%) ist. Die Daten wurden auf die Probenmasse bei 150 °C normiert, um den Einfluss von restlichem Lösungsmittel und adsorbierter Feuchtigkeit zu kompensieren. Auch die genauere Bestimmung mittels Elementaranalyse ergab einen deutlich höheren Organikanteil von 32.5 Gew.% gegenüber 12.5 Gew.% für die mit einer Monolage bedeckten Probe. Aus den bestimmten Phosphor- und Eisenanteilen wurde eine Belegungsdichte von 10.66 nm^{-2} bestimmt, welche etwa der dreifachen Bedeckung einer Monolage entspricht. Der zur Berechnung verwendete Partikelradius betrug 9.3 nm. Aus dem Verhältnis von Kohlenstoff und Phosphor von $C/P = 23.35$ konnte unter der idealisierten Annahme, dass die zuvor vorhandene Ölsäure vollständig ausgetauscht wurde, die Zusammensetzung der organischen Phase aus dem Mono- und Diester des OPh berechnet werden.

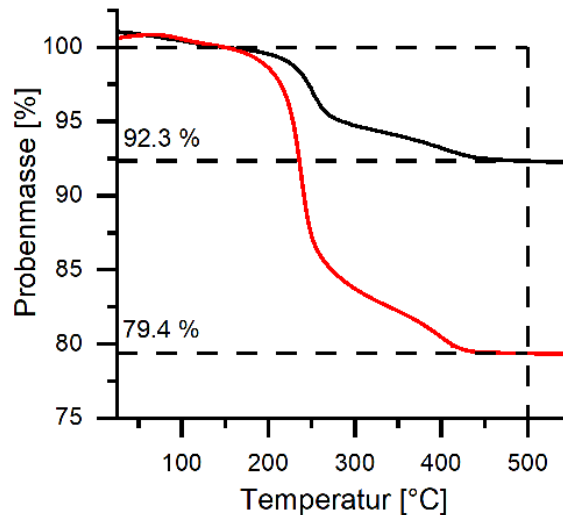


Abbildung 6.2: TGA der mit OPh modifizierten Nanopartikel. Die Daten zeigen die Messung an einer Probe mit einer Monolagenbedeckung (OPh1, schwarz) und einem Überschuss des Liganden (OPh2, rot).

$$C/P = 18x + 36(1 - x) \Leftrightarrow x = 2 - \frac{C/P}{18} \quad (6.8)$$

Daraus folgt, dass die organische Phase zu 71.1 mol% aus dem Monoester bzw. 28.9 mol% aus dem Diester des OPh besteht. Selbst für den Fall, dass die organische Matrix noch nicht ausgetauschte oder ausgewaschene Ölsäure enthält, kann daraus geschlossen werden, dass diese mindestens zu den genannten 71.1 mol% aus dem Oleylphosphat-Monoester besteht.

Neben OPh wurden ebenfalls OPA und ODPA zur Modifikation der Eisenoxid-Nanopartikel eingesetzt. Dabei sollte OPA später dazu genutzt werden, zusammen mit Ölsäure und OPh den Einfluss der Ankergruppe auf die Eigenschaften der in Teilprojekt A6 assemblierten Kompositmaterialien zu untersuchen. Zusätzlich sollte durch den Einsatz von ODPA im Vergleich mit OPA der Einfluss der Doppelbindung im aliphatischen Rest des Liganden auf das Vernetzungsverhalten und die resultierenden mechanischen Eigenschaften der Kompositmaterialien untersucht werden. Während ODPA kommerziell verfügbar war, musste OPA zunächst synthetisiert werden. Die Synthese wurde nach dem Mechanismus der Michaelis-Arbuzov-Reaktion durchgeführt, bei der *cis*-9-Octadecenylchlorid mit Triethylphosphit umgesetzt wurde, um die Kohlenstoff-Phosphor-Bindung zu bilden. Die Reaktion wurde unter Druck in einem Mikrowellenreaktor durchgeführt, wodurch ein nahezu quantitativer Umsatz bei gleichzeitig drastischer Reduktion der Reaktionszeit auf 2 h erreicht wurde. Zunächst wurde versucht die Ligandenaustauschreaktion mit dem erhalte-

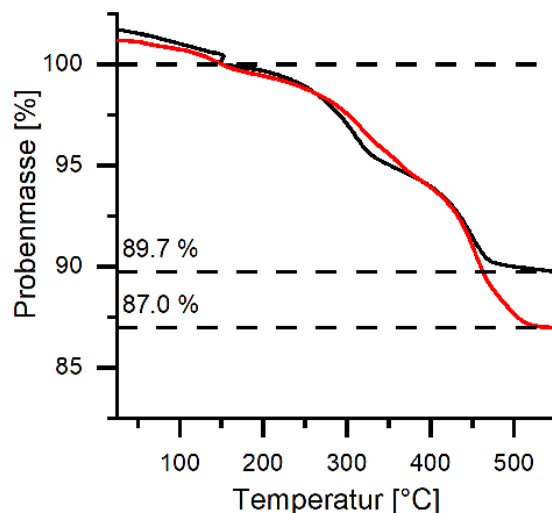


Abbildung 6.3: TGA der mit OPA (schwarz) und ODPA (rot) modifizierten Nanopartikel.

nen Diethylphosphonsäureester des OPA unter *in situ*-Spaltung durchzuführen. Da dabei kein erfolgreicher Austausch der Liganden beobachtet wurde, wurden die Estergruppen in einem zweiten Syntheseschritt gespalten, um die freie Phosphonsäure zu erhalten, die anschließend erfolgreich in der Ligandenaustauschreaktion eingesetzt werden konnte.

Die Ergebnisse der TGA-Messungen, die für die mit OPA bzw. ODPA funktionalisierten Proben durchgeführt wurden, sind in Abb. 6.3 dargestellt. Die Messungen wurden wie schon die Messungen an den mit OPh modifizierten Nanopartikeln auf die Probenmasse bei 150 °C normiert, um den Einfluss von Lösungsmittelresten und adsorbierter Feuchtigkeit auszuschließen. Der aus den Messungen bestimmte organische Anteil betrug 10,3 Gew.% (OPA) bzw. 13,0 Gew.% (ODPA). Verlässlichere Werte lieferte erneut die elementaranalytische Untersuchung mit 13,9 Gew.% für die mit OPA und 15,4 Gew.% für die mit ODPA funktionalisierte Probe. Die aus den Anteilen von Phosphor und Eisen und einem Partikelradius von 8,0 nm bestimmten Belegungsdichten lagen mit $3,52 \text{ nm}^{-2}$ bzw. $3,85 \text{ nm}^{-2}$ in einem ähnlichen Bereich wie bei der OPh1-Probe. Sie liegen damit zudem zwischen dem experimentell ermittelten Wert von Phosphationen auf Magnetit von $3,3 \text{ nm}^{-2}$ sowie dem theoretischen Limit von $4,2 \text{ nm}^{-2}$, welches sich aus der Querschnittsfläche der Phosphatgruppe von $0,24 \text{ nm}^2$ ableitet.³¹⁴ Die den Berechnungen zugrundeliegenden Ergebnisse der elementaranalytischen Untersuchungen sind im Anhang in Tab. A.1 zu finden. Dieser können auch die Verhältnisse aus Kohlenstoff und Phosphor beider Proben entnommen werden. Diese sind mit 19,82 bzw. 18,87 Kohlenstoffatomen pro Phosphoratom etwas höher als das erwartete Verhältnis von 18. Der Überschuss an Kohlenstoff ist dabei vermutlich auf nicht vollständig ausgetauschte oder durch Waschen entfernte Ölsäure zurückzuführen.

ren. Der Anteil der verbliebenen Ölsäure an der Ligandenhülle kann nach Gleichung 6.9 berechnet werden.

$$x_{\text{OA}} = 1 - \frac{18 \cdot n_{\text{P}}}{n_{\text{C}}} = 1 - \frac{18 \cdot w_{\text{P}} \cdot M_{\text{C}}}{w_{\text{C}} \cdot M_{\text{P}}} \quad (6.9)$$

Daraus folgt, dass die mit OPA modifizierte Probe noch 9 mol% Ölsäure enthält. Damit erhöht sich die Gesamtbelegungsdichte mit Liganden an der Oberfläche der Partikel unter der Annahme, dass die enthaltene Ölsäure ebenfalls an die Oberfläche gebunden vorliegt, auf 3.87 nm^{-2} . Die mit ODPA modifizierte Probe enthält noch 5 mol% Ölsäure, wodurch sich die Gesamtbelegungsdichte auf 4.05 nm^{-2} erhöht. Beide Werte liegen jedoch weiterhin knapp unterhalb des theoretischen Limits von 4.2 nm^{-2} , so dass etwa von der Bedeckung einer Monolage mit Liganden ausgegangen werden kann. Die mittels TGA und Elementaranalyse ermittelten Belegungsdichten sind in Tab. 6.1 zusammengefasst.

Tabelle 6.1: Vergleich der Belegungsdichten nach TGA und EA mit den experimentell und theoretisch ermittelten Werten für die Belegungsdichte von Phosphat-Ionen auf Magnetit nach Ref. [314].

Ligand	gd_{TGA} in nm^{-2}	gd_{EA} in nm^{-2}	gd_{exp} in nm^{-2}	gd_{theo} in nm^{-2}
OPh1	3.19	3.56		
OPh2	6.27	10.66		
OPA	3.81	3.52	3.3	4.2
ODPA	4.92	3.85		

Darüber hinaus weicht das tatsächliche System vom hier stark idealisierten System ab. Die ideale Kugel besitzt relativ zu ihrem Volumen die kleinstmögliche Oberfläche. Da die Nanopartikel in der Realität jedoch keine perfekten Sphären sind, ist die tatsächliche Gesamtoberfläche etwas vergrößert. Zudem wurde in den durchgeführten Berechnungen die Größenverteilung der Nanopartikel vernachlässigt und stattdessen zur Vereinfachung mit dem mittleren Partikelradius gerechnet. Würde diese berücksichtigt, verschiebt sich die Gesamtoberfläche ebenfalls zu höheren Werten, da der Partikelradius r bei der Berechnung der Partikeloberfläche als r^2 eingeht und somit größere Partikel stärker gewichtet werden. Genauso fließt er bei der Berechnung des Partikelvolumens als r^3 ein und wirkt sich auf die Anzahl der in der Probe enthaltenen Nanopartikel aus. Folglich würde die Probe unter Berücksichtigung der Verteilung des Radius rechnerisch weniger und größere Partikel mit einer größeren Gesamtoberfläche enthalten. Die reale Belegungsdichte mit Liganden ist demnach stets etwas kleiner als die nach dem idealen Modell berechneten Werte.

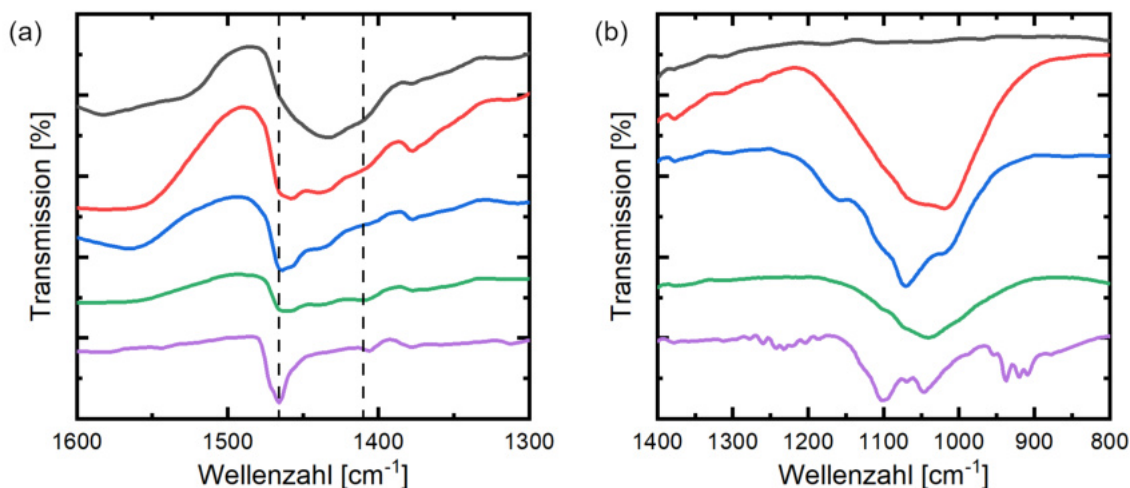


Abbildung 6.4: ATR-FTIR-Charakterisierung des Ligandenaustauschs. Die gezeigten Ausschnitte der Spektren zeigen die Abnahme der Carboxylat-Schwingung der gebundenen Ölsäure bei 1410 cm^{-1} (a) und die Zunahme der für die Phosphate und Phosphonsäuren typischen Schwingungen im Bereich von $1300\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ (b). Die Spektren entsprechen den Proben modifiziert mit OA (schwarz), OPh1 (rot), OPh2 (blau), OPA (grün) und ODPA (violett).

Darüber hinaus wurden die modifizierten Nanopartikel mittels ATR-FTIR charakterisiert. Dabei konnten sowohl die Abnahme der Intensität spezifischer Banden der vor dem Ligandenaustausch an der Partikeloberfläche adsorbierten Ölsäure als auch die Zunahme der Banden, die auf die Adsorption des Phosphats bzw. der Phosphonsäure zurückzuführen sind, beobachtet werden (Abb. 6.4). Der Vergleich mit den Spektren der mit Ölsäure bedeckten Ausgangspartikel zeigt für alle Proben eine deutliche Abnahme der Bande bei 1410 cm^{-1} (Abb. 6.4a). Diese kann der Carboxylat-Schwingung ($-\text{COO}^-$) der adsorbierten Form der Ölsäure zugeordnet werden.³¹⁸ Die Intensitätsabnahme der Bande belegt damit die erfolgreiche Verdrängung des ursprünglichen Liganden. Allerdings darf diese Bande bei der Auswertung nicht mit der auch nach dem Ligandenaustausch noch vorhandenen Bande bei 1465 cm^{-1} verwechselt werden, welche den C-H-Deformationsschwingungen der aliphatischen Reste zugeordnet werden kann. Diese sind für alle verwendeten Liganden mit Ausnahme von ODPA, bei welchem keine ungesättigte Bindung vorhanden ist, gleich aufgebaut, weshalb identische Signale im Zusammenhang mit den C-H-Schwingungen zu erwarten sind. Dies bestätigt sich auch für die CH_2/CH_3 -Valenzschwingungen, welche in den im Anhang gezeigten Spektren in Abb. A.2 bei 2956 , 2922 , 2871 und 2851 cm^{-1} zu finden sind. Die Adsorption der Phosphat- bzw. Phosphonsäureliganden kann zudem an den im Bereich von $1300\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ entstehenden Banden festgemacht werden. Während die mit Ölsäure bedeckten Nanopartikel in diesem Bereich lediglich extrem schwache Ban-

den bei 1040 und 966 cm^{-1} aufweisen, zeigen die mit OPh modifizierten Nanopartikel starke Banden bei 1152, 1095, 1050 und 1000 cm^{-1} . Die Lage der Banden stimmt gut mit der Literatur über die Adsorption von Phosphaten auf Eisen- und weiteren Metalloxiden überein und kann den P–O-Valenzschwingungen des Phosphats zugeordnet werden.^{314,319,320} Für die Phosphonsäuregruppen (OPA und ODPA) wurden die P–O-Valenzschwingungen in einem ähnlichen Frequenzbereich erwartet. So wurden in einer Arbeit über die Adsorption von Phosphonsäurederivaten auf Titania-Nanopartikeln die Banden im Bereich von 1100–900 cm^{-1} den P–O-Valenzschwingungen zugeordnet. Eine weitere Bande bei 1157 cm^{-1} wurde auf die P–C-Valenzschwingung zurückgeführt.³¹⁹ Auch die in Abb. 6.4b gezeigten Spektren der Phosphonsäureliganden OPA und ODPA zeigen die charakteristischen Banden in diesem Bereich. Die prominentesten Banden liegen hier bei Wellenzahlen von 1100, 1068 und 1045 cm^{-1} . Auffällig ist die veränderte Bandenstruktur der ODPA-Probe. Aufgrund der chemisch gleichen Struktur der Ankergruppe von OPA und ODPA wurden ursprünglich sehr ähnliche Signale im Bereich der P–O-Valenzschwingungen erwartet. Allerdings zeigt das Spektrum von ODPA bei ca. 1100 cm^{-1} relativ betrachtet zu den übrigen Spektren eine sehr intensive Bande. Der Ursprung dieser Veränderung konnte nicht abschließend geklärt werden. Möglicherweise weisen die ODPA-Liganden eine veränderte Bindungskonfiguration als OPA und die Phosphatliganden an der Oberfläche auf, wobei die entsprechende Bande auf eine ungebundene P–O–H- oder P=O-Bindung hindeuten könnte. Eine weitere Möglichkeit wäre unvollständig verdampftes Lösungsmittel, bei dem es sich im Fall der ODPA-Probe um THF handelte, während die OPA-Probe aus Chloroform getrocknet wurde. THF weist im FTIR-Spektrum bei 1070 und 912 cm^{-1} starke charakteristische Banden auf, die das Spektrum der Nanopartikel und Liganden überlagern könnten.³²¹

6.1.2 Struktur und Eigenschaften der ersten Hierarchieebene

Die mit den verschiedenen Liganden modifizierten Nanopartikel wurden in Teilprojekt A6 des SFB 986 nach der dort etablierten Methode der Lösungsmittelverdampfung (siehe auch Kap. 4.3) zu makroskopischen Pellets verarbeitet, durch thermische Behandlung unter Stickstoffatmosphäre bei 325–350 °C vernetzt und mit verschiedenen Methoden strukturell und mechanisch charakterisiert. Neben Teilprojekt A6 waren auch die Teilprojekte A7, Z2 und Z3 an den Studien beteiligt. Die Auswertung der Daten hinsichtlich des Einflusses der verschiedenen Liganden auf die Struktur und die mechanischen Eigenschaften der Kompositmaterialien erfolgte in enger Zusammenarbeit zwischen Teilprojekt A1, in dessen Rahmen die Arbeiten zu dieser Dissertation durchgeführt wurden, und Teilprojekt

A6. Teile der Arbeiten wurden bereits vorab in gemeinsam angefertigten Publikationen veröffentlicht. Die wichtigsten Ergebnisse im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit sollen im folgenden Abschnitt zusammengefasst werden, wobei der Fokus auf den in direktem Zusammenhang mit den verschiedenen Liganden stehenden Eigenschaften der erhaltenen Materialien liegen soll. Darüber hinaus werden weiterführende, bisher unveröffentlichte Ergebnisse dargestellt. Hinsichtlich weiterer struktureller Analysen sei auf die entsprechenden Publikationen und die im Teilprojekt A6 entstandenen Dissertationen verwiesen.

Einfluss überschüssiger organischer Liganden

In einer ersten Studie wurden die Materialien untersucht, die aus den mit OPh modifizierten Nanopartikeln assembliert wurden. Dabei wurden die strukturellen und mechanischen Eigenschaften der Komposite in Abhängigkeit des Organikanteils der Ausgangspartikeldispersionen (OPh1 mit 12.5 Gew.% bzw. OPh2 mit 32.5 Gew.%) untersucht. Die Assemblierung erfolgte durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels der Partikeldispersionen in zylindrischen Templaten mit einem Durchmesser von 10 mm. Im Anschluss wurden die erhaltenen Pellets durch uniaxiales Pressen bei 150 °C verdichtet. Die Materialien in dieser Studie wurden nicht durch thermische Behandlung vernetzt, sondern direkt nach der Assemblierung und dem darauf folgenden Pressschritt charakterisiert. Die Charakterisierung mittels Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS) und Rasterelektronenmikroskopie (SEM) zeigte, dass die Kompositmaterialien aus einzelnen Nanopartikeln bestanden, die sich in einem kubisch flächenzentrierten Gitter (FCC) mit Gitterkonstanten von 27.1 nm (OPh1) bzw. 28.2 nm (OPh2) angeordnet hatten. Diese entsprechen einem Abstand nächster Nachbarn (NND) von 19.2 bzw. 19.9 nm und einem Abstand der Oberflächen zweier benachbarter Partikel voneinander, dem Interpartikelabstand (ID), von 0.8 bzw. 1.3 nm.

Die SEM-Aufnahmen in Abb. 6.5a–c zeigen die in Teilprojekt A6 aus der Probe OPh1 assemblierten Kompositmaterialien. Ähnlich zu den zuvor im Rahmen des SFB 986 dargestellten Kompositmaterialien von Dreyer *et al.*,¹⁵⁷ die als Ausgangsmaterial mit Ölsäure stabilisierte Eisenoxid-Nanopartikel verwendet haben, bilden die Nanopartikel ein superkristallines Material mit einer homogenen Mikrostruktur. Allerdings lassen sich auch Risse im Material erkennen (siehe Abb. 6.5a und c), die vermutlich an den Grenzen superkristalliner Domänen auftreten. Die Materialien, die aus der Probe OPh2 präpariert wurden, zeigen hingegen eine gänzlich veränderte Mikrostruktur. Zwar weisen die Materialien ebenfalls superkristallin geordnete und in sich homogene Domänen aus assemblierten Nano-

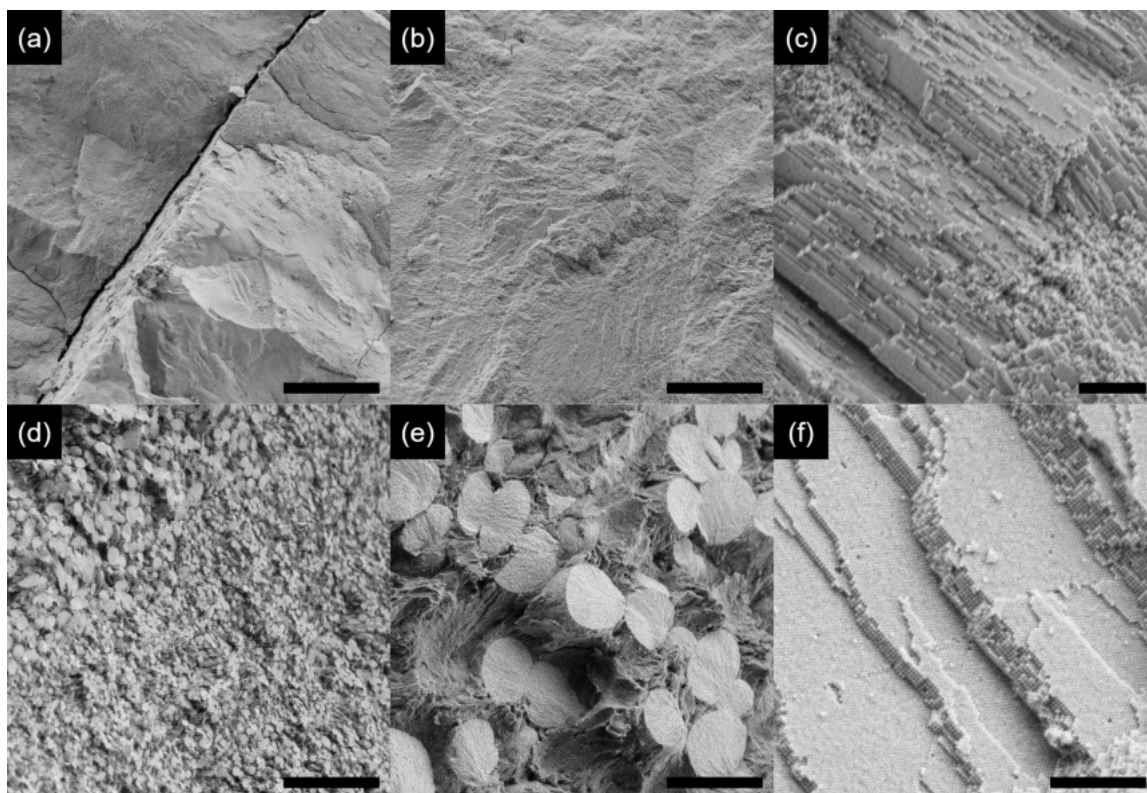


Abbildung 6.5: SEM-Aufnahmen der aus OPh assemblierten Kompositmaterialien. Die Materialien wurden aus den Proben OPh1 (a–c) mit einer Monolagenbedeckung bzw. OPh2 (d–f) mit einem Überschuss des Liganden dargestellt. Die Maßstabsbalken entsprechen jeweils von links nach rechts 50 μm , 5 μm und 500 nm. Erneut abgedruckt und erweitert aus Ref. [161]. Lizenz: CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode>

partikeln auf (siehe Abb. 6.5f), diese sind allerdings durch Bereiche voneinander separiert, die überwiegend aus organischem Material bestehen und nur sehr wenige Nanopartikel enthalten (Abb. 6.5d und e).

Eine tiefer gehende strukturelle Analyse in Zusammenarbeit der Teilprojekte A6 und Z2 mittels Synchrotronstrahlungsmikrocomputertomographie (SR μ CT) zeigte, dass die aus der Probe OPh2 assemblierten Materialien aus zwei übereinander liegenden Schichten mit unterschiedlicher Zusammensetzung bestehen (siehe Abb. 6.6). Die untere Schicht wird dabei von dicht gepackten superkristallinen Domänen gebildet, deren Mikrostruktur den aus der Probe OPh1 assemblierten Materialien ähnelt. Die obere Schicht besteht aus nahezu sphärischen superkristallinen Körnern, die wie auf den SEM-Aufnahmen in Abb. 6.5d–f in einer organischen Phase eingebettet vorliegen. Die Struktur und Phasenseparation des

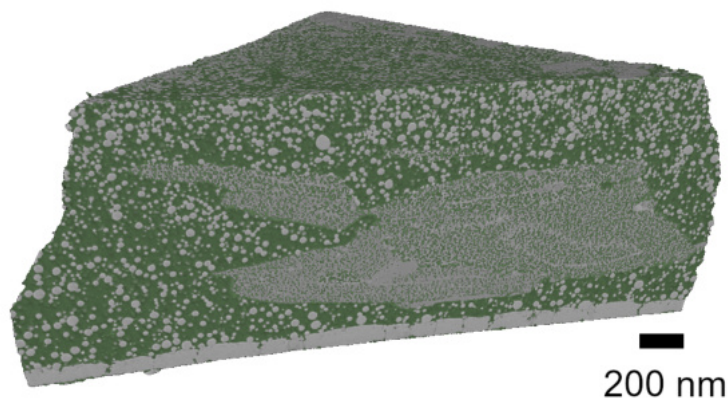


Abbildung 6.6: SR μ CT-Schichtaufnahme des aus OPh2 assemblierten Kompositmaterials. Die grauen Bereiche repräsentieren die superkristallinen Nanopartikel-Körner. Die grünen Bereiche zeigen die überwiegend organische Phase dazwischen. Erneut abgedruckt nach Ref. [161]. Lizenz: CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode>

Materials kann dabei höchstwahrscheinlich auf den Assemblierungsprozess zurückgeführt werden. Während der langsamen Verdampfung des Lösungsmittels beginnen sich die Nanopartikel nach klassischen Theorien an der Grenze zwischen Luft und Lösungsmittel in kristallinen Strukturen zu ordnen.^{322,323} Die Präsenz der sphärischen superkristallinen Körner deutet darauf hin, dass deren Entstehung auf einen Nukleations- und Wachstumsprozess mit gleicher Wachstumsgeschwindigkeit in allen Richtungen zurückzuführen ist.³²⁴ Steigt die Konzentration der Nanopartikel mit fortschreitendem Verdampfen des Lösungsmittels immer weiter an und sinkt somit ihr mittlerer Abstand in der Lösung, beginnen diese ab einer kritischen Grenze mit der Assemblierung superkristalliner Körner. Mit steigender Größe der Körner nimmt auch deren Masse kontinuierlich zu, bis diese aufgrund ihres Gewichts zu Boden sinken. Dort formen diese die in den SR μ CT-Aufnahmen zu sehende kompakte untere Schicht. Mit dem Voranschreiten des Verdampfungsprozesses nimmt jedoch auch die Viskosität aufgrund des im Überschuss vorhandenen OPh, welches bei Raumtemperatur zu einem relativ viskosen Öl bis hin zu einem wachsartigen Feststoff erstarrt, immer weiter zu. Als Folge dessen sinken die gebildeten Körner immer langsamer ab, bis das gesamte System schließlich mit der vollständigen Verdampfung des Lösungsmittels und dem Erstarren der organischen Phase „eingefroren“ wird. Auf diese Weise kann durch den Einsatz überschüssiger Liganden ein hierarchisch strukturiertes Kompositmaterial in nur einem Assemblierungsschritt erhalten werden.

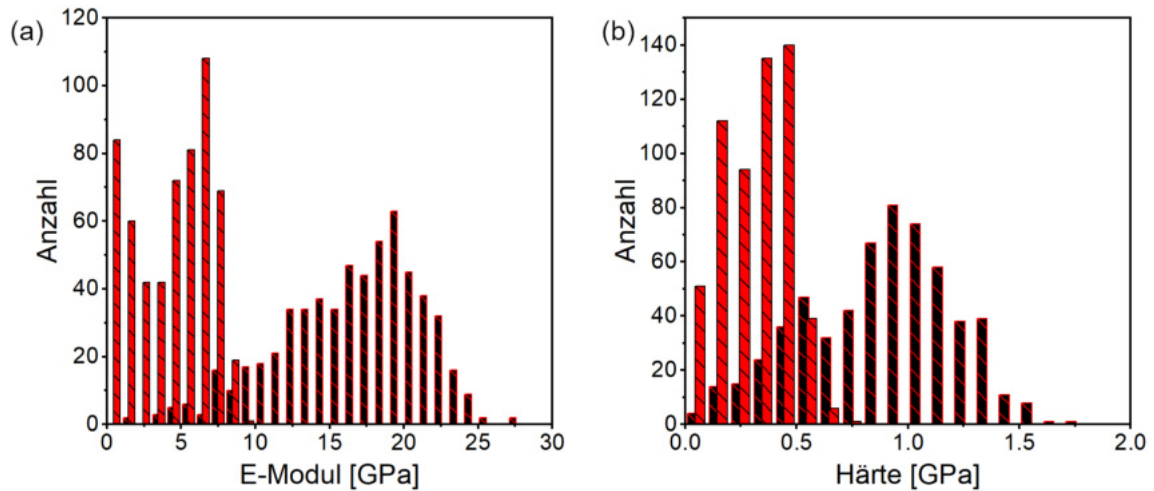


Abbildung 6.7: Mechanische Charakterisierung der aus OPh1 und OPh2 präparierten Kompositmaterialien. Die Daten zeigen die statistische Verteilung des mittels Nanoindentation ermittelten Elastizitätsmodul (a) und der Härte (b) der aus OPh1 (schwarz) und OPh2 (rot) assemblierten und uniaxial gepressten Materialien. Erneut abgedruckt und überarbeitet nach Ref. [161]. Lizenz: CC BY 4.0, <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode>

Für die Assemblierung der mit einer Monolage bedeckten Nanopartikel (OPh1) wird ein ähnlicher Mechanismus erwartet. Auch diese Partikel werden vermutlich durch die Konzentrationserhöhung und die resultierende Verringerung des mittleren Abstands vornehmlich an der Grenzfläche zwischen Luft und Lösungsmittel mit der Assemblierung beginnen. Nach der Nukleation kommt es zum Wachstum, bis die sich bildenden Körner so groß und schwer sind, dass sie zu Boden sinken. Allerdings kommt es aufgrund des fehlenden Ligandenüberschusses zu keiner wesentlichen Veränderung der Viskosität, so dass auch die im späteren Verlauf des Verfahrens gebildeten Körner ungehindert zu Boden sinken können. So wird ein mikroskopisch homogenes Material erhalten, welches jedoch aus unterschiedlich orientierten kristallinen Domänen besteht, die auf die gebildeten Körner zurückzuführen sind.

Die mechanischen Eigenschaften beider Materialien wurden in Teilprojekt A6 mittels Nanoindentationsmessungen ermittelt. Dazu wurde an beiden Materialien eine Serie an Indentationsmessungen vorgenommen. Als Indentationstiefe wurden 200 nm gewählt, um deutlich unterhalb der mittels SR μ CT bestimmten Größe der superkristallinen Körner aus dem hierarchisch strukturierten Material aus Probe OPh2 von 15-23 μ m zu bleiben und somit den Beitrag der zwei Phasen zu den mechanischen Eigenschaften zu entkoppeln. Die statistische Auswertung der durchgeführten Messungen ist in Abb. 6.7 dargestellt.

Die wohl prominenteste Erkenntnis, die aus den dargestellten Daten hervorgeht, ist der deutliche Unterschied in den mittleren Elastizitätsmoduln (E-Modul) und Härten und den jeweils maximal erreichten Werten zwischen den homogenen (schwarz) und den hierarchisch strukturierten Materialien (rot), die aus den Proben OPh1 bzw. OPh2 präpariert wurden. Die mikroskopisch homogenen Materialien weisen einen mittleren E-Modul von 16.5 ± 4.7 GPa und eine mittlere Härte von 0.87 ± 0.33 GPa neben maximalen Werten von 27.9 GPa bzw. 1.76 GPa auf. Die hierarchisch strukturierten Materialien hingegen weisen lediglich einen mittleren E-Modul von 4.4 ± 2.5 GPa bzw. eine mittlere Härte von 0.31 ± 0.15 GPa und Maximalwerte von 9.3 GPa bzw. 0.76 GPa auf. Darüber hinaus zeigen letztere aufgrund ihrer hierarchischen Strukturierung eine bimodale Verteilung des E-Moduls, wobei die höheren Werte auf Indentationsmessungen an superkristallinen Körnern zurückzuführen sind. Die besonders niedrigen E-Moduln stammen hingegen von Indentationsmessungen an der weichen organischen Phase. Die insgesamt niedrigeren E-Moduln und Härten im Vergleich zu den mikroskopisch homogenen Materialien deuten darauf hin, dass die mechanischen Eigenschaften selbst dann durch die organische Phase beeinflusst werden, wenn die Indentationsmessungen an superkristallinen Körnern durchgeführt werden.

Die dargestellten Ergebnisse wurden in einer gemeinsamen Publikation der Teilprojekte A1, A6, Z2 und Z3 veröffentlicht.¹⁶¹ Dort findet sich auch eine detailliertere Darstellung der strukturellen und mechanischen Charakterisierung. Außerdem sei an dieser Stelle auf die zum Zeitpunkt des Einreichens der vorliegenden Arbeit noch nicht fertiggestellte Dissertation von Frau Büsra Bor verwiesen, die in Teilprojekt A6 maßgeblich an der Studie beteiligt war.

Einfluss der zur Assemblierung verwendeten Lösungsmittel

In einer weiteren Studie, an der maßgeblich die Teilprojekte A1 und A6 beteiligt waren, wurde der Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf den Selbstassemblierungsprozess und die resultierenden mechanischen Eigenschaften untersucht. In dieser Studie wurden ausschließlich die mit einer Monolage des Liganden OPh bedeckten Eisenoxid-Nanopartikel (OPh1) verwendet und in Teilprojekt A6 jeweils nach der bereits zuvor beschriebenen Methode aus den Lösungsmitteln Toluol, Chloroform und Dichlormethan (DCM) assembliert. Durch teilweise Bedeckung der zur Assemblierung verwendeten Template wurde sichergestellt, dass die Verdampfungsgeschwindigkeit trotz unterschiedlicher Dampfdrücke für alle Lösungsmittel gleich war. Dabei wurden besonders zwischen den aus Toluol und DCM

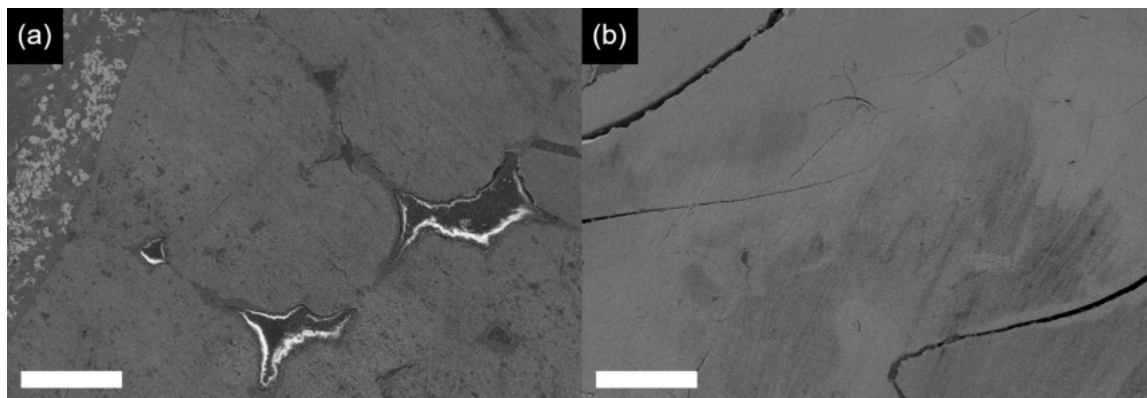


Abbildung 6.8: SEM-Aufnahmen der aus DCM und Toluol assemblierten Kompositmaterialien. Die aus DCM assemblierten Materialien (a) zeigen eine inhomogene Mikrostruktur mit eingeschlossenen, überwiegend organischen Phasen. Die aus Toluol assemblierten Materialien (b) weisen eine homogene Mikrostruktur auf. Die Maßstabsbalken entsprechen jeweils 50 μm . Erneut abgedruckt mit freundlicher Genehmigung nach Ref. [325].

assemblierten Materialien mikrostrukturelle Unterschiede beobachtet. Während die aus Toluol assemblierten Materialien eine erwartungsgemäß homogene Mikrostruktur wie in der zuvor beschriebenen Studie aufwiesen, zeigten die aus DCM assemblierten Proben trotz des fehlenden Überschusses organischer Liganden eine Phasenseparation in superkristalline Körner und eine – wenn auch mit deutlich geringerem Volumenanteil als in der vorangegangenen Studie vorhandene – organische Phase. Vergleichende repräsentative SEM-Aufnahmen sind in Abb. 6.8 gezeigt.

Gleichzeitig zeigte sich in den in Teilprojekt Z2 durchgeführten SAXS-Messungen für die in DCM assemblierten Proben eine vergrößerte Gitterkonstante des Superkristalls von 27.9 nm gegenüber 26.7 nm bei den aus Toluol und Chloroform assemblierten Materialien. Diese Beobachtung deutet auf eine weniger dichte und weniger effiziente Packung der einzelnen Nanopartikel bei der Assemblierung aus DCM hin. Die angegebenen Werte und die beobachteten Unterschiede gelten für die assemblierten Materialien vor der thermischen Vernetzung unter Stickstoffatmosphäre bei 325 °C. Nach der thermischen Behandlung relativiert sich der Unterschied und alle Proben weisen eine Gitterkonstante von 25.6 nm auf. Die Abnahme der Gitterkonstante kann dabei auf den Verlust eines Teils der organischen Masse durch die Behandlung der Proben bei 325 °C unter Stickstoffatmosphäre zurückgeführt werden, wie er auch für die Ausgangspartikel unter ähnlichen Bedingungen in der TGA beobachtet werden kann und bereits für vergleichbare Materialien auf Basis von mit Ölsäure stabilisierten Partikeln beschrieben wurde.¹⁵⁷

Aufgrund der beschriebenen Beobachtungen wurde die Hypothese aufgestellt, dass bei der Assemblierung ein Teil der an der Oberfläche adsorbierten Liganden abgelöst wird und auch während der voranschreitenden Verdampfung des Lösungsmittels und der Assemblierung der Partikel gelöst bleibt. So kann dieser – wie schon zuvor für den Fall eines eingesetzten Überschusses des Liganden beobachtet – in den Zwischenräumen sowohl der Partikel als auch der assemblierten Körner eingeschlossen werden. In den Zwischenräumen der Körner bildet sich so beim vollständigen Verdampfen des Lösungsmittels die bereits beschriebene separate Phase aus überwiegend organischem Material. Die Unterschiede zwischen den Proben müssen demnach auf veränderte Wechselwirkungen zwischen dem Lösungsmittel und den an der Oberfläche der Nanopartikel adsorbierten Liganden zurückzuführen sein. Daher wurde diese im Rahmen der vorliegenden Arbeit anhand des Modells der Hansen-Löslichkeitsparameter (HSP) eingehend untersucht. Bei dem HSP handelt es sich um einen Vektor, der eine Substanz im dreidimensionalen Hansen-Löslichkeitsraum numerisch anhand seiner Fähigkeit beschreibt mit anderen Substanzen oder Lösungsmitteln über Londonsche Dispersions- (δD), polare (δP) und Wasserstoffbrückenwechselwirkungen (δH) zu interagieren. Über den relativen Abstand zweier Substanzen oder Lösungsmittel in diesem dreidimensionalen Löslichkeitsraum, der auch als Relative-Energie-Distanz (RED) bezeichnet wird, kann deren Mischbarkeit oder Löslichkeit abgeschätzt werden.³²⁶

Für die meisten gängigen organischen Lösungsmittel und auch viele weitere Substanzen sind die HSP bekannt und tabelliert.³²⁶ Für das in dieser Studie verwendete OPh waren diese jedoch gänzlich unbekannt und mussten daher zunächst bestimmt werden. Dazu wurde das von Hansen entwickelte Verfahren einfacher Löslichkeitstests durchgeführt, in welchem versucht wird, die Prüfsubstanz (OPh) in einer Reihe diverser Lösungsmittel zu lösen. In diesem Verfahren wird lediglich in binärer Weise unterschieden, ob sich die Substanz in dem Lösungsmittel löst (1) oder nicht (0). Anschließend kann die Position der Prüfsubstanz im Hansen-Löslichkeitsraum durch einen sphärischen Fit bestimmt werden, wobei die gefittete Sphäre alle guten Lösungsmittel (1) einschließt und gleichzeitig alle schlechten Lösungsmittel (0) ausschließt. Der Radius der Sphäre wird später zudem als Normierungsfaktor genutzt, um die RED zu anderen Substanzen und Lösungsmitteln zu bestimmen. Die in diesem Rahmen erhobenen Daten sind im Anhang in Tab. A.2 zusammengefasst und in Abb. A.1 für alle getesteten, bzw. in Abb. 6.9 für die im Rahmen der Studie zur Assemblierung der Nanopartikel verwendeten Lösungsmittel grafisch dargestellt. Die Fit-Prozedur wurde mithilfe des Excel-Spreadsheets durchgeführt, welches unter Ref. [327] zu finden ist.

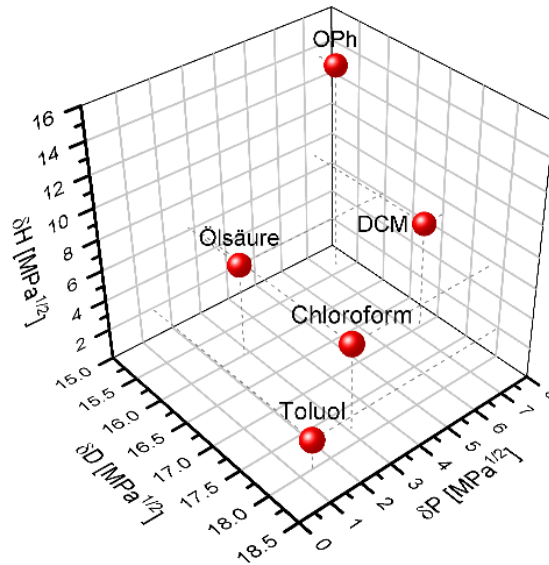


Abbildung 6.9: Darstellung der zur Assemblierung verwendeten Lösungsmittel und der Liganden im Hansen-Löslichkeitsraum. Die zugrundeliegenden Daten sind Teil der unter Ref. [325] publizierten Daten und wurden mit Genehmigung erneut verwendet.

Aus den in Abb. 6.9 gezeigten Daten geht hervor, dass die RED zwischen OPh und DCM mit 0.70 am geringsten ist, gefolgt von Chloroform mit 1.00 und Toluol mit 1.37. Dies bedeutet, dass DCM von den drei zur Assemblierung verwendeten Lösungsmitteln am besten geeignet ist, um den freien Liganden zu lösen. Dies führt zu einer Verschiebung des Adsorptionsgleichgewichts der Liganden an der Oberfläche hin zur ungebundenen Form. Als Konsequenz befindet sich während der Verdampfung des Lösungsmittels mehr ungebundener Ligand in der Partikeldispersion, der während der Assemblierung in den Hohlräumen zwischen den Partikeln eingelagert wird und schlussendlich auch zur Bildung organischer Phasen zwischen den einzelnen superkristallinen Körnern führen kann. Umgekehrt bedeutet im Fall von Toluol eine RED über 1, dass der OPh-Ligand sehr schlecht löslich im vorhandenen Lösungsmittel ist. Dieses Löslichkeitsverhalten ist maßgeblich auf die polare Phosphorsäure-Ankergruppe zurückzuführen, die nur schlecht mit dem Lösungsmittel Toluol interagieren kann. Um diese ungünstige Wechselwirkung zu vermeiden, verschiebt sich das Adsorptionsgleichgewicht an der Partikeloberfläche hin zur gebundenen Form des Liganden. Als Folge dessen wechselwirkt die so nach innen zur Partikeloberfläche zeigende polare Ankergruppe nicht mehr mit dem umgebenden Lösungsmittel. Die vorhandenen Liganden sind in diesem Fall nahezu vollständig an die Partikeloberfläche gebunden, so dass es zu keiner Einlagerung in Zwischenräumen kommen kann.

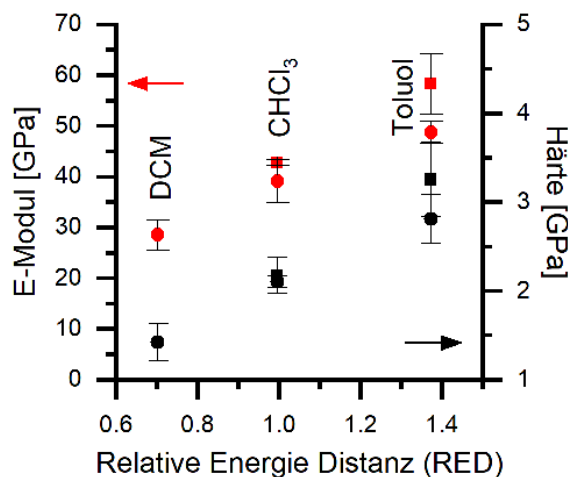


Abbildung 6.10: Mechanische Eigenschaften der aus DCM, Chloroform und Toluol assemblierten und bei 325 °C vernetzten Kompositmaterialien. Die quadratischen Datenpunkte repräsentieren Materialien, die vor der thermischen Behandlung bei 150 °C gepresst wurden. Die runden Datenpunkte repräsentieren ungepresste Proben. Die zugrundeliegenden Daten wurden bereits unter Ref. [325] publiziert und mit Genehmigung erneut verwendet.

Obwohl sich die Gitterkonstanten der aus unterschiedlichen Lösungsmitteln assemblierten Materialien nach der thermischen Behandlung zur Vernetzung bei 325 °C angleichen, weisen die Materialien selbst unterschiedliche mechanische Eigenschaften auf. Diese können zwar nicht mit unterschiedlichen Gitterkonstanten zusammenhängen, wohl aber mit den Lösungsmitteln aus denen sie assembliert wurden und der daraus resultierenden Konfiguration der Grenzfläche zwischen den anorganischen Nanopartikeln und der organischen Ligandenphase. Wie in Abb. 6.10 zu erkennen ist, korrelieren die gemessenen mechanischen Eigenschaften gut mit der RED zwischen verwendetem Lösungsmittel und OPh. Die höchsten E-Moduln und Härten werden demnach erzielt, wenn ein für OPh eher schlechtes Lösungsmittel wie Toluol verwendet wird. Dadurch wird mutmaßlich während der Assemblierung eine besonders hohe Belegungsichte an der Oberfläche der Nanopartikel gewährleistet, die im anschließend vernetzten Kompositmaterial zu einer großflächigen starken Bindung zwischen organischer und anorganischer Phase führt. Im Fall von DCM ist die Belegungsichte während der Assemblierung deutlich reduziert, da ein Teil der Liganden desorbiert und im Lösungsmittel gelöst vorliegt. Wird dieser durch den Eintrocknungsprozess in den Zwischenräumen immobilisiert, kann er nicht mehr zur Vernetzung zwischen den beiden Phasen beitragen. Die effektive Wechselwirkung an der Grenzfläche verringert sich. Insgesamt betrachtet wurde im Rahmen dieser Studie jedoch auch das Material mit den bis dahin höchsten publizierten mechanischen Eigenschaften dieses Materialtyps

mit einem Elastizitätsmodul von 58.3 GPa und einer Härte von 3.3 GPa (Assemblierung aus Toluol mittels Lösungsmittelverdampfung, gepresst bei 150 °C, vernetzt bei 325 °C) erreicht.^{157,328,329}

Die Ergebnisse dieser Studie wurden ebenfalls vorab in einer gemeinsamen Publikation der Teilprojekte A1, A6, A7, Z2 und Z3 des SFB 986 veröffentlicht.³²⁵ Dort finden sich weitere Daten der strukturellen Analyse, die in Zusammenarbeit der Projekte A6 und Z2 durchgeführt wurden, sowie die Untersuchung der Ligandenanbindung mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) in verschiedenen Stadien der Kompositpräparation, welche in Teilprojekt A7 durchgeführt wurde. Darüber hinaus sei erneut auf die zum Zeitpunkt des Einreichens dieser Arbeit noch nicht abgeschlossenen Dissertationen der in Teilprojekt A6 beteiligten Doktorand*innen Frau Büsra Bor und Herrn Alexander Plunkett verwiesen, die für die Assemblierung und mechanische Charakterisierung zuständig waren.

Einfluss unterschiedlicher Ankergruppen und Sättigungsgrade der Liganden auf den thermischen Vernetzungsprozess und die mechanischen Eigenschaften

In einer dritten Studie sollten alle vorhandenen Ligandensysteme hinsichtlich der resultierenden mechanischen Eigenschaften der daraus präparierten Kompositmaterialien untersucht werden. Dazu gehörten OA, OPh, OPA und ODPA. Es wurden jeweils Ausgangsdispersionen verwendet, in denen die enthaltenen Eisenoxid-Nanopartikel je mit einer Monolage des entsprechenden Liganden bedeckt waren. Die Assemblierung erfolgte aus Toluol als Lösungsmittel. Zwischen der Assemblierung und der Vernetzung bei 325 °C unter Stickstoffatmosphäre erfolgte ein uniaxialer Pressschritt bei 150 °C, um die assemblierten Pellets zu verdichten. Die mechanischen Eigenschaften wurden mittels Nanoindentation parallel zur Pressrichtung ermittelt. Auf diese Weise sollten der Einfluss der Ankergruppe der Liganden durch den Vergleich von OA, OPh und OPA, sowie der Einfluss der ungesättigten Bindung in den aliphatischen Resten durch den Vergleich von OPA und ODPA untersucht werden. Die ermittelten mechanischen Eigenschaften sind in Abb. 6.11 dargestellt.

Zunächst sei darauf verwiesen, dass die mit OPh modifizierten Nanopartikel aus einer anderen Partikelcharge als die mit OPA und ODPA modifizierten Nanopartikel präpariert wurden und daher eine abweichende Partikelgröße und -größenverteilung aufwiesen. Um dennoch den Einfluss der Ankergruppe der Liganden miteinander vergleichen zu können, wurden zwei mit Ölsäure modifizierte Proben mit entsprechenden Partikelgrößen als Re-

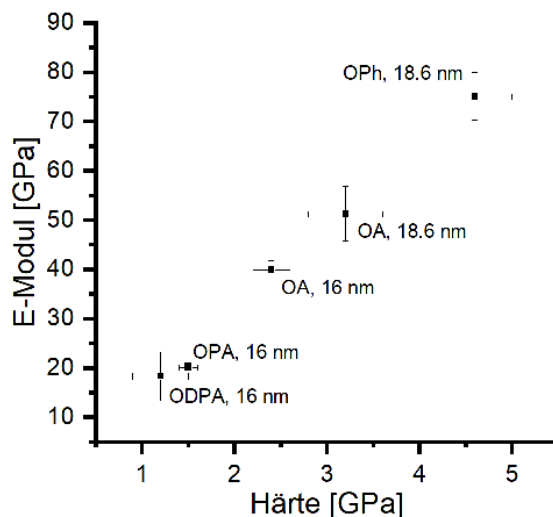


Abbildung 6.11: Mechanische Eigenschaften der aus Toluol assemblierten Kompositmaterialien mit verschiedenen Liganden nach Vernetzung bei 325 °C.

ferenzsysteme verwendet. Anhand der Proben zeigte sich, dass die Verwendung größerer Nanopartikel zu verbesserten mechanischen Eigenschaften führt, da der Volumenanteil der harten anorganischen Phase aufgrund des veränderten Oberflächen-Volumen-Verhältnisses zunimmt. Um diesen Einfluss zu berücksichtigen, wurde die aus 18.6 nm großen mit OPh modifizierten Nanopartikeln assemblierte Probe mit der entsprechenden Probe aus mit OA modifizierten Nanopartikeln assemblierten Probe verglichen.

Der Einsatz von OPh und die damit verbundene Einführung der Phosphat-Ankergruppe führte zur deutlichen Verbesserung des E-Moduls von 51.3 ± 5.5 GPa auf 75.1 ± 4.8 GPa. Auch die ermittelte Härte stieg von 3.2 ± 0.4 GPa auf 4.6 ± 0.4 GPa. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde zunächst vermutet, dass eine stärkere Anbindung der Liganden an die Oberfläche der Nanopartikel zu verbesserten mechanischen Eigenschaften des vernetzten Komposits führt. Daher wurden auch für die aus mit OPA modifizierten Nanopartikeln hergestellten Materialien im Vergleich zum System mit Ölsäure verbesserte mechanische Eigenschaften erwartet. Die Daten in Abb. 6.11 zeigen allerdings, dass die mechanischen Eigenschaften des OPA-Systems deutlich hinter denen der vergleichbaren Probe aus mit Ölsäure stabilisierten Nanopartikeln zurückbleiben. Die Unterschiede konnten dabei nicht auf unterschiedliche Faktoren wie die Partikelgröße, den Anteil der organischen Phase oder die strukturelle Ordnung der assemblierten Materialien zurückgeführt werden. Daher wurde ein verändertes Vernetzungsverhalten der Probe vermutet.

Bis zu diesem Zeitpunkt wurde angenommen, dass die thermische Behandlung der assemblierten Proben zur spontanen Bildung von Radikalen und einer damit einhergehenden Polymerisation der Doppelbindungen der aliphatischen Ligandenreste führt, wodurch eine kontinuierliche organische Matrix gebildet wird, in der die anorganischen Nanopartikel eingebettet sind. Dieser Mechanismus setzt jedoch die Präsenz mindestens einer ungesättigten Bindung im Ligandenmolekül voraus und impliziert, dass die Vernetzung in Abwesenheit solcher ungesättigten Bindungen nicht oder zumindest nur deutlich schlechter ablaufen sollte. Als Konsequenz würden dabei deutlich niedrigere E-Moduln und Härten erwartet als bei der Verwendung ungesättigter Liganden. Um diese Hypothese zu überprüfen, wurde eine Probe aus mit ODPa modifizierten Nanopartikeln mit dem OPA-System verglichen. Beide Systeme zeichnen sich durch die Verwendung einer Phosphonsäure-Ankergruppe aus, wobei der ODPa-Ligand vollständig gesättigt ist, während OPA genau wie OA und OPh eine ungesättigte Bindung besitzt. Die Ergebnisse in Abb. 6.11 zeigen entgegen der ursprünglichen Hypothese ähnliche mechanische Eigenschaften für beide Proben. Auch im Vergleich zu den mechanischen Eigenschaften der unvernetzten Materialien zeigen diese eine ähnlich starke Verbesserung mit einem Faktor von etwa 4 im E-Modul bzw. 5–6 bei der Härte. Der Vernetzungsmechanismus scheint daher nicht wesentlich durch die Präsenz einer ungesättigten Bindung im Liganden bestimmt zu sein. Vielmehr wurde vermutet, dass die Vernetzung auf einen komplexen Prozess aus Zersetzung und Bildung neuer Verknüpfungen innerhalb der organischen Matrix zurückzuführen sei. Um diesen Sachverhalt eingehender zu untersuchen, wurde eine Reihe unvernetzter Proben mittels TGA gekoppelt mit einem Massenspektrometer (TG-MS) untersucht, um die Freisetzung verschiedener Zersetzungsprodukte während des Vernetzungsprozesses zu verfolgen. Darüber hinaus wurden bereits vernetzte Proben mittels elementaranalytischer Methoden charakterisiert, um Unterschiede in der finalen Zusammensetzung des Kompositmaterials zu untersuchen.

Zur massenspektrometrischen Untersuchung der Zersetzungsprodukte während des Vernetzungsprozesses wurden die unvernetzten Proben wie auch während der thermischen Behandlung unter Schutzgasatmosphäre geheizt. Während der durchgeführten Analysen wurde jedoch eine Argonatmosphäre gewählt, um Überlagerungen mit gebildetem Kohlenstoffmonoxid bei der Masse $m/z = 28$ zu vermeiden. Um die Massen relevanter Spaltprodukte zu identifizieren, wurde zunächst eine Messung durchgeführt, bei der alle Massen im Bereich von $m/z = 2-150$ analysiert wurden. Anhand der Ergebnisse wurde die Messprozedur auf die relevanten Massen reduziert, um die Auflösung der Messung zu verbessern. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.12 dargestellt. Sie zeigen in Abhängigkeit von der Temperatur, welche Zersetzungsprodukte freigesetzt werden. Dabei handelt es sich neben Kohlenwasserstofffragmenten, von denen hier lediglich die intensivsten Signale bei

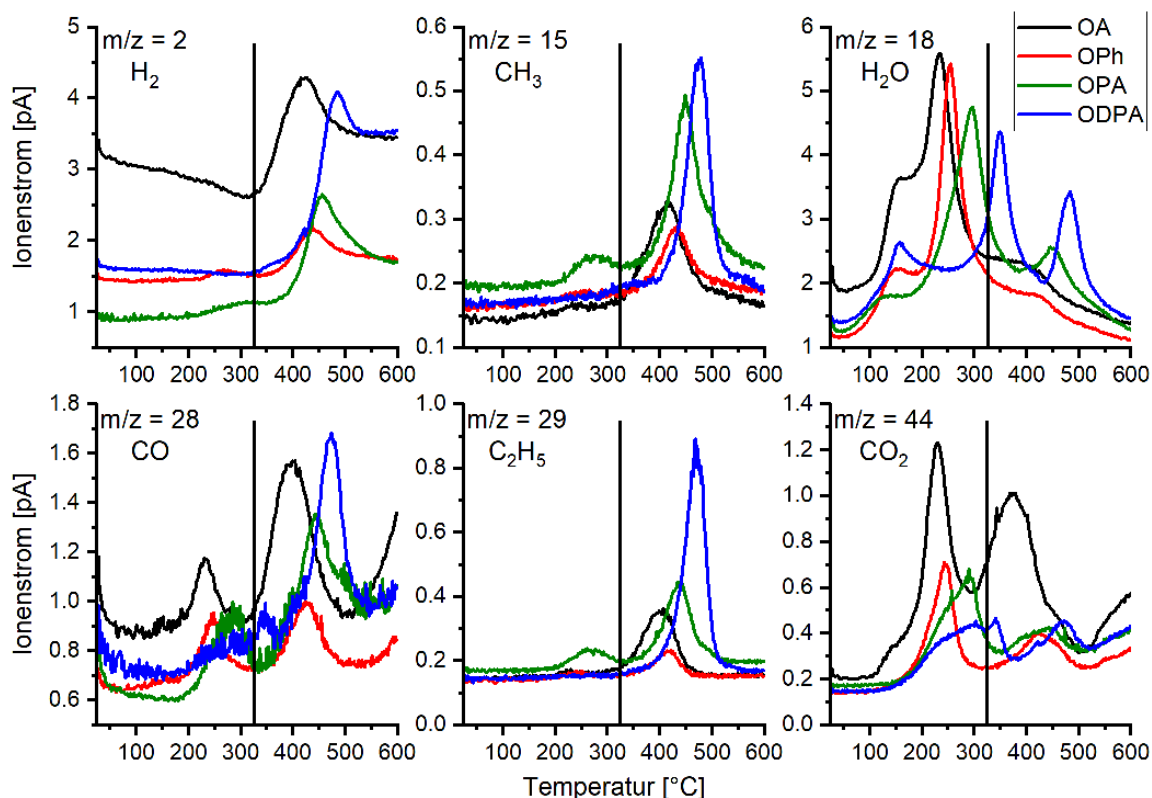


Abbildung 6.12: Zersetzungsprofil der verwendeten Liganden während der thermischen Vernetzung. Mittels TG-MS wurde die Freisetzung von Wasserstoff ($m/z = 2$), CH_3 -Fragmenten ($m/z = 15$), Wasser ($m/z = 18$), Kohlenstoffmonoxid ($m/z = 28$), C_2H_5 -Fragmenten ($m/z = 29$) und Kohlenstoffdioxid ($m/z = 44$) in Abhängigkeit von der Temperatur nachverfolgt. Vermessen wurden assemblierte Materialien aus mit OA (schwarz), OPh (rot), OPA (grün) und ODPA (blau) stabilisierten Eisenoxid-Nanopartikeln.

$m/z = 15$ (CH_3) und $m/z = 29$ (C_2H_5) dargestellt sind, vorwiegend um Wasser ($m/z = 18$), Kohlenstoffmonoxid (CO , $m/z = 28$), Kohlenstoffdioxid (CO_2 , $m/z = 44$) und Wasserstoff ($m/z = 2$). Die detektierten Spaltprodukte stimmen dabei mit anderen Arbeiten überein, in denen die Zersetzung von an Eisenoxid-Nanopartikeln adsorbierten Fettsäuren mittels TG-MS/FTIR untersucht wurde.^{315,316} Darüber hinaus lässt sich erkennen, dass die Entwicklung von Wasserstoff und Kohlenwasserstofffragmenten erst bei Temperaturen oberhalb der zur thermischen Behandlung eingesetzten Temperatur von 325 °C (vertikale Linie) signifikant ansteigt. Eine Ausnahme bildet hierbei die mit OPA stabilisierte Probe, bei der auch unterhalb von 325 °C bereits Kohlenwasserstofffragmente freigesetzt werden. Der Grund dafür konnte bisher nicht abschließend geklärt werden. Unabhängig davon werden im Bereich unter 325 °C besonders Wasser, CO und CO_2 detektiert. Da dieser Tempera-

turbereich für den Vernetzungsprozess besonders relevant ist, soll im Folgenden auf diesen eingegangen werden.

Beim Vergleich der Freisetzungsprofile von Wasser, CO und CO₂ kann zunächst festgestellt werden, dass alle Proben unabhängig vom verwendeten Ligandensystem bei ca. 150 °C Wasser aber kein CO oder CO₂ freisetzen. Das Freisetzungsprofil von Wasser weist bei dieser Temperatur ein erstes lokales Maximum auf. Bei höheren Temperaturen tritt ein weiteres Maximum der Freisetzung von Wasser auf, welches abhängig vom verwendeten Ligandensystem bei verschiedenen Temperaturen zwischen 230 und 350 °C liegt und mit den jeweiligen Freisetzungsprofilen von CO und CO₂ korreliert. Daher wurde darauf geschlossen, dass es sich bei dem ersten lokalen Maximum der Freisetzung von Wasser bei 150 °C um adsorbiertes Wasser handelt, während das zweite Maximum bei Temperaturen ab 230 °C auf die Zersetzung des Liganden zurückzuführen ist. Die Korrelation mit der Freisetzung von CO und CO₂ deutet zudem auf eine Verbrennungsreaktion hin.

Da sowohl der Vernetzungsprozess als auch die TG-MS-Messungen unter Schutzgas durchgeführt wurden, kann der nötige Sauerstoff dabei nur aus den Eisenoxid-Nanopartikeln selbst stammen. Wie bereits Rudolph *et al.*³¹⁶ unter Verwendung von mit Ricinolsäure stabilisierten Magnetit-Nanopartikeln feststellten, kommt es bei hohen Temperaturen (> 600 °C) unter inerten Bedingungen tatsächlich zur Reduktion des Magnetits und der Freisetzung restlicher Kohlenstofffragmente als CO und CO₂. Unklar war jedoch bisher, ob ein solcher Prozess auch bereits bei weitaus geringeren Temperaturen wie im vorliegenden Fall ablaufen kann. Um die Reduktion des Eisenoxids zu ermöglichen, muss sich das Kationengitter durch Diffusion innerhalb des Kristalls neu ordnen. Das Diffusionsverhalten von Eisen-Kationen nahe der Magnetitoberfläche wurde erst kürzlich von Tober *et al.* untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die Diffusion bereits bei Temperaturen von 470 K (ca. 200 °C) stark beschleunigt abläuft.³³⁰ Eine Reorganisation des Kationengitters, die damit einhergehende Reduktion des Eisenoxids und die Verbrennungsreaktion der organischen Matrix mit dem freigesetzten Sauerstoff erscheinen damit durchaus möglich.

Unter der Annahme, dass während des Zersetzungsprozesses Sauerstoff aus den Partikeln freigesetzt und für weitere Reaktionen verfügbar gemacht wird, kann auch der Vernetzungsmechanismus unter neuen Voraussetzungen diskutiert werden. Auf dieser Grundlage wurde in Teilprojekt A6 des SFB 986 ein Vernetzungsmechanismus ähnlich der autoxidativen Zersetzung von Fettsäuren in Anwesenheit von Sauerstoff vorgeschlagen, da es sich bei den verwendeten Liganden im weiteren Sinne ebenfalls um Fettsäuren handelt. Zusammengefasst nach dem grundlegenden Autoxidationsschema (BAS – *Basic Autoxidation Scheme*) nach Bolland und Gee^{331–335} kommt es dabei zunächst zur Abstraktion

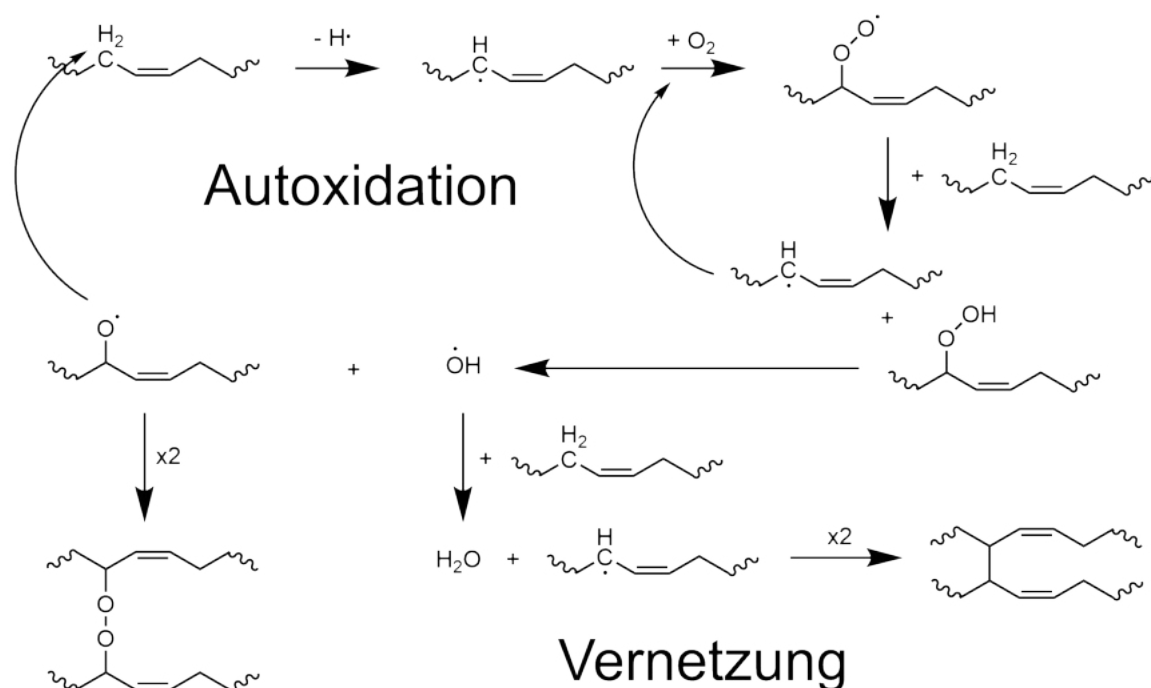


Abbildung 6.13: Autoxidation und Vernetzung ungesättigter Fettsäuren. Die Abbildung zeigt schematisch den Autoxidationsprozess durch wiederholte radikalische Abstraktion von Wasserstoffatomen an labilen allylischen C–H-Bindungen und mögliche Vernetzungsreaktionen aufgrund von Rekombination freier Radikale. Weitere Reaktionen und Vernetzungsmechanismen sind möglich.

eines Wasserstoffatoms von einer labilen C–H-Bindung. In ungesättigten Verbindungen findet diese Abstraktion vornehmlich in allylischer Position statt, da das gebildete Radikal durch die benachbarte Doppelbindung resonanzstabilisiert ist.³³⁶ Das gebildete Radikal reagiert im nächsten Schritt mit Sauerstoff unter Bildung eines Peroxyradikals, welches wiederum ein Wasserstoffatom an einer labilen Position abstrahieren kann. Es entstehen ein Hydroperoxid und ein neues Kohlenstoffradikal. Die Hydroperoxide können zudem erneut homolytisch gespalten werden und so immer weitere Radikale bilden. Durch den Anstieg der Radikalkonzentration kommt es schließlich zum Einsetzen von Abbruchreaktionen ähnlich einer radikalischen Polymerisation, bei der durch Übertragung oder Rekombination nicht-radikalische Verbindungen gebildet werden. Auf diese Weise kommt es zur Vernetzung der Moleküle untereinander.³³⁷ Eine reduzierte Übersicht zum autoxidativen Prozess und mögliche Vernetzungsreaktionen sind in Abb. 6.13 dargestellt. Darüber hinaus sind weitere Reaktionen möglich. Zudem kann die autoxidative Vernetzung auch an gesättigten Verbindungen ablaufen.³³⁸ Folglich könnte über diesen Mechanismus ebenfalls erklärt werden, warum die mit ODPa modifizierten Nanopartikel-Komposite nach

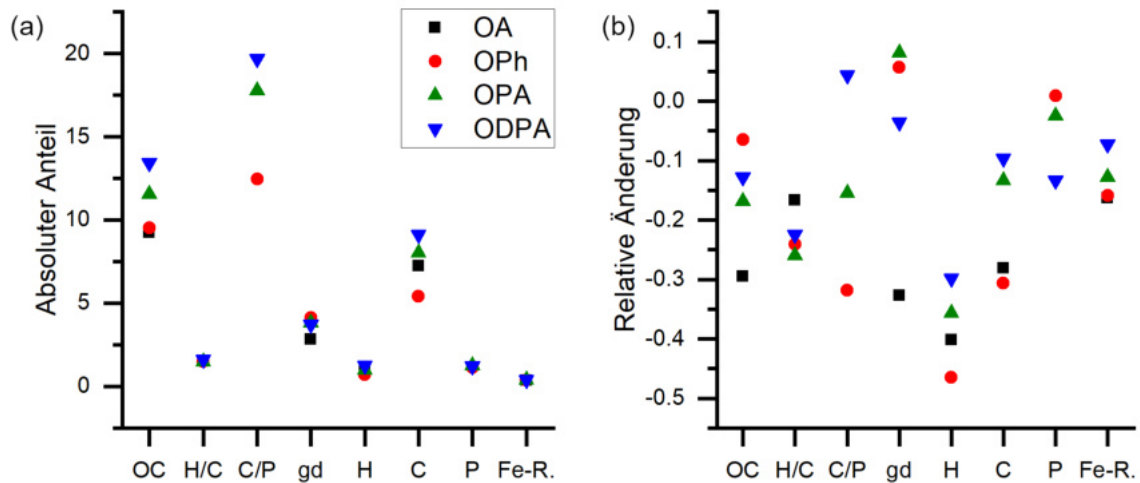


Abbildung 6.14: Elementaranalytische Charakterisierung der vernetzten Materialsysteme. Gezeigt sind die absolut ermittelten Werte (a) sowie die relative Änderung gegenüber der Nanopartikel der jeweiligen Ausgangsdispersion (b) für den Organikanteil (OC), das Wasserstoff-Kohlenstoff-Verhältnis (H/C), das Kohlenstoff-Phosphor-Verhältnis (C/P), die Belegungsdichte (gd), den Wasserstoffanteil (H), den Kohlenstoffanteil (C), den Phosphoranteil (P) und den Anteil des Eisens an der Eisenoxid-Phase (Fe-R.). Die unterschiedlichen Farben stehen für das OA- (schwarz), OPh- (rot), OPA- (grün) bzw. ODPA-System (blau).

der thermischen Behandlung ähnlich gute mechanische Eigenschaften aufwiesen wie das OPA-System.

Um Einsicht in die Zusammensetzung der Materialien und insbesondere der organischen Phase nach dem Vernetzungsprozess zu erlangen, wurden vernetzte Materialien mittels elementaranalytischer Methoden charakterisiert. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.14 grafisch dargestellt. Dabei repräsentiert Abb. 6.14a die tatsächlich gemessenen Werte, während Abb. 6.14b die relative Veränderung im Vergleich zu den funktionalisierten Nanopartikeln in der Ausgangsdispersion angibt.

Gemäß der *Rule-of-Mixture*,²²⁵ die dazu genutzt wird, um die mechanischen Eigenschaften eines Kompositmaterials anhand der Volumenanteile des Füll- bzw. Matrixmaterials abzuschätzen, wurde für einen geringeren Volumenanteil der organischen Matrix, also einen geringeren Organikanteil (OC), eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erwartet. Tatsächlich zeigt sich auch im Fall des OPA-Systems, dass ein etwas geringerer Organikanteil zu leicht verbesserten Materialeigenschaften im Vergleich zum ODPA-System führt. Am Beispiel der OA- und OPh-Systeme wird allerdings deutlich, dass der Zusammenhang zwischen Organikanteil und mechanischen Eigenschaften, wie bereits angedeutet, in den

synthetisierten Materialien nicht der einzig bestimmende Faktor sein kann. Diese Systeme zeigen trotz annähernd gleichem organischen Anteil deutlich unterschiedliche Materialeigenschaften. Auch die relative Änderung des Organikanteils lässt sich nicht mit der relativen Verstärkung der Materialeigenschaften durch den Vernetzungsprozess in Einklang bringen. Demnach müsste das OPh-System aufgrund der geringsten Änderung des Organikanteils auch die geringste Verstärkung erfahren. Diese ist aber mit einem Faktor von etwa 10 (E-Modul) besonders hoch gegenüber dem OA-System (Faktor 5), welches aufgrund der besonders starken Abnahme des Organikanteils eine deutlich höhere Verstärkung erwarten ließe. Alternativ kann der Kohlenstoffanteil, der den Hauptbestandteil der organischen Matrix bildet, betrachtet werden. Hier stimmt zumindest der Trend der absoluten Werte der verschiedenen Systeme mit dem der gemessenen mechanischen Eigenschaften überein. Die relative Änderung des Kohlenstoffanteils in den OA- und OPh-Systemen ist jedoch sehr ähnlich und lässt sich nicht mit der Verstärkung beider Materialien während des Vernetzungsprozesses korrelieren. Andere Faktoren wie z. B. der Wasserstoff- und Phosphoranteil sowie die aus letzterem berechnete Belegungsdichte der Phosphorhaltigen Ligandensysteme unterscheiden sich in den absoluten Werten kaum, so dass diese ebenfalls nicht zur Erklärung der unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften geeignet sind. Diese Ergebnisse deuten vor dem Hintergrund der TG-MS-Messungen an unvernetzten Proben darauf hin, dass der Vernetzungsprozess in den verschiedenen Systemen unterschiedlich abläuft und so zu unterschiedlich starker Vernetzung der organischen Phasen führt, die wiederum die mechanischen Eigenschaften bedingt.

Darüber hinaus konnte die Hypothese des autoxidativen Vernetzungsprozesses anhand der elementaranalytischen Daten weiter gestützt werden. Dazu wurde das Verhältnis von Eisen und Sauerstoff in der anorganischen Phase rechnerisch ermittelt. Zunächst wurden dazu die Anteile aller bestimmten Elemente (H, C, P, Fe) addiert. Unter der Annahme, dass Sauerstoff das einzige nicht bestimmte Element bildet, konnte sein Anteil aus der verbleibenden Differenz zu 100 % bestimmt werden. Im nächsten Schritt wurde der Anteil des Sauerstoffs abgezogen, der auf die Ankergruppen der eingesetzten Liganden in der organischen Phase entfällt. Dazu wurden im Fall von OPh vier, bzw. im Fall von OPA und ODPA drei Sauerstoffatome pro Phosphoratom abgezogen. Der jeweils verbleibende Sauerstoffanteil wurde der Eisenoxid-Phase zugerechnet und mit dem bestimmten Eisenanteil ins Verhältnis gesetzt.

Die elementaranalytischen Ergebnisse zeigten, dass sich der Phosphoranteil und damit der Anteil der Sauerstoffatome pro Ankergruppe des Liganden gemäß dieses Verfahrens während der Vernetzung nicht ändert. Daher wurde aus Ermangelung einer zuverlässigeren Methode für OA angenommen, dass der Sauerstoffgehalt, der auf die Ankergruppe des

Liganden entfällt, ebenfalls unverändert im Vergleich zur unvernetzten Probe war. Für die unvernetzte Probe wurde dieser anhand des Kohlenstoffanteils unter Berücksichtigung der Stöchiometrie von Ölsäure berechnet. In Anlehnung an das Verfahren für die phosphorhaltigen Proben wurde der so berechnete Sauerstoffanteil für die vernetzten Proben übernommen. Der auf die anorganische Phase entfallende Sauerstoff wurde aus dem Gesamtsauerstoff abzüglich des auf die Ölsäure entfallenden Anteils berechnet.

Vor der Vernetzung zeigten alle Proben bezogen auf den anorganischen Kern ein Fe:O-Verhältnis von etwa 0.42:0.58 (Wüstit 0.5:0.5, Magnetit 0.43:0.57, Maghemit 0.4:0.6). Dieses liegt damit im Bereich zwischen Magnetit und Maghemit und deutet darauf hin, dass die verwendeten Nanopartikel überwiegend aus Magnetit bestanden und möglicherweise an der Oberfläche bereits zu Maghemit oxidiert waren. Nach der Vernetzungsreaktion wurde bei allen Proben eine deutliche Verschiebung des Fe:O-Verhältnisses zu etwa 0.37:0.63 bezogen auf den anorganischen Kern, also nach Abzug der auf die Liganden entfallenden Sauerstoffatome (siehe oben), beobachtet. Der Sauerstoffanteil liegt nach dieser Berechnung sogar über dem von Maghemit, in welchem Eisen ausschließlich in seiner höchsten oxidierten Form vorliegt. Nach dieser Betrachtungsweise würde der anorganische Kern mehr Sauerstoff enthalten, als stöchiometrisch möglich wäre. Es wurde daher die Hypothese aufgestellt, dass die Nanopartikel während der Vernetzung nach zuvor beschriebenen Mechanismen Sauerstoff abgeben, der mit der organischen Matrix einerseits unter Zersetzung und Freisetzung von Wasser, CO und CO₂ und andererseits nach dem autoxidativen Mechanismus unter Sauerstoffaufnahme reagiert und diese vernetzt (siehe Abb. 6.15). Ein Teil des Sauerstoffs aus den Nanopartikeln wird somit in die organische Phase transferiert, während die Nanopartikel selbst reduziert werden. Im Anschluss an den Vernetzungsprozess können die reduzierten Nanopartikel erneut Sauerstoff aus der Luft aufnehmen und durch Reoxidation in ihren Ursprungszustand zurückkehren. Der erhöhte Sauerstoffgehalt, der nach der oben aufgestellten Berechnung zunächst dem anorganischen Nanopartikelkern zugeordnet wurde, ergibt sich folglich aus der Summe des zur Vernetzung in der organischen Matrix eingebauten und des den Nanopartikeln zugeordneten Sauerstoffs. Das unterschiedliche Zersetzungs- und Vernetzungsverhalten in den einzelnen Systemen könnte dabei auf eine unterschiedliche Oberflächenpassivierung der Eisenoxid-Nanopartikeloberfläche durch die verschiedenen funktionellen Ankergruppen zurückzuführen sein, da die Autoxidation einerseits durch das Eisen katalysiert werden kann³³⁷ und die verschiedenen Ankergruppen andererseits eine Barriere für die Kationendiffusion an der Oberfläche und den Austritt des Sauerstoffs aus dem Kristallgitter bilden könnten.

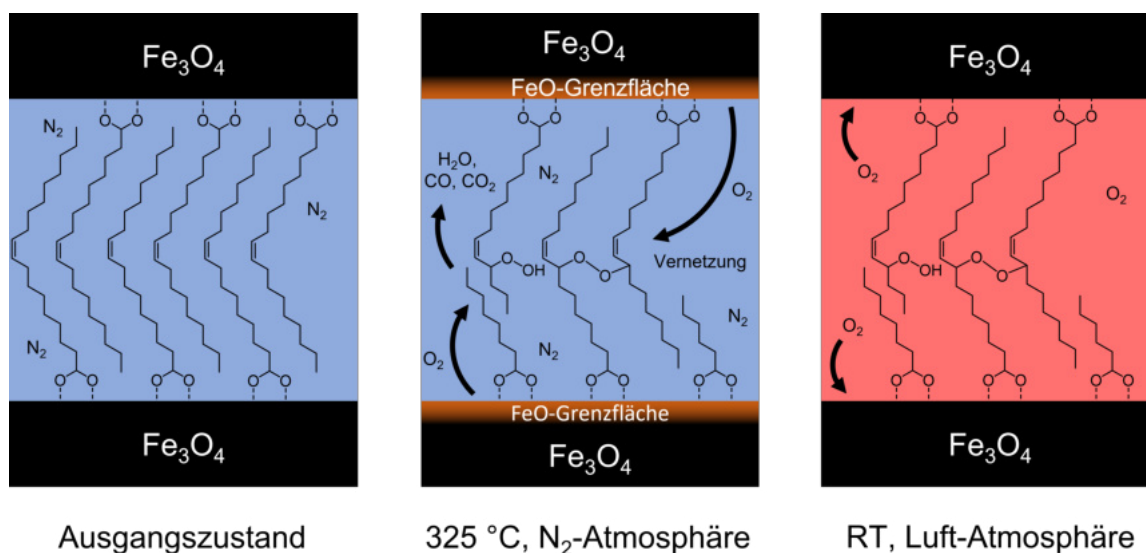


Abbildung 6.15: Hypothetischer Vernetzungsmechanismus unter Schutzgasatmosphäre. Im Ausgangszustand befinden sich die intakten Ligandenmoleküle in der Grenzschicht zwischen benachbarten Fe_3O_4 -Nanopartikeln. Bei 325 °C unter Stickstoffatmosphäre werden die Ligandenmoleküle zu H_2O , CO und CO_2 zersetzt. Der nötige Sauerstoff wird mutmaßlich aus der Partikeloberfläche freigesetzt, die dabei zu FeO reduziert wird. Der freigesetzte Sauerstoff kann zudem den autoxidativen Vernetzungsprozess (siehe Abb. 6.13) starten. Nach der Vernetzung kann das gebildete FeO bei Raumtemperatur an Luftatmosphäre wieder zu seiner ursprünglichen Form, dem Fe_3O_4 , oxidieren.

Da es sich bei den Betrachtungen des Sauerstoffgehalts lediglich um Berechnungen handelt, wurde an dieser Stelle darauf verzichtet zu versuchen, den Sauerstoffgehalt mit einem möglichen Vernetzungsgrad und den daraus resultierenden mechanischen Eigenschaften zu korrelieren. Aufgrund der Anwesenheit von Phosphor in den Proben konnte der Sauerstoffgehalt zudem nicht verlässlich gemessen werden. Die Ergebnisse zeigen jedoch deutlich, dass die mechanischen Eigenschaften der assemblierten Materialien unter diesen Vernetzungsbedingungen nicht ausschließlich auf die Bindungsstärke zwischen den Liganden und der Partikeloberfläche bzw. das Vorhandensein ungesättigter Bindungen während des Vernetzungsprozesses zurückzuführen sind. Vielmehr handelt es sich dabei um einen hoch komplexen Prozess, dessen Aufschlüsselung weiterer intensiver Untersuchungen bedarf. In den Teilprojekten A1 und A6 des SFB 986 werden daher kontinuierlich weitere Untersuchungen geplant und durchgeführt, um den Vernetzungsprozess während des gewählten thermischen Verfahrens aufzuklären und die unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften der dargestellten Materialien zu erklären. Darüber hinaus müssen zukünftig auch andere Vernetzungsverfahren auch in Anwesenheit von Sauerstoff erarbeitet und be-

rücksichtigt werden, die kontrolliert und bei niedrigeren Temperaturen ablaufen, um eine reproduzierbare Vernetzung aller Materialien zu gewährleisten. Kontrolliert vernetzte Materialien würden schlussendlich auch Rückschlüsse auf den Einfluss der Bindungsstärke durch unterschiedliche Ankergruppen an der Grenzfläche zwischen organischer und anorganischer Phase erlauben. Basierend auf diesen Erkenntnissen werden derzeit in Kooperation der Teilprojekte A1 und A6 des SFB 986 Vernetzungsexperimente bei niedrigeren Temperaturen unter Luftatmosphäre durchgeführt, die über den Rahmen dieser Dissertation hinaus fortgesetzt werden. Daher sei an dieser Stelle erneut auf eine geplante Publikation zu diesem Thema sowie die zum Zeitpunkt des Einreichens dieser Arbeit noch nicht abgeschlossene Dissertationsarbeit von Herrn Alexander Plunkett verwiesen.

6.2 Verkapselung mittels AGET-ATRP in Mikroemulsion

Die Verkapselung einzelner Eisenoxid-Nanopartikel mittels AGET-ATRP in Mikroemulsion wurde als Vorarbeit durchgeführt, um das auf diese Weise entwickelte System später auf Cluster von Nanopartikeln zu übertragen. Die Polymerhüllen sollten dabei möglichst kovalent mit der Oberfläche der Nanopartikel verknüpft und intern stark vernetzt sein, um die Wechselwirkung an der Grenzfläche zu maximieren und ein Abstreifen der Polymerhüllen im Komposit unter mechanischer Belastung zu verhindern. Zusätzlich sollte die Polymerhülle durch den Einsatz funktioneller Monomere modifiziert werden, um Ankergruppen für die Polymere höherer Hierarchieebenen bereitzustellen. Darüber hinaus bieten die einzeln verkapselten Nanopartikel Anwendungsmöglichkeiten in einer Vielzahl von weiteren Einsatzgebieten, wie z. B. der medizinischen Bildgebung.^{23,24,49,116,339,340} Für das biologische und medizinische Anwendungsgebiet ist die Löslichkeit der nanopartikulären Konstrukte im wässrigen Medium von besonderer Bedeutung, welche durch den Verkapselungsprozess in Mikroemulsion gewährleistet wird. Darüber hinaus haben frühere Arbeiten in der Arbeitsgruppe Weller gezeigt, dass die Verkapselung mit stark vernetzten Polymerhüllen zu einem effektiven Schutz der Nanopartikel vor Degradation durch äußere Einflüsse und gleichzeitig zum Schutz des biologischen Mediums vor potenziell aus dem Nanokristall freigesetzten toxischen Schwermetallionen führt.^{341–343} Die funktionellen Gruppen können zudem für die spätere Konjugation mit Biomolekülen wie Proteinen, DNA oder RNA genutzt werden. Um die Anforderungen beider Bereiche zu erfüllen, wurde ein dreistufiger Verkapselungsprozess entwickelt, der die kovalente Verknüpfung zwischen Polymerhülle und Partikeloberfläche, die interne Quervernetzung der Polymerhüllen, die Wasserlöslichkeit der Kompositartikel, sowie die gezielte Modifikation der Polymerhüllen erlaubt.

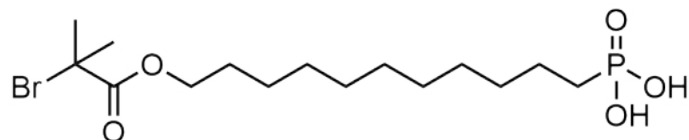


Abbildung 6.16: Struktur des Liganden BiB-UDPA.

Als Ausgangsmaterial wurden sphärische Eisenoxid-Nanopartikel mit einem Durchmesser von 13.7 ± 0.6 nm verwendet (Abb. 6.17a und b), die mittels thermischer Zersetzung von Eisenoleat nach der Methode von Yu *et al.*¹¹³ synthetisiert wurden und nach der Synthese mit Ölsäure-Liganden stabilisiert waren. Im ersten Schritt sollten diese in einer Ligandenaustauschreaktion mit dem funktionellen Liganden 11-(2-Bromoisobutyrat)-undecyl-1-phosphonsäure (BiB-UDPA, siehe Abb. 6.16) ausgetauscht werden. Der Ligand wurde in einem fünfstufigen Prozess in Anlehnung an das Verfahren nach Minet *et al.*³⁴⁴ synthetisiert und wies sowohl eine Phosphonsäure als Ankergruppe an die Partikeloberfläche als auch eine (2-Bromoisobutyrat)-Gruppe auf, welche später als Initiator für die ATRP dienen sollte.

Durch den Ligandenaustausch mit BiB-UDPA veränderte sich zunächst grundlegend das Löslichkeitsverhalten der Nanopartikel. Während die mit Ölsäure stabilisierten Nanopartikel sehr gut in Toluol dispergierbar waren und einfach mit polaren Lösungsmitteln wie Aceton oder Ethanol gefällt werden konnten, mussten die Partikel nach dem Ligandenaustausch mit unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Hexan gefällt werden. Darüber hinaus konnten sie anschließend nicht erneut in Toluol, sondern nur im deutlich polarerer THF aufgenommen werden. Die modifizierten Nanopartikel wurden anschließend mittels TGA, ATR-FTIR und Elementaranalytik charakterisiert.

Nach dem Ligandenaustausch zeigte sich in der TGA ein deutlich verändertes Zersetzungsprofil des Liganden (Abb. 6.17c). Während die Ölsäure erst bei etwa 200 °C anfangen sich zu zersetzen, zeigte die Probe nach dem Ligandenaustausch schon bei Temperaturen deutlich unter 100 °C einen signifikanten Masseverlust. Auch der Gesamtmasseverlust im Temperaturbereich bis 550 °C fiel mit 16.6 Gew.% gegenüber zuvor 8.2 Gew.% deutlich größer aus. Dieser größere Verlust ist unter anderem auf die größere molare Masse des neuen BiB-UDPA-Liganden und ein verändertes Zersetzungsprofil zurückzuführen. Darüber hinaus ergibt sich aus den mittels TGA bestimmten Werten des Organikanteils unter der idealisierten Annahme eines vollständigen Austauschs der Liganden eine erhöhte Belegungsichte von 4.42 nm^{-2} nach dem Ligandenaustausch (vgl. 2.26 nm^{-2}). Um die Belegungsichte der Liganden auf der Oberfläche und somit die Zahl der pro Nanoparti-

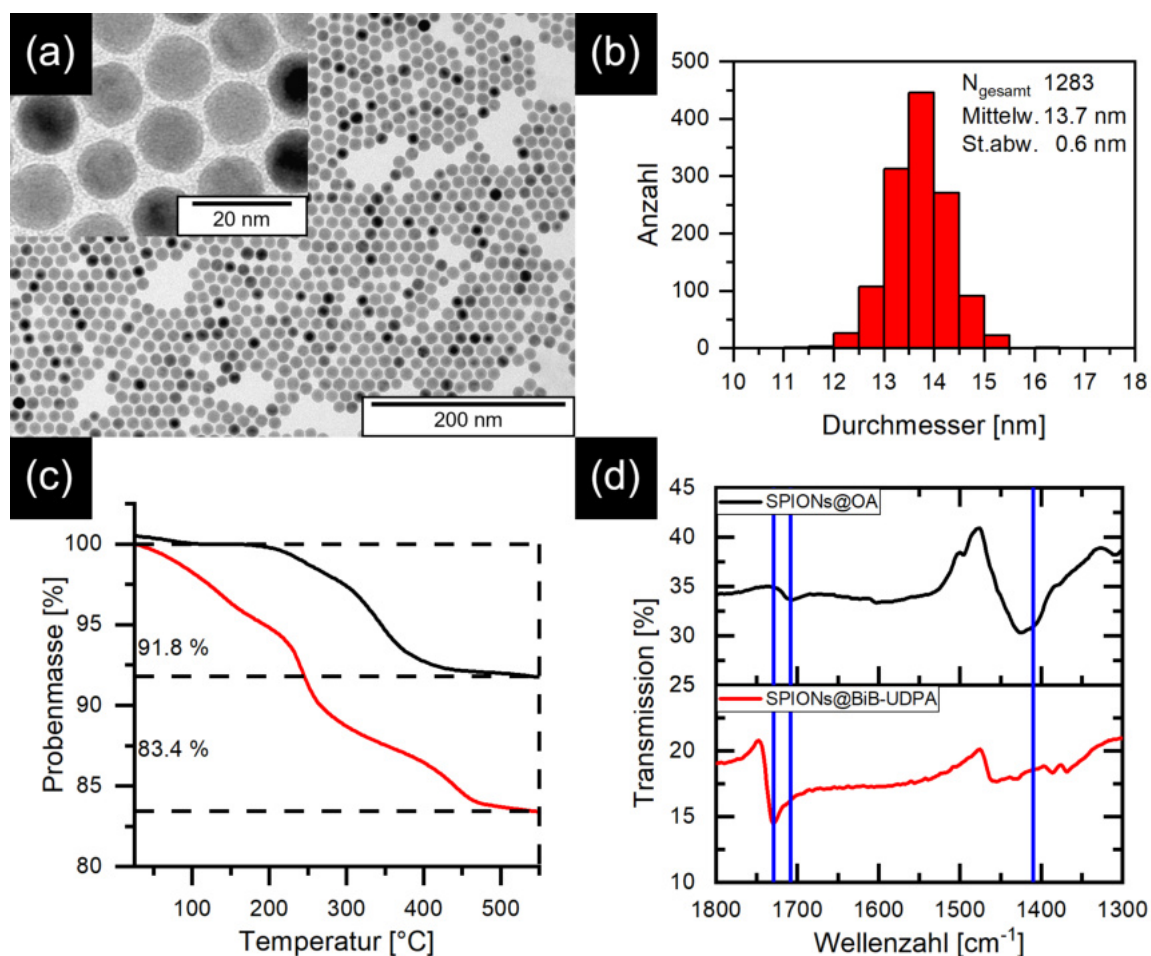


Abbildung 6.17: Charakterisierung des Ligandenaustauschs mit BiB-UDPA. Die Abbildung zeigt TEM-Aufnahmen (a) und die daraus ermittelte Größenstatistik (b) der verwendeten Eisenoxid-Nanopartikel. Außerdem sind die TGA- (c) und ein Ausschnitt der ATR-FTIR-Messungen (d) vor (schwarz) und nach dem Ligandenaustausch (rot) gezeigt. Übersetzt und erneut abgedruckt mit freundlicher Genehmigung nach Ref. [345].

kel gebundenen Initiator-Moleküle so genau wie möglich zu bestimmen, wurde erneut aus den bereits zuvor diskutierten Gründen auf elementaranalytische Daten zurückgegriffen. Diese lieferten einen organischen Gesamtmassenanteil (inklusive nicht vollständig ausgetauschter oder herausgewaschener Liganden) von 20.4 Gew.% und eine aus dem Phosphorgehalt der Probe berechnete Belegungsdichte von Phosphonsäure-Ankergruppen von 3.7 nm^{-2} . Die Belegungsdichte des Phosphonsäureliganden ist damit vergleichbar zu den in Kap. 6.1.1 für Phosphate und Phosphonsäuren ermittelten Werten und ähnlich zu jener aus der Literatur entnommenen Belegungsdichte von Phosphat-Ionen auf Magnetit von 3.3 nm^{-2} bzw. unterhalb des theoretischen Limits von 4.2 nm^{-2} .³¹⁴ Folglich kann davon ausgegangen werden, dass die modifizierten Nanopartikel mit einer Monolage aus Initiator-

Liganden belegt waren. Darüber hinaus lieferte die elementaranalytische Untersuchung ein Kohlenstoff-Phosphor-Verhältnis von 21.2:1. Daraus wurde berechnet, dass etwa 75 % der in der Probe enthaltenen Liganden BiB-UDPA waren, während die übrigen 25 % mutmaßlich durch ungebundene und nicht vollständig herausgewaschene Ölsäure gebildet wurden. Diese störte jedoch nicht bei der anschließenden Verkapselung, wie sich im späteren Verlauf herausstellte. Allerdings lässt sich mit diesem Ergebnis der vergleichsweise hohe mittels TGA bestimmte Organikanteil der Probe erklären.

Mittels ATR-FTIR konnten zudem charakteristische Molekülschwingungen des neuen Liganden nachgewiesen werden. Die prominenteste Schwingung in Abb. 6.17d bildet die Carbonyl-Schwingung der Ester-Gruppe bei 1730 cm^{-1} , welche erst nach erfolgtem Ligandenaustausch zu beobachten ist. Diese ist deutlich zur vor dem Ligandenaustausch bei 1710 cm^{-1} beobachteten Bande verschoben, welche der Carbonyl-Schwingung ungebundener Ölsäure zugeordnet werden kann. Darüber hinaus deutet die deutliche Abnahme der Bande bei 1410 cm^{-1} , welche der Carboxylat-Schwingung der gebundenen Ölsäure zuzuordnen ist, auf die erfolgreiche Verdrängung des ursprünglichen Liganden hin. Weitere charakteristische Schwingungen können dem gesamten Spektrum in Abb. A.3 im Anhang entnommen werden. Dort finden sich für beide Moleküle im Bereich von $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ die charakteristischen CH_2 - und CH_3 -Valenzschwingungen. Außerdem treten für die mit BiB-UDPA modifizierten Nanopartikel Schwingungen im Bereich von $1300\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ auf, die auf die Phosphonsäure-Ankergruppe zurückzuführen sind. Andere Arbeiten, welche die Adsorption von Phosphonsäuren auf Alumina-Oberflächen untersucht haben, ordneten die Bande bei 1157 cm^{-1} der P-C-Valenzschwingung und die Banden im Bereich von $1100\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ den P-O-Valenzschwingungen zu.³⁴⁶ Darüber hinaus befinden sich die beobachteten Banden im gleichen Frequenzbereich wie die der adsorbierten Phosphate und Phosphonsäuren, die in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben wurden.

Nach der erfolgreichen Modifikation wurden die Nanopartikel zusammen mit dem Tensid Polyoxyethylen(20)stearylether (Brij S20) in THF dispergiert und anschließend über ein mikrofluidisches Mischsystem mit einer interdigitalen Mischstruktur in Wasser transferiert. Das Verfahren dazu wurde in der Arbeitsgruppe Weller entwickelt, um den Phasentransfer hydrophober Nanopartikel in Kombination mit einem Tensid oder Diblockcopolymer in wässrige Systeme so kontrolliert und reproduzierbar wie möglich zu gestalten.³⁴⁷ Die Menge des Tensids wurde dabei an die später einzusetzende Menge des Monomers angepasst, um eine stabile Mikroemulsion bilden zu können ($m_{\text{Tensid}}/m_{\text{Monomer}} = 2.4$). Durch die große eingesetzte Menge des Tensids wurde im Vergleich zu den Nanopartikeln ein deutlicher Überschuss an Mizellen im wässrigen Medium generiert, so dass die Nanopartikel anschließend statistisch einzeln in diesen stabilisiert vorlagen. Im folgenden Schritt

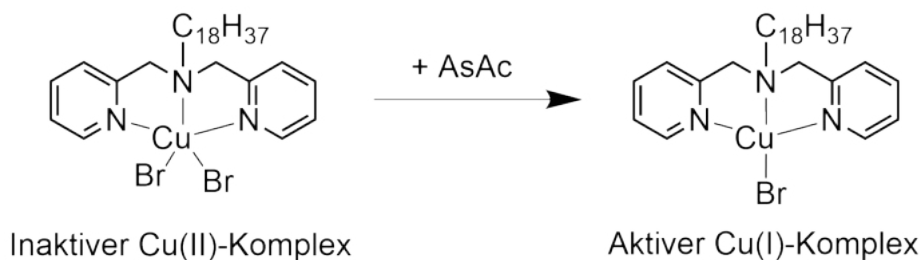


Abbildung 6.18: Struktur der Kupfer-Katalysatorkomplexe.

wurden das Monomer und der darin gelöste Katalysatorkomplex für die ATRP zugegeben und die Mikroemulsion unter Rühren gebildet. Die Menge des Katalysatorkomplexes wurde dabei an die Anzahl der vorgelegten an die Nanopartikel gebundenen Initiator-Moleküle angepasst. Der Katalysatorkomplex wurde aus Kupfer(II)bromid (CuBr_2) und dem Liganden *N,N*-Bis(2-pyridylmethyl)octadecylamin (BPMODA) gebildet (siehe Abb. 6.18). Das Verhältnis aus [Initiator]:[BPMODA]:[CuBr_2] lag somit bei 1:1:0.4. Die Polymerisation wurde durch die Zugabe einer wässrigen Ascorbinsäurelösung (AsAc) und die damit verbundene Reduktion des inaktiven Cu(II)-Komplexes in die aktive Cu(I)-Variante gestartet.

Nach dem beschriebenen Standardverfahren wurden alle folgenden Verkapselungsreaktionen durchgeführt. Dabei wurde versucht die Schalendicke, den Grad der Quervernetzung und die Funktionalisierung der Polymerhüllen zu beeinflussen, indem die Zusammensetzung der eingesetzten Monomerlösung variiert wurde. Die Ergebnisse werden in den folgenden Abschnitten vorgestellt.

6.2.1 Variation von Schalendicke und Quervernetzungsgrad

Um die Schalendicke und deren Grad der Quervernetzung gezielt zu variieren, wurden zwei separate Reihen von Verkapselungsreaktionen durchgeführt. In der ersten Reihe wurde das Volumen des eingesetzten Monomers bei einer festen Zusammensetzung von je 50 vol% Styrol und Divinylbenzol (DVB) im Bereich von 70–280 μL variiert. In der zweiten Reihe wurde die Zusammensetzung bei einem festen Gesamtvolumen von 140 μL im Bereich von 0–50 vol% DVB variiert. Die Konstrukte wurden zunächst mittels TEM und dynamischer Lichtstreuung (DLS) charakterisiert.

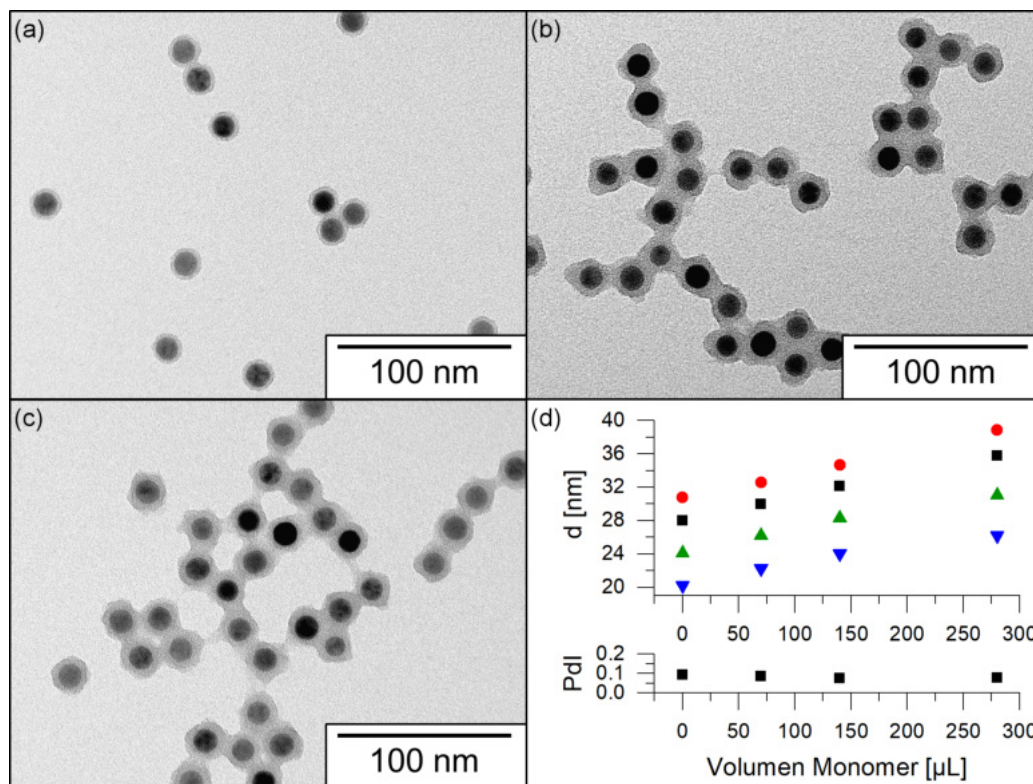


Abbildung 6.19: Einstellung der Schalendicke durch Variation der Monomermenge. Die TEM-Aufnahmen zeigen Eisenoxid-Nanopartikel, die mit einem Gesamtvolumen von 70 (a), 140 (b) und 280 µL (c) Styrol/DVB (50/50 (v/v)) verkapselt wurden. Der Einfluss auf die Größe der Kompositpartikel wird durch die DLS-Daten (d) anhand des deutlichen Trends von 0 zu 280 µL bestätigt. Gezeigt sind die Z-Durchschnittsgröße (schwarz), das Intensitäts- (rot), Volumen- (grün) und Zahlenmittel (blau) der einzelnen DLS-Messungen (oben), sowie der jeweilige PDI (unten). Übersetzt und erneut abgedruckt mit freundlicher Genehmigung nach Ref. [345].

Die in Abb. 6.19 gezeigten Daten zur Variation der Schalendicke belegen einen Zusammenhang zwischen dieser und der eingesetzten Menge des Monomers. Auf den TEM-Aufnahmen ist ein deutlicher Zuwachs der Polymerhülle von 70 zu 140 µL ((a) zu (b)) zu erkennen. Der Zuwachs von 140 zu 280 µL ist auf den TEM-Aufnahmen zwar weniger ausgeprägt ((b) zu (c)), der Trend bestätigt sich jedoch in den DLS-Daten (d). Zur genaueren Untersuchung wurden TEM-Bilder beider Proben hinsichtlich der Größenverteilung der verkapselten Konstrukte ausgewertet. Daraus ergab sich ein Unterschied des mittleren Durchmessers von 1.1 nm (siehe Abb. A.9 im Anhang). Demnach kann die Schalendicke sehr präzise im Bereich weniger Nanometer über das Volumen der eingesetzten Monomerlösung eingestellt werden. Darüber hinaus weisen alle Proben einen sehr geringen Polydispersitätsindex (PDI) auf. Je geringer dieser ist, desto geringer ist auch die Polydispersität

der Probe. Folglich verlaufen der Phasentransfer und die anschließende Verkapselung der Nanopartikel sehr kontrolliert ab, so dass eine sehr geringe Größenverteilung erhalten wird und die Partikel überwiegend einzeln verkapselt vorliegen. Auch die TEM-Aufnahmen zeigen keine Mehrfachverkapselung von zwei oder mehr Nanopartikeln in einer Polymerhülle. Die Zusammenlagerung der Partikel in den gezeigten Aufnahmen ist lediglich auf Eintrocknungseffekte während der Präparation der TEM-Proben zurückzuführen. Die Partikel sind jedoch weiterhin durch eine hinreichend dicke Schicht aus Polymer voneinander getrennt. Gleichzeitig würden Aggregate dieser Größenordnung starken Einfluss auf den Z-Durchschnittswert, die Intensitätsverteilung und den PDI der Proben nehmen, wenn diese bereits in der wässrigen Dispersion vorlägen. Die gemessenen Größenverteilungen sind im Anhang in Abb. A.4 dargestellt.

Bei der Auswertung der Schalendicke wurde festgestellt, dass die ermittelten Schichtdicken deutlich unter der theoretisch erwartbaren Schichtdicke lagen. Dieser theoretische Wert wurde unter der Annahme berechnet, dass das Monomer ausschließlich an der Oberfläche der funktionalisierten Partikel reagiert und bis zum Beenden der Reaktion ein vollständiger Umsatz erreicht wurde. Zunächst wurden das Volumen eines einzelnen Eisenoxid-Nanopartikelkerns V_{NP} und die Gesamtzahl der während der Verkapselung eingesetzten Kerne N_{NP} berechnet. Für die Berechnung der Anzahl wurden der mittels Elementaranalyse bestimmte Eisenoxid-Anteil $w_{\text{IO}} = 79.63$ Gew.%, die Gesamtmasse der verwendeten Nanopartikel inklusive Ligand (m_{NPs}) und die Dichte von Magnetit ($\rho_{\text{IO}} = 5.2$ g/cm³) verwendet.

$$V_{\text{NP}} = \frac{4}{3}\pi r^3 = 1.35 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3 \quad (6.10)$$

$$N_{\text{NP}} = \frac{w_{\text{IO}} \cdot m_{\text{NPs}}}{\rho_{\text{IO}} \cdot V_{\text{NP}}} = 2.3 \cdot 10^{15} \quad (6.11)$$

Anschließend wurden das Volumen eines Kompositpartikels V_{Komposit} mithilfe des Verhältnisses von Monomervolumen V_{Monomer} und Partikelanzahl und daraus der zu erwartende Durchmesser eines verkapselten Kompositpartikels d_{Komposit} berechnet.

$$V_{\text{Komposit}} = V_{\text{NP}} + \frac{V_{\text{Monomer}}}{N_{\text{NP}}} \quad (6.12)$$

$$d_{\text{Komposit}} = \sqrt[3]{\frac{\pi}{6} \cdot V_{\text{Komposit}}} \quad (6.13)$$

Im Fall eines eingesetzten Monomervolumens von 70 μL ergibt sich daraus ein theoretischer Durchmesser von 39.5 nm für einen Kompositpartikel. Der tatsächlich gemessene Durchmesser nach Zahlenverteilung der DLS lag jedoch nur bei etwa 22 nm, was einer Monomermenge von nur etwa 9.7 μL entspricht. Um diese Diskrepanz zu erklären wur-

de vermutet, dass ein großer Teil des Monomers nicht zur Verkapselung beiträgt, sondern in Mizellen ohne Eisenoxid-Nanopartikel zu reinen Polymerpartikeln polymerisiert, die dann durch die magnetische Aufreinigung abgetrennt werden und daher nicht auf den TEM-Aufnahmen zu sehen sind. Dazu hätten jedoch ungebundene Initiator-Moleküle in Mizellen ohne Eisenoxid-Nanopartikel vorliegen müssen, um in diesen die Polymerisation zu starten. Diese ungebundenen Initiatoren müssten schon vor dem Phasentransfer und der Mizellbildung in der Nanopartikeldispersion vorhanden gewesen sein, um dann beim Phasentransfer selbst in leeren Mizellen eingeschlossen zu werden. Unter der Annahme eines dynamischen Adsorptionsgleichgewichts der Initiator-Liganden an der Oberfläche der Nanopartikel könnte ein Teil der Initiatoren ungebunden vorgelegen haben.

Um abzuschätzen, wie viele Liganden-Moleküle pro Nanopartikel desorbiert vorgelegen haben müssten und somit einzuschätzen, wie realistisch die vorgeschlagene Hypothese ist, wurde die nötige Anzahl reiner Polymerpartikel berechnet, um den beobachteten Unterschied zwischen theoretischer und experimentell ermittelter Partikelgröße zu erklären. Dazu wurde erneut ein vollständiger Monomerumsatz während der Reaktion angenommen. Außerdem wurde angenommen, dass die entstandenen Polymerpartikel aufgrund der gleichbleibenden Eigenschaften der Mikroemulsion nach der Polymerisation die gleiche Größe wie die verkapselten Kompositpartikel aufwiesen. Über das Volumen eines Kompositpartikels und die Differenz zwischen eingesetztem und tatsächlich zur Verkapselung verbrauchten Monomervolumen $V_{\text{Hülle}}$ wurde die Anzahl möglicher reiner Polymerpartikel N_{PP} berechnet.

$$N_{\text{PP}} = \frac{V_{\text{Monomer}} - V_{\text{Hülle}}}{V_{\text{Komposit}}} \quad (6.14)$$

Für die Probe, die mit 70 μL der Monomerlösung verkapselt wurde, ergibt sich so ein Wert von $1.1 \cdot 10^{16}$ Polymerpartikeln. Verglichen mit der Anzahl der eingesetzten Eisenoxid-Nanopartikel ist dieser Wert etwa fünf mal höher. Unter der Annahme, dass ungebundene Liganden aufgrund des großen Überschusses an Mizellen einzeln in diesen stabilisiert werden und aus jedem freien Initiator unter den kontrollierten Bedingungen der ATRP ein eigener Polymerpartikel wächst, bedeutet dies, dass pro eingesetztem Nanopartikel fünf Ligandenmoleküle von der Oberfläche desorbiert vorliegen müssten. Ausgehend von der Belegungsdichte von 3.7 nm^{-2} wurde eine Anzahl von etwa 2200 Liganden pro Nanopartikel berechnet. Vor diesem Hintergrund scheint die aufgestellte Hypothese durch das Adsorptionsgleichgewicht desorbiert vorliegender Liganden realistisch.

Ein weiterer Faktor, der für die Ausbildung und die Steuerung der Dicke der Polymerhüllen von entscheidender Wichtigkeit ist, ist die Wahl des Tensids. Wie bereits erwähnt, wurde bei den vorgestellten Experimenten das Tensid Brij S20 verwendet. Der hydrophobe Teil

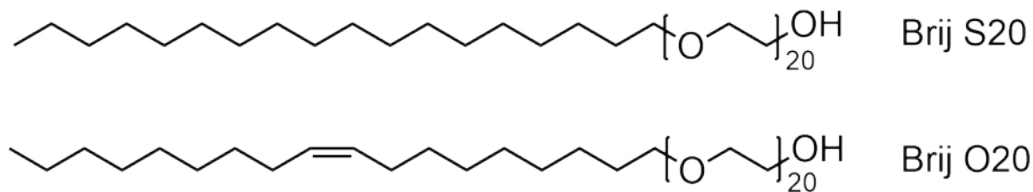


Abbildung 6.20: Struktur der verwendeten Tenside.

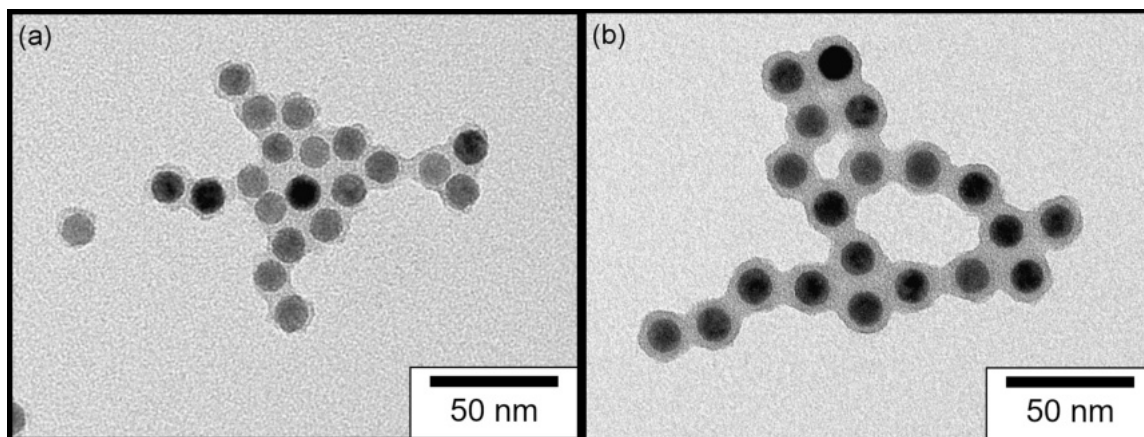


Abbildung 6.21: TEM-Aufnahmen der Verkapselung mit unterschiedlichen Tensiden. Beide Verkapselungsreaktionen wurden unter Zugabe von je 140 μL Monomerlösung (50 vol% DVB) mit den Tensiden Brij O20 (a) bzw. Brij S20 (b) durchgeführt.

des Moleküls besteht dabei aus einem Stearyl-Rest, einer vollständig gesättigten Kohlenwasserstoffkette. Zum Vergleich wurden Experimente mit Polyoxyethylen(20)oleylether (Brij O20) durchgeführt. Dieses Molekül besitzt statt des vollständig gesättigten Stearyl-Rests einen Oleyl-Rest, welcher eine ungesättigte Doppelbindung besitzt (siehe Abb. 6.20). Die in Abb. 6.21 gezeigten TEM-Aufnahmen zeigen, dass im Fall von Brij O20 (a) zwar ebenfalls Polymer um die Nanopartikel herum gebildet wird, die Hüllen jedoch deutlich dünner und ungleichmäßiger sind als unter Verwendung von Brij S20 (b) unter sonst identischen Reaktionsbedingungen. Die im Anhang in Abb. A.6 gezeigten DLS-Daten bestätigen den Eindruck. Demnach besitzen die unter Verwendung von Brij O20 verkapselten Nanopartikel eine Z-Durchschnittsgröße von 30.5 nm, während unter gleichen Bedingungen mit dem Tensid Brij S20 39.3 nm erreicht werden. Dies legt die Vermutung nahe, dass die Doppelbindung des Brij O20 an der Polymerisationsreaktion teilnehmen kann, wodurch das Tensid in die Polymerketten mit eingebaut und damit fixiert wird. In der Mikroemulsion verursacht das wachsende Polystyrol in der Mizelle aufgrund seines Schwellverhaltens und seiner guten Löslichkeit im Styrol-Monomer mit steigendem Monomerverbrauch eine Art osmotischen Druck, welcher dazu führt, dass über die wässrige

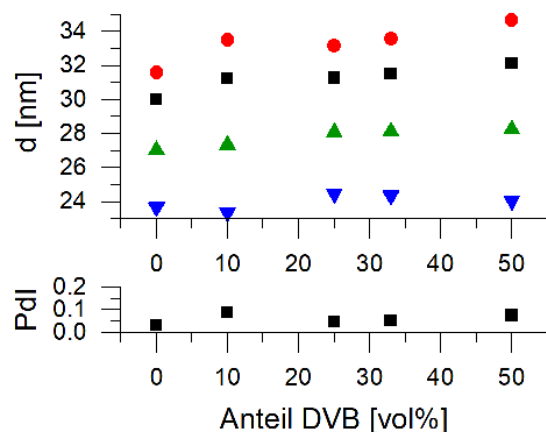


Abbildung 6.22: DLS verkapselter Nanopartikel mit unterschiedlichen Vernetzungsgraden. Oben: Z-Durchschnitt (schwarz), Intensitäts- (rot), Volumen- (grün) und Zahlenmittel (blau). Unten: PdI. Übersetzt und erneut abgedruckt mit freundlicher Genehmigung nach Ref. [345].

Phase Monomer aus nicht initiierten Mizellen nachgeliefert wird.^{222,223,348} Ist das Tensid wie im Fall von Brij S20 nicht fest in die Polymerketten eingebaut, kann die Mizelle weiter aufquellen und das zusätzliche Monomer aufnehmen. Ist es jedoch wie im Fall von Brij O20 fest eingebaut, kann die Mizelle nicht weiter wachsen und die Polymerisation kommt schon früh zum Erliegen.

Auch die Proben, die mit unterschiedlichen Volumenanteilen an DVB verkapselt wurden, wurden mittels TEM und DLS untersucht. Zwar wichen die ermittelten Größen der einzelnen Proben leicht voneinander ab, zeigten jedoch im Vergleich zu den Proben, die mit unterschiedlichen Monomervolumina hergestellt wurden, keinen eindeutigen Trend (siehe Abb. 6.22). Die TEM-Aufnahmen glichen der in Abb. 6.19b gezeigten Probe, die ebenfalls mit einem Monomergesamtvolumen (Styrol + DVB) von 140 μL hergestellt wurde. Auch diese Proben zeigten einen sehr geringen PdI (< 0.1) und damit eine sehr enge Größenverteilung. Die mittels DLS ermittelten Größen und Größenverteilungen (siehe auch Abb. A.5 im Anhang) belegen die erfolgreiche Separation der einzelnen Nanopartikel in den Mizellen der Mikroemulsion, da die Nanopartikel während der Verkapselung selbst unter Anwesenheit eines Vernetzers wie DVB nicht zusammenwachsen und größere Aggregate bilden, sondern weiterhin einzeln vorliegen. Das Mikroemulsionssystem bietet damit einen entscheidenden Vorteil gegenüber homogenen Polymerisationssystemen, in denen der Vernetzer dafür sorgen würde, dass auch die wachsenden Polymerketten unterschiedlicher Nanopartikel miteinander vernetzt würden.¹⁶⁶

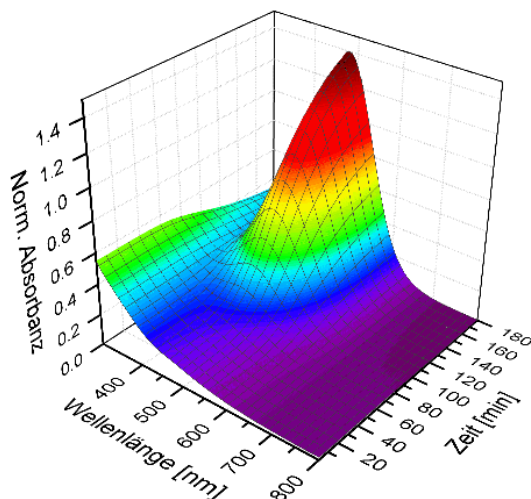


Abbildung 6.23: Zeitaufgelöste UV-Vis-Messung der Zersetzung verkapselter Eisenoxid-Nanopartikel. Die sich bei einer Wellenlänge von 468 nm entwickelnde Absorptionsbande ist auf die Entstehung des Eisenthiocyanat-Komplexes zurückzuführen, der mit fortschreitender Zersetzung der Eisenoxid-Kerne entsteht. Die abgebildeten Daten wurden an einer mit 140 μL Monomer (50 vol% DVB) verkapselten Probe in 0.5 M HCl gemessen. Übersetzt und erneut abgedruckt mit freundlicher Genehmigung nach Ref. [345].

Zur weiteren Charakterisierung der verkapselten Eisenoxid-Nanopartikel und des abschirmenden Effekts der Polymerhülle sollte deren Permeabilität in Abhängigkeit von der Schallendicke und des Grades der Quervernetzung untersucht werden. Zu diesem Zweck wurde ein Verfahren entwickelt, welches sich an bereits bekannte Methoden anlehnt, die zur Untersuchung der Stabilität von Gold-Nanopartikeln genutzt werden.^{349–351} Bei diesen Methoden werden die Gold-Nanopartikel durch die Zugabe von Cyaniden zersetzt, wobei die Konzentration des entstehenden Komplexes kolorimetrisch bestimmt werden kann. Ähnlich zu diesem Verfahren wurden die verkapselten Eisenoxid-Nanopartikel Salzsäure in unterschiedlichen Konzentrationen in Anwesenheit von Natriumthiocyanat (NaSCN) ausgesetzt. Die Salzsäure diente dazu, die Eisenoxid-Nanopartikel zu zersetzen. Die freigesetzten Eisen-Kationen sollten anschließend von den Thiocyanat-Anionen komplexiert werden, um einen farbigen Komplex zu bilden, dessen Absorptionsspektrum sich deutlich von dem der intakten Nanopartikel unterscheidet. Die Entstehung dieses Komplexes sollte dabei zeitaufgelöst mittels UV-Vis-Spektroskopie verfolgt werden. Die Permeabilität der Polymerhüllen, die eine schützende Hülle um die Eisenoxid-Nanopartikel bildet, sollte so untersucht werden.

Abb. 6.23 zeigt die zeitaufgelöste Messung einer Probe, die mit einem Monomergesamtvolumen von 140 μL (50 vol% DVB) verkapselt wurde. Diese wurde in einer Glasküvette mit einer NaSCN-Lösung und HCl versetzt, so dass die Konzentration beider Verbindungen bei 0.5 mol/L lag. Der pH der Lösung betrug damit 0.3. Der zeitliche Verlauf zeigt, dass die Absorbanz bei einer Wellenlänge von 468 nm stark ansteigt. Dieser Anstieg ist auf die Entstehung des Eisenthiocyanat-Komplexes zurückzuführen. Die Messung wurde ebenfalls für alle weiteren synthetisierten Kompositpartikelproben durchgeführt. Um diese besser hinsichtlich der Entstehung des Eisenthiocyanat-Komplexes vergleichen zu können, wurde der zeitliche Verlauf der Absorbanz bei 468 nm extrahiert und gegenübergestellt. Darüber hinaus wurden die Messungen bei etwas moderateren Bedingungen ($c_{\text{HCl}} = 16.7 \text{ mmol/L}$, pH 1.8) wiederholt. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.24 dargestellt.

Die Ergebnisse zeigen deutlich veränderte Permeabilitäten in Abhängigkeit von der Schalendicke beim Einsatz von 50 vol% DVB während der Verkapselung und von der Quervernetzung bei gleichbleibendem Monomergesamtvolumen von 140 μL . Aus Abb. 6.24a geht hervor, dass die Permeabilität mit steigender Schalendicke abnimmt. Je dicker diese ist, desto weniger Eisen wird in der gleichen Zeitspanne freigesetzt. Während bei der Probe mit 70 μL eingesetztem Monomergesamtvolumen (schwarz) bereits nach etwa 75 min eine deutliche Menge des Eisenthiocyanat-Komplexes gebildet wurde, ist die Probe mit 280 μL eingesetztem Monomergesamtvolumen (grün) noch fast vollständig stabil. Darüber hinaus zeigen alle Proben eine Verzögerung der Eisenfreisetzung im Vergleich zu einer unverkapselten Probe (blau). Diese wurde zwar im ersten Schritt modifiziert und dann mit dem Tensid Brij S20 in Wasser transferiert, jedoch wurde anschließend kein Monomer zugegeben und keine Polymerisation durchgeführt. Bei dieser Probe wurden schon ab Beginn der Messung signifikante Mengen an Eisenionen aus den Nanopartikeln herausgelöst. Als weitere Referenz wurden mit Polybutadien-*block*-Polyethylenoxid (PB-*block*-PEO) verkapselte Eisenoxid-Nanopartikel herangezogen (orange). Diese wurden nach den in der Weller-Gruppe entwickelten Methoden^{173,232} hergestellt und freundlicherweise von Dr. Rieke Koll zur Verfügung gestellt ($M_{\text{PB}} = 2930 \text{ g/mol}$). Die auf diese Weise verkapselten Partikel zeichnen sich durch ihre besondere Robustheit und Stabilität gegen das Eindringen von Fremdionen in das Innere der Polymerhülle aus³⁴² und dienen daher als geeignetes Referenzsystem hinsichtlich des abschirmenden Effekts der synthetisierten Polystyrolhüllen. Der Vergleich zeigt, dass die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Polymerhüllen, für welche ein Monomervolumen von 280 μL verwendet wurde, über den gesamten Messzeitraum von 180 min eine ähnliche Stabilität aufweisen, wie die besonders robusten mit PB-*block*-PEO verkapselten Nanopartikel. Auch für die geringere HCl-Konzentration (Abb. 6.24c) bestätigt sich die verbesserte Stabilität gegenüber den unverkapselten Nanopartikeln. Zwar steigt die Absorbanz bei 468 nm zu Beginn der Messung leicht an, bleibt dann

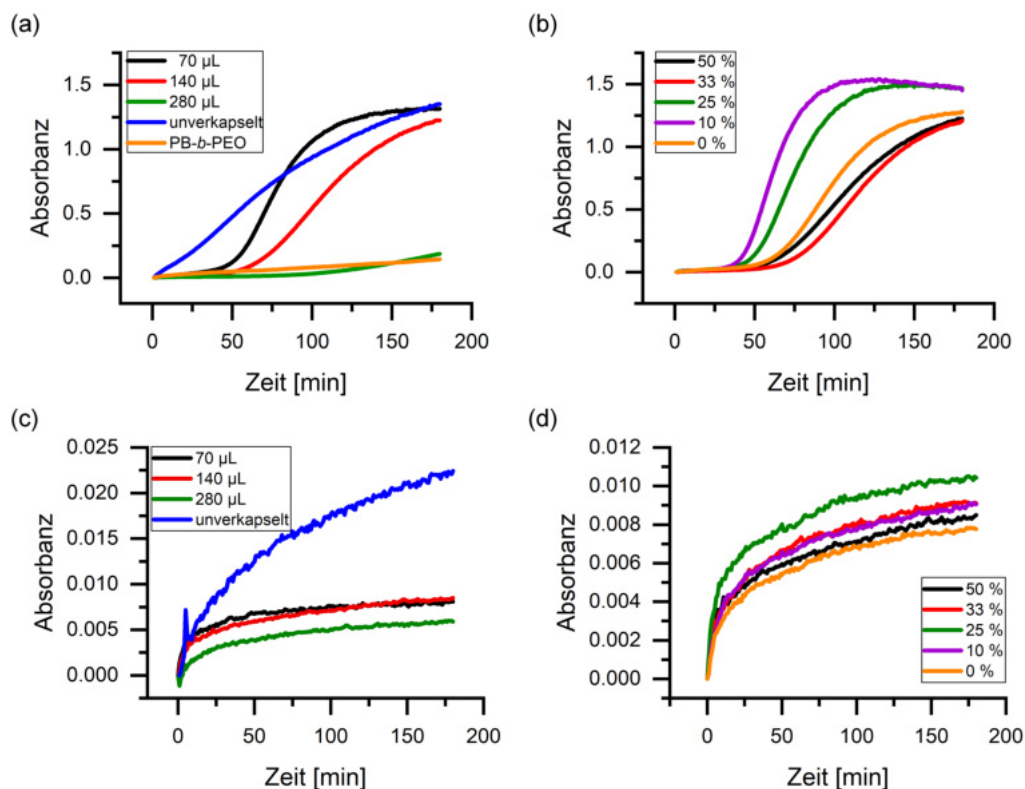


Abbildung 6.24: Permeabilitätstests der Polymerhüllen. Gezeigt ist die Detektion des Eisenthiocyanat-Komplexes mittels UV-Vis-Spektroskopie bei 468 nm nach Zugabe von HCl mit finalen Konzentrationen von 0.5 mol/L (a,b) bzw. 16.7 mmol/L (c,d). In (a) und (c) sind die Proben gezeigt, die mit unterschiedlichen Monomervolumina (50 vol.% DVB) synthetisiert wurden: 70 µL (schwarz), 140 µL (rot), 280 µL (grün), unverkapselt (blau), PB-*b*-PEO (orange). In (b) und (d) wurde der Grad der Quervernetzung durch den Anteil an DVB in der Monomerlösung variiert: 50 vol% (schwarz), 33 vol% (rot), 25 vol% (grün), 10 vol% (violett), 0 vol% (orange). Von den gemessenen Absorbanzen wurde jeweils die Absorbanz zum Zeitpunkt $t = 0$ min abgezogen. Übersetzt und erneut abgedruckt mit freundlicher Genehmigung nach Ref. [345].

aber für alle verkapselten Proben über einen langen Zeitraum nahezu konstant, während sie für die unverkapselte Probe kontinuierlich weiter ansteigt. Der anfängliche Anstieg ist dabei vermutlich auf eisenhaltige Verunreinigungen oder nicht vollständig verkapselte Nanopartikel zurückzuführen. Bei dieser HCl-Konzentration, die einem pH von 1.8 entspricht, scheinen daher selbst die dünnsten synthetisierten Polymerhüllen ausreichend zu sein, um die Partikel vor Korrosion zu schützen.

Um das beobachtete Verhalten zu erklären, wurden die Ergebnisse von Tsyurupa *et al.*³⁵² zur Adsorption von Mineralsäuren an vernetztem Polystyrol herangezogen. Demnach interagieren die gelösten Ionen mit den elektronenreichen Resten des Polymernetzwerks. Die kleinen, positiv geladenen Protonen können dabei langsam in die Polymermatrix hinein und durch diese hindurch diffundieren, um dann die Eisenoxid-Kerne langsam zu zersetzen und so Eisenionen freizusetzen, die ihrerseits durch die Polymerhülle hindurch und in die umliegende Lösung diffundieren können. Auch bei hohen HCl-Konzentrationen zeigt sich daher in den ersten 30–40 min kein Anstieg der Absorbanz (Abb. 6.24a), da zunächst die durch die Polymerhülle gebildete Diffusionsbarriere überwunden werden muss. Bei geringen HCl-Konzentrationen ist entweder die Diffusionsgeschwindigkeit so langsam, dass die Messzeit von 180 min nicht ausreichte, um eine signifikante Zersetzung der Eisenoxid-Kerne zu erzielen, oder die Konzentration der Protonen reicht nicht aus, um die Polymerhüllen vollständig zu infiltrieren und zu durchdringen.

Für die unterschiedlichen Quervernetzungsgrade zeigt sich bei hohen HCl-Konzentrationen in Abb. 6.24b ebenfalls zunächst kein Anstieg. Dieses Verhalten ist ebenfalls auf die durch die Polymerhüllen gebildete Diffusionsbarriere zurückzuführen. Anschließend zeigen die Proben einen diskontinuierlichen Trend. Einen besonders hohen Abschirmungseffekt weisen hier sowohl die Polymerhüllen mit dem höchsten DVB-Anteil (50 vol% (schwarz), 33 vol% (rot)) als auch die vollständig unvernetzten Polymerhüllen (0 vol% (orange)) auf. Die Proben mit den mittleren Quervernetzungsgraden (25 vol% (grün), 10 vol% (violett)) weisen hingegen eine erhöhte Permeabilität für HCl auf. Dieses Verhalten wurde versucht anhand der Porosität der Polymermatrices zu deuten. Beim Einsatz von hohen DVB-Anteilen sollten die einzelnen Polymerketten extrem engmaschig miteinander vernetzt werden. Erwartungsgemäß hätten diese nur wenig Bewegungsspielraum und ein geringes Quellpotential. Bei mittleren Quervernetzungsgraden wäre diese Beweglichkeit größer, da die Matrix weitmaschiger vernetzt wäre. Dadurch entstünde eine poröse Struktur, die das Eindringen und die Diffusion der Protonen zum Eisenoxid-Kern erleichtert. Ohne vernetzendes DVB könnten sich die Polymerketten hingegen frei bewegen und ordnen sich vermutlich in einer möglichst dichten Geometrie an, wobei sogar besonders stabile kristalline Bereiche entstehen können.^{353,354} Diese Strukturen würden die Diffusion der Protonen erschweren und bieten daher möglicherweise wieder einen verbesserten abschirmenden Effekt. Bei der niedrigeren HCl-Konzentration (Abb. 6.24d) zeigt sich ein ähnliches Verhalten wie für die unterschiedlichen Schalendicken. Zunächst steigt die Absorbanz vermutlich aufgrund von Verunreinigungen oder nicht vollständig verkapselten Partikeln leicht an, bleibt dann aber auf einem äußerst niedrigen Wert relativ konstant. Die Unterschiede zwischen verschiedenen Quervernetzungsgraden sind hier extrem gering und wurden daher eher Messungenauigkeiten und statistischen Abweichungen als einem ein-

deutigen Trend zugeschrieben. Grundsätzlich zeigen jedoch die Proben mit hohem Quervernetzungsgrad und die unvernetzte Probe eine höhere Stabilität, während die Proben mit mittleren DVB-Anteilen etwas weniger stabil zu sein scheinen.

Grundsätzlich liefert die entwickelte Methode der oberflächeninitiierten Verkapselung mittels AGET-ATRP in Mikroemulsion eine robuste und gut reproduzierbare Methode, um Polymerhüllen zu synthetisieren, die kovalent mit der Partikeloberfläche verknüpft, sowie mit einfachen Mitteln einstellbar in Schichtdicke und Grad der Quervernetzung sind. Ein wichtiger Vorteil der Methode besteht in der einfachen Skalierbarkeit auf größere Maßstäbe. Im Gegensatz zu Verkapselungsmethoden, die auf Diblockcopolymere wie PI-*block*-PEO und PB-*block*-PEO zurückgreifen, welche zunächst in einem extra Schritt synthetisiert werden müssen, kann hier überwiegend auf kommerziell günstig erhältliche Chemikalien zurückgegriffen werden. Das gewählte System der Mikroemulsion bietet zudem ideale Ausgangsbedingungen für eine Skalierung, da diese thermodynamisch stabile Form der Emulsionssysteme spontan und ohne den Einfluss großer Scherkräfte wie z. B. Ultraschallhomogenisierung auskommt. Darüber hinaus erlaubt die heterogene Dispersion der Nanopartikel eine starke interne Vernetzung der Polymerhüllen, ohne dass diese wie in homogenen Polymerisationssystemen zusammenwachsen. Der ATRP-Mechanismus erlaubt gleichzeitig die präzise Kontrolle über den Grad der Quervernetzung, da unspezifische Vernetzung durch Nebenreaktionen, wie sie bei freien radikalischen Polymerisationen auftreten, unterdrückt werden. Durch die Anbindung des Initiators an die Partikeloberfläche wird das Problem der geringen Initiationseffizienz bei der Verkapselung von Nanopartikeln in Mikroemulsionspolymerisationen umgangen. Aufgrund der Robustheit der Polymerhüllen und deren abschirmender Wirkung gegenüber HCl bei Konzentrationen bis 16.7 mmol/L und kurzzeitig sogar bis 0.5 mol/L können die auf diese Weise synthetisierten Konstrukte potenziell für biologische Anwendungen unter physiologischen Bedingungen eingesetzt werden. Bei der Analyse der Robustheit oder Permeabilität der Polymerhüllen hat sich das neu entwickelte Verfahren der Zersetzung durch die Zugabe von HCl gekoppelt mit der Komplexbildung durch SCN^- -Ionen und der kolorimetrischen Detektion des freigesetzten Eisens bewährt.

6.2.2 Funktionalisierung der Polymerhüllen

Die im vorherigen Abschnitt beschriebene Methode sollte im nächsten Schritt erweitert werden, um eine chemische Modifikation der Polymerhüllen zu erzielen. Diese sollte dazu dienen, die verkapselten Kompositpartikel in eine Polyurethan-Vitrimer-Matrix einzubet-

ten, um ein hierarchisches Kompositmaterial zu erhalten. Darüber hinaus bieten die funktionellen Gruppen das Potenzial die einzelnen Konstrukte weiter chemisch zu modifizieren und so Proteine, DNA, RNA oder andere Moleküle an die Oberfläche zu binden.

Die *in situ*-Modifikation der Polymerhüllen sollte mittels Copolymerisation funktioneller Monomere durchgeführt werden. Für die Funktionalisierung mit Carbonsäuregruppen wurde 4-Vinylbenzoesäure bzw. für die Funktionalisierung mit Aminogruppen 4-Vinylbenzylamin verwendet. Die Charakterisierung erfolgte mittels Messung des pH-abhängigen Zeta-Potentials sowie konduktometrischer Titration. Ein Teil der Arbeiten wurde dabei in Zusammenarbeit mit Alexander Busler im Rahmen seiner unveröffentlichten Bachelorarbeit durchgeführt. Dazu zählen die Synthese der modifizierten verkapselten Eisenoxid-Nanopartikel mit Carbonsäure- und Aminogruppen mit unterschiedlichen Anteilen an der Zusammensetzung des Polymers sowie deren Charakterisierung mittels Zeta-Potential-Messungen. Teil der Arbeiten zur vorliegenden Dissertation waren dabei die Idee, Konzeptualisierung und Planung des Projekts, die Betreuung der praktischen und theoretischen Arbeiten, Unterstützung bei der Probenpräparation und Charakterisierung, sowie Analyse und Interpretation der Ergebnisse.

Die modifizierten verkapselten Nanopartikel wurden nach dem zuvor entwickelten Syntheseprotokoll dargestellt. Dabei wurde die Zusammensetzung der Monomerlösung angepasst, so dass diese immer aus 50 mol% DVB und unterschiedlichen Anteilen der funktionellen Monomere bestand. Für die Carbonsäuremodifikation wurden 0,1, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 und 5,0 mol% der 4-Vinylbenzoesäure verwendet. Für die Aminomodifikation wurden die gleichen Abstufungen verwendet mit der Ausnahme, dass statt 5,0 mol% lediglich 3,0 mol% verwendet wurden, da die Löslichkeitsgrenze im Monomergemisch erreicht wurde. Der verbleibende Teil des Monomergemischs wurde durch Styrol gebildet. Für die einzelnen Reaktionen wurden je 140 μL Monomer eingesetzt. Die TEM-Bilder in Abb. 6.25 sind repräsentativ für die dargestellten Kompositpartikel und zeigen je mit 1,5 mol% modifizierte Polymerschalen mit einer Carbonsäure- bzw. Amino-Funktionalität. Die an den einzelnen Proben mittels DLS gemessenen Größenverteilungen sind im Anhang in Abb. A.7 zu finden. Wie auch die unfunktionalisierten verkapselten Nanopartikel zeichnen sich diese durch eine sehr schmale Größenverteilung mit einem PdI um 0,1 aus. Zudem weichen die mittleren Größen der Partikel mit unterschiedlichen Funktionalisierungsgraden nur wenig voneinander ab. Ein Einfluss der Art und des Grades der Funktionalisierung auf die Partikelgröße konnte nicht beobachtet werden.

Allerdings wurde das Zeta-Potential der verkapselten Nanopartikel stark von der Art und dem Grad der Funktionalisierung beeinflusst. Befinden sich geladene Partikel in einer

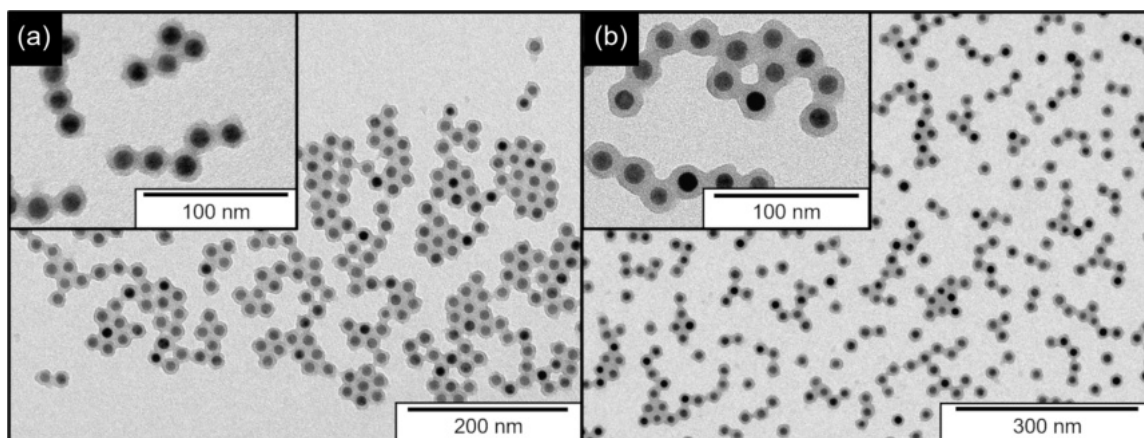


Abbildung 6.25: TEM-Aufnahmen modifizierter verkapselter Eisenoxid-Nanopartikel. Die Polymerhüllen wurden durch Copolymerisation von 4-Vinylbenzoesäure (a) bzw. 4-Vinylbenzylamin (b) mit je 1.5 mol% funktioneller Gruppen modifiziert. Die Aufnahmen sind repräsentativ für alle Funktionalisierungsgrade.

wässrigen Elektrolytlösung, bildet sich an ihrer Oberfläche eine elektrochemische Doppelschicht aus angelagerten Ionen aus. Die innere starre Schicht besteht dabei aus fest an die Oberfläche gebundenen Ionen, während die äußere diffuse Schicht durch locker gebundene Ionen gebildet wird. Durch die Anlagerung der Ionen wirken die Partikel nach außen neutral. Bewegen sich diese jedoch in der Elektrolytlösung, wird ein Teil der diffusen Schicht durch die Reibung mit dem Medium abgeschert, so dass die Partikel wieder eine von außen messbare Ladung besitzen. Das Potential an dieser Abscherschicht ist das Zeta-Potential. Im Fall der modifizierten verkapselten Nanopartikel hängt dieses wesentlich von der Ladung der Partikel selbst ab, die wiederum vom Grad der Protonierung oder Deprotonierung der funktionellen Gruppen abhängt. Da der Dissoziationsgrad beider funktioneller Gruppen stark vom pH-Wert des umgebenden Mediums abhängt, wurde das Zeta-Potential pH-abhängig gemessen. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.26 dargestellt.

Die Ergebnisse zeigen das erwartete Verhalten der verkapselten Partikel mit der Änderung des pH-Werts im Bereich von 4 bis 11. Alle Proben zeigen bei niedrigen pH-Werten ein positives Zeta-Potential, welches bei hohen pH-Werten zu negativen Werten umschlägt. Die carboxylfunktionalisierten Partikel zeigen bei niedrigen pH-Werten für alle Funktionalisierungsgrade ähnliche positive Werte und keinen klar erkennbaren Zusammenhang mit dem Funktionalisierungsgrad (Abb. 6.26a). Bei höheren pH-Werten schlägt das Zeta-Potential zu negativen Werten um. Gleichzeitig entwickelt sich ein Trend mit dem Grad der Funktionalisierung, wobei die Proben mit geringem Funktionalisierungsgrad (schwarz, rot, blau) geringere absolute Zeta-Potentiale aufweisen als die mit höheren Funktionali-

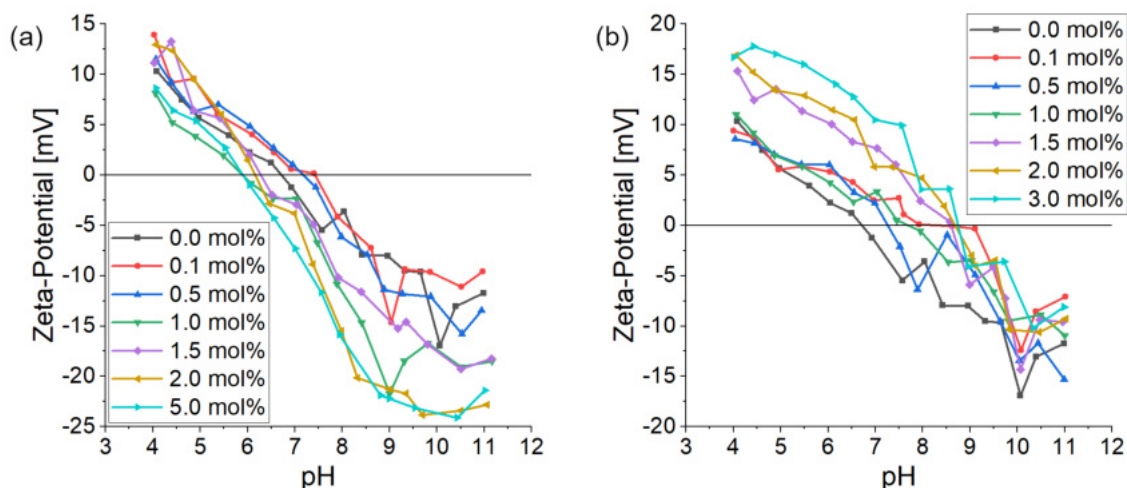


Abbildung 6.26: pH-abhängige Zeta-Potentiale der modifizierten verkapselten Eisenoxid-Nanopartikel. Der Funktionalisierungsgrad verursacht einen Trend der Zeta-Potentiale bei hohen pH-Werten für carboxylfunktionalisierte (a) bzw. bei niedrigen pH-Werten für aminofunktionalisierte Kompositpartikel (b).

sierungsgraden (gelb, cyan). Die Zeta-Potentiale reichen dabei von ca. -12 mV bis zu -24 mV. Dieses Verhalten ist auf die Deprotonierung der Carboxylgruppen ($-\text{COO}^-$) bei hohen pH-Werten zurückzuführen. Dadurch entstehen negative Ladungen, die das resultierende Zeta-Potential durch ihre Anzahl und damit durch den Funktionalisierungsgrad beeinflussen. Im Gegensatz dazu sind die funktionellen Gruppen bei niedrigen pH-Werten vollständig protoniert ($-\text{COOH}$), so dass die Partikel nach außen hin neutral geladen sind. Damit verschwindet auch der Einfluss des Funktionalisierungsgrads. Die mit Aminogruppen funktionalisierten Partikel zeigen ein entgegengesetztes Verhalten. Bei niedrigen pH-Werten zeigt sich eine Abhängigkeit des Zeta-Potentials vom Funktionalisierungsgrad der Partikel, der bei hohen pH-Werten verschwindet. Anders als bei den Carboxylgruppen liegen die Aminogruppen bei niedrigem pH protoniert als Ammoniumgruppen ($-\text{NH}_3^+$) vor und tragen über die positive Ladung mit ihrem Funktionalisierungsgrad zum absoluten Zeta-Potential bei (Abb. 6.26b). Hier werden Werte von $+8$ mV bis etwa $+18$ mV erreicht. Die deprotonierte Form ($-\text{NH}_2$), die bei hohen pH-Werten vorliegt, sorgt für eine neutrale Ladung der Partikel, so dass der Einfluss des Funktionalisierungsgrads verschwindet.

Zusätzlich konnte eine Verschiebung des isoelektrischen Punktes (IEP) beobachtet werden, an dem das Zeta-Potential von positiven zu negativen Werten umschlägt. Dieser lag für die hohen Funktionalisierungsgrade, die an dieser Stelle als aussagekräftiger und verlässlicher angesehen werden können, bei pH 6.0 für die carboxylfunktionalisierten bzw. pH 8.6 für die aminofunktionalisierten Partikel. Verglichen mit den pKa-Werten von Ben-

zoesäure ($pK_a = 4.2$) bzw. Benzylamin ($pK_a = 9.35$) sind diese leicht verschoben. Diese Verschiebung ist möglicherweise auf die Interaktion der stabilisierenden Polyethylenglycol (PEG)-Ketten des Tensids mit den in der wässrigen Phase gelösten Ionen zurückzuführen. Einerseits kommt es zur Einlagerung von Kationen in die PEG-Matrix, welche die positive Ladung der einzelnen Konstrukte erhöht.^{355–358} Andererseits beeinflussen die gelösten Ionen die Interaktion zwischen den PEG-Ketten und dem umgebenden Wasser, sowie die Interaktion der PEG-Ketten untereinander.^{355,359} Beide Prozesse beeinflussen im gegenseitigen Wechselspiel abhängig von der gelösten Ionenkonzentration und -sorte die Konfiguration der PEG-Matrix und die tatsächliche Ladung der zu untersuchenden Kompositpartikel. Als Folge dessen verschieben sich die IEP der einzelnen Systeme in Abhängigkeit der im jeweiligen pH-Bereich dominanten Effekte.

Die Messungen des Zeta-Potentials erlauben lediglich eine qualitative Beschreibung des Funktionalisierungsgrads. Daher wurde an den modifizierten Proben eine Leitfähigkeitstiteration durchgeführt, um die Anzahl der vorhandenen funktionellen Gruppen der jeweiligen Probe quantitativ zu bestimmen. Die Methode wurde ursprünglich von Lorenz *et al.* verwendet, um Sulfonsäure- und Carbonsäuregruppen in Polyurethan zu unterscheiden.³⁶⁰ Erst kürzlich erlangte die Methode neue Aufmerksamkeit durch die Gruppe um Resch-Genger, in der die Leitfähigkeitstiteration zur Bestimmung der Anzahl verschiedener funktioneller Gruppen an Polymer-Nano- und Mikropartikeln eingesetzt wurde.^{361–363} Gegenüber anderen Methoden, die auf die chemische Modifikation der Gruppen mit z. B. Farbstoffen setzen, können dabei alle vorhandenen funktionellen Gruppen bestimmt werden, während bei der Modifikation mit Markermolekülen lediglich die zugänglichen Gruppen erfasst werden.³⁶¹

Der Verlauf einer solchen Leitfähigkeitstiteration ist exemplarisch in Abb. 6.27a für eine mit 5 mol% Carbonsäuregruppen modifizierte Partikelprobe gezeigt. Alle weiteren Titrationskurven sind im Anhang in Abb. A.11 in Kap. A.6 dargestellt. Zu Beginn der Titeration fällt die Leitfähigkeit stark ab, da die bei hohem pH vorliegenden Hydroxid-Ionen (OH^-) durch die zugegebene Salzsäure (HCl) neutralisiert werden. Im Fall der Titeration einer starken Base mit einer starken Säure sollte die Leitfähigkeit demnach bis zum Erreichen des Äquivalenzpunktes sinken, bevor sie durch die Zugabe weiterer Säure bzw. Protonen (H^+) wieder stark ansteigt. In Anwesenheit schwacher Säuren oder Basen tritt hingegen ein dritter Bereich auf, in welchem die Zugabe des Titranten zur Protonierung oder Deprotonierung dieser führt. Daher trägt die Zugabe der entsprechenden Ionen nicht mehr vollständig zur Änderung der Leitfähigkeit bei, so dass in der Titrationskurve eine veränderte Steigung auftritt. In Abb. 6.27a kann dies im Bereich von ca. 900–1200 μL beobachtet werden. Dort werden die zuvor deprotoniert vorliegenden Carbonsäuregruppen durch die Zugabe

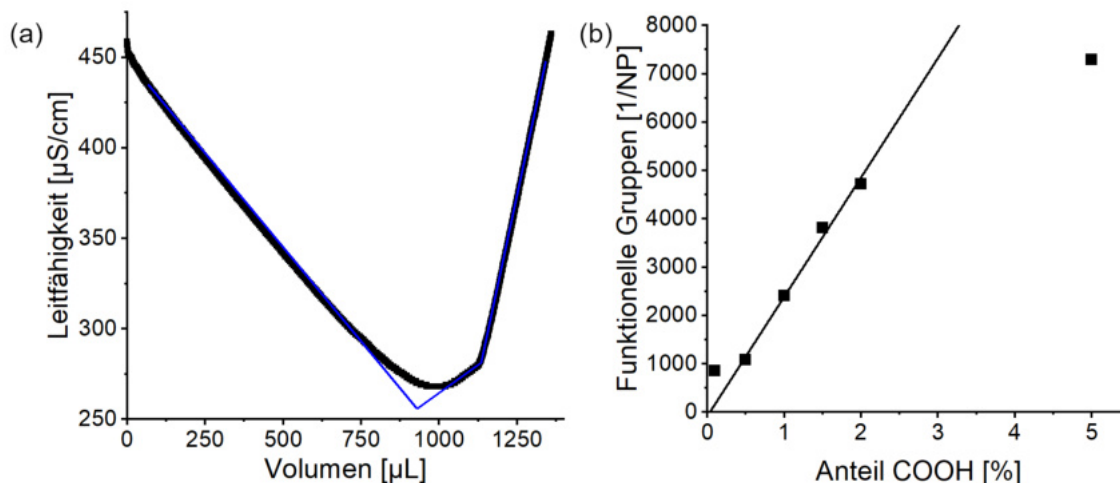


Abbildung 6.27: Quantifizierung der funktionellen Carbonsäuregruppen mittels Leitfähigkeitstiteration. Die exemplarisch gezeigte Titrationskurve (a) wurde im Bereich von pH 11 bis 3 aufgenommen. Die absolute Anzahl der Carbonsäuregruppen pro verkapseltem Eisenoxid-Nanopartikel (b) zeigt einen linearen Zusammenhang mit der eingesetzten Menge der 4-Vinylbenzoesäure (molarer Anteil am Gesamtmonomer).

von HCl protoniert, so dass die Steigung in diesem Bereich geringer ausfällt. Erst wenn die funktionellen Gruppen vollständig protoniert sind, ist die Steigung allein durch die Zugabe von HCl bestimmt. Über das zwischen den Knickpunkten der Leitfähigkeitskurve zugegebene Volumen des Titranten kann demnach die Anzahl der funktionellen Gruppen berechnet werden.

Zur möglichst genauen Bestimmung der Anzahl der funktionellen Gruppen wurden die Knickpunkte in der Leitfähigkeitskurve mit einer „Onset“-Funktion bestimmt (siehe blaue Linien in Abb. 6.27a). Aus der Differenz der ermittelten Volumina wurde über die Konzentration des Titranten die Stoffmenge bzw. die absolute Anzahl der Gruppen berechnet. Zusätzlich wurde die Anzahl der im Titranten enthaltenen Eisenoxid-Nanopartikel mittels Elementaranalytik anhand des Eisengehalts bestimmt (vgl. Kap. 6.1.1). Damit konnte die Anzahl der funktionellen Gruppen pro verkapseltem Eisenoxid-Nanopartikel bestimmt werden. Die Ergebnisse der mit Carbonsäuregruppen modifizierten Partikel sind in Abb. 6.27b dargestellt. Daraus geht hervor, dass die Anzahl der funktionellen Gruppen linear mit der Menge des eingesetzten funktionellen Monomers während der Verkapselungsreaktion steigt. Aufgrund des hohen Vernetzungsgrades der Polymerhüllen und des im vorherigen Abschnitt diskutierten erschwerten Eindringens der Protonen in die Polymermatrix musste eine extrem geringe Titrationsgeschwindigkeit von $0.2 \mu\text{L}/\text{min}$ bei einer Konzentration des Titranten von 0.1 mol/L gewählt werden, um die Protonierung der funk-

tionellen Gruppen messtechnisch auflösen zu können. Nichtsdestotrotz kann nicht ausgeschlossen werden, dass die absolut bestimmten Werte aufgrund dessen fehlerbehaftet sind. Da sich dieser Einfluss allerdings auf alle Proben gleichmäßig auswirkt, kann dennoch vom gezeigten linearen Zusammenhang zwischen der Anzahl funktioneller Gruppen und der eingesetzten Menge des funktionellen Monomers während der Verkapselungsreaktion ausgegangen werden. Allerdings muss darauf hingewiesen werden, dass die gezeigte lineare Fit-Funktion unter Ausschluss der äußeren Messwerte bei Anteilen des funktionellen Monomers von 0.1 und 5 % erstellt wurde. Diese scheinen deutlich von diesem Trend abzuweichen. Gründe dafür liegen vermutlich in der Genauigkeit der Präparation der jeweiligen Proben. Besonders bei 5 % des funktionellen Monomers schien die Löslichkeitsgrenze im Styrol/DVB-Gemisch erreicht zu sein, so dass die Menge des funktionellen Monomers möglicherweise durch nicht gelöste Anteile verringert wurde. Umgekehrt war die eingesetzte Menge bei einem Anteil von 0.1 % so gering, dass es vermutlich ebenfalls zu Abweichungen bei der Präparation kam. Der größere Fehler liegt jedoch vermutlich in der Auswertung der Leitfähigkeitstitrationsmessung. Da in diesem Fall der Bereich der Protonierung der Carbonsäuregruppen besonders klein war, war die Bestimmung der Knickpunkte erheblich erschwert.

Die Quantifizierung der funktionellen Gruppen der aminofunktionalisierten Nanopartikel gestaltete sich im Gegensatz zu den carbonsäurefunktionalisierten Proben schwieriger. Nach dem zuvor beschriebenen Verfahren konnten keine Titrationskurven erhalten werden, die einen Bereich aufwiesen, welcher auf die Protonierung oder Deprotonierung der Aminogruppen zurückgeführt werden konnte. Es wurde daher vermutet, dass die Effizienz des Einbaus von 4-Vinylbenzylamin während der Polymerisation deutlich geringer als die der 4-Vinylbenzoesäure war, weshalb nur so wenige funktionelle Gruppen in der Polymermatrix um die Partikel herum vorhanden waren, dass diese mit der verwendeten Methode nicht zuverlässig nachweisbar waren. Diese verminderte Einbaueffizienz könnte dabei mit dem pH-Wert der Lösung während der Verkapselung zusammenhängen. Dieser lag bei der beschriebenen Standardprozedur für die oberflächeninitiierte Verkapselung zwischen pH 6 und 7, da diese in einer Mikroemulsion in Reinstwasser durchgeführt wurde. Unter diesen Bedingungen liegt die Aminogruppe des funktionellen Monomers in ihrer protonierten Form als Ammonium-Ion vor, wodurch seine Wasserlöslichkeit vermutlich erheblich erhöht wurde. Folglich befände sich nur ein sehr geringer Anteil in den Mizellen und könnte so in die Polymermatrix eingebaut werden.

Um dieses Problem zu umgehen, wurde eine Reihe von Verkapselungsreaktionen bei pH 9.5 und später auch bei pH 11 durchgeführt. Bei diesen höheren pH-Werten sollten die Aminogruppen überwiegend deprotoniert und damit ungeladen vorliegen. Die Wasserlös-

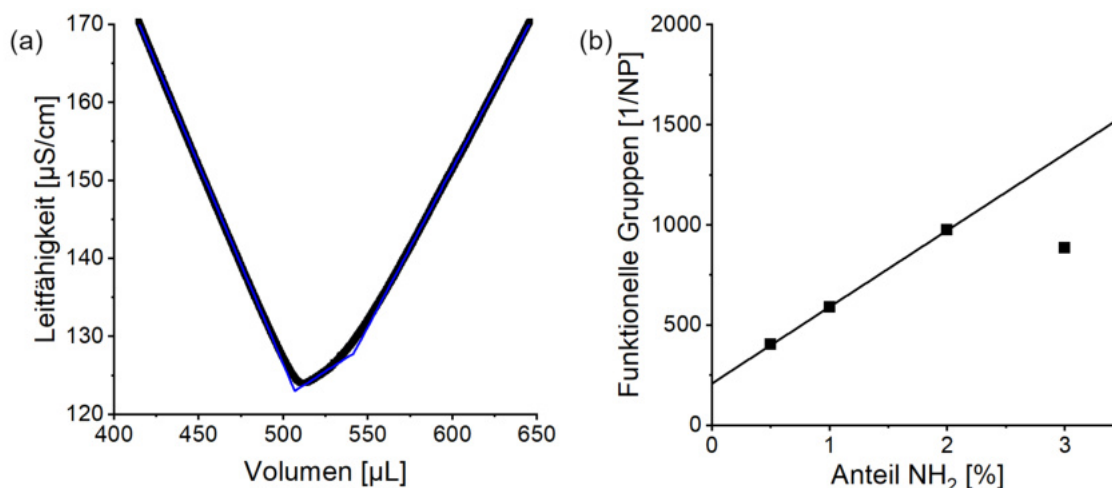


Abbildung 6.28: Quantifizierung der funktionellen Aminogruppen mittels Leitfähigkeitstitation. Die exemplarisch gezeigte Titrationskurve (a) wurde im Bereich von pH 3 bis 11 aufgenommen. Die absolute Anzahl der Aminogruppen pro verkapseltem Eisenoxid-Nanopartikel (b) zeigt einen linearen Zusammenhang mit der eingesetzten Menge des 4-Vinylbenzylamins (molarer Anteil am Gesamtmonomer).

lichkeit sollte dadurch verringert werden, um die Verteilung des funktionellen Monomers hin zur organischen Phase und damit in die Mizellen zu verschieben. Tatsächlich konnten auf diese Weise Polymerhüllen erhalten werden, an denen die Quantifizierung der funktionellen Gruppen mittels Leitfähigkeitstitation durchgeführt werden konnte. Eine exemplarische Titrationskurve der Probe, zu deren Modifikation ein Anteil des funktionellen Monomers von 2.0 % verwendet wurde, ist in Abb. 6.28a gezeigt. Alle weiteren Titrationskurven sind im Anhang in Abb. A.12 dargestellt. Die Daten in Abb. 6.28b zeigen im Bereich der Menge des eingesetzten funktionellen Monomers von 0.5–2 % einen deutlichen linearen Zusammenhang zwischen dieser und der Anzahl der funktionellen Gruppen pro Nanopartikel. Lediglich der Wert bei 3.0 % weicht von dem gezeigten Trend ab und wurde bei der Erstellung der Fitfunktion ausgeschlossen, da diese wie bereits bei den Carbonsäuren mutmaßlich auf die Löslichkeitsgrenze des funktionellen Monomers im Styrol/DVB-Gemisch zurückzuführen war. Auffällig ist, dass die Anzahl der funktionellen Gruppen pro Nanopartikel deutlich geringer als für carbonsäurefunktionalisierte Proben mit gleichem Anteil des funktionellen Monomers während der Verkapselung ausfällt. Verglichen mit den eingesetzten Mengen und den daraus überschlagenen maximalen Funktionalisierungsgraden wurden bei den gezeigten Proben lediglich 5–10 % der zur Verfügung stehenden funktionellen Monomere eingebaut. Die Einbaueffizienz bei 4-Vinylbenzoesäure liegt hingegen bei 50–90 %. Die zugrundeliegende Rechnung kann im Anhang in Abschnitt A.7 nachvollzogen werden. Aufgrund der geringen Einbaueffizienz könnten geringe Abweichungen des

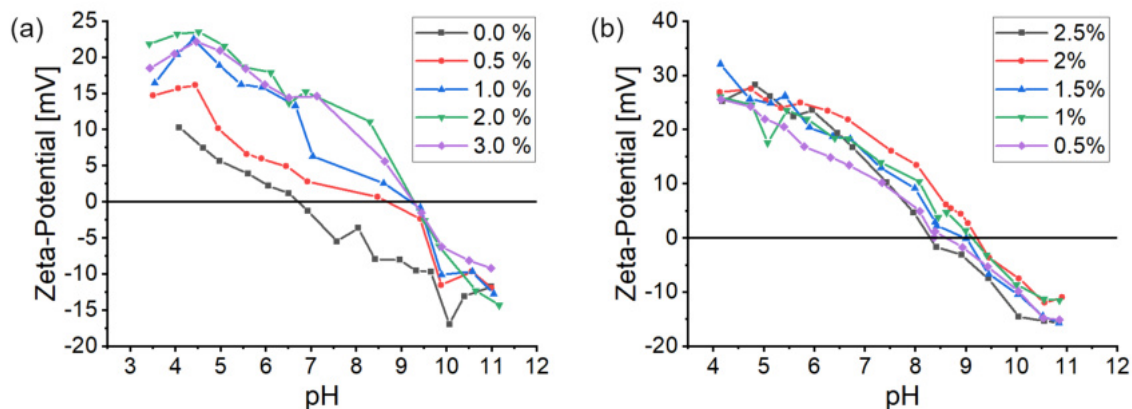


Abbildung 6.29: pH-abhängige Zeta-Potentiale der bei höheren pH-Werten verkapselten und aminofunktionalisierten Eisenoxid-Nanopartikel. Das Zeta-Potential steigt für die bei pH 9.5 verkapselten Nanopartikel (a) mit dem Funktionalisierungsgrad im Bereich niedriger pH-Werte aufgrund der steigenden Zahl geladener (protonierter) Aminogruppen an. Dieses Verhalten verschwindet für die bei pH 11 verkapselten Nanopartikel (b).

pH-Werts bei der Verkapselung mit 3.0 % 4-Vinylbenzylamin bereits dazu geführt haben, dass sich die Verteilung des funktionellen Monomers zwischen organischer und wässriger Phase hin zur wässrigen Phase verschoben und so eine Abweichung vom zu erwartenden Trend verursacht hat. Zudem konnte die Auswertung der Titrationskurven für Funktionalisierungsgrade unter 0.5 % weniger verlässlich durchgeführt werden, da die Abschnitte, die auf die Deprotonierung der funktionellen Gruppen zurückgeführt werden konnten, hier deutlich schmaler als bei den carbonsäurefunktionalisierten Proben waren, wodurch die Bestimmung der Knickpunkte erschwert war. Nichtsdestotrotz zeigen die Ergebnisse, dass die Einbaueffizienz von 4-Vinylbenzylamin durch die Durchführung der Verkapselung bei höheren pH-Werten deutlich gesteigert werden kann, so dass auch eine Quantifizierung der funktionellen Gruppen mittels Leitfähigkeitstitation möglich wird.

Auch die in Abb. 6.29a gezeigten pH-abhängigen Zeta-Potentialmessungen zeigen die gesteigerte Einbaueffizienz des funktionellen Monomers. Während die Proben, die unter pH-neutralen Bedingungen verkapselt und aminofunktionalisiert wurden, ein maximales Zeta-Potential von ca. 18 mV (3.0 mol%, bei niedrigen pH-Werten) erreichen, zeigen die bei pH 9.5 verkapselten und modifizierten Proben Zeta-Potentiale von bis zu etwa 25 mV. Darüber hinaus besitzen auch hier die Proben mit höheren Anteilen des funktionellen Monomers während der Verkapselung tendenziell ein höheres Zeta-Potential bei niedrigen pH-Werten. Allerdings erscheint der Unterschied zwischen den einzelnen Proben (3.0, 2.0 und 1.0 %) sehr gering und scheint für Proben, deren Verkapselung und Modifikation

bei dem noch höheren pH 11 durchgeführt wurde, gänzlich zu verschwinden (siehe Abb. 6.29b). Wieso die Auftrennung der Zeta-Potentiale abhängig von der Menge des eingesetzten funktionellen Monomers abnimmt und für die bei pH 11 verkapselten Proben scheinbar völlig verschwindet, konnte nicht abschließend geklärt werden. Möglicherweise handelt es sich dabei um einen Sättigungseffekt, wonach unter den angegebenen Bedingungen trotz Steigerung der eingesetzten Menge des funktionellen Monomers entweder keine weiteren Gruppen eingebaut oder aufgrund der immer größer werdenden Ladung der Partikel nicht mehr protoniert werden können.

Die bei pH 11 verkapselten und modifizierten Proben wurden synthetisiert, um die Effizienzsteigerung des Einbaus der funktionellen Aminogruppen, wie sie bereits bei pH 9.5 beobachtet wurde, weiter zu verstärken. In dieser Reihe von Experimenten wurden zudem erstmals die kubischen Eisenoxid-Nanopartikel, deren Synthese im weiteren Verlauf dieser Arbeit in Kap. 6.4 beschrieben ist, nach der beschriebenen oberflächeninitiierten Methode verkapselt. Zu diesem Zweck wurden die mit Ölsäure stabilisierten Nanopartikel (14.0 ± 1.1 nm, bestimmt mittels TEM) zunächst nach dem bereits für die sphärischen Partikel etablierten Ligandenaustauschverfahren mit dem ATRP-Initiator BiB-UDPA funktionalisiert. Die anschließende elementaranalytische Untersuchung lieferte einen Organikanteil von 17.6 Gew.% und eine über den Phosphor- (1.24 Gew.%) und Eisengehalt (65.4 Gew.%) bestimmte Belegungsdichte von 3.14 nm^{-2} . Letztere liegt damit im Bereich der Bedeckung mit einer Monolage von Phosphationen von 3.3 nm^{-2} .³¹⁴ Die anschließende Verkapselung nach dem entwickelten Verfahren lieferte wie zuvor bei den sphärischen Partikeln und auch bei pH 11 einzeln und homogen verkapselte Nanopartikel. Exemplarische TEM-Aufnahmen sowie die Ergebnisse der Charakterisierung mittels DLS sind in Abb. 6.30 dargestellt. Die mittels DLS ermittelten Größenverteilungen aller Proben sind im Anhang in Abb. A.8 dargestellt. Ausgehend von diesen Ergebnissen scheinen die veränderte Form der Nanopartikel und der deutlich erhöhte pH keine negative Auswirkung auf die Robustheit der Verkapselungsmethode oder die Qualität der erhaltenen Partikel zu haben.

Allerdings konnte die Anzahl der funktionellen Gruppen für diese Proben nicht zuverlässig mittels Leitfähigkeitstitation bestimmt werden. Die erhaltenen Titrationskurven wiesen keine deutliche Trennung der drei charakteristischen Bereiche für die anfängliche Neutralisation der HCl, die Deprotonierung der funktionellen Gruppen und die anschließende Übertitration mit NaOH auf. Vielmehr schien sich der mittlere Bereich, welcher auf die Deprotonierung der Aminogruppen zurückgeführt hätte werden können, mit dem pH-Umschlagspunkt (Übergang von negativer zu positiver Steigung) zu überlagern, so dass eine Unterscheidung und die Bestimmung der Knickpunkte nicht zuverlässig und reprodu-

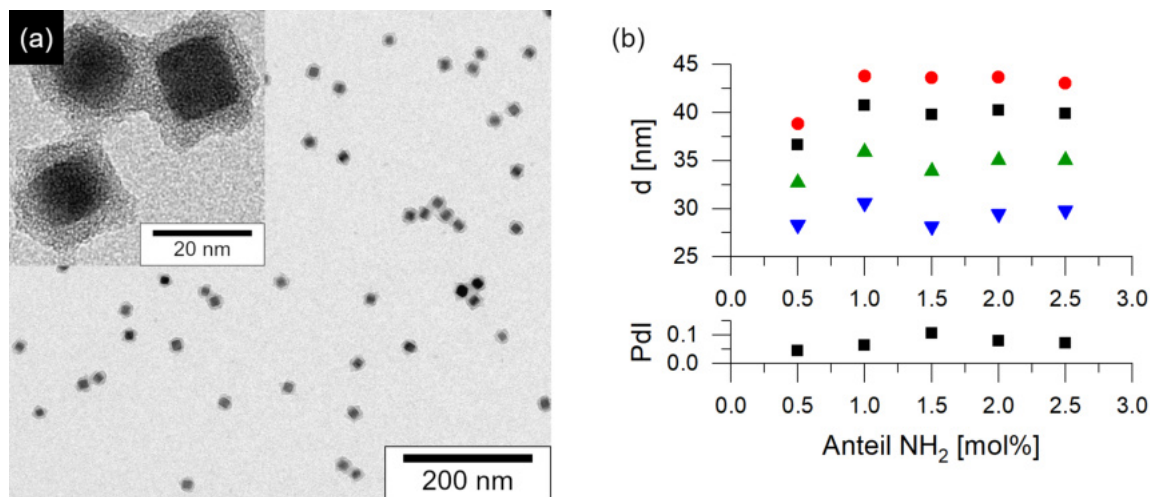


Abbildung 6.30: TEM-Aufnahmen (a) und DLS-Zusammenfassung (b) verkapselter und modifizierter Eisenoxid-Nanokuben.

zierbar möglich war. Die entsprechenden Titrationskurven sind im Anhang in Abb. A.13 dargestellt. Über den Grund dieser Veränderung der Titrationskurven im Vergleich zu den carboxylfunktionalisierten oder den bei pH 9.5 aminofunktionalisierten verkapselten Nanopartikeln kann zu diesem Zeitpunkt nur spekuliert werden. Möglicherweise hat der hohe pH Wert während der Verkapselungsreaktion zu einem veränderten Einbauverhalten des funktionellen Monomers und einer veränderten Verteilung innerhalb der Polymerhülle geführt. Bei niedrigen pH-Werten sind tendenziell mehr Aminogruppen protoniert und erhöhen dadurch ihre Wasserlöslichkeit. Als Konsequenz dessen könnten die funktionellen Monomere weniger stark im Inneren der Polymerhülle, sondern vermehrt gegen Ende der Polymerisation an der Grenzfläche zwischen wässriger und organischer Phase copolymerisiert werden. Damit lägen diese gut zugänglich an der Oberfläche der polymerverkapselten Nanopartikel, so dass diese während der Titration sehr schnell protoniert oder deprotoniert werden könnten. Umgekehrt könnten die funktionellen Monomere bei hohen pH-Werten durch ihre verringerte Wasserlöslichkeit homogen verteilt in die Polymermatrix eingebaut werden. Durch den hohen Vernetzungsgrad der Polymerhüllen wären die weiter innen liegenden funktionellen Gruppen schwieriger zugänglich für die Protonierung oder Deprotonierung durch die im wässrigen Medium herrschenden Bedingungen. Gemäß den Ergebnissen zur Untersuchung der Permeabilität der Polymerhüllen (siehe Kap. 6.2.1) benötigt die Eindiffusion der Ionen ins Innere der Polymerhüllen besonders bei hohen Vernetzungsgraden einen längeren Zeitraum. Entsprechend könnte die Protonierung oder Deprotonierung der funktionellen Gruppen zeitlich anders verlaufen als in den bei niedrigeren pH-Werten verkapselten Proben und so die Titrationskurven verzerren. Es sei

jedoch nochmals darauf hingewiesen, dass es sich bei diesen Überlegungen lediglich um einen Deutungsversuch der gemachten Beobachtungen handelt.

Die Ergebnisse dieses Abschnitts zeigen deutlich, dass der Funktionalisierungsgrad mittels Copolymerisation funktioneller Monomere über die eingesetzte Menge eingestellt werden kann. Zudem kann die Effizienz des Einbaus durch die Synthesebedingungen beeinflusst werden, wie am Beispiel des pH-Wertes während der Verkapselung für die aminofunktionalisierten verkapselten Nanopartikel gezeigt wurde. Die Bestimmung der Anzahl der funktionellen Gruppen pro Nanopartikel ist grundsätzlich mittels Leitfähigkeitstitrationsmessungen möglich. Allerdings musste aufgrund des hohen Vernetzungsgrades eine sehr niedrige Titrationsgeschwindigkeit gewählt werden, um eine hinreichend hohe Auflösung zu erlangen. Nichtsdestotrotz stellte sich die Bestimmung der Anzahl funktioneller Aminogruppen als deutlich schwieriger heraus als für die Carbonsäuren. Die Gründe für die vergleichsweise geringe Einbaueffizienz und die schlechtere Bestimmbarkeit mittels Leitfähigkeitstirration konnten nicht abschließend geklärt werden und sollten in zukünftigen Studien weiter untersucht werden. Ziel der vorliegenden Arbeit war jedoch die Entwicklung einer Synthesestrategie für hierarchisch strukturierte Kompositmaterialien, in der die funktionellen Gruppen in den synthetisierten Polymerhüllen als Anknüpfungspunkte für die Matrix der höheren Hierarchieebene dienen. Daher sollte im nächsten Schritt versucht werden, die erfolgreich verkapselten und modifizierten Nanopartikel in eine Polyurethan-Vitrimer-Matrix einzubetten.

6.2.3 Einbettung der verkapselten Nanopartikel in eine Polyurethan-Vitrimer-Matrix

Vitrimere sind eine zuerst von Montarnal *et al.*³⁶⁴ vorgestellte Klasse polymerer Materialien, die zu den kovalenten adaptiven Netzwerken (CAN) gehören. Diese Netzwerke werden aus bi- und multifunktionellen Monomeren aufgebaut, die über spezielle kovalente Bindungen miteinander verknüpft werden, welche in der Lage sind über assoziative Austauschreaktionen die Topologie des Netzwerks zu verändern (Abb. 6.31 und 6.32a). Durch die temperaturabhängige Reaktionskinetik können so bei Raumtemperatur thermoplastische Materialien bei höheren Temperaturen formbar und recyclebar gemacht werden. Darüber hinaus können die Materialien ein Formgedächtnis besitzen, wenn die Glasübergangstemperatur T_g unterhalb der viskoelastischen Übergangstemperatur T_v liegt, ab der die Austauschreaktionen stark beschleunigt ablaufen.^{365–367} Eine mögliche Form des Austauschmechanismus ist die Transaminierung vinyliischer Urethane.³⁶⁸ Diese beruht auf der

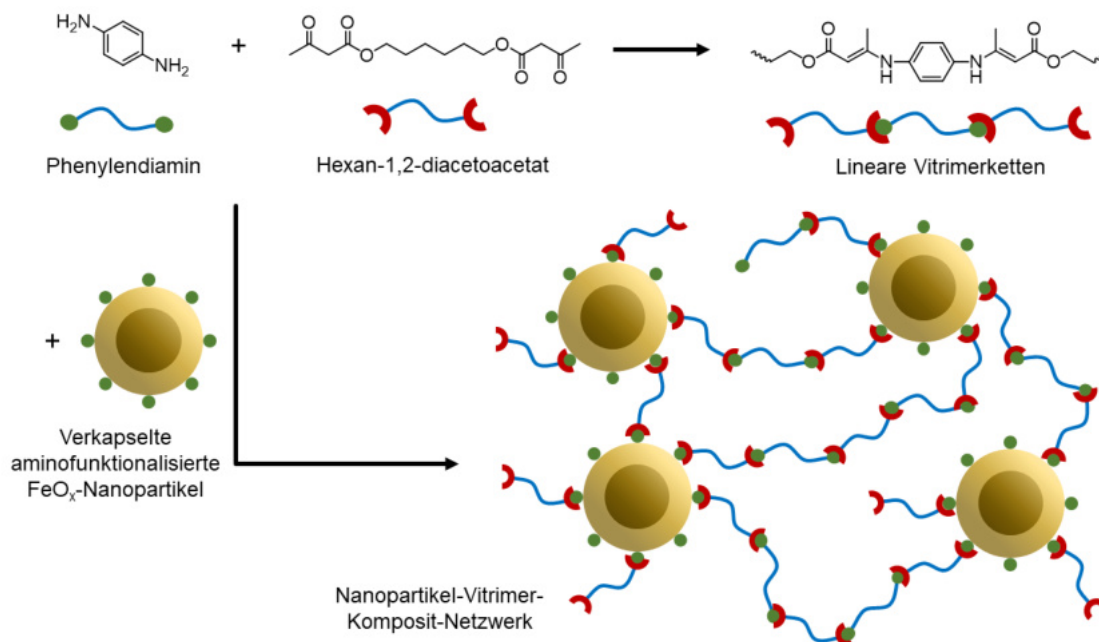


Abbildung 6.31: Schematischer Aufbau der Nanopartikel-Vitrimer-Kompositmaterialien.

assoziativen Verknüpfung primärer Amine mit z. B. Acetoacetaten zu vinylicchen Urethanen, in denen die Amine in Gegenwart überschüssiger Amine ausgetauscht werden können.

Aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften sind die Polyurethan-Vitrimere innerhalb des SFB 986 von großem Interesse. Ziel ist ihr Einsatz als Matrix für den Aufbau höherer Hierarchieebenen, um diese möglichst belastbar bei gleichzeitiger Formbarkeit und Reprozessierbarkeit zu gestalten. Wichtig ist dabei die Verknüpfung der Bausteine, die aus Materialien der ersten Hierarchieebene bestehen, mit der Matrix der nächsthöheren Hierarchieebene. Daher sollte zunächst untersucht werden, ob die im vorherigen Abschnitt beschriebenen verkapselten Nanopartikel, die mit Aminogruppen modifiziert wurden, zur Einbettung in eine vinylicche Polyurethan-Vitrimer-Matrix geeignet sind. Die Aminogruppen sollen dabei aktiv an der Austauschreaktion teilnehmen und für eine kovalente Verknüpfung der Komponenten sorgen.

Die in diesem Abschnitt dargestellten Ergebnisse wurden in Kooperation mit Teilprojekt A2 des SFB 986 erarbeitet, in dem an vinylicchen Polyurethan-Vitrimern als Matrixmaterial für höhere Hierarchieebenen geforscht wird. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden mit Aminogruppen (3 mol%) modifizierte verkapselte Eisenoxid-Nanopartikel synthetisiert, die anschließend in einem in Teilprojekt A2 entwickelten Prozess in eine Matrix aus *in situ* gebildeten Vitrimer-Netzwerken auf Basis von Phenylendiamin und Hexan-

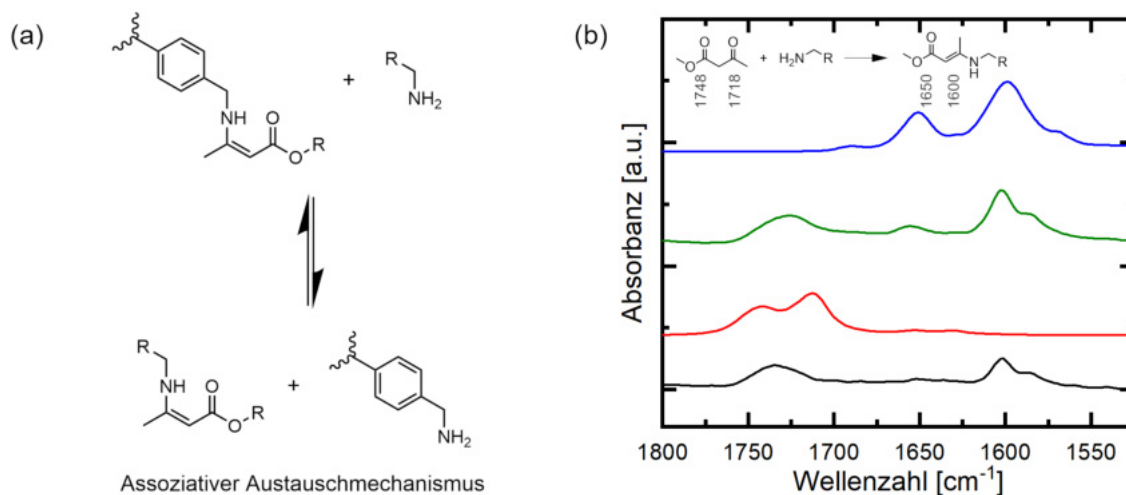


Abbildung 6.32: Mechanismus (a) und FTIR-Charakterisierung (b) der Bindung von Acetoacetaten an die mit Aminogruppen modifizierten verkapselten Eisenoxid-Nanopartikel. Gezeigt sind die Spektren der synthetisierten Nanopartikel vor (schwarz) und nach (grün) der Konjugation mit Methylacetoacetat (rot), sowie das Referenzspektrum aus verknüpftem 4-Vinylbenzylamin mit Methylacetoacetat (blau). Der Anstieg der Bande bei 1650 cm^{-1} ist auf die Bildung des vinylierten Urethans zurückzuführen.

1,6-diacetoacetat eingebettet wurden (siehe Abb. 6.31). Zunächst wurde jedoch mittels ATR-FTIR geprüft, ob die funktionellen Aminogruppen der verkapselten Nanopartikel überhaupt für eine Reaktion mit den Acetoacetaten zugänglich sind. Dazu wurde Methylacetoacetat zu einer verdünnten Lösung der Nanopartikel gegeben. Im Anschluss an die Reaktion wurde die Probe getrocknet und mittels ATR-FTIR charakterisiert. Als Referenz diente das funktionelle Monomer 4-Vinylbenzylamin, welches ebenfalls mit Methylacetoacetat umgesetzt wurde.

Aus Abb. 6.32b geht hervor, dass sowohl die aminofunktionalisierten Nanopartikel als auch das Methylacetoacetat im Bereich von etwa $1700\text{--}1625\text{ cm}^{-1}$ keine nennenswerten Vibrationsbanden aufweisen. Die Referenzprobe aus verknüpftem funktionellen Monomer und Methylacetoacetat zeigt jedoch eine deutliche Bande bei ca. 1650 cm^{-1} , die der gebildeten Esterbindung ($-\text{O}-(\text{C}=\text{O})-$) des vinylierten Urethans zugeordnet werden kann.³⁶⁸ Diese ist im Vergleich zu den Carbonylbanden des Methylacetoacetats bei 1748 und 1718 cm^{-1} deutlich verschoben.³⁶⁹ Überschüssiges Methylacetoacetat wurde zudem vor der Messung im Vakuum entfernt, weshalb die besagten Banden auch in der Referenzprobe nicht beobachtet werden konnten. Die für die reinen Nanopartikel bei etwa 1730 cm^{-1} auftretende Vibrationsbande ist vermutlich auf die Carbonylschwingung der Estergruppe des ATRP-Initiators BiB-UDPA zurückzuführen. Die Bande bei ca.

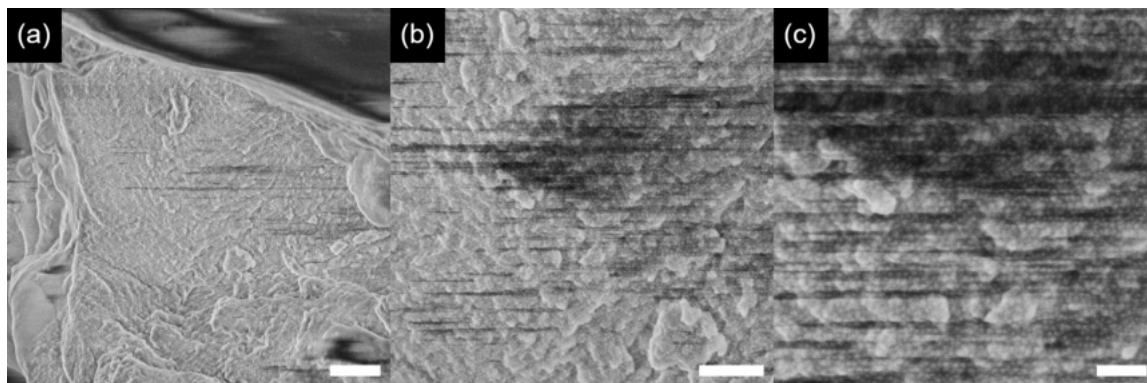


Abbildung 6.33: SEM-Aufnahmen eines Eisenoxid-Nanopartikel-Polyurethan-Vitrimer Nanokompositmaterials. Die Maßstabsbalken entsprechen 1 µm, 500 nm und 200 nm von (a) zu (c).

1600 cm^{-1} stammt darüber hinaus von der Doppelbindung des vinylischen Urethans, überlagert sich im vorliegenden Fall allerdings mit bereits in der Partikelprobe vorhandenen Schwingungsbanden, die auf die aromatischen C=C-Schwingungen der Polystyrolmatrix zurückzuführen sind.³⁷⁰ Das Spektrum der Kompositpartikel nach der Verknüpfung mit Methylacetoacetat erscheint wie die Überlagerung beider Referenzspektren. Das Auftreten der charakteristischen Bande bei 1650 cm^{-1} deutet folglich auf eine erfolgreiche Konjugation und die Möglichkeit der Integration der aminofunktionalisierten Nanopartikel in eine Polyurethan-Vitrimer-Matrix hin. Dementsprechend wurden die Kompositpartikel im nächsten Schritt nach dem in Teilprojekt A2 entwickelten Verfahren in einer solchen Matrix eingebettet. Dabei wurde zunächst ein hoher Füllgrad mit Partikeln gewählt, um diese bei der anschließend in Teilprojekt A1 durchgeführten Charakterisierung an Bruchkanten des Materials mittels SEM besser finden zu können.

In Abb. 6.33 sind SEM-Aufnahmen an einer solchen Bruchkante bei verschiedenen Vergrößerungen zu sehen. In Abb. 6.33b und c lassen sich die einzelnen verkapselten Nanopartikel erkennen, die aufgrund des hohen Volumenanteils relativ dicht gepackt vorliegen. Eine Besonderheit des Materials besteht darin, dass die modifizierten Nanopartikel als einzige Verknüpfungspunkte (Knoten) des Netzwerks fungieren. Während aus den rein bifunktionellen Vitrimer-Monomeren lineare Ketten erhalten werden, die in einem flüssigen bis viskosen sowie in geeigneten Lösungsmitteln löslichen Material resultieren, wird unter Verwendung der Nanopartikel ein festes und gänzlich unlösliches Material erhalten. Dieses Verhalten deutet auf eine erfolgreiche Vernetzung zwischen den modifizierten Polymerhüllen der Nanopartikel und der *in situ* synthetisierten Polyurethan-Vitrimer-Matrix

hin und macht das eingesetzte System zu einem vielversprechenden Kandidaten für die Synthese höherhierarchisch strukturierter Materialien.

Zum Zeitpunkt der Fertigstellung der vorliegenden Arbeit wurde eine gemeinsame Studie der Teilprojekte A1 und A2 durchgeführt, in der die mechanischen Eigenschaften einer Serie solcher Materialien mit unterschiedlichen Füllgraden mittels dynamisch-mechanischer Analyse (DMA) untersucht wurden. Aufgrund der magnetischen Eigenschaften der Eisenoxid-Nanopartikelkerne wurden diese sowohl unter Anlegung eines externen Magnetfeldes als auch ohne angelegtes Feld charakterisiert. Erste Probemessungen deuten dabei auf eine Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften durch das angelegte Magnetfeld hin. Da besagte Studien allerdings noch nicht abgeschlossen waren, soll an dieser Stelle auf eine geplante gemeinsame wissenschaftliche Publikation und die ebenfalls noch in Arbeit befindliche Dissertation von Herrn Philipp Haida verwiesen werden, der in Teilprojekt A2 für die Einbettung der Nanopartikel in die Vitrimer-Matrix sowie die DMA-Messungen verantwortlich ist. Dort werden voraussichtlich weitere Daten zur strukturellen und besonders die Daten der mechanischen Charakterisierung dargestellt sein.

6.3 Clusterassemblierung und Verkapselung von Eisenoxid-Nanopartikeln

Auf dem Konzept der in Polyurethan-Vitrimer-Matrices eingebetteten Nanopartikel basierend sollten im Rahmen des SFB 986 höherhierarchisch strukturierte Materialien synthetisiert werden. Zu diesem Zweck sollten zunächst einzelne Eisenoxid-Nanopartikel zu größeren Clustern oder Suprapartikeln assembliert werden, die anschließend nach dem Mechanismus der oberflächeninitiierten AGET-ATRP mit einer modifizierten Polymerhülle verkapselt werden sollten. Diese Konstrukte einer ersten Hierarchieebene sollten anschließend als Bausteine für eine zweite Hierarchieebene dienen und wie zuvor die einzeln verkapselten Nanopartikel in einer Polyurethan-Vitrimer-Matrix eingebettet werden. Da die Methode jedoch in der Entwicklungsphase nur sehr geringe Mengen der assemblierten Suprapartikel lieferte, konnte der letzte Schritt zum Zeitpunkt des Einreichens der vorliegenden Arbeit noch nicht durchgeführt werden. Die Ergebnisse der Assemblierung und Verkapselung der Suprapartikel sollen jedoch im folgenden Abschnitt dargestellt werden. Die vorgestellten Arbeiten wurden in enger Zusammenarbeit mit Frau Lea Klauke durchgeführt und sind Teil ihrer Masterarbeit, die im Zusammenhang mit den Arbeiten zur vor-

liegenden Dissertation durchgeführt wurde. Teil der Arbeiten zu dieser Dissertation waren die Idee und Konzeptualisierung, Planung des Projekts, die Betreuung der praktischen und theoretischen Arbeiten, Unterstützung bei der Probenpräparation und Charakterisierung, sowie Analyse und Interpretation der Ergebnisse. Ein Großteil der Experimente wurde bereits mit kubischen Eisenoxid-Nanopartikeln durchgeführt, die zunächst nach der Methode von Wang *et al.*¹³⁴ synthetisiert wurden. Im späteren Verlauf des Projekts wurde eine verbesserte Syntheseroute auf Basis der Synthese sphärischer Eisenoxid-Nanopartikel nach Yu *et al.*¹¹³ entwickelt, deren Ergebnisse im anschließenden Kapitel 6.4 dargestellt werden.

Die Assemblierung der Suprapartikel erfolgte im evaporations-induzierten Selbstassemblierungs (EISA)-Verfahren.³⁰⁶ In diesem Verfahren wird eine organische Dispersion von Nanopartikeln in einer wässrigen Tensidlösung dispergiert, wobei die gebildeten Tröpfchen der die Nanopartikel enthaltenden organischen Phase in durch das Tensid stabilisierten mizellaren Strukturen stabilisiert werden. Durch anschließendes Verdampfen des Lösungsmittels können somit Suprapartikel erhalten werden, die durch die Tenside an der Oberfläche stabilisiert und vor Aggregation geschützt sind. Die Größe der erhaltenen Suprapartikel kann dabei über eine Reihe von Faktoren, wie z. B. die Art und Konzentration des Tensids, die Intensität der Durchmischung durch Rühren oder Ultraschallbehandlung, die Nanopartikelkonzentration in der organischen Phase, sowie das Verhältnis von organischer zu wässriger Phase eingestellt werden.^{52,307–311} In einer erst kürzlich erschienenen Studie wurden diese Faktoren von Plunkett *et al.*³¹¹ eingehend untersucht.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit lag der Fokus jedoch auf der anschließenden Oberflächenmodifikation und Verkapselung der dargestellten Suprapartikel mittels oberflächeninitiiertes AGET-ATRP. Zu diesem Zweck sollte zunächst die Oberfläche der Suprapartikel mit dem funktionellen Initiator-Liganden BiB-UDPA funktionalisiert werden. Um die selektive Modifikation der Suprapartikeloberfläche zu erreichen, wurde ein neuartiges Verfahren entwickelt, bei dem der Ligandenaustausch nicht wie üblich in einem homogenen Gemisch sondern in einer heterogenen Dispersion durchgeführt wurde. Dazu wurden die Suprapartikel zunächst nach dem klassischen EISA-Verfahren aus Chloroform in einer wässrigen Lösung von Dodecyltrimethylammoniumbromid (DTAB) assembliert. Nach dem vollständigen Verdampfen des Lösungsmittels lagen diese in mit DTAB stabilisierten Mizellen vor. Um den Liganden BiB-UDPA anschließend an die Oberfläche der Suprapartikel zu koppeln, wurde dieser in Chloroform gelöst zur wässrigen Dispersion gegeben. Das Chloroform sollte dabei in die vorhandenen Mizellen mit den eingeschlossenen Suprapartikeln eindiffundieren, die Mizellen aufquellen und so den Initiator-Liganden zur Oberfläche der Suprapartikel transportieren. Gemäß der in Kap. 4.3 vorgestellten DLVO-

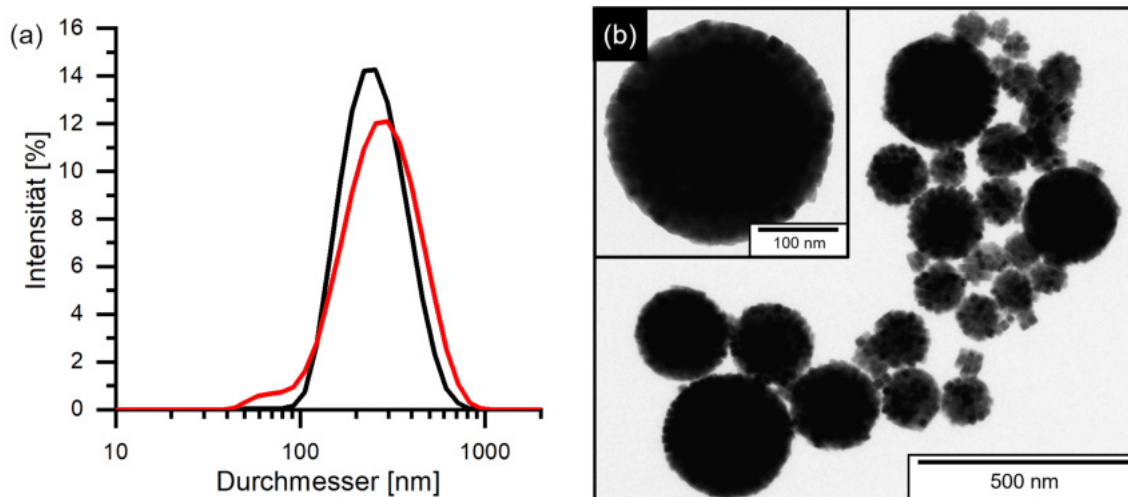


Abbildung 6.34: DLS (a) und TEM (b) der assemblierten Suprapartikel. Dargestellt sind die Größenverteilungen gewichtet nach Intensität vor (schwarz) und nach dem Ligandenaustausch mit BiB-UDPA an der Oberfläche (rot). Die TEM-Aufnahmen zeigen die Suprapartikel nach dem Ligandenaustausch.

Theorie sollten die einzelnen Partikel dabei stark genug miteinander wechselwirken, so dass die strukturelle Integrität der Cluster erhalten bleibt. Vor der anschließenden Verkapselung wurde das Chloroform erneut verdampft und die Größe und Größenverteilung der Suprapartikel mittels DLS untersucht.

Wie aus Abb. 6.34a hervorgeht, bleibt die strukturelle Integrität tatsächlich weitgehend erhalten. Allerdings ist an der gezeigten Größenverteilung nach dem Ligandenaustausch (rot) gewichtet nach Streuintensität zu erkennen, dass es zur Bildung einer zweiten kleineren Größenfraktion gekommen ist. Diese wurde mutmaßlich durch die Ligandenaustauschprozedur gebildet. Möglicherweise ist der Ligand BiB-UDPA, der mit seiner Phosphonsäure-Ankergruppe stärker als die zuvor vorhandene Ölsäure auf der Oberfläche der Nanopartikel binden kann, in der Lage, einzelne Partikel oder kleine Partikelverbände aus den ursprünglichen Suprapartikeln herauszulösen. Da sich durch den Ligandenaustausch die Polarität der Oberfläche verändert, kommt es vermutlich auch zu einer veränderten Wechselwirkung zwischen dieser und dem eingesetzten kationischen DTAB, welches als Tensid dient. Dadurch könnten die abgetrennten Fragmente der Suprapartikel z. B. in eigenen Mizellen stabilisiert werden. Dieser Eindruck bestätigt sich in den in Abb. 6.34b gezeigten TEM-Aufnahmen.

Im Anschluss an den durchgeführten Ligandenaustausch wurde die Verkapselung mittels AGET-ATRP nach dem in Kap. 6.2 entwickelten Verfahren durchgeführt. Die TEM-

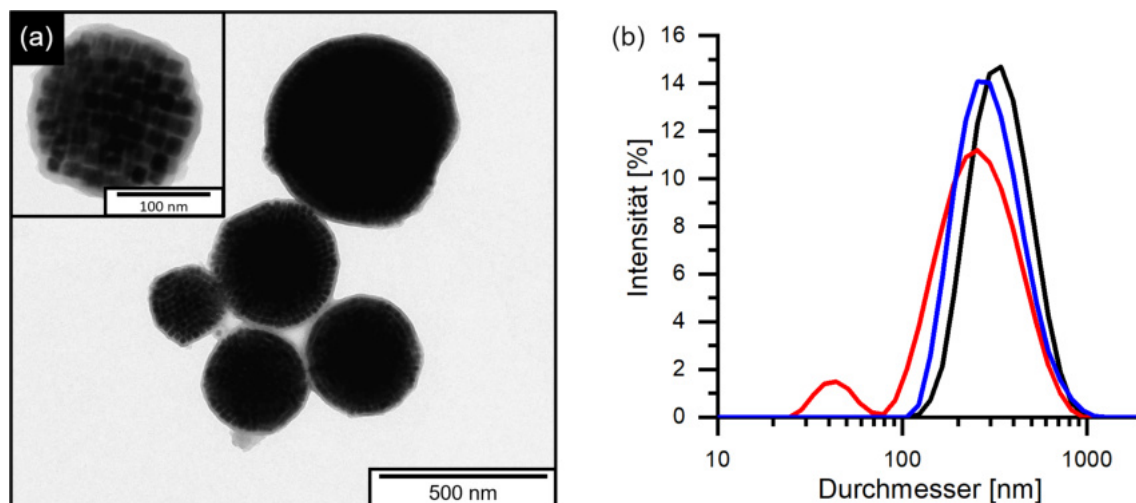


Abbildung 6.35: TEM (a) und DLS (b) der verkapselten Suprapartikel. Gezeigt sind die Intensitätsverteilungen vor (schwarz) bzw. direkt nach der Verkapselung (rot) und nach erfolgter Aufreinigung (blau).

Aufnahmen in Abb. 6.35a belegen die erfolgreiche Verkapselung. Die Suprapartikel sind von einer definierten dünnen homogenen Polymerhülle umgeben. Die in Abb. 6.35b gezeigten Größenverteilungen zeigen, dass die mittlere Größe der Suprapartikel nach der Verkapselung (blau) im vorliegenden Fall etwas kleiner als die unverkapselten Suprapartikel (schwarz) sind. Direkt nach der Synthese (rot) ist allerdings eine kleinere Größenfraktion zu erkennen, die auf das Herauslösen von einzelnen Partikeln oder Fragmenten aus den Clustern aufgrund des Ligandenaustauschs zurückzuführen ist. Diese konnte jedoch durch fraktionierte Aufreinigung mittels Zentrifugation entfernt werden. Durch das Herauslösen der Fragmente kommt es jedoch zur beobachteten Verschiebung zu kleineren Durchmessern der ursprünglichen Suprapartikel und folglich auch der verkapselten Suprapartikel in der aufgereinigten Probe. Die Verkapselungsreaktion selbst verläuft jedoch ähnlich reproduzierbar wie zuvor an einzeln verkapselten Nanopartikeln.

Darüber hinaus wurden Arbeiten zur Funktionalisierung der Polymerhüllen analog zu der Modifikation einzeln verkapselter Nanopartikel begonnen. Erste Ergebnisse der Modifikation durch Copolymerisation von 4-Vinylbenzoesäure lieferten vielversprechende Ergebnisse, die auf eine erfolgreiche Funktionalisierung hindeuteten. So veränderte sich das bei pH 8.2 gemessene Zeta-Potential gegenüber nicht-funktionalisierten Partikeln von +17 mV zu -24 mV. Das negative Zeta-Potential ist dabei auf die negativen Ladungen der bei pH 8.2 deprotonierten Carboxylat-Gruppen zurückzuführen. Durch weitere Verfolgung des Modifikationsansatzes könnten so zukünftig auch Aminogruppen in die Polymermatrix eingeführt werden, die dann eine Einbettung der Suprapartikel in eine Polyurethan-Vitrimer-

Matrix erlauben würde, wie sie im vorangegangenen Abschnitt mit einzeln verkapselten Nanopartikeln entwickelt wurde. Die entsprechenden Arbeiten wurden von Frau Lea Klauke im Anschluss an ihre erfolgreiche Masterarbeit im Rahmen ihres eigenen Promotionsvorhabens fortgesetzt.

6.4 Synthese kubischer Eisenoxid-Nanopartikel

Für die innerhalb des SFB 986 durchgeführten experimentellen Arbeiten zur Darstellung hierarchischer Kompositmaterialien wurden in der Vergangenheit überwiegend sphärische Eisenoxid-Nanopartikel verwendet. Um den Einfluss der Form der Nanopartikel zu untersuchen, sollten mittelfristig kubische Eisenoxid-Nanopartikel verwendet werden. Von diesen wurde eine bessere Performance hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften erwartet, da diese im assemblierten Kompositmaterial eine höhere Kontaktfläche aufweisen und sich aufgrund der Form unter Last nicht so leicht ineinander verschieben lassen. Die Assemblierung kubischer Eisenoxid-Nanopartikel wurde zudem bereits in der Gruppe von Cölfen untersucht.^{371,372} Darüber hinaus wurde kürzlich durch eine Kombination von Monte Carlo Simulationen und magnetischen Messungen gezeigt, dass die Anziehung der Partikel untereinander und damit die mechanischen Eigenschaften durch ihre magnetische Wechselwirkung um bis zu 45 % verbessert werden.³⁷³ Zudem kann die magnetokristalline Anisotropie der Nanopartikel genutzt werden, um Materialien mit anisotropen mechanischen Eigenschaften zu realisieren.³⁷⁴ Um die im SFB 986 benötigten Mengen kubischer Nanokristalle bereitstellen zu können, sollte eine einfach durchzuführende, schnelle und hoch reproduzierbare Syntheseroute entwickelt werden, die formkontrollierte Nanopartikel mit hoher Qualität und in hohen Ausbeuten liefert. Die in diesem Abschnitt vorgestellten Arbeiten wurden ebenfalls in enger Zusammenarbeit mit Frau Lea Klauke durchgeführt und sind Teil ihrer Masterarbeit, die im Zusammenhang mit den Arbeiten zu der vorliegenden Dissertation durchgeführt wurde. Teil dieser Dissertationsarbeit waren die Idee und Konzeptualisierung, Planung des Projekts, die Betreuung der praktischen und theoretischen Arbeiten, Unterstützung bei der Probenpräparation und Charakterisierung, sowie Analyse und Interpretation der Ergebnisse. Darüber hinaus wurden die Ergebnisse bereits vorab in einer gemeinsamen Publikation veröffentlicht und sind im Folgenden mit freundlicher Genehmigung erneut dargestellt.³⁷⁵

Die in der Literatur beschriebenen Verfahren zur Synthese kubischer Eisenoxid-Nanopartikel, die auf der thermischen Zersetzung von Eisen-Vorläuferverbindungen bei hohen

Temperaturen (>300 °C) beruhen, sind dafür bekannt, große Mengen der Nanopartikel bis hin zu mehreren 10 g pro Ansatz bei guter Formkontrolle und mit enger Größenverteilung zu liefern.^{114,115,131,132,134,140} Allerdings leiden die Verfahren aufgrund ihres Syntheseprotokolls oder ihrer Zusammensetzung unter einer schlechten Reproduzierbarkeit. Bei den meisten Verfahren muss zunächst in einem separaten Schritt ein Eisenoleat-Vorläufer aus Eisen(III)chlorid (FeCl_3) und Ölsäure oder Natriumoleat synthetisiert werden (siehe auch Unterkapitel 4.1.3). Bei der Aufreinigung durch Waschen der organischen Phase können dabei unterschiedliche Mengen gebildeter Nebenprodukte wie Natriumchlorid (NaCl) zurückbleiben oder Teile der eingesetzten Liganden entfernt werden. Die Zusammensetzung des Vorläufers ist daher von Ansatz zu Ansatz nicht exakt reproduzierbar, so dass bei der anschließenden Partikelsynthese unterschiedliche Ergebnisse erhalten werden. Kim *et al.* haben eine Methode entwickelt, um die Bildung des Vorläufers *in situ* während der Partikelsynthese durchzuführen.¹¹⁵ Dazu wurde FeCl_3 durch Eisen(III)acetylacetonat ($\text{Fe}(\text{acac})_3$) ersetzt und in Anwesenheit von Ölsäure auf 290 °C geheizt. Nach 30 min Reaktionszeit wurden kubische Eisenoxid-Nanopartikel erhalten. Allerdings führte die Zersetzung des verwendeten Lösungsmittels Dibenzylether bei den hohen Reaktionstemperaturen zu einer schlechten Reproduzierbarkeit, weil die Zersetzungsprodukte Benzaldehyd und Benzylbenzoat die Polarität des Lösungsmittels und damit die Reaktivität der gebildeten Vorläufer veränderte.^{132,141,142} Muro-Cruces *et al.* erzielten verbesserte Ergebnisse, indem sie Dibenzylether teilweise durch 1-Octadecen (ODE) ersetzten.¹³² Ein vollständiges Ersetzen war jedoch aufgrund der schlechten Löslichkeit von $\text{Fe}(\text{acac})_3$ in ODE nicht möglich. Wenig später identifizierten Singh *et al.* die Heizrate und die Restmenge an vorhandenem Sauerstoff in der Reaktionsumgebung als entscheidende Faktoren für die Reaktionskontrolle und Reproduzierbarkeit. Durch deren gezielte und präzise Kontrolle konnten reproduzierbar Standardabweichungen von 4–9 % erzielt werden.³⁷⁶ Allerdings bedarf diese Methode der zusätzlichen Einstellung und Überwachung der entsprechenden Parameter. Neben den Synthesemethoden, bei denen Ölsäure als Ligand zur Bildung des Eisen-Vorläufers (Eisen(III)oleat) zum Einsatz kommt, existieren auch weitere Ansätze zur Synthese kubischer Eisenoxid-Nanopartikel auf Basis verschiedener Liganden, z. B. Oleylamin, Trioctylphosphinoxid (TOPO), Chlorid-Anionen, quartäre Ammoniumhalogenide,^{377–380} oder Additive, z. B. Alkalimetalloxide oder -carbonate.¹³⁵ Da jedoch das Ziel darin bestand mit Ölsäure bedeckte Nanopartikel zu synthetisieren, wurden diese an dieser Stelle nicht weiter behandelt.

Aus der beschriebenen Literatur ging als wichtige Strategie hervor, dass die Anwesenheit von Natriumoleat maßgeblich zur Formgebung der kubischen Eisenoxid-Nanopartikel beiträgt. Daher wurde die Synthese nach Yu *et al.*,¹¹³ welche als Eisen-Vorläufer Eisenhydroxidoxid ($\text{FeO}(\text{OH})$) nutzt, bereits innerhalb des SFB 986 zur Synthese sphärischer

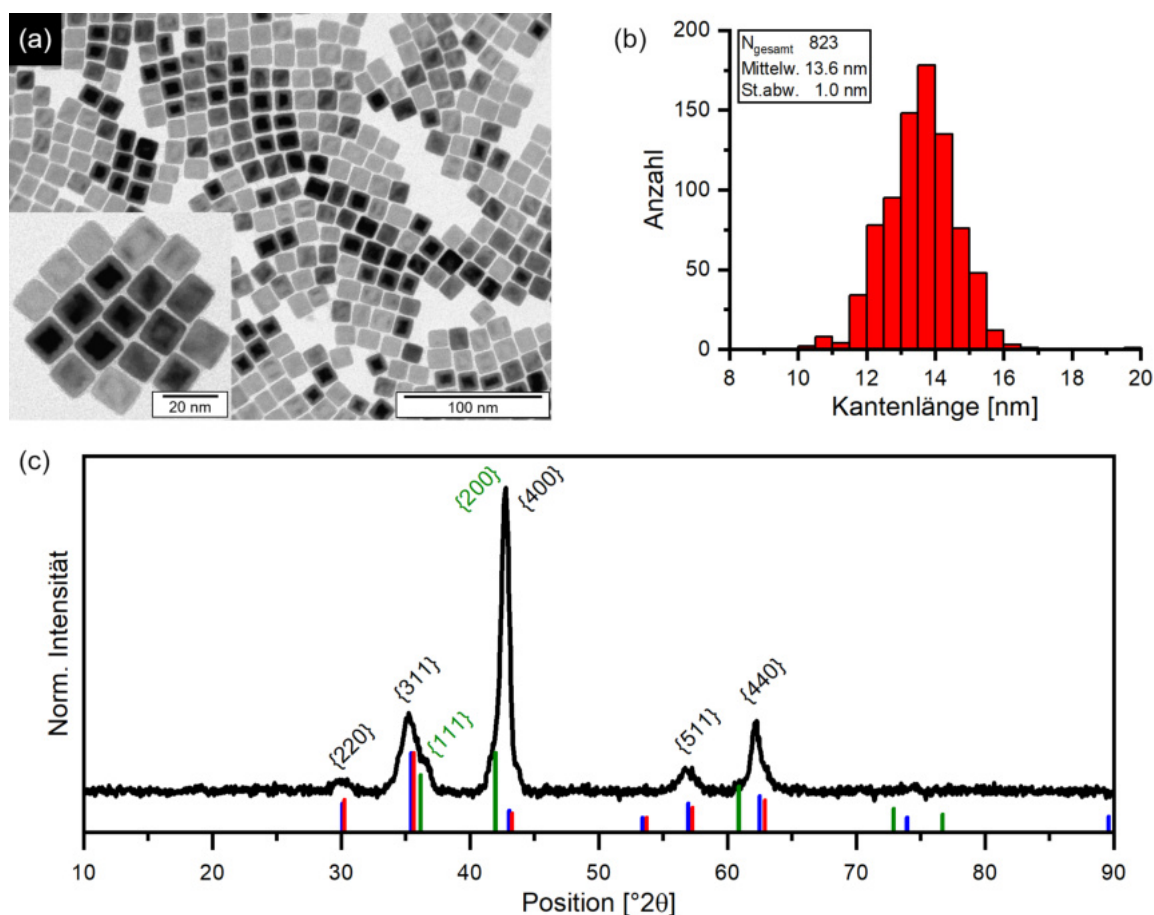


Abbildung 6.36: Charakterisierung der synthetisierten kubischen Eisenoxid-Nanopartikel. Die Abbildung zeigt repräsentative TEM-Aufnahmen (a), die daraus ermittelte Größenstatistik (b), sowie die kristallografische Charakterisierung mittels XRD (c). Letztere zeigt das gemessene Diffraktogramm (schwarz) und die Referenzdiffraktogramme von Maghemit (rot, ICDD-PDF Nr. 00-039-1346),³⁸¹ Magnetit (blau, AMCSD code 0017981)³⁸² und Wüstit (grün, AMCSD code 0018069).³⁸³

Eisenoxid-Nanopartikel etabliert war und die Anforderungen an eine einstufige, gut reproduzierbare Methode erfüllte, weiterentwickelt. Ein Teil der eingesetzten Ölsäure wurde dabei durch Natriumoleat ersetzt. Die Ergebnisse der Synthese sind in Abb. 6.36 dargestellt.

Die TEM-Aufnahmen in Abb. 6.36a zeigen deutlich die kubische Morphologie der synthetisierten Nanopartikel mit exzellenter Formkontrolle. Die Partikel weisen eine mittlere Größe (Kantenlänge) von 13.6 nm mit einer Standardabweichung von 1.0 nm (7.4 %) auf (Abb. 6.36b). Aus der kristallografischen Analyse mittels XRD geht hervor, dass die Nanopartikel überwiegend aus einer Mischung von Maghemit (Fe_2O_3) und Magnetit

(Fe_3O_4) bestehen. Die besonders hohe Intensität des Reflexes, welcher der {400}-Ebene von Maghemit und Magnetit zugeordnet werden kann, deutet dabei auf einen Textureffekt während der Messung hin, der durch die Ausrichtung der Nanopartikel in der Probe verursacht wird. Die Oberflächen der Kuben und die entsprechenden kristallografischen Ebenen liegen demnach parallel zur Oberfläche des Si(911)-Einkristallprobenträgers, woraus eine Oberflächenterminierung der Kuben mit den {100}-Facetten des Kristallgitters abgeleitet werden kann. Darüber hinaus ist an der linken Flanke des {400}-Reflexes eine Schulter zu erkennen, welche auf die {200}-Facette von Wüstit (FeO) zurückgeführt werden kann. Zusätzlich findet sich bei $36.24^\circ 2\theta$ ein Reflex, welcher der {111}-Facette des Wüstits zugeordnet werden kann. Es wurde daher vermutet, dass die Partikel während der Synthese, wie zuvor von Feld *et al.*¹³¹ beschrieben wurde, aus einer reinen Wüstit-Phase gebildet werden, die im Anschluss bei der Aufreinigung und Lagerung an Luft zu Magnetit und sogar Maghemit oxidiert. Der verbleibende Wüstit-Anteil deutet dabei auf eine Kern-Schale-Struktur hin, wie sie auch in der Literatur bereits beschrieben wurde.³⁸⁴

Um die während der Synthese gebildete Kristallstruktur eingehend zu untersuchen, wurde eine frisch synthetisierte Partikelprobe unter vollständigem Luftausschluss in einer Glovebox unter Stickstoffatmosphäre aufgereinigt. Anschließend wurden die Partikel darin auf einem XRD Probenträger speziell für luftempfindliche Proben präpariert und mit einer schützenden Folie bedeckt, um den Sauerstoffausschluss während der Messung zu gewährleisten und die vorzeitige Oxidation zu verhindern. Das erhaltene Diffraktogramm in Abb. 6.37 stimmt dabei mit dem Referenzdiffraktogramm für Wüstit gut überein und belegt damit die Hypothese, dass während der Synthese eine Wüstit-Kristallstruktur gebildet wird und es erst durch Luftkontakt zur Oxidation zu Magnetit und Maghemit ausgehend von der Partikeloberfläche kommt. Das amorphe Signal im Bereich von $10\text{--}25^\circ 2\theta$ ist auf die Streuung an der schützenden Folie zurückzuführen.

Zur genaueren Untersuchung der vorhandenen Phasenanteile in den Proben vor und nach der Oxidation, wurde eine Rietveld-Analyse an den gezeigten Daten durchgeführt. Die erstellten Fits und die extrahierten Parameter sind im Anhang in Unterkapitel A.8 zusammengefasst dargestellt. Die Analyse lieferte für die unter Sauerstoffausschluss gereinigten und präparierten Partikel einen Wüstit-Anteil von 89.3 %. Die übrigen 10.7 % waren auf bereits durch Oxidation aufgrund der nicht perfekt abschirmenden Schutzfolie des XRD-Probenträgers gebildetes Magnetit zurückzuführen. Für die Wüstit-Phase wurde eine Gitterkonstante von 0.429 nm bestimmt. Diese stimmt gut mit der theoretischen Gitterkonstante von 0.430 nm überein.³⁸³ Die für die Magnetit-Phase bestimmte Gitterkonstante lag bei 0.856 nm und damit deutlich über dem theoretischen Wert von 0.840 nm.³⁸² Zudem ist der bestimmte Wert annähernd doppelt so groß wie die für die Wüstit-Phase bestimmte

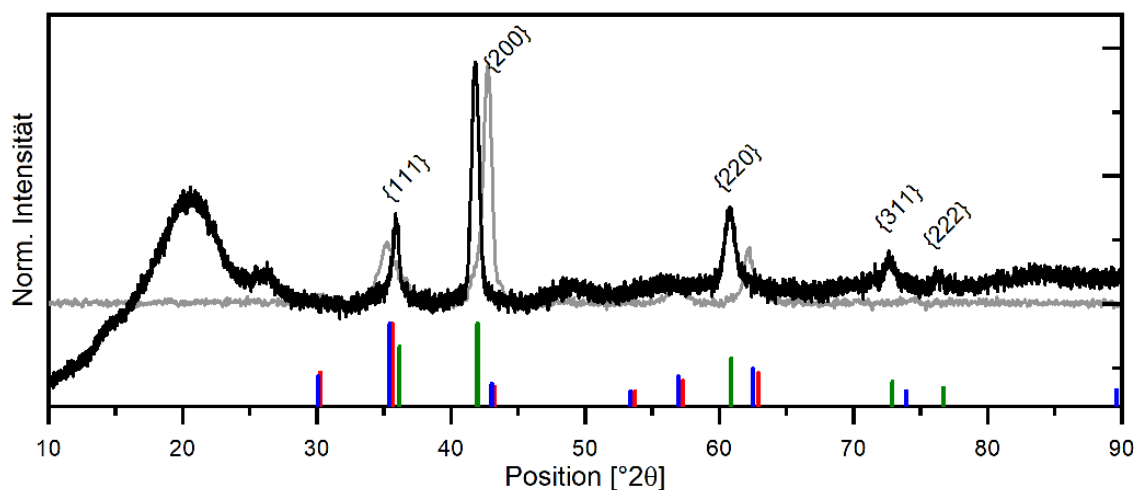
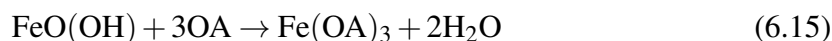


Abbildung 6.37: XRD der kubischen Nanopartikel unter Sauerstoffausschluss. Neben dem gemessenen Diffraktogramm (schwarz) sind die Referenzdiffraktogramme von Maghemit (rot, PDF Nr. 00-039-1346),³⁸¹ Magnetit (blau, AMCSD code 0017981)³⁸² und Wüstit (grün, AMCSD code 0018069)³⁸³ sowie das in Abb. 6.36c nach erfolgter Oxidation an Luft gemessene Diffraktogramm (grau) dargestellt.

Gitterkonstante. Daraus wurde geschlossen, dass die Vergrößerung der Gitterkonstante in der Magnetit-Phase auf eine Verzerrung des Gitters zurückzuführen ist, die zu einer Angleichung der Gitterkonstanten benachbarter Phasen und damit einer verbesserten Epitaxie führt.³⁸⁵ Nach der Aufreinigung und Lagerung der Proben mit Kontakt zu Sauerstoff aus der Luft wurde der Wüstit-Anteil der Nanopartikel auf 21.1 % reduziert, wohingegen der Anteil der Magnetit-Phase auf 78.9 % anstieg. Diese Verschiebung der Anteile zeigt deutlich die stattfindende Oxidation der empfindlichen Wüstit-Phase. Die Gitterkonstanten wurden auf 0.423 nm für die Wüstit-Phase, bzw. 0.840 nm für die Magnetit-Phase bestimmt. Die Gitterkonstante der Magnetit-Phase stimmt damit genau mit dem theoretischen Wert überein, während die der Wüstit-Phase leicht verringert ist. Diese Gitterkompression ist auf die fortschreitende Oxidation vom Partikeläußeren nach innen zurückzuführen, da die zunächst gebildete Magnetit-Schale mit vergrößerter Gitterkonstante relaxiert und dadurch den innen liegenden Wüstit-Kern komprimiert.³⁸⁴⁻³⁸⁷ Die Ergebnisse der Rietveld-Analyse zeigen deutlich, dass die Nanopartikel zunächst aus einer Wüstit-Phase bestehen, die durch den Kontakt zu Luftsauerstoff zu Magnetit oxidiert wird, bis in einem metastabilen Gleichgewichtszustand analog zu der Arbeit von Wetterskog *et al.* Kern-Schale-Partikel erhalten werden. Um diese vollständig zu oxidieren wären im Folgenden Temperaturschritte unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre nötig, wie bereits in der Literatur beschrieben wurde.^{384,387}

Die kubische Form der Nanopartikel kann unter Betrachtung der Oberflächenenergien der verschiedenen Kristallfacetten erklärt werden. Das gebildete Wüstit kristallisiert im kubisch-flächenzentrierten (fcc) Gitter in der Natriumchlorid-Struktur. Theoretische Berechnungen zeigten, dass die {100}-Facetten die geringste Oberflächenenergie aufweisen.^{388,389} Demnach handelt es sich bei der kubischen Morphologie um die thermodynamisch stabilste Form. Dieser Einflussfaktor allein ist jedoch nicht ausreichend, um die kubische Morphologie der synthetisierten Nanopartikel zu erklären, da in Abwesenheit von Natriumoleat mit Ölsäure als einzigem stabilisierenden Liganden unter gleichen Bedingungen sphärische Nanopartikel erhalten werden. Es wurde daher vermutet, dass die Anwesenheit von Natriumoleat während der Synthese Einfluss auf die Wachstumskinetik nimmt.

Während der Reaktion wird zunächst das eingesetzte FeO(OH) mit drei Ölsäuremolekülen unter Abspaltung zweier Wassermoleküle in Eisen(III)-oleat umgewandelt.



Dazu müssen die Protonen der Carbonsäure auf die Sauerstoffatome des FeO(OH) übertragen werden. Kovalenko *et al.* stellten durch Leitfähigkeitsmessungen fest, dass Natriumoleat bei Temperaturen über 220–230 °C dissoziiert vorliegt, während Ölsäure bei 320 °C noch nahezu vollständig assoziiert vorliegt.¹¹⁴ Das bei den hohen Synthesetemperaturen dissoziierte Oleat-Anion kann nicht direkt nach der gezeigten Reaktionsgleichung mit dem FeO(OH) reagieren und verlangsamt damit die Bildung des Eisen(III)-oleat-Vorläufers und folglich die Bildung des FeO_x-Monomers. Dieser Effekt nimmt mit der Menge des eingesetzten Natriumoleats zu, da dieses den Anteil an dissoziiert vorliegenden Liganden erhöht. Wird der Vorläufer und damit auch das Monomer unter Abwesenheit von Natriumoleat schnell gebildet, ist die Monomerkonzentration und damit die Aktivität während der Wachstumsphase so hoch, dass es gleichmäßig auf allen Facetten der gebildeten Keime aufwachsen kann. Als Resultat werden sphärische Nanopartikel erhalten. In Anwesenheit von Natriumoleat ist die Monomerbildung jedoch so stark verlangsamt, dass die Konzentration und die Aktivität während der Wachstumsphase gering sind. Die Wachstumsrate wird dabei so weit herabgesetzt, dass die thermodynamischen Effekte durch die unterschiedlichen Oberflächenenergien zum Tragen kommen. Es werden die thermodynamisch stabileren Kuben erhalten. Somit können die unterschiedlichen Formen als kinetisches (Sphären) bzw. thermodynamisches Produkt der Synthese (Kuben) identifiziert werden. Eine ähnliche Hypothese wurde bereits von Ho *et al.* unter der Annahme der Bildung einer Magnetitphase vorgestellt.¹³⁶ Tatsächlich wird auch für die Magnetitphase die Bildung kubischer Nanopartikel als thermodynamisches Produkt erwartet, da auch in diesem Kristallsystem

die {100}-Facetten dominieren. Die bereits diskutierten XRD-Daten und die zugehörigen Rietveld-Analysen deuten jedoch darauf hin, dass die Nanopartikel in der vorliegenden Arbeit unter reduktiven Bedingungen ähnlich den Beobachtungen von Feld *et al.* in der Wüstitphase gebildet werden. Bei der anschließenden Oxidation der Partikel, die unter anderem unter Kationendiffusion und Erhalt der Sauerstoffuntergitterstruktur stattfindet, wird die Morphologie der Partikel auch aufgrund der thermodynamischen Stabilität der {100}-Facetten in der Magnetitphase erhalten.¹³¹

Als weiterer möglicher Mechanismus der Formgebung von Nanopartikeln wird häufig die unterschiedlich starke Bindung der eingesetzten Liganden auf verschiedene Kristallfacetten und deren Passivierung diskutiert. Arbeiten von Zhou *et al.* haben am Beispiel von Magnetit-Nanopartikeln gezeigt, dass sich die Anwesenheit von Natriumoleat neben der bereits diskutierten Änderung der Reaktionskinetik auch durch die gezielte Stabilisierung bestimmter Kristallfacetten auf die erhaltene Partikelform auswirken kann.³⁹⁰ Die Liganden binden in solchen Modellen besonders stark auf eine bestimmte Schar von Facetten und stabilisieren diese, so dass diese bevorzugt gebildet werden. Im vorliegenden Fall könnte das dissoziierte Natriumoleat ein anderes Bindungsverhalten gegenüber der Partikeloberfläche im Vergleich zur nicht dissoziierten Ölsäure aufweisen und so zur Formgebung der kubischen Nanopartikel beitragen. Allerdings wurde im Rahmen dieser Arbeit angenommen, dass das negativ geladene Oleat-Anion bevorzugt auf kationenreiche Facetten binden sollte. In der gebildeten Wüstitstruktur sind dies die {111}-Facetten, die alternierend mit Eisen-Kationen bzw. Sauerstoff-Anionen besetzt sind. Die {100}- und {110}-Facetten weisen hingegen stets eine 50:50-Belegung mit Kationen und Anionen auf. Daher sollte das Natriumoleat bevorzugt die {111}-Facetten stabilisieren und somit zu oktaedrischen Nanopartikeln führen. Allerdings wurden im Rahmen dieser Arbeit zu keinem Zeitpunkt oktaedrische Nanopartikel erhalten. Es besteht jedoch die Möglichkeit, dass durch die Erhöhung der Menge des eingesetzten Natriumoleats und der Anpassung der Synthesetemperatur ähnlich der Arbeiten von Zhou *et al.*³⁹⁰ auch andere Formen der Nanopartikel synthetisiert werden könnten. Diese Untersuchungen waren zwar nicht Teil dieser Arbeit, bieten jedoch einen interessanten Ansatz für Folgearbeiten auf dem Gebiet der Synthese von Eisenoxid-Nanopartikeln in der Wüstit-Struktur.

Neben der Formkontrolle konnte durch gezieltes Einstellen des Verhältnisses aus Eisen-Vorläufer und stabilisierenden Liganden die Größe der synthetisierten Nanopartikel im Bereich von 13–20 nm eingestellt werden (Abb. 6.38). Ähnlich wie bei der von Yu *et al.*¹¹³ beschriebenen Synthesemethode für sphärische Eisenoxid-Nanopartikel verringert ein größerer Überschuss des Liganden die Aktivität des Monomers und führt damit zu einer geringeren Anzahl gebildeter Keime während der Nukleationsphase, die dann unter

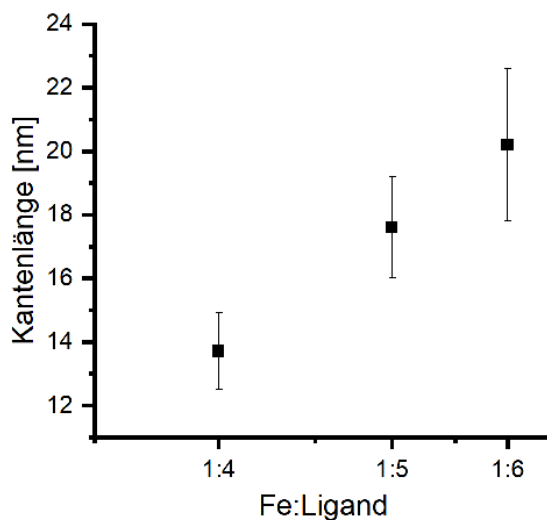


Abbildung 6.38: Größeneinstellung kubischer Eisenoxid-Nanopartikel. Die Größe wurde durch die Variation des Verhältnisses aus Eisen-Vorläufer und stabilisierenden Liganden eingestellt.

Verbrauch des übrigen Monomers zu größeren Partikeln wachsen. Genauso war bei größeren Ligandenüberschüssen eine Temperaturerhöhung von 320 °C auf 335 °C notwendig, um die Nukleation der Partikel zu erreichen. Diese Temperaturerhöhung führte ebenfalls zu einer Verbreiterung der Größenverteilung, da die Nukleations- und Wachstumsphase möglicherweise weniger scharf voneinander getrennt waren.¹¹³ Für noch größere Überschüsse des Liganden als die in Abb. 6.38 gezeigten Werte konnte keine kontrollierte Partikelsynthese mehr durchgeführt werden. Die erhaltenen Partikel wiesen unregelmäßige Formen im Bereich von 800–1000 nm auf. Die Gründe dafür wurden zum Zeitpunkt des Einreichens der vorliegenden Arbeit nicht abschließend geklärt. Allerdings konnte erfolgreich gezeigt werden, dass die Partikelgröße in dem Größenbereich, in dem superparamagnetisches Verhalten auftritt, präzise eingestellt werden kann. Die kritische Größe unterhalb derer bei 300 K superparamagnetisches Verhalten in Magnetit auftritt, wird in der Literatur mit 20 nm angegeben.^{114,115,391} Damit stellt die entwickelte Syntheseroute verglichen mit literaturbekannten Syntheserouten eine einfache und effiziente Methode dar, um kubische Eisenoxid-Nanopartikel mit exzellenter Form- und Größenkontrolle im Größenbereich unter 20 nm herzustellen.

7 Fazit und Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit liefern neue Erkenntnisse, Konzepte und Ansätze, die zukünftig zur Präparation hierarchisch strukturierter Kompositmaterialien genutzt werden können. Dabei wurde besonders die Grenzflächenchemie auf den verschiedenen Ebenen mit dem Ziel untersucht, möglichst starke, kovalente Bindungen zwischen den einzelnen Komponenten zu erzielen.

Schon auf niedrigster Ebene und kleinster Größenskala zeigt sich ein deutlicher Einfluss der Vernetzungsqualität zwischen einzelnen Nanopartikeln im Superkristall der ersten Hierarchieebene. Durch den Einsatz von Ligandenmolekülen mit verschiedenen funktionellen Gruppen als Ankerpunkt an der Nanopartikeloberfläche (Carbonsäure, Phosphat, Phosphonsäure) konnten unterschiedliche mechanische Eigenschaften erzielt werden. Diese sind jedoch mutmaßlich nicht auf die Ankergruppen selbst sondern auf eine unterschiedliche Passivierung der Eisenoxid-Oberfläche zurückzuführen. Es konnte gezeigt werden, dass die Zersetzung der unterschiedlichen Liganden, die letztendlich auch zur Vernetzung der ersten Hierarchieebene führt, bei unterschiedlichen Temperaturen abläuft. Da bei diesem Prozess Sauerstoff benötigt wird, der in der Standardvernetzungsprozedur nur aus den Nanopartikeln selbst stammen kann, liegt eine unterschiedliche passivierende Wirkung der Oberfläche durch die Ankergruppen nahe. Um zukünftig den reinen Einfluss der Bindungsstärke der Ankergruppen auf die mechanischen Eigenschaften der Kompositmaterialien zu untersuchen, müssen neue Vernetzungsverfahren unabhängig von der thermischen Zersetzung der Liganden entwickelt werden, die eine qualitativ gleichbleibende Vernetzung erlauben. Ein Ansatz könnte dabei die radikalische Verknüpfung der ungesättigten Bindungen der Ligandenreste über einen während der Assemblierung zugefügten und anschließend bei niedrigen Temperaturen ($< 100\text{ °C}$) aktivierten Radikalstarter wie z. B. Azobis(isobutyronitril) (AIBN) sein. Ein weiteres Forschungsvorhaben innerhalb des SFB 986 sieht die Nutzung spezieller Liganden vor, die über Diels-Alder-Reaktionen miteinander verknüpft werden. Dabei kann nicht nur die nötige Aktivierungstemperatur zur Vernetzung durch die Wahl der Diels-Alder-Motive eingestellt werden, sondern das System erlaubt darüber hinaus auch eine thermoreversible Verknüpfung der einzelnen

Nanopartikel. So könnten die erzeugten Materialien bei erhöhten Temperaturen formbar gemacht und Defekte durch selbstheilende Eigenschaften ausgebessert werden.

Die Verkapselung einzelner Nanopartikel mittels oberflächeninitiiertes AGET-ATRP liefert Kompositpartikel mit Hüllen aus Polystyrol, die mit einfachen Mitteln in ihrer Schichtdicke, ihrem Quervernetzungsgrad und in Art und Grad der Funktionalisierung eingestellt werden können. Die besonderen Vorteile gegenüber bereits bestehenden Verkapselungsreaktionen bestehen in der kovalenten Verknüpfung zwischen Polymerhülle und Kernpartikel, der hohen Kontrolle über die Polymerisationsreaktion durch den Einsatz der kontrolliert radikalischen ATRP und der guten Skalierbarkeit aufgrund der thermodynamischen Stabilität des verwendeten Mikroemulsionssystems. Die verkapselten und modifizierten Partikel konnten erfolgreich dazu genutzt werden, diese in eine Matrix aus vinylicchen Polyurethan-Vitrimern einzubetten. Die Kompositpartikel liegen in dem synthetisierten Material nicht einfach in der Vitriemer-Matrix dispergiert vor, sondern nehmen aktiv am assoziativen Austauschmechanismus der Vitriemerbindungen teil. So kommt es zu einer kovalenten Verknüpfung zwischen den Kompositpartikeln und der Matrix. Die Kompositpartikel können sogar als alleinige Vernetzer (Knotenpunkte) innerhalb der Vitriemermatrix dienen, wenn ausschließlich bifunktionelle Monomere zur Bildung dieser eingesetzt werden. Darüber hinaus könnten sich die Kompositpartikel aufgrund der enormen Robustheit der Polymerhüllen und der guten Modifizierbarkeit zukünftig auch für andere Anwendungsgebiete wie z. B. der medizinischen Anwendung eignen. Zwei fundamentale Anforderungen an die in diesem Feld eingesetzten Nanopartikel sind deren Wasserlöslichkeit, sowie deren effektiver Schutz vor Desintegration und unspezifischen Wechselwirkungen. Die Wasserlöslichkeit wird dabei durch das stabilisierende Tensid sichergestellt, dessen hydrophiler Teil aus Polyethylenglycol besteht. Dieses wird im biologischen und medizinischen Bereich häufig zur Beschichtung von Nanopartikeln verwendet, da es die Zirkulationszeit der beschichteten Nanopartikel im Blut drastisch erhöhen kann und vor vorzeitiger Phagozytose schützt.³⁹² Zusätzlich vermag die Hülle aus vernetztem Polystyrol die Kernpartikel selbst vor kleinsten Molekülen oder Ionen effektiv abzuschirmen und im Umkehrschluss die Freisetzung potenziell toxischer Ionen aus dem Nanokristall zu unterbinden.

Die Übertragung des Verkapselungssystems auf assemblierte Suprapartikel erweitert zusätzlich die Anwendungsmöglichkeiten des Verfahrens und der damit synthetisierten Kompositmaterialien. Im medizinischen Bereich sind solche Suprapartikel aus superparamagnetischen Nanopartikeln besonders interessant, da in diesen kollektive magnetische Eigenschaften auftreten und wichtige Kenngrößen wie z. B. die Blocking-Temperatur, das magnetische Moment der Konstrukte und die τ_2 -Relaxivität über die Größe (Aggregationszahl) eingestellt werden können.¹⁷² Im materialwissenschaftlichen Kontext könnten die

verkapselten und modifizierten Suprapartikel darüber hinaus zukünftig zur Assemblierung hierarchisch strukturierter Materialien mit mehreren Hierarchieebenen eingesetzt werden. Wie bereits für einzeln verkapselte Nanopartikel gezeigt, könnten die verkapselten Suprapartikel in eine Matrix aus vinyllischen Polyurethan-Vitrimeren eingebracht werden, wobei die modifizierten Polymerhüllen am assoziativen Austauschmechanismus der Vitrimere teilnehmen und so für eine kovalente, aber thermisch austauschbare Wechselwirkung zwischen den Phasen sorgen.

Auch die Verknüpfung der Nanopartikel untereinander innerhalb der Suprapartikel kann weiter verbessert werden. Derzeit findet die Interaktion der Nanopartikel lediglich über van-der-Waals Wechselwirkungen statt, die durch die organischen Reste der Ligandenmoleküle verursacht werden. Um die Eigenschaften der Kompositmaterialien zu optimieren, wären jedoch stärkere kovalente Bindungen wünschenswert. Ähnlich den Materialien der ersten Hierarchieebene ist innerhalb des SFB 986 geplant, die Nanopartikel vor der Assemblierung mit Liganden zu funktionalisieren, die Diels-Alder-Motive tragen, um diese nach der Assemblierung durch Wärmebehandlung thermoreversibel miteinander verknüpfen zu können. So könnten die Suprapartikel nicht nur vernetzt sondern auch nachträglich verformbar gestaltet werden.

Um die effektive Grenzfläche bzw. die Kontaktfläche zwischen den Nanopartikeln der ersten Hierarchieebene zu vergrößern, soll zudem zukünftig der Einsatz von kubischen Eisenoxid-Nanopartikeln stärker forciert werden. Um diese in großen Mengen und entsprechender Qualität verfügbar zu machen, kann die neu entwickelte Synthesemethode verwendet werden. Diese erlaubt die schnelle und reproduzierbare Synthese der Nanopartikel mit extrem hoher Formkontrolle bei gleichzeitig schmaler Größenverteilung. Zudem kann die Synthese einfach auf Gramm-Skalenansätze übertragen werden, um die zur Assemblierung makroskopischer superkristalliner Materialien benötigten Mengen zu synthetisieren. Darüber hinaus bietet die entwickelte Methode der breiten wissenschaftlichen Community, die auf kubische Eisenoxid-Nanopartikel für verschiedenste Verfahren und Anwendungsgebiete angewiesen ist, eine robuste und günstige Herstellungsmethode für kubische Eisenoxid-Nanopartikel im superparamagnetischen Größenbereich unter 20 nm.

Mit den dargestellten Ergebnissen und deren Interpretation trägt die vorliegende Dissertation wesentlich zur aktuellen Forschung auf dem Gebiet der hierarchisch strukturierten Kompositmaterialien bei und verschafft einen physikalisch-chemischen Einblick in die Wechselwirkungen an der Phasengrenze, insbesondere im Hinblick auf deren Einfluss auf die resultierenden Materialeigenschaften. Aufbauend auf diesen Arbeiten können weiterführende und neue Konzepte erarbeitet und umgesetzt werden, die ein breiteres Verständnis des

Zusammenspiels der verschiedenen Komponenten und Parameter innerhalb hierarchisch strukturierter Kompositmaterialien und so die Optimierung des Herstellungsprozesses ermöglichen.

8 Experimenteller Teil

8.1 Verwendete Materialien

Sphärische Eisenoxid-Nanopartikel zur Modifikation mit verschiedenen Liganden in großen Maßstäben zur Assemblierung hierarchisch strukturierter Materialien wurden vom Fraunhofer-Zentrum für angewandte Nanotechnologie CAN (ehemals CAN GmbH) erhalten. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden von verschiedenen Herstellern (Sigma Aldrich, VWR, Grüssing) bezogen und entsprachen dem analytischen Reinheitsgrad (p.a.). Trockene Lösungsmittel wurden von Acros Organics bezogen. Deuteriertes Chloroform wurde von Eurisotop erhalten. Amberlite IR-120 H, Amberlyst 15H, L-Ascorbinsäure (99 %), Brij S20, Brij O20, α -Bromoisobutyrylbromid (98 %), Bromotrimethylsilan (97 %), 11-Bromoundecanol (98 %), 2-(Chloromethyl)pyridin Hydrochlorid (98 %), CuBr_2 (99 %), Dodecyltrimethylammoniumbromid (97 %), NaCl (99 %), NaI (99 %), NaOH (0.1 M, Titripure), Natriumoleat (82 %), 1-Octadecen (90 %), Octadecylamin (97 %), Ölsäure (90 %), *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (98.5 %), Triethylamin (99.5 %, trocken) und Triethylphosphit (98 %) wurden über Sigma Aldrich bezogen. Ammoniumchlorid (99.8 %), Dinatriumcarbonat (99.5 %), Divinylbenzol (Isomerengemisch), KCl (99.5 %), Magnesiumsulfat (98 %, wasserfrei), NaOH (98 %, Plätzchen), Natriumhydrogencarbonat (99 %), Salpetersäure (p.a., rauchend) und Styrol (99 %) wurden von Merck erhalten. 3,4-Dihydro-2*H*-pyran (99 %), Eisenhydroxidoxid (99 %) und Octadecylphosphonsäure (97 %) wurden von Alfa Aesar erhalten. Oleylchlorid (70 %), 4-Vinylbenzoesäure (97 %) und 4-Vinylbenzylamin (92 %) wurden über TCI Chemicals bezogen. Natriumthiosulfat (98 %) wurde über Fluka und Salzsäure (p.a., 37 %) über VWR bezogen. Divinylbenzol und Styrol wurden bei 60 °C durch Anlegen eines Unterdrucks destilliert und bis zur Nutzung bei -20 °C gelagert. Alle anderen Chemikalien und Lösungsmittel wurden wie erhalten verwendet.

8.2 Analytische Methoden

8.2.1 Kernspinresonanz (NMR)-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden mittels eines AVANCE 400 MHz, bzw. eines FourierHD 300 MHz Spektrometers der Firma Bruker bei Raumtemperatur gemessen und mit der Software *MestReNova* Version 14.1.0 der Firma Mestrelab Research ausgewertet.

8.2.2 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung wurde mittels dynamischer Lichtstreuung an einem Zetasizer Nano ZS in Kombination mit der *Dispersion Technology Software (DTS)* Version 8.01 der Firma Malvern Instruments durchgeführt.

8.2.3 Messung des Zeta-Potentials

Das Zeta-Potential wurde durch die Messung der elektrophoretischen Mobilität mittels Phasenanalyse-Lichtstreuung (PALS) in Kapillarzellen (Malvern Instruments, DTS1070) bestimmt. Wie bei der DLS wurden die Messungen an einem Zetasizer Nano ZS in Kombination mit der *Dispersion Technology Software (DTS)* Version 8.01 der Firma Malvern Instruments durchgeführt.

8.2.4 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die TEM-Aufnahmen wurden mithilfe eines JEM-1011 der Firma Jeol bei einer Beschleunigungsspannung von 100 kV erstellt. Zur Probenvorbereitung wurde ein Tropfen einer verdünnten Lösung auf einen mit Kohlenstoff beschichteten TEM-Probenträger aus Kupfer mit 400 Maschen gegeben.

8.2.5 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die Thermogravimetrische Analyse wurde im Standardverfahren mittels einer TGA 209 F1 Iris der Firma Netzsch-Gerätebau GmbH durchgeführt. Die Proben wurden unter einem Stickstoffstrom von 60 mL/min mit Heizraten von 5 °C/min bzw. 10 °C/min von 20 °C auf 600 °C geheizt.

Mit Massenspektrometrie gekoppelte thermogravimetrische Analysen wurden mittels einer STA 499 F3 Jupiter gekoppelt mit einem Quadrupolmassenspektrometer QMS 403 Aeolos Quadro der Firma Netzsch-Gerätebau GmbH durchgeführt. Die Proben wurden unter einem Argonstrom von 60 mL/min mit einer Heizrate von 5 °C/min von 25 °C auf 600 °C geheizt.

8.2.6 UV-Vis-Spektroskopie

UV-Vis-Spektren wurden mit einem Cary 50 Spektrometer der Firma Varian, Inc. in Kombination mit der Software *Cary WinUV* aufgenommen. Konzentrierte Proben wurden zur Messung in Küvetten (1 cm x 1 cm) aus Quarzglas oder Polymethylmethacrylat (PMMA) im entsprechenden Medium verdünnt.

8.2.7 Infrarotspektroskopie (ATR-FTIR)

Die Infrarotspektren wurden an einem Invenio R FTIR-Spektrometer (Bruker) mit einem Golden Gate ATR-System (Specac) gemessen. Dazu wurden die Partikellösungen auf dem ATR-Kristall getrocknet und die resultierenden Filme mit einer Auflösung von 4 cm⁻¹ in 128 Scans vermessen.

8.2.8 Elementaranalyse

Die Analysen auf Kohlenstoff und Wasserstoff wurden mithilfe eines EuroEA 3000 Elemental Analyzer (Eurovector) durchgeführt. Für die Analyse auf Eisen und Phosphor wurden die getrockneten Proben zunächst mit Salpetersäure und Perchlorsäure aufgeschlossen

und anschließend mittels *inductively coupled plasma*-Atomemissionsspektroskopie (ICP-AES) an einem SPECTRO ARCOS System (SPECTRO Analytical Instruments) untersucht.

Wässrige Nanopartikelproben wurden zur Bestimmung der Partikelkonzentration unter Zugabe konzentrierter Salpetersäure bei 60 °C zersetzt. Der Eisenanteil wurde anschließend mittels Flammenabsorptionsspektroskopie (F-AAS) an einem Solaar S Series der Firma Thermo Fisher Scientific bestimmt.

8.3 Synthetische Methoden

Im folgenden Abschnitt sind die in dieser Arbeit durchgeführten chemischen Synthesen beschrieben. Darunter fallen sowohl die Nanopartikelsynthesen, als auch die organischen Synthesen der dargestellten Liganden. Methoden, die in anderen Teilprojekten durchgeführt wurden, sind im Detail in den bereits gemeinsam veröffentlichten Publikationen bzw. in den jeweiligen Dissertationsschriften der beteiligten Doktorand*innen zu finden.

8.3.1 Sphärische Eisenoxid-Nanopartikel

Sphärische superparamagnetische Eisenoxid-Nanopartikel (SPIONs) wurden in Anlehnung an die Synthese von Yu *et al.*¹¹³ durchgeführt. Dabei wurden 47.0 g (166 mmol) Ölsäure und 2.10 g Eisenhydroxidoxid (23.6 mmol) in 100 mL 1-Octadecen gelöst und für 3 h unter Stickstoffatmosphäre auf 320 °C geheizt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung mit 100 mL Toluol versetzt. Die Partikel wurden durch Zugabe von Aceton 1:1 (v/v) gefällt und durch Zentrifugation bei 6000 g für 6 min abgetrennt. Der Überstand wurde abdekantiert und der Rückstand in Toluol redispergiert. Die Partikel wurden ein weiteres Mal gefällt, separiert und redispergiert, bevor sie mittels TEM charakterisiert wurden.

8.3.2 Kubische Eisenoxid-Nanopartikel

Kubische Eisenoxid-Nanopartikel wurden nach einer erweiterten Variante der Synthese von Yu *et al.*¹¹³ durchgeführt. Dabei wurden 38.1 g (135 mmol) Ölsäure in 75 mL 1-Octadecen vorgelegt. Der Lösung wurden 4.00 g (45.0 mmol) Eisenhydroxidoxid und 13.7 g (45.0 mmol) Natriumoleat zugegeben. Die Reaktion wurde unter Stickstoffatmosphäre auf 325 °C geheizt und nach erfolgter Partikelnukleation für weitere 30 min bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde die Reaktion auf ca. 100 °C abgekühlt, mit 2 mL frischer Ölsäure versetzt und mit 100 mL Toluol verdünnt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Partikel durch Zugabe von Ethanol 1:1 (v/v) gefällt, mittels Zentrifugation bei 6000 g für 6 min separiert und anschließend in frischem Toluol redispersiert. Die Reinigungsprozedur wurde dreimal wiederholt. Abschließend wurden die erhaltenen Nanopartikel mittels TEM und XRD charakterisiert.

8.3.3 *cis*-9-Octadecenylphosphonsäure (OPA)

Der Ligand *cis*-9-Octadecenylphosphonsäure wurde in einer zweistufigen Synthese nach dem Mechanismus der Michaelis-Arbuzov-Reaktion mit anschließender Esterspaltung synthetisiert.³⁹³ Abb. 8.1 zeigt das zugehörige Reaktionsschema. Die Gesamtausbeute betrug 33.6 %.

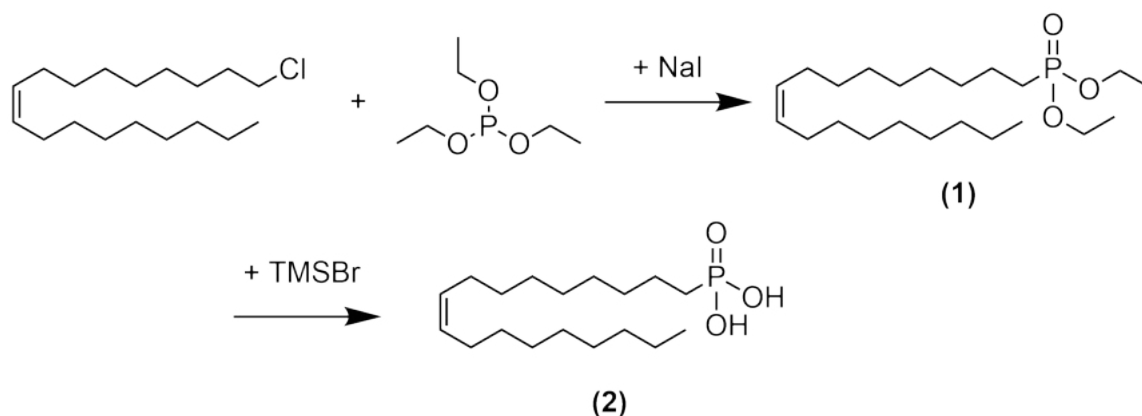


Abbildung 8.1: Syntheschema OPA.

***cis*-9-Octadecenylphosphonsäurediethylester (1)**

In einem gläsernen Mikrowellenreaktor mit Schnappdeckel wurden 5.0 mL (15.2 mmol) *cis*-9-Octadecenylchlorid und 530 mg NaI (3.5 mmol) in 12.5 mL Triethylphosphit (72.9 mmol) dispergiert. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren für 2 h auf 165 °C erhitzt (200 W). Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden überschüssiges Triethylphosphit und das entstandene Nebenprodukt Diethylethylphosphonat unter vermindertem Druck entfernt (1×10^{-3} mbar, 60 °C). Das Produkt **1** wurde als farbloses Öl mit einer Ausbeute von 4.8 g (12.4 mmol, 81.6 %) erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 5.34 (m, 2H), 4.09 (m, 4H), 2.01 (q, 4H), 1.81–1.52 (m, 4H), 1.34–1.25 (m, 28H), 0.88 (t, 3H).

***cis*-9-Octadecenylphosphonsäure**

4.8 g (12.4 mmol) **1** wurden in 15 mL Acetonitril gelöst und mit 3.8 mL (28.8 mmol) Bromotrimethylsilan versetzt. Die Lösung wurde für 10 min bei 40 °C und 200 W im Mikrowellenreaktor gerührt, anschließend mit 20 mL Dichlormethan verdünnt und mit Wasser gewaschen. Zur besseren Phasentrennung wurden wenige Tropfen Salzsäure (1 M) zugegeben. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatografisch gereinigt (Silica; DCM:Methanol:Essigsäure = 94:5:1). Das Produkt **2** wurde als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 1.7 g (5.1 mmol, 41.1 %) erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 5.31 (m, 2H), 1.98 (q, 4H), 1.77 (m, 2H), 1.57 (m, 2H), 1.4–1.2 (m, 22H), 0.85 (t, 3H).

¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 130.06, 31.98, 29.85, 29.81, 29.60, 29.40, 29.37, 29.31, 29.13, 27.44, 27.29, 27.26, 22.76, 22.59, 14.13.

8.3.4 11-(2-Bromoisobutyrat)-undecyl-1-phosphonsäure (BiB-UDPA)

Der ATRP-Initiator-Ligand BiB-UDPA wurde über den in Abb. 8.2 gezeigten fünfstufigen Syntheseprozess dargestellt. Dazu wurde die Methode von Minet *et al.*³⁴⁴ modifiziert. Die Gesamtausbeute betrug 59.9 %.³⁴⁵

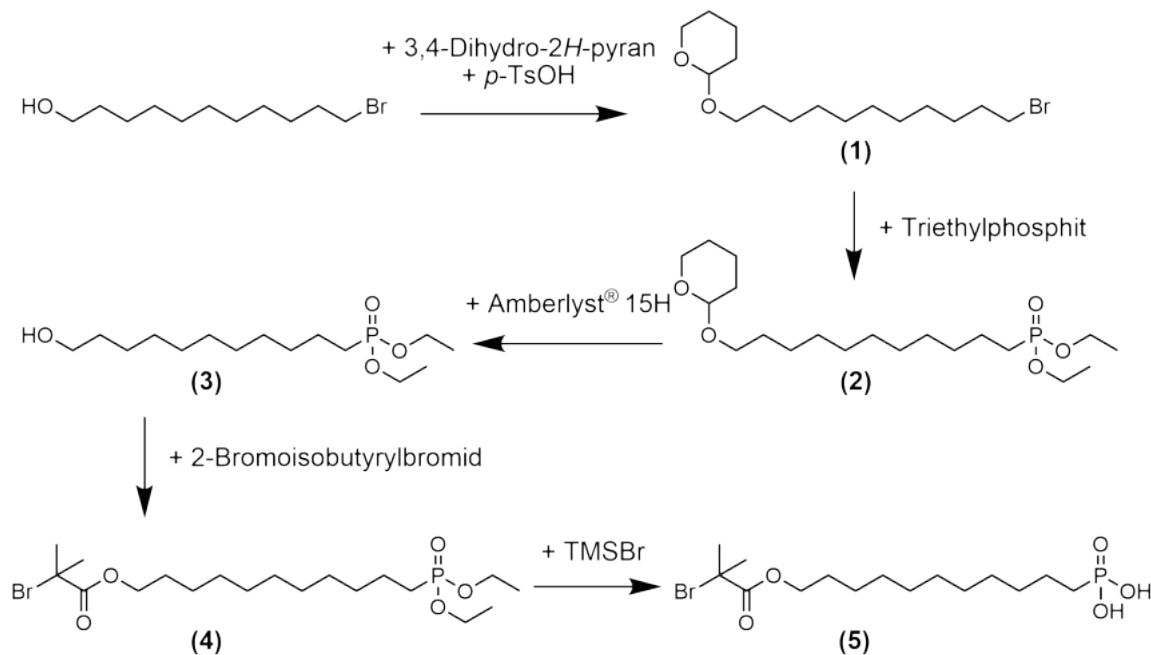


Abbildung 8.2: Route der Synthese von BiB-UDPA.

11-Bromo-1-(tetrahydropyran-2-yl)undecan (1)

In einem 100 mL Rundkolben wurden 5.0 g 11-Bromo-1-undecanol (20 mmol) in 50 mL 2-Methoxy-2-methylpropan (MTBE) gelöst und unter Rühren 5 mL 3,4-Dihydro-2H-pyran (55 mmol) zugegeben. Nach 5 min wurden 34 mg *p*-Toluolsulfonsäure Monohydrat (0.18 mmol) zugegeben und die Reaktion wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die organische Phase zweimal mit je 30 mL 1 M Na₂CO₃-Lösung und einmal mit 30 mL Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es wurden 6.7 g (20 mmol, 100 %) des Produkts **1** als gelbliche Flüssigkeit erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 4.57 (t, 1H), 3.90–3.83 (m, 1H), 3.76–3.68 (dt, 1H), 3.53–3.50 (m, 1H), 3.42–3.34 (m, 3H), 1.90–1.23 (m, 24H).

^{13}C -NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 98.99, 67.82, 62.50, 34.19, 32.98, 30.94, 29.89, 29.67, 29.61, 29.60, 29.55, 28.90, 28.31, 26.37, 25.66, 19.86.

ESI-MS (m/z): 357.139 ($\text{M}+\text{Na}$) $^+$

11-(Diethylphosphonyl)-1-(2-tetrahydropyranyloxy)undecan (2)

In einem gläsernen Mikrowellenreaktor mit Schnappdeckel wurden 6.5 g (19.4 mmol) **1** in 8 mL (47 mmol) Triethylphosphit gelöst. Die Reaktion wurde unter Rühren für 1 h auf 165 °C geheizt (200 W). Es entwickelte sich ein Druck von 1.6 bar. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden überschüssiges Triethylphosphit und das Nebenprodukt Diethylethylphosphonat unter vermindertem Druck entfernt (1×10^{-3} mbar, 60 °C). Das Produkt **2** wurde als farblose Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 6.9 g (17.6 mmol, 90.7 %) erhalten.

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 4.56 (t, 1H), 4.15–4.00 (m, 4H), 3.90–3.82 (m, 1H), 3.75–3.67 (dt, 1H), 3.52–3.45 (m, 1H), 3.41–3.33 (m, 1H), 1.88–1.20 (m, 30H).

^{13}C -NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 98.94, 67.78, 62.44, 61.51, 61.45, 30.88, 29.84, 29.63, 29.61, 29.56, 29.45, 29.18, 26.32, 25.60, 22.51, 17.95, 16.59, 16.52.

ESI-MS (m/z): 309.223 ($\text{M}-\text{THP}+\text{H}$) $^+$

11-(Diethylphosphonyl)undecanol (3)

Zur Entschützung der Hydroxy-Gruppe wurde **2** zusammen mit Amberlyst® 15H für 4 h bei 45 °C in Methanol gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde in *n*-Hexan bei 70 °C gelöst und durch Abkühlen auf Raumtemperatur ausgefällt. Nach Wiederholung des Verfahrens wurden 4.8 g (15.6 mmol, 88.6 %) von **3** als farblose Flüssigkeit erhalten.

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 4.08–3.95 (m, 4H), 3.56 (t, 2H), 1.88–1.43 (m, 8H), 1.35–1.16 (m, 20H).

^{13}C -NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 63.13, 61.57, 32.92, 29.64, 29.56, 29.51, 29.43, 25.85, 24.88, 22.53, 16.65.

ESI-MS (m/z): 309.230 (M+H) $^+$, 331.201 (M+Na) $^+$

11-(2-Bromoisobutyrat)-undecyl-1-diethylphosphonat (4)

608 mg (2.0 mmol) **3** und 1.2 mL (8.7 mmol) trockenes Triethylamin wurden in 10 mL trockenem THF gelöst. Unter Rühren im Eisbad wurden langsam 0.60 mL (4.9 mmol) 2-Bromoisobutyrylbromid zugetropft und die Reaktion wurde für weitere 2.5 h gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit 15 mL MTBE versetzt, zweimal mit je 10 mL 1 M HCl aq. und zweimal mit je 10 mL Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde abgetrennt und über MgSO_4 getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Silica; *n*-Hexan:Ethylacetat = 1:9) gereinigt. Das Produkt **4** wurde als leicht gelbe Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 681 mg (1.5 mmol, 75 %) erhalten.

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 4.16 (t, 2H), 4.13–4.02 (m, 4H), 1.92 (s, 6H), 1.77–1.50 (m, 6H), 1.43–1.20 (m, 20H).

^{13}C -NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 171.87, 66.28, 61.52, 56.15, 30.92, 29.58, 29.56, 29.46, 29.28, 29.22, 29.21, 28.47, 25.90, 24.89, 22.53, 16.62.

ESI-MS (m/z): 457.174 (M+H) $^+$, 479.156 (M+Na) $^+$

11-(2-Bromoisobutyrat)-undecyl-1-phosphonsäure (5) (BiB-UDPA)

911 mg (1.99 mmol) **4** wurden in 10 mL Dichlormethan gelöst und unter Rühren mit 660 μL (5.0 mmol) Bromotrimethylsilan versetzt. Die Lösung wurde für 2.5 h gerührt und die Reaktion anschließend durch die Zugabe von 10 mL eines Aceton/Wasser-Gemischs (4:1 (v/v)) abgebrochen. Nach weiteren 30 min unter Rühren wurden alle flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck entfernt. Kristallisation des Produkts **5** aus Diethylether lieferte 791 mg (1.97 mmol, 98.9 %) in Form eines farblosen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 8.90 (s, b, 2H), 4.16 (t, 2H), 1.93 (s, 6H), 1.82–1.53 (m, 6H), 1.44–1.22 (m, 14H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 171.89, 66.30, 56.15, 30.95, 29.63, 29.60, 29.52, 29.33, 29.23, 28.50, 25.94.

ESI-MS (m/z): 401.110 ($\text{M}+\text{H}$) $^+$, 423.091 ($\text{M}+\text{Na}$) $^+$

8.3.5 *N,N*-Bis(2-pyridylmethyl)octadecylamin (BPMODA)

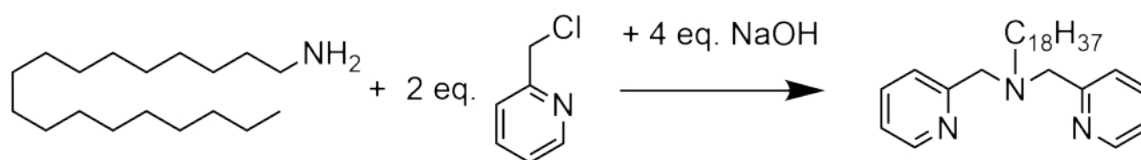


Abbildung 8.3: Route der Synthese von BPMODA

BPMODA wurde nach der Vorschrift von Menger und Lee³⁹⁴ entsprechend dem in Abb. 8.3 gezeigten Schema synthetisiert.³⁴⁵ Zunächst wurden 5.2 g (31.5 mmol) (2-Chloromethyl)pyridin Hydrochlorid in 53 mL Wasser gelöst. Im Eisbad wurden unter Rühren langsam 50 mL einer wässrigen NaOH-Lösung (630 mmol/L) zugetropft, um das Hydrochlorid zu neutralisieren. Anschließend wurden 4.3 g (16 mmol) 1-Octadecylamin gelöst in 100 mL THF zugegeben und die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt. Weitere 50 mL der NaOH-Lösung (630 mmol/L) wurden über eine Periode von 4 h langsam zugetropft. Während der Zugabe wurde die Lösung auf 50 °C geheizt und anschließend für weitere 48 h gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 50 mL einer 4 M NaOH-Lösung zugegeben und die wässrige Phase mit 300 mL Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde mit Amberlite IR-120 H neutralisiert und über MgSO_4 getrocknet, bevor das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Silica; Dichlormethan:Methanol:Triethylamin = 92:7:1) gereinigt. BPMODA wurde als hellbrauner Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 8.51 (d, 2H), 7.68–7.60 (m, 4H), 7.15 (t, 2H), 3.87 (s, breit, 4H), 2.58 (s, breit, 2H), 1.57 (s, breit, 2H), 1.35–1.1 (m, 30H), 0.87 (t, 3H).

^{13}C -NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 159.80, 149.08, 136.45, 123.11, 122.03, 60.50, 54.55, 32.04, 29.82, 29.78, 29.74, 29.71, 29.56, 29.48, 27.40, 27.05, 22.81, 14.23.

ESI-MS (m/z): 452.400 (M+H)⁺

8.4 Ligandenaustauschprotokolle

Im folgenden Abschnitt sind die durchgeführten Ligandenaustauschreaktionen mit den verwendeten Liganden OPh, OPA, ODPA und BiB-UDPA detailliert dargestellt.

8.4.1 SPIONs@OPh

625 mL einer Lösung mit Ölsäure stabilisierter Eisenoxid-Nanopartikel (40 g/L in Toluol) wurden unter Rühren zu einer Lösung von 25 g *cis*-9-Octadecenylphosphat (OPh) in 150 mL Toluol gegeben. Die Lösung wurde für 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden die Partikel durch die Zugabe von Aceton (1:1.5 (v/v)) gefällt und durch Zentrifugation bei 8000 g für 10 min separiert. Die Partikel wurden zweimal mit je 200 mL Aceton und anschließend mehrfach mit je 200 mL Isopropanol pro Waschschrift im Ultraschallbad (5 min) gewaschen. Anschließend wurden die Partikel in 700 mL Chloroform redispergiert und mittels TGA hinsichtlich ihres organischen Anteils charakterisiert. Der Prozess des Fällens und Waschens wurde so lange wiederholt, bis der gewünschte Organikanteil erreicht war. Abschließend wurden die Proben mittels TGA, ATR-FTIR und Elementaranalyse charakterisiert.^{161,325}

8.4.2 SPIONs@OPA

Der Ligandenaustausch mit OPA wurde in Anlehnung an die zuvor beschriebene Prozedur für OPh durchgeführt. Aufgrund der verminderten Löslichkeit des OPA in Toluol wurde der Ligandenaustausch in Chloroform durchgeführt. Dazu wurden die Eisenoxid-Nanopartikel zunächst mit Aceton 1:1 (v/v) gefällt, mittels Zentrifugation (6000 g, 6 min) separiert und anschließend in Chloroform redispergiert (12 g, 40 g/L). Die Partikelsuspension wurde unter Rühren zu einer Lösung von 7.9 g des hergestellten OPA in 200 mL

Chloroform gegeben. Nachdem das Gemisch für 48 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurden die Partikel durch die Zugabe von Methanol (1:1.5 (v/v)) gefällt und mittels Zentrifugation (8000 g, 10 min) separiert. Das Sediment wurde mehrfach mit Methanol im Ultraschallbad gewaschen, bevor die Partikel in Chloroform redispersiert wurden. Die Partikel wurden wiederholt gefällt und gewaschen, bis der überschüssige Ligand gemessen am mittels TGA bestimmten Organikanteil entfernt war. Nach dem letzten Waschschrift wurden die Partikel in Toluol redispersiert und mittels TGA, ATR-FTIR und Elementaranalyse charakterisiert.

8.4.3 SPIONs@ODPA

Der Ligandenaustausch mit ODPA wurde in Anlehnung an die zuvor beschriebenen Verfahren für OPh und OPA durchgeführt. Aufgrund der geringen Löslichkeit von ODPA in Toluol oder Chloroform wurde der Ligandenaustausch in THF bei 40 °C durchgeführt. Die Eisenoxid-Nanopartikel wurden dazu erneut wie für den Ligandenaustausch mit OPA beschrieben gefällt und anschließend in THF aufgenommen (2.4 g, 40 g/L). Die Partikeldispersion wurde unter Rühren zu einer Lösung von 2 g ODPA in 50 mL THF gegeben und für 24 h bei 40 °C gerührt. Anschließend wurden die Partikel wiederholt mit Methanol (1:1 (v/v)) gefällt, zentrifugiert (8000 g, 6 min), gewaschen und in THF redispersiert, bis der überschüssige Ligand gemessen am mittels TGA bestimmten Organikanteil entfernt war. Die erhaltenen Partikel wurden nach dem letzten Waschschrift in Toluol dispersiert und mittels TGA, ATR-FTIR und Elementaranalyse charakterisiert.

8.4.4 SPIONs@BiB-UDPA

170.9 mg BiB-UDPA wurden in 10 mL Toluol gelöst. Unter Rühren wurden 25 mL SPIONs in Toluol (10 mg/mL) zugegeben und die Dispersion wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden die Partikel durch die Zugabe von 20 mL *n*-Hexan gefällt und mittels Zentrifugation (6000 g, 6 min) separiert. Die Partikel wurden zwei weitere Male aus THF mit *n*-Hexan (1:2 (v/v)) gefällt, um den überschüssigen Liganden zu entfernen. Abschließend wurden die Partikel in THF redispersiert und mittels TGA, ATR-FTIR und Elementaranalyse charakterisiert.³⁴⁵

8.5 Polymerverkapselung der Nanopartikel mittels AGET-ATRP in Mikroemulsion

Nach einem standardisierten Protokoll wurden 300 mg Brij S20 zu einer Partikellösung von 20 mg SPIONs@BiB-UDPA in 4 mL THF gegeben. Die Lösung wurde anschließend mithilfe einer mikrofluidischen Mischeinheit²³⁷ in ca. 40 mL Wasser überführt. Die resultierende Suspension wurde durch das Einleiten von gasförmigem Stickstoff mit N₂ gesättigt. In einem separaten Probengläschen wurden 4.0 mg (8.9 µmol) BPMODA und 0.8 mg (3.5 µmol) CuBr₂ zunächst in 125 µL THF gelöst, um den Katalysatorkomplex zu bilden. Das THF wurde verdampft und der Katalysatorkomplex wurde in 70 µL Styrol und 70 µL DVB gelöst. Die Lösung wurde unter Rühren langsam zur Partikelsuspension gegeben, woraufhin sich die Mikroemulsion bildete. Das Gemisch wurde auf 65 °C geheizt. Anschließend wurden 1400 µL einer wässrigen, zuvor mit N₂ gesättigten Ascorbinsäurelösung (5 mM) zugegeben, um den Katalysatorkomplex zu reduzieren und die Polymerisation zu starten. Die Reaktion wurde für 24 h bei 65 °C unter Stickstoffatmosphäre gerührt und anschließend durch Abkühlen auf Raumtemperatur und Luftkontakt abgebrochen. Die Partikel wurden mittels magnetisierbarer Säule (Miltenyi Biotec GmbH, MACS LD columns) abgetrennt und mit einer Lösung von Brij S20 in Wasser (6 mg/L) gewaschen und eluiert. Die erhaltenen Kompositpartikel wurden mittels DLS und TEM charakterisiert.³⁴⁵

Basierend auf dieser Standardprozedur wurden Polymerschalen mit unterschiedlichen Dicken, Vernetzungsgraden und chemischen Modifikationen synthetisiert. Zu diesem Zweck wurden das eingesetzte Volumen und die Zusammensetzung der Monomermischung aus Styrol und DVB variiert. Um eine chemische Modifikation der Polymerhüllen zu erreichen, wurden außerdem die funktionellen Monomere 4-Vinylbenzoesäure (VBAC) und 4-Vinylbenzylamin (VBAm) in unterschiedlichen Anteilen zwischen 0.1–5 mol% bezogen auf das Gesamtmonomer hinzugefügt.

8.6 Assemblierung von Eisenoxid-Nanopartikeln zu Suprapartikeln

Die Assemblierung der Suprapartikel erfolgte nach dem EISA-Verfahren. Dazu wurden die in Toluol dispergierten Eisenoxid-Nanopartikel zunächst durch Zugabe von Aceton

(1:1 (v/v)) gefällt, mittels Zentrifugation bei 6000 g für 6 min separiert und anschließend in Chloroform mit einer Konzentration von 20 mg/mL aufgenommen. Die Lösung wurde unter heftiger Durchmischung auf einem Vortex-Mischer in eine wässrige DTAB-Lösung (20 mg/mL) injiziert und für weitere 30 s durchmischt. Anschließend wurde die gebildete Emulsion für 60 min bei Raumtemperatur mechanisch gerührt (500 rpm), wobei das Chloroform langsam verdampft wurde. Die gebildeten Suprapartikel wurden mittels Zentrifugation bei 1500 g für 5 min separiert und in 2 mL wässriger DTAB-Lösung (4.5 mg/mL) redispergiert. Die Charakterisierung erfolgte mittels TEM und DLS.

8.7 Polymerverkapselung der Nanopartikel-Cluster

Um den Initiatorliganden BiB-UDPA an die Oberfläche der Suprapartikel zu binden, wurden 500 μ L einer Lösung von BiB-UDPA in Chloroform (2.3 mg in 5 mL) unter heftigem Rühren (2500 rpm) zur Dispersion der Suprapartikel gegeben. Anschließend wurde die Dispersion für 30 min in einem geschlossenen Gefäß auf einer Rüttelplatte durchmischt (500 rpm). Die Dispersion wurde durch die Zugabe von 9 mL einer wässrigen DTAB-Lösung (4.5 mg/mL) und 1 mL Chloroform verdünnt und für weitere 2 h unter mechanischem Rühren (300 rpm) durchmischt. Unter Erwärmen auf 65 °C und Einleiten von N₂ wurde das Chloroform ausgetrieben. 0.9 mg CuBr₂ und 4.0 mg BPMODA wurden in 100 μ L THF gelöst, um den Katalysatorkomplex der ATRP-Reaktion zu bilden. Nachdem das THF verdampft wurde, wurde der Katalysatorkomplex in je 140 μ L Styrol und DVB gelöst und zur Dispersion der Suprapartikel gegeben. Diese wurde bei 65 °C für 5 min mit 500 rpm gerührt, bevor 1400 μ L wässrige Ascorbinsäurelösung (5 mM) zugegeben wurden. Die Dispersion wurde für 24 h bei 65 °C und 300 rpm unter N₂-Atmosphäre gerührt, bevor die Reaktion durch Abkühlen auf Raumtemperatur beendet wurde. Die verkapselten Suprapartikel wurden zweimal magnetisch separiert und in 1 mL einer wässrigen DTAB-Lösung (4.5 mg/mL) redispergiert.

8.8 Weitere experimentelle Methoden

8.8.1 Permeabilitätstests der in Mikroemulsion synthetisierten Polymerhüllen

Zu 1 mL einer 1 M Natriumthiocyanat-Lösung wurden zwischen 20–40 μL der aufgereinigten Partikellösungen gegeben. Um eine gleichbleibende Partikelkonzentration zu gewährleisten, wurde das Volumen der Partikellösung so gewählt, dass die Lösungen eine Absorbanz von 1 bei einer Wellenlänge von 300 nm und einer Schichtdicke von 10 mm im UV-Vis-Spektrum aufwiesen. Anschließend wurde zu 1 mL der so präparierten Lösung 1 mL 1 M HCl zugegeben, um eine Gesamtkonzentration von 0.5 M zu erhalten. In einer zweiten Versuchsreihe wurden je 50 μL einer 1 M Natriumthiocyanat-Lösung und einer 1 M HCl zu 3 mL einer Partikellösung mit einer Absorbanz von 1 bei einer Wellenlänge von 300 nm zugegeben, um eine finale HCl-Konzentration von 16 mM zu erhalten. In beiden Versuchsreihen wurde nach der Zugabe von HCl für 180 min alle 60 s ein UV-Vis-Spektrum zwischen 300–800 nm aufgenommen, um das Auflösen der Eisenoxid-Kernpartikel durch die Bildung eines Eisen(III)-thiocyanat-Komplexes zu verfolgen.³⁴⁵

8.8.2 Leitfähigkeitstiteration

Zu 50 mL Reinstwasser wurde unter Rühren ein definiertes Volumen (zwischen 2 und 4 mL) der zu analysierenden Partikellösung gegeben. Von der Lösung wurden anschließend 300 μL entnommen und mit 300 μL Salpetersäure in einem geschlossenen Analysierrohrchen bei 60 °C zersetzt. Der Eisengehalt wurde mittels F-AAS bestimmt, um die Partikelkonzentration in der Analyselösung berechnen zu können. Im Fall der carbon-säurefunktionalisierten Partikel wurde die Lösung in mehreren Zyklen durch das Anlegen eines Vakuums (10 mbar) und anschließendes Fluten mit Stickstoff entgast, bevor der pH-Wert der Lösung durch Zugabe von 0.1 M NaOH auf pH 11 eingestellt wurde. Nach erneutem Entgasen wurde die Lösung mit 0.1 M HCl titriert. Der pH der Lösungen der aminofunktionalisierten Nanopartikel wurde zuerst durch Zugabe von 0.1 M HCl auf pH 3.0 eingestellt, bevor die Lösung durch das Anlegen eines Vakuums (10 mbar) entgast wurde. Die Lösung wurde anschließend mit 0.1 M NaOH titriert. Der Titrant wurde jeweils über eine Präzisionsspritzenpumpe (neMESYS, Cetoni GmbH) mit einer Flussgeschwindigkeit von 0.2 $\mu\text{L}/\text{min}$ zugegeben. Die Leitfähigkeit wurde in Intervallen von 30 s mit

einem Labormessgerät LAB 875 (SI Analytics) ausgestattet mit einer TetraCon 925/LV Leitfähigkeitsmesszelle (WTW) aufgenommen. Alle Proben wurden mindestens bis zum Erreichen von pH 3.5 bzw. 10.5 titriert.

8.8.3 Bestimmung der Hansen-Löslichkeitsparameter von OPh

Vor der Bestimmung der Hansen-Löslichkeitsparameter (HSP – *Hansen-Solubility-Parameter*) wurde der Anteil des OPh Monoesters soweit wie möglich durch Kristallisation aus Aceton angereichert. Dazu wurden 10 mL der OPh Ausgangsmischung mit einer minimalen Menge (ca. 15 mL) Aceton bei 50 °C gelöst. Nach Rühren für 30 min wurde die Lösung zunächst auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend über Nacht bei 5 °C gelagert. Der gebildete farblose Feststoff wurde abfiltriert und das Lösungsmittel der filtrierten Lösung unter vermindertem Druck entfernt. Die Zusammensetzung des Produkts im Filtrat wurde mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie analysiert und zeigte einen Anteil von ca. 66 % des Monoesters (40 % vor Anreicherung). Der Anteil des Monoesters konnte anschließend weder durch die erneute Kristallisation des Diesters in Aceton noch durch die Kristallisation des Monoesters aus Hexan signifikant erhöht werden.¹⁶¹

Um den HSP von OPh zu ermitteln, wurde eine Reihe von „Gut/Schlecht“-Löslichkeitstests mit anschließendem sphärischen Fit durchgeführt.^{326,395} Dazu wurden jeweils 250 µL OPh mit 250 µL eines der verwendeten Lösungsmittel bei Raumtemperatur gemischt. Die Temperatur wurde über 9 °C auf 5 °C erniedrigt und das Löslichkeitsverhalten beobachtet. Die Lösungsmittel, in denen OPh bei niedrigen Temperaturen ausfiel, wurden als „schlechte“ Lösungsmittel markiert.³²⁵ Eine Auflistung der verwendeten Lösungsmittel und ihre HSP, die zur Berechnung des HSP von OPh verwendet wurden, sind in Tab. A.2 zu finden.

A Anhang

A.1 Elementaranalyse der Nanopartikel nach Ligandenaustausch

Tabelle A.1: Elementaranalyse der Nanopartikel nach Ligandenaustausch mit OPh, OPA und ODPa. Die Tabelle zeigt die mittels Elementaranalytik ermittelten Massenanteile. Darüber hinaus sind die berechneten Stoffmengenverhältnisse (C/P, H/C, Fe/O), der Organikanteil (OC) in Gew.%, sowie die Belegungsdichte (gd) in nm^{-2} aufgelistet.

Probe:	OPh1	OPh2	OPA	ODPA
Element	Massenanteil in % / Berechnete Daten			
C	7.81	21.64	9.27	10.10
H	1.28	3.51	1.54	1.78
P	1.11	2.39	1.20	1.38
Fe	63.79	50.77	62.52	59.83
O _{lig}	2.29	4.94	1.87	2.14
O _{IO}	23.72	16.75	23.60	24.77
C/P	18.14	23.35	19.82	18.87
H/C	1.95	1.93	1.98	2.09
Fe/O	0.77	0.87	0.76	0.69
OC	12.5	32.5	13.9	15.4
gd	3.56	10.66	3.52	3.85

Der in der Tabelle ausgewiesene Sauerstoffanteil wurde als einzig verbleibendes Element angenommen und aus der Differenz aller anderen Elemente von 100 % berechnet. Zudem wurde die Zugehörigkeit zum Liganden bzw. zum Eisenoxid-Nanopartikel aufgeschlüsselt, indem für OPh1 und OPh2 je vier bzw. für OPA und ODPa drei Sauerstoffatome pro Phosphoratom angenommen wurden.

A.2 Bestimmung des HSP von OPh

Tabelle A.2: HSP-Bestimmung: Übersicht der verwendeten Lösungsmittel. Gezeigt sind die Löslichkeitsparameter aufgeschlüsselt nach Dispersions- (δD), polaren (δP) und Wasserstoffbrückenwechselwirkungen (δH), der erzielte Score während der Löslichkeitstests (1 = löslich, 0 = unlöslich), die Distanz zur bestimmten Position des OPh-Moleküls (15.3, 7.5, 13.5), sowie die Relative-Energie-Distanz (RED) im 3D-Hansenraum.

Lösungsmittel	δD	δP	δH	Score	Distanz	RED
Aceton	15.5	10.4	7.0	1	7.1	0.7
Acetonitril	15.3	18	6.1	0	12.9	1.26
1-Butanol	16.0	5.7	15.8	1	3.2	0.31
<i>t</i> -Butanol	15.2	5.1	14.7	1	2.68	0.26
ϵ -Caprolacton	19.7	15.0	7.4	0	13.0	1.28
Chloroform	17.8	3.1	5.7	1	10.2	1.00
<i>m</i> -Cresol	18.5	6.5	13.7	1	6.4	0.63
Cyclohexan	16.8	0.0	0.2	0	15.5	1.52
Dichlormethan	17.0	7.3	7.1	1	7.2	0.70
Diethylether	14.5	2.9	4.6	1	10.1	0.99
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	17.4	13.7	11.3	1	7.8	0.76
Dimethylsulfoxid	18.4	16.4	10.2	0	11.3	1.11
1,3-Dioxolan	18.1	6.6	9.3	1	6.9	0.68
Ethanol	15.8	8.8	19.4	1	6.2	0.60
Ethylacetat	15.8	5.3	7.2	1	6.7	0.65
Ethylenglycol	17.0	11.0	26.0	0	13.4	1.32

Fortsetzung: HSP-Bestimmung: Übersicht der verwendeten Lösungsmittel

Lösungsmittel	δD	δP	δH	Score	Distanz	RED
Hexan	14.9	0.0	0.0	0	15.4	1.51
Methanol	14.7	12.3	22.3	1	10.2	1.00
<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon	18.0	12.3	7.2	1	9.5	0.93
1-Pentanol	15.9	5.9	13.9	1	2.0	0.19
1-Propanol	16.0	6.8	17.4	1	4.2	0.41
2-Propanol	15.8	6.1	16.4	1	3.4	0.33
Tetrahydrofuran	16.8	5.7	8.0	1	6.4	0.63
Toluol	18.0	1.4	2.0	0	14.0	1.37

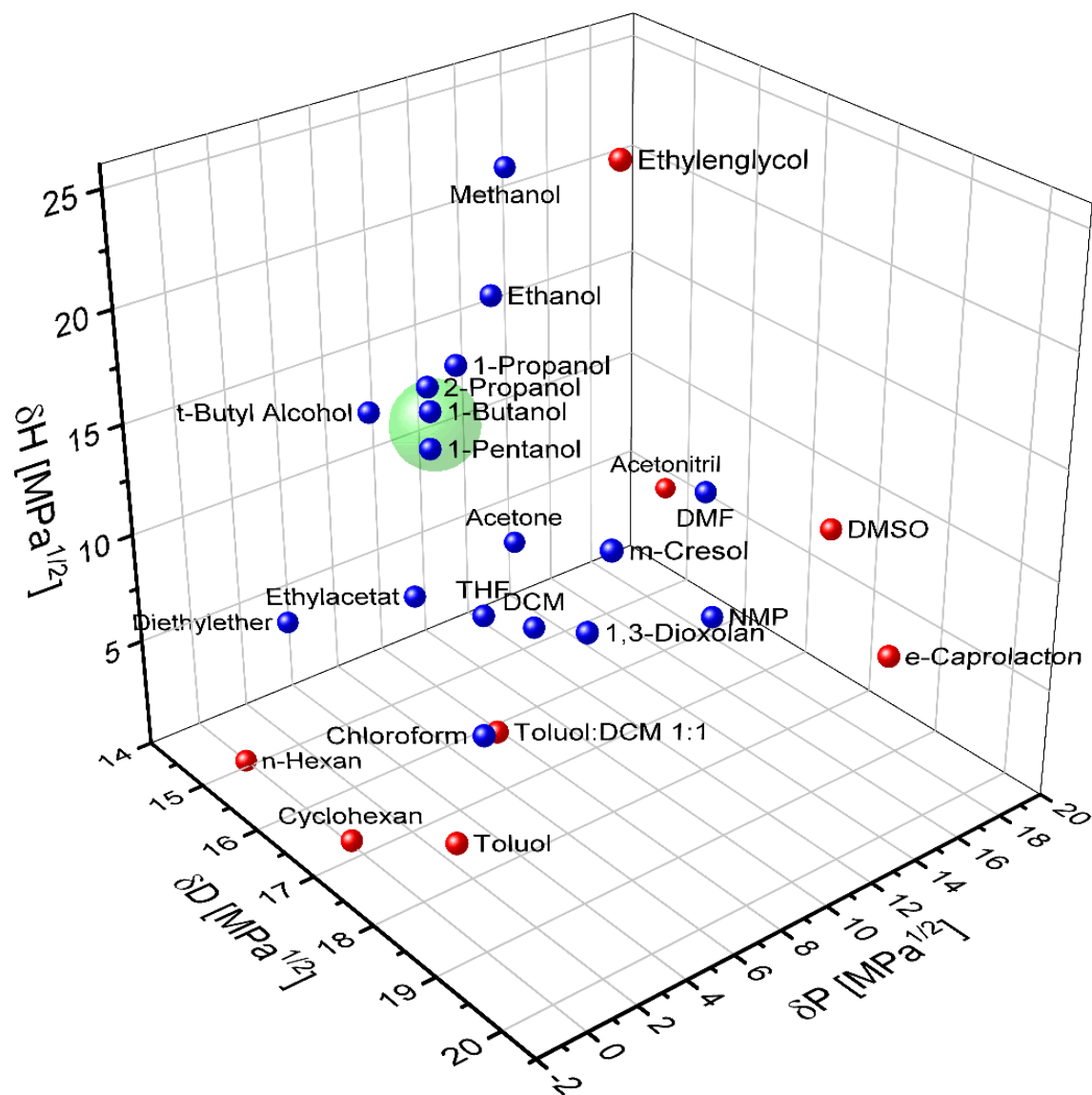


Abbildung A.1: Darstellung der getesteten Lösungsmittel im HSP-Raum. Die blauen und roten Datenpunkte zeigen die guten bzw. schlechten Lösungsmittel. Der grüne Datenpunkt beschreibt die mittels Fit ermittelte Lage des OPh-Moleküls.

A.3 ATR-FTIR-Spektren

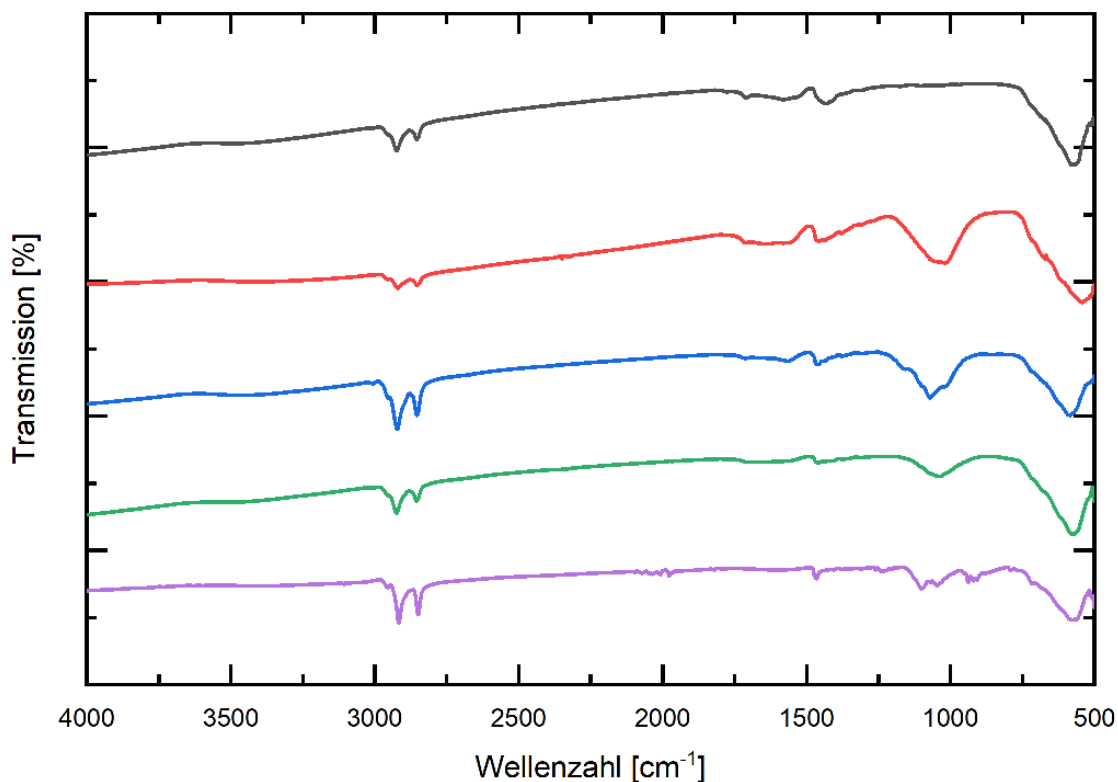


Abbildung A.2: FTIR-Spektren der mit OPh, OPA und ODPA modifizierten Nanopartikel. Die gezeigten Spektren entsprechen den Proben modifiziert mit OA (schwarz), OPh1 (rot), OPh2 (blau), OPA (grün) und ODPA (violett).

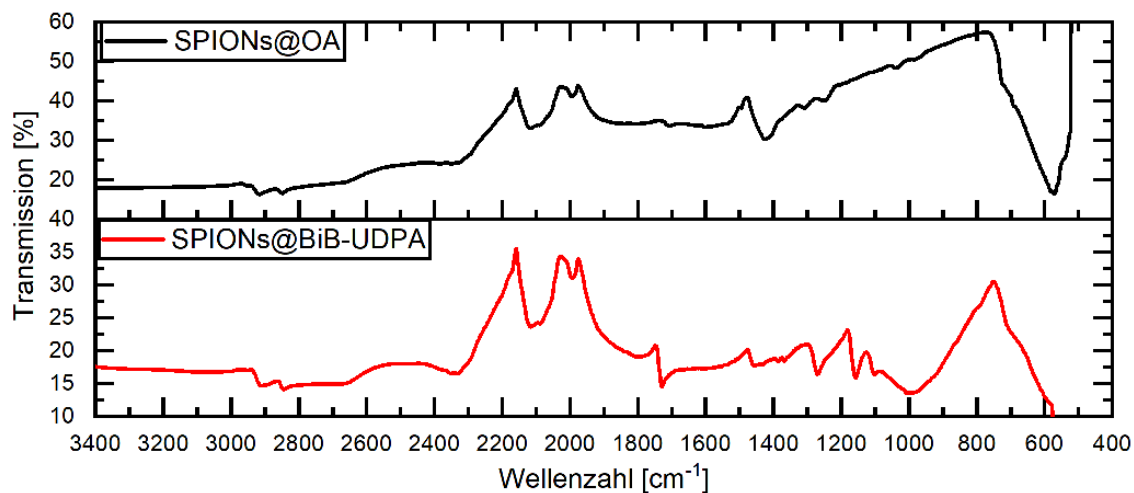


Abbildung A.3: FTIR-Spektrum von SPIONs@BiB-UDPA. Zum Vergleich ist das entsprechende Spektrum vor dem Ligandenaustausch (SPIONs@OA) gezeigt.

A.4 Größenverteilungen nach DLS

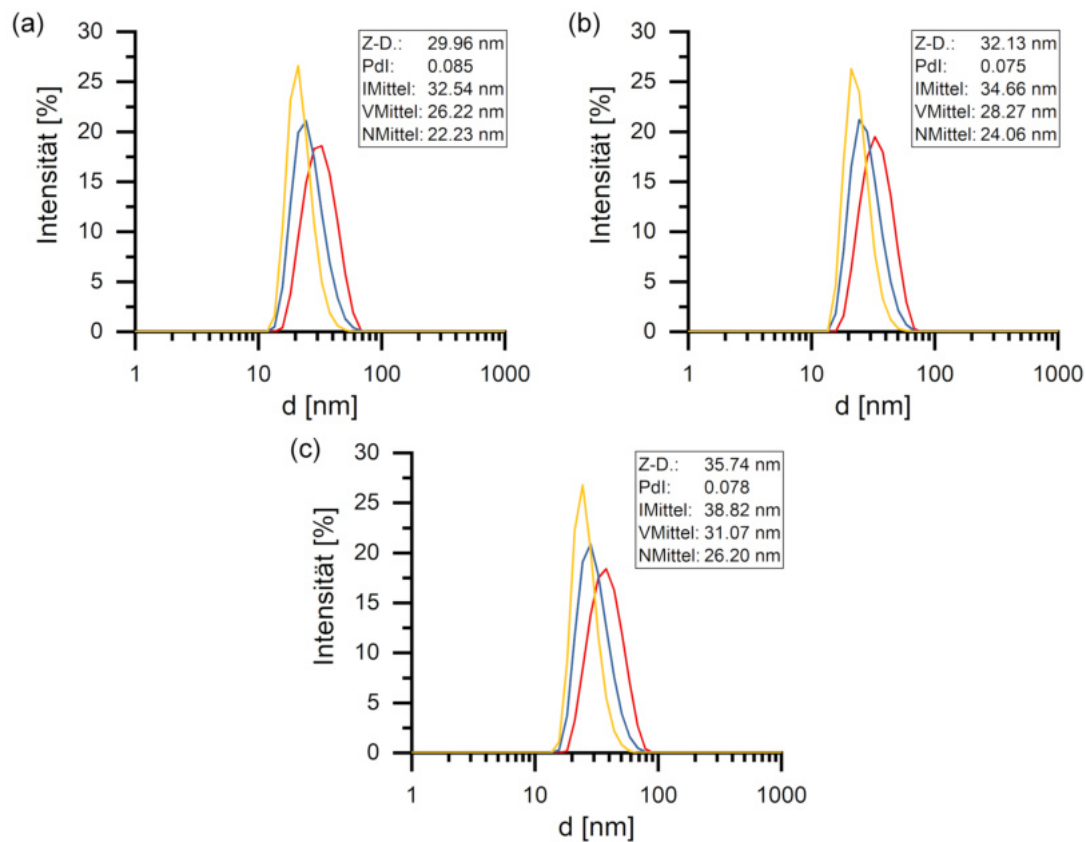


Abbildung A.4: DLS: Variation der Schalendicke verkapselter Eisenoxid-Nanopartikel. Die eingesetzten Monommengen waren 70 (a), 140 (b) und 280 μL (c). Gezeigt sind die Größenverteilungen gewichtet nach Intensität (rot), Volumen (blau) und Anzahl (gelb).

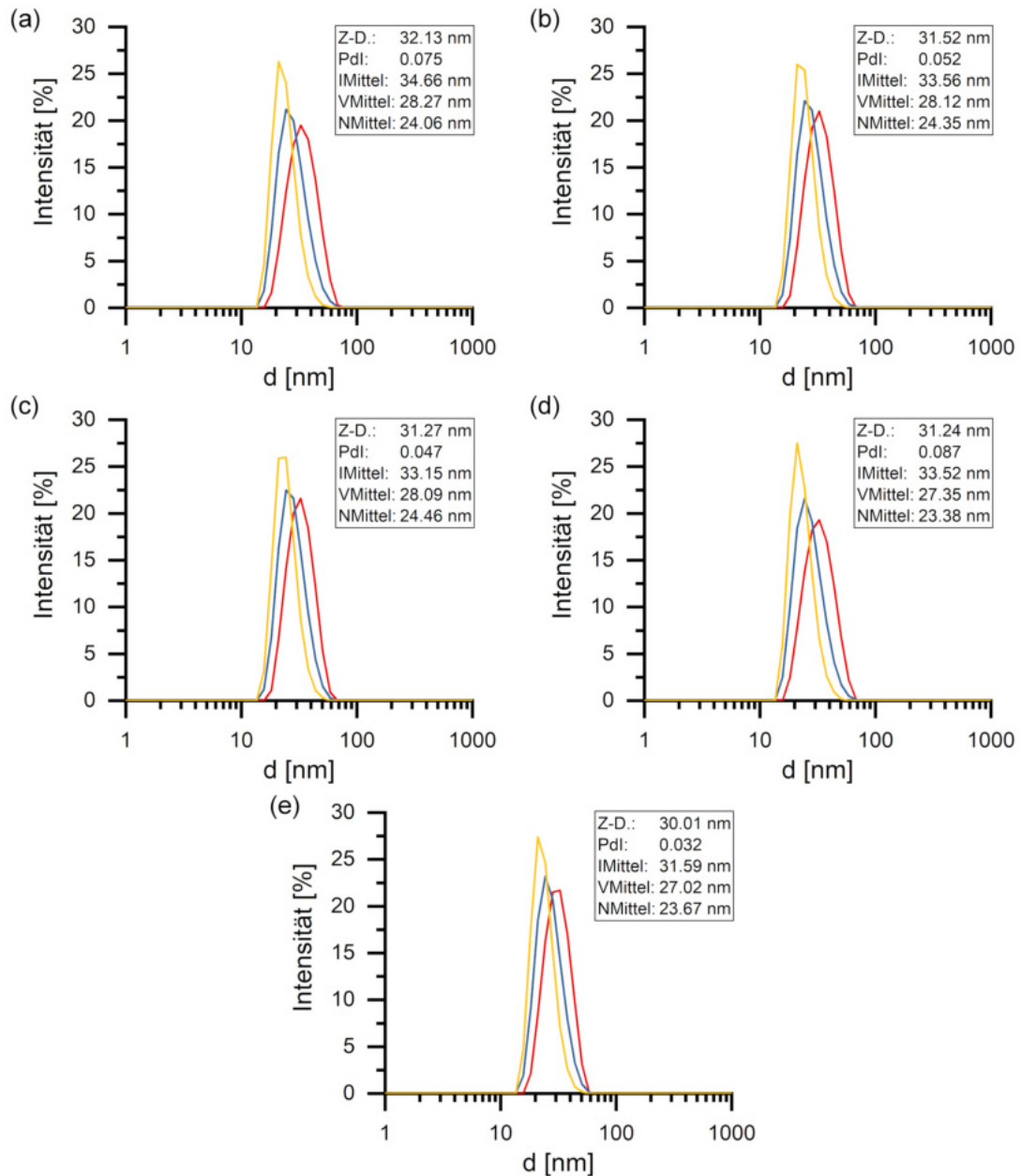


Abbildung A.5: DLS: Variation der Quervernetzung verkapselter Eisenoxid-Nanopartikel. Bei der Verkapselung wurden 50 (a), 33 (b), 25 (c), 10 (d) bzw. 0 vol% DVB eingesetzt. Gezeigt sind die Größenverteilungen gewichtet nach Intensität (rot), Volumen (blau) und Anzahl (gelb).

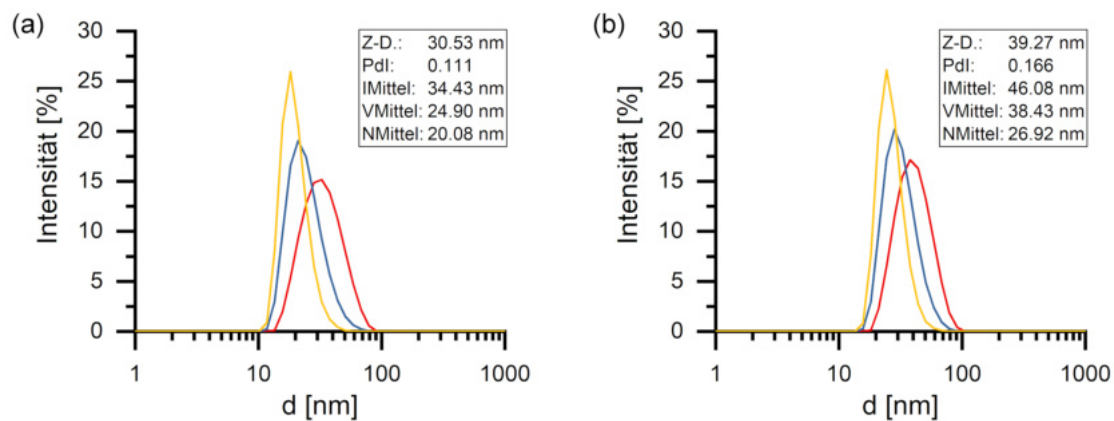


Abbildung A.6: DLS: Variation des verwendeten Tensids. Zur Verkapselung wurden die Tenside Brij O20 (a) und Brij S20 (b) unter sonst gleichen Bedingungen verwendet. Gezeigt sind die Größenverteilungen gewichtet nach Intensität (rot), Volumen (blau) und Anzahl (gelb).

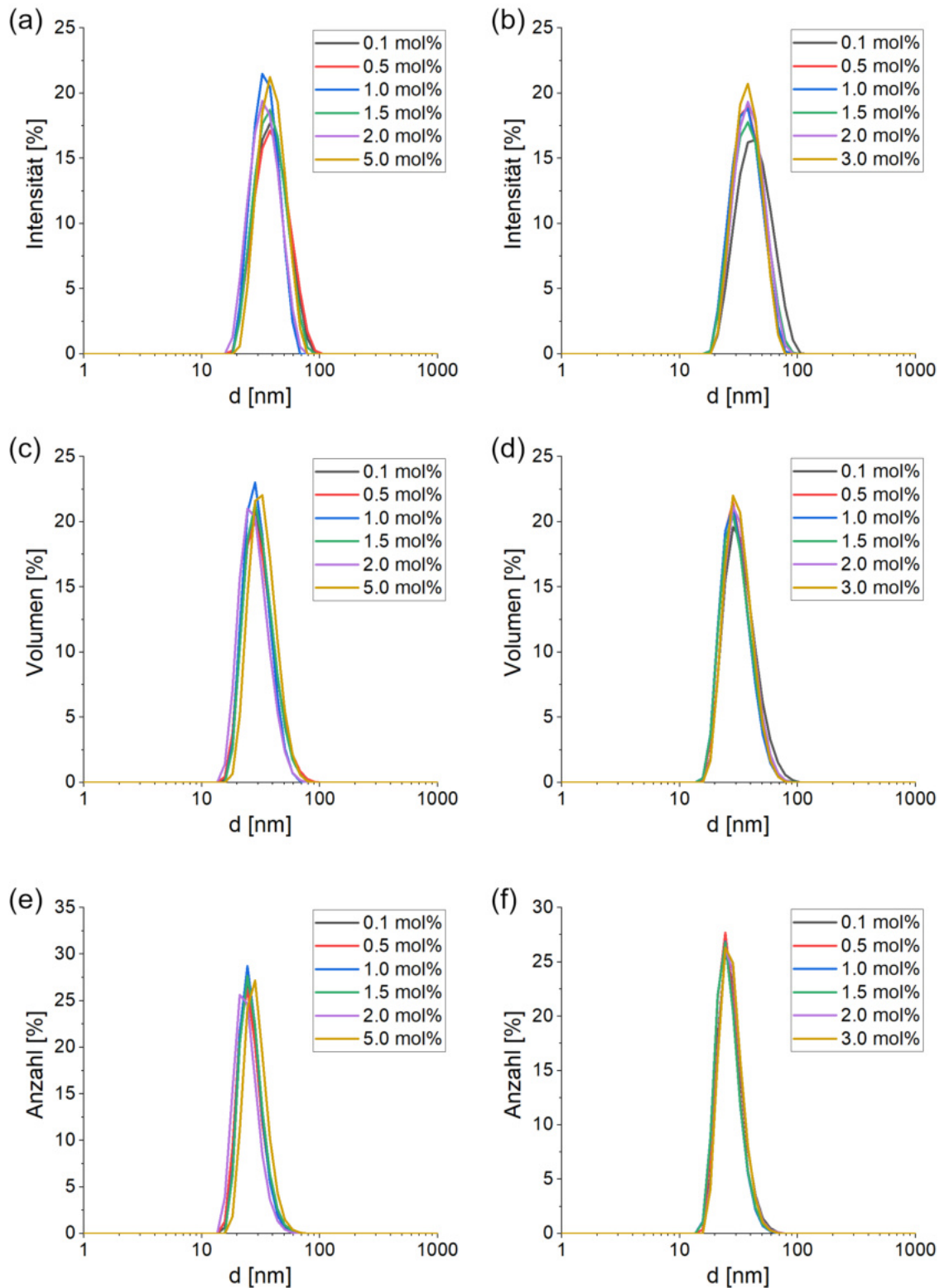


Abbildung A.7: DLS: *In situ*-Funktionalisierung der Polymerhüllen. Gezeigt sind die Größenverteilungen gewichtet nach Intensität (a, b), Volumen (c, d) und Anzahl (e, f) für die mit Carbonsäure- (a, c, e) und Aminogruppen (b, d, f) modifizierten Kompositpartikel. Die Verkapselungsreaktionen wurden bei pH 6-7 durchgeführt.

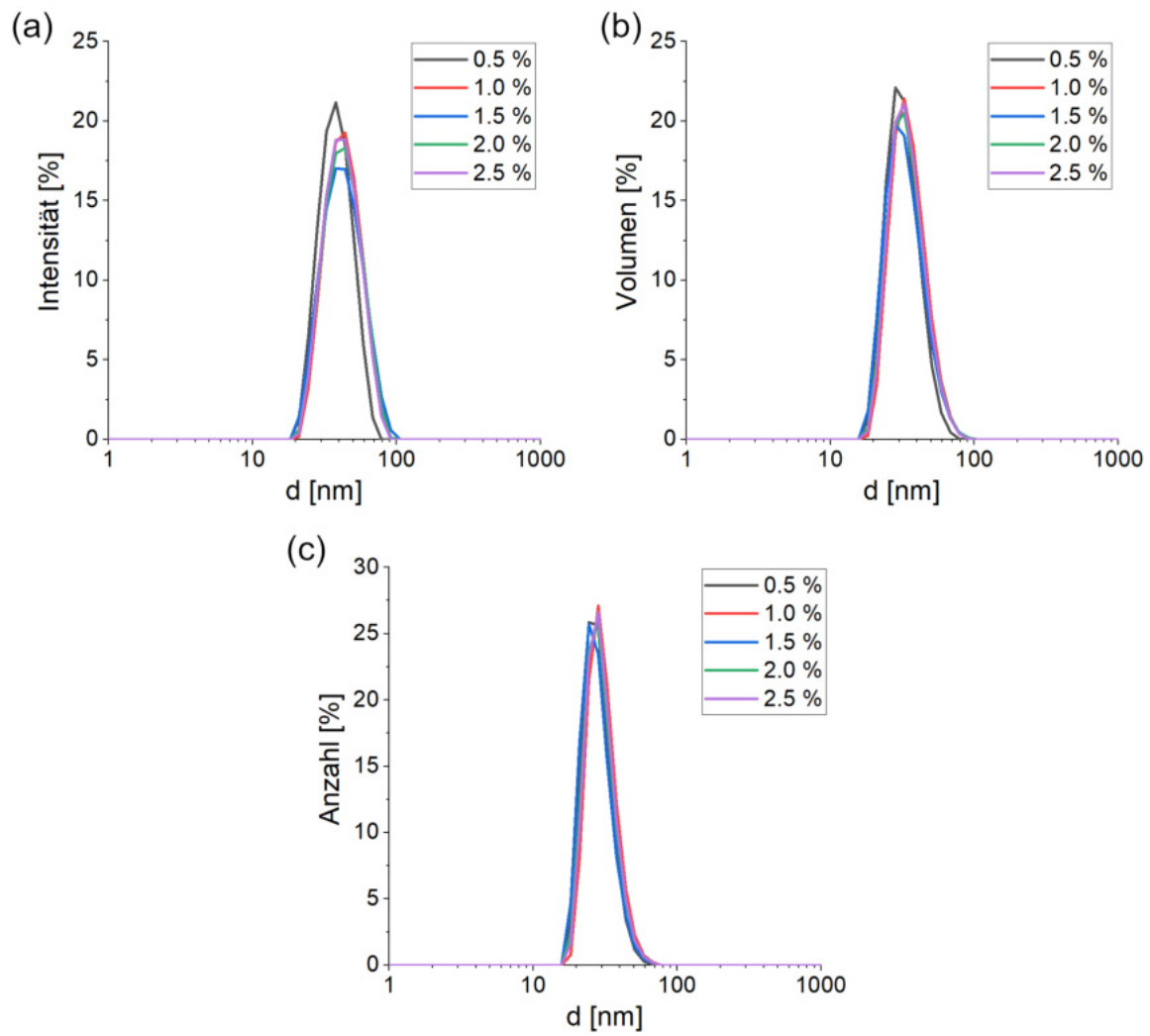


Abbildung A.8: DLS: *In situ*-Funktionalisierung der Polymerhüllen bei pH 11. Gezeigt sind die Größenverteilungen gewichtet nach Intensität (a), Volumen (b) und Anzahl (c).

A.5 Größenstatistiken

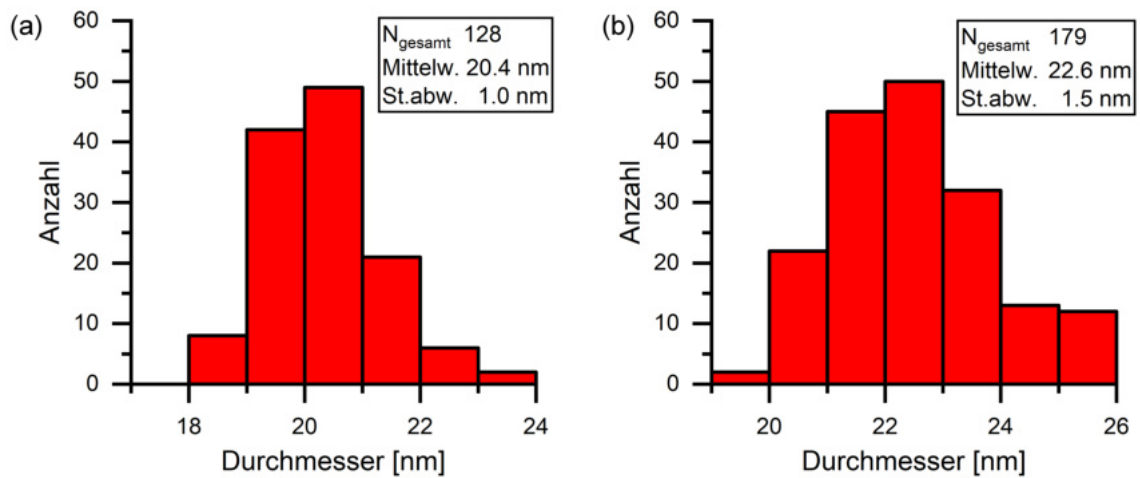


Abbildung A.9: Größenstatistik zur Bestimmung der unterschiedlichen Schalendicke. Die Abbildung zeigt die Größenstatistik der mit 140 (a) bzw. 280 μL (b) Monomer verkapselten Nanopartikel. Die Größe der einzelnen Partikel wurde ermittelt, indem der Durchmesser über das Zentrum der Eisenoxid-Nanopartikel in verschiedenen Richtungen gemessen wurde. Die mit 280 μL Monomer verkapselten Partikel (b) zeigten einen um 2.2 nm vergrößerten mittleren Durchmesser, woraus eine um 1.1 nm dickere Polymerschale folgt.

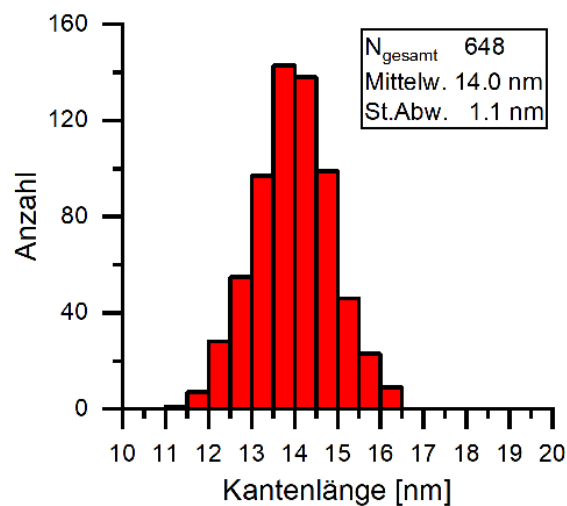


Abbildung A.10: Größenstatistik der zur Verkapselung eingesetzten kubischen Eisenoxid-Nanopartikel.

A.6 Leitfähigkeitstitrationskurven

In diesem Abschnitt sind die Leitfähigkeitstitrationskurven der verschiedenen verkapselten und modifizierten Nanopartikelproben dargestellt. Alle Proben wurden vor der Messung entgast, um den Einfluss von in der wässrigen Phase gelöstem CO_2 zu minimieren. Die carbonsäurefunktionalisierten Proben wurden von pH 11 nach pH 3 titriert, die aminofunktionalisierten Proben in umgekehrter Richtung. Die blauen Linien repräsentieren die jeweiligen Fit-Funktionen, um die Knickpunkte der Kurven zu bestimmen. Im Fall der bei pH 11 verkapselten und aminofunktionalisierten Proben war eine Bestimmung der Knickpunkte nicht möglich, da die drei zu erwartenden Bereiche der Titrationskurve nicht hinreichend klar voneinander abgegrenzt waren, um die entsprechenden Fit-Funktionen anzulegen. Wie in Kap. 6.2.2 diskutiert wurde, konnte der Ursprung dieses Verhaltens nicht abschließend geklärt werden.

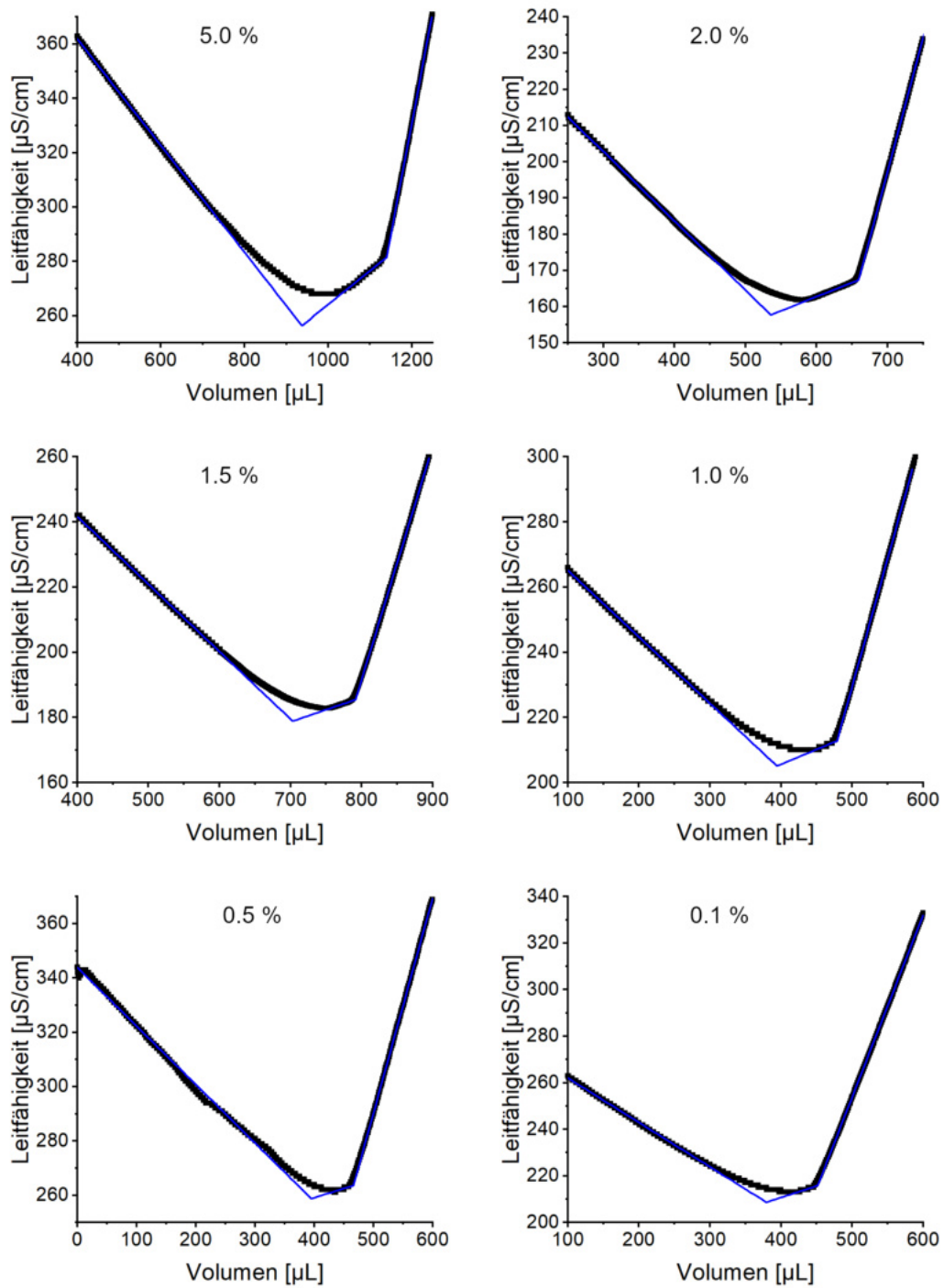


Abbildung A.11: Leitfähigkeitstitrationskurven der carboxylfunktionalisierten Proben. Gezeigt sind die gemessenen Datenpunkte (schwarz) sowie die zur Analyse der Knickpunkte verwendeten Fits (blau).

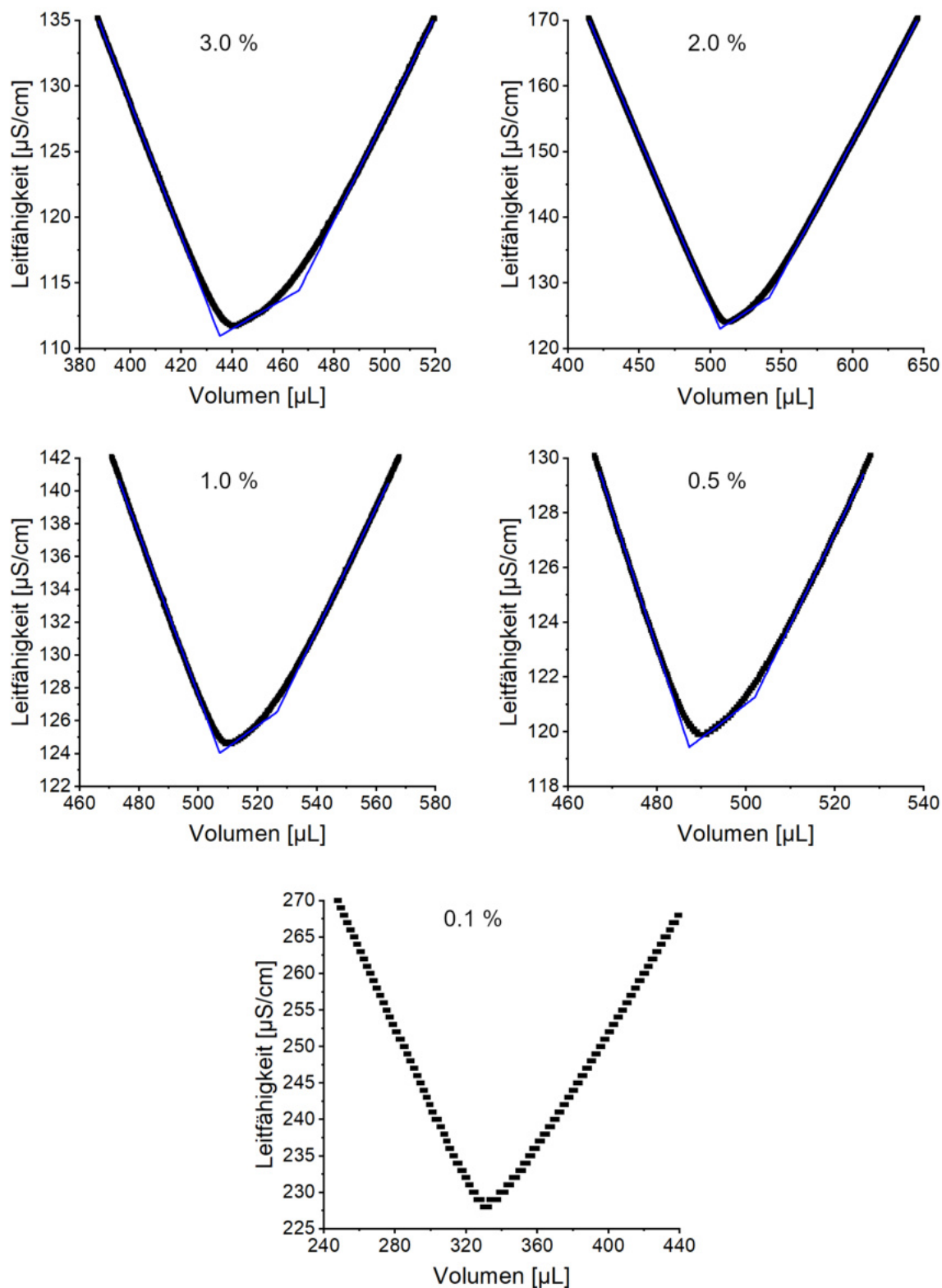


Abbildung A.12: Leitfähigkeitstiteration der bei pH 9.5 aminofunktionalisierten Proben. Gezeigt sind die gemessenen Datenpunkte (schwarz) sowie die zur Analyse der Knickpunkte verwendeten Fits (blau).

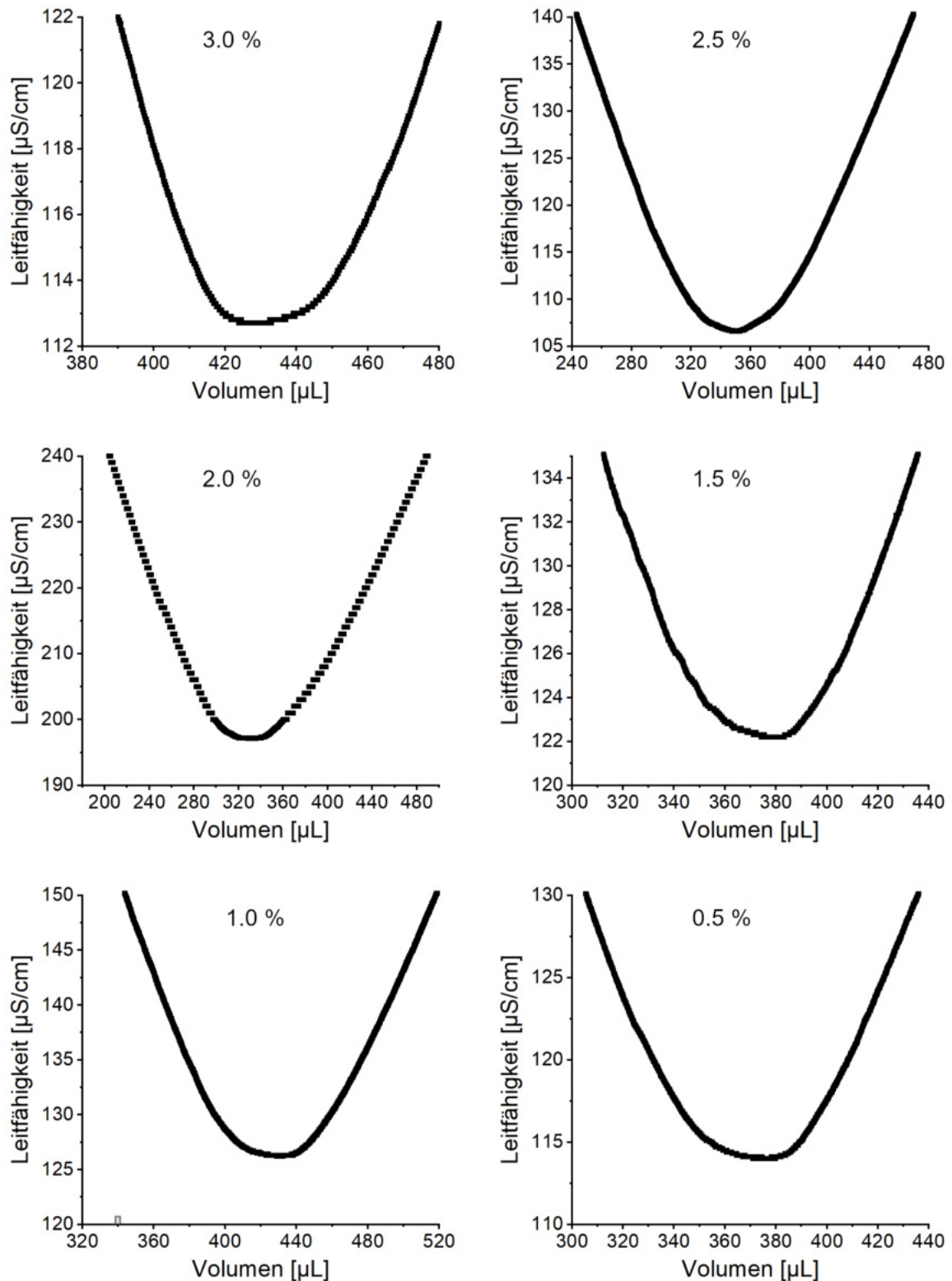


Abbildung A.13: Leitfähigkeitstiteration der bei pH 11 aminofunktionalisierten Proben. Gezeigt sind die gemessenen Datenpunkte. Die verlässliche Bestimmung der Knickpunkte war aufgrund der nicht eindeutigen Abgrenzung der erwarteten Segmente zueinander nicht möglich.

A.7 Berechnung der theoretischen Anzahl funktioneller Gruppen der verkapselten und modifizierten Nanopartikel

Um die Effizienz der *in situ*-Modifikation der mittels oberflächeninitiiertes AGET-ATRP synthetisierten Polymerhüllen auf Eisenoxid-Nanopartikeln zu berechnen, wurde die theoretische Anzahl funktioneller Gruppen pro Nanopartikel abgeschätzt. Dazu wurde angenommen, dass sämtliches Monomer vollständig umgesetzt wird und das Polymer ausschließlich in Mizellen, die Eisenoxid-Nanopartikel enthalten, gebildet wird. Zunächst wurde die Anzahl der eingesetzten Nanopartikel N_{NP} anhand der eingesetzten Masse m von 20 mg nach Gleichung A.1 berechnet.

$$N_{\text{NP}} = \frac{w_{\text{Fe}} m N_{\text{A}} V_{\text{EZ}}}{32 M_{\text{Fe}} \pi r^3} \quad (\text{A.1})$$

Darin sind w_{Fe} der mittels Elementaranalytik bestimmte Eisenanteil, N_{A} die Avogadro-Konstante, V_{EZ} das Volumen der Elementarzelle, M_{Fe} die atomare Masse des Eisens und r der Partikelradius. Die theoretische Anzahl der funktionellen Gruppen pro Kompositpartikel N_{FG} wurde nach Gleichung A.2 berechnet.

$$N_{\text{FG}} = \frac{N_{\text{Monomer}}}{N_{\text{NP}}} = \frac{n_{\text{Monomer}} N_{\text{A}}}{N_{\text{NP}}} = \frac{32 n_{\text{Monomer}} M_{\text{Fe}} \pi r^3}{w_{\text{Fe}} m V_{\text{EZ}}} \quad (\text{A.2})$$

Darin beziehen sich N_{Monomer} und n_{Monomer} auf die absolute Anzahl bzw. die Stoffmenge des funktionellen Monomers 4-Vinylbenzoesäure oder 4-Vinylbenzylamin.

A.8 Rietveld-Analyse

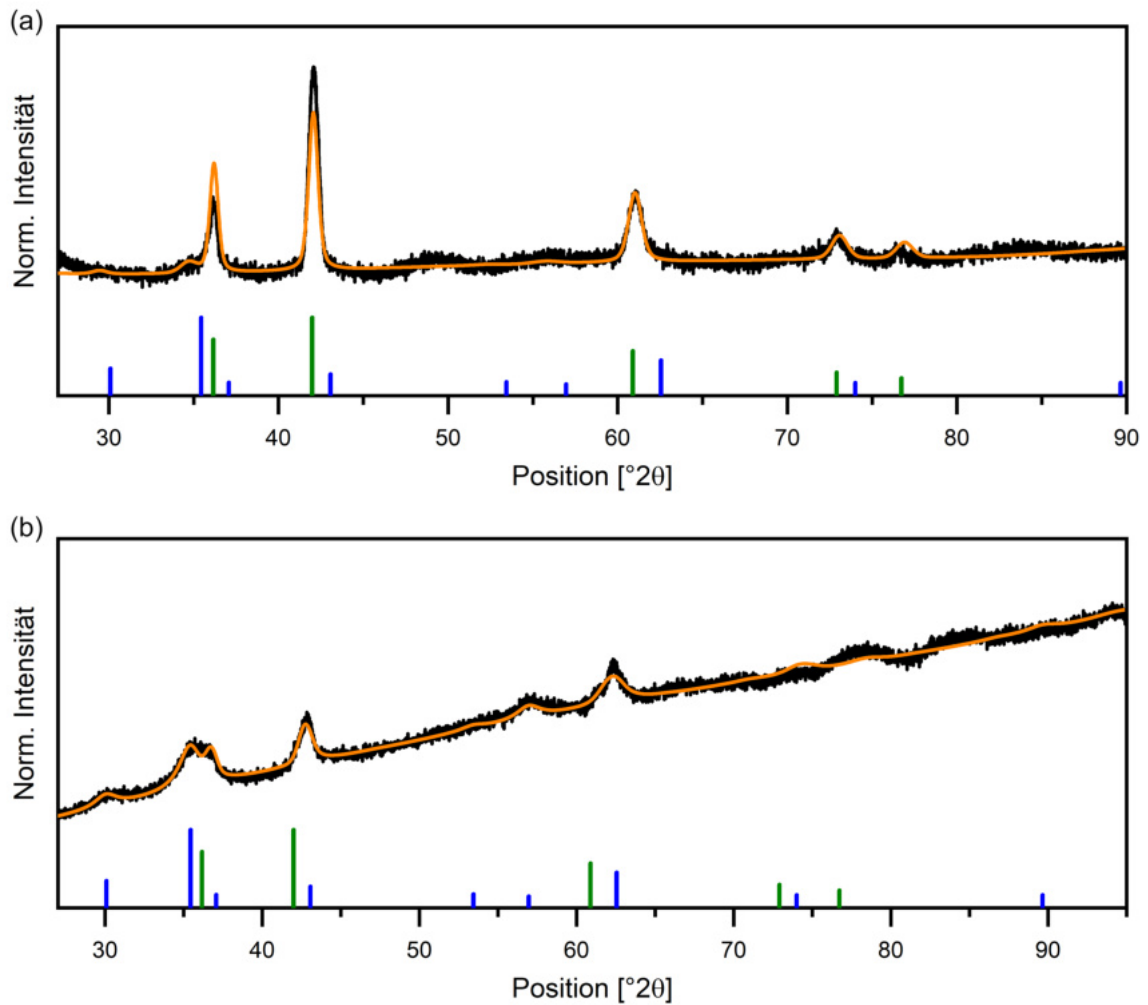


Abbildung A.14: Rietveld-Analyse kubischer Eisenoxid Nanopartikel. Gezeigt sind die gemessenen Diffraktogramme (schwarz) mit den Fits der rekonstruierten Strukturen (orange) nach der Aufreinigung und Präparation unter Sauerstoffausschluss (a) bzw. in Anwesenheit von Sauerstoff aus der Luft (b). Als Referenzen sind die während der Rietveld-Analyse verwendeten Reflexe von Magnetit (blau, AMCSD code 0017981)³⁸² und Wüstit (grün, AMCSD code 0018069)³⁸³ gezeigt.









Tabelle A.3: Zusammenfassung der Rietveld-Analyse

	Unoxidiert	Oxidiert
Wüstit-Anteil	89.3	21.1
Magnetit-Anteil	10.7	78.9
a_{Wuestit} in nm	0.429	0.423
a_{Magnetit} in nm	0.856	0.840
σ	1.852	1.407
RWP in %	3.345	1.888

A.9 Chemikalienverzeichnis

Die im Rahmen dieser Dissertation verwendeten Chemikalien sind in Tab. A.4 aufgeführt.























Tabelle A.4: Verwendete Chemikalien³⁹⁶

Substanz	Symbol	H-Sätze	P-Sätze
Aceton	 	225, 319, 336, EUH066	210, 240, 305+351+338, 403+233
Amberlite IR120 H	Kein gefährlicher Stoff gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008		
Amberlyst 15H	Kein gefährlicher Stoff gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008		
Ammoniumchlorid		302, 319	301+312+330, 305+351+338
L-Ascorbinsäure	Kein gefährlicher Stoff gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008		
<i>N,N</i> -Bis(2-pyridylmethyl)octadecylamin	Nicht vollständig untersuchter Stoff		
Brij O20		315, 318	280, 305+351+338
Brij S20		302	264, 270, 301+312, 501
11-Bromo-1-(tetrahydropyranyloxy)undecan	Nicht vollständig untersuchter Stoff		
11-(2-Bromoisobutyrat)undecyl-1-diethylphosphonat	Nicht vollständig untersuchter Stoff		
11-(2-Bromoisobutyrat)undecyl-1-phosphonsäure		315, 319, 335	280, 305+351+338, 337+313
α -Bromoisobutyrylbromid	 	314	280, 301+330+331, 303+361+353, 305+351+338, 310

Fortsetzung: Verwendete Chemikalien

Substanz	Symbol	H-Sätze	P-Sätze
Bromotrimethylsilan		226, 300+310, 314, 331, 410	210, 273, 280, 301+310+330, 303+361+353, 305+351+338+310
11-Bromoundecan-1-ol	Kein gefährlicher Stoff gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008		
Chloroform		302, 315, 319, 331, 336, 351, 361d, 372, 412	201, 273, 301+312+330, 302+352, 304+340+311, 308+313
2-(Chloromethyl)-pyridin Hydrochlorid		302, 314	260, 280, 301+312+330, 301+330+331, 303+361+353, 305+351+338
Dichlormethan		315, 319, 336, 351	201, 202, 261, 302+352, 305+351+338, 308+313
Diethylether		224, 302, 336, EUH019, EUH066	210, 301+312+330, 403+233
11-(Diethylphosphonyl)-1-(2-tetrahydropyran-2-yl)oxy)-undecan	Nicht vollständig untersuchter Stoff		
11-(Diethylphosphonyl)undecanol	Nicht vollständig untersuchter Stoff		
3,4-Dihydro-2H-pyran		225, 315, 317, 319, 412	210, 233, 273, 280, 303+361+353, 305+351+338
Dinatriumcarbonat		319	264, 280, 305+351+338, 337+313
Divinylbenzol		302, 315, 317, 318, 335, 412	261, 273, 280, 301+312, 302+352, 305+351+338
Dodecyltrimethylammoniumbromid		301, 315, 319, 410	264, 270, 273, 301+310, 302+352, 305+351+338
Eisenhydroxidoxid	Kein gefährlicher Stoff gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008		
Ethanol		225, 319	210, 305+351+338

Fortsetzung: Verwendete Chemikalien

Substanz	Symbol	H-Sätze	P-Sätze
Ethylacetat	 	225, 319, 336	210, 233, 240, 241, 242, 305+351+338
<i>n</i> -Hexan	   	225, 304, 315, 336, 361f, 373, 411	201, 210, 273, 301+310+331, 302+352, 308+313
Isopropanol	 	225, 319, 336	210, 233, 240, 241, 242, 305+351+338
Kaliumchlorid	Kein gefährlicher Stoff gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008		
Kupfer(II)bromid	  	302, 314, 410	260, 273, 280, 303+361+353, 304+340+310, 305+351+338+310, 391
Magnesiumsulfat	Kein gefährlicher Stoff gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008		
Methanol	  	225, 301+311+331, 370	210, 233, 280, 301+310, 303+361+353, 304+340+311
Methyl- <i>tert</i> -butylether	 	225, 315	210, 233, 240, 241, 241, 303+361+353
Natriumchlorid	Kein gefährlicher Stoff gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008		
Natriumhydrogen- carbonat	Kein gefährlicher Stoff gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008		
Natriumhydroxid		290, 314	280, 301+330+331, 305+351+338, 308+310
Natriumiodid		400	273
Natriumoleat	Kein gefährlicher Stoff gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008		
Natriumthiocyanat	 	302+312+332, 318, 412, EUH032	261, 280, 301+312+330, 305+351+338+310
1-Octadecen		304, EUH066	273, 301+310+331, 405, 501
<i>cis</i> -9-Octadecenyl- phosphat		315, 319	264, 280, 302+352+332+313+362+364, 305+351+338+337+313
<i>cis</i> -9-Octadecenyl- phosphonsäure	Nicht vollständig untersuchter Stoff		

Fortsetzung: Verwendete Chemikalien

Substanz	Symbol	H-Sätze	P-Sätze
<i>cis</i> -9-Octadecenylphosphonsäurediethylester		Nicht vollständig untersuchter Stoff	
Octadecylamin		304, 315, 318, 373, 410	273, 280, 301+330+331, 302+352, 305+351+338+310, 314
Octadecylphosphonsäure		Kein gefährlicher Stoff gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008	
Oleylchlorid		Kein gefährlicher Stoff gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008	
Ölsäure		Kein gefährlicher Stoff gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008	
Salpetersäure		272, 290, 314, 331	210, 280, 301+330+331, 303+361+353, 304+340+311, 305+351+338+310
Salzsäure		290, 314, 335	234, 261, 271, 280, 303+361+353, 305+351+338
Styrol		226, 315, 319, 332, 361d, 372	210, 302+352, 305+351+338, 314
Tetrahydrofuran		225, 302, 319, 335, 336, 351, EUH019	201, 202, 210, 301+312, 305+351+338, 308+313
Toluol		225, 304, 315, 336, 361d, 373, 412	201, 210, 273, 301+310, 303+361+353, 331
<i>p</i> -Toluolsulfonsäure Monohydrat		290, 314, 412	234, 260, 273, 280, 303+361+353, 305+351+338
Triethylamin		225, 302, 311+331, 314, 335	210, 280, 303+361+353, 304+340+310, 305+351+338, 403+233
Triethylphosphit		226, 302, 317, 412	210, 280, 301+312+330, 370+378
4-Vinylbenzoesäure		315, 319, 335	302+352, 305+351+338

Fortsetzung: Verwendete Chemikalien


Substanz	Symbol	H-Sätze	P-Sätze
4-Vinylbenzylamin		315, 319	264, 280, 302+352+332+313+362+364, 305+351+338+337+313

Tabelle A.5: Verwendete kanzerogene, mutagene oder reproduktionstoxische Gefahrstoffe (KMR).³⁹⁷ Die Kategorisierung nach TRGS 905 ist aufgeschlüsselt nach Karzinogen (K), Keimzellmutagen (M), Entwicklungsschädigend (R_D) und Fruchtbarkeitsgefährdend (R_F).

CAS-Nummer	Substanz	Verwendete Menge	Kategorie
67-66-3	Chloroform	10 L	K 1B, M 2, R _D 2
75-09-2	Dichlormethan	10 L	K 2
110-54-3	<i>n</i> -Hexan	10 L	R _F 2
100-42-5	Styrol	100 mL	R _D 2
109-99-9	Tetrahydrofuran	10 L	K 2
108-88-3	Toluol	30 L	R _D 2

Literatur

- (1) Sarikaya, M. *PNAS* **1999**, *96*, 14183–14185.
 - (2) Mayer, G.; Sarikaya, M. *Exp. Mech.* **2002**, *42*, 395–403.
 - (3) Aksay, I. A.; Weiner, S. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1998**, *3*, 219–220.
 - (4) Kaplan, D. L. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1998**, *3*, 232–236.
 - (5) Tong, H.; Hu, J.; Ma, W.; Zhong, G.; Yao, S.; Cao, N. *Biomaterials* **2002**, *23*, 2593–2598.
 - (6) Li, X.; Nardi, P. *Nanotechnology* **2004**, *15*, 211–217.
 - (7) Rubner, M. *Nature* **2003**, *423*, 925–926.
 - (8) Li, X.; Chang, W.-C.; Chao, Y. J.; Wang, R.; Chang, M. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 613–617.
 - (9) Meyers, M. A.; Chen, P.-Y.; Lin, A. Y.-M.; Seki, Y. *Prog. Mater. Sci.* **2008**, *53*, 1–206.
 - (10) Kessler, H.; Ballarini, R.; Mullen, R. L.; Kuhn, L. T.; Heuer, A. H. *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *5*, 157–166.
 - (11) Kamat, S.; Su, X.; Ballarini, R.; Heuer, A. H. *Nature* **2000**, *405*, 1036–1040.
 - (12) Kumar, S. K.; Krishnamoorti, R. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering* **2010**, *1*, 37–58.
 - (13) Weiner, S.; Wagner, H. D. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1998**, *28*, 271–298.
 - (14) Li, X.; Bhushan, B. *Mater. Charact.* **2002**, *48*, 11–36.
 - (15) Li, X.; Bhushan, B. *Surf. Coat. Technol.* **2003**, *163-164*, 521–526.
 - (16) Li, X.; Bhushan, B.; Takashima, K.; Baek, C.-W.; Kim, Y.-K. *Ultramicroscopy* **2003**, *97*, 481–494.
 - (17) Sun, J.; Bhushan, B. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 7617–7632.
-

-
- (18) Vasiliev, V. V.; Morozov, E. V., Introduction in *Advanced Mechanics of Composite Materials and Structures*, 4. Aufl.; Elsevier: 2018, S. xvii–xxv.
- (19) Soutis, C. *Materials Science and Engineering: A* **2005**, *412*, 171–176.
- (20) Rezaei, F.; Yunus, R.; Ibrahim, N. A.; Mahdi, E. S. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **2008**, *47*, 351–357.
- (21) Kickelbick, G. *Chem. unserer Zeit* **2005**, *39*, 46–53.
- (22) Sanchez, C.; de A. A. Soler-Illia, G. J.; Ribot, F.; Lalot, T.; Mayer, C. R.; Cabuil, V. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3061–3083.
- (23) Brigger, I.; Dubernet, C.; Couvreur, P. *Adv. Drug Delivery Rev.* **2002**, *54*, 631–651.
- (24) Ladj, R.; Bitar, A.; Eissa, M. M.; Fessi, H.; Mugnier, Y.; Dantec, R. L.; Elaissari, A. *Int. J. Pharm.* **2013**, *458*, 230–241.
- (25) Vert, M.; Doi, Y.; Hellwich, K.-H.; Hess, M.; Hodge, P.; Kubisa, P.; Rinaudo, M.; Schué, F. *Pure Appl. Chem.* **2012**, *84*, 377–410.
- (26) Moeinzadeh, S.; Jabbari, E., Nanoparticles and Their Applications in *Springer Handbook of Nanotechnology*; Springer Berlin Heidelberg: 2017, S. 335–361.
- (27) Kelly, K. L.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; Schatz, G. C. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *107*, 668–677.
- (28) Link, S.; El-Sayed, M. A. *Int. Rev. Phys. Chem.* **2000**, *19*, 409–453.
- (29) Srivastava, S.; Frankamp, B. L.; Rotello, V. M. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 487–490.
- (30) McConnell, W. P.; Novak, J. P.; Brousseau, L. C.; Fuierer, R. R.; Tenent, R. C.; Feldheim, D. L. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 8925–8930.
- (31) Liz-Marzán, L. M.; Giersig, M.; Mulvaney, P. *Langmuir* **1996**, *12*, 4329–4335.
- (32) Homola, J. *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, *377*, 528–539.
- (33) Kittel, C., *Einführung in die Festkörperphysik*, 14. Auflage; Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH: 2006.
- (34) Weller, H. *Angewandte Chemie* **1993**, *105*, 43–55.
- (35) Alivisatos, A. P. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13226–13239.
- (36) Gittleman, J. I.; Abeles, B.; Bozowski, S. *Phys. Rev. B* **1974**, *9*, 3891–3897.
- (37) Lu, A.-H.; Salabas, E. L.; Schüth, F. *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1242–1266.
- (38) Klabunde, K. J.; Richards, R. M., *Nanoscale Materials in Chemistry*; Wiley Interscience: New York, 2001.
-

-
- (39) Astruc, D.; Lu, F.; Aranzaes, J. R. *Angewandte Chemie* **2005**, *117*, 8062–8083.
- (40) Biener, J.; Wittstock, A.; Baumann, T.; Weissmüller, J.; Bäumer, M.; Hamza, A. *Materials* **2009**, *2*, 2404–2428.
- (41) De, M.; Ghosh, P. S.; Rotello, V. M. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4225–4241.
- (42) Rocha-Santos, T. A. P. *Trac-Trends Anal. Chem.* **2014**, *62*, 28–36.
- (43) Elghanian, R.; Storhoff, J. J.; Mucic, R. C.; Letsinger, R. L.; Mirkin, C. A. *Science* **1997**, *277*, 1078–1081.
- (44) Maxwell, D. J.; Taylor, J. R.; Nie, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9606–9612.
- (45) Chan, W. C. W.; Nie, S. *Science* **1998**, *281*, 2016–2018.
- (46) Bruchez Jr., M.; Moronne, M.; Gin, P.; Weiss, S.; Alivisatos, A. P. *Science* **1998**, *281*, 2013–2016.
- (47) Bhirde, A.; Xie, J.; Swierczewska, M.; Chen, X. *Nanoscale* **2011**, *3*, 142–153.
- (48) Zhao, M.-X.; Zeng, E.-Z. *Nanoscale Res. Lett.* **2015**, *10*, 171.
- (49) Wang, Y.-X. J.; Hussain, S. M.; Krestin, G. P. *Eur. Radiol.* **2001**, *11*, 2319–2331.
- (50) Pösel, E.; Kloust, H.; Tromsdorf, U.; Janschel, M.; Hahn, C.; Maßlo, C.; Weller, H. *ACS Nano* **2012**, *6*, 1619–1624.
- (51) Bañobre-López, M.; Teijeiro, A.; Rivas, J. *Reports of Practical Oncology & Radiotherapy* **2013**, *18*, 397–400.
- (52) Pourmiri, S.; Tzitzios, V.; Hadjipanayis, G. C.; Brassea, B. P. M.; El-Gendy, A. A. *AIP Adv.* **2019**, *9*, 125033.
- (53) Hong, R.; Han, G.; Fernández, J. M.; Kim, B.-j.; Forbes, N. S.; Rotello, V. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1078–1079.
- (54) Zhang, J.; Misra, R. D. K. *Acta Biomater.* **2007**, *3*, 838–850.
- (55) Chertok, B.; Moffat, B. A.; David, A. E.; Yu, F.; Bergemann, C.; Ross, B. D.; Yang, V. C. *Biomaterials* **2008**, *29*, 487–496.
- (56) Huang, J.; Li, Y.; Orza, A.; Lu, Q.; Guo, P.; Wang, L.; Yang, L.; Mao, H. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 3818–3836.
- (57) Yu, M. K.; Park, J.; Jon, S. *Drug Delivery and Translational Research* **2011**, *2*, 3–21.
- (58) Feld, A.; Merkl, J.-P.; Kloust, H.; Flessau, S.; Schmidtke, C.; Wolter, C.; Ostermann, J.; Kampferbeck, M.; Eggers, R.; Mews, A.; Schotten, T.; Weller, H. *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 12645–12648.
-

-
- (59) Schmidt, A. M. *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 1168–1172.
- (60) Mohr, R.; Kratz, K.; Weigel, T.; Lucka-Gabor, M.; Moneke, M.; Lendlein, A. *PNAS* **2006**, *103*, 3540–3545.
- (61) Wilson, J. L.; Poddar, P.; Frey, N. A.; Srikanth, H.; Mohomed, K.; Harmon, J. P.; Kotha, S.; Wachsmuth, J. *J. Appl. Phys.* **2004**, *95*, 1439–1443.
- (62) Jeon, H.; Jo, J. H.; Yang, K. P.; Lee, K. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 11764–11769.
- (63) Guzelturk, B.; Hernandez-Martinez, P. L.; Sharma, V. K.; Coskun, Y.; Ibrahimova, V.; Tuncel, D.; Govorov, A. O.; Sun, X. W.; Xiong, Q.; Demir, H. V. *Nanoscale* **2014**, *6*, 11387–11394.
- (64) Klajn, R.; Wesson, P.; Bishop, K.; Grzybowski, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7035–7039.
- (65) Ditlbacher, H.; Krenn, J. R.; Lamprecht, B.; Leitner, A.; Aussenegg, F. R. *Optics Letters* **2000**, *25*, 563–565.
- (66) Chowdhury, R. K.; Sinha, T. K.; Katiyar, A. K.; Ray, S. K. *Nanoscale* **2017**, *9*, 15591–15597.
- (67) Harinath, Y.; Reddy, D. H. K.; Sharma, L. S.; Seshaiiah, K. *J. Environ. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 4994–5001.
- (68) Shin, S.; Jang, J. *Chem. Commun.* **2007**, 4230.
- (69) Zhuang, M.; Ou, X.; Dou, Y.; Zhang, L.; Zhang, Q.; Wu, R.; Ding, Y.; Shao, M.; Luo, Z. *Nano Lett.* **2016**, *16*, 4691–4698.
- (70) Sun, T.; Zhang, Y. S.; Pang, B.; Hyun, D. C.; Yang, M.; Xia, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 12320–12364.
- (71) Dhand, C.; Dwivedi, N.; Loh, X. J.; Ying, A. N. J.; Verma, N. K.; Beuerman, R. W.; Lakshminarayanan, R.; Ramakrishna, S. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 105003–105037.
- (72) Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, *0*, 801–802.
- (73) Enustun, B. V.; Turkevich, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3317–3328.
- (74) Chen, Q.; Rondinone, A. J.; Chakoumakos, B. C.; Zhang, Z. J. *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, *194*, 1–7.
- (75) Chaudhuri, R. G.; Paria, S. *Chem. Rev.* **2011**, *112*, 2373–2433.
- (76) Brinker, C. J.; Scherer, G. W., *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*; Academic Press: Boston, 1990.
-

-
- (77) Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62–69.
- (78) Fegley, B.; Barringer, E. A. *MRS Proc.* **1984**, *32*, 187.
- (79) Fegley Jr., B.; White, P.; Bowen, H. K. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **1985**, *64*, 1115–1120.
- (80) Bayal, N.; Jeevanandam, P. *J. Alloys Compd.* **2012**, *516*, 27–32.
- (81) Nautiyal, P.; Seikh, M. M.; Lebedev, O. I.; Kundu, A. K. *J. Magn. Magn. Mater.* **2015**, *377*, 402–405.
- (82) Reda, S. M. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2010**, *13*, 417–425.
- (83) Zhang, Y.; Li, R.; Jiang, Y.; Zhao, B.; Duan, H.; Li, J.; Feng, Z. *J. Solid State Chem.* **2011**, *184*, 2047–2052.
- (84) Chumha, N.; Kittiwachana, S.; Thongtem, T.; Thongtem, S.; Kaowphong, S. *Mater. Lett.* **2014**, *136*, 18–21.
- (85) Sreethawong, T.; Ngamsinlapasathian, S.; Yoshikawa, S. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2013**, *374–375*, 94–101.
- (86) Kurihara, K.; Kizling, J.; Stenius, P.; Fendler, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2574–2579.
- (87) Malik, M. A.; Wani, M. Y.; Hashim, M. A. *Arabian J. Chem.* **2012**, *5*, 397–417.
- (88) Solanki, J. N.; Murthy, Z. V. P. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 12311–12323.
- (89) Boutonnet, M.; Kizling, J.; Stenius, P.; Maire, G. *Colloids and Surfaces* **1982**, *5*, 209–225.
- (90) Martínez-Rodríguez, R. A.; Vidal-Iglesias, F. J.; Solla-Gullón, J.; Cabrera, C. R.; Feliu, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1280–1283.
- (91) Zhang, W.; Qiao, X.; Chen, J.; Wang, H. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *302*, 370–373.
- (92) Pileni, M. P.; Lisiecki, I. *Colloids Surf., A* **1993**, *80*, 63–68.
- (93) Petit, C.; Lixon, P.; Pileni, M. P. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 1598–1603.
- (94) Lianos, P.; Thomas, J. K. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *125*, 299–302.
- (95) Robinson, B. H.; Towey, T. F.; Zourab, S.; Visser, A. J. W. G.; van Hoek, A. *Colloids and Surfaces* **1991**, *61*, 175–188.
- (96) Haram, S. K.; Mahadeshwar, A. R.; Dixit, S. G. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5868–5873.
- (97) Esquena, J.; Tadros, T. F.; Kostarelos, K.; Solans, C. *Langmuir* **1997**, *13*, 6400–6406.
-

-
- (98) Pérez, J. A. L.; Quintela, M. A. L.; Mira, J.; Rivas, J.; Charles, S. W. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 8045–8047.
- (99) Inouye, K.; Endo, R.; Otsuka, Y.; Miyashiro, K.; Kaneko, K.; Ishikawa, T. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 1465–1469.
- (100) Carpenter, E. E.; O'Connor, C. J.; Harris, V. G. *J. Appl. Phys.* **1999**, *85*, 5175–5177.
- (101) Yener, D. O.; Giesche, H. *J. Am. Ceram. Soc.* **2004**, *84*, 1987–1995.
- (102) Liu, C.; Zou, B.; Rondinone, A. J.; Zhang, Z. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6263–6267.
- (103) Chang, S.-Y.; Liu, L.; Asher, S. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6739–6744.
- (104) Lawless, D.; Kapoor, S.; Meisel, D. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 10329–10335.
- (105) Nasr, C.; Hotchandani, S.; Kim, W. Y.; Schmehl, R. H.; Kamat, P. V. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 7480–7487.
- (106) Hirai, T.; Shiojiri, S.; Komasaawa, I. *J. Chem. Eng. Jpn.* **1994**, *27*, 590–597.
- (107) Kortan, A. R.; Hull, R.; Opila, R. L.; Bawendi, M. G.; Steigerwald, M. L.; Carroll, P. J.; Brus, L. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1327–1332.
- (108) Hayashi, H.; Hakuta, Y. *Materials* **2010**, *3*, 3794–3817.
- (109) Haw, C. Y.; Mohamed, F.; Chia, C. H.; Radiman, S.; Zakaria, S.; Huang, N. M.; Lim, H. N. *Ceram. Int.* **2010**, *36*, 1417–1422.
- (110) Türk, M. *Chem. Ing. Tech.* **2018**, *90*, 436–442.
- (111) Adschiri, T.; Kanazawa, K.; Arai, K. *J. Am. Ceram. Soc.* **1992**, *75*, 1019–1022.
- (112) Dong, H.; Chen, Y.-C.; Feldmann, C. *Green Chem.* **2015**, *17*, 4107–4132.
- (113) Yu, W. W.; Falkner, J. C.; Yavuz, C. T.; Colvin, V. L. *Chem. Commun.* **2004**, 2306–2307.
- (114) Kovalenko, M. V.; Bodnarchuk, M. I.; Lechner, R. T.; Hesser, G.; Schäffler, F.; Heiss, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6352–6353.
- (115) Kim, D.; Lee, N.; Park, M.; Kim, B. H.; An, K.; Hyeon, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 454–455.
- (116) Kim, B. H. *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12624–12631.
- (117) Salavati-Niasari, M.; Davar, F. *Mater. Lett.* **2009**, *63*, 441–443.
- (118) Salavati-Niasari, M.; Davar, F.; Mir, N. *Polyhedron* **2008**, *27*, 3514–3518.
-

-
- (119) Park, J.; Kang, E.; Son, S. U.; Park, H. M.; Lee, M. K.; Kim, J.; Kim, K. W.; Noh, H.-J.; Park, J.-H.; Bae, C. J.; Park, J.-G.; Hyeon, T. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 429–434.
- (120) Lin, C.-C.; Li, Y.-Y. *Mater. Chem. Phys.* **2009**, *113*, 334–337.
- (121) Boyer, J.-C.; Vetrone, F.; Cuccia, L. A.; Capobianco, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7444–7445.
- (122) Baaziz, W.; Pichon, B. P.; Fleutot, S.; Liu, Y.; Lefevre, C.; Greneche, J.-M.; Toumi, M.; Mhiri, T.; Begin-Colin, S. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 3795–3810.
- (123) Mourdikoudis, S.; Liz-Marzán, L. M. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 1465–1476.
- (124) LaMer, V. K.; Dinegar, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4847–4854.
- (125) Yin, Y.; Alivisatos, A. P. *Nature* **2004**, *437*, 664–670.
- (126) Hartman, P.; Perdok, W. G. *Acta Crystallogr.* **1955**, *8*, 49–52.
- (127) Boek, E. S.; Feil, D.; Briels, W. J.; Bennema, P. *J. Cryst. Growth* **1991**, *114*, 389–410.
- (128) Ohara, M., *Modeling crystal growth rates from solution*; Prentice-Hall, Inc: Englewood Cliffs, N.J, 1973.
- (129) Wang, Z. L. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 1153–1175.
- (130) Park, J.; An, K.; Hwang, Y.; Park, J.-G.; Noh, H.-J.; Kim, J.-Y.; Park, J.-H.; Hwang, N.-M.; Hyeon, T. *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 891–895.
- (131) Feld, A.; Weimer, A.; Kornowski, A.; Winckelmans, N.; Merkl, J.-P.; Kloust, H.; Zierold, R.; Schmidtke, C.; Schotten, T.; Riedner, M.; Bals, S.; Weller, H. *ACS Nano* **2019**, *13*, 152–162.
- (132) Muro-Cruces, J.; Roca, A. G.; López-Ortega, A.; Fantechi, E.; del-Pozo-Bueno, D.; Estradé, S.; Peiró, F.; Sepúlveda, B.; Pineider, F.; Sangregorio, C.; Nogues, J. *ACS Nano* **2019**, *13*, 7716–7728.
- (133) Demortière, A.; Panissod, P.; Pichon, B. P.; Pourroy, G.; Guillon, D.; Donnio, B.; Bégin-Colin, S. *Nanoscale* **2011**, *3*, 225–232.
- (134) Wang, T.; Wang, X.; LaMontagne, D.; Wang, Z.; Wang, Z.; Cao, Y. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18225–18228.
- (135) Shavel, A.; Liz-Marzán, L. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 3762.
- (136) Ho, C.-H.; Tsai, C.-P.; Chung, C.-C.; Tsai, C.-Y.; Chen, F.-R.; Lin, H.-J.; Lai, C.-H. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1753–1760.
- (137) Song, Q.; Zhang, Z. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6164–6168.
-

-
- (138) Fang, C. M.; Parker, S. C.; With, G. *J. Am. Ceram. Soc.* **2004**, *83*, 2082–2084.
- (139) Davies, M. J.; Parker, S. C.; Watson, G. W. *J. Mater. Chem.* **1994**, *4*, 813.
- (140) Yang, H.; Ogawa, T.; Hasegawa, D.; Takahashi, M. *J. Appl. Phys.* **2008**, *103*, 07D526.
- (141) Guardia, P.; Riedinger, A.; Nitti, S.; Pugliese, G.; Marras, S.; Genovese, A.; Materia, M. E.; Lefevre, C.; Manna, L.; Pellegrino, T. *J. Mater. Chem. B* **2014**, *2*, 4426–4434.
- (142) Qiao, L.; Fu, Z.; Li, J.; Ghosen, J.; Zeng, M.; Stebbins, J.; Prasad, P. N.; Swihart, M. T. *ACS Nano* **2017**, *11*, 6370–6381.
- (143) Nel, A. E.; Mädler, L.; Velegol, D.; Xia, T.; Hoek, E. M. V.; Somasundaran, P.; Klaessig, F.; Castranova, V.; Thompson, M. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 543–557.
- (144) IUPAC, *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, 2nd Edition; McNaught, A. D., Wilkinson, A., Hrsg.; International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC): 2019.
- (145) De Roo, J.; Justo, Y.; De Keukeleere, K.; Van den Broeck, F.; Martins, J. C.; Van Driessche, I.; Hens, Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6488–6491.
- (146) Dierick, R.; den Broeck, F. V.; Nolf, K. D.; Zhao, Q.; Vantomme, A.; Martins, J. C.; Hens, Z. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 5950–5957.
- (147) Anderson, N. C.; Hendricks, M. P.; Choi, J. J.; Owen, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18536–18548.
- (148) Owen, J. S.; Park, J.; Trudeau, P.-E.; Alivisatos, A. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12279–12281.
- (149) Fritzinger, B.; Capek, R. K.; Lambert, K.; Martins, J. C.; Hens, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10195–10201.
- (150) Caldwell, M. A.; Albers, A. E.; Levy, S. C.; Pick, T. E.; Cohen, B. E.; Helms, B. A.; Milliron, D. J. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 556–558.
- (151) Anderson, N. C.; Owen, J. S. *Chem. Mater.* **2012**, *25*, 69–76.
- (152) De Roo, J.; Van den Broeck, F.; De Keukeleere, K.; Martins, J. C.; Van Driessche, I.; Hens, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9650–9657.
- (153) Derjaguin, B.; Landau, L. *Prog. Surf. Sci.* **1993**, *43*, 30–59.
- (154) Verwey, E. J. W. *The Journal of Physical Chemistry* **1947**, *51*, 631–636.
- (155) Lauth, G. J.; Kowalczyk, J., *Stabilität von Suspensionen in Einführung in die Physik und Chemie der Grenzflächen und Kolloide*; Springer Spektrum: Berlin, Heidelberg, 2016, S. 285–330.
-

-
- (156) Butt, H.-J.; Kappl, M., Surface Forces in Polymer Solutions and Melts in *Surface and Interfacial Forces*, 2nd Edition; Wiley-VCH: 2018, S. 329–362.
- (157) Dreyer, A.; Feld, A.; Kornowski, A.; Yilmaz, E. D.; Noei, H.; Meyer, A.; Krekeler, T.; Jiao, C.; Stierle, A.; Abetz, V.; Weller, H.; Schneider, G. A. *Nat. Mater.* **2016**, *15*, 522–528.
- (158) Queffelec, C.; Petit, M.; Janvier, P.; Knight, D. A.; Bujoli, B. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3777–3807.
- (159) Mutin, P. H.; Guerrero, G.; Vioux, A. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3761.
- (160) Guerrero, G.; Alauzun, J. G.; Granier, M.; Laurencin, D.; Mutin, P. H. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 12569.
- (161) Domènech, B.; Kampferbeck, M.; Larsson, E.; Krekeler, T.; Bor, B.; Giuntini, D.; Blankenburg, M.; Ritter, M.; Müller, M.; Vossmeier, T.; Weller, H.; Schneider, G. A. *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 3435.
- (162) Yang, G.; Chang, W.-S.; Hallinan, D. T. *J. Colloid Interface Sci.* **2015**, *460*, 164–172.
- (163) Kittler, S.; Hickey, S. G.; Wolff, T.; Eychmüller, A. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2015**, *229*, 235–245.
- (164) Ten Hove, J. B.; Schijven, L. M. I.; Wang, J.; Velders, A. H. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 13355–13358.
- (165) Gao, J.; Huang, X.; Liu, H.; Zan, F.; Ren, J. *Langmuir* **2012**, *28*, 4464–4471.
- (166) Sun, Y.; Ding, X.; Zheng, Z.; Cheng, X.; Hu, X.; Peng, Y. *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 762–772.
- (167) Panzarasa, G.; Soliveri, G.; Sparnacci, K.; Ardizzone, S. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 7313–7316.
- (168) Ohno, K.; Ma, Y.; Huang, Y.; Mori, C.; Yahata, Y.; Tsujii, Y.; Maschmeyer, T.; Moraes, J.; Perrier, S. *Macromolecules* **2011**, *44*, 8944–8953.
- (169) Asapu, R.; Claes, N.; Bals, S.; Denys, S.; Detavernier, C.; Lenaerts, S.; Verbruggen, S. W. *Appl. Catal., B* **2017**, *200*, 31–38.
- (170) Pösel, E.; Schmidtke, C.; Fischer, S.; Peldschus, K.; Salamon, J.; Kloust, H.; Tran, H.; Pietsch, A.; Heine, M.; Adam, G.; Schumacher, U.; Wagener, C.; Förster, S.; Weller, H. *ACS Nano* **2012**, *6*, 3346–3355.
- (171) Pösel, E.; Fischer, S.; Foerster, S.; Weller, H. *Langmuir* **2009**, *25*, 13906–13913.
-

-
- (172) Schmidtke, C.; Eggers, R.; Zierold, R.; Feld, A.; Kloust, H.; Wolter, C.; Ostermann, J.; Merkl, J.-P.; Schotten, T.; Nielsch, K.; Weller, H. *Langmuir* **2014**, *30*, 11190–11196.
- (173) Koll, R.; Fruhner, L. S.; Heller, H.; Allgaier, J.; Pyckhout-Hintzen, W.; Kruteva, M.; Feoktystov, A.; Biehl, R.; Förster, S.; Weller, H. *Nanoscale* **2019**, *11*, 3847–3854.
- (174) Kloust, H.; Schmidtke, C.; Feld, A.; Schotten, T.; Eggers, R.; Fittschen, U. E. A.; Schulz, F.; Pösel, E.; Ostermann, J.; Bastús, N. G.; Weller, H. *Langmuir* **2013**, *29*, 4915–4921.
- (175) Schmidtke, C.; Pösel, E.; Ostermann, J.; Pietsch, A.; Kloust, H.; Tran, H.; Schotten, T.; Bastús, N. G.; Eggers, R.; Weller, H. *Nanoscale* **2013**, *5*, 7433–7444.
- (176) Kloust, H.; Pösel, E.; Kappen, S.; Schmidtke, C.; Kornowski, A.; Pauer, W.; Moritz, H.-U.; Weller, H. *Langmuir* **2012**, *28*, 7276–7281.
- (177) Schneider, G.; Decher, G. *Nano Letters* **2004**, *4*, 1833–1839.
- (178) Schneider, G.; Decher, G. *Langmuir* **2008**, *24*, 1778–1789.
- (179) Carrasco, S.; Benito-Peña, E.; Navarro-Villoslada, F.; Langer, J.; Sanz-Ortiz, M. N.; Reguera, J.; Liz-Marzán, L. M.; Moreno-Bondi, M. C. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 7947–7954.
- (180) Zoppe, J. O.; Ataman, N. C.; Mocny, P.; Wang, J.; Moraes, J.; Klok, H.-A. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 1105–1318.
- (181) Advincula, R. C. *J. Dispersion Sci. Technol.* **2003**, *24*, 343–361.
- (182) Gao, B.; Li, D.; Lei, Q. *J. Polym. Res.* **2011**, *18*, 1519–1526.
- (183) Prucker, O.; Rühle, J. *Macromolecules* **1998**, *31*, 602–613.
- (184) Prucker, O.; Rühle, J. *Macromolecules* **1998**, *31*, 592–601.
- (185) Von Werne, T.; Patten, T. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7497–7505.
- (186) Li, D.; He, Q.; Cui, Y.; Wang, K.; Zhang, X.; Li, J. *Chemistry - A European Journal* **2007**, *13*, 2224–2229.
- (187) Kim, D. J.; Kang, S. M.; Kong, B.; Kim, W.-J.; Paik, H.-j.; Choi, H.; Choi, I. S. *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 1941–1946.
- (188) Esteves, A. C. C.; Bombalski, L.; Trindade, T.; Matyjaszewski, K.; Barros-Timmons, A. *Small* **2007**, *3*, 1230–1236.
- (189) Fan, X.; Zhou, Q.; Xia, C.; Cristofoli, W.; Mays, J.; Advincula, R. *Langmuir* **2002**, *18*, 4511–4518.
-

-
- (190) Zhou, Q.; Wang, S.; Fan, X.; Advincula, R.; Mays, J. *Langmuir* **2002**, *18*, 3324–3331.
- (191) Jordan, R.; West, N.; Ulman, A.; Chou, Y.-M.; Nuyken, O. *Macromolecules* **2001**, *34*, 1606–1611.
- (192) Tsubokawa, N.; Saitoh, K.; Shirai, Y. *Polym. Bull.* **1995**, *35*, 399–406.
- (193) Kim, N. Y.; Jeon, N. L.; Choi, I. S.; Takami, S.; Harada, Y.; Finnie, K. R.; Girolami, G. S.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M.; Laibinis, P. E. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2793–2795.
- (194) Skaff, H.; Ilker, M. F.; Coughlin, E. B.; Emrick, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5729–5733.
- (195) Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614–5615.
- (196) Bellus, D. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 1872–1838.
- (197) Ejaz, M.; Ohno, K.; Tsujii, Y.; Fukuda, T. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2870–2874.
- (198) Huang, X.; Wirth, M. J. *Macromolecules* **1999**, *32*, 1694–1696.
- (199) Matyjaszewski, K.; Miller, P. J.; Shukla, N.; Immaraporn, B.; Gelman, A.; Luokala, B. B.; Siclovan, T. M.; Kickelbick, G.; Vallant, T.; Hoffmann, H.; Pakula, T. *Macromolecules* **1999**, *32*, 8716–8724.
- (200) Von Werne, T.; Patten, T. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7409–7410.
- (201) Nuß, S.; Böttcher, H.; Wurm, H.; Hallensleben, M. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4016–4018.
- (202) Böttcher, H.; Hallensleben, M. L.; Nuß, S.; Wurm, H. *Polym. Bull.* **2000**, *44*, 223–229.
- (203) Mandal, T. K.; Fleming, M. S.; Walt, D. R. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3481–3487.
- (204) Farmer, S. C.; Patten, T. E. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3920–3926.
- (205) Pyun, J.; Matyjaszewski, K. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3436–3448.
- (206) Chen, X.; Randall, D. P.; Perruchot, C.; Watts, J. F.; Patten, T. E.; von Werne, T.; Armes, S. P. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *257*, 56–64.
- (207) Blomberg, S.; Ostberg, S.; Harth, E.; Bosman, A. W.; Horn, B. V.; Hawker, C. J. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2002**, *40*, 1309–1320.
- (208) Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921–2990.
- (209) Perruchot, C.; Khan, M. A.; Kamitsi, A.; Armes, S. P.; Watts, J. F.; von Werne, T.; Patten, T. E. *Eur. Polym. J.* **2004**, *40*, 2129–2141.
-

-
- (210) Ide, N.; Fukuda, T. *Macromolecules* **1999**, *32*, 95–99.
- (211) Min, K.; Matyjaszewski, K. *Cent. Eur. J. Chem.* **2009**, *7*, 657–674.
- (212) Harkins, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 1428–1444.
- (213) Harkins, W. D. *Journal of Polymer Science* **1950**, *5*, 217–251.
- (214) Arshady, R. *Colloid Polym. Sci.* **1992**, *270*, 717–732.
- (215) Elias, H.-G. *Makromoleküle, Band 3: Industrielle Polymere und Synthesen*, 6. Auflage; Wiley-VCH: 2001.
- (216) Landfester, K. *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4556–4576.
- (217) Min, K.; Gao, H.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3825–3830.
- (218) Antonietti, M.; Basten, R.; Lohmann, S. *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 441–466.
- (219) Min, K.; Gao, H.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10521–10526.
- (220) Bannemann, B. Herstellung von Poly(methylmethacrylat) und Poly(n-butylacrylat) Polymerblends durch in-situ Mikroemulsionspolymerisation, Diss., Universität Essen, 2002.
- (221) Antonietti, M.; Bremser, W.; Mueschenborn, D.; Rosenauer, C.; Schupp, B.; Schmidt, M. *Macromolecules* **1991**, *24*, 6636–6643.
- (222) Co, C. C.; Kaler, E. W. *Macromolecules* **1998**, *31*, 3203–3210.
- (223) Hentze, H.-P.; Kaler, E. W. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2003**, *8*, 164–178.
- (224) Kampferbeck, M. Verkapselung von Eisenoxid-Nanopartikeln mit einer bioabbaubaren Polymerhülle mittels AGET-ATRP in Emulsion für den Wirkstofftransport, Masterarbeit, Universität Hamburg, 2016.
- (225) Chawla, K. K., *Micromechanics of Composites in Composite Materials*; Springer International Publishing: 2019, S. 341–390.
- (226) Hyer, M. W., *Fiber-Reinforced Composite Materials in Stress analysis of fiber-reinforced composite materials*; DEStech Publications, Inc: Lancaster, Pa, 2009, S. 25–26.
- (227) Ajayan, P. M.; Schadler, L. S.; Braun, P. V., *Nanocomposite Science and Technology*; Wiley VCH Verlag GmbH: 2003.
- (228) Pastoriza-Santos, I.; Kinnear, C.; Pérez-Juste, J.; Mulvaney, P.; Liz-Marzán, L. M. *Nat. Rev. Mater.* **2018**, *3*, 375–391.
- (229) Barrera, G.; Tiberto, P.; Allia, P.; Bonelli, B.; Esposito, S.; Marocco, A.; Pansini, M.; Leterrier, Y. *Appl. Sci.* **2019**, *9*, 212.
-

-
- (230) Nardi, T.; Sangermano, M.; Leterrier, Y.; Allia, P.; Tiberto, P.; Månson, J.-A. E. *Polymer* **2013**, *54*, 4472–4479.
- (231) Behrens, S. *Nanoscale* **2011**, *3*, 877–892.
- (232) Feld, A.; Koll, R.; Fruhner, L. S.; Krutyeva, M.; Pyckhout-Hintzen, W.; Weiß, C.; Heller, H.; Weimer, A.; Schmidtke, C.; Appavou, M.-S.; Kentzinger, E.; Allgaier, J.; Weller, H. *ACS Nano* **2017**, *11*, 3767–3775.
- (233) Fu, Y.-s.; Li, J.; Li, J. *Nanomaterials* **2019**, *9*, 359.
- (234) Yi, D. K.; Lee, S. S.; Ying, J. Y. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2459–2461.
- (235) Wang, H.; Cao, W.; Zhou, Q. F.; Shung, K. K.; Huang, Y. H. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 5998–6000.
- (236) Wang, P.; Zhang, L.; Xia, Y.; Tong, L.; Xu, X.; Ying, Y. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 3145–3150.
- (237) Scarabelli, L.; Schumacher, M.; de Aberasturi, D. J.; Merkl, J.-P.; Henriksen-Lacey, M.; de Oliveira, T. M.; Janschel, M.; Schmidtke, C.; Bals, S.; Weller, H.; Liz-Marzán, L. M. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1809071.
- (238) Pérez-Juste, J.; Rodríguez-González, B.; Mulvaney, P.; Liz-Marzán, L. M. *Macromolecules* **2005**, *15*, 1065–1071.
- (239) Roskov, K. E.; Kozek, K. A.; Wu, W.-C.; Chhetri, R. K.; Oldenburg, A. L.; Spontak, R. J.; Tracy, J. B. *Langmuir* **2011**, *27*, 13965–13969.
- (240) Lee, C. H.; Tian, L.; Abbas, A.; Kattumenu, R.; Singamaneni, S. *Nanotechnology* **2011**, *22*, 275311.
- (241) Bieligmeyer, M.; Taheri, S. M.; German, I.; Boisson, C.; Probst, C.; Milius, W.; Altstädt, V.; Breu, J.; Schmidt, H.-W.; D’Agosto, F.; Förster, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18157–18160.
- (242) Ehlert, S.; Taheri, S. M.; Pirner, D.; Drechsler, M.; Schmidt, H.-W.; Förster, S. *ACS Nano* **2014**, *8*, 6114–6122.
- (243) Ehlert, S.; Stegelmeier, C.; Pirner, D.; Förster, S. *Macromolecules* **2015**, *48*, 5323–5327.
- (244) Ziolo, R. F.; Giannelis, E. P.; Weinstein, B. A.; O’Horo, M. P.; Ganguly, B. N.; Mehrotra, V.; Russell, M. W.; Huffman, D. R. *Science* **1992**, *257*, 219–223.
- (245) Keng, P. Y.; Shim, I.; Korth, B. D.; Douglas, J. F.; Pyun, J. *ACS Nano* **2007**, *1*, 279–292.
- (246) Guo, Z.; Pereira, T.; Choi, O.; Wang, Y.; Hahn, H. T. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2800–2808.
-

-
- (247) Murray, C. B.; Kagan, C. R.; Bawendi, M. G. *Science* **1995**, *270*, 1335–1338.
- (248) Murray, C. B.; Kagan, C. R.; Bawendi, M. G. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, *30*, 545–610.
- (249) Talapin, D. V.; Lee, J.-S.; Kovalenko, M. V.; Shevchenko, E. V. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 389–458.
- (250) Sargent, E. H. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3958–3964.
- (251) Colvin, V. L.; Schlamp, M. C.; Alivisatos, A. P. *Nature* **1994**, *370*, 354–357.
- (252) Mattoussi, H.; Radzilowski, L. H.; Dabbousi, B. O.; Thomas, E. L.; Bawendi, M. G.; Rubner, M. F. *J. Appl. Phys.* **1998**, *83*, 7965–7974.
- (253) Sun, Q.; Wang, Y. A.; Li, L. S.; Wang, D.; Zhu, T.; Xu, J.; Yang, C.; Li, Y. *Nat. Photonics* **2007**, *1*, 717–722.
- (254) Talapin, D. V.; Murray, C. B. *Science* **2005**, *310*, 86–89.
- (255) Sun, B.; Siringhaus, H. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 2408–2413.
- (256) Tsoukalas, D.; Dimitrakis, P.; Kolliopoulou, S.; Normand, P. *Mater. Sci. Eng., B* **2005**, *124-125*, 93–101.
- (257) Liu, Z.; Lee, C.; Narayanan, V.; Pei, G.; Kan, E. C. *IEEE Transactions on Electron Devices* **2002**, *49*, 1606–1613.
- (258) Liu, Z.; Lee, C.; Narayanan, V.; Pei, G.; Kan, E. C. *IEEE Transactions on Electron Devices* **2002**, *49*, 1614–1622.
- (259) Huynh, W. U.; Dittmer, J. J.; Alivisatos, A. P. *Science* **2002**, *295*, 2425–2427.
- (260) Giuntini, D.; Torresani, E.; Chan, K. T.; Blankenburg, M.; Saviot, L.; Bor, B.; Domènech, B.; Shachar, M.; Müller, M.; Olevsky, E. A.; Garay, J. E.; Schneider, G. A. *Nanoscale Advances* **2019**, *1*, 3139–3150.
- (261) Gregory, J., Particle aggregation: modeling and measurement. In *Nanoparticles in Solids and Solutions*, Fendler, J. H., Dékány, I., Hrsg.; Kluwer: 1996, S. 206–255.
- (262) Fitch, R. M., *Latex Stability in Polymer Colloids*; Elsevier: 1997, S. 173–227.
- (263) Talapin, D. V.; Shevchenko, E. V.; Kornowski, A.; Gaponik, N.; Haase, M.; Rogach, A. L.; Weller, H. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1868.
- (264) Lv, Z.-P.; Kapuscinski, M.; Bergström, L. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 4228.
- (265) Podsiadlo, P.; Krylova, G.; Lee, B.; Critchley, K.; Gosztola, D. J.; Talapin, D. V.; Ashby, P. D.; Shevchenko, E. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8953–8960.
-

-
- (266) Liaqat, F.; Tahir, M. N.; Schechtel, E.; Kappl, M.; Auernhammer, G. K.; Char, K.; Zentel, R.; Butt, H.-J.; Tremel, W. *Macromol. Rapid Commun.* **2015**, *36*, 1129–1137.
- (267) Habelitz, S.; Marshall, G. W.; Balooch, M.; Marshall, S. J. *J. Biomech.* **2002**, *35*, 995–998.
- (268) Marshall, G. W.; Balooch, M.; Gallagher, R. R.; Gansky, S. A.; Marshall, S. J. *J. Biomed. Mater. Res.* **2000**, *54*, 87–95.
- (269) Ang, S. F.; Saadatmand, M.; Swain, M. V.; Klocke, A.; Schneider, G. A. *J. Mater. Res.* **2012**, *27*, 448–456.
- (270) Weaver, J. C.; Wang, Q.; Miserez, A.; Tantuccio, A.; Stromberg, R.; Bozhilov, K. N.; Maxwell, P.; Nay, R.; Heier, S. T.; DiMasi, E.; Kisailus, D. *Mater. Today* **2010**, *13*, 42–52.
- (271) Podsiadlo, P.; Kaushik, A. K.; Arruda, E. M.; Waas, A. M.; Shim, B. S.; Xu, J.; Nandivada, H.; Pumplun, B. G.; Lahann, J.; Ramamoorthy, A.; Kotov, N. A. *Science* **2007**, *318*, 80–83.
- (272) Bonderer, L. J.; Studart, A. R.; Gauckler, L. J. *Science* **2008**, *319*, 1069–1073.
- (273) Walther, A.; Bjurhager, I.; Malho, J.-M.; Pere, J.; Ruokolainen, J.; Berglund, L. A.; Ikkala, O. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 2742–2748.
- (274) Launey, M. E.; Munch, E.; Alsem, D. H.; Barth, H. B.; Saiz, E.; Tomsia, A. P.; Ritchie, R. O. *Acta Mater.* **2009**, *57*, 2919–2932.
- (275) Hu, K.; Gupta, M. K.; Kulkarni, D. D.; Tsukruk, V. V. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 2301–2307.
- (276) Kaushik, A. K.; Waas, A. M.; Arruda, E. M. *Mech. Mater.* **2011**, *43*, 186–193.
- (277) Bechtle, S.; Özcoban, H.; Lilleodden, E. T.; Huber, N.; Schreyer, A.; Swain, M. V.; Schneider, G. A. *J. R. Soc. Interface* **2011**, *9*, 1265–1274.
- (278) TU Hamburg-Harburg – SFB 986 Überblick über den Projektbereich A hrsg. von Schneider, G. A., TU Hamburg-Harburg,
<https://www.tuhh.de/sfb986/projekte/projektbereich-a/ueberblick.html> (besucht am 01. 10. 2020).
- (279) Wegst, U. G. K.; Ashby, M. F. *Philos. Mag.* **2004**, *84*, 2167–2186.
- (280) Pritchard, J. J., General Anatomy and Histology of Bone in *The Biochemistry and Physiology of Bone*, Bourne, G. H., Hrsg.; Academic Press Inc.: New York, 1956; Kap. 1, S. 1–25.
-

- (281) Matrin, R. B.; Burr, D. B., *Structure, Function, and Adaptation of Compact Bone*; Raven Press: University of California, 1989; 275 S.
- (282) Yao, N.; Epstein, A.; Akey, A. *J. Mater. Res.* **2006**, *21*, 1939–1946.
- (283) Parratt, K.; Yao, N. *Nanomaterials* **2013**, *3*, 242–271.
- (284) Song, F.; Bai, Y. *Int. J. Nonlinear Sci. Numer. Simul.* **2002**, *3*, 257–260.
- (285) Sumitomo, T.; Kakisawa, H.; Owaki, Y.; Kagawa, Y. *J. Mater. Res.* **2008**, *23*, 3213–3221.
- (286) Li, X.; Xu, Z.-H.; Wang, R. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2301–2304.
- (287) Wang, R. Z.; Wen, H. B.; Cui, F. Z.; Zhang, H. B.; Li, H. D. *J. Mater. Sci.* **1995**, *30*, 2299–2304.
- (288) Wang, J.; Qiao, J.; Wang, J.; Zhu, Y.; Jiang, L. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 9281–9286.
- (289) Tang, Z.; Kotov, N. A.; Magonov, S.; Ozturk, B. *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 413–418.
- (290) Bouville, F.; Maire, E.; Meille, S.; de Moortèle, B. V.; Stevenson, A. J.; Deville, S. *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 508–514.
- (291) Deville, S.; Maire, E.; Bernard-Granger, G.; Lasalle, A.; Bogner, A.; Gauthier, C.; Leloup, J.; Guizard, C. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 966–972.
- (292) Hunger, P. M.; Donius, A. E.; Wegst, U. G. K. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **2013**, *19*, 87–93.
- (293) Espinosa, H. D.; Juster, A. L.; Latourte, F. J.; Loh, O. Y.; Gregoire, D.; Zavattieri, P. D. *Nat Commun* **2011**, *2*, 173.
- (294) Compton, B. G.; Lewis, J. A. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5930–5935.
- (295) Dimas, L. S.; Buehler, M. J. *Soft Matter* **2014**, *10*, 4436–4442.
- (296) Gu, G. X.; Libonati, F.; Wettermark, S. D.; Buehler, M. J. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* **2017**, *76*, 135–144.
- (297) Gu, G. X.; Takaffoli, M.; Buehler, M. J. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1700060.
- (298) Tran, P.; Ngo, T. D.; Ghazlan, A.; Hui, D. *Composites Part B* **2017**, *108*, 210–223.
- (299) Malek, S.; Raney, J. R.; Lewis, J. A.; Gibson, L. J. *Bioinspir. Biomim.* **2017**, *12*, 026014.
- (300) Slesarenko, V.; Kazarinov, N.; Rudykh, S. *Smart Mater. Struct.* **2017**, *26*, 035053.
- (301) Feilden, E.; Ferraro, C.; Zhang, Q.; García-Tuñón, E.; D’Elia, E.; Giuliani, F.; Vandeperre, L.; Saiz, E. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 13759.
-

-
- (302) Tan, A. T. L.; Beroz, J.; Kolle, M.; Hart, A. J. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1803620.
- (303) Wolff, M. F. H.; Salikov, V.; Antonyuk, S.; Heinrich, S.; Schneider, G. A. *Compos. Sci. Technol.* **2014**, *90*, 154–159.
- (304) Eichner, E.; Salikov, V.; Bassen, P.; Heinrich, S.; Schneider, G. A. *Powder Technol* **2017**, *316*, 426–433.
- (305) Brandt, K.; Wolff, M. F. H.; Salikov, V.; Heinrich, S.; Schneider, G. A. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 2322.
- (306) Lu, Z.; Yin, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6874–6887.
- (307) Bai, F.; Wang, D.; Huo, Z.; Chen, W.; Liu, L.; Liang, X.; Chen, C.; Wang, X.; Peng, Q.; Li, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *119*, 6770–6773.
- (308) Paquet, C.; Pagé, L.; Kell, A.; Simard, B. *Langmuir* **2010**, *26*, 5388–5396.
- (309) Lan, F.; Liu, K.-X.; Jiang, W.; Zeng, X.-B.; Wu, Y.; Gu, Z.-W. *Nanotechnology* **2011**, *22*, 225604.
- (310) Wei, W.; Bai, F.; Fan, H. *iScience* **2019**, *11*, 272–293.
- (311) Plunkett, A.; Eldridge, C.; Schneider, G. A.; Domènech, B. *J. Phys. Chem. B* **2020**, *124*, 11263–11272.
- (312) Zhuang, J.; Wu, H.; Yang, Y.; Cao, Y. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14166–14167.
- (313) Zhuang, J.; Wu, H.; Yang, Y.; Cao, Y. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *120*, 2240–2244.
- (314) Daou, T. J.; Begin-Colin, S.; Grenèche, J. M.; Thomas, F.; Derory, A.; Bernhardt, P.; Legaré, P.; Pourroy, G. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4494–4505.
- (315) Roonasi, P.; Holmgren, A. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *255*, 5891–5895.
- (316) Rudolph, M.; Erler, J.; Peuker, U. A. *Colloids Surf., A* **2012**, *397*, 16–23.
- (317) Kalska-Szostko, B.; Wykowska, U.; Satula, D.; Nordblad, P. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2015**, *6*, 1385–1396.
- (318) Bixner, O.; Lassenberger, A.; Baurecht, D.; Reimhult, E. *Langmuir* **2015**, *31*, 9198–9204.
- (319) Guerrero, G.; Mutin, P. H.; Vioux, A. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4367–4373.
- (320) Luengo, C.; Brigante, M.; Antelo, J.; Avena, M. J. *Colloid Interface Sci.* **2006**, *300*, 511–518.
-

-
- (321) Spectral Database for Organic Compounds SDBS THF
<https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/s/cgi-bin/landingpage?sdbno=497> (besucht am 03.09.2021).
- (322) Josten, E.; Wetterskog, E.; Glavic, A.; Boesecke, P.; Feoktystov, A.; Brauweiler-Reuters, E.; Rücker, U.; Salazar-Alvarez, G.; Brückel, T.; Bergström, L. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 2802.
- (323) Geuchies, J. J. *et al. Nat. Mater.* **2016**, *15*, 1248–1254.
- (324) Wang, C.; Siu, C.; Zhang, J.; Fang, J. *Nano Res.* **2015**, *8*, 2445–2466.
- (325) Domènech, B.; Plunkett, A.; Kampfbeck, M.; Blankenburg, M.; Bor, B.; Giuntini, D.; Krekeler, T.; Wagstaffe, M.; Noei, H.; Stierle, A.; Ritter, M.; Müller, M.; Vossmeier, T.; Weller, H.; Schneider, G. *A. Langmuir* **2019**, *35*, 13893–13903.
- (326) Hansen, C., *Hansen Solubility Parameters – A User’s Handbook*, 2nd Edition, 2007.
- (327) Hansen, C.; Abbott, S. HSP Basics Hansen-Solubility, <https://www.hansen-solubility.com/HSP-science/basics.php> (besucht am 12.02.2021).
- (328) Bor, B.; Giuntini, D.; Domènech, B.; Swain, M. V.; Schneider, G. *A. J. Eur. Ceram. Soc.* **2019**, *39*, 3247–3256.
- (329) Gu, X. W.; Ye, X.; Koshy, D. M.; Vachhani, S.; Hosemann, P.; Alivisatos, A. P. *PNAS* **2017**, *114*, 2836–2841.
- (330) Tober, S.; Creutzburg, M.; Arndt, B.; Krausert, K.; Mattauch, S.; Koutsioubas, A.; Pütter, S.; Mohd, A. S.; Volgger, L.; Hutter, H.; Noei, H.; Vonk, V.; Lott, D.; Stierle, A. *Phys. Rev. Research* **2020**, *2*, 023406.
- (331) Bolland, J. L.; Gee, G. *Trans. Faraday Soc.* **1946**, *42*, 236.
- (332) Bolland, J. L. *Proc. R. Soc. A* **1946**, *186*, 218–236.
- (333) Bolland, J. L.; Gee, G. *Trans. Faraday Soc.* **1946**, *42*, 244.
- (334) Bolland, J. L.; Have, P. T. *Trans. Faraday Soc.* **1947**, *43*, 201.
- (335) Bolland, J. L. *Trans. Faraday Soc.* **1948**, *44*, 669.
- (336) Smith, L. M.; Aitken, H. M.; Coote, M. L. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 2006–2013.
- (337) Wexler, H. *Chem. Rev.* **1964**, *64*, 591–611.
- (338) Brodnitz, M. H. *J. Agric. Food. Chem.* **1968**, *16*, 994–999.
- (339) Murthy, S. K. *Int. J. Nanomed.* **2007**, *2*, 129–141.
-

-
- (340) Gleich, B.; Weizenecker, J. *Nature* **2005**, *435*, 1214–1217.
- (341) Merkl, J.-P.; Wolter, C.; Flessau, S.; Schmidtke, C.; Ostermann, J.; Feld, A.; Mews, A.; Weller, H. *Nanoscale* **2014**, *8*, 7402–7407.
- (342) Schmidtke, C.; Lange, H.; Tran, H.; Ostermann, J.; Kloust, H.; Bastús, N. G.; Merkl, J.-P.; Thomsen, C.; Weller, H. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 8570–8578.
- (343) Kloust, H.; Schmidtke, C.; Merkl, J.-P.; Feld, A.; Schotten, T.; Fittschen, U. E. A.; Gehring, M.; Ostermann, J.; Pösel, E.; Weller, H. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 23244–23250.
- (344) Minet, I.; Delhalle, J.; Hevesi, L.; Mekhalif, Z. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *332*, 317–326.
- (345) Kampferbeck, M.; Vossmeier, T.; Weller, H. *Langmuir* **2019**, *35*, 8790–8798.
- (346) Guerrero, G.; Mutin, P. H.; Vioux, A. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 3161–3165.
- (347) Becker, S. M. Synthese von Eisenoxid-Nanopartikeln und Entwicklung eines kontinuierlich betriebenen Phasentransferprozesses zur Darstellung von potentiellen Markersystemen, Diss., Universität Hamburg, 2015.
- (348) Guo, J. S.; Sudol, E. D.; Vanderhoff, J. W.; El-Aasser, M. S. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1992**, *30*, 691–702.
- (349) Weisbecker, C. S.; Merritt, M. V.; Whitesides, G. M. *Langmuir* **1996**, *12*, 3763–3772.
- (350) Love, C. S.; Ashworth, I.; Brennan, C.; Chechik, V.; Smith, D. K. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *302*, 178–186.
- (351) Agasti, S. S.; You, C.-C.; Arumugam, P.; Rotello, V. M. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 70–73.
- (352) Tsyurupa, M. P.; Blinnikova, Z. K.; Borisov, Y. A.; Ilyin, M. M.; Klimova, T. P.; Mitsen, K. V.; Davankov, V. A. *J. Sep. Sci.* **2014**, *37*, 803–810.
- (353) Nielsen, L. E. *J. Macromol. Sci., Polym. Rev.* **1969**, *3*, 69–103.
- (354) Charlesby, A.; Ross, M. *Proc. Roy. Soc. Lond. Math. Phys. Sci.* **1953**, *217*, 122–135.
- (355) Ananthapadmanabhan, K. P.; Goddard, E. D. *Langmuir* **1987**, *3*, 25–31.
- (356) Maltesh, C.; Somasundaran, P. *Langmuir* **1992**, *8*, 1926–1930.
- (357) Sartori, R.; Sepulveda, L.; Quina, F.; Lissi, E.; Abuin, E. *Macromolecules* **1990**, *23*, 3878–3881.
-

-
- (358) Ren, C.-l.; Tian, W.-d.; Szleifer, I.; Ma, Y.-q. *Macromolecules* **2011**, *44*, 1719–1727.
- (359) Arakawa, T.; Timasheff, S. N. *Biochemistry* **1984**, *23*, 5912–5923.
- (360) Lorenz, O.; Breidenich, N.; Denter, U.; Reinmöller, K.-H.; Rose, G. *Angew. Makromol. Chem.* **1982**, *103*, 159–185.
- (361) Hennig, A.; Borcharding, H.; Jaeger, C.; Hatami, S.; Würth, C.; Hoffmann, A.; Hoffmann, K.; Thiele, T.; Schedler, U.; Resch-Genger, U. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8268–8276.
- (362) Moser, M.; Nirmalanathan, N.; Behnke, T.; Geißler, D.; Resch-Genger, U. *Anal. Chem.* **2018**, *90*, 5887–5895.
- (363) Roloff, A.; Nirmalanathan-Budau, N.; Rühle, B.; Borcharding, H.; Thiele, T.; Schedler, U.; Resch-Genger, U. *Anal. Chem.* **2019**, *91*, 8827–8834.
- (364) Montarnal, D.; Capelot, M.; Tournilhac, F.; Leibler, L. *Science* **2011**, *334*, 965–968.
- (365) Yang, Z.; Wang, Q.; Wang, T. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 21691–21699.
- (366) Ji, F.; Liu, X.; Lin, C.; Zhou, Y.; Dong, L.; Xu, S.; Sheng, D.; Yang, Y. *Macromol. Mater. Eng.* **2019**, *304*, 1800528.
- (367) Bai, L.; Zheng, J. *Compos. Sci. Technol.* **2020**, *190*, 108062.
- (368) Denissen, W.; Rivero, G.; Nicolaÿ, R.; Leibler, L.; Winne, J. M.; Prez, F. E. D. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 2451–2457.
- (369) Spectral Database for Organic Compounds SDBS Methyl acetoacetate
<https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/s/cgi-bin/landingpage?sdbno=7942> (besucht am 23.03.2021).
- (370) Spectral Database for Organic Compounds SDBS Polystyrene
<https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/s/cgi-bin/landingpage?sdbno=1957> (besucht am 26.08.2021).
- (371) Brunner, J.; Baburin, I. A.; Sturm, S.; Kvashnina, K.; Rossberg, A.; Pietsch, T.; Andreev, S.; née Rosseeva, E. S.; Cölfen, H. *Adv. Mater. Interfaces* **2016**, *4*, 1600431.
- (372) Brunner, J. J.; Krumova, M.; Cölfen, H.; Rosseeva, E. V. S. (*Beilstein J. Nanotechnol.* **2019**, *10*, 894–900.
- (373) Håkonsen, V.; Singh, G.; Normile, P. S.; Toro, J. A. D.; Wahlström, E.; He, J.; Zhang, Z. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1904825.
-

-
- (374) Håkonsen, V.; Singh, G.; Toro, J. A. D.; Normile, P. S.; Wahlström, E.; He, J.; Zhang, Z. *Adv. Sci.* **2021**, *8*, 2002683.
- (375) Kampferbeck, M.; Klauke, L. R.; Weller, H.; Vossmeier, T. *Langmuir* **2021**, *37*, 9851–9857.
- (376) Singh, G.; Myasnichenko, V. S.; Glomm, W. R. *Mater. Adv.* **2020**, *1*, 1077–1082.
- (377) Roca, A. G.; Gutiérrez, L.; Gavilán, H.; Brollo, M. E. F.; Veintemillas-Verdaguer, S.; del Puerto Morales, M. *Adv. Drug Delivery Rev.* **2019**, *138*, 68–104.
- (378) Guardia, P.; Pérez, N.; Labarta, A.; Batlle, X. *Langmuir* **2009**, *26*, 5843–5847.
- (379) Guardia, P.; Labarta, A.; Batlle, X. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *115*, 390–396.
- (380) McDonagh, B. H.; Staudinger, C.; Normile, P. S.; Toro, J. A. D.; Bandyopadhyay, S.; Glomm, W. R.; Singh, G. *Appl. Mater. Today* **2021**, *24*, 101084.
- (381) Schulz, D. L.; McCarthy, G. J. *Powder Diffr.* **1988**, *3*, 104–105.
- (382) Claassen, A. A. *Proc. Phys. Soc. London* **1925**, *38*, 482–487.
- (383) Wyckoff, R. W. G.; Crittenden, E. D. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **1926**, *63*, 144–147.
- (384) Wetterskog, E.; Tai, C.-W.; Grins, J.; Bergström, L.; Salazar-Alvarez, G. *ACS Nano* **2013**, *7*, 7132–7144.
- (385) Pichon, B. P.; Gerber, O.; Lefevre, C.; Florea, I.; Fleutot, S.; Baaziz, W.; Pauly, M.; Ohlmann, M.; Ulhaq, C.; Ersen, O.; Pierron-Bohnes, V.; Panissod, P.; Drillon, M.; Begin-Colin, S. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2886–2900.
- (386) Redl, F. X.; Black, C. T.; Papaefthymiou, G. C.; Sandstrom, R. L.; Yin, M.; Zeng, H.; Murray, C. B.; O'Brien, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14583–14599.
- (387) Hou, Y.; Xu, Z.; Sun, S. *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6445–6448.
- (388) Bruno, M.; Aquilano, D.; Pastero, L.; Prencipe, M. *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 2163–2170.
- (389) Kvashnin, A. G.; Kvashnin, D. G.; Oganov, A. R. *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 14267.
- (390) Zhou, Z.; Zhu, X.; Wu, D.; Chen, Q.; Huang, D.; Sun, C.; Xin, J.; Ni, K.; Gao, J. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 3505–3515.
- (391) Klokkenburg, M.; Vonk, C.; Claesson, E. M.; Meeldijk, J. D.; Ern , B. H.; Philipse, A. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16706–16707.
-

- (392) Suk, J. S.; Xu, Q.; Kim, N.; Hanes, J.; Ensign, L. M. *Adv. Drug Delivery Rev.* **2016**, *99*, 28–51.
- (393) Becker, H. G. O.; Beckert, R.; Domschke, G.; Fanghänel, E.; Habicher, W. D.; Metz, P.; Pavel, D.; Schwetlick, K., *Organikum: Organisch-chemisches Grundpraktikum*, 21. Aufl.; Wiley-VCH: 2001.
- (394) Menger, F. M.; Lee, J. J. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1909–1916.
- (395) De los Ríos, M. D.; Ramos, E. H. *SN Appl. Sci.* **2020**, *2*, 676.
- (396) Sigma-Aldrich Produktkatalog
<http://www.sigmaaldrich.com/technical-service-home/product-catalog.html> (besucht am 05.03.2021).
- (397) Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung Liste der krebserzeugenden, keimzellmutagenen und reproduktionstoxischen Stoffe (KMR-Stoffe) hrsg. von Pflaumenbaum, W., IFA,
<https://publikationen.dguv.de/widgets/pdf/download/article/3517> (besucht am 18.01.2021).
-

Danksagung

Am Ende einer Arbeit wie einer solchen Dissertation lohnt es sich einmal auf die Entstehungszeit zurück zu blicken. Die vergangenen vier Jahre hatten viele Höhen begleitet von den obligatorischen aber wenigen Tiefen, die ein so umfangreiches Projekt mit sich bringt. Begleitet wurde sie aber immer von tollen, klugen Menschen, die auch in schwierigen Zeiten unterstützend an meiner Seite standen, Ideen diskutierten und das weitere Vorgehen besprachen. Besonderer Dank gilt an dieser Stelle Horst Weller und Tobias Vossmeier, die mir überhaupt erst die Möglichkeit zu diesem unglaublich vielseitigen Promotionsprojekt gaben, mich in ihrer Arbeitsgruppe willkommen hießen, mich bei allen Vorhaben begleitet und unterstützt haben und mir die Freiheit ließen eigene Ideen auszuprobieren und zu verwirklichen.

Einen entscheidenden Beitrag zum Erfolg dieser Arbeit haben auch die vielen Kooperationspartner innerhalb des SFB 986 geleistet. Besonders danken möchte ich Alex, Berta, Büsra, Diletta und Philipp für die lange und produktive Zusammenarbeit. Es hat mir immer sehr viel Spaß gemacht mit Euch neue Projekte zu planen, umzusetzen und die neuesten Ergebnisse zu diskutieren. Eine besondere Plattform bot dafür auch das MGK mit seinen monatlichen Treffen, den Summer Schools und den Workshops. Danke Nils und Leila für die unermüdliche Planung und Organisation dieser Events, die in meinen Augen die stärkste vernetzende Phase zwischen den Teilprojekten des SFB bilden.

Auch die Kollegen im Arbeitskreis hatten ihren nicht sehr kleinen Anteil am Gelingen dieser Arbeit und sollen nicht vergessen werden. Viel wurde geplant, geforscht, diskutiert und Rückschläge wurden erlitten. Es wurde aber auch immer unterstützt, zusammengehalten und gelacht, was auch die anstrengenden Phasen nicht nur erträglich sondern produktiv, lustig und fröhlich gemacht hat. Besonders gern denke ich an die Zeiten mit meinen Bürokollegen und dem Krökelverein zurück, bei denen nicht nur die Arbeit sondern auch das gemeinsame Miteinander in und außerhalb der Uni immer dazu gehörte. Danke Jil, Sebastian, Rieke, Daniel, Maik, Gregor, und Clemens. Danke auch an meine Bachelor- und

Masterstudierenden Jan, Sascha, Paula und Lea für die tolle und wertvolle Mitarbeit an meinen Projekten. Ich hoffe, ihr hattet dabei genauso viel Spaß und Freude wie ich.

Gedankt sei auch den Gutachtern dieser schriftlichen Arbeit und den Prüfern der Disputation für die investierte Zeit und Mühe, um das Projekt Promotion final zu ermöglichen.

Zuletzt danke ich meiner Familie und meinen Freunden, die mich mein ganzes Leben begleitet, unterstützt und immer wieder aufgebaut haben, die mit mir gelacht und Erfolge gefeiert haben, die zugehört, mich bestärkt und mich zu dem gemacht haben, der ich heute bin.

Danke!

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt zu haben.

Die eingereichte schriftliche Fassung entspricht der auf dem elektronischen Speichermedium.

Ich versichere, dass diese Dissertation nicht in einem früheren Promotionsverfahren eingereicht wurde.

Hamburg, den _____ Unterschrift: _____