Kontrolle der Grenzflächeneigenschaften anorganischer Nanopartikel mittels amphiphiler Polymere

Dissertation

zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften

der Johannes-Gutenberg Universität

in Mainz

vorgelegt von

Christian Geidel

geboren in Schmölln/Thüringen

Mainz, 2012

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung:

Danksagung

Mein herzlichster Dank gilt Herrn Prof. Dr. K. Müllen für die wissenschaftliche Anleitung dieser Arbeit, seine stete Diskussionsbereitschaft, das mir entgegengebrachte Vertrauen sowie die mir gewährten Freiräume.

Dr. M. Klapper danke ich besonders für sein immer offenes Ohr, die häufigen wissenschaftlichen Diskussionen und das Ermöglichen meiner zahlreichen Konferenzbesuche während meiner Promotion.

Einen besonderen Dank möchte ich an Prof. Parak sowie seinen Diplomanden bzw. Doktorranden Andreas Riedinger, Sebastian Schmachtel und Dominik Hühn richten. Es war eine sowohl ertrag- als auch lehrreiche Zusammenarbeit.

Sandra Seywald, Beate Müller und Christine Rosenauer danke ich für die zahlreichen GPC- und Lichtstreuexperimente.

Kathrin Kirchhoff und Gunnar Glasser danke ich herzlichst für die ungezählten elektronenmikroskopischen Untersuchungen und wissenschaftlichen Diskussionen.

Allen Kollegen des MPI für Polymerforschung, des AK Müllen und besonders der AG *Polymer Procedures* gilt mein Dank.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung..... 1

1.1 Anorganische Nanopartikel..... 1

1.2 Anorganische Nanopartikel für Nanokompositmaterialien..... 1

1.3 Anorganische Nanopartikel für die Anwendung in wässrigen Medien..... 8

1.4 Zielsetzung..... 12

1.4.1 *In-situ* hydrophobierte, formanisotrope anorganische Nanopartikel Nanokompositmaterialien..... 12

1.4.2 Nanokompositmaterialien..... 12

1.4.3 Amphipolare Polymere für superhydrophobe Oberflächen..... 13

1.4.4 Hydrophilierung anorganischer Nanopartikel..... 13

1.5 Literatur..... 14

2. *In-situ* hydrophobierte, formanisotrope Zinkoxid-Nanopartikel..... 19

2.1 Zinkoxid..... 19

2.2 Struktur-dirigierende Emulgatoren in der inversen Emulsionstechnik..... 20

2.2.1 Synthese und Charakterisierung der Struktur-dirigierenden Emulgatoren. 21

2.2.2 Formanisotrope Kristallisation..... 26

2.2.3 Schlussfolgerung..... 30

2.3 Struktur-dirigierende Agenzien in der inversen Emulsionstechnik..... 31

2.3.1 Synthese und Charakterisierung der Struktur-dirigierenden Agenzien..... 33

2.3.2 Formanisotrope Kristallisation..... 34

2.3.2.1 Einfluss der Konzentration der Struktur-dirigierenden Agenzien auf die Kristallisation von Zinkoxid-Nanopartikeln..... 35

2.3.2.2 Einfluss des Molekulargewichts der Struktur-dirigierenden Agenzien auf die Kristallisation von Zinkoxid-Nanopartikeln..... 38

2.3.3 Zusammenfassung & Bewertung..... 43

2.4 Literatur..... 47

3. *In-situ* hydrophobierte, formanisotrope Gold-Nanopartikel..... 49

3.1 Gold..... 49

3.1.1 Wahl der Syntheseroute und der Struktur-dirigierenden Agenzien..... 50

3.1.2 Einfluss verschiedener Struktur-dirigierender Agenzien..... 51

3.1.3 Kolloidale Stabilität der *in-situ* hydrophobierten, formanisotropen Gold-Nanopartikel…… 58
3.1.4 Zusammenfassung & Bewertung…… 64
3.2 Literatur…… 66

4. *In-situ* hydrophobierte, formanisotrope Cadmiumsulfid-Nanopartikel..... 69
4.1 Cadmiumsulfid…… 69
4.1.1 Wahl der Syntheseroute und der Struktur-dirigierenden Agenzien……. 69
4.1.1.1 Methode I…… 70
4.1.1.2 Methode II…… 75
4.1.2 Optischen Eigenschaften der verzweigten Cadmiumsulfid-Nanopartikel.. 82
4.1.3 Zusammenfassung & Bewertung…… 83
4.2 Literatur…… 85

5. Nanokompositmaterialien basierend auf *in-situ* hydrophobierten, anorganischen Nanopartikeln unterschiedlicher Form…… 87
5.1 Gold- und Cadmiumsulfid-Nanokompositmaterialien…… 87
5.1.1 Herstellung und Charakterisierung der Gold- und Cadmiumsulfid-Nanokompositmaterialien…… 89
5.1.2 Zusammenfassung & Bewertung…… 94
5.2 Literatur…… 96

6. *In-situ* hydrophobierte Titandioxid-Nanopartikel unterschiedlicher Morphologie für die Verwendung in Farbstoffsolarzellen…… 99
6.1 Titandioxid…… 99
6.2 Synthese und Charakterisierung der Struktur-dirigierenden Emulgatoren……. 101
6.3 Kristallisation und Sintern…… 103
6.3.1 Einfluss der Reaktionstemperatur…… 104
6.3.2 Einfluss von verschiedenen Struktur-dirigierenden Emulgatoren…… 108
6.4 Verwendung *in-situ* hydrophobierter, poröser Titandioxid-Nanopartikel in Farbstoffsolarzellen…… 114
6.5 Zusammenfassung & Bewertung…… 117
6.6 Literatur…… 119

7. Amphipolare Polymere für superhydrophobe Oberflächen..... 121
7.1 Einleitung..... 121
7.1.1 Superhydrophobizität..... 121
7.1.2 Theorien zur Benetzung..... 123
7.1.3 Amphipolare Oberflächen..... 125
7.2 Ergebnisse und Diskussion..... 126
7.2.1 Prozessierung..... 126
7.2.2 Polyethylenoxid-haltige Emulgatoren..... 126
7.2.3 Phosphonat-haltige Emulgatoren..... 130
7.3 Zusammenfassung & Bewertung..... 135
7.4 Literatur..... 137

8. Hydrophilierung anorganischer Nanopartikel..... 139
8.1 Einleitung..... 139
8.2 Copolymere..... 140
8.3 Umhüllungsprozess..... 147
8.4 Kationisch und anionisch geladene Nanopartikel..... 149
8.5 Untersuchung des Umhüllungsprozess..... 154
8.6 Mikrostruktur der eingesetzten amphiphilen Copolymere..... 156
8.7 Einfluss der Polydispersität, des Molekulargewichts und der Mikrostruktur auf den Umhüllungsprozess..... 158
8.8 Funktionalisierung der Polymerhülle..... 162
8.8.1 Postfunktionalisierung..... 162
8.8.1.1 Methode..... 162
8.8.1.2 Terpolymere..... 163
8.8.1.3 Farbstofffunktionalisierte, kationisch bzw. anionisch geladene Nanopartikel..... 169
8.8.1.4 Schlussfolgerung..... 172
8.8.2 Präfunktionalisierung..... 173
8.8.2.1 Methode..... 173
8.8.2.2 Terpolymere..... 173
8.8.2.3 Farbstofffunktionalisierte, kationisch bzw. anionisch geladene Nanopartikel..... 177
8.8.2.4 Schlussfolgerung..... 180

8.9 Untersuchung der Proteinadsorption und Zellaufnahme in Abhängigkeit von der Oberflächenladung..... 180
8.9.1 Einleitung..... 180
8.9.2 Untersuchungen der Proteinadsorption mittels Fluoreszenz-Korrelations-Spektroskopie..... 181
8.9.3 Untersuchung der Proteinadsorption mittels Isothermaler-Titrations-Kalorimetrie..... 183
8.9.4 Zellaufnahme in Abhängigkeit der Oberflächenladung..... 184
8.10 Zusammenfassung & Bewertung..... 187
8.11 Literatur..... 189

9. Zusammenfassung..... 193

10. Experimenteller Teil..... 201
10.1 Methoden und Materialien..... 201
10.2 Instrumentelle Analyseverfahren..... 201
10.3 Monomersynthese..... 203
10.3.1 2-(Diethoxyphosphoryl)polyethylenoxidmethacrylat (DPEOMA)..... 203
10.3.2 2-Dimethoxyphosphorylethylmethacrylat (MAPHOS(OMe)$_2$)..... 204
10.3.3 2-(Triphenylsilylthio)ethylmethacrylat(TEMA)..... 204
10.3.4 2-((*tert*-Butoxycarbonyl)amino)ethylmethacrylat (Boc-AEMA)..... 205
10.3.5 ..N-(3-Azidopropyl)-5-(dimethylamino)naphthalen-1-sulfonamid (F1)..... 206
10.4 Polymersynthese..... 207
10.4.1 Homopolymere..... 207
10.4.1.1 Poly-2-ethylhexylmethacrylat (PEHMA)..... 207
10.4.1.2 Polyvinylphosphonsäure (PVPA)..... 207
10.4.2 Amphiphile Co- und Terpolymere..... 208
10.4.2.1 Synthesevorschrift A..... 208
10.4.2.2 Synthesevorschrift B..... 212
10.4.3 Polymerfunktionalisierung..... 213
10.4.3.1 Postfunktionalisierung..... 213
10.4.3.2 Präfunktionalisierung..... 214
10.4.4 NMR-Daten..... 214
10.5 Partikelsynthese..... 221
10.6 Kompositsynthese..... 235

10.6.1 Gold- und Cadmiumsulfid-Nanokompositmaterialien (Kapitel 5)..... 225
10.6.2 Titandioxid-Filme (Kapitel 5)..... 225
10.6.3 Beschichtung von Silika-Oberflächen mit amphipolaren Copolymeren (Kapitel 7)..... 226
10.7 Hydrophilierung anorganischer Nanopartikel (Kapitel 8)..... 226
10.7.1 Berechnung der Menge an amphiphilen Polymer..... 226
10.7.2 Phasentransfer hydrophober Gold-Nanopartikel..... 227
10.8 Literatur..... 229

1. EINLEITUNG

1.1 Anorganische Nanopartikel

Anorganische Nanopartikel sind Teilchen, die aus wenigen hundert oder tausend Atomen bestehen und einen Durchmesser von 1 nm bis etwa 100 nm aufweisen. Aufgrund ihrer geringen Größe und hohen Oberfläche weichen ihre Eigenschaften stark von denen im Festkörper ab. So schmelzen 4 nm große Au-Nanopartikel bereits bei etwa 500 °C, wohingegen die Schmelztemperatur im Festkörper etwa 550 °C höher liegt. [1] Abhängig von dem Material, aus denen Nanopartikel bestehen, besitzen sie unterschiedliche Eigenschaften wie hohe Elektronendichte, starke optische Absorption (z.B. Metall-Nanopartikel), Fluoreszenz (z.B. CdSe- oder CdTe-Nanopartikel), Phosphoreszenz (z.B. Y_2O_3-Nanopartikel) oder magnetisches Moment (z.B. Co-Nanopartikel). Anorganische Nanopartikel finden Anwendung in verschiedenen Bereichen des täglichen Lebens [2] wie z.B. in Lacken und Beschichtungen, [3 - 5] als Pigmente, [6 - 8] als Füllmaterialien in Kompositen [9 - 13] oder als Flockungsmittel in der Papierherstellung. [14, 15] Es existiert eine Vielzahl von Methoden zur Synthese anorganischer Nanopartikel, wobei sich eine Einteilung in drei Kategorien vornehmen lässt: die Darstellung in Lösung, [16 - 18] in inversen Emulsionen [19, 20] oder in Gasphase. [21]
Jedoch weisen die erhaltenen Nanopartikel oft eine für die Anwendung unpassende Oberflächenpolarität auf. Die fehlende Kompatibilität mit ihrer Umgebung führt zur Aggregation, wodurch die speziellen Eigenschaften der Nanopartikel nicht genutzt werden können. Um dies zu umgehen, ist eine adequate Oberflächenfunktionalisierung notwendig, die die Wechselwirkung der Nanopartikel mit ihrer Umgebung bestimmt.

1.2 Anorganische Nanopartikel für Nanokomposite

Die Einarbeitung anorganischer Nanopartikel in polymere Materialien, also die Herstellung von Nanokompositmaterialien, hat in den letzten Jahren zunehmend an akademischem Interesse, aber auch industrieller Bedeutung gewonnen. Grundsätzliches Motiv für die Darstellung solcher Materialien ist die Vereinigung der positiven Eigenschaften zweier Substanzen in einem aus den beiden Stoffen bestehenden Material, ohne dabei negative Eigenschaften mit einfließen zu lassen. In **Tabelle 1.1** sind typische Eigenschaften von anorganischen und organischen Stoffen gegenüber gestellt.

Tabelle 1.1: *Vergleich der allgemeinen Eigenschaften typischer organischer und anorganischer Materialien.*

Eigenschaften	**Organische Materialien (z.B. Polymere)**	**Anorganische Materialien (z.B. SiO_2, Metalloxide)**
Bindungstypus	Kovalent (C-C), van der Waals, H-Brücken	Ionisch, kovalent (M-O)
T_g	Niedrig (-120 °C - 200 °C)	Hoch (> 200°C)
Thermische Stabilität	Niedrig (< 350 °C - 450 °C)	Hoch (> 100°C)
Dichte	0,9 kg m^{-3} - 1,2 kg m^{-3}	2,0 kg m^{-3} - 4,0 kg m^{-3}
Brechungsindex	1,2 - 1,6	1,2 - 2,7
Mechanische Eigenschaften	Dehnbarkeit Verformbarkeit Gummielastizität	Härte Festigkeit Brüchigkeit
Polarität	Hydrophob	Hydrophil
Permeabilität	Gaspermeabel	Schwach gaspermeabel
Elektronische Eigenschaften	Isolierend bis leitend	Isolierend bis leitend, magnetisch (Fe_3O_4)
Verarbeitbarkeit	Gut (Formpressen, Gießen, Filmbildung)	Gut für Sol-Gel-Filme

Tabelle aus [22] übernommen.

So kann z.B. der homogene Einbau von anorganischen Materialien in Polymere optische Eigenschaften der Polymere wie deren Farbe und Brechungsindex stark ändern. Auch mechanische Eigenschaften wie Schlagzähigkeit und Festigkeit von Polymeren können durch anorganische Zusatzstoffe stark verbessert werden. Wichtig für die späteren Eigenschaften des Kompositmaterials ist die Größeneinstellung der anorganischen Partikel. Im Vergleich zu Kolloiden im Mikrometerbereich kann derselbe Effekt mittels einer geringen Menge an nanometergroßen Partikeln erreicht werden. So werden für die Steigerung des Young-Modulus von Polypropylen zirka 30 Gew.-% an mikrometergroßen Talkpartikeln benötigt, bei Verwendung von Partikeln im Nanometerbereich dagegen nur 10 Gew.-%. [23]

Jedoch erwächst hieraus auch eine Herausforderung für den homogenen Einbau dieser Partikel. Zum einen sind anorganische Partikel hydrophil, wohingegen die meisten Polymere hydrophob sind. [22] Darum müssen die Partikel für den homogenen Einbau kompatibilisiert werden. Zum anderen besitzen die Partikel ein großes Verhältnis von Oberfläche zu Volumen und müssen deshalb sehr gut stabilisiert werden. Andernfalls kommt es zur Aggregation derselbigen, was zur Verminderung der Materialeigenschaften, wie z.B. der Verlust der Transparenz, führt.

Als besonders effizient hat sich die Hydrophobierung mit Polymeren erwiesen. [24, 25] Hierbei sind verschiedene Strategien in der Literatur beschrieben. Bei der „Grafting from"-Methode wird ein Polymer ausgehend von einem sich auf der Partikeloberfläche befindlichen Initiator polymerisiert. [26, 27] Alternativ dazu können bereits bestehende Polymere über funktionelle Gruppen auf der Partikeloberfläche gebunden werden („Grafting onto") [28] Außerdem existieren diverse Emulsionstechniken, [29, 30] in denen durch Zugabe eines Monomers bzw. Initiators die Polymerhülle in den Emulsionströpfchen, in denen sich das anorganische Partikel befindet, gebildet wird. Nachteile all dieser Methoden sind der hohe synthetische Aufwand, die Limitierung auf ein anorganisches Material oder aufgrund mangelnder Stabilisierung auftretende Aggregation.

Eine Methode, mit der die genannten Schwächen überwunden werden können, stellt die von Khrenov *et al.* etablierte inverse Emulsionstechnik (**Abbildung 1.1**) dar, welche auf der Verwendung von amphiphilen, statistischen Copolymeren beruht. [31a, b, c, d] Hierbei findet die Reaktion der Vorstufe mit einem Fällungsreagenz in begrenzten Reaktionsräumen, den Emulsionströpfchen, statt. Die dispergierte Phase besteht aus wässrigen Lösungen der entsprechenden Salze. Als kontinuierliche Phase wird Toluol verwendet, in der ein amphiphiles Copolymer gelöst ist. Zur Erzeugung der Emulsionen werden die Mischungen mittels Ultraschalleintrag dispergiert, wobei das Copolymer als Emulgator fungiert. Nach Mischen der Emulsionen und erneuter Ultraschallbehandlung erfolgt die Reaktion in den Emulsionströpfchen. Nach Ablauf der Reaktion werden beide Lösungsmittel entfernt, und das amphiphile Copolymer hydrophobiert die Oberfläche der anorganischen Nanopartikel. Nach Waschen und erneutem Trocknen werden oberflächenmodifizierte Nanopartikel erhalten, die sich sowohl in organischen Lösungsmitteln redispergieren lassen als auch homogen in verschiedene Polymermatrizen eingearbeitet werden können. Somit nimmt das amphiphile Copolymer eine zentrale Rolle in dieser Methode ein. Zu Beginn der Reaktion stabilisiert es die Emulsion und am Ende der Reaktion hydrophobiert es die synthetisierten anorganischen Partikel. Die von Khrenov *et al.* verwendeten amphiphilen, statistischen Copolymere wiesen ein Molekulargewicht von etwa 15 000 g mol^{-1} auf und waren aus einem geringen Anteil (5 mol-% bis 15 mol-%) an hydrophilen Einheiten, wie z.B. Polyethylenoxidmethacrylat (PEOMA), aufgebaut. [31a, b, d] Abhängig vom verwendeten hydrophoben Monomer (z.B. Styrol oder Methylmethacrylat) konnten die *in-situ* hydrophobierten Partikel homogen in verschiedene Polymermatrizen (z.B. Polystyrol (PS), Polymethylmethacrylat (PMMA)) eingearbeitet werden. [31b]

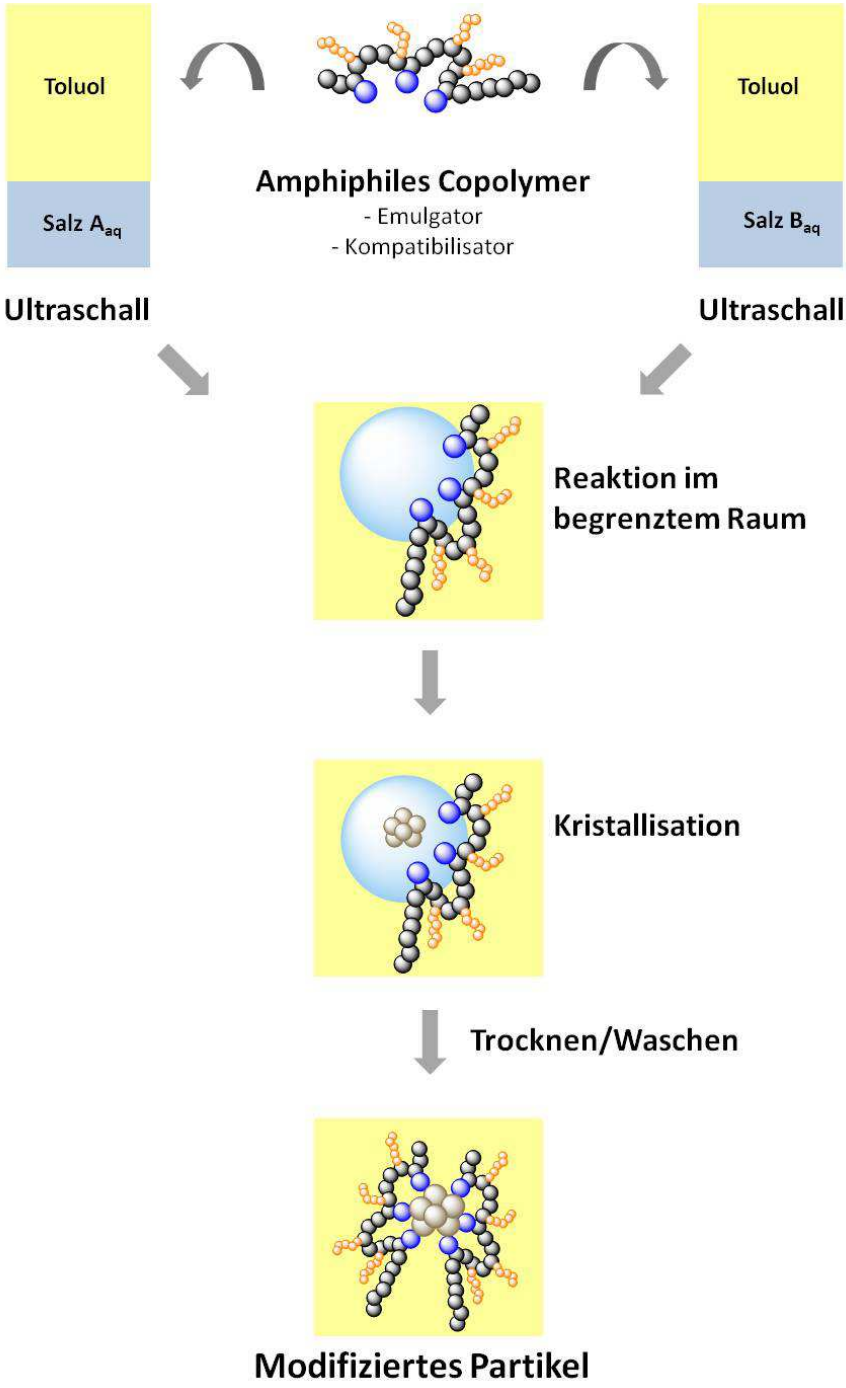


Abb. 1.1: *Schematische Abbildung der inversen Emulsionstechnik nach Khrenov et al.* [3a, b, c, d]

Neben der Größe der anorganischen Nanopartikel und deren Oberflächenpolarität spielen auch die Form und Morphologie der Partikel eine große Rolle für deren Eigenschaften. Abgesehen von der sphärischen Form (*formisotrope Nanopartikel*) existiert eine Vielzahl von anderen Geometrien (*formanisotrope Nanopartikel*) wie stäbchenförmige, kubische oder verzweigte Partikel. Im weiteren Sinne fallen auch poröse Partikel unter diese Kategorie. Die Formanisotropie kann einen starken Einfluss auf Partikeleigenschaften wie Farbe und Lage der Bandlücke haben. [32 - 34] So weisen wässrige Dispersionen sphärischer Au-Nanopartikel mit einem hydrodynamischen Durchmesser von etwa

50 nm eine rote Färbung auf, wohingegen verzweigte Au-Nanopartikel gleicher Größe eine blaue Färbung in Wasser zeigen (**Abbildung 1.2**). [35]

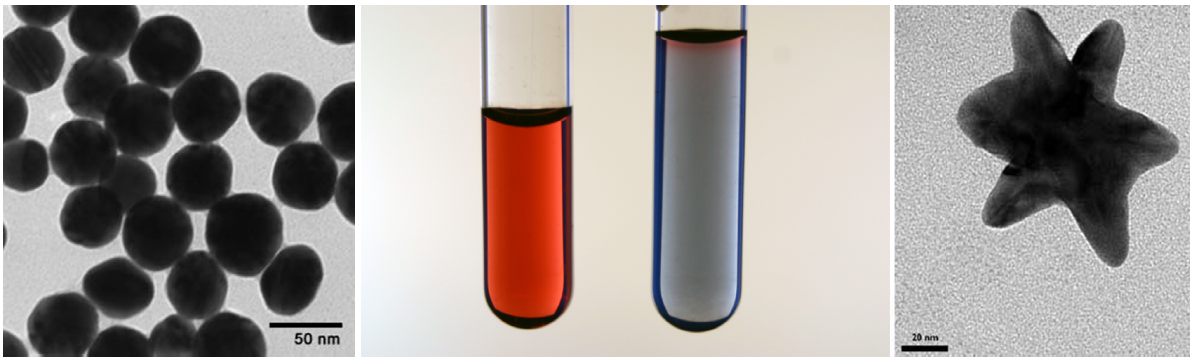


Abb. 1.2: *Wässrige Dispersionen von sphärischen (links) und verzweigten (rechts) Au-Nanopartikeln sowie zugehörige TEM-Bilder.* [14]

Für die Synthese formanisotroper Nanokristalle existieren verschiedene Synthesestrategien wie Gasphasensynthesen, [36] chemische Dampfabscheidung, [37] thermische Verdampfung [38] und Flüssigphasen-Kolloidsynthesen. [39] Letztere nehmen eine herausragende Stellung ein, da hiermit nicht nur Größe und Form reproduzierbar und präzise gesteuert werden können, sondern auch die formanisotropen Kolloide in Dispersionen erhalten werden. Dies ermöglicht eine nachträgliche Modifizierung der Partikeloberfläche für die gewünschte Anwendung. [40]

Die Kristallisation anorganischer Nanopartikel in Lösung kann prinzipiell als dreistufiger Prozess verstanden werden (**Abbildung 1.3**). Zunächst kommt es aufgrund einer Übersättigung des zu bildenden anorganischen Materials zur Kristallkeimbildung (Stufe 1, grün hinterlegt). In der zweiten Stufe (blau hinterlegt) lagern sich weitere Keime an die Oberfläche der primären Kristallite an und leiten somit das Kristallwachstum ein. Als Konsequenz verringert sich die Konzentration des anorganischen Materials in der Lösung. Im letzten Schritt (violett hinterlegt) stabilisieren oberflächenaktive Moleküle die anorganischen Partikel im Lösungsmittel. Zur Kontrolle der Größe, aber auch der Form der Nanokristalle müssen Parameter wie Wachstumsgeschwindigkeit, Temperatur, Kristallstruktur des anorganischen Materials und Wahl der Tenside berücksichtigt werden. [41]

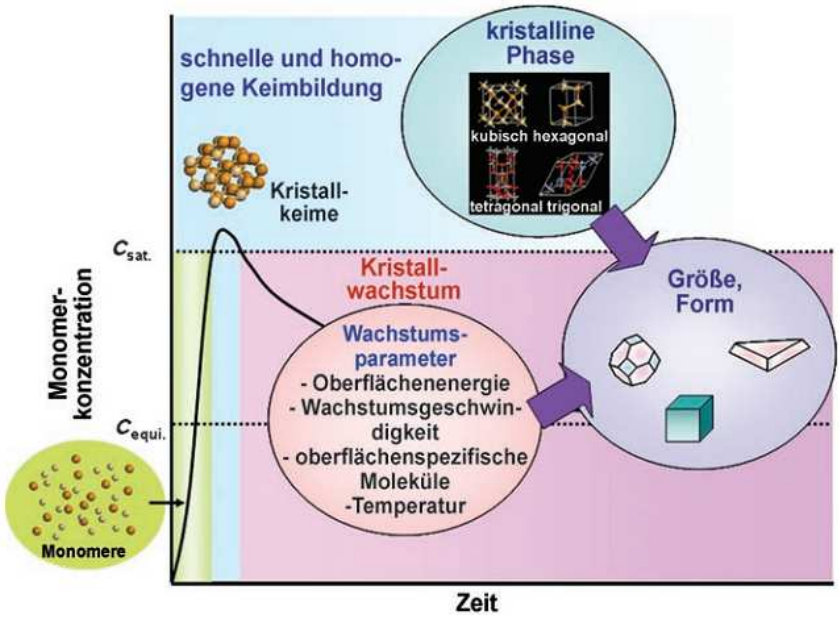


Abb. 1.3: *Schematische Darstellung der Kristallisation anorganischer Nanopartikel.* $c_{Söt}$ *= Sättigungskonzentration,* C_{Equi} *= Gleichgewichtskonzentration. Abbildung aus [41].*

Die Mehrheit der Synthesen solcher nichtsphärischen Partikel in flüssigem Medium beruhen auf der Verwendung von oberflächenaktiven Molekülen, deren polare Gruppen sich an bestimmte Kristallflächen anlagern und so ein formanisotropes Wachstum der anorganischen Nanopartikel induzieren. Prinzipiell kann eine Einteilung dieser Strategien aufgrund der verwendeten *Struktur-dirigierenden Agenzien* (SDA) getroffen werden.

In der ersten Strategie werden doppelt hydrophile Blockcopolymere (DHBC) [42] verwendet (**Abbildung 1.4**). Diese bestehen zum einen aus dem so genannten Ankerblock, welcher selektiv mit bestimmten Kristallflächen des jeweiligen anorganischen Materials wechselwirkt. Typische funktionelle Gruppen sind Phosphonate, Carboxylate oder auch quartäre Amine. Zum anderen sind diese aus einem sogenannten Lösungsblock aufgebaut, der für die Solvatisierung des Partikels während der Kristallisation sorgt. Hierfür werden zumeist Polyethylenoxideinheiten (PEO) oder *para*-Hydroxystyrolblöcke verwendet. Die Arbeitsgruppe um Helmut Cölfen hat sich intensiv mit dieser Synthesestrategie beschäftigt und konnte eine Vielzahl von anorganischen Kolloiden mit verschiedenen Formen und Morphologie synthetisieren. [44a, b, c] Exemplarisch sind in **Abbildung 1.4** $CaCO_3$-Partikel dargestellt, deren Morphologie durch Anwendung von PEO-*block*-PMAA kontrolliert wurde. [43] Die mithilfe dieser Methode dargestellten Partikel sind jedoch hydrophil und können aufgrund mangelnder Kompatibilität nicht homogen in Polymermatrizen eingearbeitet werden, da es zur Agglomeration kommt.

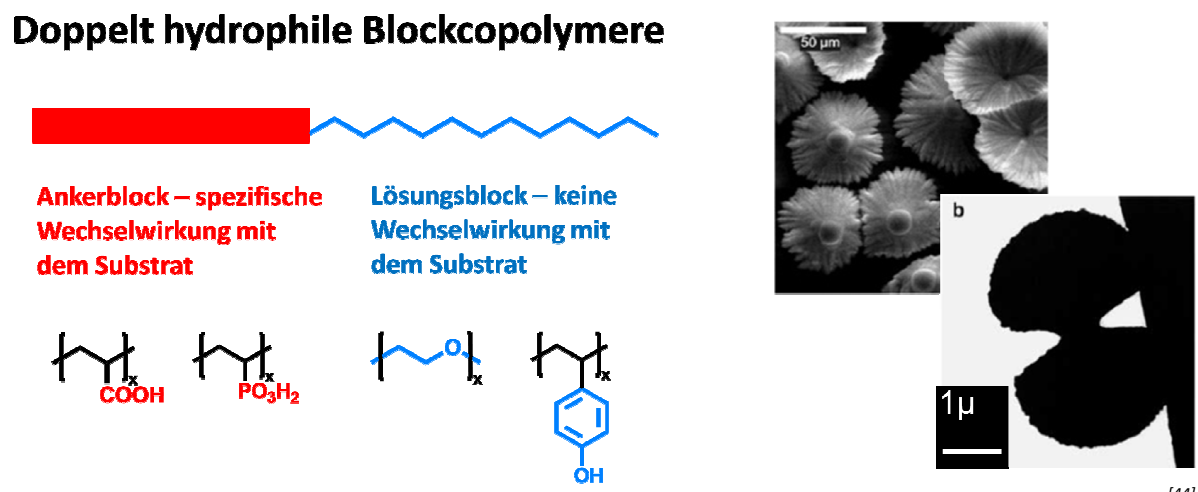


Abb. 1.4: *Schematische Darstellung von DHBC (links) und $CaCO_3$-Partikel verschiedener Morphologien* [44] *(rechts).*

In einer zweiten Methode werden niedermolekulare Tenside verwendet (**Abbildung 1.5**). Hierbei wechselwirkt eine polare Gruppe selektiv mit bestimmten Kristallflächen des anorganischen Materials, und ein hydrophober Rest stabilisiert die Partikel in organischen Lösungsmitteln. Typische Vertreter solcher niedermolekularen, oberflächenaktiven Verbindungen sind z.B. Trioctylphosphinoxid (TOPO) [45] oder Hexadecylamin (HDA). [46] Jedoch eignet sich auch diese Strategie nicht für die Synthese formanisotroper Partikel, welche homogen in eine Polymermatrix eingearbeitet werden sollen. Da die Wechselwirkung zwischen der polaren Gruppe des Tensids und der Partikeloberfläche nicht stark genug ist, was die Desorption der Stabilisatoren während der Verarbeitung (z.B. Extrusion) zur Folge hat. [78]

Im Hinblick auf die homogene Einarbeitung solcher formanisotropen Nanopartikel eignet sich somit weder die Strategie über DHBC oder über niedermolekulare Tenside. Folglich können die durch die Formanisotropie veränderten Eigenschaften nicht auf Komposite übertragen werden.

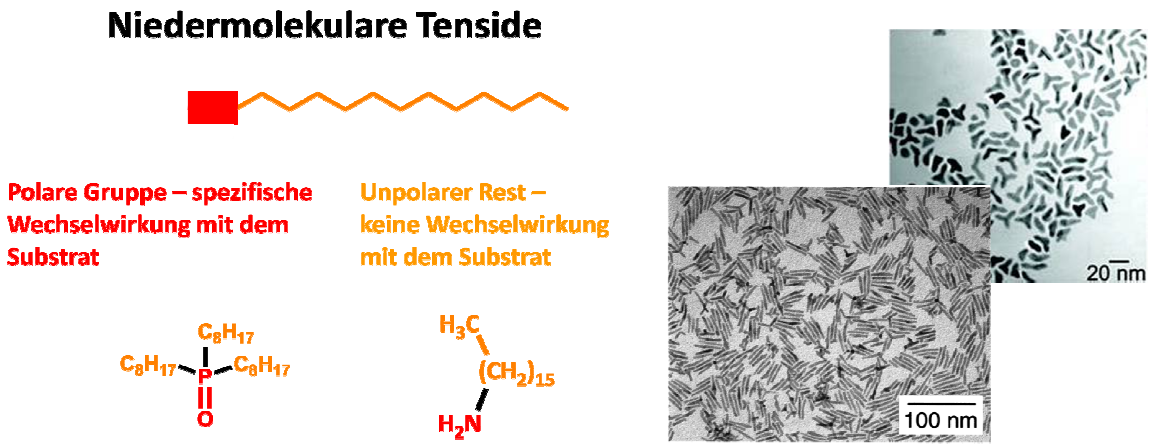


Abb. 1.5: *Schematische Darstellung niedermolekularer oberflächenaktiver Substanzen (links) und CdSe Nanostäbe* [45] *sowie verzweigte Pt-Nanokristalle* [46] *(rechts).*

1.3 Anorganische Nanopartikel für die Anwendung in wässrigen Medien

Die Mehrzahl der kolloidalen, anorganischen Nanopartikel wird in unpolaren organischen Lösungsmitteln hergestellt und ist mittels niedermolekularer Tenside (Liganden) auf der Partikeloberfläche stabilisiert. Jedoch ist vor allem für die Verwendung in der biomedizinischen Forschung, wie z.B. der Markierung von Antikörpern, [74] Studien zur Zellaufnahme, [71] Wirkstofftransport, [75] Proteindetektion [76] und Kontrastverbesserung in der Magnetresonanztomographie (MRT) [77] eine hohe Stabilität in wässrigen Medien notwendig. In diesen Fällen ist ein Phasentransfer der hydrophoben Nanopartikel von organischen Lösungsmitteln in Wasser erforderlich.

Prinzipiell existieren für die Hydrophilierung anorganischer Nanopartikel drei Strategien (**Abbildung 1.6**): ein Austausch der Liganden, eine chemische Modifizierung der Liganden oder eine weitere Hülle von Molekülen, die die Stabilisierung in dem wässrigen Medium garantieren. [56]

Beim Austausch der Liganden werden die Moleküle auf der Partikeloberfläche durch andere ersetzt, die eine höhere Affinität zum jeweiligen anorganischen Material aufweisen (**Abbildung 1.6, links**). Ein Beispiel stellt der Transfer von Trioctylphosphinoxid (TOPO) umhüllten, fluoreszierenden CdSe/ZnS-Nanopartikeln in Wasser dar. Hierbei werden die phosphinbasierenden Tenside gegen thiolbasierende, hydrophile Liganden ausgetauscht. [47] Typische Vertreter sind in Toluol oder Tetrahydrofuran lösliche Mercaptocarbonsäuren, wodurch der Transfer zu wässrigen Medien spontan stattfinden kann. [48 - 50] Jedoch besitzen diese Liganden nur eine geringe Stabilität in Wasser. [51] Sowohl die Atome der Partikeloberfläche als auch die Thiolgruppen der Tenside können in Wasser oxidiert werden. Dies hat die Desorption der Liganden zur Folge und führt zur Aggregation der fluoreszierenden CdSe/ZnS-Nanopartikeln nach dem Transfer in Wasser, einhergehend mit einer Verringerung der Quantenausbeute. [52]

Als alternative Strategie zur Hydrophilierung können die Liganden, die die Partikel in unpolaren Lösungsmitteln stabilisieren, chemisch modifiziert werden. Die nun hydrophilen Emulgatoren stabilisieren die Nanopartikel in Wasser (**Abbildung 1.6, Mitte**). So wurden z.B. Ölsäureliganden durch Cyclodextrinringe komplexiert, was zu einer Hydrophilierung der Emulgatoren und somit auch der Nanopartikel führte. [53] Der Nachteil dieser Methode ist die Einschränkung auf wenige Emulgatormoleküle, mit denen die kolloidale Stabilität der Nanopartikel während der kompletten Modifizierung gegeben ist. [56]

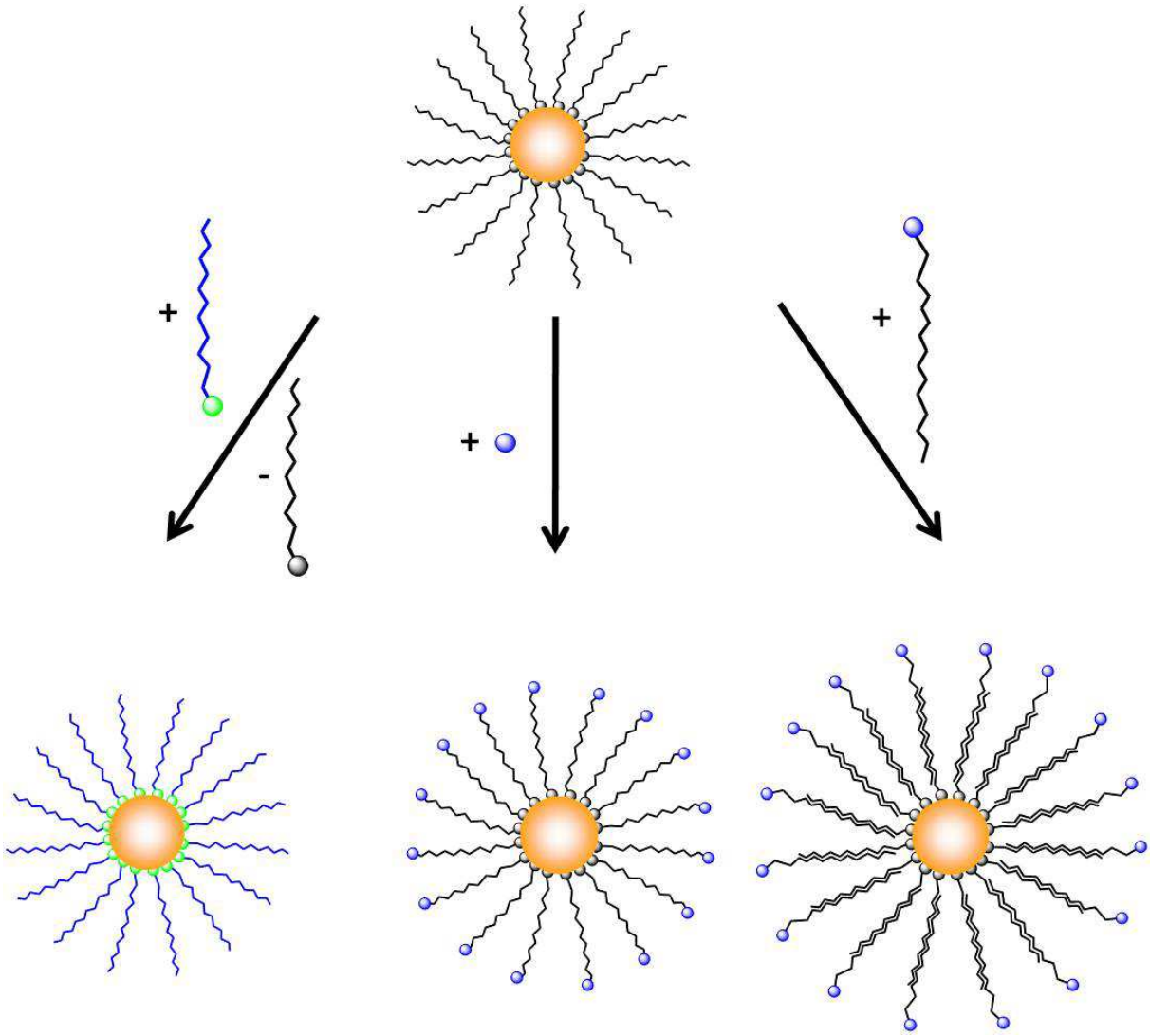


Abb. 1.6: *Verschiedene Methoden zur Hydrophilierung anorganischer Nanopartikel.*

In der dritten Strategie werden Nanopartikel mit einer weiteren organischen Hülle versehen (**Abbildung 1.6, rechts**), welche mit den Liganden der hydrophoben Nanopartikel wechselwirken. [54] Diese zweite Schicht ist aus amphiphilen Molekülen aufgebaut, wobei der hydrophobe Teil zumeist aus Alkylketten und der hydrophile Teil aus Ethylenglykol- bzw. unterschiedlich geladenen Endgruppen, wie Carboxylat- oder Ammoniumeinheiten, besteht. [55] Ein typisches Beispiel für den Transfer von hydrophoben zu hydrophilen Partikeln stellt die Verwendung von Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) für Dodecylamin umhüllte Au-Nanopartikel dar. [56] Durch van-der-Waals-Wechselwirkungen kommt es zur Bildung der zweiten Partikelhülle, wobei die kationischen Ammoniumgruppen die elektrostatische Stabilisierung der Partikel gewährleisten. Daneben ist auch die Verwendung verschiedener Fettmoleküle zur Umhüllung hydrophober Nanopartikel beschrieben. [57 - 61] Der Vorteil der Umhüllung mit einer zusätzlichen Molekülschicht liegt in der hohen Oxidationsstabilität der hydrophilierten Nanopartikel und der breiten Anwendbarkeit, da diese Methode nicht auf bestimmte anorganische Materialien beschränkt ist.

Einzig die hydrophobe Ligandenhülle bestimmt die Wechselwirkung mit der zusätzlichen organischen Hülle. Als Nachteil dieser Methode ist die geringe Langzeitstabilität zu benennen, die durch die schwachen van-der-Waals-Wechselwirkungen pro Ligandenmolekül hervorgerufen wird.

Um dies zu umgehen, werden amphiphile Polymere zur Hydrophilierung anorganischer Nanopartikel eingesetzt. [56] Im Gegensatz zu niedermolekularen Tensiden gehen die Makromoleküle eine stärkere Bindung, aufgrund der vielen hydrophoben Gruppen mit den Liganden ein, was zu einer stabileren Umhüllung führt. Die hydrophilen Gruppen erlauben die kolloidale Stabilisierung im wässrigen Medium.

Am weitesten verbreitetet sind polyacrylsäurebasierende Systeme, die mit aliphatischen Aminen funktionalisiert wurden (**Abbildung 1.7**, **links**) um amphiphile Polymere zu generieren. [62] Bruchez *et al.* [63] verwendeten Polyacrylsäure mit einem Molekulargewicht von 2 000 g mol^{-1}, die mit 40 mol-% (bezogen auf Carboxylatgruppen) an *n*-Octylamin funktionalisiert wurde. Damit wurden TOPO stabilisierte CdSe/ZnS-Nanopartikel mit einem Durchmesser von 4 nm bis 10 nm hydrophiliert. Waren die Nanopartikel mit einer Mischung aus Hexadecylamin (HDA) und TOPO hydrophobiert, erwies sich ein Anteil von 50 mol-% an *n*-Octylketten als optimale Copolymerzusammensetzung. [64]

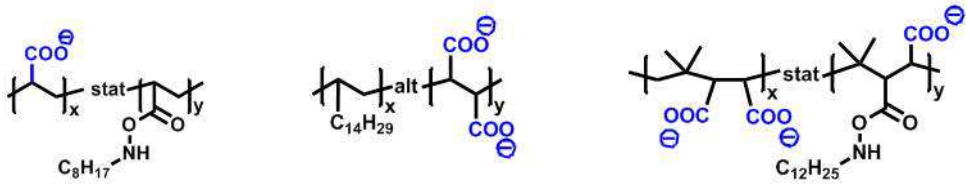


Abb. 1.7: *Zur Hydrophilierung anorganischer Nanopartikel verwendete Copolymere.*

Daneben finden kommerziell erhältliche polymaleinsäurebasierende Copolymere breite Anwendung zur Hydrophilierung anorganischer Nanopartikel (**Abbildung 1.7, Mitte**), die durch Copolymerisation von Maleinsäureanhydrid mit alkylfunktionalisierten Olefinen hergestellt werden (Poly(maleinsäureanhydrid)-alt-poly(1-tetradecen)), [65a] Poly(maleinsäureanhydrid)-alt-poly(1-octadecen) [65b]). Bei Kontakt mit Wasser hydrolysieren die Maleinsäureanhydrideinheiten unter Ringöffnung, wobei zwei Carboxylatgruppen pro Ring gebildet werden. Im Vergleich zu polyacrylsäurebasierenden Polymeren weisen diese Copolymere eine höhere Ladungsdichte auf, was zu kolloidal stabileren Nanopartikel führt.

Ebenso können verschiedene hydrophobe Gruppen als Alkylamin unter Ausbildung von Amidbindungen an den Carboxylateinheiten chemisch gebunden werden (**Abbildung 1.7**, **rechts**). [65a] Dies erlaubt eine Anpassung an die jeweiligen Liganden der hydrophoben Nanopartikel. Des Weiteren kann eine Präfunktionalisierung der Copolymeren vor der Umhüllung der Partikel

vorgenommen werden. [66] So wurden u.a. PEG-funktionalisierte Amine eingeführt, die eine erhöhte kolloidale Stabilität und Biokompatibilität der Nanopartikel zur Folge hatten. [67, 68]

Neben diesen amphiphilen Polymeren, bei denen die hydrophilen und hydrophoben Einheiten alternierend oder statistisch in die Polymerkette eingebaut sind, wurden auch amphiphile Blockcopolymere (z.B. Polystyrol$_{250}$-*block*-Polyacrylsäure$_{13}$) [69] zur Umhüllung und zum Phasentransfer anorganischer Nanopartikel verwendet. [56] Die Dicke der Polymerhülle kann durch die Wahl der Monomere und die Länge der Blöcke eingestellt werden. [70] Hauptproblem bei der Verwendung amphiphiler Blockcopolymere für den Phasentransfer anorganischer Nanopartikel ist, dass nicht einzelne Partikel, sondern meist mehrere Partikel von dem Polymer umhüllt werden. [71 – 72] Aufgrund der vorhandenen Mikrostruktur bilden diese Polymere Mizellen in Lösungsmitteln, in denen sich einer der beiden Blöcke selektiv löst. Diese Mizellen sind meist um ein Vielfaches größer als einzelne Nanopartikel, was zur Umhüllung mehrerer Nanopartikel führt. [73] Deshalb finden Blockcopolymere nur selten Anwendung für die Hydrophilierung anorganischer Nanopartikel.

1.4 Zielsetzung

Wie in der Einleitung beschrieben existiert zwar eine Vielzahl von Methoden zur Synthese anorganischer Nanopartikel, jedoch weisen die Kolloide oft eine mangelnde Kompatibilität mit ihrer Umgebung auf. Dies führt zur Bildung von Aggregaten und zum Verlust der gewünschten Materialeigenschaften. Im Rahmen dieser Arbeit soll die Eignung von amphiphilen Co- und Terpolymeren zur Grenzflächenkontrolle anorganischer Nanopartikel überprüft werden.

1.4.1 *In-situ* hydrophobierte, formanisotrope anorganische Nanopartikel für Nanokompositmaterialien

Es sollen formanisotrope, anorganische Nanopartikel hergestellt werden, die darüber hinaus noch homogen in verschiedene Polymermatrizen eingearbeitet werden können. Basierend auf der von Khrenov *et al.* [31 a, b, c, d] etablierten inversen Emulsionstechnik sollte eine neue Methode entwickelt werden, wobei eine Kombination zweier hochmolekularer Amphiphile verwendet wird. Ein amphiphiles Copolymer stabilisiert die Emulsion und hydrophobiert die Partikel nach der Reaktion. Zusätzlich kontrolliert ein weiteres Amphiphil die Kristallisation des anorganischen Materials und induziert so ein formanisotropes Wachstum der Nanopartikel. Desweiteren sollen durch Verwendung Struktur-dirigierender Emulgatoren poröse TiO_2-Nanopartikel dargestellt werden, die zu dünnen Filmen verarbeitet werden können. Der Einfluss der Partikelmorphologie und Porosität auf die Wirkungsgrade von Farbstoffsolarzellen soll untersucht werden.

1.4.2 Nanokompositmaterialien

Die durch die Formanisotropie bedingten veränderten Eigenschaften der Nanopartikel, wie Lage der Bandlücke und der Oberflächen-Plasmonen-Resonanz (OPR), sollen auf Nanokomposite übertragen werden. Daneben soll untersucht werden, wie sich die veränderte Form der Nanopartikel auf die Einarbeitung in polymere Matrizen auswirkt und zum anderen soll der Vergleich mit formanisotropen Nanopartikeln gezogen werden, die mittels niedermolekulare Tenside stabilisiert wurden.

1.4.3 Amphipolare Polymere für superhydrophobe Oberflächen

In den vorangegangenen Schwerpunkten dienten die hydrophoben Einheiten der amphiphilen Polymere zur Stabilisierung der Nanopartikel in Lösung oder im Kompositmaterial. Nun sollen die besonderen Eigenschaften von fluorierten Verbindungen direkt genutzt werden, um superamphiphobe Oberflächen zu generieren. Hierzu werden amphipolare, statistische Copolymere synthetisiert und damit Filme funktionalisiert, welche aus rauen SiO_2-Nanopartikeln bestehen. Der Einfluss der verwendeten Ankergruppen und Zusammensetzung der amphipolaren Emulgatoren auf die erhaltenen Kontaktwinkel wird untersucht.

1.4.4 Hydrophilierung anorganischer Nanopartikel

War es in den bisher beschriebenen Projekten so, dass die hydrophilen Einheiten eines amphiphilen Polymers mit der Partikeloberfläche wechselwirkten, sollten diese nun eine Stabilisierung der Nanopartikel in Wasser garantieren. Es sollen hydrophobe anorganische Nanopartikel mit amphiphilen statistischen Co- und Terpolymeren umhüllt werden, um hydrophile, anorganische Nanopartikel unterschiedlicher Ladung und Ladungsdichte zu generieren. Desweiteren soll die Partikelhülle mit Farbstoffen funktionalisiert werden, damit die Proteinadsorption und Zellaufnahme der Nanopartikel in Abhängigkeit ihrer Ladung untersucht werden können.

1.5 Literatur

[1] G. Schmid, B. Corain, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *17*, 3081.

[2] S. Kaskel, *Kunststoffe International* **2006**, *6*, 36.

[3] W.-G. Zhang, L. Li, S.-W. Yao, G.-Q. Zheng, *Corrosion Science* **2007**, *49*, 654.

[4] C. Hayashi, S. Kashu, M. Oda, F. Naruse, *Materials Science & Engineering, A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing* **1993**, *163*, 157.

[5] S. Pilotek, F. Tabellion, *Eur. Coatings J.* **2005**, *4*, 170.

[6] P. Krueger, *VDI-Berichte* **2003**, *1772*, 21.

[7] R. A. Caruso, A. Susha, F. Caruso, *Chem. Maters.* **2001**, *13*, 400.

[8] C. Feldmann, *Solid State Sciences* **2005**, *7*, 868.

[9] I. Zhitomirsky, *J. Maters. Sci.* **2006**, *41*, 8186. M. Knez, U. Goesele, *Nat. Nanotechnol.* **2006**, *1*, 22.

[10] Y. Miyamoto, S. Kirihara, S. Kanehira, M. W. Takeda, K. Honda, K. Sakoda, *Int. J. Appl. Cer. Tech.* **2004**, *1*, 40.

[11] M. Shahinpoor, *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 2343.

[12] A. B. R. Mayer, *Polym. Adv. Tech.* **2001**, *12*, 96.

[13] S. Armes, *Maters. World* **2000**, *2*, 15.

[14] B. S. Katkar, K. K. Sasidharan, *Chem. Ind. Digest* **2000**, *1*, 74.

[15] Z. Yan, Y. Deng, *Micro- and Nanoparticles in Papermaking* **2005**, 37.

[16] S. E. Pratsinis, *Prog. Energy Combust. Sci.* **1998**, *24*, 197.

[17] M. T. Swihart, *Curr. Opin. Colloid. Interf. Sci.* **2003**, *8*, 127.

[18] R. Mueller, L. Madler, S. E. Pratsinis, *Chem. Eng. Sci.* **2003**, *58*, 1969.

[19] F. J. Arriagada, K. Osseo-Asare, *J. Colloid Interf. Sci.* **1999**, *211*, 210.

[20] J. Lee, V. C. Sundar, J. R. Heine, M. G. Bawendi, K. F. Jensen, *Adv. Mater*. **2000**, *12*, 1102.

[21] K. Okuyama, I. W. Lenggoro, *Chem. Eng. Sci.* **2003**, *58*, 537.

[22] E. Bourgeat-Lami, L. A. D. Carlos, W. Caseri, H. A. Curie, V. de Zea Bermudez, S. Hayakawa, N. Hüsing, G. Kickelbick, *Hybrid Materials*; Wiley-VCH:Weinheim, Germany, **2007**.

[23] P. Walter, D. Mäder, P. Reichert, R. Mülhaupt, *J. M. S. Pure App. Chem.* **1999**, *11*, 1613.

[24] G. Kickelbick, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 83.

[25] B.A. Rozenberg, R. Tenne, *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 40.

[26] J. Pyun, K. Matyjaszewski, *Chem. Mater.* **2001**, *3*, 3436.

[27] J. Pyun, T. Kowalewski, K. Matyjaszewski, *Macromol. Rapid. Commun.* **2003,** *24*, 1043.

[28] K. Matsumoto, R. Tsuji, Y. Yonemushi, T. Yoshida, *J. Nanoparticle Res.* **2004**, *6*, 649.

[29] J.-L. Luna-Xavier, A. Guyot, E. Bourgeat-Lami, *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *250*, 82.

[30] M. Antonietti, K. Landfester, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 689.

[31] a) V. Khrenov, M. Klapper, M. Koch, K. Müllen, *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 95. b) V. Khrenov, F. Schwager, M. Klapper, M. Koch, K. Müllen, *Colloid Polym. Sci.* **2006**, *284*, 927. c) . Khrenov, M. Klapper, M. Koch, K. Müllen, *Polym. Bull.* **2007**, *58*, 799. d) M. Klapper, C. G. Clark Jr., K. Muellen, *Polym. Int.* **2008**, *57*, 181.

[32] T. A. El-Brolossy, T. Abdallah, M.B. Mohamed, S. Abdallah, K.Easawi, S. Negm, H. Talaat, *Eur. Phys. J. Special Topics* **2008**, *361*, 34.

[33] W. S. Chae, H. W. Shin, E. S. Lee, E. J. Shin, J. S. Jung, Y. R. Kim, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 6204.

[34] S. Sadhu, A. Patra, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 16867.

[35] *http://mrsec.wisc.edu/Edetc/SlideShow/slides/nanoparticles*

[36] J. Hu, T. W. Odom, C. M. Lieber, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 435.

[37] X. Duan, C. M. Lieber, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 198.

[38] Y. Zhang, L. Wang, X. Liu, Y. Yan, C. Chen, J. Zhu, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 13091.

[39] B. A. Simmons, S. Li, V. T. John, G. L. McPherson, A. Bose, W. Zhou, J. He, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 263.

[40] A. P. Alivisatos, *Nat. Biotechnology* **2004**, *22*, 47.

[41] Y.-W. Jun, J.-S. Choi, J. Cheon, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3492.

[42] H. Cölfen, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 219.

[43] H. Cölfen, *Prog. Colloid. Polym. Sci.* ***2001****, 117,* 200*.*

[44] a) H. Cölfen, M. Antonietti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5576. b) T. X. Wang, J. Mitchell, H. Borner, H. Cölfen, M. Antonietti, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 11984. c) H. Cölfen, *Bio-inspired mineralization using hydrophilic polymers.* In *Biomineralization II*, Naka, K., Ed. Springer: Berlin, Heidelberg, **2007**, *271*, 1.

[45] L. Manna, E. C. Scher, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12700.

[46] X. Teng, H. Yang, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 885.

[47] D. I. Gittins, F. Caruso, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3001.

[48] J. Simard, C. Briggs, A. K. Boal, V. M. Rotello, *Chem. Commun.* **2000**, *2000*, 1943.

[49] A. G. Kanaras, F. S. Kamounah, K. Schaumburg, C. J. Kiely, M. Brust, *Chem. Commun.* **2002**, *2002*, 2294.

[50] W. R. Algar, U. J. Krull, *Chem. Phys. Chem.* **2007**, *8*, 561.

[51] J. Aldana, Y. A. Wang, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8844.

[52] J. Aldana, N. Lavelle, Y. A. Wang, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2496.

[53] Y. Wang, J. F. Wong, X. Teng, X. Z. Lin, H. Yang, *Nanoletters* **2003**, *3*, 1555.

[54] A. Wooding, M Kilner, D. B. Lambrick, *J. Colloid Interf. Sci.* **1991**, *144*, 236.

[55] L. Shen, P. E. Laibninis, T. A. Hatton, *Langmuir* **1999**, *15*, 447.

[56] R. A. Sperling, W. J. Parak, *Phil. Trans. R. Soc.* ***2010****, 368*, 1333.

[57] B. Dubertret, P. Skourides, D. J. Norris, V. Noireaux, A. H. Brivanlou, A. Libchaber, *Science* **2002**, *298*, 1759.

[58] M. Stroh, *Nat. Med.* **2005**, *11*, 678.

[59] C. Srinivasan, J. Lee, F. Papadimitrkopoulus, L. K. Silbart, M. H. Zhao, D. J. Burgess, *Mol. Ther.* **2006**, *14*, 192.

[60] O. Carion, B. Mahler, T. Pons, B. Dubertret, *Nat. Protocols* **2007**, *2*, 2383.

[61] F. Erogbogbo, K.-T. Yong, I. Roy, G. Xu, P. N. Prasad, M. T. Swihart, *ACS Nano* **2008**, *2*, 873.

[62] K. T. Wang, I. Ilipopoulos, R. Audebert, *Polym. Bull.* **1988**, *20*, 577.

[63] M. X. Wu, H. Liu, J. Liu, K. N. Haley, J. A. Treadway, J. P. Larson, N. Ge, F. Peale, M. P. Bruchez, *Nat. Biotechnol.* **2003**, *21*, 41.

[64] R. E. Anderson, W. C. W. Chan, *ACS Nano* **2008**, *2*, 1341.

[65] a) T. Pellegrino, L. Manna, S. Kudera, T. Liedl, D. Koktysh, A. L. Rogach, S. Keller, J. Rädler, G. Natile, W. J. Parak, *Nanoletters* **2004**, *4*, 703. b) R. Di Corato, A. Quarta, P. Piacenza, A. Ragusa, A. Figuerola, R. Buonsanti, R. Cingolani, L. Manna, T. Pellegrino *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1991.

[66] C.-A. J. Lin, R. A. Sperling, J. K. Li, T.-Y. Yang, P.-Y. Li, M. Zanella, W. H. Chang, W. J. Parak, *Small* **2008**, *3*, 334.

[67] W. W. Yu, E. Chang, C. M. Sayes, R. Drezek, V. L. Colin, *Nanotechnology* **2006**, *17*, 4483.

[68] W. W. Yu, E. Chang, J. C. Falkner, J. Zhang, A. M. Al-Somali, C. M. Sayes, J. Johns, R. Drezek, V. L. Colvin*, J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2871.

[69] J. F. Berret, A. Sehgal, M. Morvan, O. Sandre, A. Vacher, M. Airiau, *J. Colloid Inter. Sci.* **2006**, *303*, 315.

[70] Y. J. Kang, T. A. Taton, *Macromolecules* **2005**, *38*, 6115.

[71] L. E. Euliss, S. G. Grancharov, S. O'Brien, T. J. Deming, G. D. Stucky, C. B. Murray, G. A. Held, *Nanoletters* **2003**, *3*, 1489.

[72] B.-S. Kim, T. A. Taton, *Langmuir* **2007**, *23*, 2198.

[73] R. B. Grubbs, *Polym. Rev.* **2007**, *47*, 197.

[74] O. Salata, *J. Nanobiotechnol.* **2004**, *2*, 3.

[75] C. Mah, I. Zolotukhin, T. J. Fraites, J. Dobson, C. Batich, B. J. Byrne, *Mol. Therapy* **2000**, *1*, 239.

[76] J. M. Nam, C. C. Thaxton, C. A. Mirkin, *Science* **2003**, *301*, 1884.

[77] R. Weissleder, G. Elizondo, J. Wittenburg, C. A. Rabito, H. H. Bengele, L. Josephson, *Radiology* **1990**, *175*, 489.

[78] J. M. Meinders, H. J. Busscher, *Colloid. Polym. Sci.* **1994**, *272*, 478.

2. *IN-SITU* HYDROPHOBIERTE, FORMANISOTROPE ZINKOXID-NANOPARTIKEL

2.1 Zinkoxid

Zinkoxid (ZnO) besitzt einen sehr breiten Anwendungsbereich von der Technik über die Pharmazie bis hin zur Kosmetik. [1] Haupteinsatzgebiet ist die Gummiindustrie, wobei es als Additiv Vulkanisierungsprozesse fördert. Bei der Herstellung lichtemittierende Dioden (LED), und Dünnschicht-Solarzellen werden die halbleitenden Eigenschaften des ZnO ausgenutzt. [2] Pharmazeutische Produkte zur Haut- und Wundbehandlung werden auf Basis von ZnO hergestellt. Darüber hinaus findet es als Katalysator für kosmetische Produkte Verwendung. Aufgrund der UV-absorbierenden Eigenschaften wird es in Sonnenschutzprodukten bzw. als Füllstoff in Kompositen eingesetzt, um deren Alterung, hervorgerufen durch UV-Bestrahlung, zu vermindern. [3] In all diesen Einsatzgebieten sind die Größe, Form und Reinheit der Nanokristalle von entscheidender Bedeutung. Deshalb existieren verschiedene Strategien in der Literatur zur Kristallisation von ZnO-Nanopartikeln. Prinzipiell kann eine Unterteilung in drei Gruppen getroffen werden. So existieren Hochtemperaturmethoden, bei denen Kolloide hoher Kristallinität hergestellt werden können. [25, 26] Jedoch lassen sich die durch diese aufwendige Syntheseroute hergestellten ZnO-Kristalle aufgrund fehlender Oberflächenmodifikation nur sehr begrenzt verarbeiten. Durch Verwendung von DHBC (z.B. Polyethylenoxid-*block*-Polymethacrylsäure) konnten in der Literatur verschieden geformte ZnO-Nanopartikel dargestellt werden, die jedoch hydrophil sind und sich deshalb nicht für die homogene Einarbeitung in Polymermatrizen eignen. [27 - 32] Durch Thermolyse von Zinkverbindungen in niedermolekularen Tensiden (z.B. Hexadecylamin) ist die Synthese hydrophober, formanisotroper ZnO-Nanopartikel beschrieben. [33] Wie unter **Kapitel 1.1** bereits erwähnt, reicht diese Art der Oberflächenmodifikation jedoch nicht für die homogene Einarbeitung in polymere Materialien aus, und die formanisotropen ZnO-Teilchen aggregieren in der Polymermatrix. Als Folge dessen können die gewünschten Materialeigenschaften des Nanokompositmaterials, wie z.B. Transparenz oder die im Vergleich zu sphärischen ZnO-Nanopartikeln veränderte UV-Absorption von formanisotropen Kolloiden, nicht realisiert werden.

2.2 Struktur-dirigierende Emulgatoren in der inversen Emulsionstechnik

Das Ziel dieses Projektes war, formanisotrope anorganische Nanopartikel herzustellen, die darüber hinaus homogen in Polymermatrizen eingebaut werden können. Basierend auf einer etablierten inversen Emulsionstechnik (**Kapitel 1.2**, **Abbildung 1.1**) [14, 15] wurde hierfür eine Methode am Beispiel von formanisotropen ZnO-Nanopartikeln neu entwickelt.

Obgleich mit dem bestehenden Prozess eine Vielzahl anorganischer Nanopartikel hergestellt und homogen in verschiedene Polymermatrizen eingearbeitet werden konnte, war mit dieser Technik keine Kontrolle der Kristallisation möglich. Die resultierenden Partikel wiesen eine sphärische bzw. unregelmäßige Form auf. Um die Steuerung des Kristallwachstums zu ermöglichen, sollte das amphiphile Copolymer neben den emulgierenden und kompatibilisierenden Eigenschaften auch die Kristallisation des anorganischen Materials kontrollieren. Die Grundidee hierbei war, den Emulgator mit funktionellen Gruppen zu versehen, welche selektiv an bestimmte Kristallflächen des anorganischen Partikels adsorbieren und so das Kristallwachstum in diese Richtung blockieren.

Der Ablauf der neu entwickelten Methode ist in **Abbildung 2.1** dargestellt. Die Kristallisation der formanisotropen Partikel fand in begrenzten Reaktionsräumen, den Emulsionströpfchen, statt. Als dispergierte Phase wurden wässrige Lösungen der entsprechenden Vorstufensalze verwendet, und die kontinuierliche Phase bestand aus einer Toluollösung eines amphiphilen Copolymers (Struktur-dirigierender Emulgator; SDE). Für die Bildung der Emulsionen wurden die Mischungen mittels Ultraschalleintrag dispergiert. In diesem Reaktionsschritt fungierte das Copolymer als Emulgator. Nach Zusammengabe beider Emulsionen und erneutem Ultraschalleintrag fand die Reaktion in der dispergierten Phase statt. In diesem Abschnitt der Reaktion stabilisierte das amphiphile Copolymer nicht nur die Emulsionströpfchen, sondern wechselwirkte auch mit den Kristallflächen des anorganischen Nanopartikels, um so ein formanisotropes Wachstum einzuleiten. Nach Ablauf der Reaktion und Entfernen der Lösungsmittel hydrophobierte das amphiphile Copolymer die Oberfläche der anorganischen Nanopartikel. Als Folge dessen sollten sich die Kolloide nicht nur in organischen Lösungsmitteln redispergieren lassen, sondern auch homogen in verschiedene Polymermatrizen eingearbeitet werden können.

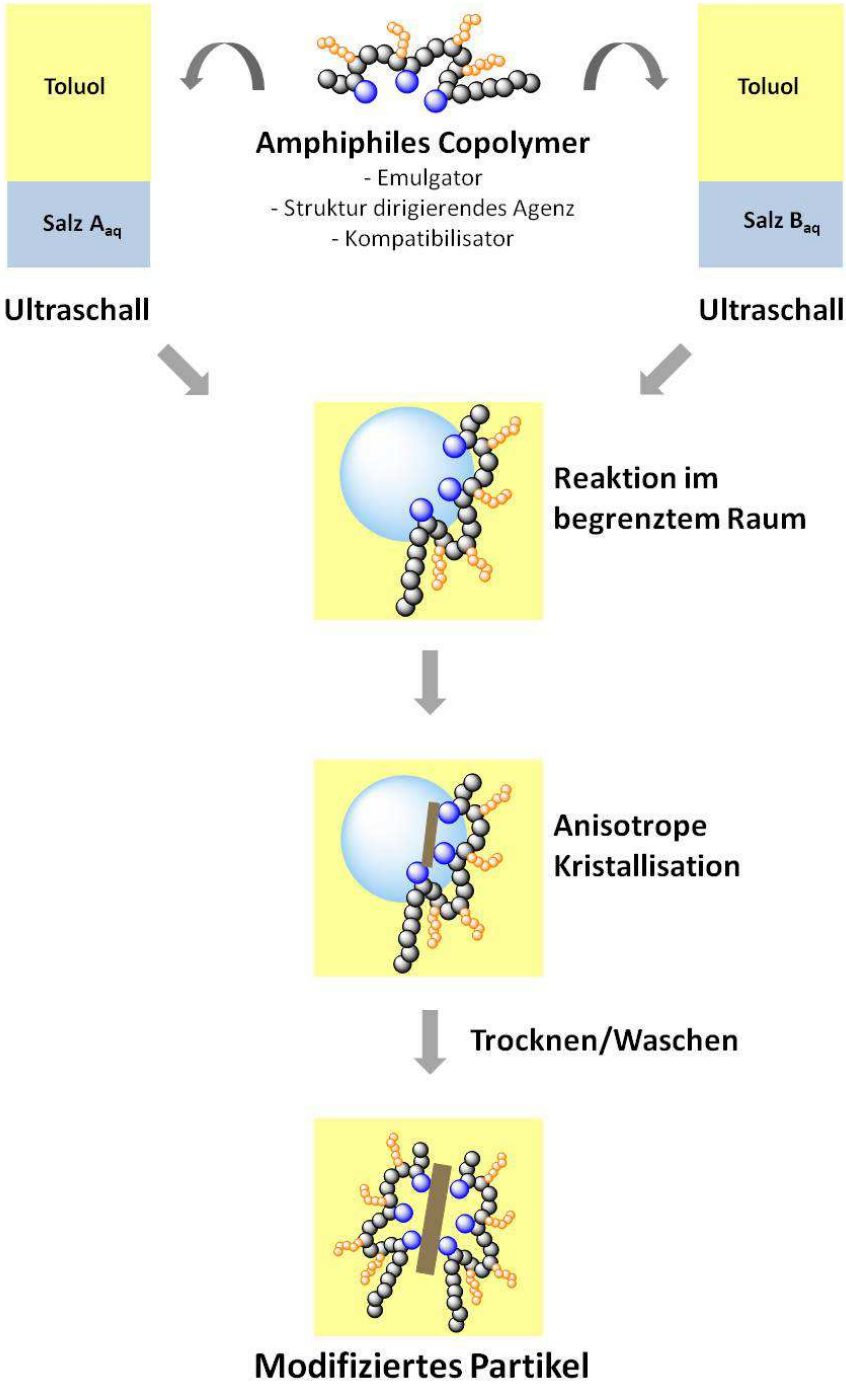


Abb. 2.1: *Schematische Abbildung der inversen Emulsionstechnik bei Verwendung Struktur-dirigierender Emulgatoren (SDE).*

2.2.1 Synthese und Charakterisierung der Struktur-dirigierenden Emulgatoren

Um die Kristallisation des anorganischen Materials zu beeinflussen, wurde der ursprünglich von Khrenov *et al.* [14] verwendete Emulgator Poly(2-ethylhexylmethacrylat)-*stat*-(polyethylenoxidmethacrylat) PEHMA-*stat*-PPEOMA mit einer Phosphonsäuregruppe funktionalisiert (**Abbildung 2.3**). Diese Gruppe wurde gewählt, da bereits phosphonsäurehaltige Tenside zur

Kontrolle der Kristallisation hydrophiler, anorganischer Nanokristalle angewendet wurden. [4] So konnten ZnO-Nanostäbe in Gegenwart von Tetradecylphosphonsäure (TDPS) bei 200 °C hergestellt werden. [37] Jedoch reichte die Stabilisierung mit diesen niedermolekularen Emulgatoren nicht für den homogenen Einbau in Polymermatrizen aus. Die Tensidmoleküle adsorbierten selektiv an der (0110)-Kristallfläche, was ein Wachstum der Nanopartikel in (0001)-Richtung zur Folge hatte. Die Adsorption der Phosphate an die Metalloxidoberflächen kann in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen sowohl kovalent [5] als auch nicht-kovalent [6] erfolgen.

Für die Synthese des SDE wurde zunächst das geschützte Monomer 2-(Diethoxyphosphoryl)polyethylenoxidmethacrylat (DPEOMA) benötigt (**Abbildung 2.2**). Dieses wurde durch Umsetzung von Polyethylenoxidmethacrylat (PEOMA) mit Diethylchlorphosphat dargestellt. Die erfolgreiche Umsetzung konnte über ^{1}H-NMR-Spektroskopie und IR-Spektroskopie gezeigt werden. Die Funktionalisierung des PEOMA ergab neue Signale bei δ = 1.3 ppm (m, 6H) und δ = 4.1 ppm (m, 4H), welche die Methyl- und Methylengruppen der Esterfunktionen am Phosphoratom repräsentierten.

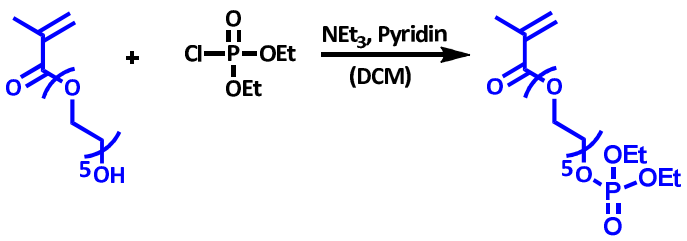


Abb. 2.2: *Synthese von DPEOMA.*

Zunächst wurde das Monomer DPEOMA mit EHMA über freie radikalische Copolymerisation zu PEHMA-*stat*-PDPEOMA umgesetzt, um nach anschließender Entschützung mit Trimethylsilylbomid (**Abbildung 2.3**) die Struktur-dirigierenden Emulgatoren (SDE) PEHMA-*stat*-PPPEOMA zu erhalten. Als hydrophobes Monomer wurde EHMA gewählt, da es eine bessere Vergleichbarkeit mit den von Khrenov *et al.* [14, 15] verwendeten Emulgatoren, im Hinblick auf die Emulsionsstabilität und den Einbau in Polymermatrizen (**Kapitel 5**), ermöglichte.

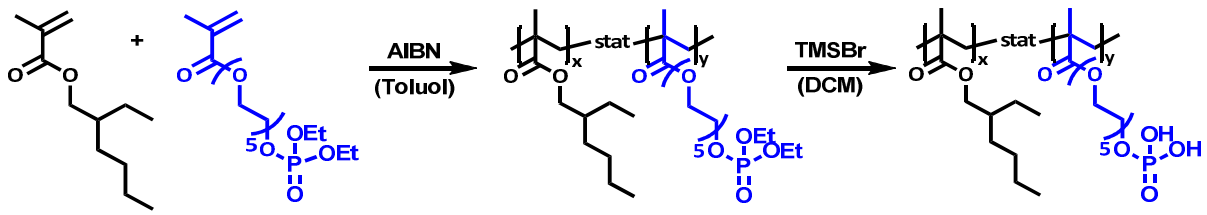


Abb. 2.3: *Synthese von PEHMA-stat-PPPEOMA.*

Der Strukturbeweis erfolgte über ^{1}H-NMR-und IR-Spektroskopie und wird exemplarisch für diese Klasse von SDE an Hand des Copolymers PEHMA-*stat*-PPPEOMA-2 diskutiert.

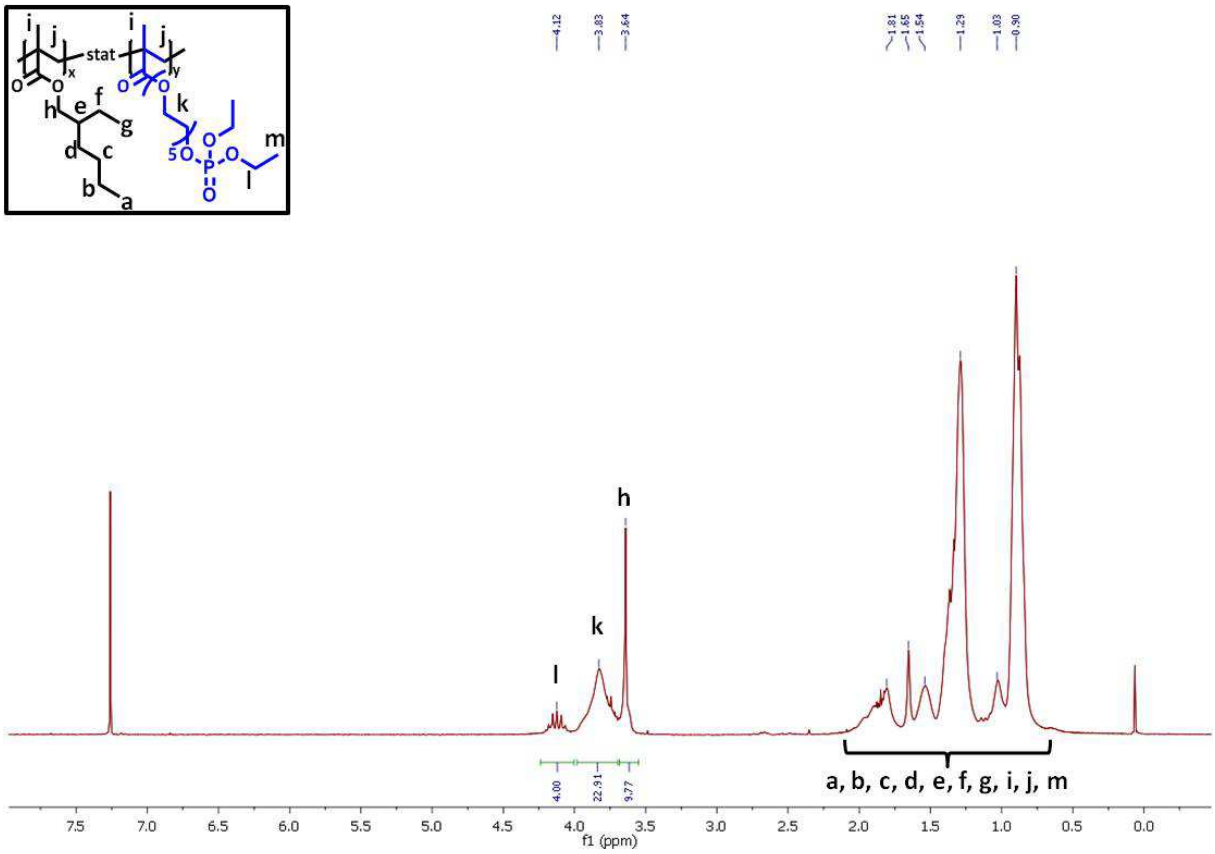


Abb. 2.4: *^{1}H-NMR-Spektrum von PEHMA-stat-PDPEOMA-2.*

Das ^{1}H-NMR-Spektrum (**Abbildung 2.4**) des geschützten Polymers PEHMA-*stat*-PDPEOMA-2 zeigte in einem Bereich von δ = 0.9 bis 2.0 ppm die Protonenresonanzen der Methyl- und Methylengruppen der EHMA- sowie DPEOMA-Einheiten (a, b, c, d, e, f, g, und m) und des Rückgrates (i und j). Daran schlossen sich die α-Methylenprotonen (h, k) der EHMA- und DPEOMA-Monomere an. Die Methylenprotonen der Phosphonsäuregruppen (l) waren als Multiplett bei δ = 4.1 ppm sichtbar. Die Bestimmung des Verhältnisses von hydrophoben zu hydrophilen Monomeren gelang über den Vergleich der Integrale der α-Methylenprotonen von EHMA (h) mit der Methylgruppe des DPEOMA (m). In **Abbildung 2.5** ist das ^{1}H-NMR-Spektrum von entschütztem PEHMA-*stat*-PPPEOMA-2 dargestellt. Die Vollständigkeit der Umsetzung zur freien Säure spiegelte sich durch Fehlen des Signals der Methylengruppe (l) bei δ = 4.1 ppm wieder.

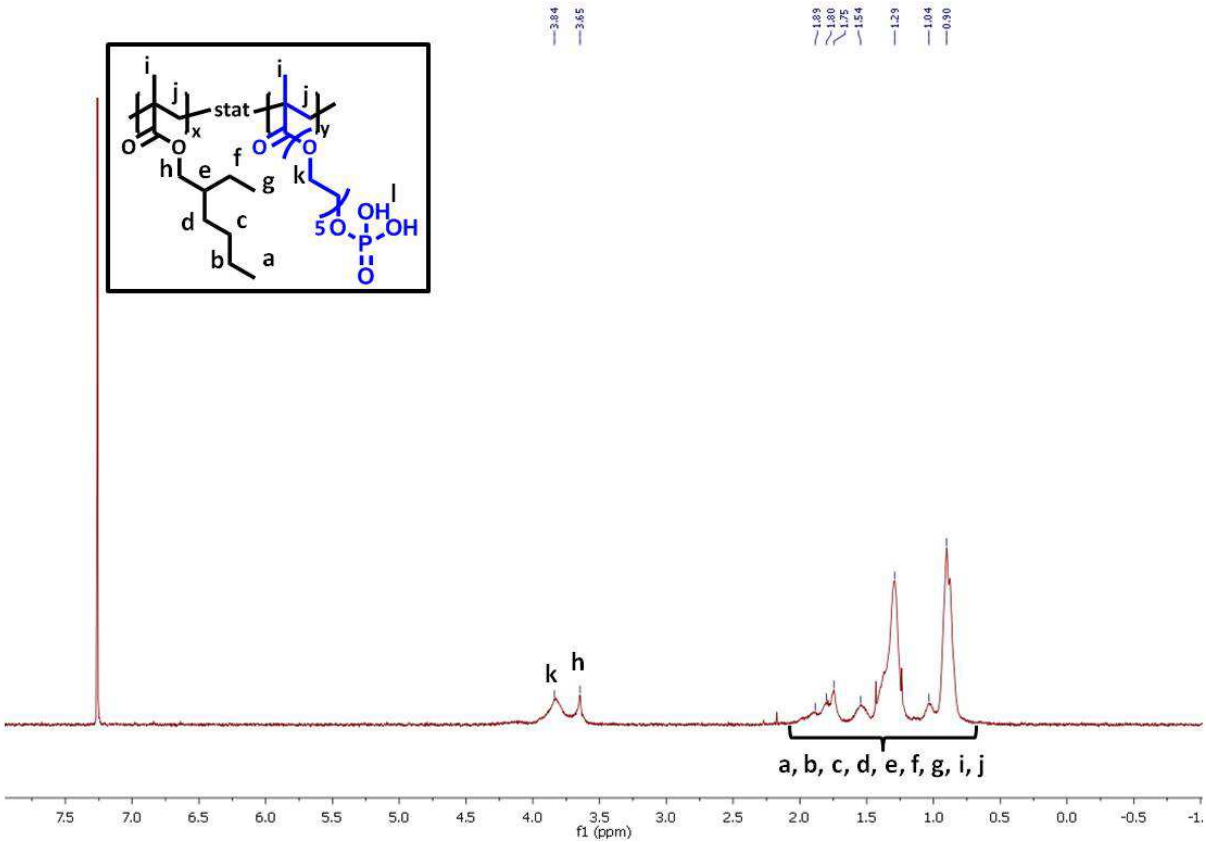


Abb. 2.5: *^{1}H-NMR-Spektrum von PEHMA-stat-PPPEOMA-2.*

Die erfolgreiche Entschützung zeigte sich auch anhand des Vergleichs der IR-Spektren der Verbindungen PEHMA-*stat*-PDPEOMA-2 und PEHMA-*stat*-PPPEOMA-2 (**Abbildung 2.6**). Zum einen verschwand die Bande bei 1 045 cm^{-1}, hervorgerufen durch die Streckschwingung der P-O(C_2H_5) Bindung, und zum anderen konnte eine Bande bei 2 720 cm^{-1} detektiert werden, die für die Entstehung der Säurefunktion sprach. [8, 34]

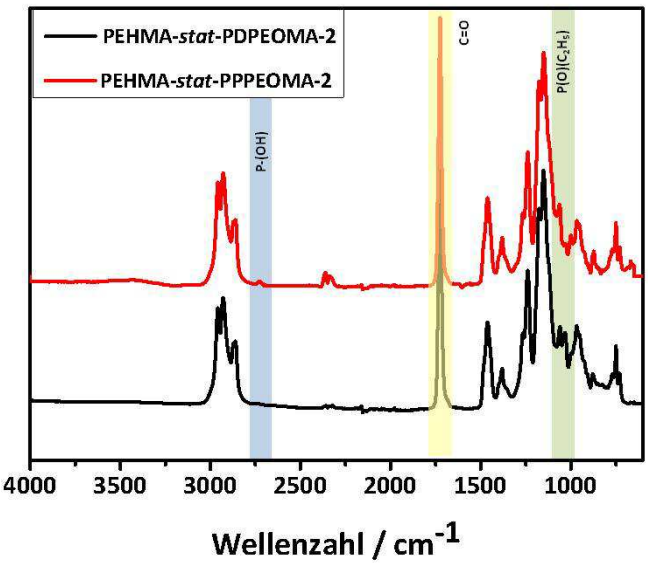


Abb. 2.6: *IR-Spektren von PEHMA-stat-PDPEOMA-2 und PEHMA-stat-PPPEOMA-2.*

Um nun die Eignung dieser Klasse an Emulgatoren zur Steuerung der Kristallisation zu untersuchen, wurden drei Emulgatoren mit unterschiedlicher Zusammensetzung hergestellt (Anteil der polaren Gruppen im Bereich von 5 mol-% bis 15 mol-%). Die analytischen Daten sind in **Tabelle 2.1** zusammengefasst. Die Molekulargewichte aller Copolymeren wurden aufgrund früherer Erfahrungen von Khrenov *et al.* [14, 15] auf etwa 10 000 g mol^{-1} eingestellt. Es sei darauf hingewiesen, dass für die Molekulargewichtsbestimmung mittels GPC die geschützten Copolymere verwendet wurden, da aus der Literatur [34] bekannt ist, dass es zu starken Wechselwirkungen der Phosphat- bzw. Phosphonatgruppen mit dem Säulenmaterial kommt und keine verwertbaren Daten erhalten werden können. Aus diesem Grund und weil die GPC keine absolute Messmethode darstellt, handelt es sich bei diesen Daten um Richtwerte, doch erlauben diese eine vergleichende Betrachtung unter den Copolymeren PEHMA-*stat*-PPPEOMA-1 bis PEHMA-*stat*-PPPEOMA-3.

Im Anschluss wurden die emulgierenden Eigenschaften dieser Copolymere untersucht. Es sollte überprüft werden, ob durch die veränderte Polarität der hydrophilen Gruppe (PPEOMA) bzw. der Polymerzusammensetzung abweichende Größen der Emulsionströpfchen erhalten wurden. Als dispergierte Phase wurde 1 g Wasser verwendet. In 11,7 g Toluol, der kontinuierlichen Phase, wurden 0,1 g des jeweiligen Emulgators gelöst. Zur Erzeugung einer Emulsion wurde diese Mischung dann mit Ultraschall behandelt. Die entstandenen Emulsionen wurden daraufhin durch Lichtstreuexperimente charakterisiert (**Tabelle 2.1**). Die erhaltenen, mittleren hydrodynamischen Durchmesser befanden sich, abhängig von den verwendeten Copolymeren, bei 136 ± 8 nm. Zum Vergleich wurde der von Khrenov *et al.* [14, 15] etablierte Emulgator PEHMA-*stat*-PPEOMA (M_n = 10 200 g mol^{-1}; PDI = 1,5; EHMA = 95 mol-%, PPEOMA = 5 mol-%) in analogen Messungen untersucht. Der ermittelte hydrodynamische Durchmesser von 123 nm lag im gleichen Größenbereich wie die der SDEs und deutete darauf hin, dass die Phosphonsäuregruppe keinen negativen Einfluss auf die emulgierenden Eigenschaften ausübten.

Ein weiteres Kriterium für die Eignung als Emulgator stellt die Langzeitstabilität der Emulsion dar. Die durch die Copolymere PEHMA-*stat*-PPPEOMA-1 und PEHMA-*stat*-PPPEOMA-2 gebildeten Emulsionen waren auch noch nach 24 h bei Raumtemperatur stabil, wohingegen durch PEHMA-*stat*-PPPEOMA-3 geformte Tröpfchen schon nach 6 h aufrahmten. In Arbeiten von Khrenov *et al.* [14, 15] konnte gezeigt werden, dass durch Verwendung statistischer, amphiphiler Copolymere mit einem Anteil von 5 mol-% bis 15 mol-% an hydrophilen Einheiten stabile Wasser-in-Öl Emulsion hergestellt werden können. Zwar lag der Anteil an polaren Gruppen im Fall des Emulgators PEHMA-*stat*-PPPEOMA-3 mit 15 mol-% noch in diesem Bereich, aber offenbar war trotz alledem dessen Hydrophilie zu groß, verursacht durch die sehr polaren Phosphonsäuregruppen. Somit wurden im Anschluss nur die Emulgatoren mit 5 mol-% (PEHMA-*stat*-PPPEOMA-1) bzw. 9 mol-% (PEHMA-*stat*-PPPEOMA-2) an hydrophilem Monomer als Struktur-dirigierende Emulgatoren verwendet.

Tabelle 2.1: *Analytischen Daten der amphiphilen Copolymere.*

Probenbezeichnung	Polymer	EHMA [a] / mol-%	DPEOMA [a] / mol-%	M_n [b] / g mol^{-1}	PDI [b]	d_h [c] / nm
SDE-1	PEHMA-*stat*-PDPEOMA-1	95	5	7 600	1,4	128,4
SDE-2	PEHMA-*stat*-PDPEOMA-2	91	9	12 800	1,7	134,8
SDE-3	PEHMA-*stat*-PDPEOMA-3	85	15	14 600	1,9	143,6

[a] *Bestimmt über ^{1}H-NMR-Spektroskopie.*

[b] *GPC mit THF als Eluent und PMMA als Standard.*

[c] Dynamische Lichtstreuung der verschiedenen Emulgatoren in Toluol nach 3 min Ultraschallbehandlung mit 70 W, gemessen bei verschiedenen Winkeln. 0,1 g Emulgator auf 11,7 g Toluol sowie 1,0 g Wasser.

2.2.2 Formanisotrope Kristallisation

Im Folgenden wird der Einfluss von **SDE-1** bis **SDE-3**, die sich in ihrer Zusammensetzung unterscheiden (**Tabelle 2.1**), auf die Kristallisation von ZnO-Nanopartikeln in der inversen Emulsion gezeigt. Für die Synthese in der inversen Emulsion wurde die Umsetzung von Zink(II)acetat mit Natriumhydroxid gewählt (**Gleichung 2.1**). Hierbei fällt als Zwischenstufe das amphotere Zink(II)hydroxid aus, welches bei 65 °C dehydratisiert wird (**Gleichung 2.2**). Wichtig für die Bildung von ZnO ist die korrekte Einstellung des pH-Wertes, da in zu basischem Medium sonst das leicht lösliche Natriumtetrahydroxozinkat(II) ($Na_2[Zn(OH)_4]$) gebildet wird. [10]

$$Zn(OAc)_2 + 2NaOH \rightarrow Zn(OH)_2 + 2NaOAc \qquad (\mathbf{2.1})$$

$$Zn(OH)_2 \xrightarrow{\Delta} ZnO + H_2O \qquad (\mathbf{2.2})$$

Zur Erzeugung von formanisotropen ZnO-Nanopartikeln wurden zwei inverse Emulsionen, durch Ultraschalleintrag hergestellt. Die dispergierten Phasen bestanden jeweils aus 1 g einer 1,2 M Zinkacetat- bzw. einer 2,04 M Natriumhydroxid-Lösung. In 11,7 g Toluol, der kontinuierlichen Phase, wurden jeweils 0,1 g an **SDE-1** bzw. **SDE-2** gelöst. Durch Vereinigung beider Emulsionen, erneute Ultraschallbehandlung und Erhitzen auf 65 °C wurde die Bildung von ZnO-Nanopartikeln in den Tröpfchen eingeleitet. Nach anschließender Entfernung aller flüchtigen Bestandteile wurde das pulverförmige Material in Wasser gewaschen und erneut getrocknet.

Zunächst sollte die Bildung von ZnO mittels Pulverdiffraktometrie bestätigt werden. Hierbei stellte sich jedoch heraus, dass sowohl bei Probe **ZnO-1** (Verwendung von **SDE-1**) als auch **ZnO-2** (Verwendung von **SDE-2**) nur $Zn(OH)_2$ und nicht das gewünschte ZnO erhalten wurde (**Abbildung 2.7, links**).

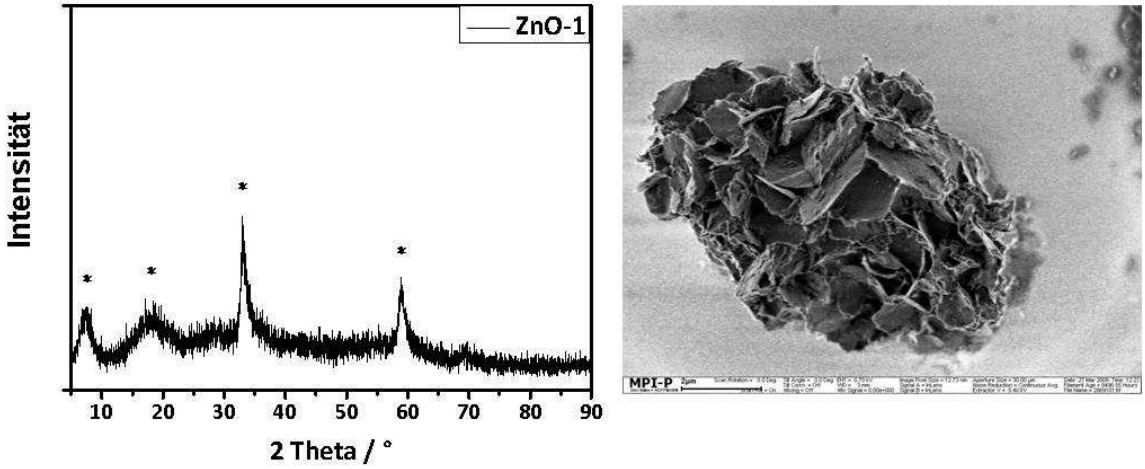


Abb. 2.7: *Pulverdiffraktogramm (links) und REM-Aufnahme eines redispergierten Partikels der Probe* ***ZnO-1*** *(rechts).*

Es wurde eine Anzahl von breiten Reflexen bei 2θ = 59°, 34°, 17° und 7° detektiert. Diese 1/n-Abhängigkeit der Abfolge der Signale (mit n = 1, 2, 3, ...) und die Asymmetrie des Reflexes bei 2θ = 34° sind charakteristisch für lamellare Strukturen von $Zn(OH)_2$ mit einer Dicke von 3 nm bis 5 nm. [11, 28, 29] Dies konnte mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) - Experimente bestätigt werden (**Abbildung 2.7, rechts**). In den elektronenmikroskopischen Aufnahmen sind Aggregate aus plättchenartigen Strukturen zu erkennen.

Ähnliches wurde bei der Synthese hydrophiler, mikrometergroßer $CaCO_3$-Partikel beobachtet. Schmidt *et al.* stellten bei der polycarbonatassistierten Fällung von $CaCO_3$ [12] fest, dass primäre Nanopartikel zunächst in der amorphen Vaterit-Form vorlagen. Bei zu hoher Polyelektrolytkonzentration reagierten die Partikel nicht weiter. Wurde die Polymerkonzentration jedoch unter eine bestimmte Grenze verringert, lösten sich die primären Partikel wieder auf und kristallisierten als Calcit. Dieser Prozess deckt sich konzeptionell mit den in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Resultaten, nur dass in diesem Fall hochgeordnete Zwischenstufen von $Zn(OH)_2$ durchlaufen wurden. Um hier das thermodynamische Gleichgewicht auf die Seite des ZnO zu verschieben, wurden die Reaktionszeit von 30 min auf 1 h und die Reaktionstemperatur von 65 °C auf 75 °C erhöht. Nach diesen Veränderungen wurden die erhaltenen Partikel erneut mittels Pulverdiffraktometrie charakterisiert. Exemplarisch ist das Diffraktogramm der mit dem Emulgator **SDE-1** hergestellten Partikel **ZnO-3** dargestellt (**Abbildung 2.8**). Im Gegensatz zu vorherigen Ergebnissen konnten alle Signale der hexagonalen Wurtzit-Struktur zugeordnet werden und somit die Bildung von ZnO-Nanopartikeln bestätigt werden.

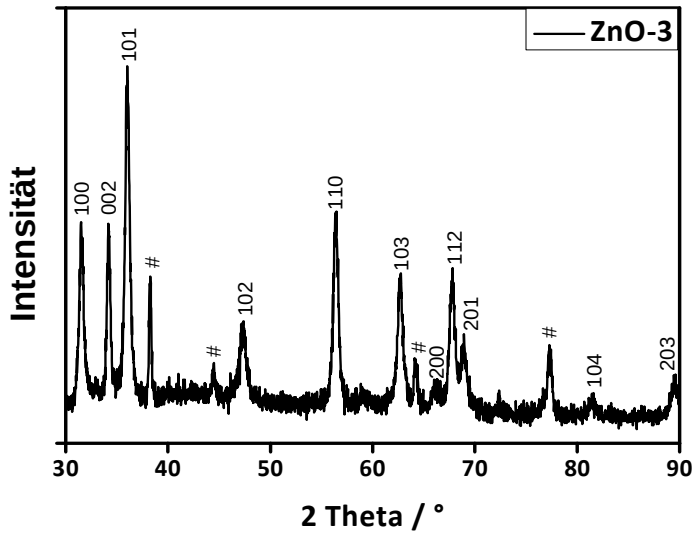


Abb. 2.8: *Pulverdiffraktogramm der Probe **ZnO-3**. # … Signale des Al-Probenhalters.*

Die Proben **ZnO-3** und **ZnO-4** wurden zudem mittels TEM näher charakterisiert. Bei **ZnO-3** (**Abbildung 2.9, links**) konnten vereinzelt stäbchenförmige Partikel erhalten werden (durchgehende Linie), wobei jedoch die Mehrzahl der Partikel sphärische Formen aufwiesen (gestrichelte Linie). Eine mögliche Erklärung hierfür konnte das Auseinanderbrechen der Nanostäbchen während der Reaktion sein, wie es bei hydrophilen ZnO-Nanodrähten mit einem Längen- zu Breitenverhältnis von 20 : 1 beobachtet wurde, [37] oder die unzureichende formanisotrope Kristallisation des ZnO durch **SDE-1**.

Um den Anteil an stäbchenförmigen Nanopartikeln zu steigern, wurde daraufhin der Emulgator **SDE-2** verwendet, welcher mit 9 mol-% an hydrophilen Einheiten etwa doppelt so viele Phosphonsäuregruppen wie **SDE-1** trug. Hier zeigten TEM-Experimente (**Abbildung 2.9**, **rechts**) zwar ein verstärktes formanisotropes Wachstum der ZnO-Nanopartikel, jedoch wurde dies von einer vermehrt auftretenden Aggregation der Partikel begleitet.
Es wurde vermutet, dass die starke Wechselwirkung der polaren Gruppen zu einer Verringerung der Mobilität der Emulgatoren im Laufe der Reaktion führte. Als Folge dieser eingeschränkten Beweglichkeit der amphiphilen Copolymere kam es zur Destabilisierung der Emulsionströpfchen, hervorgerufen durch Ostwald-Reifung und sich anschließende Koaleszenz. Hieraus resultierte eine sehr breite Verteilung der Partikeldurchmesser. Die Steigerung des polaren Anteils hatte eine Verstärkung dieses Effektes zur Folge, was sich in vermehrt auftretenden Partikelaggregaten widerspiegelte.

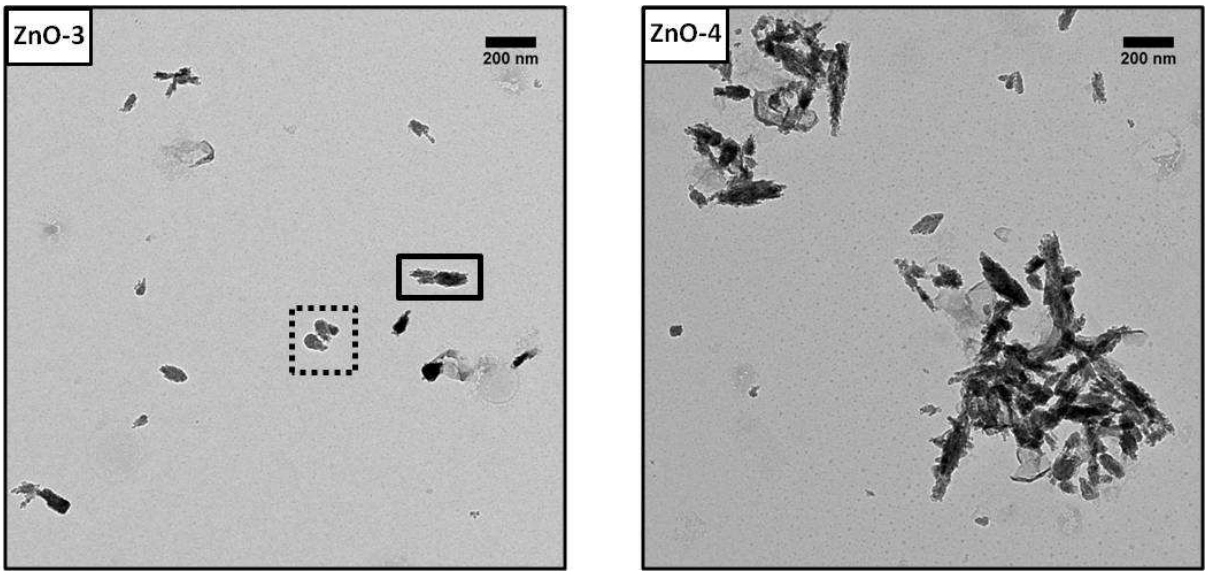


Abb. 2.9: *TEM-Aufnahmen der in Toluol redispergierten Partikel der Proben **ZnO-3** und **ZnO-4**.*

Diese durch Elektronenmikroskopie festgestellten Ergebnisse konnten durch DLS bestätigt und quantifiziert werden (**Abbildung 2.10**). Hierzu wurden die getrockneten Partikel für 24 h in siedendem Toluol redispergiert und anschließend vermessen. Im Fall von Probe **ZnO-3** wurde eine bimodale Größenverteilung der hydrodynamischen Durchmesser mit Maxima bei 90 nm und 210 nm detektiert. Zwar konnte bei Probe **ZnO-4** eine monomodale Verteilung mit einem Maximum bei etwa 200 nm festgestellt werden, jedoch wies diese eine sehr hohe Dispersität auf. Somit zeigten die hergestellten Partikel auch in Lösung Aggregationstendenzen aufgrund mangelnder Hydrophobierung.

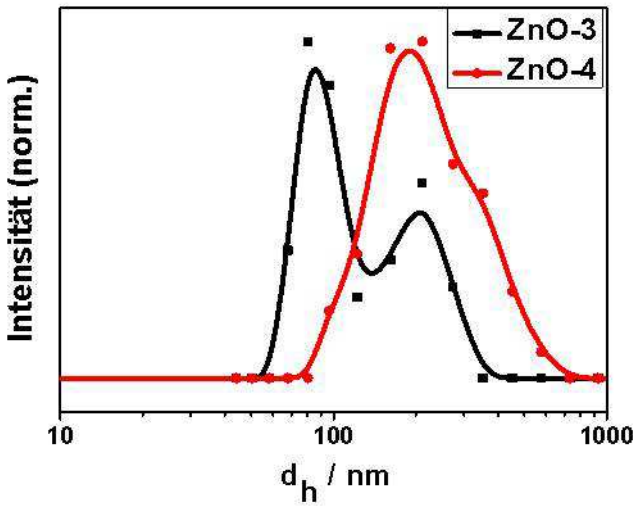


Abb. 2.10: *Mittels DLS bestimmte ungewichtete Durchmesserverteilung der Proben **ZnO-3** und **ZnO-4** bei einem Winkel von 90°.*

Diese unzureichende Hydrophobierung war jedoch nicht das Resultat einer zu geringen Menge an Copolymer, sondern einer Aggregation bereits während der Reaktion. Dies wurde durch thermogravimetrische Analysen (TGA) der Proben **ZnO-3** und **ZnO-4** bestätigt (**Abbildung 2.11**). In beiden Fällen konnte jeweils ein organischer Anteil von etwa 66 Gew.-% festgestellt werden. Die durch Khrenov *et al.* beschriebenen *in-situ* hydrophobierten, sphärischen Partikeln wiesen ähnliche Werte auf und führten zu sehr gut redispergierbaren Partikeln. [13]

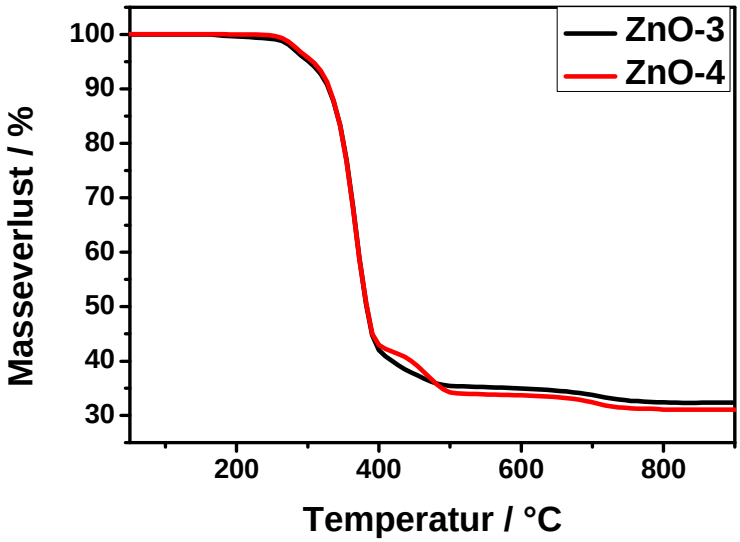


Abb. 2.11: *Thermogravimetrische Untersuchung der in-situ hydrophobierten Partikel der Proben* ***ZnO-3*** *und* ***ZnO-4****.*

2.2.3 Schlussfolgerung

In der inversen Emulsionstechnik wurden phosphonsäurefunktionalisierte Copolymere angewendet, welche neben der Stabilisierung der Emulsion, der formanisotropen Kristallisation auch die spätere Einarbeitung der ZnO-Nanopartikel in eine Polymermatrix ermöglichen sollten. Es wurde ersichtlich, dass die SDEs zwar einen Einfluss auf die Kristallisation ausübten, sich dieses aber durch eine verringerte Hydrophobierung erkauften. Als Resultat wiesen die Partikel eine Tendenz zur Aggregation auf, womit diese nicht für den homogenen Einbau in polymere Materialien geeignet waren.

Aufgrund dieser Erkenntnisse musste die inverse Emulsionstechnik modifiziert werden, um die formanisotrope Kristallisation in den Emulsionströpfchen mit der vollständigen Hydrophobierung der anorganischen Nanopartikel zu vereinen. Im nächsten Abschnitt wird eine veränderte Methode vorgestellt, die alle Anforderungen erfüllen sollte.

2.3 Struktur-dirigierende Agenzien in der inversen Emulsionstechnik

Die vorangegangenen Untersuchungen hatten gezeigt, dass es nicht möglich war, die Stabilisierung der Emulsion, die Induktion einer formanisotropen Kristallisation und eine ausreichende Hydrophobierung der Partikel mit der Hilfe einer vom Typ der oben genannten Verbindung zu vereinen. Deshalb war ein möglicher Lösungsansatz, die verschiedenen Aufgaben auf zwei Polymere zu verteilen). Ein amphiphiles Copolymer sollte sowohl die Stabilisierung der Emulsion garantieren als auch als Kompatibilisator der Partikel in eine Polymermatrix dienen, und ein Struktur-dirigierendes Agens (SDA) sollte dann die formanisotrope Kristallisation einleiten.

Eine schematische Darstellung dieser Methode ist in **Abbildung 2.12** dargestellt. Die Kristallisation der formanisotropen Kolloide fand in den Emulsionströpfchen statt. Als dispergierte Phase wurden wiederrum wässrige Lösungen der entsprechenden Vorstufensalze verwendet. Die kontinuierliche Phase bestand aus einer Toluollösung eines amphiphilen Copolymers. Für die Bildung der Emulsionen wurden die Mischungen mittels Ultraschalleintrag dispergiert. In diesem Reaktionsschritt agierte das Copolymer als Emulgator. Nach Zusammengabe beider Emulsionen und erneutem Ultraschalleintrag, fand die Reaktion in der dispergierten Phase statt. In diesem Abschnitt der Synthese stabilisierte das amphiphile Copolymer die Emulsionströpfchen. Die Steuerung der Kristallisation übernahm eine weitere Verbindung (Struktur-dirigierendes Agenz, SDA). Nach Ablauf der Reaktion und Abdampfen der Lösungsmittel, hydrophobierte das amphiphile Copolymer die Oberfläche der anorganischen Nanopartikel.

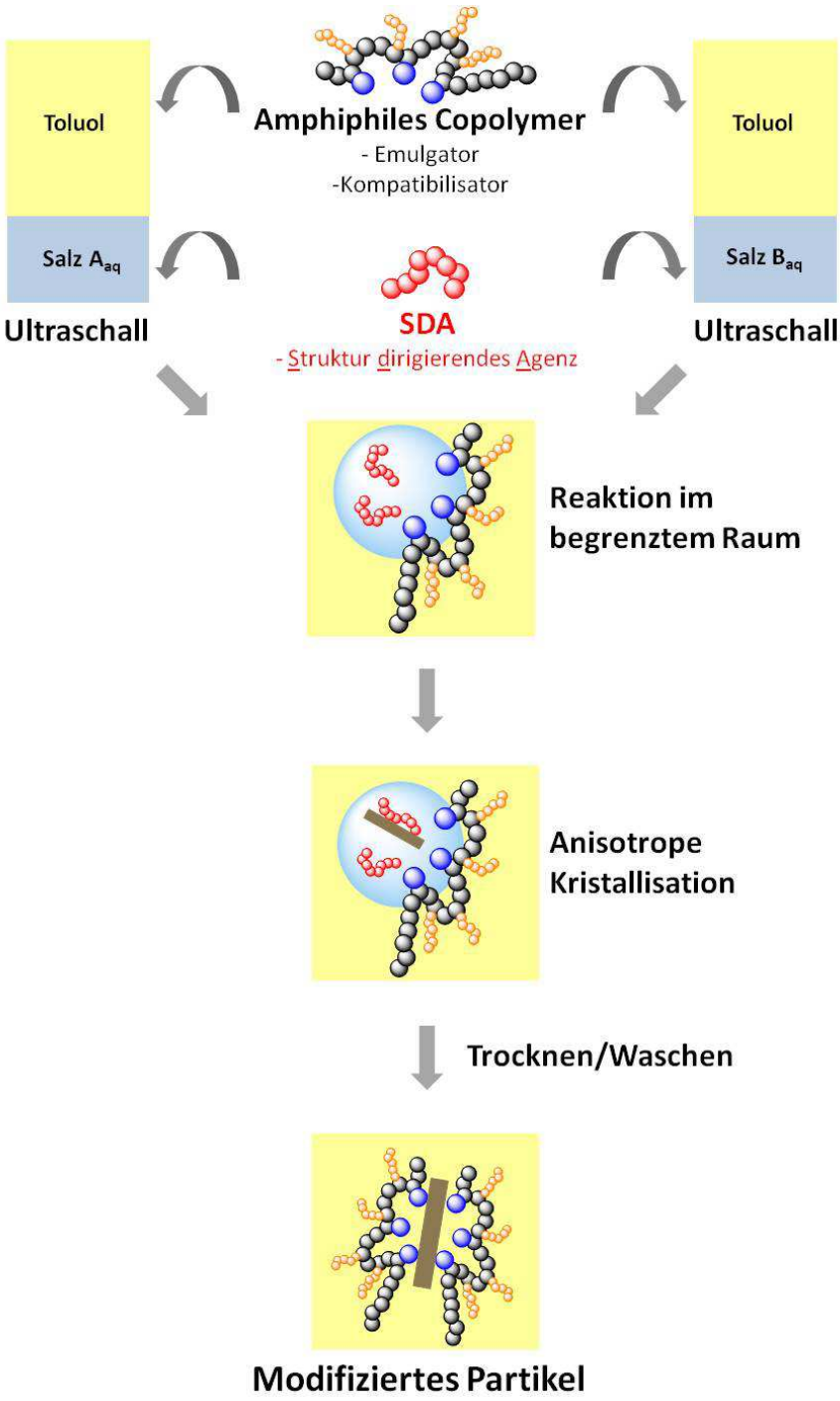


Abb. 2.12: *Schematische Abbildung der inversen Emulsionstechnik mit gleichzeitiger Anwendung von Struktur-dirigierender Agenzien (SDA).*

Als Emulgator wurde das bereits in **Kapitel 1.2** beschriebene Copolymer PEHMA-*stat*-PPEOMA (M_n = 10 200 g mol^{-1}, PDI = 1,5, EHMA = 95 mol-%, PPEOMA = 5 mol-%) verwendet. Die Eignung dieses amphiphilen Copolymers als Emulgator in der inversen Emulsion wurde bereits durch Khrenov *et al.* gezeigt. [14, 15] Im kommenden Kapitel wird auf die Anwendung verschiedener SDA in der inversen Emulsionstechnik eingegangen.

2.3.1 Synthese und Charakterisierung der Struktur-dirigierenden Agenzien

Die vorhergehenden Untersuchungen hatten gezeigt, dass Phosphonsäurefunktionalitäten das Kristallwachstum von ZnO-Nanopartikeln in der inversen Emulsionstechnik beeinflussen können. Aufgrund dessen wurden phosphonatbasierende Struktur-dirigierende Agenzien synthetisiert und dann in der inversen Emulsionstechnik angewendet. Die analytischen Daten der hergestellten Polymere sind in **Tabelle 2.2** zusammengefasst.

Tabelle 2.2: *Analytischen Daten der verwendeten SDAs.*

Probenbezeichnung	Polymer	M_n [a] / g mol^{-1}	d_h [b] / nm
SDA-1	PVPA-1	62 000	156,6
SDA-2	PVPA-2	44 700	133
SDA-3	PVPA-3	35 500	136,4

[a] *Statische Lichtstreuung in 5 g L^{-1} wässriger NaH_2PO_4-Lösung.*

[b] Dynamische Lichtstreuung der verschiedenen Emulgatoren in Toluol nach 3 min Ultraschallbehandlung mit 70 W, gemessen bei verschiedenen Winkeln. 0,1 g Emulgator auf 11,7 g Toluol sowie 1,0 g Wasser.

Um den Einfluss der Konzentration und des Molekulargewichts der kristallisationsbeeinflussenden Makromoleküle auf die Kristallisation zu untersuchen, wurde Polyvinylphosphonsäuren (PVPA), zugänglich über freie radikalische Polymerisation von Vinylphosphonsäure, gewählt. [16] Durch Variation des Verhältnisses von Monomer zu Initiator (2,2'-Azobis(2-methylpropionamid)dihydrochlorid - (AIBA) konnte das Molekulargewicht im Bereich von etwa 35 000 g mol^{-1} bis 62 000 g mol^{-1} eingestellt werden (**Abbildung 2.13**).

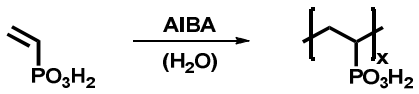


Abb. 2.13: *Synthese von PVPA nach [16].*

In der Literatur ist beschrieben, dass die Zugabe hochmolekularer Tenside die Emulsionsstabilität beeinträchtigen kann. [38] Da PVPA aufgrund von Anhydridbildung auch amphiphiles Verhalten zeigen kann, [39] wurde in Analogie zu den SDE auch hier zunächst die emulgierenden Eigenschaften des amphiphilen Copolymers PEHMA-*stat*-PPEOMA in Kombination mit den entsprechenden SDA über Lichtstreuexperimente untersucht. Als dispergierte Phase wurde 1 g Wasser verwendet, in dem 1,2 mg des entsprechenden SDAs gelöst waren. In 11,7 g Toluol, der kontinuierlichen Phase, wurden 0,1 g PEHMA-*stat*-PPEOMA gelöst. Zur Erzeugung einer Emulsion wurde diese Mischung dann mit

Ultraschall behandelt. Die erhaltenen, mittleren hydrodynamischen Durchmesser (**Tabelle 2.2**) befanden sich in einem Bereich von 133 nm bis 157 nm und zeigten nur für **SDA-1** mit einem Molekulargewicht von 62 000 g mol^{-1} eine geringe Abweichung von dem Wert des Emulgators ohne SDA (d_h = 132 nm siehe **Kapitel 2.2.1**). Jedoch wurde die Stabilität der Emulsionen, trotz der detektierten Vergrößerung, augenscheinlich nicht verringert, da nach 24 h kein Aufrahmen der Emulsionen erkennbar war.

2.3.2 Formanisotrope Kristallisation

Im Folgenden wird der Einfluss der verschiedenen polymeren SDA auf die Kristallisation von ZnO-Nanopartikeln in der inversen Emulsion gezeigt. Die experimentelle Durchführung wurde bereits schematisch in **Abbildung 2.12** dargestellt. Als kontinuierliche Phase wurde 11,7 g Toluol verwendet, in der 0,1 g an Emulgator PEHMA-*stat*-PPEOMA gelöst war. Als dispergierte Phasen wurden jeweils 1 g einer 1,2 M $Zn(OAc)_2$-, 2,04 M NaOH- und einer SDA-Lösung des entsprechenden SDAs in verschiedenen Konzentrationen angewendet. Die drei Phasengemische wurden jeweils mit Ultraschall behandelt. Die entstandenen Emulsionen wurden zusammengegeben, erneut mittels Ultraschall homogenisiert, und die erhaltene Emulsion wurde für 1 h bei 75 °C gerührt. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile wurden die Partikel mit Wasser gewaschen, getrocknet und in Toluol redispergiert.

In den nächsten Abschnitten wird an Hand von Polyvinylphosphonsäure sowohl der Einfluss der Konzentration als auch des Molekulargewichts dieses SDAs auf die Kristallisation von ZnO in der inversen Emulsion gezeigt. In **Tabelle 2.3** sind die Versuchsbedingungen der durchgeführten Experimente und analytischen Daten der erhaltenen Partikel aufgelistet.

Tabelle 2.3: *Reaktionsbedingungen und Analytik der Experimente **ZnO-5** bis **ZnO-10**.*

Experiment	SDA	M_n [c] / g mol^{-1}	Konzentration von PVPA / g L^{-1}	Kristallitgröße / nm	d_h [d] / nm
ZnO-5	**SDA-1**	62 000	0,6	16,9	605
ZnO-6	**SDA-1**	62 000	0,9	16,3	570
ZnO-7	**SDA-1**	62 000	1,2	16,5	580
ZnO-8	**SDA-1**	62 000	1,5	-	-
ZnO-9	**SDA-2**	44 700	1,2	14,2	220
ZnO-10	**SDA-3**	35 500	1,2	13,3	190

[a] *Bestimmt über ^{1}H-NMR-Spektroskopie.*

[b] *GPC mit THF als Eluent und PMMA als Standard.*

[c] *Statische Lichtstreuung in 5 g L^{-1} wässriger NaH_2PO_4-Lösung.*

[d] Dynamische Lichtstreuung der verschiedenen Emulgatoren in Toluol nach 3 min Ultraschallbehandlung mit 70 W, gemessen bei verschiedenen Winkeln. 0,1 g Emulgator auf 11,7 g Toluol sowie 1,0 g Wasser.

2.3.2.1 Einfluss der Konzentration der Struktur-dirigierenden Agenzien

Um den Einfluss der Konzentration des SDAs zu untersuchen, wurden wässrige PVPA-1 Lösungen mit Konzentrationen von 0,6 g L^{-1}, 0,9 g L^{-1}, 1,2 g L^{-1} und 1,5 g L^{-1} (**ZnO-5** und **ZnO-8**) in der inversen Emulsionstechnik zur Herstellung formanisotroper ZnO-Nanopartikel verwendet. Um die Bildung von ZnO zu bestätigen, wurden die hergestellten Partikel zunächst mit Pulverdiffraktometrie (PXRD) untersucht. Bei der Verwendung von 1,5 g L^{-1} PVPA-1 wurde neben den Reflexen für hexagonales ZnO auch, wie im Fall der Proben **ZnO-1** und **ZnO-2** (siehe **Kapitel 2.2.2**), eine Zwischenstufe des ZnO detektiert. Die ZnO-Bildung wurde durch die hohe Konzentration an PVPA-1 stark inhibiert, so dass keine vollständige Umsetzung zu ZnO erfolgen konnte. Im Gegensatz dazu konnte unter gleichen Reaktionsbedingungen bei Verwendung von 0,6 g L^{-1}, 0,9 g L^{-1} und 1,2 g L^{-1} PVPA-1 kristallines ZnO erhalten werden.

In **Abbildung 2.14** sind TEM-Aufnahmen der Partikel dargestellt, die mit Konzentrationen von 0,6 g L^{-1}, 0,9 g L^{-1} und 1,2 g L^{-1} an PVPA-1 hergestellt wurden. Im Fall von 0,6 g L^{-1} PVPA-1 enthielt die Probe sowohl stäbchenförmige als auch unregelmäßig geformte ZnO-Nanopartikel. Mit zunehmender Konzentration an PVPA-1 konnte der Anteil an formanisotropen ZnO-Partikeln gesteigert werden, so dass die TEM-Aufnahmen der Probe 1,2 g L^{-1} mehrheitlich stäbchenförmige ZnO-Nanopartikel zeigten. Geringere Konzentrationen an PVPA-1 reichten offenbar nicht aus, um an alle (0110)-Kristallflächen der ZnO-Nanopartikel zu adsorbieren. Als Resultat entstanden auch sphärisch geformte Teilchen. Ähnliches wurde von Taubert *et al.* [27, 28] für die Synthese hydrophiler mikrometergroßer ZnO-Stäbe, durch selektive Adsorption von Polyethylenoxid-block-

Polymethacrylsäure an deren (0001)-Kristallfläche, festgestellt. Mit steigender Konzentration an diesem Polymer wurden höhere Verhältnisse von Breite zu Länge gemessen.

Die mittels TEM bestimmte Länge und Breite der ZnO-Nanostäbe betrugen etwa 350 nm ± 100 nm und 70 nm ± 20 nm. Eine genauere Beschreibung der Partikelmorphologie erfolgt in dem **Kapitel 2.3.2.2**.

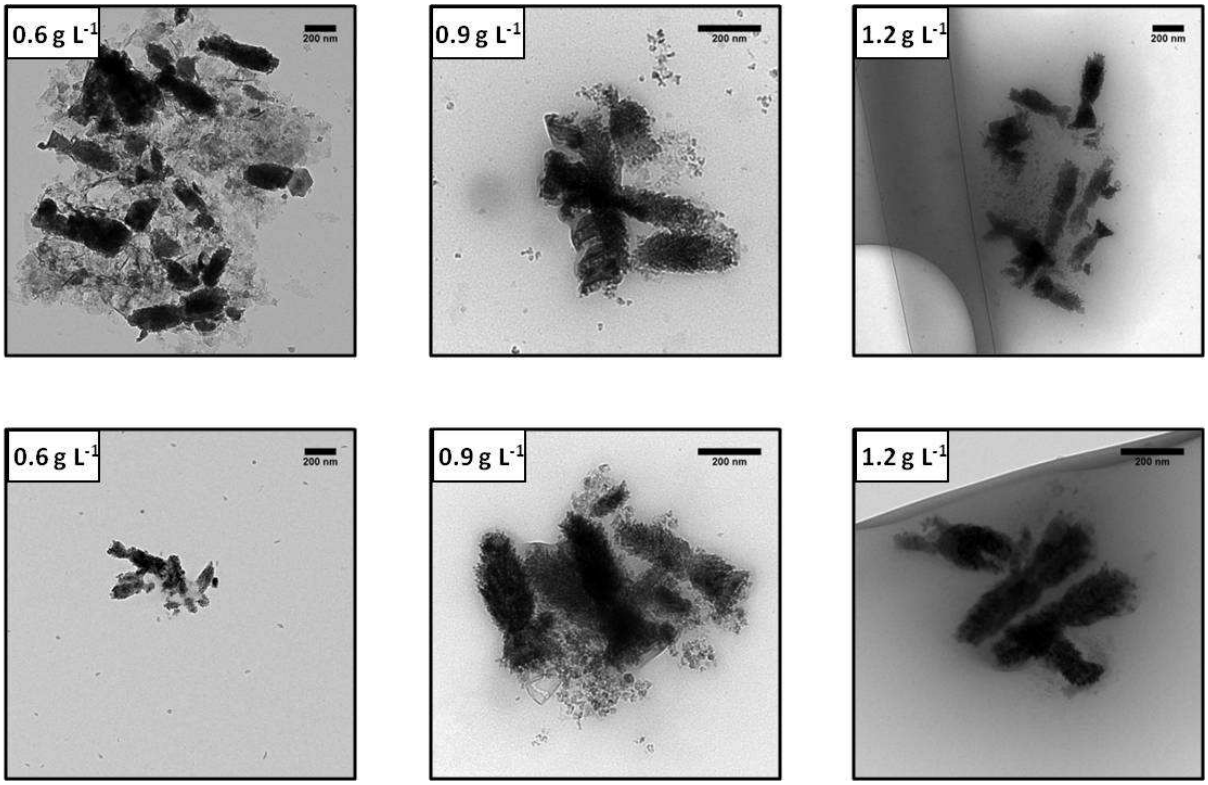


Abb. 2.14: *TEM-Aufnahmen der in Toluol redispergierten Partikel der Proben **ZnO-5, ZnO-6** und **ZnO-7**.*

Um die Größe der Partikel genauer zu quantifizieren, wurden Lichtstreuuntersuchungen durchgeführt. In **Abbildung 2.15** sind die Ergebnisse der DLS-Experimente, gemessen bei einem Winkel von 90 °, gezeigt. Erkennbar war ein Maximum bei etwa 600 nm (**siehe Tabelle 2.3**) aller drei Proben, wobei bei einer Konzentration von 0,6 g L^{-1} PVPA-1 eine breitere Verteilung der hydrodynamischen Durchmesser detektiert wurde. Dies bestätigte die Erkenntnisse der TEM-Untersuchungen, dass hier auch kleinere Partikel unregelmäßiger Größe und Form entstanden waren. Werden ZnO-Nanopartikel in der inversen Emulsion ohne Zugabe an SDA hergestellt, so weisen sie einen hydrodynamischen Durchmesser von 20 nm bis 80 nm auf. [13, 14] Die hier dargestellten Partikel waren etwa zehnmal größer. Die Monomodalität aller Verteilungskurven zeigte darüber hinaus die aggregatfreie Redispergierbarkeit und Hydrophobierung der ZnO-Nanostäbe.

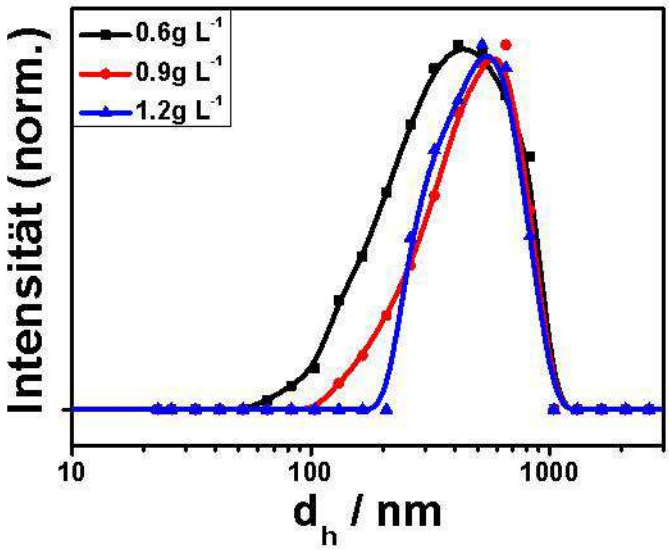


Abb. 2.15: *Mittels DLS bestimmte, ungewichtete Durchmesserverteilung der Proben* ***ZnO-5****,* ***ZnO-6*** *und* ***ZnO-7*** *bei einem Winkel von 90°.*

Die Ergebnisse der statistischen Lichtstreuung zeigten in der Holtzer-Auftragung (**Abbildung 2.16**), dass nur im Fall der Verwendung von 1,2 g L^{-1} eine Stabform der Partikel festgestellt werden konnte. Sichtbar wurde dies durch ein Erreichen eines Plateaus bei hohen q-Werten. [19] In der Holtzer-Darstellung wird der Term $(q \times R_{vv})/c$ gegen q aufgetragen. Hierbei stellt q den Streuvektor dar, welcher abhängig ist von der Wellenlänge der verwendeten Lichtquelle, dem Brechungsindex des Lösungsmittels und dem Winkel des einfallenden Lichtes. R_{vv} repräsentiert das Rayleigh-Verhältnis, welches ein Maß für die Streuintensität ist, in Abhängigkeit des Streuwinkels und c steht für die Konzentration der eingesetzten Dispersion. Der Verlauf dieser Auftragung erlaubt es, Aussagen über die Form der Teilchen zu treffen. Im Falle der **ZnO-5** und **ZnO-6** konnten nur ein linearer Verlauf beobachtet werden, der für das Vorhandensein sphärischer Partikel sprach. [20]

Somit deuteten sowohl elektronenmikroskopische als auch Lichtstreuuntersuchungen darauf hin, dass für die Darstellung *in-situ* hydrophobierter, stäbchenförmiger ZnO-Nanopartikel in der inversen Emulsion die ideale PVPA-Konzentration 1,2 g L^{-1} darstellt. Geringere Mengen an SDA führten zu einer Mischung aus sphärischen und formanisotropen Partikeln, wohingegen Konzentrationen > 1.2 g L^{-1} das Brechen der Emulsion zur Folge hatten.

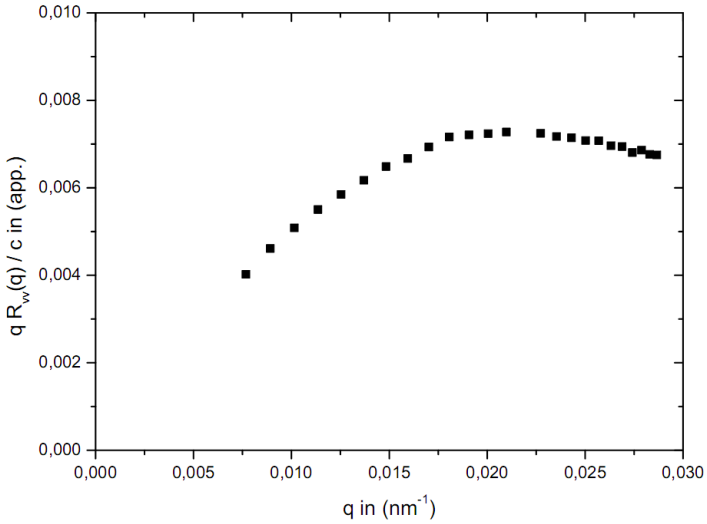


Abb. 2.16: *Holtzer-Auftragung der Probe* ***ZnO-6****.*

2.3.2.2 Einfluss des Molekulargewichts der Struktur-dirigierenden Agenzien auf die Kristallisation von Zinkoxid-Nanopartikel

Um den Einfluss des Molekulargewichts der Struktur-dirigierenden Agenzien (SDA) zu untersuchen, wurde die Konzentration der PVPA bei 1,2 g L^{-1} konstant gehalten, jedoch die Molekulargewichte im Bereich von 62 000 g mol^{-1} bis 35 500 g mol^{-1} variiert (siehe **Tabelle 2.3**). Auch hier wurden die erhaltenen Proben zunächst mit PXRD untersucht. In **Abbildung 2.17** sind die Diffraktogramme der Partikel abgebildet, die in Gegenwart von PVPA mit einem Molekulargewicht von 62 000 g mol^{-1}, 44 700 g mol^{-1} und 35 500 g mol^{-1} hergestellt wurden.

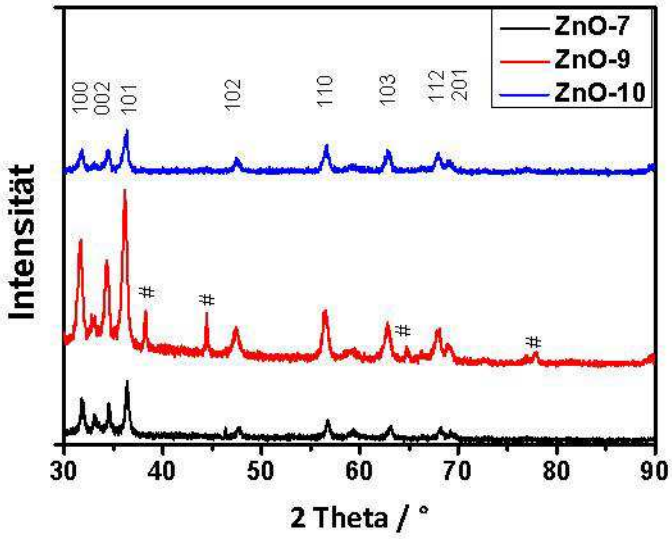


Abb. 2.17: *Pulverdiffraktogramme der Proben* ***ZnO-7****,* ***ZnO-9*** *und* ***ZnO-10****. # … Signale des Al-Probenhalters.*

In allen drei Fällen konnten die Signale des hexagonalen ZnO detektiert werden, [21] ohne dass Reflexe der bei **ZnO-1** beobachteten Spezies sichtbar waren. Doch unterschieden sich die Diffraktogramme der Proben **ZnO-7**, **ZnO-9** und **ZnO-10** in den Reflexbreiten. Dies wies auf eine unterschiedliche Größe der Kristallite der Partikel hin. [47] Mittels der Scherrer-Gleichung (**Gleichung 2.3**) konnten die Kristallitgrößen der jeweiligen Proben berechnet werden.

$$D \approx \frac{0.9\lambda}{\beta cos\Theta} \qquad (\mathbf{2.3})$$

D...Kristallitgröße

$\lambda_{CuK\alpha}$...Wellenlänge der Röntgenstrahlung

β...Halbwertsbreite der reinen Kristallitgrößenverteilung

θ...Bragg-Winkel

Jedoch sei hierbei darauf hingewiesen, dass die Scherrer-Gleichung nur eine Näherungsformel ist, deren Genauigkeit von vielen Parametern beeinflusst wird. So geht man von der Annahme aus, dass die Partikel aus störungsfrei kristallisierten, sphärischen Keimen bestehen und dass zum anderen die Reflexe im Diffraktogramm für eine Größenbestimmung eine Gauß-Form aufweisen müssen, was in der Realität oft nicht der Fall ist. Trotz allem geben die über diese Methode ermittelten Werte erste Einblicke in die Morphologie der Proben. Im Falle der ZnO-Partikel wurden zur Bestimmung der Kristallitkeimgrößen die Reflexe (100), (002) und (101) verwendet und die daraus errechneten Werte gemittelt. Die bestimmten Größen sind in **Tabelle 2.3** aufgeführt und befanden sich in einem Bereich von 13 nm bis 17 nm. Es war deutlich sichtbar, dass mit steigendem Molekulargewicht die Größe der Kristallitkeime zunahm. Im Folgenden wurden die Proben darüber hinaus noch mit elektronenmikroskopischen Methoden untersucht, um ein vollständiges Bild der Partikelmorphologie zu erhalten.

In **Abbildung 2.18** sind TEM-Bilder der Proben **ZnO-7**, **ZnO-9** und **ZnO-10** dargestellt. In allen Aufnahmen waren stäbchenförmige ZnO-Nanopartikel zu erkennen. Desweiteren wurden keine Aggregationsphänomene beobachtet, was ein Indiz für eine gute Hydrophobierung der Partikel durch die Emulgatoren war. Die erhaltenen Partikel unterschieden sich in der Länge und Breite, wobei mit steigendem Molekulargewicht der verwendeten PVPA die Größe der Kolloide zunahm. Die über TEM bestimmten Partikellängen betrugen 150 nm bis 350 nm und deren Breiten 50 nm bis 90 nm. Im Fall der Verwendung der PVPA mit dem höchsten Molekulargewicht (**ZnO-7**) bestanden diese stäbchenförmigen Partikel aus vielen kleineren Kristalliten. Die Kolloide der Proben **ZnO-9** und **ZnO-10** zeigten dahingegen schichtartige Strukturen.

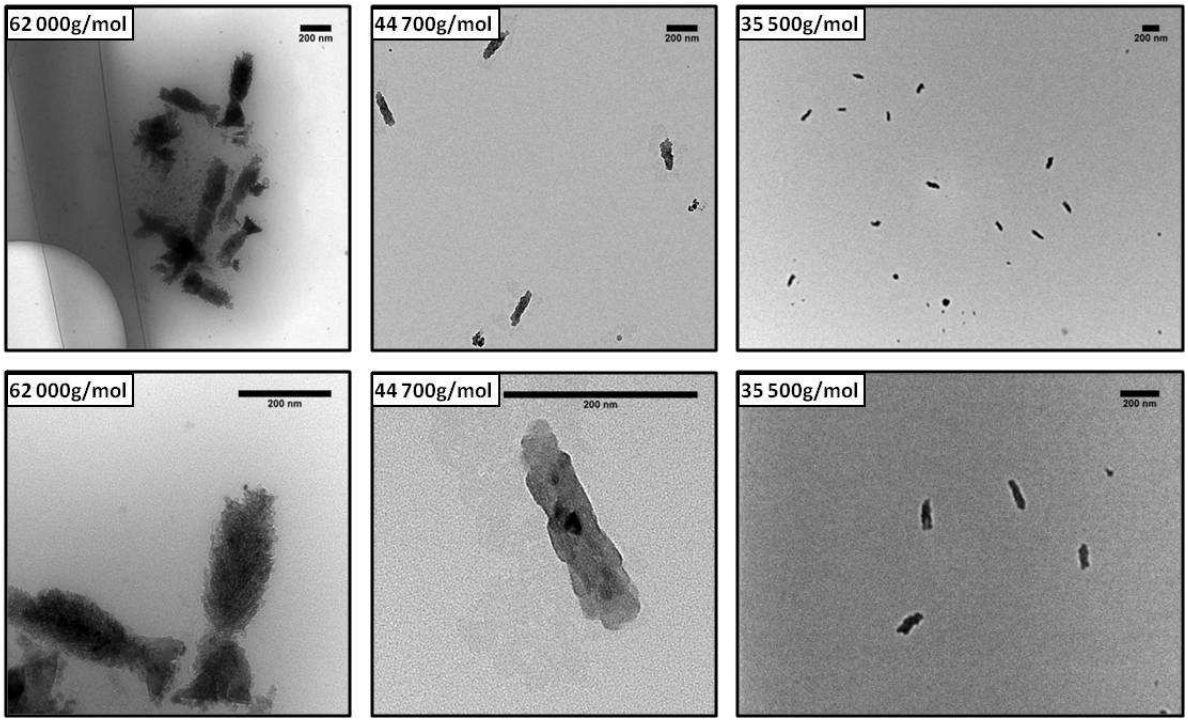


***Abb. 2.18**: TEM-Aufnahmen der in Toluol redispergierten Partikel der Proben **ZnO-7**, **ZnO-9** und **ZnO-10**.*

Um die Partikelmorphologie noch genauer zu untersuchen und Rückschlüsse auf die Bildung der Teilchen ziehen zu können, wurde die Probe **ZnO-7** genauer untersucht. In **Abbildung 2.19A** und **2.19B** ist ein Partikel der Probe **ZnO-7** bei verschiedenen Vergrößerungen dargestellt.

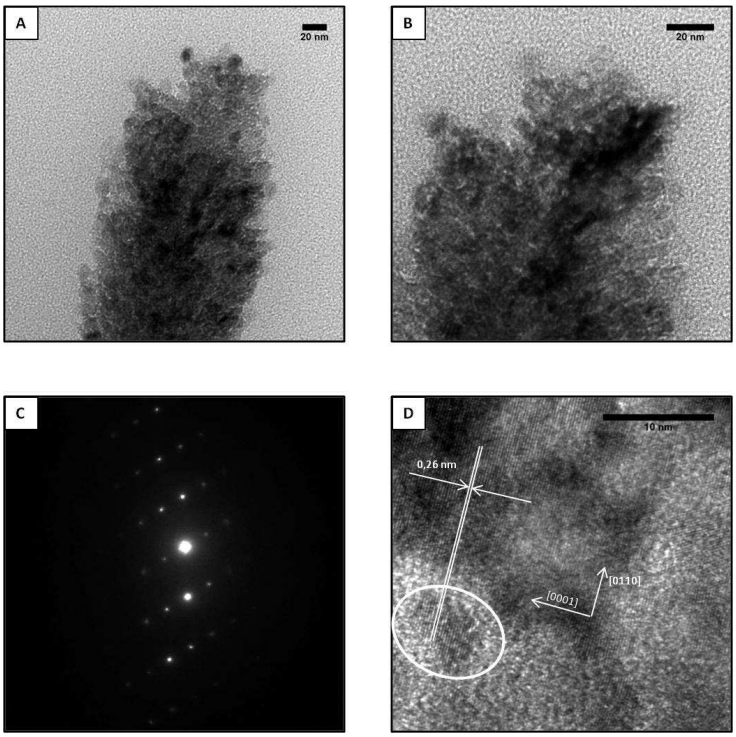


***Abb. 2.19**: **A**) TEM-Aufnahmen eines Partikels der Probe **ZnO-7**. **B**) Vergrößerter Ausschnitt der Aufnahme **A**. **C**) Elektronenbeugung eines Bereichs des Partikels von **B**. **D**) Vergrößerter Ausschnitt von **B**.*

Es war zu erkennen, dass der ZnO-„Nanostab“ aus vielen kleinen Kristalliten bestand, die Durchmesser von etwa 13 ± 2 nm aufwiesen. Diese über TEM bestimmten Werte lagen nahe an den über die Scherrer-Gleichung bestimmten Größen. Die vorhandenen Abweichungen konnten durch die über die Pulverdiffraktometrie angenommen Näherungen erklärt werden. In **Abbildung 2.19C** ist die Elektronenbeugung eines Bereiches des Partikels dargestellt. Überraschenderweise war ein Beugungsmuster erkennbar, welches für einen Einkristall, bestehend aus hexagonalem ZnO, sprach. Die primären Kristallisationskeime hatten sich hochgeordnet zu einem „Nanostab“ zusammengelagert, was durch hochauflösende TEM-Experimente (HRTEM) bewiesen wurde (**Abbildung 2.19D**). Der mit einem weißen Kreis ausgewählte Kristallit zeigte genau die gleiche Orientierung wie die anderen Kristallite des ZnO-„Nanostabes“. Der gefundene Gitterabstand der Kristallite betrug den für die (101)-Kristallfäche der Wurtzitstruktur von ZnO charakteristischen Wert von 0,26 nm. [35] Dies bedeutete, dass die Kristallkeime zu Beginn der Reaktion ein Wachstum entlang der c-Achse in (0001)-Richtung erfuhren. Erklärbar war dies durch die selektive Adsorption der Phosphonsäuregruppen an die (0110)-Kristallflächen des ZnO-Kristallkeims, [37] wodurch das Wachstum in diese Richtung gehemmt wurde.

Die Partikel der Proben **ZnO-7**, **ZnO-9** und **ZnO-10** wurden mit Lichtstreuexperimenten eingehender charakterisiert (**Abbildung 2.20**). Hierfür wurde das nach der Reaktion erhaltene Pulver in Toluol redispergiert, und die erhaltenen Dispersionen wurden untersucht. Der Größenzuwachs der Partikel, induziert durch PVPA unterschiedlicher Molekulargewichte, spiegelte sich auch in den monomodalen DLS-Kurven wider. Bei Verwendung von **SDA-1** (62 000 g mol^{-1}) wurden mittlere hydrodynamische Durchmesser von etwa 600 nm bestimmt, wohingegen bei Einsatz von **SDA-2** (44 700 g mol^{-1}) und **SDA-3** (35 500 g mol^{-1}) Größen von etwa 200 nm detektiert wurden. Die erhaltenen Partikelradien waren im Vergleich zu den über TEM-ermittelten Werten höher. Dies war darauf zurückzuführen, dass bei der Lichtstreuung auch die organische Hülle sowie deren Quelleffekte mit in die Größenbestimmung einflossen. Auffällig war, dass mit zunehmendem Molekulargewicht von PVPA breitere Verteilungen der Partikelgrößen bestimmt wurden.

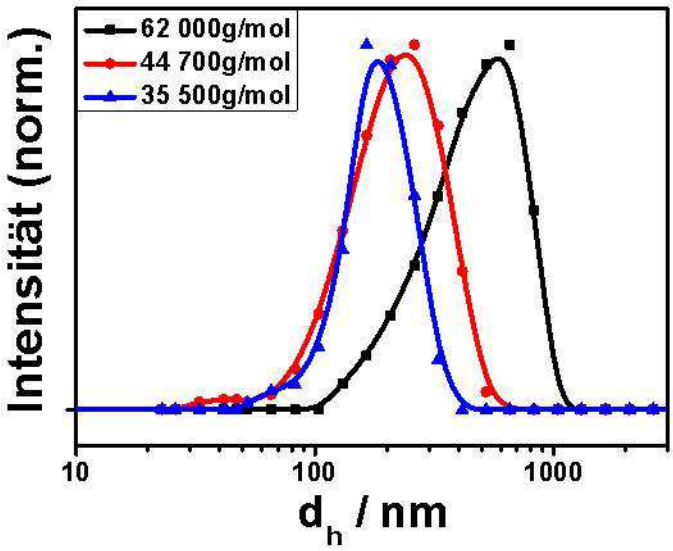


***Abb. 2.20**: Mittels DLS bestimmte, ungewichtete Durchmesserverteilung der Proben **ZnO-7**, **ZnO-9** und **ZnO-10** bei einem Winkel von 90°.*

Die mit unterschiedlichen Konzentrationen und Molekulargewichten an PVPA kristallisierten Partikel wurden weiterhin mit TGA untersucht (**Abbildung 2.21**). Hierdurch sollten Rückschlüsse auf das Verhältnis von organischem zu anorganischem Material gezogen werden. Das Zersetzungsverhalten ist in allen Messungen ähnlich. Vereinzelt konnte ein Masseverlust im Bereich von 150 °C bis 200 °C detektiert werden, der auf der ZnO-Oberfläche adsorbierten Wassermolekülen zugordnet werden kann. [40] Die aufgrund besserer Übersichtlichkeit nicht dargestellten TGA-Kurven von PVPA zeigen eine beginnende Zersetzung bei 230 °C. [36] Damit lagen diese in demselben Bereich wie die des verwendeten Emulgators. [13] Jedoch konnte festgestellt werden, dass im Vergleich zu dargestellten ZnO-Partikeln ohne Zugabe an SDA [14] der Anteil an organischem Material etwa 5 % höher war. Außerdem trat mit steigender Konzentration an PVPA auch ein größerer Masseverlust auf. Beides war ein Hinweis auf die unvollständige Entfernung von PVPA. Doch trotz des noch vorhandenen SDAs waren die Partikel vollständig in organischen Lösungsmitteln redispergierbar, was Ausdruck einer sehr guten Hydrophobierung mittels des Emulgators war.

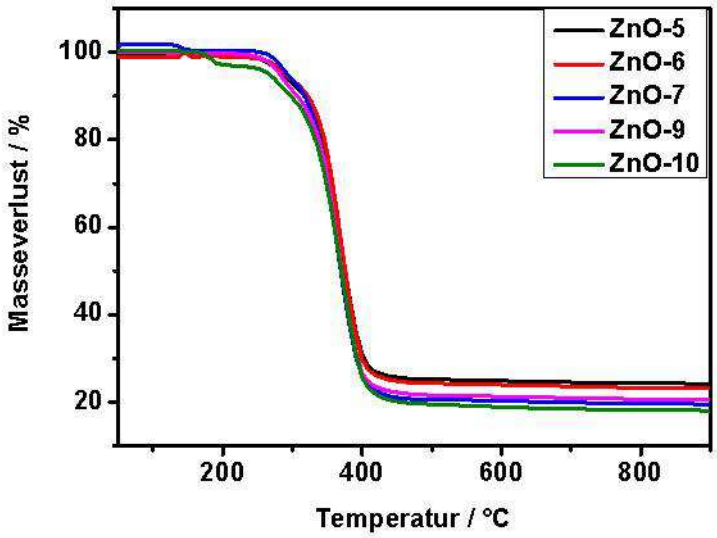


Abb. 2.21: *Thermogravimetrische Untersuchung der in-situ hydrophobierten Partikel der Proben* ***ZnO-5****,* ***ZnO-6****,* ***ZnO-7****,* ***ZnO-9*** *und* ***ZnO-10****.*

2.3.3 Zusammenfassung & Bewertung

Das Ziel war, formanisotrope, *in-situ* hydrophobierte ZnO-Nanopartikel herzustellen, deren Grenzflächeneigenschaften einen homogenen Einbau in Polymermatrizen erlaubten. Die bisher in der Literatur beschriebene Verwendung von doppelt hydrophilen Blockcopolymeren (DHBC) [27 – 29] oder niedermolekularen Emulgatoren [33] zur formanisotropen Kristallisation von ZnO-Nanopartikeln eigneten sich nicht dafür, da diese Kolloide nicht die passenden Oberflächeneigenschaften aufwiesen (**Kapitel 1.2**). Die zunächst verwendeten mit Phosphonsäuregruppen funktionalisierten, Struktur-dirigierenden Emulgatoren (SDE) stellten sich als nicht zielführend heraus. Während der Reaktion kam es zur Destabilisierung der Emulsionströpfchen, hervorgerufen durch die starke Wechselwirkung des Emulgators mit dem ZnO. Als Folge wiesen die Partikel sehr stark variierende Größen sowie eine hohe Tendenz zur Aggregatbildung, verursacht durch eine unvollständige Hydrophobierung, auf. Daraufhin wurde die Stabilisierung bzw. Hydrophobierung und die Kontrolle der Kristallisation auf zwei Polymere verteilt. Ein amphiphiles Copolymer diente als Emulgator und nach der Reaktion als Stabilisator. Ein zweites hochmolekulares Struktur-dirigierendes Agens (SDA) induzierte die formanisotrope Kristallisation des anorganischen Materials. Mit diesem veränderten Konzept konnten ZnO-Nanostäbe hergestellt und darüber hinaus aggregatfrei in Toluol redispergiert werden. Es zeigte sich, dass das Molekulargewicht des SDAs, in diesem Fall des PVPA, einen Einfluss auf die Länge und Breite der ZnO-Nanopartikel ausübte. Aufgrund der gesammelten Daten wurde der in **Abbildung 2.22** dargestellte Mechanismus für die Bildung der ZnO-Nanostäbe vermutet.

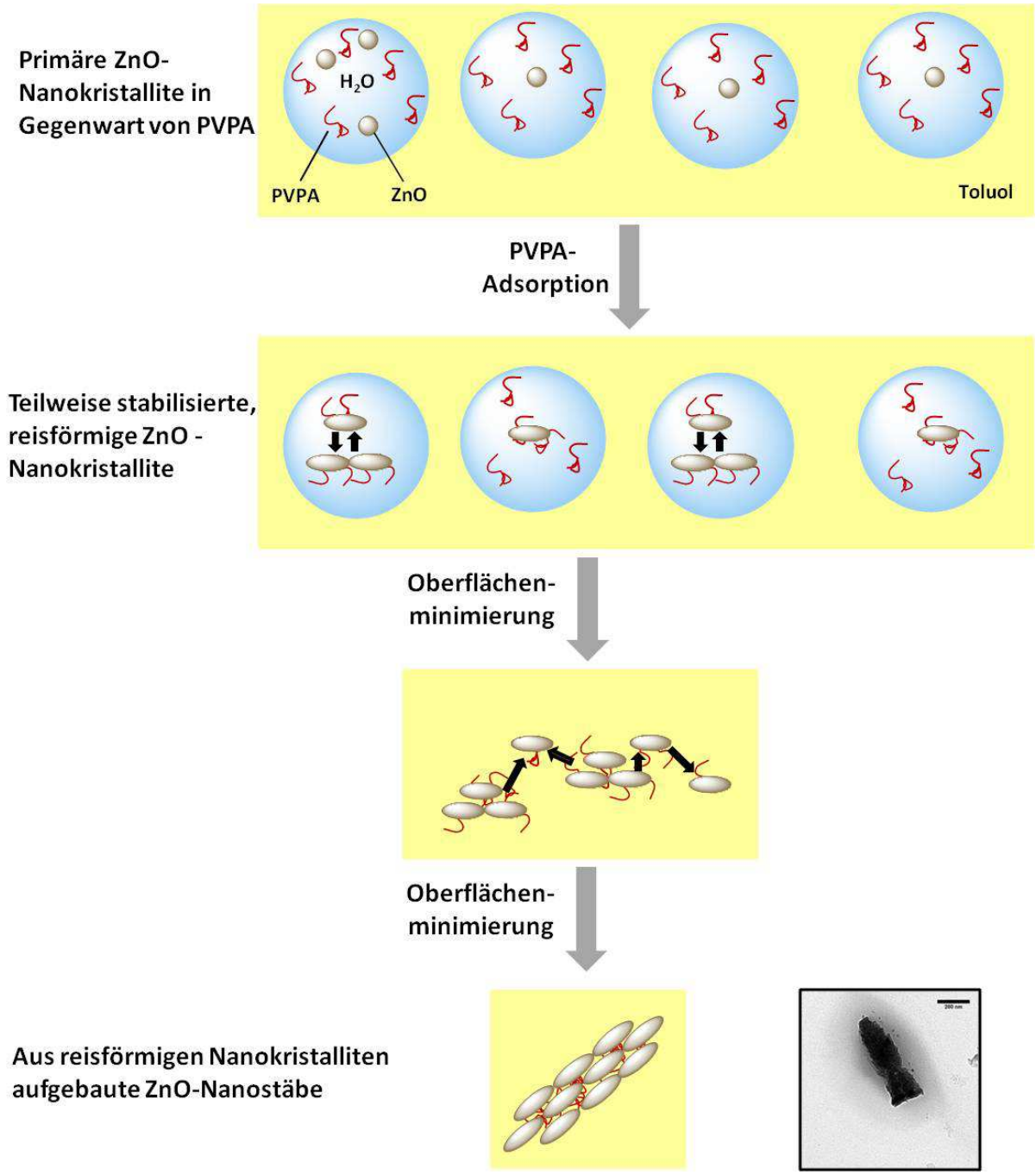


Abb. 2.22: *Vermuteter Bildungsmechanismus der ZnO-Nanostäbe in der inversen Emulsion. Der Emulgator ist aufgrund besserer Übersichtlichkeit nicht dargestellt.*

Nach Zusammengabe beider Emulsionen bildeten sich erste ZnO-Nanokristallite aus. Aufgrund der durch Lichtstreuexperimente bestimmten hydrodynamischen Durchmesser der Mizellen von etwa 120 nm bis 140 nm wurde geschlussfolgert, dass sich pro Emulsionströpfchen nur wenige primäre Kristallite bildeten. Im nächsten Schritt wechselwirkte die PVPA mit diesen primären Partikeln. Infolge der Adsorption an die (0110)-Kristallflächen des ZnO und der damit verbundenen anisotropen Kristallisation bildeten sich reisförmige Nanokristallite mit einer Größe von 10 nm bis 15 nm. Diese

Kristallitgröße konnte mittels der Scherrer-Gleichung und anhand HRTEM-Untersuchungen bestätigt werden. Die primären Kristallite waren aber nur unzureichend in den Mizellen durch die Polyvinylphosphonsäure stabilisiert. Aufgrund dessen kam es zu einer ersten thermodynamisch kontrollierten Aggregation, wobei die Triebkraft die Minimierung der Oberflächenenergie war. Nach Abdampfen des Wassers adsorbierten die Emulgatormoleküle auf den Partikeloberflächen. Jedoch befand sich auf Teilen der Partikel noch immer PVPA, was zu einer geringen kolloidalen Stabilität der Teilchen in Toluol führte. Im Laufe der Entfernung des organischen Lösungsmittels ordneten sich die primären Aggregate wieder thermodynamisch kontrolliert zu den stäbchenförmigen ZnO-Partikeln an. In **Abbildung 2.22** ist eine TEM-Aufnahme eines solchen hochgeordneten, formanisotropen Kolloides dargestellt. Das Wachstum dieser Partikel erfolgte so lange, bis diese eine ausreichende kolloidale Stabilität in Toluol aufwiesen. Das heißt, dass die Form der Kristallite die makroskopische Form der großen Partikel vorgab. Ein ähnliches Verhalten wurde bei der Synthese reisförmiger CuO-Nanopartikel [23, 24] beobachtet. Hierbei stabilisierten Polyphenylendendrimere, welche in der Peripherie Carboxylatgruppen trugen, zunächst die primären Partikel. Im weiteren Verlauf dirigierten die Dendrimere die Aggregation dieser Nanokristalle zu reisförmigen makroskopischen Kristallen. Im Gegensatz zu den hier diskutierten formanisotropen ZnO-Nanopartikeln waren diese CuO-Nanopartikel jedoch nicht redispergierbar und konnten demzufolge nicht in Polymermatrizen homogen eingearbeitet werden.

Im Folgenden wird die Sonderstellung der in dieser Arbeit entwickelten Methode zur Darstellung stäbchenförmiger ZnO-Nanopartikel gegenüber der in **Kapitel 1.2** erwähnten Verwendung von DHBC [27 – 29] und niedermolekularen Emulgatoren [33] deutlich gemacht. Der Fortschritt gegenüber formanisotropen ZnO-Nanopartikeln, die mittels wässrigen Blockcopolymer- bzw. Peptidlösungenhergestellt wurden, [27 – 29] liegt in der Hydrophobierung der in diesem Kapitel diskutierten ZnO-Nanopartikel mittels amphiphiler Copolymere. Diese Art der Oberflächenmodifizierung gestattet nicht nur die Redispergierung der getrockneten formanisotropen Partikel in unpolaren Lösungsmitteln, sondern ergibt darüber hinaus die Möglichkeit, diese Kolloide homogen in polymere Materialien einzuarbeiten (**Kapitel 5**). Außerdem kann durch Wahl des hydrophoben Monomers im Emulgator die Oberflächenpolarität der Partikel einfach und gezielt angepasst werden, um deren Kompatibilität mit verschiedenen Matrizen zu ermöglich.

Auch zeigt sich die hier entwickelte Methode der Verwendung niedermolekularer Tenside [33] überlegen. Denn die unpolaren Einheiten der amphiphilen, hochmolekularen Emulgatoren erlauben eine bessere Verschlaufung mit den Polymerketten der Matrix als z.B. niedermolekulare Stabilisatoren. Als Folge der ausgezeichneten Kompatibilität weisen die polymermodifizierten Kolloide eine homogene Verteilung in der Polymermatrix auf. Außerdem adsorbieren die amphiphilen Makromoleküle aufgrund ihrer vielen Ankergruppen stärker auf der Partikeloberfläche

(Chelateffekt) als Tenside mit nur einer polaren Gruppe. Dies hat zur Folge, dass die Polymerhülle auch bei extremen Bedingungen (z.B. Extrusion) nicht desorbiert und die kolloidale Stabilität gewährleistet bleibt. [13]

Als weitere Vorteile der Methode sind die Einfachheit der Synthese und die milden Reaktionsbedingungen (< 75 °C) zu nennen. Sowohl die Emulgatoren als auch die SDAs sind leicht mittels freier radikalischer Polymerisation zugänglich bzw. kommerziell erhältlich.

Darüber hinaus ist die in dieser Arbeit vorgestellte Methode nicht nur auf die Darstellung von ZnO-Nanopartikeln beschränkt. Durch Variation der Vorstufensalze können weitere anorganische Materialien (z.B. Oxide, Metalle oder Sulfide) synthetisiert werden. Außerdem gestattet die inverse Emulsionstechnik die Anwendung weiterer SDAs. Die einzige Bedingung ist deren Wasserlöslichkeit. Somit sollten sich auch andere Partikelformen und Partikelmorphologien erschließen lassen. In den **Kapiteln 3**, **4** und **6** wird die Erweiterung der inversen Emulsionstechnik auf unterschiedliche anorganische Materialien und Formen beschrieben.

2.4 Literatur

[1] http://www.roempp.com/prod/index1.html

[2] C. Klingshirn, *Chem. Phys. Chem.* **2007**, *8*, 782.

[3] F. Ullmann (Ed.) *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, **1984**.

[4] H. Cölfen, *Macromol. Rapid. Commun.* **2001**, *22*, 219.

[5] L. Forget, F. Wilwersa, J. Delhallea, Z. Mekhalif, *Appl. Surf. Sci.* **2003**, *205*, 44.

[6] K. Chiad, S. H. Stelzig, R. Gropeanu, T. Weil, M. Klapper, K. Müllen, *Macromolecules* **2009**, *42*, 7545.

[7] R. A. Sperling and W. J. Parak Phil. *Trans. R. Soc. A* **2010**, *368*, 1333.

[8] M*. Hesse*, H*. Meier,* B*. Zeeh,* Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart-New York, **1995**.

[8] S. H. Stelzig, *Dissertation, Synthese organisch-anorganischer Hybridmaterialien in Mehrkomponenten-Lösungsmittelsystemen,* **2009**.

[9] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Berlin-New York, **1995**.

[10] R. C. Reynolds, *Diffraction by small and disordered crystals*, Mineralogical Society of America: Washington, DC, **1989**.

[11] J. Rieger, J. Thieme, C. Schmidt, *Langmuir* **2000**, *16*, 8300.

[12] F. Schwager, Dissertation, *Synthese von modifizierten anorganischen Nanopartikeln für polymere Nanokomposite*, **2009**.

[13] V. Khrenov, F. Schwager, M. Klapper, M. Koch, K. Müllen, *Colloid. Polym. Sci.* **2006**, *284*, 927.

[14] V. Khrenov, F. Schwager, M. Klapper, M. Koch, K. Müllen, *Polym. Bull.* **2007**, *58*, 799.

[15] B. Bingöl, W. H. Meyer, M. Wagner, G. Wegner, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 1719.

[16] L. Qi, H. Cölfen, M. Antonietti, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2392.

[17] J. Rudloff, H. Cölfen, *Langmuir* **2004**, *20*, 991.

[18] S. B. Ross-Murphy, *Physical Techniques for the Study of Food Biopolymers*, Springer, **2004**.

[19] P. Denkinger, W. Burchard, *J. Pol. Sci.* **1991**, *29*, 589.

[20] K. Kihara, G. Donnay, *Canad. Mineral.* **1985**, *23*, 647. (JCPDS-Nummer: 36-1451)

[21] R. Jenkins, R. L. Snyder, *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*, New York, **1996**.

[22] X. Qi, C. Xue, X. Huang, Y. Huang, X. Zhou, H. Li, D. Liu, F. Boey, Q. Yan, W. Huang, S. De Feyter, K. Müllen, H. Zhang, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 43.

[23] X. Qi, Y. Huang, M. Klapper, F. Boey, W. Huang, S. De Feyter, K. Müllen, H. Zhang, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 13465.

[24] M. C. Newton, P. A. Warburton, *Mater. Today* **2007**, *10*, 50.

[25] X. Shi, L. Pan, S. Chen, Y. Xiao, Q. Liu, L., Yuan, J. Sun, L. Cai, *Langmuir* **2009**, *25*, 5940.

[26] M. Öner, J. Norwig, W. H. Meyer, G. Wegner, *Chem. Mater* **1998**, *10*, 460.

[27] A. Taubert, G. Glasser, D. Palms, *Langmuir* **2002**, *18*, 4488.

[28] A. Taubert, C. Kübel, D. C. Martin, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 2660.

[29] M. Umetsu, M. Mizuta, K. Tsumoto, S. Ohara, S. Takami, H. Watanabe, I. Kumagai, T. Adschiri, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2571.

[30] Z. R. Tian, J. A. Voigt, J. Liu, B. Mckenzie, M. J. Mcdermott, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12954.

[31] Z. R. Tian, J. A. Voigt, J. Liu, B. Mckenzie, M. J. Mcdermott, M. A. Rodriguez, H. Konishi, H. Xu, *Natur. Mater.* **2003**, *2*, 821.

[32] X. Zhong, W. Knoll, *Chem. Commun.* **2005**, 1158.

[33] M. Gaboyard, J.-J. Robin, Y. Hervaud, B. Boutevin, *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *86*, 2011.

[34] *S. Baruah, J. Dutta, J. Sol-Gel Sci. Technol.* ***2009****, 50, 456.*

[35] Z. Durmus, H. Kavas, H. Sozeri, M. S. Toprak, A. Aslan, A. Baykal, *J. Supercond. Nov. Magn.* **2011**, *online*.

[36] J. Joo, S. G. Kwon, J. H. Yu, T. Hyeon, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1873.

[37] S. Xu, Y. Wei, M. Kirkham, J. Liu, W. Mai, D. Davidovic, R. L. Snyder, Z. L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14958.

[38] J. Rudloff, H. Cölfen, *Langmuir* **2004**, *20*, 991.

[39] S. Salzinger, U. B. Seemann, A. Plikhta, B. Rieger, *Macromolecules* **2011**, *44*, 5920.

[40] X. Li, G. He, G. Xiao, H. Liu, M. Wang, *J. Coll. Interf. Sci.* **2009**, *333*, 465.

[41] C. Geidel, K. Schmidtke, M. Klapper, K. Müllen, *Polym. Bull.* **2011**, *67*, 1443.

3. *IN-SITU* HYDROPHOBIERTE, FORMANISOTROPE GOLD-NANOPARTIKEL

3.1 Gold

Kolloidales Gold wurde bereits im 5. Jahrhundert v. Chr. in Ägypten und China zum Färben von Gläsern verwendet. [1, 2] Die Entdeckung, dass Dispersionen von nanometergroßem Gold abweichende Eigenschaften von Gold im Festkörper aufweisen, erfolgte von Michael Faraday vor über 150 Jahren. [3, 4] Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wurden in der Folgezeit verschiedene Synthesestrategien entwickelt, die zu Gold-Nanopartikeln unterschiedlicher Größe und Form führen. [5a] Die hergestellten Teilchen besitzen abhängig von ihrer Größe und Form variierende optische und elektronische Eigenschaften wie Farbe und Oberflächen-Plasmonen-Resonanz (OPR). [5a] Kolloidales Gold wird heutzutage vor allem zur Markierung von Antikörpern verwendet, da aufgrund der hohen Elektronendichte der Partikel diese eine sehr gute Sichtbarkeit in der Elektronenmikroskopie aufweisen. [5b] Darüber hinaus werden diese Nanopartikel in polymere Matrizen eingearbeitet um optische Sensoren, [6] Farbfilter [7] und Materialien mit einem sehr niedrigen Brechungsindex [8] herzustellen.

Die Synthesestrategien nichtsphärischer Gold-Nanopartikel basieren auf der Verwendung Struktur-dirigierende Agenzien (SDA). Abhängig von den verwendeten SDAs werden hydrophile oder hydrophobe Partikel erhalten. Deren formanisotrope Kristallisation wird in der Literatur durch eine Vielzahl von Methoden beschrieben. Durch Verwendung von PEO-*b*-PPO-*b*-PEO Blockcopolymeren (Pluronic F127) in wässriger Lösung wurden erfolgreich hydrophile Gold-Nanodrähte, -Plättchen und -Ikosaeder in einem Größenbereich von 0,2 µm bis 3,0 µm dargestellt. [9, 10] Durch Anwenden von Proteinen (z.B. Rinderserumalbumin (BSA)) [11] und „Biomolekülen“ (Zitronengrassextrakt) [12] konnten hydrophile Nanoplättchen in einem Größenbereich von 0,1 µm bis 2,0 µm dargestellt werden. Aufgrund der Hydrophilie dieser Partikel können diese jedoch nicht homogen in Polymere eingebaut und zur Darstellung von Polymermatrizen verwendet werden.

Formanisotrope, hydrophobierte Gold-Nanopartikel wurden in der Literatur meist durch die thermische Zersetzung von Vorstufenmolekülen in hochsiedenden, niedermolekularen, oberflächenaktiven Verbindungen dargestellt. Durch Verwendung von z.B. Hexamethylentetraamin bzw. Tetra-*n*-octylformiat konnten Nanostäbchen bzw. verzweigte Strukturen in einem Größenbereich von 100 nm dargestellt werden. [13] Im Gegensatz zum verwendeten inversen Emulsionsverfahren, bei dem die Partikel durch amphiphile Copolymere stabilisiert werden, wurden

in der Literatur nur niedermolekulare Stabilisatoren benutzt. Die daraus resultierende geringere kolloidale Stabilität der Partikel schließt die Verwendung dieser Teilchen für die Einarbeitung in verschiedene Polymermatrizen aus. [26]

Um nun formanisotrope Gold-Nanopartikel herzustellen die für den homogenen Einbau in polymere Materialien geeignet sind, wurden polymerumhüllte Partikel über die inverse Emulsionstechnik hergestellt.

3.1.1 Wahl der Syntheseroute und der Struktur-dirigierenden Agenzien

Der Versuchsaufbau ist in **Abbildung 3.1** dargestellt und orientierte sich an dem zur Herstellung der *in-situ* hydrophobierten ZnO-Nanostäbchen (**Kapitel 2**).

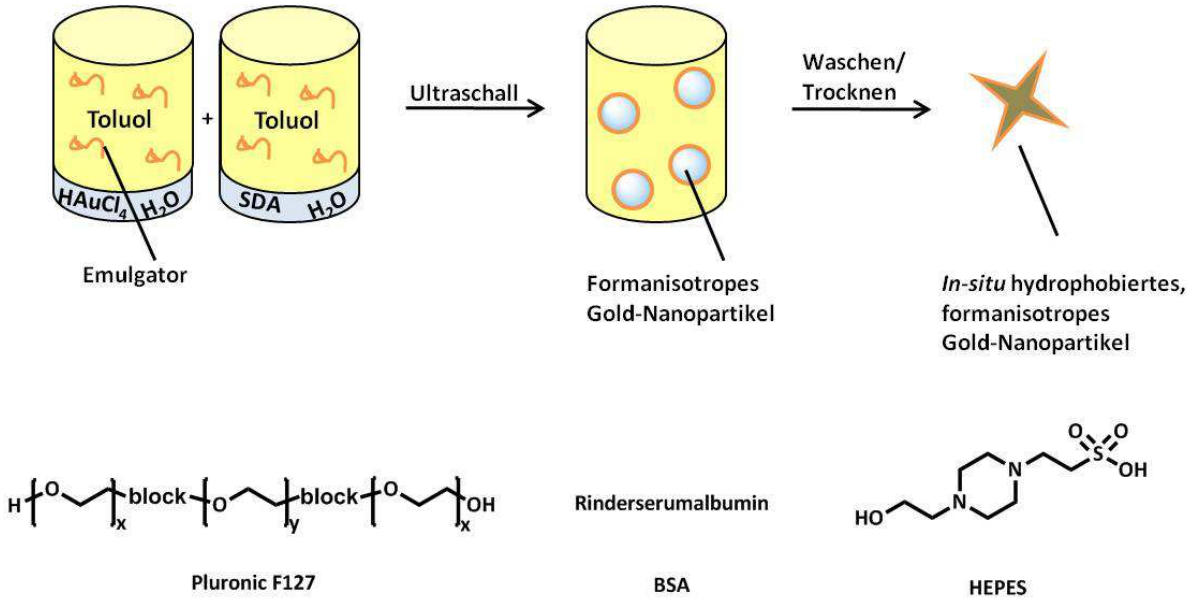


Abb. 3.1: *Versuchsaufbau zur Darstellung in-situ hydrophobierter, formanisotroper Gold-Nanopartikel über das inverse Emulsionsverfahren (oben) und die verwendeten SDAs (unten).*

Die dispergierten Phasen bestanden einerseits aus einer wässrigen Tetrachloridgold(III)säure-Lösung ($HAuCl_4$) und andererseits aus einer wässrigen Lösung des entsprechenden SDA. Hierfür wurden ein amphiphiles Triblockcopolymer (Pluronic F127; (PEO_{106}-*b*-PPO_{70}-*b*-PEO_{106}), M_n = 12 600 g/mol), Rinderserumalbumin (BSA) und 2-[4-(2-Hydroxyethyl)-1-piperazinyl]ethansulfonsäure (HEPES) verwendet (**Abbildung 3.1**), da deren selektive Wechselwirkung mit bestimmten Gold-Kristallflächen in der Literatur beschrieben wurde.[9 - 11, 14] Da alle SDAs auch als Reduktionsmittel agieren, wurde auf die Verwendung eines starken Reduktionsmittels wie Natriumborhydrid oder Natriumcitrat verzichtet. Da bei zu schneller Reaktion das SDA keinen Einfluss auf die Kristallisation der Gold-

Nanopartikel nehmen kann. Nur im Falle von BSA wurde die Reduktion durch Einwirkung von UV-Strahlen unterstützt, da dessen reduzierende Wirkung nur sehr schwach war.

In 11,7 g Toluol, der kontinuierlichen Phase, wurden 0,1 g des statistischen Copolymers **Em1** (PEHMA-*stat*-PPEOMA; M_n = 10 200 g mol^{-1}; PDI = 1,5; EHMA = 95 mol-%; PPEOMA = 5 mol-%) gelöst, welches während der Reaktion die Emulsionströpfchen stabilisierte und die gebildeten Nanopartikel nach der Reaktion hydrophobierte. Durch Ultraschalleintrag in beide Mischungen wurden zwei Emulsionen gebildet. Nach Zusammengabe beider Emulsionen und erneuter Behandlung mit Ultraschall fand die Reduktion zu Gold-Nanopartikeln in den Emulsionströpfchen statt. Im Anschluss wurden alle flüchtigen Bestandteile entfernt, die Nebenprodukte durch Waschen mit Wasser abgetrennt, die *in-situ* hydrophobierten Partikel getrocknet und in Toluol redispergiert.

3.1.2 Einfluss verschiedener Struktur-dirigierender Agenzien

In **Tabelle 3.1** sind die experimentellen Parameter und Beobachtungen der durchgeführten Experimente zusammengefasst. Nach erfolgter Reaktion wurden die erhaltenen Partikel mit elektronenmikroskopischen Experimenten untersucht (**Abbildung 3.2**).

Tabelle 3.1: *Durchgeführte Experimente zur Darstellung in-situ hydrophobierter, formanisotroper Gold-Nanopartikel.*

Probe	SDA	Mol-Verhältnis $HAuCl_4$:SDA	Reaktionsbedingungen	$d_{h,\,DLS}$[a] / nm	Beobachtung
Au-1	F127	10:1	70°C, 24 h	-	Emulsion nicht stabil
Au-2	F127	10:1	50°C, 24 h	-	Emulsion nicht stabil
Au-3	F127	10:1	RT, 24 h	90	Sphärische Partikel
Au-4	BSA	10:1	RT, 24 h, h*v*	-	Emulsion nicht stabil
Au-5	BSA	5:1	RT, 24 h, h*v*	70	Sphärische Partikel
Au-6	BSA	1:1	RT, 24 h, h*v*	75	Sphärische Partikel
Au-7	HEPES	1:1	RT, 1 h	50	Sphärische Partikel
Au-8	HEPES	5:1	RT, 1 h	50	Sphärische Partikel
Au-9	HEPES	10:1	RT, 1 h	45	Verzweigte Partikel
Au-10	HEPES	10:1	RT, 1 h, **Em3**	45	Verzweigte Partikel

[a] *Bestimmt über dynamische Lichtstreuung. Gemessen bei verschiedenen Winkeln.*

Zunächst wurde der Einfluss des Triblockcopolymers Pluronic F127 auf die Kristallisation von Gold-Nanopartikeln in der inversen Emulsion untersucht (**Au-1** bis **Au-3**). Es ist bekannt, dass dieses

Polymer selektiv an die (111)-Kristallfläche der Gold-Kristallite adsorbiert und somit ein anisotropes Wachstum entlang der (100)-Kristallachse induziert. [15] Als Resultat werden in wässrigem Medium hydrophile Nanoplättchen erhalten. Diese Kolloide können aber aufgrund ihrer Polarität nicht homogen in Polymermatrizen eingebaut werden. Eine wichtige Rolle spielt die Reaktionstemperatur für das Kristallwachstum. [15] Bei Raumtemperatur verläuft die Reduktion sehr schnell, das Wachstum findet in alle Kristallflächen statt, und es bilden sich sphärische Partikel. Bei höheren Temperaturen (bis 70 °C) verläuft die Reaktion langsamer, und es entstehen formanisotrope Nanopartikel.

In der inversen Emulsion wurde die Reduktion zu Gold-Nanopartikel unter Einfluss von Pluronic F127, bei verschiedenen Temperaturen (70 °C, 50 °C und Raumtemperatur) für 24 h durchgeführt. Temperaturen von 70 °C (**Au-1**) bzw. 50 °C (**Au-2**) führten bereits nach 6 h bzw. 7 h zur Destabilisierung der Emulsion, was durch eine deutliche Phasenseparation beider Lösungsmittel sichtbar wurde. Eine mögliche Erklärung hierfür war, dass dieses doppelt hydrophile Blockcopolymer (DHBC) nicht wie der Name suggeriert alleinig hydrophil ist, sondern aufgrund seiner Amphiphilie auch oberflächenaktiv. Untersuchungen der Grenzflächenspannung verschiedener wässriger DHBC-Lösungen zeigten, dass diese Polymere auch Tensideigenschaften besitzen und somit die Stabilität von Emulsionen beeinträchtigen können. [16]

Deshalb wurde versucht, $HAuCl_4$ auch bei Raumtemperatur zu Gold zu reduzieren (**Au-3**). Unter diesen Reaktionsbedingungen blieb die Emulsion zwar über den gesamten Reaktionsverlauf stabil, jedoch konnten nur sphärische, *in-situ* hydrophobierte Gold-Nanopartikel erhalten werden (**Abbildung 3.2**).

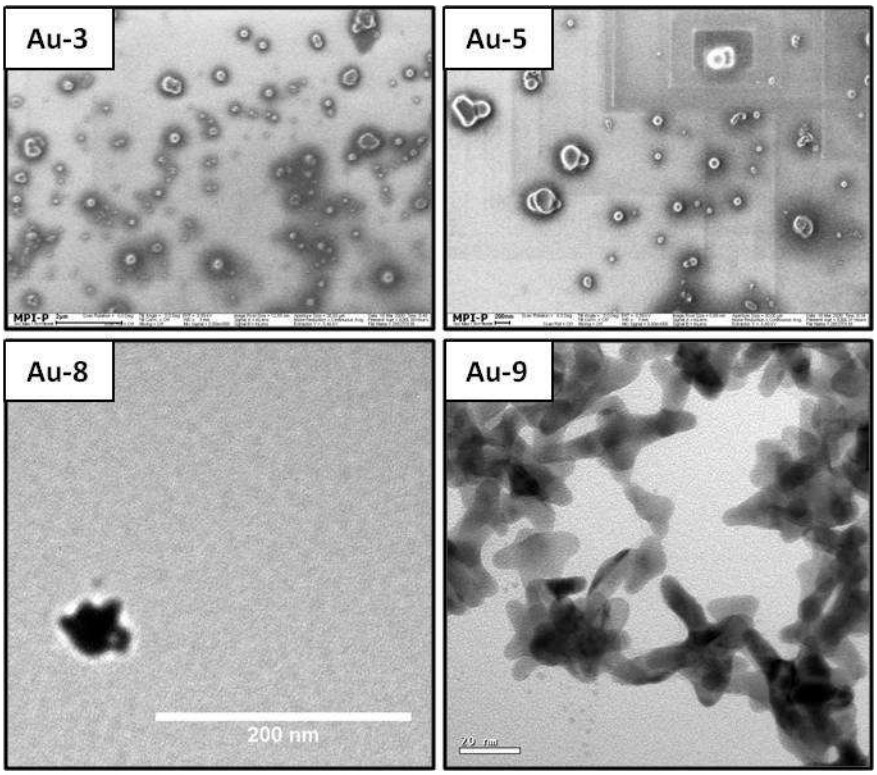


Abb. 3.2: *Elektronenmikroskopische Aufnahme der Proben* ***Au-3, Au-5, Au-8*** *und* ***Au-9****.*

Offenbar führte die Erniedrigung der Temperatur zu einer derart schnellen Reduktion, dass das Wachstum der Partikel in alle Kristallrichtungen verlief. Dies bedeutete, dass Triblockcopolymer F127 in der inversen Emulsionstechnik nicht für die formanisotrope Kristallisation der Au-Nanopartikel geeignet war.

Desweiteren wurde BSA in der inversen Emulsion angewendet, um formanisotrope, *in-situ* hydrophobierte Au-Nanopartikel herzustellen, da dieses Protein wie Pluronic F127 selektiv an die (111)-Gold-Kristallflächen adsorbiert und hierdurch das Wachstum in diese Kristallrichtung unterbindet. [17] Die Reaktion wurde bei verschiedenen molaren Verhältnissen von BSA zu $HAuCl_4$ (**Tabelle 3.1**), unter Einwirkung, von UV-Licht durchgeführt. Ähnlich zu den Ergebnissen mit Pluronic F127 konnte bei der höchsten eingesetzten Menge an BSA die Emulsion nicht über den gesamten Reaktionsverlauf stabilisiert werden (**Au-4**). BSA besteht aus über 600 Aminosäuren unterschiedlicher Polarität und kann daher ebenso als Amphiphil angesehen werden, welches die Stabilität der Emulsion beeinträchtigt. [16] Eine Verringerung der Konzentration führte zu Emulsionen, die über den gesamten Reaktionsverlauf stabil blieben (**Au-5** und **Au-6**). Jedoch konnten hier nur sphärische Partikel nach der Reaktion erhalten werden (**Abbildung 3.2**). Offenbar war die Konzentration an SDA zu gering, um alle Kristallflächen zu belegen. Als Resultat konnte auch ein Wachstum entlang der (111)-Gold-Kristallfläche erfolgen.

Die bisherigen Untersuchungen zeigten, dass amphiphile hochmolekulare SDAs die Stabilität der Emulsion stark beeinträchtigen können. Aufgrund dessen wurde nun ein SDA gewählt, welches

einerseits ein formanisotropes Wachstum der Nanopartikel einleitet und andererseits eine geringe Amphiphilie aufwies. Die Wahl fiel auf HEPES, mit dem verzweigte Gold-Nanopartikel in Wasser hergestellt werden können. [18] Dieses Molekül adsorbiert selektiv an die (100)-Kristallfläche, so dass ein Wachstum an den (111)-Kristallflächen erfolgen kann. [18] Im Gegensatz zu den in dieser Arbeit beschriebenen formanisotropen Partikeln, die außerdem noch durch ein amphiphiles Copolymer hydrophobiert sind, sind die in der Literatur beschriebenen Partikel hydrophil und könnten somit nicht in eine Polymermatrix homogen eingearbeitet werden.

In der inversen Emulsion wurde die Reduktion zu Gold-Nanopartikeln bei verschiedenen molaren Verhältnissen von HEPES zu $HAuCl_4$ (**Tabelle 3.1**) für 1 h durchgeführt. Es zeigte sich, dass bei äquimolarem Verhältnis von HEPES und $HAuCl_4$ keine formanisotropen Nanopartikel erhalten werden konnten (**Au-7**). Bei der fünffachen Steigerung der HEPES-Konzentration konnten neben sphärischen Kolloiden auch Nanopartikel mit sehr kurzen Spitzen auf der Partikeloberfläche beobachtet werden. Ein solches Partikel ist in **Abbildung 3.2 / Au-8** gezeigt. Offenbar reichte in diesem Fall die Anzahl an HEPES-Molekülen nicht aus um alle (100)-Kristallflächen zu belegen und damit deren weiteres Wachstum zu blockieren. Eine weitere Steigerung bis zu einem Verhältnis von HEPES zu $AuCl_4$ von 10 : 1 führte dahingegen ausnahmslos zu verzweigten Gold-Nanopartikeln (**Abbildung 3.2 / Au-9**).

Um die Anzahl der Spitzen pro Partikel zu quantifizieren, wurde die Probe **Au-9** durch weitergehende TEM-Messungen genauer untersucht (**Abbildung 3.3A - E**). Es ist ein verzweigtes Partikel mit einem Durchmesser von etwa 25 nm abgebildet. Durch Kippen der Ebene auf dem sich das Partikel befand, konnte festgestellt werden, dass dieses Partikel vier Spitzen besaß. 50 Partikel wurden auf diese Weise genauer untersucht und es wurden Partikel mit 2 bis 5 Spitzen gefunden. Die in der Literatur beschriebenen hydrophilen, verzweigten Gold-Teilchen die in wässriger Lösung mit HEPES gebildet wurden, [13, 14] weisen eine breitere Verteilung von 2 bis zu 8 Spitzen auf. Die maximale Anzahl an Spitzen lässt sich dadurch erklären, dass die Gold-Elementarzelle 8 unterschiedliche (111)-Kristallflächen besitzt, [27] an denen die Spitzen wachsen können. Offenbar koordinierten unter den Bedingungen der inversen Emulsion einzelne HEPES-Moleküle auch an diese Kristallflächen, so dass sich nur bis zu 5 Spitzen bilden konnten. Darüber hinaus sind die literaturbekannten Kolloide hydrophil und können, im Gegensatz zu den hier beschriebenen Partikeln, nicht homogen in eine Polymermatrix eingearbeitet werden.

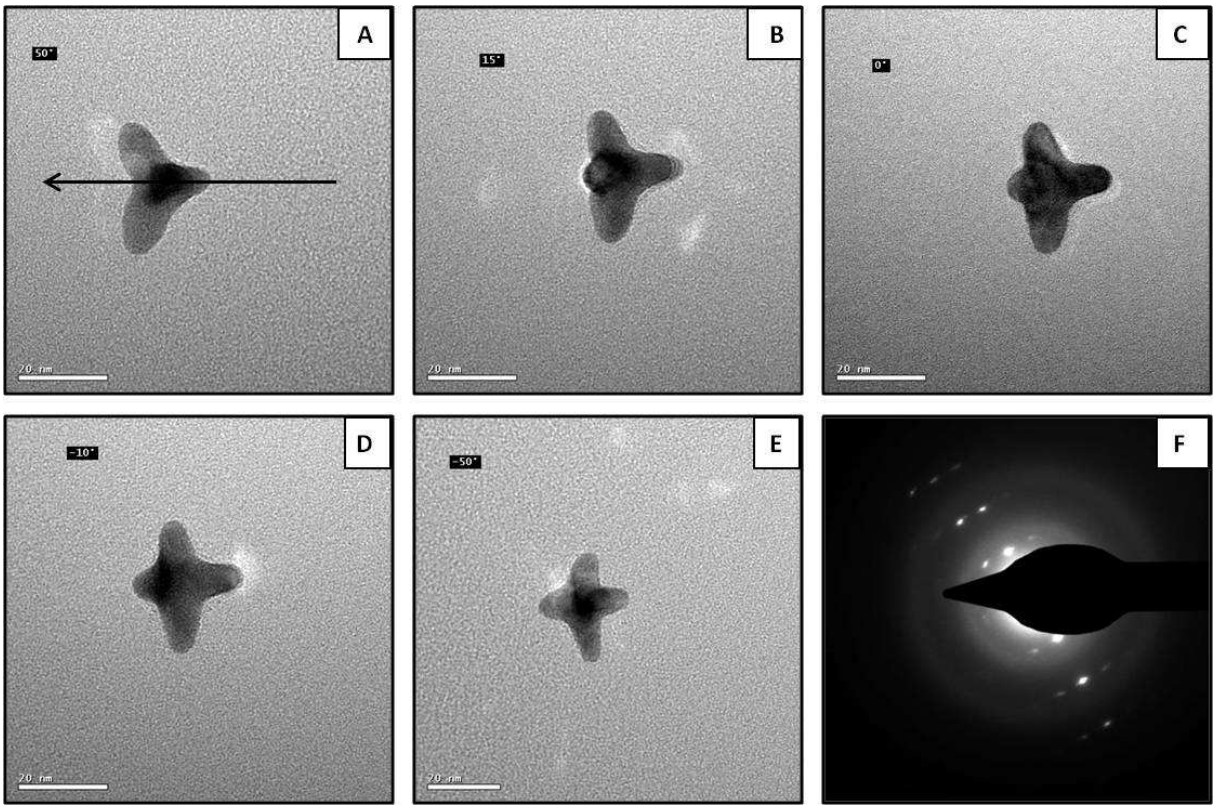


Abb. 3.3: *TEM-Bilder eines verzweigten, in-situ hydrophobierten Gold-Nanopartikels mit 4 Spitzen der Probe* ***Au-9****, welches um verschiedene Winkel in Pfeilrichtung gekippt wurde. (A) 50°, (B) 15°, (C) 0°,(D) -10°, (E) -50° und (F) Elektronenbeugung eines Bereiches des Partikels.*

In **Abbildung 3.3F** ist das Muster der Elektronenbeugung eines Bereiches des untersuchten Teilchens abgebildet. Es entsprach dem eines kubisch-flächenzentrierten Gitters, was die Bildung von Gold-Nanopartikeln bewies. [18] Da nur einzelne Reflexe erkennbar waren, musste es sich bei den Partikeln um Einkristalle handeln, da andernfalls die Reflexe als Ringe in der Elektronenbeugung sichtbar geworden wären.

Auffällig bei der Synthese von Probe **Au-9** war die Veränderung der Farbe der Emulsion während der Reaktion. Zu Beginn der Reaktion war die Emulsion farblos, verfärbte sich nach etwa 10 min violett, um nach 15 min in eine blaue Färbung überzugehen. Mittels UV-Vis-Spektroskopie konnten Aussagen über den Mechanismus des Partikelwachstums getroffen werden. Die entsprechenden Spektren sind in **Abbildung 3.4** dargestellt.

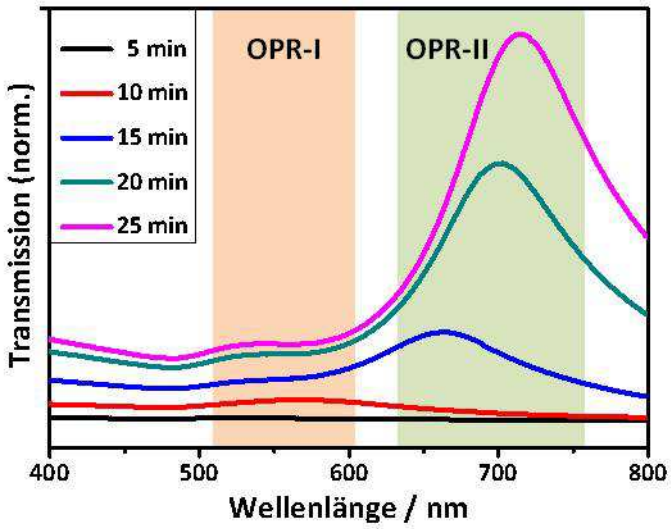


Abb. 3.4: *Darstellung der UV-Vis-Spektren der Probe* **Au-9** *während der Reaktion.*

Nach der Theorie von Mie [20] zeigen sphärische Nanokristalle (Gold, Silber) nur eine Oberflächen-Plasmonen-Resonanz (OPR), wohingegen formanisotrope Partikel abhängig von ihrer Form zwei oder drei OPR aufweisen.

Zu Beginn der Reaktion war eine Bande bei etwa 560 nm zu erkennen, welche auf die Bildung primärer sphärischer Au-Nanopartikel mit einem Durchmesser von etwa 10 nm hindeutete. [21] Es wurde sowohl theoretisch [17] beschrieben als auch experimentell [18] gezeigt, dass längliche Gold-Nanopartikel eine longitudinale OPR aufweisen, die bei steigendem Längen- zu Breitenverhältnis der Teilchen eine Rotverschiebung des für Gold-Kolloide (Durchmesser = 4 nm) charakteristischen Wertes von 520 nm erfährt. Deswegen ist die zweite Bande bei 660 nm der longitudinalen OPR zuzuordnen (OPR-II). Mit fortschreitender Reaktionszeit kam es zu einer bathochromen Verschiebung dieses Peaks bis 720 nm, was durch ein Größenwachstum des gesamten Partikels erklärbar war. Diese Bande war sehr stark und scharf. Letzteres schien im Gegensatz zur gefundenen Strukturvielfalt der Nanokristalle (Partikel mit 2 bis 5 Spitzen) zu stehen. Diese Vermutung konnte jedoch entkräftet werden. In theoretischen Studien wurde gezeigt, [12] dass die optischen Eigenschaften verzweigter Gold-Nanopartikel von Dipolanregungen der Kolloidspitzen dominiert werden, welche maßgeblich von der Länge und Breite der Partikelarme beeinflusst werden. Deshalb sollte die Heterogenität der Anzahl der Spitzen nur einen geringen Effekt auf das UV-Vis-Spektrum ausüben. Dass keine Verbreiterung der OPR-II detektiert wurde, ließ auf ein sehr einheitliches Längen- zu Breitenverhältnis der Spitzen schließen. Darüber hinaus stimmte die Lage der Bande bei 720 nm sehr gut mit den theoretisch bestimmten [17] und experimentellen Werten [18] von Gold-Nanostäben überein, die eine longitudinale OPR im Bereich von 600 nm bis 750 nm zeigten. Der Peak bei 520 nm

(OPR-I) konnte der transversen Plasmonenresonanz der Spitzen zugewiesen werden, welche auch bei Gold-Nanostäben beobachtet wurde. [17, 18] Diese UV-Vis-Daten waren ein weiterer Beweis dafür, dass es sich bei den Gold-Nanopartikeln um verzweigte Kolloide handelte.

Im Gegensatz zu den literaturbekannten, in Lösung hergestellten, hydrophilen verzweigten Gold-Nanopartikeln war der OPR-II bei **Au-9** um etwa 60 nm bathochrom verschoben. Aufgrund der TEM-Untersuchungen konnte ausgeschlossen werden, dass dies Resultat von längeren Spitzen war. Es wird vermutet, dass im Vergleich zur Literatur eine höhere Konzentration an Kolloiden in der Dispersion vorhanden war. Hieraus folgt ein geringerer Abstand der Partikel **Au-9** untereinander. Weisen Gold-Nanopartikel einen geringeren Abstand untereinander auf, so kommt es zu einer bathochromen Verschiebung und Verbreiterung des OPR-Peaks. [28]

Alle über die inverse Emulsion hergestellten Gold-Nanopartikel wurden über dynamische Lichtstreuexperimente näher charakterisiert. Die mittleren hydrodynamischen Durchmesser der verschiedenen Partikel lagen in einem Bereich von 40 nm bis 90 nm und sind in **Tabelle 3.1** zusammengefasst. Exemplarisch sind die Verteilungen der mittleren hydrodynamischen Durchmesser, bestimmt bei 90 °, der Proben **Au-3**, **Au-5** und **Au-9** in **Abbildung 3.5** grafisch dargestellt. Alle Proben wiesen eine monomodale Größenverteilung auf, wobei die verzweigten, *in-situ* hydrophobierten -Nanopartikel (**Au-9**) eine engere monomodale Größenverteilung der Partikel **Au-3** sowie **Au-5** zeigten und auch einen um etwa 40 nm geringeren Durchmesser besaßen als die sphärischen Kolloide (**Au-3** und **Au-5**). Dies war ein Hinweis auf ein sehr definiertes Wachstum der Gold-Nanopartikel. Der mittlere hydrodynamische Durchmesser dieser formanisotropen Teilchen betrug etwa 45 nm. Im Vergleich zu den durch TEM-Messungen gefunden Durchmessern waren diese um etwa 20 nm größer. Dies war damit begründbar, dass bei den Lichtstreuuntersuchungen neben dem anorganischen Kern auch die Polymerhülle, einschließlich deren Quellung in Toluol, einen Betrag zum Durchmesser beisteuerte.

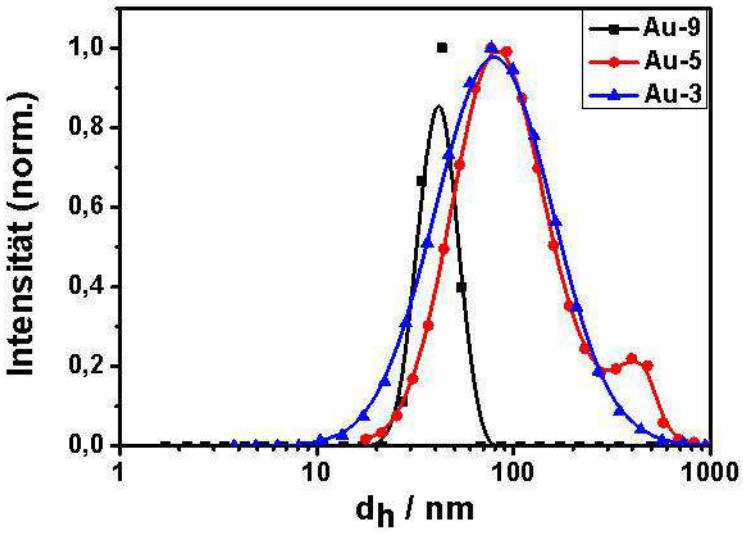


Abb. 3.5: *DLS-Experimente der Proben* ***Au-3****,* ***Au-5*** *und* ***Au-9****.*

3.1.3 Kolloidale Stabilität der *in-situ* hydrophobierten, formanisotropen Gold-Nanopartikel

Neben der bereits erfolgreichen Synthese formanisotroper Teilchen war die kolloidale Stabilität, garantiert durch den vorhandenen Emulgator, ein wichtiger Aspekt für die Eignung der inversen Emulsionstechnik zur Synthese formanisotroper, *in-situ* hydrophobierter Gold-Nanopartikel. Im Fall der sphärischen Gold-Kolloide (**Au-3**) konnte auch nach zwei Wochen keine Destabilisierung der Dispersion festgestellt werden. Bei den durch das inverse Emulsionsverfahren hergestellten verzweigten Gold-Nanopartikeln (**Au-9**) wurde ein Ausfallen der Partikel schon nach 1 h festgestellt.

Als Grund für die Aggregatbildung wurde eine unzureichende Hydrophobierung der Partikeloberfläche durch den Emulgator **Em1** angenommen. Während der Reaktion wechselwirkte das SDA mit den Kristalloberflächen der Gold-Nanopartikel. Nach der eigentlichen Reaktion sollte dann der Emulgator ebenfalls auf der Partikeloberfläche adsorbieren und diese hydrophobieren. Es lag also eine Konkurrenz zwischen HEPES und dem Emulgator um die Oberflächenfunktionalisierung des Partikels vor. Offenbar konnte der Emulgator das SDA nicht von der Partikeloberfläche verdrängen.

Um eine höhere Affinität der Gold-Oberfläche zum Emulgator zu erzielen, wurde das hydrophile Monomer PEOMA durch 2-Mercaptoethylmethyacrylat (MEMA) ersetzt. In der Literatur [21, 23] ist die starke Wechselwirkung zwischen Gold-Oberflächen und Thiolen ausführlich beschrieben (200 kJ mol^{-1}), wobei die Frage, ob Thiole eine kovalente Bindung mit der Oberfläche von Gold-Nanopartikeln ausbilden, weiterhin kontrovers diskutiert wird. Im Gegensatz zu

selbstorganisierenden Monoschichten („self-assembled monolayer“ - SAM) auf planaren Kristalloberflächen besteht die Oberfläche von Gold-Nanopartikeln aus unterschiedlichen Kristallflächen. Außerdem führt die Oberflächenkrümmung des Partikels zu unterschiedlichen Bindungsstellen mit variierenden Affinitäten für die entsprechenden Ligandenmoleküle. [24]

In **Abbildung 3.6** ist die Synthese dieser neuen Emulgatoren **Em2** bis **Em4** dargestellt. Zunächst wurde 2-(Triphenylsilylthio)ethylmethacrylat (TEMA) dargestellt, [22] anschließend mit EHMA über freie radikalische Polymerisation copolymerisiert und durch Reaktion mit Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) zum freien Thiol umgesetzt.

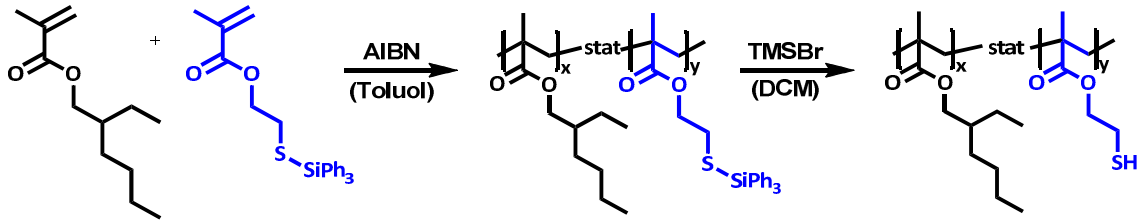


Abb. 3.6: *Synthese von* ***Em2*** *bis* ***Em4****.*

Der Strukturbeweis erfolgte über ^{1}H-NMR- und IR-Spektroskopie. Das ^{1}H-NMR-Spektrum des geschützten Copolymers **Em3** (**Abbildung 3.7**) zeigte in einem Bereich von δ = 0.9 ppm bis 1.9 ppm die Protonenresonanzen der Methyl- und Methylengruppen der EHMA- und der TEMA-Einheiten (a, b, c, d, e, f und g) und des Rückgrates (i und j). Daran schlossen sich die Resonanzen der β-Methylenprotonen (l) des TEMA-Monomers bei δ = 3.0 ppm und der α-Methylenprotonen (h, k) beider Monomere bei δ = 3.8 ppm an. Die Protonenresonanzen der Phenylgruppen (m) der TEMA-Einheit waren bei δ = 7.4 ppm und δ = 7.6 ppm sichtbar. Die Bestimmung des Verhältnis von EHMA- und TEMA-Einheiten gelang über den Vergleich des Integrals bei δ = 3.8 ppm für die α-Methylenprotonen (h) der EHMA-Gruppen und dem Integral der Phenylprotonen (m) der TEMA-Einheiten.

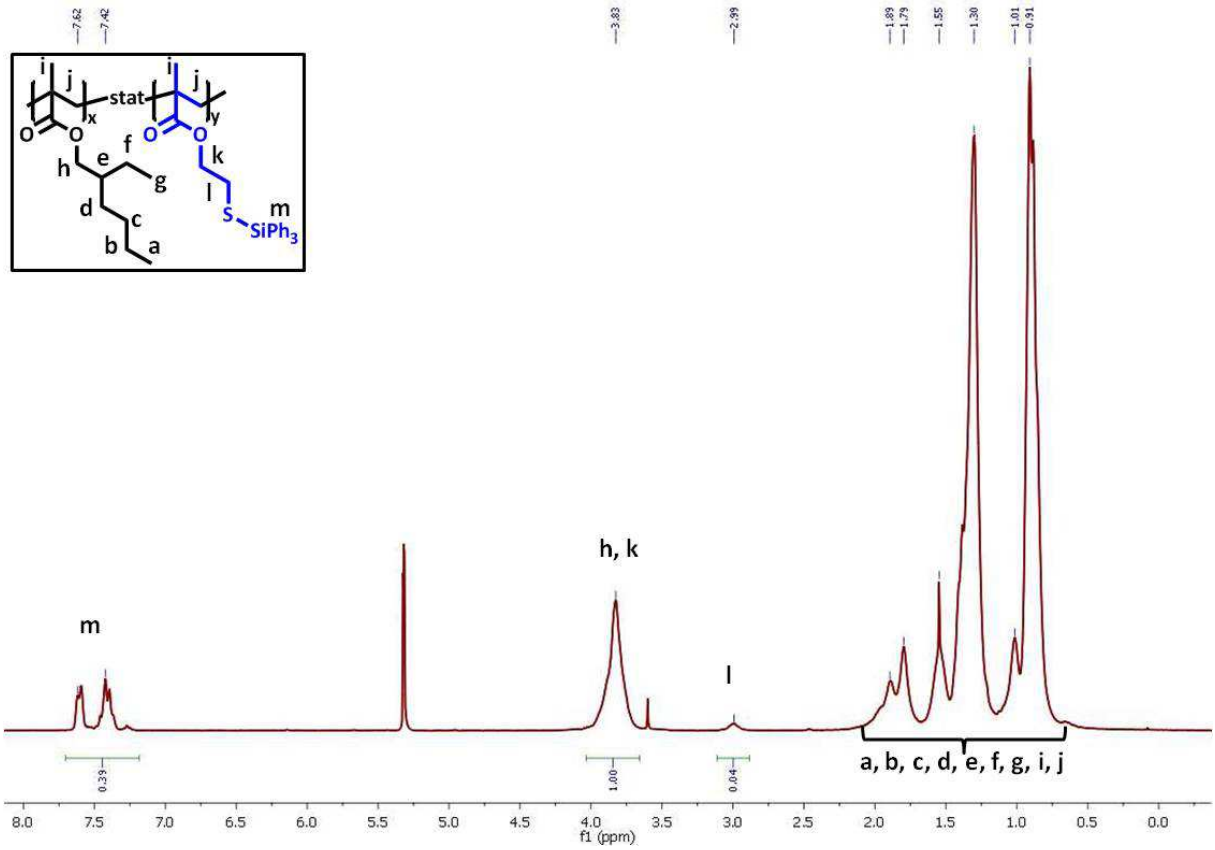


Abb. 3.7: *[1]H-NMR-Spektrum von geschützten* ***Em3****.*

In **Abbildung 3.8** ist das [1]H-NMR-Spektrum des entschützten Emulgators **Em3** dargestellt. Die erfolgreiche Umsetzung zum freien Thiol spiegelte sich anhand des Fehlens des Signals der Phenylgruppen des TEMA-Monomers bei δ = 7.4 ppm und δ = 7.6 ppm wieder. Desweiteren verschob sich die Resonanz der β-Methylenprotonen (l) des TEMA-Monomers von δ = 3.0 ppm nach δ = 3.3 ppm und die Protonenresonanz (m) der Thiol-Gruppe erschien nun bei δ = 3.0 ppm.

Die erfolgreiche Entschützung konnte für einen Anteil von 10 mol-% an Thiol auch durch IR-Spektroskopie gezeigt werden, wobei eine schwache Bande der S-H-Streckschwingung bei 2600 cm^{-1} sichtbar wurde. [25]

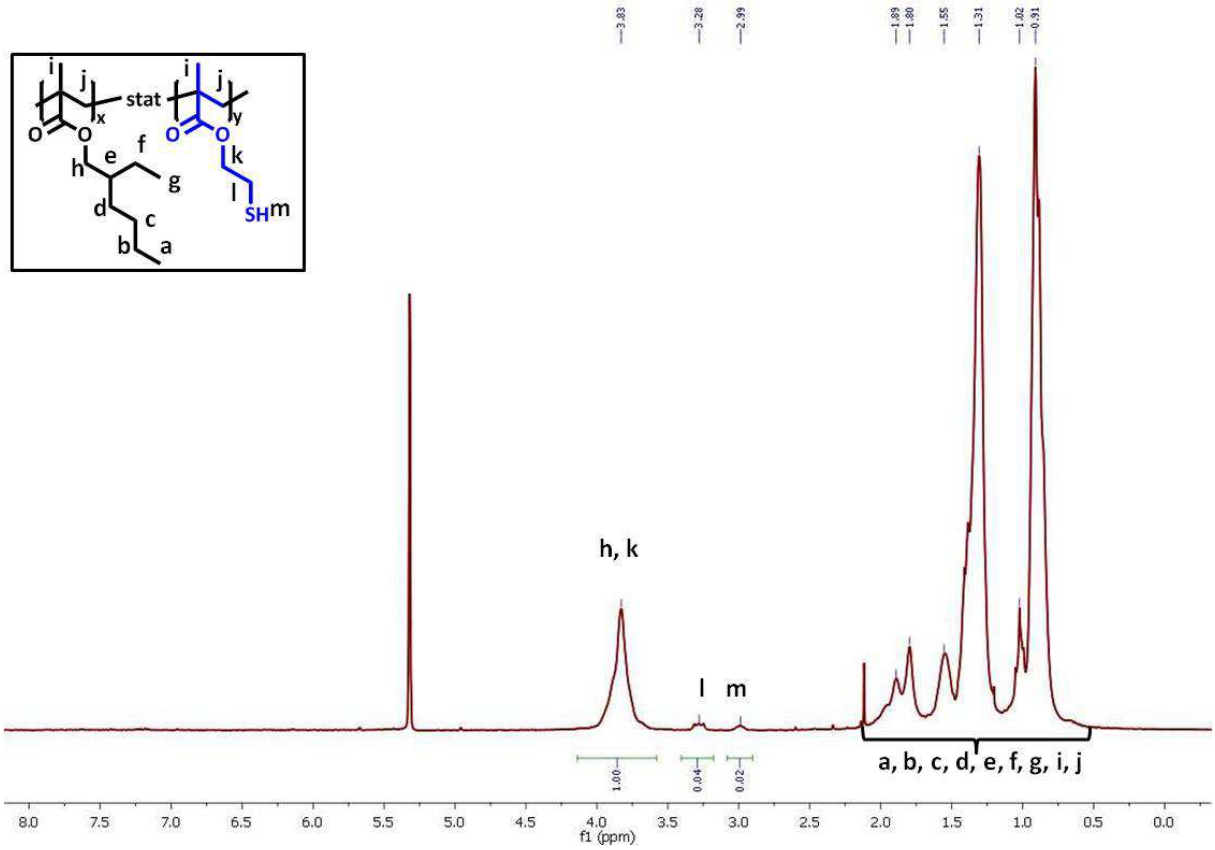


Abb. 3.8: *^{1}H-NMR-Spektrum von **Em3**.*

Um die Eignung dieser Klasse von Copolymeren zur Stabilisierung der Emulsion und späteren Hydrophobierung zu untersuchen, wurden drei Emulgatoren mit unterschiedlicher Zusammensetzung und Molekulargewicht hergestellt. Die analytischen Daten sind in **Tabelle 3.2** zusammengefasst.

Tabelle 3.2: *Analytische Daten der dargestellten Emulgatoren.*

Polymer	EHMA[a] / mol-%	TEMA[a] / mol-%	$M_{n,\,GPC}$[b] / g mol^{-1}	PDI[b]	Löslichkeit in Toluol[c]	d_h[d] / nm
Em2	95	5	27 300	2,4	-	-
Em3	95	5	13 900	2,2	+	156 ± 25
Em4	90	10	14 500	2,2	-	-

[a] Bestimmt über ^{1}H-NMR-Spektroskopie. [b] Bestimmt über GPC in THF mit PMMA als Standard.

[c] Es wurden 0,1 g des jeweiligen Emulgators in 11,7 g Toluol gelöst. Die erhaltenen Lösungen wurden über DLS charakterisiert. Bei Nichtvorhandensein von Aggregaten, wurde die Löslichkeit als „+" eingestuft.

[d] Es wurden 0,1 g des jeweiligen Emulgators in 11,7 g Toluol gelöst. Dynamische Lichtstreuung des Emulgators in Toluol nach 3 min Ultraschallbehandlung mit 70 W, gemessen bei verschiedenen Winkeln.

Die Molekulargewichte der Emulgatoren **Em2** bis **Em4** wurden wie schon in den vorhergehenden Kapiteln beschrieben über GPC-Messungen der geschützten Copolymere bestimmt, da sonst

aufgrund der starken Wechselwirkungen der hydrophilen Gruppen mit dem Säulenmaterial keine verlässlichen Werte erhalten werden konnten. Der Anteil an polaren Einheiten in den Emulgatoren befand sich in einem Bereich von 5 mol-% bis 10 mol-% und die Molekulargewichte in einem Bereich von etwa 10 000 g mol^{-1} bis 30 000 g mol^{-1}. **Em2** und **Em3** besaßen eine identische Monomerenzusammensetzung wie der ursprünglich eingesetzte Emulgator PEHMA-*stat*-PPEOMA; unterschieden sich aber im Molekulargewicht. Das Polymer **Em4** wies ein ähnliches Molekulargewicht wie **Em3** auf, war aber hydrophiler als die andere Copolymere. Alle drei neu dargestellten Emulgatoren ließen sich in Toluol lösen. Jedoch zeigten die Toluollösungen der Copolymere **Em2** und **Em4** eine Trübung, welche sich mittels DLS-Messungen Polymeraggregaten der Größe von etwa 1 µm zuordnen ließen. Im Anschluss wurden die emulgierenden Eigenschaften des Copolymers **Em3** untersucht. Als dispergierte Phase wurde 1 g Wasser verwendet. In 11,7 g Toluol, der kontinuierlichen Phase wurden 0,1 g des Emulgators gelöst. Zur Erzeugung einer Emulsion wurde diese Mischung dann mit Ultraschall behandelt. Die entstandene Emulsion wurde daraufhin durch Lichtstreuexperimente charakterisiert (**Abbildung 3.9**).

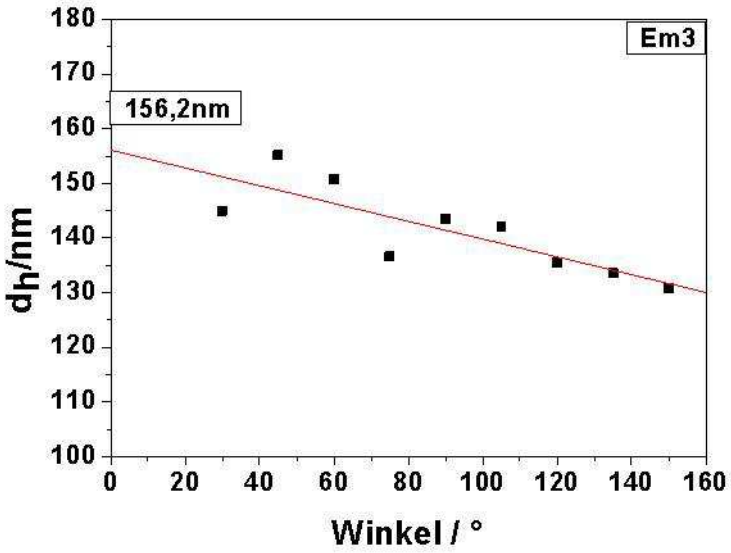


Abb. 3.9: *Grafische Darstellung der Ergebnisse der DLS-Experimente von* ***Em3****.*

Der erhaltene, mittlere hydrodynamische Durchmesser betrug 156 ± 25 nm. Wohingegen der Wert des „Standard-Emulgators“ PEHMA-*stat*-PPEOMA (M_n = 10 200 g mol^{-1}; PDI = 1,5; EHMA = 95 mol-%; PPEOMA = 5 mol-%) bei 132 nm lag (**Kapitel 2.2**) und damit zwar etwas niedriger aber noch im gleichen Größenbereich wie die des Emulgators **Em3** war. Desweiteren wies der thiolmodifizierte Emulgator **Em3** ausnahmslos monomodale Größenverteilungen auf. Beides zeigte, dass die Thiolgruppen keinen negativen Einfluss auf die emulgierenden Eigenschaften ausübten und dieses hochmolekulare Tensid zur Generierung stabiler inverser Emulsionen geeignet war.

Aufgrund dessen wurde der Emulgator **Em3** für die Synthese von verzweigten, *in-situ* hydrophobierten Gold-Nanopartikeln wiederholt (**Au-10**). Bis auf den verwendeten Emulgator waren alle Reaktionsbedingungen mit der für die Herstellung der Nanopartikel **Au-9** identisch. Im Gegensatz zur Verwendung des PEOMA-haltigen „Standard-Emulgators" war die Dispersion auch noch nach einer Woche stabil, das heißt, es war keine Aggregatbildung durch DLS-Untersuchungen erkennbar. Offenbar konnte der Thiol-haltige Emulgator **Em3** die HEPES-Moleküle erfolgreich von der Partikeloberfläche verdrängen und somit die Partikel vollständig hydrophobieren.

Nachdem die kolloidale Stabilität der *in-situ* hydrophobierten, formanisotropen Au-Nanopartikel gewährleistet war, wurden deren optischen Eigenschaften mit denen von sphärischen Au-Nanopartikeln verglichen. In **Abbildung 3.10** sind die UV-Vis-Spektren der Toluol-Dispersionen der sphärischen Gold-Nanopartikel **Au-7** und der verzweigten Gold-Nanopartikel **Au-10** grafisch dargestellt. Erkennbar war die bathochrome Verschiebung (**OPR-I → OPR-II**) um fast 200 nm. Es konnte ausgeschlossen werden, dass diese veränderten optischen Eigenschaften auf Partikelaggregation zurückzuführen waren, da keine Verbreiterung der OPR-Bande detektiert wurde. Die hervorzuhebende Eigenschaft dieser Partikel, neben der Formanisotropie, stellte die Hydrophobierung mit einem amphiphilen Copolymer dar. Es sei darauf hingewiesen, dass **Au-10** das erste Beispiel hydrophobierter, verzweigter Gold-Nanopartikel darstellten. Bisher existierten nur hydrophile, verzweigte Gold-Nanopartikel in der Literatur, [14, 29, 30] die einen mittleren hydrodynamischen Durchmesser von 30 nm aufwiesen. Diese Teilchen waren mit niedermolekularen Emulgatoren wie Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) modifiziert, wodurch eine Stabilisierung in Wasser garantiert wurde. Jedoch waren die Teilchen nicht als Füllstoffe für Polymere geeignet, da sie aufgrund ihrer polaren organischen Hülle keine ausreichende Kompatibilität mit einer unpolaren Matrix erreichten. Ein weiteres Ausschlusskriterium für die Verwendung in Nanokompositmaterialien dieser literaturbekannten Kolloide stellte die schwache Adsorption der organischen Hülle dar. Während der Verarbeitung solcher Partikel, z.B. im Laufe der Extrusion, kann es zur Desorption der Tenside auf der Kolloidoberfläche kommen, da nur eine Ankergruppe pro Emulgatormolekül vorhanden war. Neben einer anderen Oberflächenpolarität und einer stärkeren Adsorption der Polymerhülle auf der Partikeloberfläche (Chelateffekt der amphiphilen Copolymere) zeigten die in dieser Arbeit diskutierten Kolloide auch andere optische Eigenschaften. So wiesen die *in-situ* hydrophobierten Kolloide eine bathochrome Verschiebung der OPR von 70 nm auf. Im **Kapitel 5** wird beschrieben, wie die *in-situ* hydrophobierten Partikel **Au-10** in verschiedene Polymermatrizen eingebaut wurden, um diese veränderten optischen Eigenschaften auf das resultierende Nanokomposit zu transferieren.

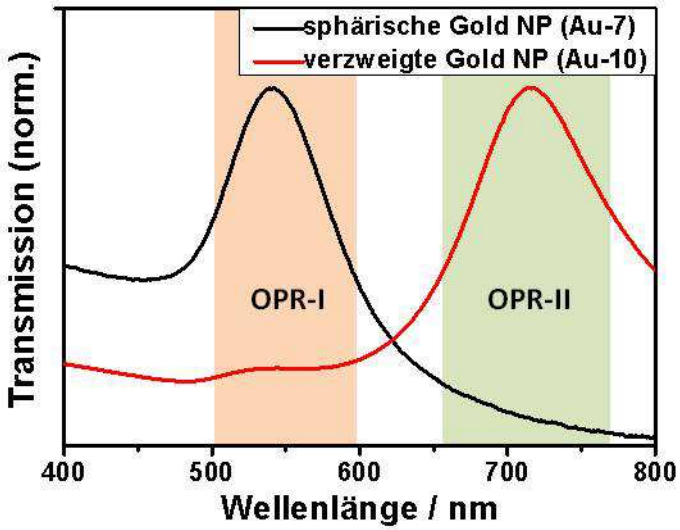


Abb. 3.10: *Darstellung der UV-Vis-Spektren der Probe* ***Au-7*** *und* ***Au-10*** *während der Reaktion.*

3.1.4 Zusammenfassung & Bewertung

Das Ziel war es, die in **Kapitel 2** vorgestellte Methode zur Darstellung *in-situ* hydrophobierter ZnO-Nanostäbe anzuwenden, um formanisotrope, *in-situ* hydrophobierte Gold-Nanopartikel herzustellen, deren Grenzflächeneigenschaften einen homogenen Einbau in Polymermatrizen erlaubten. Die bisher in der Literatur beschriebene Verwendung von hydrophilen Polymeren [9 – 12] oder niedermolekularen Emulgatoren [13] zur formanisotropen Kristallisation von Gold-Nanopartikeln eignete sich nicht dafür, da die erhaltenen Kolloide unpassende Oberflächeneigenschaften für die Verwendung als Füllstoffe aufwiesen (**Kapitel 1.2**). In den vorangegangenen Abschnitten wurde die Synthese von *in-situ* hydrophobierten, formanisotropen Gold-Nanopartikeln über die inverse Emulsion beschrieben. Es stellte sich heraus, dass die gleichzeitige Synthese, Kontrolle der Kristallisation und Hydrophobierung mittels Verwendung amphiphiler, hochmolekularer Struktur-dirigierenden Agenzien (SDA) wie Pluronic F127 und BSA zur Destabilisierung der inversen Emulsion führten und die Synthese formanisotroper, *in-situ* hydrophobierter Gold-Nanopartikel mit diesen SDAs nicht möglich war. Im Gegensatz dazu konnten mit HEPES, einem niedermolekularen SDA, verzweigte Gold-Nanopartikel hergestellt werden, da dessen Amphiphilie geringer war und somit die Emulsionsstabilität über den kompletten Reaktionsverlauf gewährleistet wurde. Aufgrund der hohen Affinität von HEPES zur Gold-Oberfläche konnten PEOMA-haltige Emulgatoren die Partikel nicht ausreichend hydrophobieren, so dass die verzweigten Gold-Nanopartikel eine schlechte kolloidale Stabilität in unpolaren Lösungsmitteln aufwiesen. Um dieses Problem zu lösen, wurde ein thiolfunktionalisierter Emulgator verwendet, der die HEPES-Moleküle erfolgreich von der Partikeloberfläche nach der formanisotropen Kristallisation verdrängte und zu einer vollständigen

Hydrophobierung der Partikel führte. Die *in-situ* hydrophobierten, verzweigten Partikel waren in organischen Lösungsmitteln redispergierbar und zeigten aufgrund ihrer Formanisotropie eine andere Farbe, hervorgerufen durch eine Verschiebung der Oberflächen-Plasmonen-Resonanz (OPR) im Vergleich zu sphärischen Gold-Nanopartikeln. Die über die inverse Emulsion hergestellten Partikel bildeten stabile Dispersionen.

Diese Kolloide nehmen eine Sonderstellung gegenüber literaturbekannten formanisotropen Gold-Nanopartikeln ein. Mit der in **Kapitel 2** vorgestellten Methode ist es erstmals gelungen, polymermodifizierte, verzweigte Gold-Teilchen mit einem OPR-Peak bei 720 nm darzustellen. Im Gegensatz zu in der Literatur beschriebenen, mittels niedermolekularer Tenside (Tetra-*n*-octylammoniumformiat) hydrophobierten Gold-Nanostäben [13] wiesen diese eine bathochrome Verschiebung des OPR-Peaks von 120 nm auf. Außerdem eröffnete die Polymerumhüllung einen homogenen Einbau dieser Kolloide in Polymermatrizen. Aufgrund der vielen Ankergruppen im amphiphilen Copolymer (Chelateffekt) wird eine Desorption der Polymerschicht im Laufe der Partikelverarbeitung (z.B. Extrusion) verhindert. Weiterhin kann eine auf die entsprechende Matrix exakt abgestimmte Polarität der Partikeloberfläche durch die Wahl des hydrophoben Monomers im Emulgator erzielt werden. In **Kapitel 5** werden die optischen Eigenschaften wie Lage der OPR und Transparenz von Kompositen die *in-situ* hydrophobierte Au-Nanopartikel enthalten diskutiert.

Die mittels HEPES dargestellten *in-situ* hydrophobierten, verzweigten Gold-Nanopartikel unterschieden sich von den im **Kapitel 2** diskutierten ZnO-Nanostäben vor allem dadurch, dass sie als Einkristall vorlagen und damit von sphärischen Gold-Kolloiden abweichende Absorptionseigenschaften aufwiesen. Im Gegensatz zu den vorher verwendeten Polyvinylphosphonsäuren (PVPA) stabilisierten die HEPES-Moleküle die Gold-Teilchen in den Emulsionströpfchen, wodurch die primären Kristallite länger wachsen konnten. Diese wichtige Erkenntnis wurde im **Kapitel 4** für die Darstellung *in-situ* hydrophobierter CdS-Nanopartikel berücksichtigt.

Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse offenbarten die Herausforderung der Synthese *in-situ* hydrophobierter, formanisotroper Nanopartikel mittels der in **Kapitel 2** vorgestellten Methode. Entscheidend für das Gelingen der Synthese dieser Teilchen war die Wahl des SDA. Neben der Wasserlöslichkeit und Kontrolle der Kristallisation durfte die Amphiphilie dieser hochmolekularen Verbindungen nicht so stark sein, dass sie die Stabilität der inversen Emulsion beeinträchtigte. Außerdem musste beachtet werden, dass die Wechselwirkung des SDA mit der Partikeloberfläche nicht größer war als die des Emulgators, da dieser das anorganische Teilchen nach der Reaktion hydrophobieren sollte. Diese Erkenntnisse zeigten, dass die Verwendung zweier amphiphiler Verbindungen in der entwickelten inversen Emulsionstechnik kooperative Effekte hervorriefen, die mehr als das Resultat der Summierung einzelner Polymereigenschaften waren.

3.2 Literatur

[1] S. K. Ghosh, T. Pal, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4797.

[2] D. A. Giljohann, D. S. Seferos, W. L. Daniel, M. D. Massich, P. C. Patel, C. A. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3280.

[3] M. A. Hayat, *Colloidal gold: principles, methods, and applications*, Academic Press, San Diego, **1989**.

[4] P. P. Edwards, J. M. Thomas, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5576.

[5] M.-C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293.

[6] G. L. Fisher and W. Boyd, in *Nanostructured Materials: Clusters, Composites, and Thin Films*, ed. V. M Shalaev and M. Moskovits, American Chemical Society, Washington, DC, **1998**.

[7] G. Carotenuto, A. Longo, P. Repetto, P. Perlo and L. Ambrosio, Sens. Actuators, B, **2007**, *125*, 202.

[8] Y. Dirix, C. Darribre, W. Heffels, C. Bastiaansen, W. Caseri, P. Smith, *Appl. Opt.* **1999**, *38*, 6581.

[9] J.-U. Kim, S.-H. Cha, K. Shin, J. Y. Jho, J.-C. Lee, *Adv. Mater.* **2004**, *5*, 459.

[10] S.-H. Cha, K.-H. Kim, W.-K. Lee, J.-C. Lee, *J. Solid State*. *Chem*. **2009**, *182*, 1575.

[11] J. Xie, J. Y. Lee, D. I. C. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 10226.

[12] E. C. Hao, R. C. Bailey, G. C. Schatz, J. T. Hupp,S. Y. Li, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 327.

[13] A.V. Gaikwad, P. Verschuren, S. Kinge, G. Rothenberg, E. Eiser, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 951.

[14] J. Xie, J. Y. Lee, D. I. C. Wang, *Chem. Mater* **2007**, *19*, 2823.

[15] S. Goy-Lopez, E. Castro, P. Taboada, V. Mosquera, *Langmuir* **2008**, *24*, 13186.

[16] J. Rudloff, H. Cölfen, *Langmuir* **2004**, 20, 991.

[17] S. Link, M. A. EI-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 8410.

[18] B. Nikoobakht, M. A. EI-Sayed, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1957.

[19] S. Eustis, M. A. El-Sayed, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 209.

[20] G. Mie, *Ann. Phys.* **1908**, *25*, 377.

[21] R. A. Sperling and W. J. Parak, *Phil. Trans. R. Soc. A* **2010**, *368*, 1333.

[22] M. Maheswar, M. Kim, S.-J. Yu, J. J. Ju, J. Y. Do, *Tetrahydron Lett.* **2009**, *50*, 480.

[23] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103.

[24] M. J. Hostetler, A. C. Templeton, R. W. Murray, *Langmuir* **1999**, *15*, 3782.

[25] M. *Hesse*, H. *Meier,* B. *Zeeh,* Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart-New York, **1995**.

[26] J. M. Meinders, H. J. Busscher, *Colloid. Polym. Sci.* **1994**, *272*, 478.

[27] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie* **2007**, 6. Auflage, de Gruyter, New York.

[28] D. I. Uhlenhaut, P. Smith, W. Caseri, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1653.

[29] A. A. Umar, M. Oyama, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 1146.

[30] G. Kawamura, Y. Yang, K. Fukuda, M. Nogami, *Mater. Chem. Phys.* **2009***, 115,* 229.

4. *IN-SITU* HYDROPHOBIERTE, FORMANISOTROPE CADMIUMSULFID-NANOPARTIKEL

4.1 Cadmiumsulfid

Cadmiumsulfid (CdS) ist ein Halbleiter mit einer Bandlücke von 2,4 eV bei 300 K [1] und kommt in den Kristallstrukturen Hawleyit und Greenockit vor. Die optischen, elektrischen und chemischen Eigenschaften von CdS hängen stark von dessen Größe, Form und Kristallstruktur ab. [2] Deshalb wurde im Laufe der letzten Jahre eine Vielzahl von Methoden entwickelt mit der CdS-Nanopartikel von einstellbarem Durchmesser und Form zugänglich sind. [3] CdS findet Anwendung in Solarzellen, [4] Photodioden, [5] Leuchtdiode (LED). [6]

Die Synthesestrategien nichtsphärischer CdS-Nanopartikel basieren auf der Verwendung Struktur-dirigierender Agenzien (SDA). Abhängig von den verwendeten SDAs werden hydrophile oder hydrophobe Partikel erhalten.

So konnten hydrophile CdS-Nanostäbchen durch Einsatz von amphiphilen Triblockcopolymeren (PEO-*block*-PPO-*block*-PEO; Pluronics), [7] und Rinderserumalbumin (BSA) [8] im wässrigen Medium hergestellt werden. Diese Partikel sind aufgrund ihrer Polarität jedoch nicht für den homogenen Einbau in Polymermatrizen geeignet.

Formanisotrope, hydrophobierte CdS-Nanopartikel wurden in der Literatur meist durch die thermische Zersetzung von CdS-Vorstufen in hochsiedenden, niedermolekularen, oberflächenaktiven Verbindungen dargestellt. Durch Verwendung von Ethylenamin [9] und Hexadecylamin (HDA) [10 - 12] konnten stäbchenförmige bzw. verzweigte CdS-Nanopartikel hergestellt werden. Im Gegensatz zum verwendeten inversen Emulsionsverfahren, bei dem die Partikel durch amphiphile Copolymere stabilisiert werden, wurden in der Literatur nur niedermolekulare Tenside benutzt, was die Verwendung dieser Partikel für die Einarbeitung in verschiedene Polymermatrizen ausschließt.

4.1.1 Wahl der Syntheseroute und der Struktur-dirigierenden Agenzien

Zur Herstellung formanisotroper, *in-situ* hydrophobierter CdS-Nanopartikel wurden zwei auf der inversen Emulsionstechnik basierende Syntheserouten verfolgt.

4.1.1.1 Methode I

Die erste Methode ist in **Abbildung 4.1** dargestellt und orientierte sich an der Synthesestrategie der *in-situ* hydrophobierten ZnO-Nanostäbchen (**Kapitel 2**).

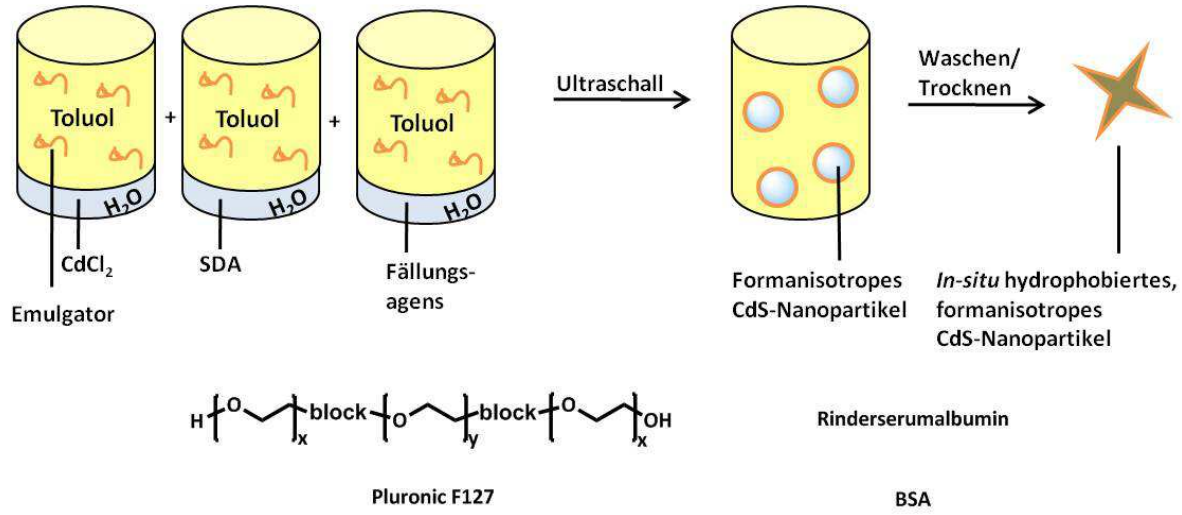


Abb. 4.1: *Versuchsaufbau zur Darstellung in-situ hydrophobierter, formanisotroper CdS-Nanopartikel über das inverse Emulsionsverfahren (oben) und die verwendeten SDAs (unten).*

Die dispergierten Phasen bestanden aus einer wässrigen $CdCl_2$-Lösung, aus einer wässrigen Lösung des Fällungsagens (Na_2S oder Thioacetamid (TAA)) und aus einer wässrigen Lösung des entsprechenden SDA. Hierfür wurden ein amphiphiles Triblockcopolymer (Pluronic F127; (PEO_{106}-*block*-PPO_{70}-*block*-PEO_{106}), M_n = 12 600 g mol^{-1}) und Rinderserumalbumin (BSA) verwendet (**Abbildung 4.1**), da deren selektive Adsorption an bestimmte CdS-Kristallflächen in Wasser beschrieben wurde. [7, 8] Waren bisher mittels dieser SDAs nur hydrophile Kolloide zugänglich, sollte deren Einsatz in der inversen Emulsion zu hydrophoben, formanisotropen CdS-Nanopartikeln führen, die im Anschluss aggregatfrei in eine Polymermatrix eingearbeitet werden können.

In 11,7 g Toluol, der kontinuierlichen Phase, wurden 0,1 g eines statistischen Copolymers **Em-1** (PEHMA-*stat*-PPEOMA; M_n = 10 200 g mol^{-1}; PDI = 1,5; EHMA = 95 mol-%; PPEOMA = 5 mol-%) gelöst, welches während der Reaktion die Emulsionströpfchen stabilisierte und die gebildeten CdS-Nanopartikel nach der Reaktion hydrophobierte. Durch Ultraschalleintrag wurden drei Emulsionen gebildet. Nach Vereinigung aller Emulsionen und erneuter Behandlung mit Ultraschall fand die Fällung zu CdS-Nanopartikeln in den Emulsionströpfchen statt. Im Anschluss wurden alle flüchtigen Bestandteile entfernt, die Nebenprodukte durch Waschen mit Wasser abgetrennt, die *in-situ* hydrophobierten Partikel getrocknet und in Toluol redispergiert. In **Tabelle 4.1** sind die experimentellen Parameter und Beobachtungen der durchgeführten Experimente zusammengefasst.

Tabelle 4.1: *Durchgeführte Experimente zur Darstellung in-situ hydrophobierter, formanisotroper CdS-Nanopartikel.*

Probe	SDA	c_{SDA} / g L^{-1}	Cd-Salz	Fällungs-agens	Reaktions-bedingungen	$d_{h,\,DLS}$[a] / nm	Beobachtung
CdS-1	-	-	$CdCl_2$	Na_2S	RT, 1h	60	Amorphes CdS
CdS-2	-	-	$CdCl_2$	Na_2S	50 °C, 1 h	55	Amorphes CdS
CdS-3	-	-	$CdCl_2$	Na_2S	75 °C, 1 h	60	Amorphes CdS
CdS-4	-	-	$CdCl_2$	TAA	RT, 24 h	80	Kristallines CdS
CdS-5	F127	0,9	$CdCl_2$	TAA	RT, 24 h	100	Sphärische Partikel
CdS-6	F127	1,2	$CdCl_2$	TAA	RT, 24 h	-	Emulsion nicht stabil
CdS-7	BSA	1,2	$CdCl_2$	TAA	RT, 24 h	250	Sphärische Partikel
CdS-8	BSA	1,2	$CdCl_2$	TAA	40°C, 24 h	200	Nanostäbe
CdS-9	BSA	1,2	$CdCl_2$	TAA	70°C, 24 h	-	Emulsion nicht stabil

[a] *Bestimmt über dynamische Lichtstreuung. Gemessen bei verschiedenen Winkeln.*

Bevor eine Steuerung der Kristallisation möglich war, musste gewährleistet werden, dass kristallines CdS in der inversen Emulsion erhalten wurde, da bisher nur amorphes CdS in der inversen Emulsion hergestellt werden konnte. [31] Hierfür wurde die Umsetzung zu CdS-Nanopartikeln ausgehend von $CdCl_2$ mit Na_2S bei verschiedenen Temperaturen (RT, 50 °C, 75°C) durchgeführt, wobei jedoch ausschließlich amorphes CdS erhalten wurde. Exemplarisch ist das Pulverdiffraktogramm der bei 75 °C dargestellten Probe **CdS-3** in **Abbildung 4.2** gezeigt, welches keine Signale von kristallinem CdS aufwies. Es wurde vermutet, dass die Fällung zu CdS in den Emulsionströpfchen zu schnell ablief, als dass es zu einer periodischen Anordnung der Cadmium- und Schwefelatome an den Kristallisationskeim kam. Die Kristallisation anorganischer Nanopartikel wird bei niedrigen Temperaturen durch eine langsame Bildung des anorganischen Materials begünstigt. [13] Aufgrund dessen wurde an Stelle von Na_2S als Fällungsagens TAA verwendet. In wässrigem Medium kommt es zur langsamen und homogenen Freigabe von Schwefelwasserstoff (H_2S). [14] Hierdurch konnte in der inversen Emulsionstechnik bei Raumtemperatur (RT) kristallines CdS erhalten werden. Die Verwendung von TAA als Fällungsmittel verlängerte die Reaktionszeit von 1 h auf 24 h. Das zu den Partikeln **CdS-4** dazugehörige Pulverdiffraktogramm ist in **Abbildung 4.2** dargestellt und zeigt alle Signale für kubisches CdS. [15]

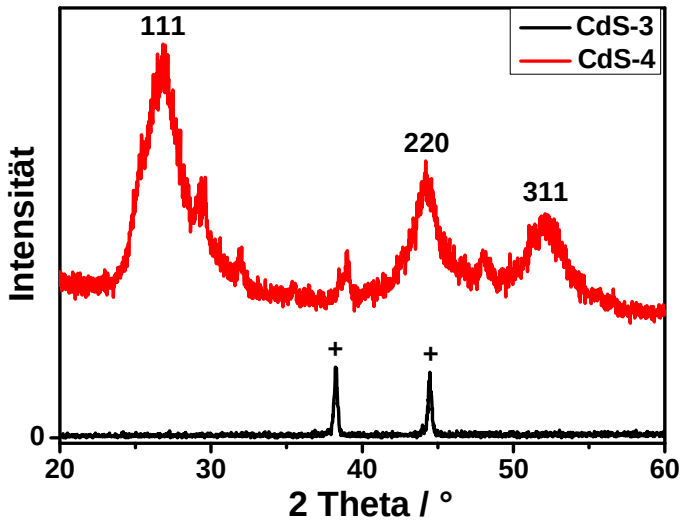


Abb. 4.2: *Pulverdiffraktogramm der Proben* ***CdS-3*** *und* ***CdS-4****.*

Zunächst wurde der Einfluss des Triblockcopolymers Pluronic F127 auf die Kristallisation von CdS-Nanopartikeln in der inversen Emulsion untersucht (**CdS-5** und **CdS-6**). PEO-*block*-PPO-*block*-PEO Triblockcopolymere adsorbieren selektiv an die (010)- und (100)-Kristallfläche von kubisch kristallisiertem CdS und hemmen so das Wachstum in diese Kristallrichtung. [16 - 18] Somit bestand die Möglichkeit, dass dieses Amphiphil in der inversen Emulsion zu einer formanisotropen Kristallisation des anorganischen Materials führte. In Anlehnung an die Ergebnisse für ZnO (**Kapitel 2**) wurde die Konzentration an SDA im Bereich von 0,9 g L^{-1} bis 1,2 g L^{-1} gewählt. Jedoch destabilisierte sich die Emulsion während der Reaktionszeit bei einer Konzentration von 1,2 g L^{-1} (**CdS-6**). Eine mögliche Erklärung hierfür war die Amphiphilie dieses Triblockcopolymers. Untersuchungen der Grenzflächenspannung verschiedener wässriger Pluronic-Lösungen zeigten, dass diese Polymere auch Tensideigenschaften besitzen und somit die Stabilität von Emulsionen beeinträchtigen können. [19] Im Falle der Darstellung von ZnO-Nanopartikeln in der inversen Emulsion führte Pluronic F127 nicht zu Destabilisierung. [20] Erklärbar war dies mit der deutlich verringerten Reaktionszeit von 30 min bei den ZnO-Nanopartikel im Gegensatz zu der Reaktionszeit von 24 h bei den CdS-Nanopartikeln.

Die maximal mögliche Konzentration an diesem SDA, ohne dass sich die Emulsion destabilisierte, betrug 0,9 g L^{-1}. Nach erfolgter Reaktion in den Emulsionströpfchen wurden die erhaltenen Partikel zunächst mit Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. In **Abbildung 4.3** sind Aufnahmen der Proben **CdS-4** und **CdS-5** abgebildet. Ohne Zugabe eines SDA (**CdS-4**) wurden unregelmäßig geformte Partikel mit einem Durchmesser von etwa 80 nm erhalten. Durch Zugabe von Pluronic F127 (**CdS-5**) wurden Partikel mit einem Durchmesser von 100 nm und veränderter Partikelmorphologie beobachtet. Vereinzelt wiesen die CdS-Nanopartikel deutlich glattere Oberflächen als die ohne

Pluronic F127 hergestellten Partikel auf (weiße Kreise). Jedoch konnte diese Morphologie nicht bei allen Partikeln gefunden werden. Offenbar reichte die Konzentration des amphiphilen Blockcopolymers nicht aus, um die Kristallisation aller Partikel zu beeinflussen. Stucky *et al.* beschrieben die polymergesteuerte Fällung von hydrophilen CdS-Nanostäben aus wässriger Lösung mit einer Konzentration von 50 g L^{-1} an PEO-*block*-PPO-*block*-PEO Triblockcopolymer als SDA. [7] Diese Konzentration konnte aber aufgrund der zuvor beschriebenen Destabilisierung der Emulsionströpfchen nicht in der inversen Emulsionstechnik verwendet werden.

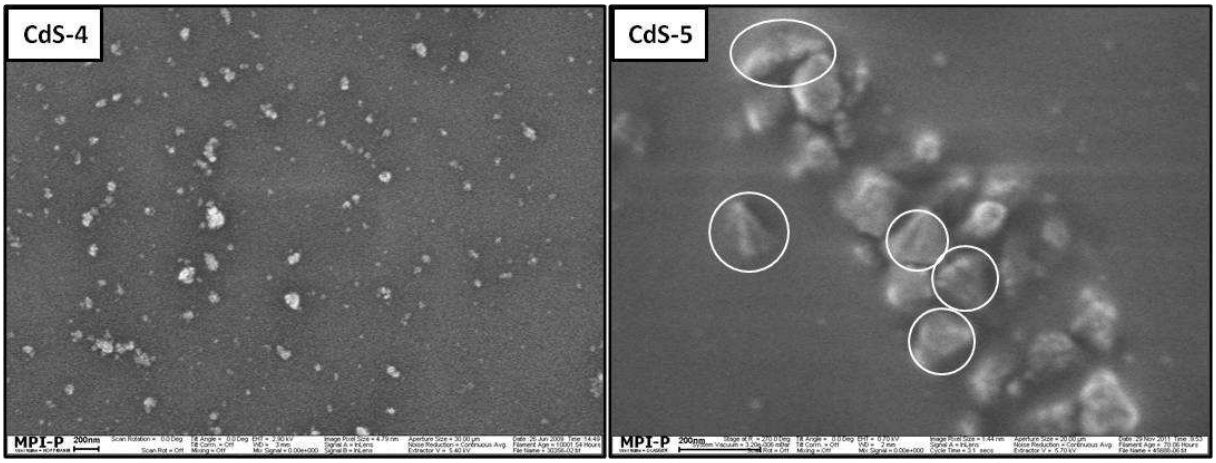


Abb. 4.3: *REM-Aufnahmen der Proben* ***CdS-4*** *und* ***CdS-5****.*

Deswegen wurde versucht, mit einem anderen SDA die Kristallisation von CdS in der inversen Emulsion zu kontrollieren. Rinderserumalbumin (BSA) weist eine hohe Affinität zu Chalkogenid-Nanopartikeln auf und führt bei der wässrigen Fällung von CdS zu hydrophilen, mikrometerlangen CdS-Nanodrähten. [8] Großen Einfluss auf die resultierende Größe und Form der gebildeten Partikel übt dabei die Reaktionstemperatur aus.

Aufgrund dessen wurde dieses SDA in der inversen Emulsion bei Raumtemperatur, 40 °C und 70 °C angewendet (**CdS-7** bis **CdS-9**). Im Gegensatz zu Pluronic F127 erwies sich die inverse Emulsion gegenüber BSA als weitaus stabiler. Bei einer Konzentration von 1,2 g L^{-1} an BSA destabilisierten sich die Emulsionströpfchen erst ab einer Temperatur von 70°C (**CdS-9**). Die temperaturbedingte Destabilisierung von Emulsionen ist in der Literatur beschrieben. [21] Hohe Temperaturen reduzieren die Viskosität der kontinuierlichen Phase, wodurch es zum teilweisen Brechen der Emulgatorhülle kommt und schließlich zur Koaleszens der Emulsionströpfchen führt. [22]

Alle Partikel wurden mit Pulverdiffraktometrie (PXRD) untersucht, wobei eine kubische Kristallstruktur des CdS detektiert werden konnte. Über die Scherrer-Gleichung [23] konnte für alle Partikel eine Kristallitgröße von etwa 5 nm berechnet werden.

In **Abbildung 4.4** sind die REM-Aufnahmen der in Gegenwart von BSA kristallisierten CdS-Nanopartikeln dargestellt. Bei Raumtemperatur (**CdS-7**) bildeten sich *in-situ* hydrophobierte sphärische CdS-Nanopartikel mit einem Durchmesser von 250 ± 45 nm. Wurde die Synthese bei 40 °C (**CdS-8**) durchgeführt, kam es zur Bildung von CdS-Nanostäben, die eine Länge von 200 nm und eine Breite von etwa 50 nm aufwiesen. Aufgrund der über die Scherrer-Gleichung bestimmten Kristallitgröße von 5 nm bestanden die Partikel offenbar aus vielen kleinen Kristalliten, die sich im Laufe der Reaktion, ähnlich zu den ZnO-Nanostäben aus **Kapitel 2**, zu CdS-Nanostäben zusammengelagert hatten. BSA beginnt bereits ab einer Temperatur von 40 °C zu denaturieren. [24] Es wird vermutet, dass das BSA bei 40 °C in den Emulsionströpfchen eine Konformation einnahm, die zur Bildung der Nanostäbe führte. Bei der wässrigen, BSA-gesteuerten Fällung von CdS bei 40 °C wurden hydrophile CdS-Nanodrähte mit einer Länge von bis zu 2 µm und einer Breite von 100 nm erhalten. [8] Die Reaktion in dem begrenzten geometrischen Raum der Emulsionströpfchen war offenbar der Grund für die deutliche Verkürzung der Nanostäbe um den Faktor 10. Darüber hinaus waren die in dieser Arbeit beschriebenen Partikel mit einem amphiphilen Emulgator hydrophobiert, wodurch die entstandenen Kolloide aggregatfrei in unpolaren Lösungsmitteln redispergierbar waren und eine hervorragende kolloidale Stabilität aufwiesen.

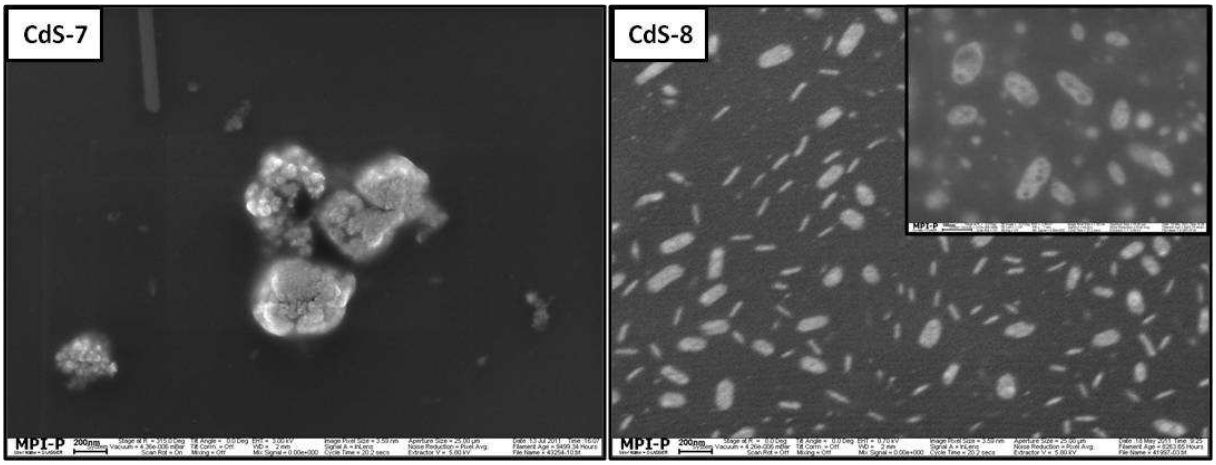


Abb. 4.4: *REM-Aufnahmen der Proben **CdS-7** und **CdS-8**.*

Da die erhaltenen Partikel aus vielen kleinen Kristalliten bestanden, zeigten diese CdS-Nanostäbe keine veränderten optischen Eigenschaften. Hierfür müssen die Partikel, wie im Falle der verzweigten, *in-situ* hydrophobierten Au-Nanopartikel, als Einkristalle vorliegen. Deswegen wurde nach einer alternativen Syntheseroute gesucht, mit der formanisotrope Partikel zugänglich waren, die von sphärischen CdS-Nanopartikeln abweichende UV-Absorptionen aufwiesen.

4.1.1.2 Methode II

Das Kristallisationsverhalten anorganischer Materialien hängt stark von der Wahl der Edukte und der eingeschlagenen Syntheseroute ab. [5] So werden sphärische und stäbchenförmige CdS-Nanopartikel durch Thermolyse von CdS-Vorläufermolekülen in niedermolekularen Tensiden dargestellt. Hierfür werden meist Alkylphosphinoxide oder Alkylamine verwendet. [25] Jedoch eignen sich die erhaltenen Partikel nicht für die homogene Einarbeitung in polymere Materialien, da die Emulgatoren während der Verarbeitung desorbieren und als Folge der mangelnden Kompatibilität aggregieren die Partikel in der Matrix.

Um dieses Prinzip auf die inverse Emulsionstechnik zu übertragen, wurde die in **Abbildung 4.5** dargestellte Syntheseroute verwendet.

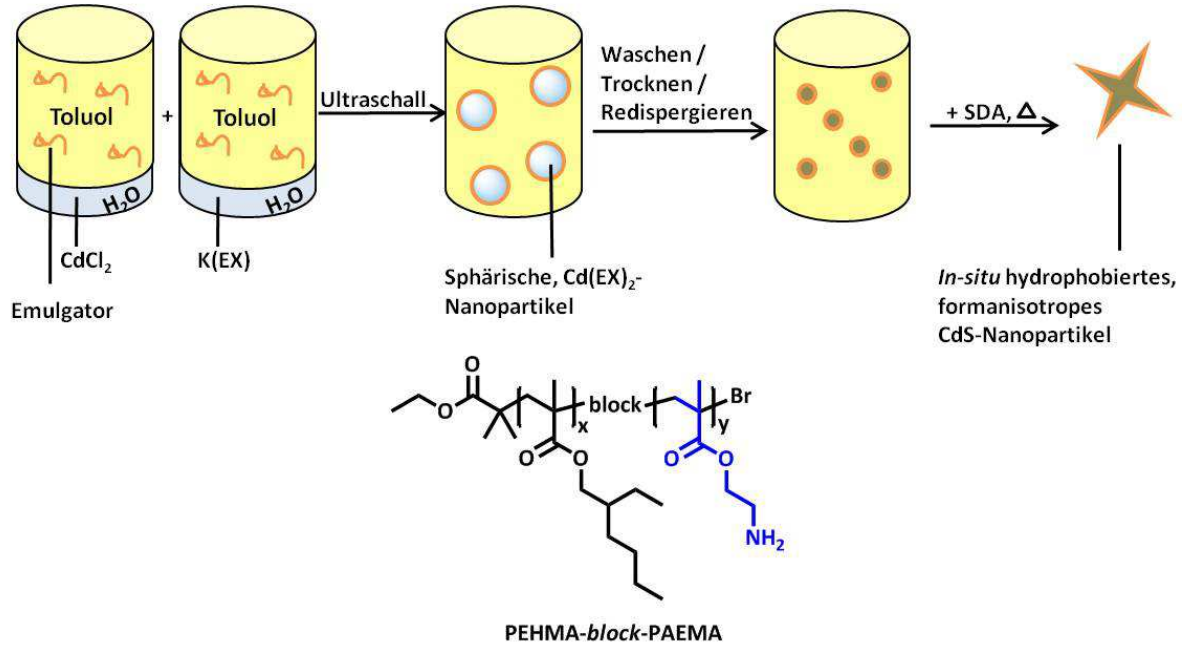


Abb. 4.5: *Versuchsaufbau zur Darstellung in-situ hydrophobierter, formanisotroper CdS-Nanopartikel über das inverse Emulsionsverfahren (oben) und die verwendeten SDAs (unten).*

Zunächst wurden in der inversen Emulsion Cadmiumethylxanthat-($Cd(EX)_2$)-Nanopartikel dargestellt. Dieses CdS-Vorläufermolekül wurde verwendet, da es sich bereits bei einer Temperatur von 120 °C zu CdS umsetzt, leicht zugänglich und in Luft stabil ist. [26] Die dispergierten Phasen bestanden aus einer wässrigen $CdCl_2$-Lösung und aus einer wässrigen Kaliumethylxanthat-Lösung (KEX). In 11,7 g Toluol, der kontinuierlichen Phase, wurden 0,1 g des statistischen Copolymers **Em-1** (PEHMA-*stat*-PPEOMA; M_n = 10 200 g mol^{-1}; PDI = 1,5; EHMA = 95 mol-%; PPEOMA = 5 mol-%) gelöst, welches während der Reaktion die Emulsionströpfchen stabilisierte und die gebildeten $Cd(EX)_2$-Nanopartikel nach der Reaktion hydrophobierte. Durch Ultraschalleintrag wurden zwei Emulsionen gebildet. Nach

Vereinigung beider Emulsionen und erneuter Behandlung mit Ultraschall fand die Fällung zu $Cd(EX)_2$-Nanopartikeln in den Emulsionströpfchen statt. Im Anschluss wurden alle flüchtigen Bestandteile entfernt und die Nebenprodukte durch Waschen mit Wasser abgetrennt. Aufgrund der vollständigen Hydrophobierung konnten 0,1 g dieser Partikel in 1 mL *n*-Decan redispergiert werden und bei einer Temperatur von 120 °C zu CdS-Nanopartikeln umgesetzt werden. Zur Kontrolle der Kristallisation wurden in diesem Schritt 0,1 g des SDA hinzugegeben. Nach erfolgter Thermolyse in *n*-Decan wurden alle flüchtigen Bestandteile entfernt, die Nebenprodukte durch Waschen mit Wasser abgetrennt, die *in-situ* hydrophobierten Partikel getrocknet und in Toluol redispergiert.

Als SDA wurden amphiphile Blockcopolymere, bestehend aus einem EHMA- und einem 2-Aminoethylmethacrylat-Block (AEMA), benutzt. Die unpolaren Einheiten dienten der Löslichkeit des Polymers in *n*-Decan und der Stabilisierung der Partikel in der Dispersion bzw. Polymermatrix. Der polare Block sollte die Kristallisation des anorganischen Materials steuern. Die Aminofunktionalitäten wurden gewählt da diese selektiv an die (100)-Kristallflächen des CdS adsorbieren und so ein alleiniges Wachstum entlang der c-Achse der (001)-Kristallfläche erlauben. [10]

Die Synthese solcher Blockcopolymere gelang über die kontrollierte radikalische Polymerisation unter Atomtransfer (ATRP) und ist in **Abbildung 4.6** dargestellt.

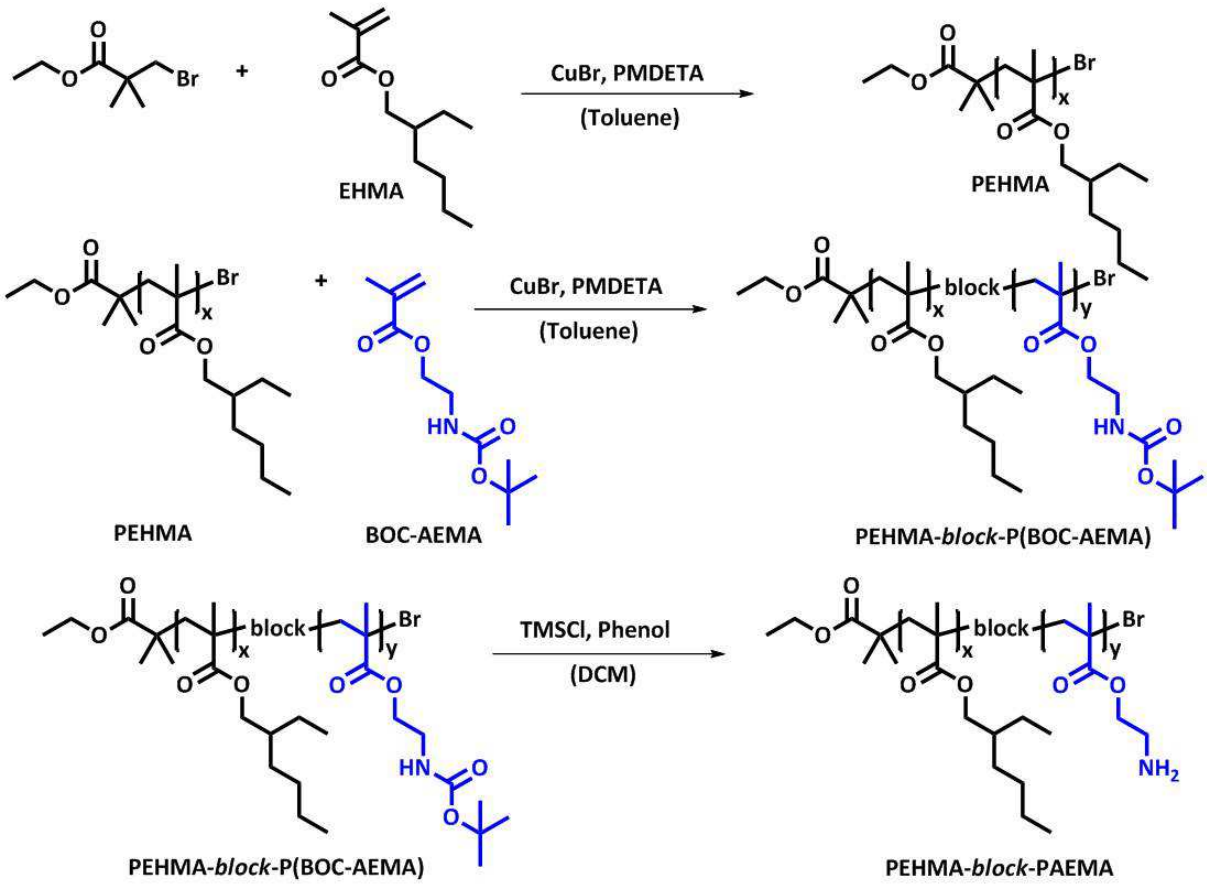


Abb. 4.6: *Synthese der Polymere* ***PEHMA, SDA-1*** *bis* ***SDA-3****.*

Im ersten Reaktionsschritt erfolgte die Synthese von **PEHMA** mittels den von Ford *et al.* beschriebenen ATRP-Reaktionsbedingungen. [27] Der so dargestellte Makroinitiator wurde über ATRP mit einem BOC-AEMA-Block versehen und mit Trimethylsilylbromid (TMSBr) in Phenol zum freien Amin entschützt. [28]

Essentiell für die Anwendung der Blockcopolymere in der inversen Emulsionstechnik war die Löslichkeit in *n*-Decan. Es wurden Blockcopolymere synthetisiert die sich in der Länge des polaren Blocks unterschieden, da davon ausgegangen wurde, dass diese Gruppen die Löslichkeit des SDA in *n*-Decan einschränken würde. Die analytischen Daten der hergestellten amphiphilen Copolymere sind in **Abbildung 4.7** dargestellt. Die Polymere **SDA-1** und **SDA-2** lösten sich aufgrund der Länge des hydrophilen Blocks von 6 100 g mol^{-1} und 4 900 g mol^{-1} nicht in *n-Decan* und waren somit für die Verwendung als SDA nicht geeignet. Als Grund für die fehlende Löslichkeit dieser Polymere wurde nicht allein die Hydrophilie der polaren Gruppe vermutet, sondern auch die starke Tendenz der AEMA-Einheiten Wasserstoffbrücken auszubilden. [29] Daraufhin wurde das Blockcopolymer **SDA-3** mit einem sehr kurzen hydrophilen Block synthetisiert (etwa 13 AEMA-Einheiten), was die gewünschte Löslichkeit des Amphiphil in *n*-Decan ermöglichte.

Polymer	M_n [a] / g mol^{-1}	PDI[a]	Löslichkeit in *n*-Octan[b]
PEHMA	8900	1.20	+
SDA-1	15000	1.22	-
SDA-2	13800	1.36	-
SDA-3	12000	1.25	+

[a] *Bestimmt über GPC in THF mit PMMA als Standard.*
[b] *0,1 g SDA in 1 mL n-Decan.*

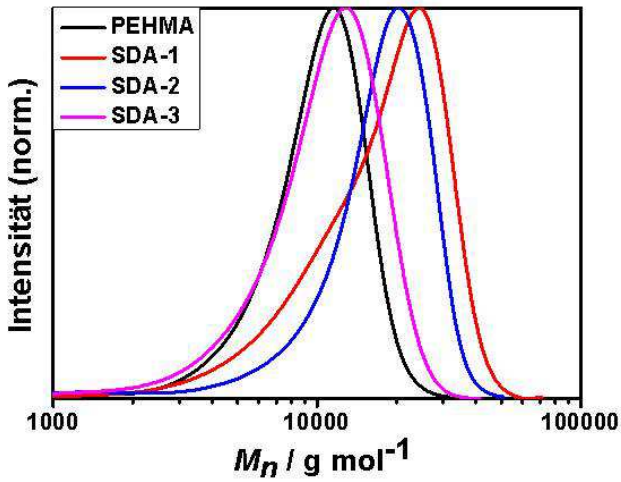


Abb. 4.7: *GPC-Daten der Polymere* ***PEHMA, SDA-1*** *bis* ***SDA-3****.*

Neben dem Lösungsverhalten spielte die thermische Stabilität von **SDA-3** und **Em-1** eine wichtige Rolle für die Herstellung formanisotroper, *in-situ* hydrophobierter CdS-Nanopartikel mittels dieser Synthesestrategie, da es ausgehend von $Cd(EX)_2$ erst ab Temperaturen von 120 °C zur Bildung von CdS kommt. [33] In **Abbildung 4.8** sind die Ergebnisse der TGA von **Em-1** und **SDA-3** dargestellt. Bis zu einem Bereich von etwa 220°C war bei keinem der Polymere ein Masseverlust erkennbar, was ein typischer Wert für methacrylatbasierende Copolymere darstellt. [34] Somit konnten diese Amphiphile für die Darstellung der CdS-Nanopartikel verwendet werden.

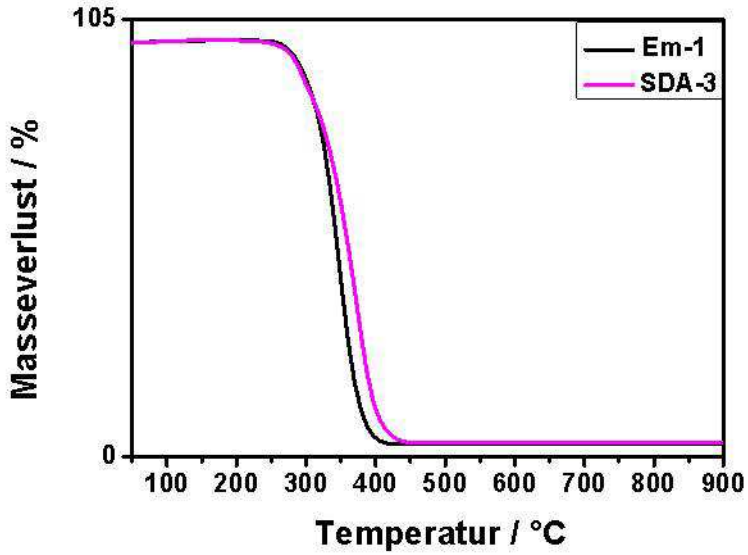


Abb. 4.8: *Ergebnisse der TGA der Polymere* ***Em-1*** *und* ***SDA-3****.*

Die erhaltenen CdS-Nanopartikel wurden durch PXRD-, TEM- und DLS-Untersuchungen charakterisiert (**Tabelle 4.2**).

Tabelle 4.2: *Analytische Daten zur Darstellung in-situ hydrophobierter, formanisotroper CdS-Nanopartikel.*

Probe	SDA	c_{SDA} / g L^{-1}	Reaktions-bedingungen	Kristallitgröße[a] / nm	$d_{h,\ DLS}$[b] / nm	Beobachtung
$Cd(EX)_2$	-	-	RT, 1 h	-	100	Sphärische Partikel
CdS-10	-	-	120°C, 1 h	5,3	30	Sphärische Partikel
CdS-11	**SDA-3**	10	120°C, 1 h	11,7	35	Verzweigte Partikel
CdS-12	**SDA-3**	10	120°C, 3 h	11,1	40	Sphärische Partikel

[a] *Bestimmt mittels der Scherrer-Gleichung.*

[b] *Bestimmt mitels dynamischer Lichtstreuung. Gemessen bei verschiedenen Winkeln.*

Die gebildeten Partikel wurden zunächst mit Pulverdiffraktometrie untersucht (**Abbildung 4.9**). Für die Komplexverbindung **$Cd(EX)_2$** konnte nur ein schwacher Halo-Reflex gefunden werden, der auf die amorphe Struktur der Partikel hinwies. [30] Die mit **SDA-3** thermolysierten Partikel **CdS-10** bis **CdS-12** zeigten eine Wurzit-Kristallstruktur, was typisch für Synthese von CdS bei Temperaturen von über 100 °C ist. [33] In Analogie zu den in dieser Arbeit beschriebenen *in-situ* hydrophobierten ZnO-Nanostäben (**Kapitel 2**) erfolgte die Berechnung der Kristallitgröße anhand des (101)-Peaks und mittels der Scherrer-Gleichung. [35] Die bestimmten Größen sind in **Tabelle 4.2** aufgeführt und befanden sich in einem Bereich von 5 nm bis 12 nm. Die Zugabe des hochmolekularen Amphiphil **SDA-3** führte zu einer Steigerung der Kristallitgröße um etwa 7 nm, was bereits ein Hinweis auf den

Einfluss des Blockcopolymers auf die CdS-Kristallisation zeigte. Offenbar stabilisierte das SDA die Kristallkeime während der Reaktion, so dass diese länger wachsen und sich größere Kristallite bilden konnten.

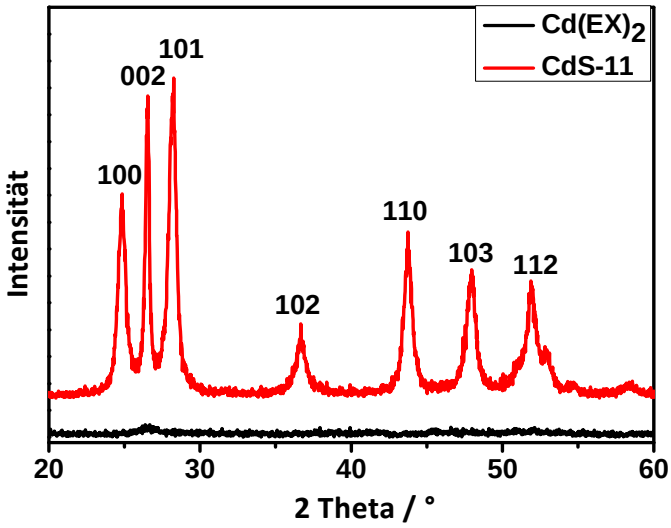


Abb. 4.9: *Pulverdiffraktogramme der Partikel* ***Cd(EX)$_2$****, und* ***CdS-11****.*

In **Abbildung 4.10** sind elektronenmikroskopische Aufnahmen der Partikel **Cd(EX)$_2$**, **CdS-10**, **CdS-11** und **CdS-12** dargestellt. Die Vorstufen-Nanopartikel **Cd(EX)$_2$** zeigten eine sphärische Form mit einer glatten Partikeloberfläche. Die ist kennzeichnend für amorphe anorganische Nanopartikel, die in der inversen Emulsion hergestellt werden. [31] Da sich während der Reaktion keine Kristallkeime bildeten, die sich zu Agglomeraten einer gewissen Rauheit zusammenlagern konnten, entstanden diese homogenen Partikelmorphologien. In den REM-Aufnahmen konnten keine Aggregationsphänomene gefunden werden, was ein Hinweis auf die vollständige Hydrophobierung dieser Partikel war.

Die Thermolyse ohne Zugabe des **SDA-3** führte zur Bildung von Nanopartikeln (**CdS-10**) unregelmäßiger Morphologie, ähnlich wie bei mittels Emulsionspolymerisation hergestellten Latexpartikeln. [21] Dies war damit begründbar, dass sich in einem Emulsionströpfchen viele Kristallisationszentren gleichzeitig bildeten, die sich im Laufe der Reaktion zu den erhaltenen Partikeln zusammenlagerten. [31] Die Nanopartikel der Probe **CdS-10** zeigten keine Aggregationsphänomene, was für die vollständige Hydrophobierung der Partikel durch den Emulgator **Em-1** sprach. Im Gegensatz zu den Partikeln **Cd(EX)$_2$** mit einem Durchmesser von etwa 100 nm wiesen die Nanopartikel **CdS-10** einen Durchmesser von zirka 30 nm auf. Dies ist vorrangig dadurch zu erklären, dass bei der Thermolyse etwa 60 % der molaren Masse des anorganischen Materials als Nebenprodukt verloren ging.

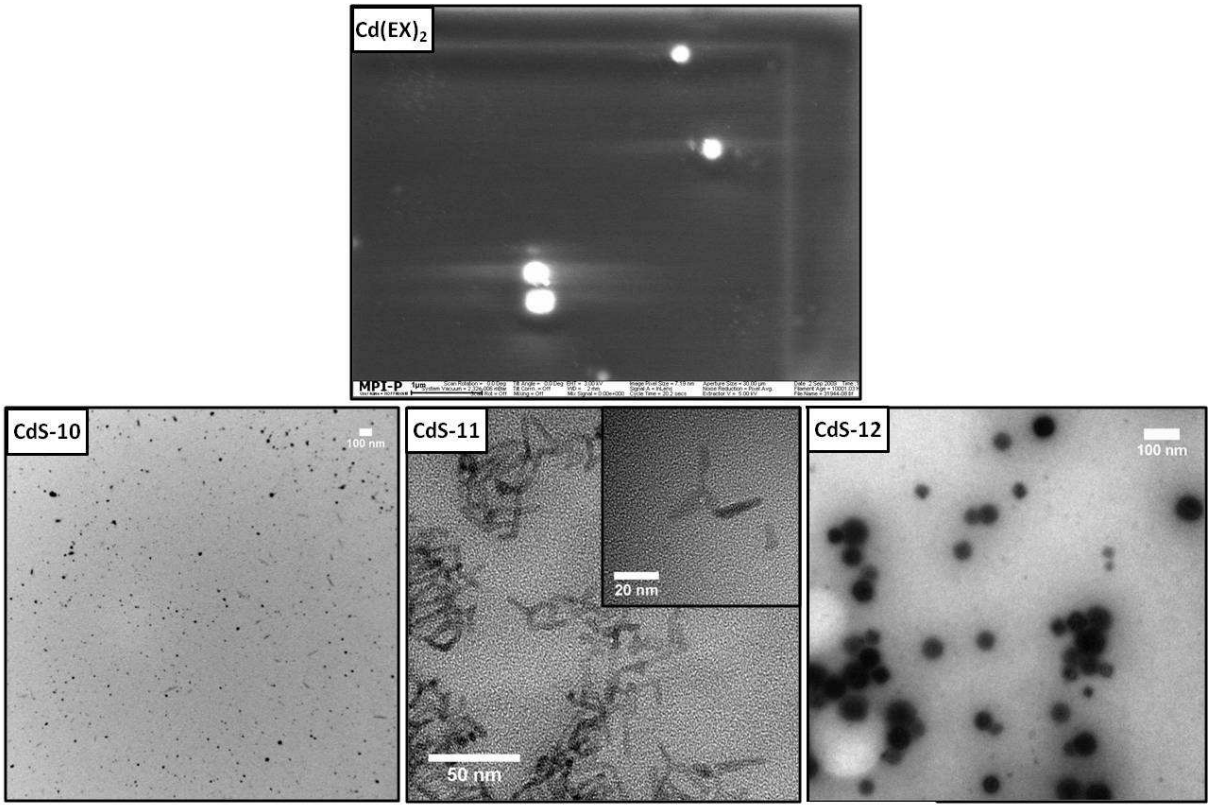


Abb. 4.10: *Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Partikel* ***Cd(EX)$_2$***, ***CdS-10***, ***CdS-11*** *und* ***CdS-12****.*

Die Thermolyse in Gegenwart des amphiphilen Blockcopolymers **SDA-3** beeinflusste die Form und Größe der Partikel stark (**CdS-11**). Bei einer Reaktionszeit von 1 h kam es zur Bildung verzweigter Partikelmorphologien. Hierbei handelte es sich um eine Mischung aus vierfach verzweigten, dreifach verzweigten und stäbchenförmigen CdS-Nanopartikeln. Die Länge der einzelnen Arme betrug etwa 15 nm und die Breite 5 nm. Hochauflösende TEM-Experimente (HRTEM) eines dreifach verzweigten Nanokristalls zeigten, dass dieser aus einem Zinkblendekern und epitaxial gewachsenen Wurtzitspitzen bestand. Der Gitterabstand der (111)-Kristallflächen betrug im Partikelkern den zinkblendetypischen Wert von 0,29 nm. [34] Zwar wurden mittels PXRD nur die wurtzittypischen Reflexe beobachtet, dies war aber mit dem geringen Anteil an dem im Zinkblendegitter kristallisierten CdS zu erklären. Außerdem wurde der intensitätsstarke (111)-Reflex der Sphaleritstruktur von dem (002)-Signal der Greenockit-Elementarzelle verdeckt. Das eindimensionale Wachstum der Arme erfolgte entlang der c-Achse der (001)-Kristallfläche des Wurtzitgitters, wobei der Gitterabstand den für diese Kristallorientierung charakteristischen Wert von 0,34 nm aufwies. [10] Dies war erklärbar durch die selektive Adsorption des **SDA-3** an die unpolaren (100)-Kristallflächen, wodurch das Wachstum in diese Richtung gehemmt wurde. Sowohl für CdS- als auch CdSe-Oberflächen wurde gezeigt, dass niedermolekulare Tenside, die mit Amino- bzw. Phosphonsäuregruppe funktionalisiert waren, bevorzugt mit der unpolaren (100)-Wurtzitkristallfläche wechselwirkten. [10, 34]

Bei Erhöhung der Reaktionsdauer auf 3 h (**CdS-12**) wurden sphärische Partikel erhalten, die einen Durchmesser von 40 nm aufwiesen. Begründbar war der Übergang von verzweigten zu sphärischen Nanopartikeln dadurch, dass zu Beginn der Reaktion (nach 1 h) die Konzentration an $Cd(EX)_2$ hoch war und somit die Synthese von CdS-Nanopartikeln kinetisch gesteuert wurde. Mit fortschreitender Reaktionsdauer (nach 3 h) sank die Konzentration an $Cd(EX)_2$-Molekülen im System, und die Bildung von CdS-Nanopartikel war nicht mehr kinetisch, sondern thermodynamisch kontrolliert. Als Resultat entstanden sphärische Nanopartikel. Alivisatos *et al.* hatten Ähnliches für die Bildung von CdSe-Nanostäbchen, ausgehend von Dimethylcadmium und Selenpulver, beschrieben. Zu Beginn der Reaktion dominierte die selektive Adsorption an die Kristallflächen des anorganischen Materials (kinetische Steuerung). [32] Somit erfolgte das Partikelwachstum nur entlang der Kristallflächen die nicht mit dem Tensid (Trioctylphosphinoxid - TOPO) belegt waren. [33] Nachdem sich die Konzentration an Vorstufenmolekülen in der Reaktionsmischung verringerte, adsorbierten die Tensidmoleküle nicht mehr selektiv mit den Kristallflächen (thermodynamische Kontrolle), was zur Bildung sphärischer CdSe-Nanopartikel führte.

Die erhaltenen CdS-Nanopartikel wurden redispergiert und mit dynamischen Lichtstreuuntersuchungen charakterisiert (**Abbildung 4.11**). Alle Nanopartikel zeigten monomodale Partikelverteilungen, womit das Vorhandensein von Aggregaten ausgeschlossen werden konnte und was Zeichen einer hervorragenden Hydrophobierung mittels des amphiphilen Copolymers war. Die Vorläuferpartikel **$Cd(EX)_2$** wiesen einen mittleren hydrodynamischen Durchmesser von 100 nm auf und waren damit um etwa 60 nm größer als die der CdS-Nanopartikel **CdS-10**, **CdS-11** und **CdS-12**. Dies war wie bereits beschrieben dem während der Umsetzung zu CdS erfolgten Masseverlust geschuldet. Auffällig war, dass die CdS-Nanopartikel engere Größenverteilungen als die Vorläuferpartikel **$Cd(EX)_2$** aufwiesen. Offenbar führte das hochmolekulare Amphiphile SDA neben einer veränderten Form auch zu einem kontrollierten Wachstum der CdS-Nanopartikel.

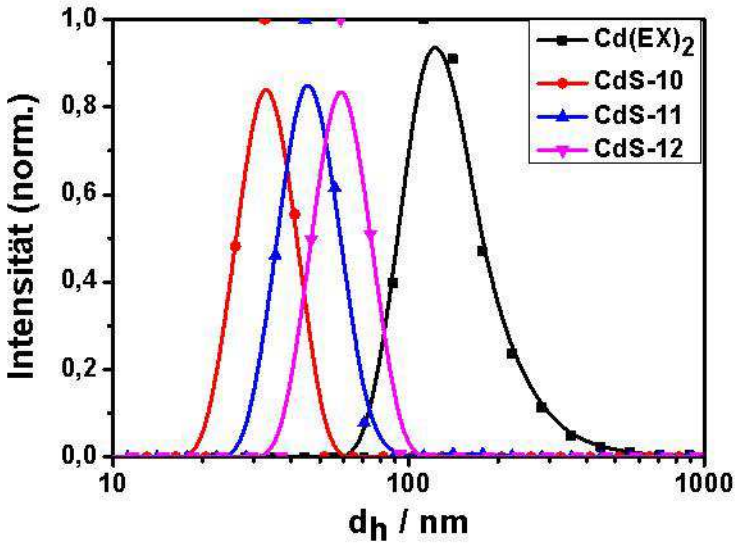


Abb. 4.11: *Mittels DLS bestimmte, ungewichtete Durchmesserverteilung der Partikel* ***Cd(EX)$_2$***, ***CdS-10*** *bis* ***CdS-12*** *bei einem Winkel von 90°.*

4.1.2 Optischen Eigenschaften der verzweigten Cadmiumsulfid-Nanopartikel

Im Gegensatz zu sphärischen, anorganischen Nanopartikeln zeigen formanisotrope Kolloide gleichen Materials oft stark abweichende physikalische und chemische Eigenschaften wie z.B. katalytische Aktivität, Zellaufnahme oder photokatalytische Aktivität. [1, 13] Im folgenden Abschnitt wird die UV-Absorption von sphärischen mit denen von verzweigten CdS-Nanopartikeln vergleichend diskutiert. Die optischen Eigenschaften von Halbleiter-Nanopartikeln hängen neben ihrer Größe auch von deren Form ab. Die Grundlage für diese Eigenschaft ist der „Quantum-Confinement"-Effekt. [37, 38] Im Fall von Nanopartikeln die kleiner als der Bohrsche Radius sind, werden die Excitonen räumlich begrenzt, weil die Ladungen nicht weiter voneinander getrennt werden können, als das Kolloid groß ist. Die Gesetze der Quantenmechanik verlangen aber, dass Elektron und Loch durch einen Abstand voneinander separiert sind, der dem Bohr-Radius entspricht, doch ist dies in formanisotropen Nanopartikel oft nicht möglich. Dies wird durch eine höhere Energie kompensiert, welches in einer größeren Bandlücke zum Ausdruck kommt. In **Abbildung 4.12** sind die UV-Vis-Spektren der Toluol-Dispersionen der sphärischen CdS-Nanopartikel **CdS-10** und der verzweigten CdS-Nanopartikel **CdS-11** grafisch dargestellt. Erkennbar war eine bathochrome Verschiebung der Absorption um etwa 30 nm im Verglich zu den sphärischen Nanopartikeln. Die Lage der Bandlücke ist damit in guter Übereinstimmung (± 10 nm) mit zwei- bis vierfach verzweigten, 40 nanometergroßen CdS-Nanopartikeln in der Literatur. [9 - 12] Die über die inverse Emulsionstechnik hergestellten verzweigten CdS-Nanopartikel **CdS-11** heben sich von diesen Literaturbeispielen vor allem davon ab, dass diese

mit einem amphiphilen Copolymer hydrophobiert wurden. Hieraus ergibt sich die Möglichkeit diese formanisotropen Nanopartikel für Nanokompositmaterialien zu nutzen. Im **Kapitel 5** wird der Einbau dieser *in-situ* hydrophobierten Partikel in PEHMA diskutiert und überprüft, ob die veränderten optischen Eigenschaften auf das resultierende Nanokomposit übertragbar waren. Ebenso wurden literaturbekannte, durch niedermolekulare Tenside hydrophobierte, verzweigte CdS-Nanopartikel für die Herstellung von PEHMA-basierten Nanokompositen verwendet. Die Lage der Absorption und die Transparenz beider Komposite werden vergleichend diskutiert, woraus die Sonderstellung der hier beschriebenen formanisotropen Nanopartikel auch im Hinblick auf Nanokompositmaterialien herausgearbeitet werden sollen.

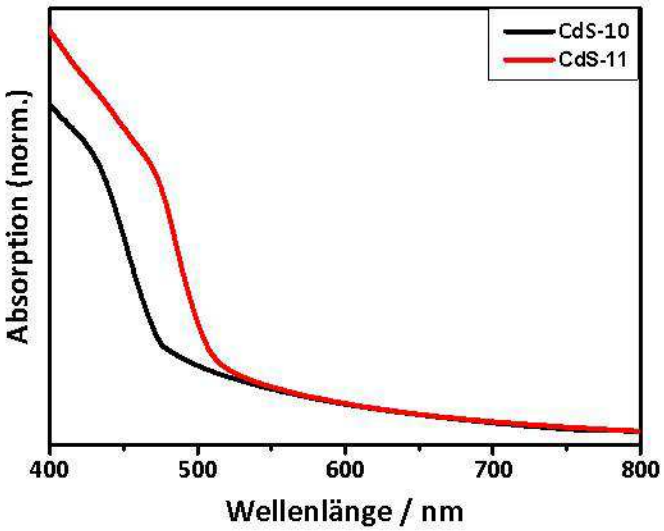


Abb. 4.12: *UV-Vis-Spektren der Partikel* ***CdS-10*** *und* ***CdS-11*** *dispergiert in Toluol.*

4.1.3 Zusammenfassung & Bewertung

Die Intention der in diesem Abschnitt beschriebenen Untersuchungen war, *in-situ* hydrophobierte, formanisotrope CdS-Nanopartikel herzustellen, die darüber hinaus auch als Füllstoffe für Kompostmaterialien geeignet waren. Die bisher in der Literatur bekannten formanisotropen CdS-Nanopartikel waren hierfür nicht zweckmäßig, da sie für den homogenen Einbau in Polymermatrizen unpassende Oberflächeneigenschaften aufwiesen. In den vorangegangenen Abschnitten wurde die Synthese von *in-situ* hydrophobierten, formanisotropen CdS-Nanopartikeln mittels der entwickelten inversen Emulsionstechnik (**Kapitel 2**) beschrieben, wobei zwei Methoden verfolgt wurden.

Zum einen wurden verschiedene wasserlösliche Struktur-dirigierende Agenzien (SDA) verwendet. Es zeigte sich, dass das amphiphile Triblockcopolymer Pluronic F127 zu einer Destabilisierung der inversen Emulsion führte und deswegen die Synthese formanisotroper, *in-situ* hydrophobierter CdS-

Nanopartikel mit diesem SDA nicht möglich war. Im Gegensatz dazu konnten mit Rinderserumalbumin (BSA) CdS-Nanostäbchen hergestellt werden. Diese waren aus kleinen Kristalliten aufgebaut, die sich im Laufe der Reaktion zu formanisotropen CdS-Nanopartikeln zusammengelagert hatten. Da es sich bei diesen stäbchenförmigen Kolloiden nicht um Einkristalle handelte, konnten keine von sphärischen Nanopartikeln abweichenden optischen Eigenschaften detektiert werden. Diese Beobachtung deckte sich mit denen der in **Kapitel 2** diskutierten ZnO-Nanostäbe. Auch hier wechselwirkte das hydrophile SDA mit den primären Kristalliten, aber konnte diese während des Partikelwachstums nicht ausreichend stabilisieren. Als Folge dessen kam das Kristallitwachstum früh zum Erliegen, und die Kristallisationskeime aggregierten zu den erhaltenen Strukturen.

Um ein längeres Kristallwachstum zu ermöglichen, wurden in der inversen Emulsion zunächst *in-situ* hydrophobierte Cadmiumethylxanthat-Nanopartikel dargestellt, die bei 120 °C in *n*-Decan unter Zugabe eines amphiphilen Blockcopolymers (PEHMA-*block*-PAEMA) zu *in-situ* hydrophobierten, verzweigten CdS-Nanopartikeln umgesetzt werden konnten. Dieses SDA leitete nicht nur die formanisotrope Kristallisation der anorganischen Nanopartikel ein, sondern stabilisierte auch die primären Kristallite während der Reaktion. Aufgrund der Hydrophobierung mit einem amphiphilen Copolymer waren diese Partikel in organischen Lösungsmitteln redispergierbar und zeigten infolge ihrer Formanisotropie eine bathochrome Verschiebung des Absorptionspeaks um 30 nm im Vergleich zu sphärischen CdS-Nanopartikeln gleicher Größe.

Die in dieser Arbeit synthetisierten, verzweigten CdS-Nanopartikel unterscheiden sich von den bisher in der Literatur beschriebenen formanisotropen CdS-Teilchen. Der Fortschritt gegenüber CdS-Teilchen, [7 - 9] die mittels hydrophilen Polymeren dargestellt wurden, liegt in der Hydrophobierung mit einem amphiphilen Copolymer. Hierdurch eröffnet sich die Möglichkeit der homogenen Einarbeitung in verschiedene Polymermatrizen der in dieser Arbeit diskutierten Kolloide, wodurch die veränderte Lage der Bandlücke auch auf das Kompositmaterial übertragen werden kann. Dies war bisher auch nicht durch die Verwendung niedermolekularer Tenside möglich, [10, 34, 35] da diese aufgrund der schwachen Wechselwirkung mit dem anorganischen Teilchen während der Verarbeitung desorbieren. Die in dieser Arbeit verwendeten amphiphilen Copolymere besitzen eine Vielzahl von Ankergruppen, wodurch eine sehr starke Adsorption auf der Partikeloberfläche und damit eine gute Kompatibilität mit der Polymermatrix garantiert wurden. In **Kapitel 5** wird die Synthese und Charakterisierung von Nanokompositmaterialien, die auf *in-situ* hydrophobierten, verzweigten CdS-Nanopartikeln basieren, diskutiert.

4.2 Literatur

[1] G. Shen, J. H. Cho, J. K. Yoo, G.-C. Yi, C. J. Lee, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 9294.

[2] C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **2000**, *30*, 545.

[3] K.-T. Yong, Y. Sahoo, M. T. Swihart, P. N. Prasad, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 2447.

[4] K. Hu, M. Brust, A. Bard, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1160.

[5] H. Weller, *Angew. Chem. Int. Engl.* **1993**, *32*, 41.

[6] R. R. Prabhu, M. A. Khadar, *Pramana J. Phy.* **2005**, *65*, 801.

[7] C.-S., Yang, D. D. Awschalom, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1277.

[8] X.-P. Wang, H.-T. Xu, L.-M. Tao, Y.-Q. Wu, Y.-Q. An, Z.-L. Du, S.-X. Wu, *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2009**, *25*, 1769.

[9] M. Chen, Y. Xie, J. Lu, Y. Xiong, S. Zhang, Y. Qian, X. Liu, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 748.

[10] Y.-W. Jun, S.-M. Lee, N.-J. Kang, J. Cheon, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5150.

[11] Y. Li, X. Li, C. Yang, Y. Li, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2641.

[12] V. S. R. Rajasekhar Pullabhotla, M. Scriba, N. Revaprasadu, *J. Nanoscience and Nanotechnology* **2010**, *11*, 1201.

[13] M. Öner, J. Norwig, W. H. Meyer, G. Wegner, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 460.

[14] S. Q. Sun, T. Li, *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 2367.

[15] JCPDS 75-0581

[16] Z. X. Deng, C. Wang, X. M. Sun, Y. D. Li, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 869.

[17] J. Geng, D. Lu, J. J. Zhu, H. Y. Chen, *J. Phys. Chem. B.* **2006**, *110*, 13777.

[18] Fan, R. Guo, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *4*, 1677.

[19] P. Bahadur, K. Pandya, *Langmuir* **1992**, *8* , 2666.

[20] C. Geidel, K. Schmidtke, M. Klapper, K. Müllen, *Polym. Bull. **2011**, 67, 1443.*

[21] K. Landfester, *Top. Curr. Chem.* **2003**, *227*, 75.

[22] V. Rajakonic, D. Skala, *Sep. Purific. Technol.* **2006**, *49*, 192.

[23] R. Jenkins, R. L. Snyder, *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*, New York, **1996**.

[24] I. Hayakawa, J. Kajihara, K. Morikawa, M. Oda, Y. Fujio, *J. Food Sci.* **1992**, *57*, 288.

[25] A. E. Saunders, A. Ghezelbash, P. Sood, B. A. Korgel, *Langmuir* **2008**, *24*, 9043.

[26] N. Pradhen, S. Efrima, *J. Am. Chem. Soc* **2003**, *125*, 2050.

[27] Y. Zhu, W. T. Ford, *Macromolecules* **2008**, *41*, 6089.

[28] M. Yin, W. D. Habicher, B. Voit, *Polymer* **2005**, *46*, 3215.

[29] W.-J. Lee, J.-G. Chang, S.-P. Ju, *Langmuir* **2010**, *26*, 12640.

[30] K. Schmidtke, G. Lieser, M. Klapper, K. Müllen, *Colloid. Polym. Sci.* **2010**, *288*, 333.

[31] V. Khrenov, F. Schwager, M. Klapper, M. Koch, K. Müllen, *Polym. Bull.* **2007**, *58*, 799.

[32] W. U. Huynh, J. J. Dittmer, A. P. Alivisatos, *Science* **2002**, *295*, 2425.

[33] Y. Li, C. Yang, Y. Li, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2641.

[34] L. Manna, E. C. Scher, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12700.

[35] X. G. Peng, L. Manna, W. D. Yang, J. Wickham, C. Scher, A. Kadavanich, A.P. Alivisatos, *Nature* **2000**, *404*, 59.

[36] A. Peng, X. G. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1389.

[37] W.-S. Chae, H.-W. Shin, E.-S. Lee, E.-J. Shin, J.-S. Jung, Y.-R. Kim, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 6204.

[38] S. Sadhu, A. Patra, *J. Phys. Chem. C.* **2011**, *115*, 16867.

5. NANOKOMPOSITMATERIALIEN BASIEREND AUF *IN-SITU* HYDROPHOBIERTEN, ANORGANISCHEN NANOPARTIKELN UNTERSCHIEDLICHER FORM

Das Ziel dieser Untersuchungen war es, die durch die Formanisotropie veränderten Lagen der Oberflächen-Plasmonen-Resonanz (OPR) bzw. Bandlücke von Au- (**Kapitel 3**) bzw. CdS- (**Kapitel 4**) Nanopartikeln auf Nanokomposite zu übertragen. Um die Transparenz des Materials zu erhalten, darf das sichtbare Licht nicht gestreut werden. Dies ist nur gegeben, wenn beide Materialien den gleichen Brechungsindex aufweisen. Ist dies nicht der Fall, so muss die Partikelgröße deutlich unterhalb der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes liegen, damit eine Streuung des Lichtes vermieden wird. Unabhängig von den Unterschieden der Brechungsindizes von anorganischem Füllstoff und Polymermatrix ist dies bei einem Partikeldurchmesser von ≤ 100 nm erfüllt. [0]

5.1 Gold- und Cadmiumsulfid-Nanokompositmaterialien

Die erste wissenschaftliche Beschreibung eines Nanokompositmaterials, basierend auf Gold-Nanopartikeln in einer organischen Polymermatrix, erfolgte 1833 durch Lüdersdorff. [1] Es handelte sich um ein Gold-Gummiarabikum-Komposit. Hierbei wurde Tetrachlorid(III)goldsäure unter Lichteinwirkung in Gegenwart von Gummiarabikum reduziert und nach anschließender Fällung in Ethanol ein violetter Feststoff erhalten. In der Zwischenzeit wurden Gold-Nanopartikel verschiedener Größe in Polymermatrizen unterschiedlichen Materials eingearbeitet. [2] Die Motivation zur Herstellung solcher Nanokomposite liegt darin, dass sie aufgrund ihrer speziellen optischen Eigenschaften vor allem als lichtstabile Farbfilter, [3] Polarisationsfilter, [4] Materialien mit extrem niedrigem Brechungsindex [5] und optische Sensoren [6] eingesetzt werden können. Außerdem wird die Eignung solcher Komposite als nichtlineare optische Werkstoffe von verschiedenen Arbeitsgruppen untersucht. [7] Solche Materialien werden für photonische (lichtinduziert) und elektro-optische (licht- und ladungsinduziert) Bauteile benötigt, die darauf basieren, dass Licht weniger Wärme produziert und schneller geschaltet werden kann als elektrischer Strom.
Für die Synthese solcher Werkstoffe werden grundsätzlich zwei verschiedene Strategien verfolgt. [8] Zum einen werden Gold-Nanopartikel zunächst oberflächenfunktionalisiert und anschließend in eine Polymermatrix eingearbeitet. Vorteile dieser Methode stellen die gute Kontrolle der Partikelgröße und die hohe Beladung mit dem jeweiligen anorganischen Füllstoff in das Polymer dar. Zum anderen

werden Nanopartikel durch Reduktion der Metallsalze *in-situ* hergestellt, welche in der Matrix gelöst sind. Im Gegensatz zur ersten Strategie erfolgt die Bildung des Komposits zwar bereits in nur einem Reaktionsschritt, jedoch werden nur niedrige Anteile an anorganischem Material in der Polymermatrix erreicht, und die Kontrolle der Partikelgröße ist nur gering.

Gegenstand aktueller Forschung ist die Einstellung der optischen Eigenschaften von Gold-Nanokompositmaterialien. Zwar kann über die Größe der Gold-Nanopartikel oder deren Abstand untereinander, z.B. in einer Dispersion oder Polymermatrix, [9] die Oberflächen-Plasmonen-Resonanz um etwa 70 nm bathochrom verschoben werden, jedoch verringert sich aufgrund der größeren Nanopartikel bzw. des geringen Abstandes zwischen den Nanopartikeln deren Transparenz in dem Komposit merklich. [10] Eine andere Möglichkeit besteht in der Einarbeitung formanisotroper Gold-Nanopartikel, jedoch sind in der Literatur bisher nur Beispiele beschrieben in der hydrophile, formanisotrope Gold-Nanopartikel in Polyvinylalkohol eingearbeitet wurden. [11 - 13]

Durch ihre Halbleitereigenschaften und ihre Eigenschaft als nichtlinearer Lichtabsorber finden CdS-Nanokompositmaterialien potentielle Anwendung in der Photovoltaik, [14] als optische Schalter [15] und optische Begrenzer. [16] Um eine hohe Effizienz der entsprechenden Bauteile zu erzielen, muss eine möglichst große Menge an CdS-Partikeln homogen in das Polymer eingebracht werden. [17] Denn kommt es zur Bildung von Aggregaten, wird die Transparenz des Kompositmaterials verringert, wodurch sich das Material für die potentiellen Anwendung nicht mehr eignet. Für alle Bauteile spielt auch die Kontrolle der Bandlücke der CdS-Nanopartikel eine entscheidende Rolle. [18] Diese kann zwar über die Größe der Partikel gesteuert werden, jedoch verringert sich bei zu großen Durchmessern die Transparenz des Nanokomposites. Eine Alternative stellt die Einarbeitung formanisotroper CdS-Nanopartikel dar, da z.B. Nanostäbe eine Verschiebung der Bandlücke im Vergleich zu sphärischen Nanopartikeln gleichen Durchmesser aufweisen. [19, 20] So wäre es für die Anwendung in photovoltaische Zellen möglich, die Absorption in einem größeren Bereich einzustellen, ohne dabei die Transparenz des Materials zu beeinträchtigen. Darüber hinaus kann durch Veränderung der Form der CdS-Partikel die Bandlücke über einen weiten Bereich gesteuert werden, wodurch der „Arbeitsbereich“ der optischen Begrenzer für die entsprechende Anwendung angepasst werden kann. [21] Bisher ist in der Literatur nur ein Nanokomposit, welches aus hydrophilen CdS-Nanonadeln in Polyvinylalkohol besteht, beschrieben. [22]

Somit sind sowohl die aggregatfreie Einarbeitung in Polymermatrizen als auch die Formanisotropie der Nanoteilchen von entscheidender Bedeutung für die Materialeigenschaften. Im **Kapitel 3** und **Kapitel 4** wurden die Synthesen verzweigter, *in-situ* hydrophobierter Gold- und CdS-Nanopartikel gezeigt. Im Gegensatz zu sphärischen Nanopartikeln gleichen Materials zeigten diese Teilchen veränderte optische Absorptionen. Im Folgenden soll überprüft werden, ob sich die veränderten Partikeleigenschaften auch auf das Kompositmaterial übertragen lassen. Um den Einfluss der Form

der *in-situ* hydrophobierten, anorganischen Nanopartikel auf die Transparenz des Nanokompositmaterials zu untersuchen, wurden sowohl sphärische als auch verzweigte Gold-Nanopartikel PEHMA eingearbeitet. Desweiteren wurde der Einbau von in dieser Arbeit beschriebenen verzweigten CdS-Nanopartikeln in PEHMA mit dem von literaturbekannten, durch niedermolekulare Tenside stabilisierten, verzweigten CdS-Nanopartikeln [23] verglichen.

5.1.1 Herstellung und Charakterisierung der Gold- und Cadmiumsulfid-Nanokompositmaterialien

Für die Einarbeitung der anorganischen Nanopartikel in PEHMA (35 000 g mol^{-1}, PDI = 1,6) wurden zunächst, wie in **Kapitel 3** und **Kapitel 4** beschrieben, die Synthesen der Nanopartikel **Au-7**, **Au-10** und **CdS-11** wiederholt. Es sei darauf hingewiesen, dass diese Partikel mit amphiphilen statistischen Copolymeren umhüllt waren, die als hydrophobe Einheit EHMA enthielten. Weiterhin wurden verzweigte CdS-Nanopartikel (**CdS-13**), die durch niedermolekulare Emulgatoren stabilisiert wurden (Hexadecylamin - HDA), nach einer Literaturvorschrift [23] dargestellt. Für die Synthese der Kompositmaterialien wurden 200 mg der entsprechenden *in-situ* hydrophobierten Nanopartikel in 3 g Toluol redispergiert und 200 mg des Matrixpolymers zu der Partikeldispersion hinzugegeben. Die entstandene Mischung wurde für 24 h bei 60 °C gerührt und anschließend durch Lichtstreuung charakterisiert. Hierdurch sollte geklärt werden, ob die hohe Konzentration der Partikel und das Vorhandensein des Matrixpolymers sich negativ auf die Partikelgrößenverteilung auswirkten.

In **Abbildung 5.1** sind die Verteilungen der hydrodynamischen Durchmesser der sphärischen (**Au-7**) und verzweigten Gold-Nanopartikel (**Au-10**) abgebildet. Beide Dispersionen zeigten monomodale Kurvenverläufe. Im Vergleich zu den Toluoldispersionen ohne PEHMA aus **Kapitel 3** wurde für **Au-7** nur eine geringe Vergrößerung des hydrodynamischen Durchmessers um 5 nm auf 55 nm festgestellt. Für die verzweigten Nanopartikel **Au-10** konnte eine Erhöhung des hydrodynamischen Durchmessers um 30 nm auf 75 nm festgestellt werden. Dies bedeutete, dass die kolloidale Stabilität der verzweigten Partikel geringer war als die der sphärischen Teilchen. Im Gegensatz zu sphärischen Partikeln weisen verzweigte Kolloide gleichen Durchmessers eine höhere Oberfläche und damit größere Grenzfläche, die kompatibilisiert werden muss, auf. Dies erschwert die Stabilisierung der Nanopartikel im entsprechenden Medium.

In **Abbildung 5.1** ist die Verteilungen der hydrodynamischen Durchmesser der in **Kapitel 4** beschriebenen *in-situ* hydrophobierten, verzweigten CdS-Nanopartikel **CdS-11** mit gelöstem PEHMA abgebildet. Die Partikel zeigten keine Aggregationstendenzen, da das Maximum der Partikelgrößen mit 35 nm genauso groß war wie ohne die gelöste Polymermatrix PEHMA. Von den durch

niedermolekulares HDA stabilisierten, verzweigten CdS-Nanopartikeln **CdS-13** konnten dahingegen keine verlässlichen Werte während der Lichtstreuuntersuchungen bestimmt werden, da es im Laufe der Messung zum Ausfallen von „Partikelbrocken“ kam. Dies war bereits ein erstes Anzeichen für die mangelnde Kompatibilität der durch niedermolekulare Tenside stabilisierten Partikel mit PEHMA.

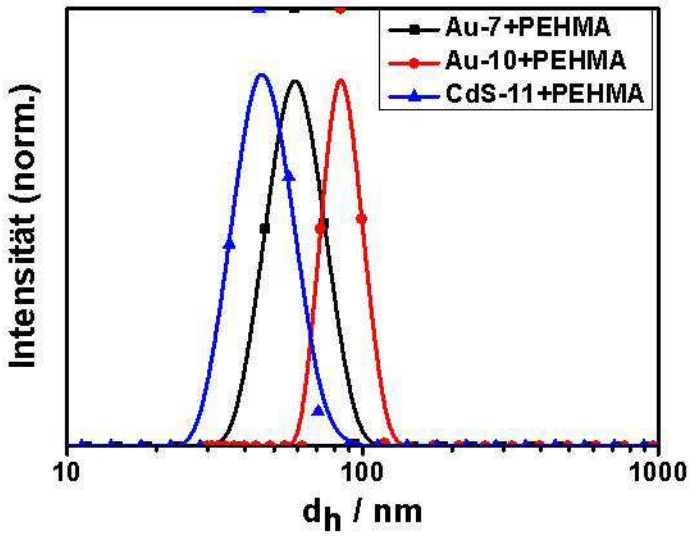


Abb. 5.1: *Mittels DLS bestimmte, ungewichtete Durchmesserverteilung (Winkel von 90°) der Partikel* ***Au-7****,* ***Au-10*** *und* ***CdS-11*** *in einer Toluol-PEHMA Lösung.*

Für die Herstellung der Filme wurden die jeweiligen Dispersionen mittels Spin-Coater verarbeitet. Die anorganischen Anteile in den Kompositen befanden sich in einem Bereich von 9 Gew.-% bis 13 Gew.-% und stellen typische Werte für Nanokomposite dar, die *in-situ* hydrophobierten Nanopartikel enthalten, die mittels inverser Emulsionstechnik hergestellt wurden. [24] Nur der auf verzweigten Gold-Nanopartikeln basierende Komposit **NK2(Au)** fiel mit etwa 5 Gew.-% aus diesem Bereich. In Analogie zu den Arbeiten von Dr. Florian Schwager [24] wurden die Kompositlösungen vor dem Spin-Coating mittels eines Spritzenfilters mit einer Porengröße von 5 µm aufgereinigt. Die zuvor diskutierten DLS-Ergebnisse (**Abbildung 5.1**) wiesen für die verzweigten Gold-Nanopartikel bereits auf eine schwache Aggregationstendenz hin. Somit wird vermutet, dass ein Teil der formanisotropen Gold-Nanopartikel mittels Spritzenfilter abgetrennt wurde und dies der Grund für den geringeren anorganischen Anteil im Komposit war.

Abhängig von den Drehgeschwindigkeiten (1000 U min^{-1}, 500 U min^{-1} und 300 U min^{-1}) des Spin-Coaters wurden unterschiedliche Filmdicken erhalten und mittels eines Step-Profilers bestimmt (**Tabelle 5.1**). Die Schichtdicken der durch das Spin-Coating verarbeiteten Filme lagen in einem Bereich von 1 µm bis 4 µm. Erwartungsgemäß verringerte sich die Transmission der Kompositfilme mit steigender Filmdicke. Das Aussehen der einzelnen Materialien ist in **Tabelle 5.1** aufgeführt. Die Proben **NK1(Au)**, **NK2(Au)** und **NK1(CdS)** zeigten unabhängig von den Schichtdicken transparente

Filme. Dies bedeutete, dass die *in-situ* Hydrophobierung ausreichte, um auch formanisotrope, anorganische Nanopartikel in ein polymeres Material homogen einzuarbeiten.

Tabelle 5.1: *Daten der hergestellten Komposite.*

Probe	Partikel	Drehgeschwindigkeit / U min^{-1}	Filmdicke / µm	Anorganischer Anteil[a] / Gew.-%	Aussehen[b]
NK1(Au)	**Au-7**	300	3,1	8,9	1
		500	2,1		1
		1000	1,3		1
NK2(Au)	**Au-10**	300	4,2	5,4	2
		500	3,2		2
		1000	2,8		1
NK1(CdS)	**CdS-11**	300	3,6	10,5	2
		500	2,1		1
		1000	1,8		1
NK2(CdS)	**CdS-13**	300	3,5	12,5	5
		500	2,3		5
		1000	2,1		5

[a] *Bestimmt anhand TGA.*

[b] *1 = transparent, 2 = fast klar, 3 = leicht trüb, 4 = trüb, 5 intransparent.*

Zur Veranschaulichung der Tabellenwerte der Gold-Nanokomposite ist in **Abbildung 5.2/links** ein digitales Foto von **NK1(Au)-1000 U min^{-1}** und **NK2(Au)-300 U min^{-1}** dargestellt. Deutlich sichtbar waren die verschiedenen Farben der transparenten Nanokomposite. Für die Komposite, die aus den verzweigten Gold-Nanopartikeln bestanden, waren dunkelblau gefärbt wohingegen die auf sphärischen Gold-Teilchen basierenden Materialien eine violette Farbe aufwiesen. Darüber hinaus waren die unterschiedlich großen Anteile an Gold-Nanopartikeln in der Matrix erkennbar, da die Färbung von **NK2(Au)** deutlich geringer war als für (**NK1Au)**. In **Abbildung 5.2/rechts** sind die UV-Vis-Spektren von Toluoldispersionen der sphärischen (**Au-7**) und verzweigten Gold-Nanopartikel (**Au-10**) sowie der entsprechenden Komposite, **NK1(Au)-1000 U min^{-1}** und **NK2(Au)-300 U min^{-1},** zusammen dargestellt. Mittels dieser Spektroskopie können größere Agglomerate an Gold-Nanopartikeln nachgewiesen werden, da die Aggregation eine Verbreiterung und Rotverschiebung des Oberflächen-Plasmonen-Resonanz-Peak (OPR-Peak) zur Folge hat. [25] Die Einarbeitung von **Au-7** in PEHMA resultierte in keiner Verschiebung der OPR und somit konnten Aggregationsphänomene ausgeschlossen werden. Der Einbau der verzweigten Gold-Nanopartikel **Au-10** in PEHMA führte zu einer bathochromen Verschiebung des OPR-Peak von etwa 20 nm, woraus geschlussfolgert werden

konnte, dass nur kleinere Aggregate mit einem Durchmesser von etwa 70 nm vorlagen. [25] Diese waren somit geringer als 100 nm und streuten damit nicht das sichtbare Licht, was auch die hervorragende Transparenz des Nanokompostfilms **NK2(Au)-300 U min^{-1}** erklärte.

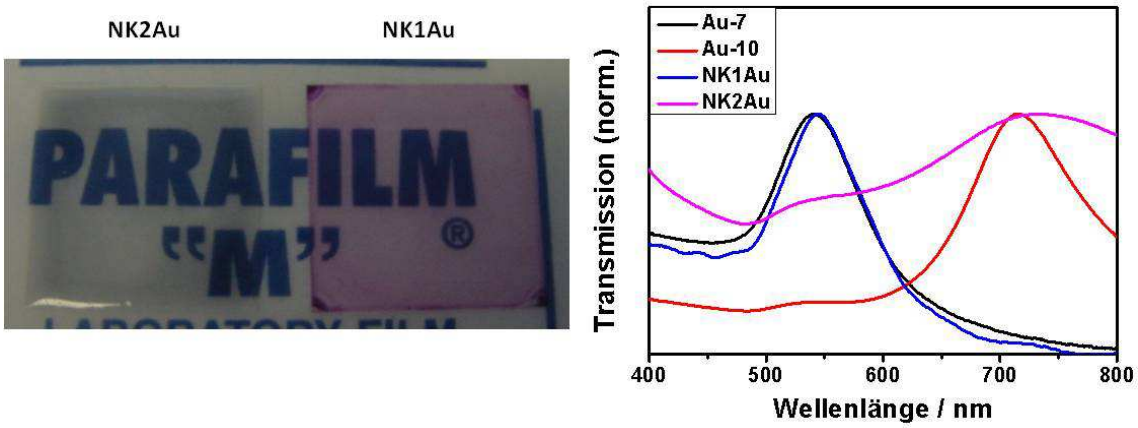


Abb. 5.2: *Digitales Foto von **NK1(Au)-1000 U min^{-1}** und **NK2(Au)-300 U min^{-1}** (**links**) UV-Vis-Spektren von **Au-7**, **Au-10**, **NK1(Au)-1000 U min^{-1}** und **NK2(Au)-300 U min^{-1}** (**rechts**).*

Die CdS-basierenden Komposite **NK1(CdS)** und **NK2(CdS)** wurden näher mittels Transmissionselektronenmikroskopie- (TEM) und UV-Vis-Experimenten untersucht. In **Abbildung 5.2a** sind zwei TEM-Aufnahmen der Probe **NK1(CdS) 1000 U min^{-1}** dargestellt. Diese zeigen homogen verteilte, verzweigte CdS-Nanopartikel. Wurden diese Partikel bei einer langsameren Drehgeschwindigkeit verarbeitet, konnten vereinzelt Aggregate festgestellt werden (**Abbildung 5.2b**). Diese waren jedoch kleiner als 100 nm, was die beobachtete Transparenz der Filme begründete. Darüber hinaus war zu erkennen, dass sich die Partikel in den Aggregaten nicht berührten, sondern immer ein zwischenpartikulärer Abstand vorlag, was ein Resultat der Umhüllung mit dem amphiphilen Copolymer war. [26] Ein vollkommen anderes Bild ergab sich bei der Einarbeitung von verzweigten CdS-Nanopartikeln die mittels HDA stabilisiert waren (**Abbildungen 5.2c**). Die TEM-Bilder zeigen stark aggregierte Partikel, was die Intransparenz der Nanokomposite **NK2(CdS)** erklärte. In **Abbildung 5.2d** sind digitale Fotos von **NK1(CdS) 300 U min^{-1}** und **NK2(CdS) 300 U min^{-1}** dargestellt. Auch hier sind große Unterschiede erkennbar. Die mittels amphiphiler Copolymere hydrophobierten Partikel wurden homogen in die Matrix eingearbeitet. Im Fall der durch HDA stabilisierten Teilchen konnte eine Phasenseparation zwischen dem anorganischen Material und dem Polymer festgestellt werden. Abschließend wurden die CdS-EHMA-Filme anhand von UV-Vis-Spektroskopie charakterisiert. In beiden Fällen konnten keine Verschiebungen der Absorption im Vergleich zu den verzweigten CdS-Nanopartikeln **CdS-11** (**Kapitel 4**) beobachtet werden. Dies bedeutet, dass sowohl bei den durch niedermolekulare als auch

durch hochmolekulare Tenside stabilisierten CdS-Nanopartikeln die veränderte Lage der UV-Absorption auf das Nanokompositmaterial übertragen werden konnte. Jedoch wiesen die Komposite basierend auf HDA-stabilisierten, verzweigten CdS-Nanopartikel eine um etwa 30 % verringerte Transparenz zum Komposit **NK2(CdS) 300 U min^{-1}** auf, welches eine Folge der ungenügenden Hydrophobierung durch die niedermolekularen Emulgatoren war.

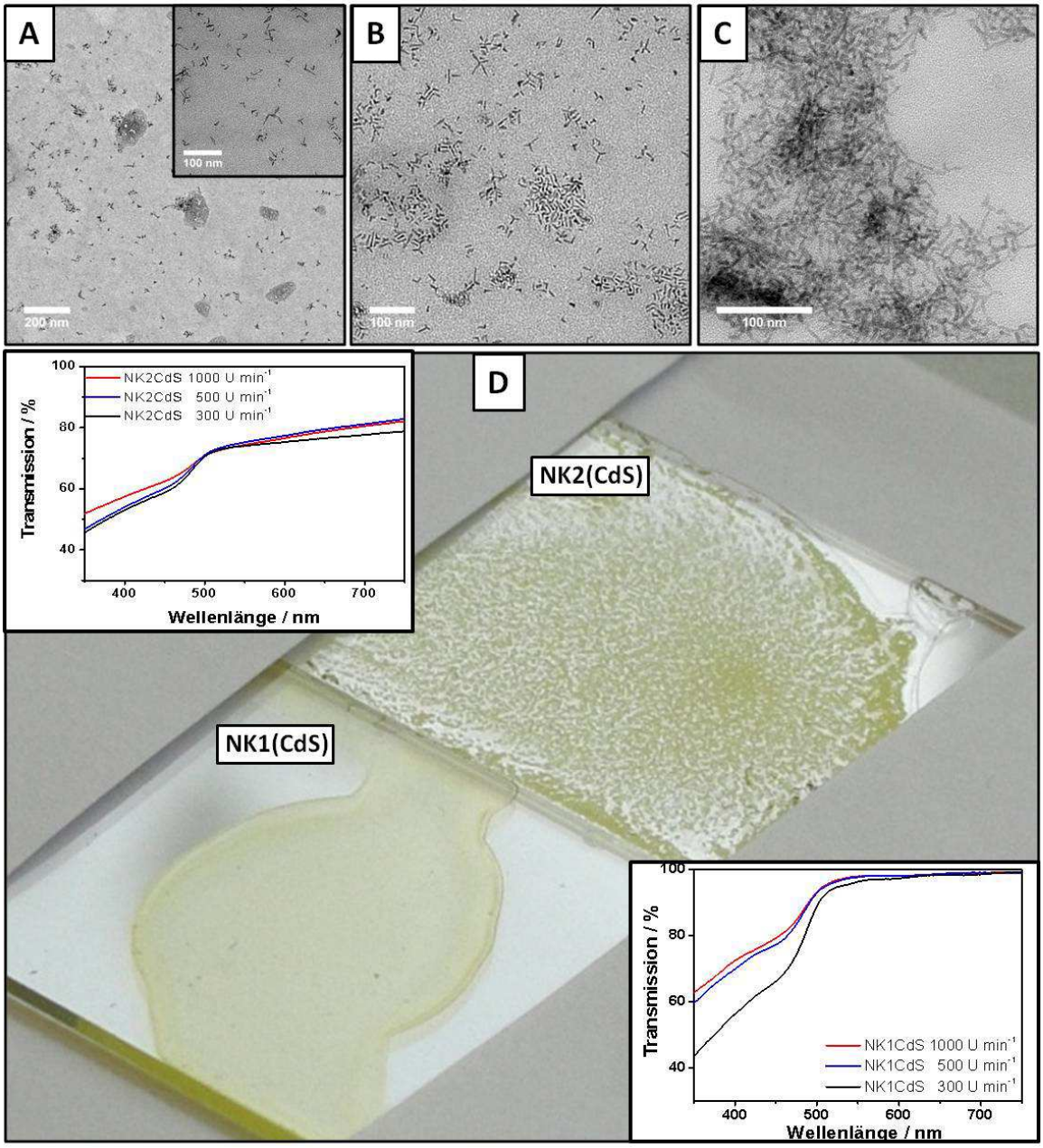


Abb. 5.2: a) *TEM-Bild von* ***NK1(CdS) 1000 U min^{-1}*** ***b)*** *TEM-Bild von* ***NK1(CdS) 300 U min^{-1}*** ***c)*** *TEM-Bild von* ***NK2(CdS) 300 U min^{-1}*** ***d)*** *UV-Vis-Spektren von* ***NK1(CdS)*** *und* ***NK2(CdS)*** *sowie digitale Fotos von* ***NK1(CdS) 300 U min^{-1}*** *und* ***NK2(CdS) 300 U min^{-1}****.*

Diese Resultate zeigten, dass mit der inversen Emulsionstechnik nicht nur eine Vielzahl unterschiedlich geformter, anorganischer Nanopartikel hergestellt werden konnten, sondern die *in-situ* Hydrophobierung mittels amphiphiler Copolymere darüber hinaus auch noch den homogen Einbau dieser Kolloide in Polymermatrizen erlaubte. Damit hebt sich die hier vorgestellte Methode deutlich von den in der Literatur vertretenen Ansätzen zur Partikelhydrophobierung mittels niedermolekularer Tenside [23] ab. Erstmals ist es nun gelungen die charakteristischen optischen Eigenschaften formanisotroper Nanopartikel auf das Kompositmaterial zu transferieren, ohne dabei die Transparenz des Materials zu verlieren.

5.1.2 Zusammenfassung & Bewertung

Das Ziel war es, die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten formanisotropen Gold- (**Kapitel 3**) bzw. CdS- (**Kapitel 4**) Nanopartikel homogen in eine Poly-2-ethylhexylmethacrylatmatrix (PEHMA-Matrix) einzuarbeiten und hierdurch die charakteristischen Absorptionen der OPR und der Bandlücke auf das Nanokomposit zu übertragen. Bei den wenigen literaturbekannten, auf formanisotropen Nanopartikeln basierenden Kompositmaterialien wird als Matrix Polyvinylalkohol [11 - 13, 23] verwendet. Die Inkorporation von formanisotropen Gold-Nanopartikeln in die PEHMA resultierte in transparenten Nanokompositen. Mittels UV-Vis-Untersuchungen konnten zwar kleinere Partikelaggregate beobachtet werden, jedoch lagen diese mit Durchmessern von 70 nm deutlich unter der Grenze von 100 nm, so dass keine Streuung des Lichtes detektierbar war. Die Bande der Oberflächen-Plasmonen-Resonanz der verzweigten Gold-Nanopartikel konnte auf das Komposit übertragen werden und lag bei 740 nm in der EHMA-Matrix. Die in diesem Kapitel diskutierten Komposite stellten damit das erste Beispiel einer homogenen Einarbeitung formanisotroper Gold-Nanopartikel in eine hydrophobe Polymermatrix dar. Andere Arbeitsgruppen versuchen über die Größe der Gold-Nanopartikel oder deren Abstand untereinander, z.B. in einer Dispersion oder Polymermatrix, [9] die Oberflächen-Plasmonen-Resonanz einzustellen. Jedoch verringert sich aufgrund der größeren Nanopartikel bzw. dem geringen Abstand zwischen den Nanopartikeln die Transparenz in dem Komposit merklich. [10] Der in dieser Abeit beschriebene Ansatz, die optischen Eigenschaften des Kompositmaterials über die Formanisotropie der anorganischen Nanopartikel einzustellen, hat den Vorteil, dass die Transparenz des resultierenden Materials nicht eingebüßt wird. Die Verarbeitung von *in-situ* hydrophobierten, verzweigten CdS-Nanopartikeln zu PEHMA-basierenden Nanokompositen führte ebenso wie im Fall der Gold-Nanopartikel zu transparenten Materialien. Die anorganischen Anteile betrugen etwa 10 Gew.-% und waren damit doppelt so hoch wie die für die verzweigten Gold-Nanopartikel. Ein Grund hierfür könnte die stärkere Verzweigung (5 anstelle 3 Partikelarme) gewesen sein, wodurch die Hydrophobierung mit den amphiphilen

Copolymeren erschwert wurde. Sowohl die veränderte Lage der UV-Absorption als auch die Transparenz des Polymers wurden im Nanokomposit erhalten. Dies ist das erste Beispiel einer aggregatfreien Einarbeitung formanisotroper CdS-Nanopartikel in eine unpolare Polymermatrix. Die Inkorporation hexadecylaminstabilisierter CdS-Teilchen in PEHMA führte dahingegen zu intransparenten Kompositfilmen und zeigte damit die hervorragende Hydrophobierung der in dieser Arbeit beschriebenen CdS-Nanopartikel. Die leicht mittels freier radikalischer Polymerisation zugänglichen amphiphilen Copolymere führten nicht nur zu einer besseren Kompatibilität als die niedermolekularen Tenside, sondern eröffneten auch die Möglichkeit, die Partikel in andere Matrizen homogen einzuarbeiten. Durch Wahl des entsprechenden hydrophoben Monomers kann die Oberflächeneigenschaft der Partikel einfach und gezielt verändert werden.

Wie in der Einleitung dieses Kapitels erwähnt, finden Kompositmaterialien basierend auf Gold- und CdS-Nanopartikeln als lichtstabile Farbfilter, [3] Polarisationsfilter, [4] optische Sensoren, [6] in der Photovoltaik, [14] als optische Schalter [15] und optische Begrenzer [16] Anwendung. Die homogene Einarbeitung von *in-situ* hydrophobierten, formanisotropen Nanopartikeln, hergestellt mittels der inversen Emulsionstechnik, erlaubt es den „Arbeitsbereich“ aller genannten Bauteile zu erweitern bzw. einzustellen, ohne dass die Transparenz des Materials minimiert wird.

Es sei darauf hingewiesen, dass der Ausblick der in dieser Arbeit vorgestellten inversen Emulsionstechnik jedoch noch deutlich über die diskutierten Beispiele hinausgeht. So konzentrierten sich diese Studien auf die optischen Eigenschaften von Nanokompositmaterialien. Von zukünftigem Interesse ist jedoch auch der Einfluss von homogen eingebauten, formanisotropen Kolloiden auf die mechanischen bzw. rheologischen Eigenschaften. So ist zu erwarten, dass die Form der anorganischen Füllstoffe Auswirkungen auf z.B. Zugfestigkeit, Bruchspannung, Elastizitätsmodul und Schlagzähigkeit des Komposits ausüben. Dieser Ausblick legt nahe, dass auch in Zukunft die Hydrophobierung anorganischer Nanopartikel mittels amphiphiler, statistischer Copolymere zu Kompositmaterialien führt, die mittels herkömmlicher Partikelfunktionalisierung (z.B. per niedermolekulare Tenside) nicht zugänglich sind.

5.2 Literatur

[0] W. Caseri, *Macromol. Rapid Commun.*, **2000**, *21*, 705.

[1] F. W. Lüdersdorff, *Verhandlungen Verein. Beförderung Gewerbefleiss. Preussen* **1833**, *12*, 224.

[2] L. Nicolais, G. Carotenuto, *Metal-Polymer Nanocomposites* **2005**, John Wiley, New Jersey.

[3] A. G. Leon, Y. Dirix, Y. Staedler, K. Feldman, G. Hüner, W. R. Caseri, P. Smith, *Appl. Opt.* **2001**, *39*, 4847.

[4] A. H. Lu, G. H. Lu, A. M. Kessinger, C. A. Foss, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 9139.

[5] Y. Dirix, C. Darribere, W. Heffels, C. Bastiaansen, W. Caseri, P. Smith, *Appl. Opt.* **1999**, *38*, 6581.

[6] G. L. Fisher, W. Boyd, *Nanostructured Materials: Clusters, Composites, and Thin Films*, ed. V. M. Shalaev, M. Moskovits, American Chemical Society, Washington, DC, **1998**.

[7] K. E. Gonsalves, G. Carlson, J. Kumar, F. Aranda, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1996**, *413*, 457.

[8] A. Alexandrov, L. Smirnova, N. Yakimovich, N. Sapogova, L. Soustov, A. Kirsanov, N. Bityurin, *Appl. Surf. Sci.* **2005**, *248*, 181.

[9] F. Kirchner, R. Zsigsmondy, *Ann. Phys., Vierte Folge (Drude's Ann.),***15**, 573.

[10] D. I. Uhlenhaut, P. Smith, W. Caseri, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1653.

[11] J. Pérez-Juste, B. Rodríguez-González, P. Mulvaney, L. M. Liz-Marzán, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1065.

[12] B. M. I. van der Zande, L. Pagès, R. A. M. Hikmet, A. van Blaaderen, *J. Phys. Chem. B.* **1999**, *103*, 5761.

[13] C. J. Murphy, C. J. Orendorff, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2173.

[14] D. Shvydka, J. Drayton, A. D. Compaan, V. G. Karpov, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 123505.

[15] J. Grohs, S. Apanasevich, P. Jung, H. Issler, D. Burak, C. Klingshirn, *Phys. Rev. A* **1994**, *49*, 2199.

[16] Y. Song, C. Zhang, Y. Wang, G. Fang, C. Duan, S. Liu, X. Xin, H. Ye, *Optics Communications* **1999**, *168*, 131.

[17] L. Qi, H. Cölfen, M. Antonietti, *Nano Lett.* **2001**, *1*, 61.

[18] D. Y. Godovsky, *Adv. Polym. Sci.* **2000**, *153*, 163.

[19] W.-S. Chae, H.-W. Shin, E.-S. Lee, E.-J. Shin, J.-S. Jung, Y.-R. Kim, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 6204.

[20] S. Sadhu, A. Patra, *J. Phys. Chem. C.* **2011**, *115*, 16867.

[21] J. Yang, J. H. Zeng, Y. T. Qian, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3259.

[22] S. P. Mondal, V. S. Reddy, S. Das, A. Dhar, S. K. Ray, *Nanotechnology* **2008**, 215306.

[23] Y.-W. Jun, S.-M. Lee, N.-J. Kang, J. Cheon, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5150.

[24] F. Schwager, Dissertation, *Synthese von modifizierten anorganischen Nanopartikeln für polymere Nanokomposite*, Mainz, **2009**.

[25] M. Brust, J. Fink, D. Bethell, D. J. Schiffrin, C. Kienly, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, *1995*, 1655.

[26] S. Stelzig, Dissertation, *Synthese organisch-anorganischer Hybridmaterialien in Mehrkomponenten-Lösungsmittelsystemen*, Mainz, **2009**.

6. *IN-SITU* HYDROPHOBIERTE TITANDIOXID-NANOPARTIKEL UNTERSCHIEDLICHER MORPHOLOGIE FÜR DIE VERWENDUNG IN FARBSTOFFSOLARZELLEN

6.1 Titandioxid

Aufgrund seiner hohen photokatalytischen Aktivität [1] und elektrochemischen Eigenschaften ist Titandioxid (TiO_2) eines der am meist untersuchtesten Oxide. [2] Es findet Anwendung als Weißpigment, [5] als Elektrodenmaterial in Lithiumbatterien [4] und in Farbstoffsolarzellen („Grätzelzellen"). [3, 6, 7]

„State-of-the-art"-Farbstoffsolarzellen, welche Licht in einem Bereich von 350 nm bis 700 nm absorbieren, erreichen Wirkungsgrade (power conversion efficiencies) von bis zu 12,3 %. [9] Neben den Eigenschaften des Farbstoffs spielt auch die Morphologie des TiO_2-Films eine entscheidende Rolle für den Wirkungsgrad der Solarzelle. [10] Dieser sollte zum einen transparent sein, damit möglichst viel Licht absorbiert werden kann. Dies bedeutet, dass die Partikelgröße 100 nm nicht übersteigen darf. Zum anderen sollten die TiO_2-Nanopartikel eine große Oberfläche besitzen, um eine möglichst große Menge an Farbstoff zu binden. Ein möglicher Ansatz dieses Ziel zu erreichen besteht in der Verwendung poröser Partikel. Desweiteren erlauben mesoporöse Substanzen die rasche Diffusion während photokatalytischer Reaktionen, was zu einer erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit führt.

Die Herstellung von mesoporösen TiO_2-Schichten für Grätzel-Zellen wird in der Literatur durch eine Vielzahl von Methoden, wie z.B. Sputterdeposition, Sprühpyrolyse [11] oder auch Sol-Gel-Beschichtung, [12] beschrieben. Der Vorteil des Sol-Gel-Ansatzes liegt in der einfacheren Prozessierung im Gegensatz zu den beiden erstgenannten Methoden. Hierbei werden meist Ti-Alkoxide kontrolliert hydrolysiert und kondensiert. [8] TiO_2, welches über diese Strategie hergestellt wird, ist meist porös, aber nicht kristallin. Um einen Übergang zur Anatasstruktur zu erzielen, sind Temperaturen von mindestens 300 °C notwendig, was oft zu einer Verringerung der Porosität führt. Es existieren nur wenige Beispiele für die Synthese von kristallinem TiO_2 bei Reaktionstemperaturen von unter 100 °C. [9 - 11] Jedoch zeigen diese Materialien keine hohen Porositäten. Durch Einsatz von Templatmolekülen während der Sol-Gel-Reaktion konnten ebenfalls mesoporöse Anatasstrukturen erhalten werden. Jedoch führte einzig die Verwendung von polyethylenoxidbasierenden Templaten

zu thermisch stabilen, porösen TiO_2. [12] Nachteile dieser Synthesestrategie sind der hohe Zeitaufwand und die Generierung von nur sehr großen Poren. [13]

In dem vorangegangenen Kapitel zeigte sich, dass sich die Emulsionsstabilität mit steigender Temperatur stark verringert. Ebenso verursacht die Zugabe von makromolekularen Struktur-dirigierenden Agenzien (SDA) eine verringerte Stabilität der Emulsionen. Um mit der inversen Emulsionstechnik kristallines TiO_2 herzustellen, sollte die Reaktionstemperatur somit so niedrig wie möglich gehalten werden und auf die Zugabe von SDA zur Erzeugung poröser Strukturen verzichtet werden. Ti-Alkoxide als Vorläufer-Verbindungen kommen nicht in Frage, da diese bei Kontakt mit Wasser sofort hydrolysieren bzw. kondensieren. [15] Neben den alkoxidbasierenden Systemen existieren Glykol-modifizierte Titan-Vorläufer, die nur sehr langsam in saurer, wässriger Lösung zu TiO_2 reagieren. Ein Beispiel stellt das Bis(2-hydroxyethyl)titanat ($Ti(EG)_2$) dar (**Abbildung 6.1**). Jedoch sind bisher nur Partikel im Bereich von 200 nm bis 500 nm synthetisiert, die eine geringe spezifische Oberfläche aufweisen. [15]

Um kristalline, poröse TiO_2-Nanopartikel bei niedrigen Temperaturen darzustellen, die darüber hinaus aufgrund der Hydrophobierung mit einem amphiphilen Copolymer eine hohe kolloidale Stabilität bzw. Prozessierbarkeit aufweisen, wurde die inverse Emulsionstechnik mit dem Sol-Gel-Mechanismus von $Ti(EG)_2$ kombiniert.

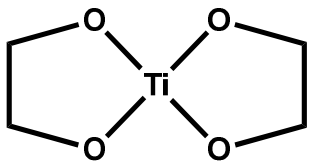


Abb.6.1: *Strukturformel von Bis(2-hydroxyethyl)titanat ($Ti(EG)_2$).*

In **Abbildung 6.2** sind schematisch die ablaufenden Prozesse während der Bildung der porösen TiO_2-Nanopartikel dargestellt. Zunächst bilden sich in den Emulsionströpfchen erste TiO_2-Kristallitkeime, die im Laufe der Reaktion in den „Nanoreaktoren“ aggregieren. Nach Entfernen des Wassers adsorbiert der Emulgator auf den TiO_2-Nanopartikeln. In Abhängigkeit von der Vollständigkeit der Hydrophobierung kann es vereinzelt noch zur weiteren Aggregation kommen, bis eine ausreichende Stabilität der Partikel in dem unpolaren Lösungsmittel erreicht wird. Als Resultat entstehen TiO_2-Nanopartikel, welche aus vielen kleinen TiO_2-Kristalliten aufgebaut sind, wovon jedes mit dem Emulgator umhüllt wurde. Durch Sintern dieser *in-situ* hydrophobierten TiO_2-Nanopartikel wird das organische Material verbrannt und hinterlässt Poren im TiO_2. Wichtig für die Entstehung der Poren ist, dass die primären Kristallite nicht regelmäßig geformt sind, da ansonsten eine dichte Packung dieser Kristallkeime keine Hohlräume nach der Sintern hinterlässt. Dies wurde im Fall der ZnO-Nanostäbchen beobachtet, die aus vielen regelmäßig geformten Kristalliten bestanden und sich zu

formanistropen ZnO-Nanopartikeln anordneten (**Kapitel 2**). Um möglichst unregelmäßig geformte Kristallkeime zu erzeugen, wurde der Einfluss verschiedener SDEs in der inversen Emulsionstechnik auf die Hydrolyse und Kondensation von $Ti(EG)_2$ untersucht.

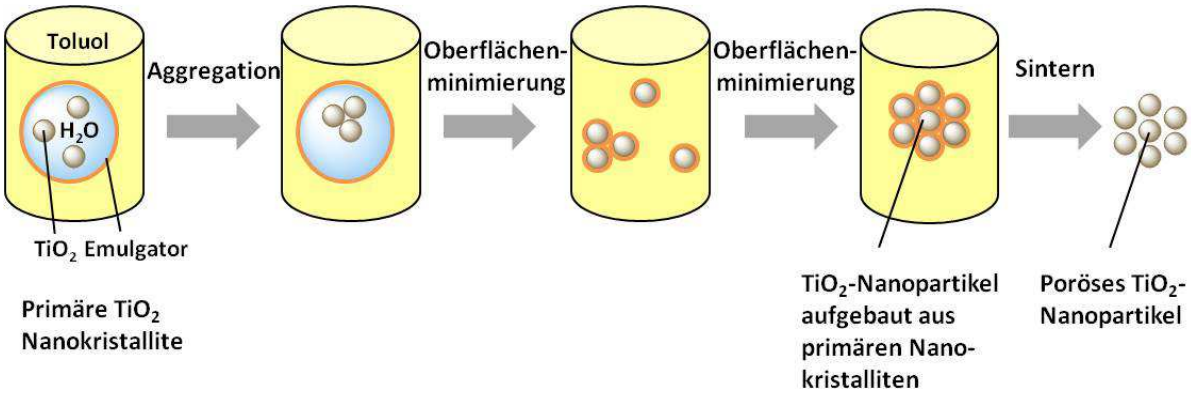


Abb. 6.2: *Schematische Darstellung der Synthese poröser TiO_2-Nanopartikel in der inversen Emulsion.*

6.2 Synthese und Charakterisierung der Struktur-dirigierenden Emulgatoren

Um poröse TiO_2-Nanopartikel herzustellen, wurden zunächst verschiedene Struktur-dirigierende Emulgatoren (**SDE**) dargestellt (**Abbildung 6.3**) und in der inversen Emulsion verwendet. Als hydrophobes Monomer wurde wie bereits für die Emulgatoren in den vorangegangenen Kapiteln 2-Ethylhexylmethacrylat (EHMA) benutzt. Dieses wurde mit den hydrophilen Monomeren, Polyethylenoxid Methacrylat (PEOMA) mit 5 bzw. 10 Ethylenoxideinheiten (EO-Einheiten) und 2-Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEMA), welches im Anschluss mit 1,3-Propansulton in eine Betainstruktur überführt wurde, [16] über freie radikalische Copolymerisation in die **SDE1** bis **SDE5** umgesetzt.

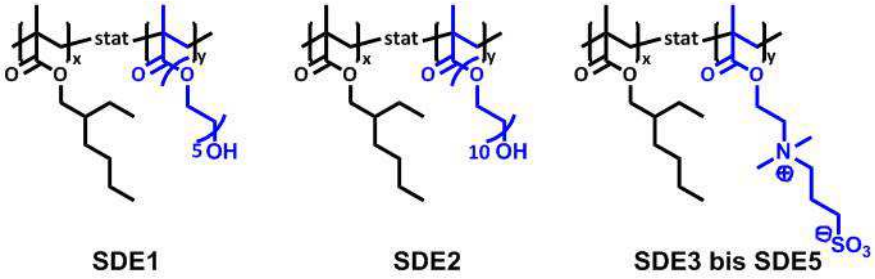


Abb. 6.3: *Die für die Darstellung poröser TiO_2-Nanopartikel verwendeten **SDE1** bis **SDE5**.*

Die analytischen Daten der dargestellten SDEs sind in **Tabelle 6.1** aufgelistet. Um den Einfluss der Anzahl an EO-Einheiten zu untersuchen, wurden **SDE1** und **SDE2** dargestellt. **SDE2** bestand mit 10 EO-Gruppen pro Monomer aus doppelt so langen EO-Seitenketten wie **SDE1**. Die Verwendung von **SDE3** bis **SDE5** sollte dazu dienen, den Einfluss von ionischen, hydrophilen Gruppen auf die Porosität der TiO_2-Nanopartikel zu bestimmen. Darüber hinaus wurde der Anteil der hydrophilen Einheiten in diesen Emulgatoren im Bereich von 4 mol-% bis 14 mol-% variiert. Aufgrund der Erfahrungen in der inversen Emulsion wurden die Molekulargewichte im Bereich von etwa 10 000 g mol^{-1} gehalten. Die Bestimmung der Zusammensetzung der amphiphilen Copolymere **SDE1** und **SDE2** gelang über den Vergleich der Integrale der α-Methylenprotonen-Resonanzen von EHMA (δ = 3.6 ppm, 2H) mit denen der PEOMA-Einheiten (δ = 3.8 ppm, 2H). Im Fall der Emulgatoren **SDE3** bis **SDE5** konnten die Verhältnisse von hydrophoben zu hydrophilen Monomeren durch Vergleich der Integrale der Oxymethylen-Resonanzen von EHMA (δ = 3.6 ppm, 2H) mit den Methylprotonen-Resonanzen des DMAEMA-Monomers (δ = 2.3 ppm, 6H) bestimmt werden.

Tabelle 6.1: *Analytischen Daten der verwendeten SDEs.*

SDE	EHMA[a] / mol-%	PEOMA$_{\sim5}$[a] / mol-%	PEOMA$_{\sim10}$[a] / mol-%	BETAIN[a] / mol-%	M_n [a] / g mol^{-1}	PDI [a]	d_h [b] / nm
SDE1	95	5	-	-	10 200	1,5	126,2
SDE2	95	-	5	-	10 800	2,1	132,8
SDE3	96	-	-	4	11 700	1,6	112,2
SDE4	90	-	-	10	11 100	1,8	129,0
SDE5	86	-	-	14	10 400	1,8	116,8

[a] *Bestimmt mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie.*

[b] *Dynamische Lichtstreuung der verschiedenen Emulgatoren in Toluol nach 3 min Ultraschallbehandlung mit 70 W, gemessen bei verschiedenen Winkeln. 0,1 g Emulgator auf 11,7 g Toluol sowie 1,0 g Wasser.*

Anschließend wurden die emulgierenden Eigenschaften aller dargestellten Copolymere untersucht. Hierdurch sollte geprüft werden, ob die verschiedenen hydrophilen Monomere der Emulgatoren bzw. deren Anteil im Polymer einen Einfluss auf die Größe der Emulsionströpfchen ausübten. Für amphiphile Blockcopolymere konnten Eisenberg *et al.* [24] die Mizellendurchmesser durch die Länge des hydrophilen Blocks einstellen. Als dispergierte Phase wurde 1 g Wasser verwendet. In 11,7 g Toluol, der kontinuierlichen Phase, wurden 0,1 g des jeweiligen SDEs gelöst. Nach Ultraschalleintrag wurden die entstandenen Emulsionen durch Lichtstreuexperimente charakterisiert (**Tabelle 6.1**). Die erhaltenen, mittleren hydrodynamischen Durchmesser befanden sich in einem Bereich von etwa 112 nm bis 132 nm und lagen somit in der Größenordnung des „Standardemulgators“ **SDE1** (126,2 nm). Dies deutete darauf hin, dass die eingesetzten Monomere und die eingesetzten Anteile

keinen negativen Einfluss auf die emulgierenden Eigenschaften ausübten und als Emulgatoren in der inversen Emulsion verwendet werden konnten.

Desweiteren wurden die SDEs über thermogravimetrische Analysen (TGA) charakterisiert (**Abbildung 6.4**). Alle SDEs waren bis etwa 200 °C thermisch stabil und somit für die Synthese der TiO_2-Nanopartikel bis zu diesem Temperaturbereich geeignet. Die Zersetzung der Copolymere war erst bei etwa 450 °C abgeschlossen. Somit musste diese Temperatur beim Sintern erreicht werden, da ansonsten ein Teil des Emulgators auf dem Partikel verblieb und nicht die maximal mögliche Porosität erzielt werden konnte.

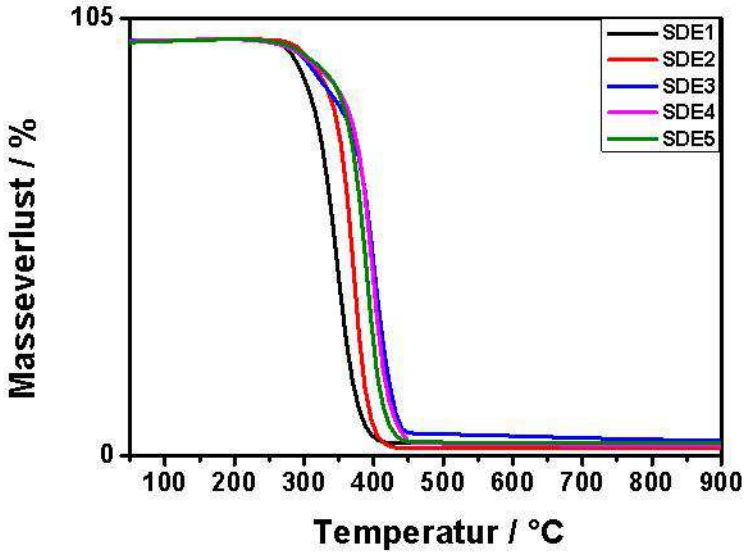


Abb. 6.4: *TGA der Emulgatoren* ***SDE1*** *bis* ***SDE5****.*

6.3 Kristallisation und Sintern

In **Abbildung 6.5** ist der Versuchsaufbau zur Darstellung *in-situ* hydrophobierter TiO_2-Nanopartikel, welche nach dem Sintern Poren aufweisen, schematisch dargestellt.

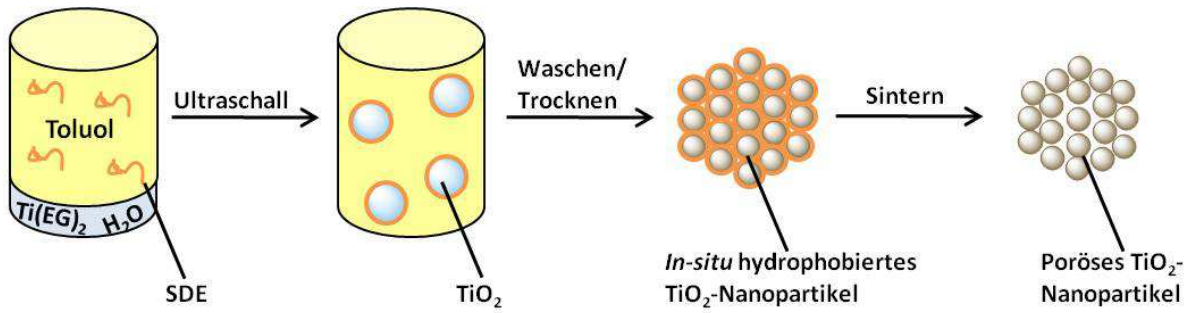


Abb. 6.5: *Reaktionsschema zur Darstellung poröser TiO_2-Nanopartikel über das inverse Emulsionsverfahren.*

Die dispergierte Phase bestand aus 0,1 g $Ti(EG)_2$ gelöst in 1 mL einer 1 N Salzsäure-Lösung. 0,1 g des jeweiligen **SDE** wurden in 11,7 g der kontinuierlichen Phase (Toluol) gelöst. Durch Ultraschalleintrag wurde die Emulsion gebildet und für 24 h bei der entsprechenden Reaktionstemperatur gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile wurden Nebenprodukte durch Waschen mit Wasser entfernt.

Im Anschluss wurden die *in-situ* hydrophobierten TiO_2-Nanopartikel in Toluol redispergiert, für die REM-Untersuchungen auf ein Siliziumwafer getropft und nach dem in **Abbildung 6.6** dargestellten Temperaturprozess gesintert. Dieser Temperaturverlauf wird in der Literatur [25] als optimal für die Kristallitbildung von TiO_2 angesehen.

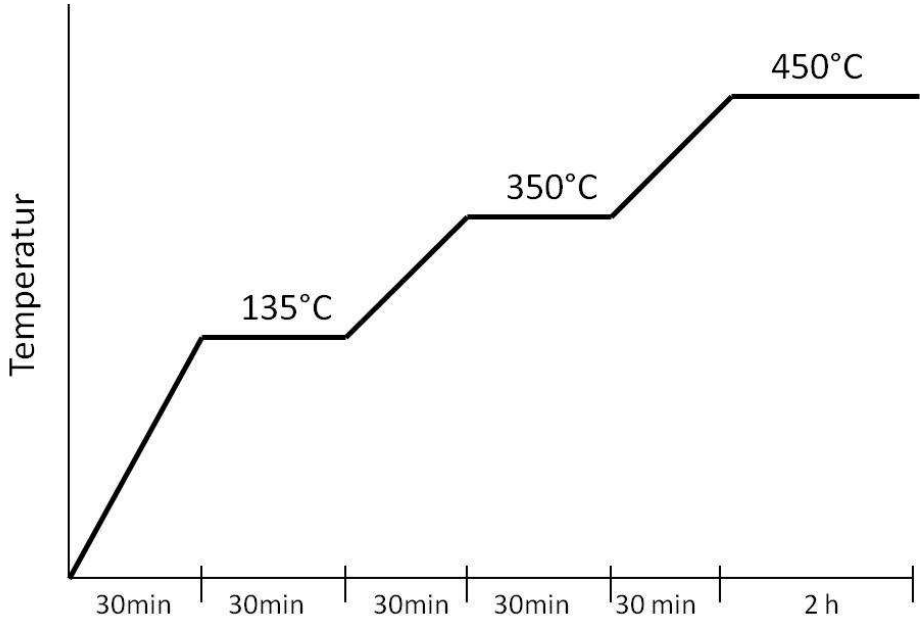


Abb. 6.6: *Temperaturprogramm für das Sintern der TiO_2-Nanopartikel.*

6.3.1 Einfluss der Reaktionstemperatur

Die Geschwindigkeit der Hydrolyse und Kondensation von $Ti(EG)_2$ und damit auch die Struktur sowie Größe der TiO_2-Kristallite werden stark durch die Reaktionstemperatur beeinflusst. [13] Zur Bestimmung der optimalen Reaktionstemperatur in der inversen Emulsion wurden TiO_2-Nanopartikel nach dem in **Abbildung 6.5** beschriebenen Versuchsablauf bei verschiedenen Reaktionstemperaturen hergestellt. Als Emulgator wurde **SDE1** verwendet. Die Reaktionen wurden 24 h bei Temperaturen im Bereich von 25 °C bis 100 °C durchgeführt. In **Tabelle 6.2** sind die Reaktionsparameter und Beobachtungen der durchgeführten Experimente zusammengefasst.

Tabelle 6.2: *Durchgeführte Experimente zur Darstellung in-situ hydrophobierter, formanisotroper TiO_2-NP.*

Probe	Reaktionsbedingungen	d_h [a] / nm	$d_{h\ gesintert}$ [b] / nm	Beobachtung nach dem Sintern
TiO_2-1	50°C, 24 h	75	40	raue Oberfläche, nicht porös
TiO_2-2	75°C, 24 h	80	45	raue Oberfläche, nicht porös
TiO_2-3	100°C, 24 h	80	45	raue Oberfläche, porös

[a] *Bestimmt mittels dynamischer Lichtstreuung. Gemessen bei verschiedenen Winkeln.*

[b] *Bestimmt mittels REM-Messungen. Hierfür wurden 100 Partikel gemessen und die erhaltenen Werte gemittelt.*

Zunächst wurde die anorganische Struktur der erhaltenen Nanopartikel über Pulverdiffraktometrie (PXRD) bestimmt (**Abbildung 6.7**). Es zeigte sich, dass erst bei einer Reaktionstemperatur von 100 °C deutliche Reflexe für die Anatasstruktur des TiO_2 detektiert wurden. Die große Breite und schwache Intensität der Reflexe deutete auf eine geringe Kristallitgröße des anorganischen Materials hin. Das Sintern der Partikel bei 450 °C führte in allen Fällen zu einer Verbesserung der Kristallinität, erkennbar durch die höhere Intensität der Reflexe. Exemplarisch dafür ist das Pulverdiffraktogramm von **TiO_2-3** nach dem Sintern gezeigt (**Abbildung 6.7**).

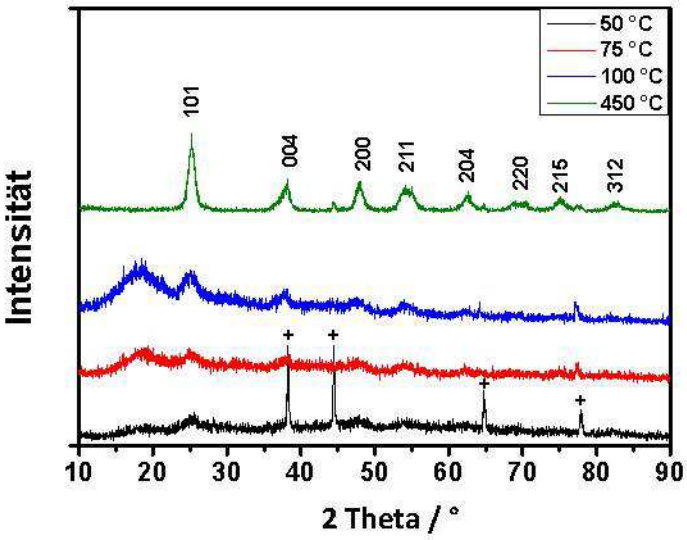


Abb. 6.7: *Pulverdiffraktogramme der Proben **TiO_2-1** bis **TiO_2-3** vor und **TiO_2-3** nach dem Sintern.*

Die Partikel **TiO_2-1** bis **TiO_2-3** wiesen vor dem Sintern, unabhängig von der Reaktionstemperatur, einen mittleren hydrodynamischen Durchmesser von 80 nm ± 5 nm auf (**Tabelle 6.2**). Zur Charakterisierung der Partikelmorphologie wurden die erhaltenen Partikel weitergehend mit Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht (**Abbildung 6.8**). Deutlich zu erkennen war, dass vor dem Sintern alle Partikel eine sphärische Form mit einer glatten Oberfläche aufwiesen, aber keine Poren sichtbar waren (**Abbildung 6.8 oben**). Nach dem Sintern war eine veränderte

Partikelmorphologie bei allen Proben sichtbar (**Abbildung 6.8 unten**). Die Partikel wiesen nun eine raue Oberfläche auf. Bei den gesinterten Proben **TiO_2-1** und **TiO_2-2** konnten jedoch mittels der REM-Untersuchungen keine Poren detektiert werden. Im Gegensatz dazu waren nach dem Sintern der Probe **TiO_2-3,** hergestellt bei 100 °C, poröse, sphärische Partikel sichtbar. Darüber hinaus wiesen die Partikel nach dem Sintern nur noch eine Größe von 45 nm ± 5 nm auf (**Tabelle 6.2**). Dies war auf den nun fehlenden Emulgator zurückzuführen.

Dies bedeute also, dass die für die Darstellung poröser TiO_2-Nanopartikel optimale Reaktionstemperatur bei 100 °C lag. Aufgrund der gemessenen Pulverdiffraktogramme und REM-Untersuchungen wurde vermutet, dass sich bei Temperaturen unter 100°C der Großteil des $Ti(EG)_2$ noch nicht zu TiO_2-Kristalliten umgesetzt hatte. Folglich konnten sich bei diesen Temperaturen keine Poren bilden, da die Bildung der TiO_2-Keime und das Verbrennen des Emulgators gleichzeitig erfolgten.

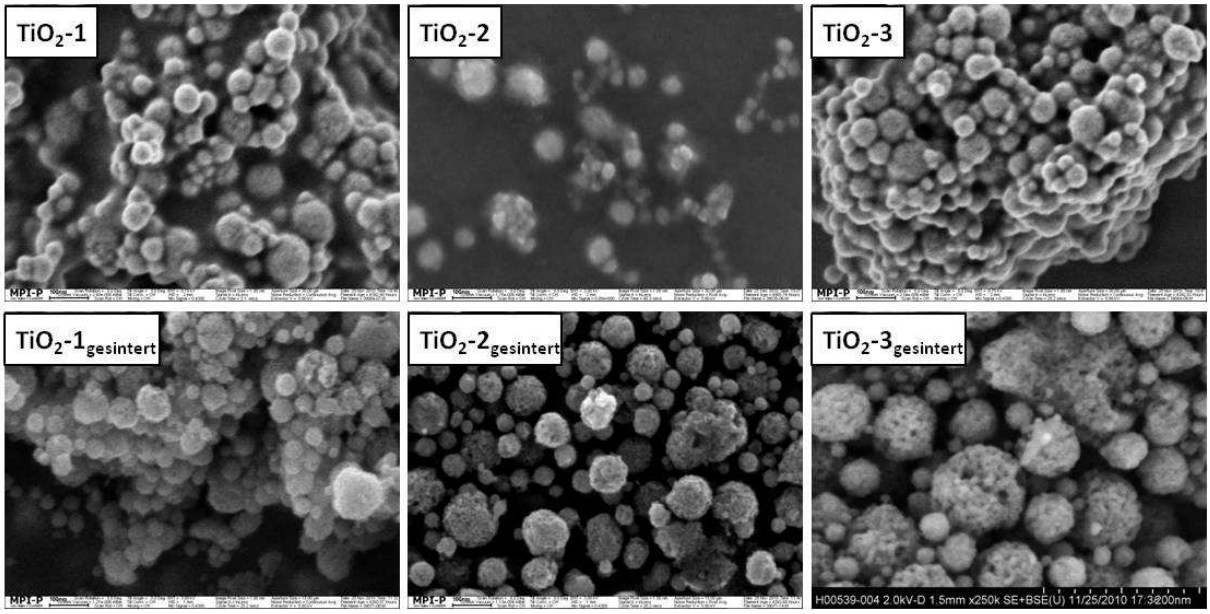


Abb. 6.8: *REM-Aufnahmen der Proben **TiO_2-1** bis **TiO_2-3** vor und nach dem Sintern.*

Um genauere Aussagen zur Bildung der porösen Partikel zu treffen, wurden hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie-Experimente (TEM) mit der gesinterten Probe **TiO_2-3** durchgeführt (**Abbildung 6.9**). In den **Abbildungen 6.9A** und **6.9B** sind Übersichtsaufnahmen dargestellt, in denen sphärische Partikel zu erkennen waren, die einen unterschiedlichen Kontrast aufwiesen. Dies deutete auf eine unterschiedliche Dichte an TiO_2 in den Partikeln hin. Vereinzelt waren auch weiße Stellen in den Partikeln zu erkennen. Dies bedeutete, dass hier kein anorganisches Material vorhanden war. In den **Abbildungen 6.9C** und **6.9D** sind einzelne Partikel hochauflösend dargestellt. Erkennbar war, dass das poröse Partikel aus Nanokristalliten mit einem Durchmesser von etwa 5 nm aufgebaut war (weißer Kreis). Diese hatten sich während der Reaktion ungeordnet zu

einem Partikel zusammengelagert. Die weißen Linien geben die Richtung der Gitterebene der Nanokristallite an und zeigten keine Orientierung derselbigen, was auf den in **Abbildung 6.2** dargestellten Bildungsmechanismus der porösen TiO_2-Nanopartikel hinwies. Der Unterschied zur Bildung der ZnO-Nanostäbe aus **Kapitel 2** lag darin, dass die primären Nanokristallite hier unregelmäßig geformt waren und sich deshalb während der Aggregation nicht als dichtgepackte Kugel zusammenlagern konnten. Als Resultat verblieben Hohlräume, die teilweise vom Emulgator aufgefüllt wurden. Durch das Sintern entstanden daraus dann die Poren in den TiO_2-Nanopartikeln. Der gefundene Gitterabstand der Kristallite betrug den für die (101)-Kristallfläche der Anatasstruktur charakteristischen Wert von 0,35 nm. [13]

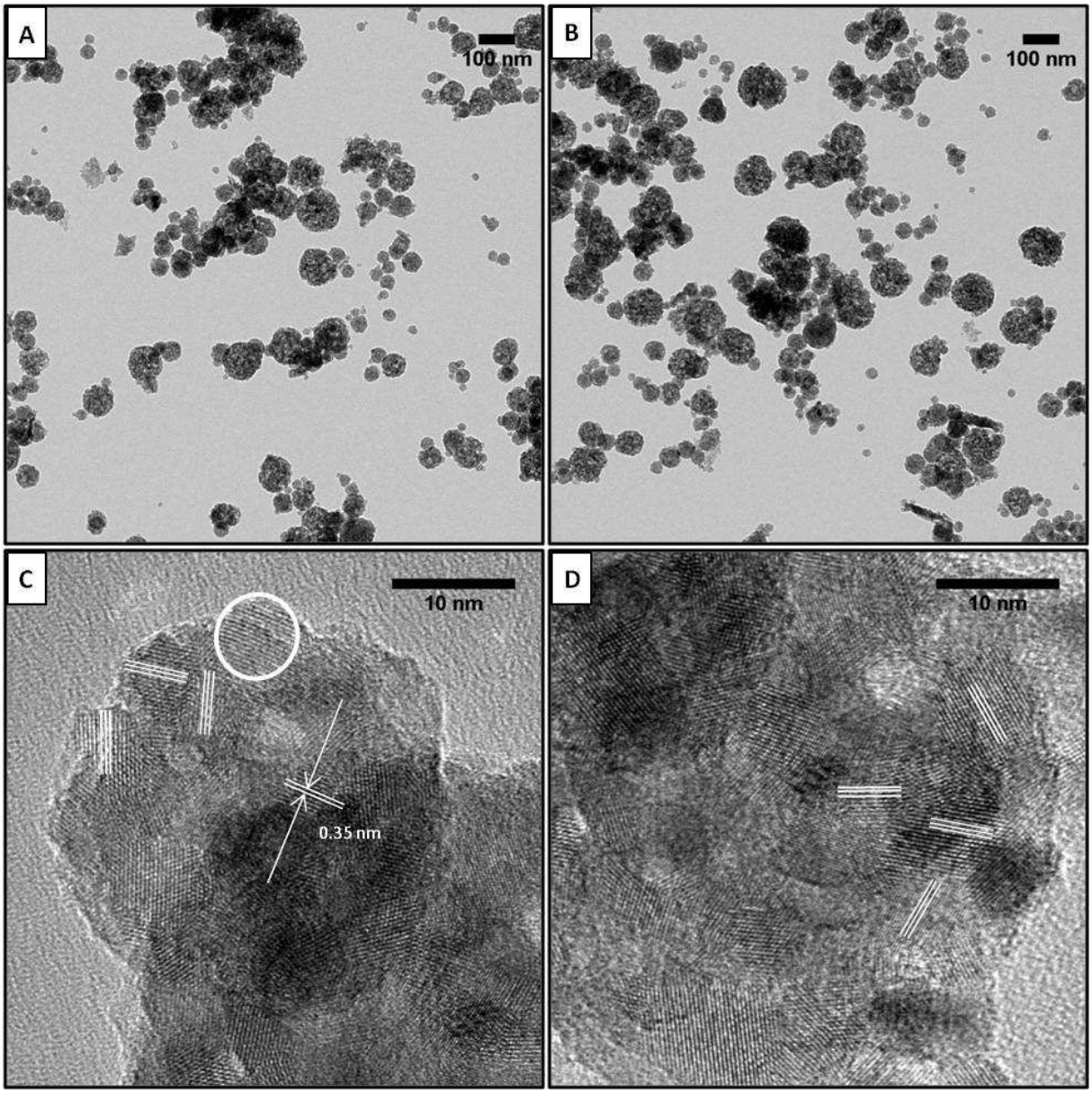


Abb. 6.9: *(HR)TEM-Aufnahmen der Probe* ***TiO_2-3****.*

6.3.2 Einfluss von verschiedenen Struktur-dirigierenden Emulgatoren

Nachdem gezeigt wurde, dass durch Verwendung von **SDE1** poröse TiO_2-Nanopartikel erzeugt werden konnten, wurde der Einfluss verschiedener **SDEs** auf die Morphologie der Partikel untersucht. Neben der Verwendung von EO-haltigen SDEs (**TiO_2-3** und **TiO_2-4**) und Emulgatoren, die ionische Gruppen enthielten (**TiO_2-5** bis **TiO_2-7**), wurde darüber hinaus versucht, durch Zugabe eines wasserlöslichen Initiators, welcher bei höheren Temperaturen unter Freisetzung von Stickstoff zerfällt, mehr Poren in den Partikeln zu generieren. Der Versuchsablauf ist in **Abbildung 6.10** dargestellt.

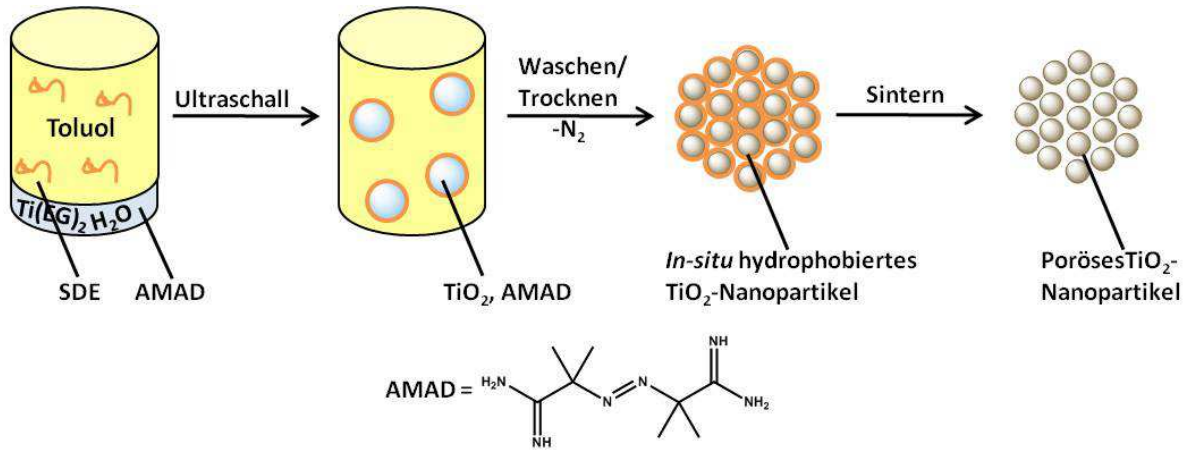


Abb. 6.10: *Reaktionsschema zur Darstellung poröser TiO_2-Nanopartikel über das inverse Emulsionsverfahren unter Zugabe von AMAD.*

Im Gegensatz zur ursprünglichen Versuchsdurchführung (**Abbildung 6.5**) wurde 2,2‘-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid (AMAD) zu der wässrigen $Ti(EG)_2$-Lösung hinzugegeben. Dieser Initiator hat eine Halbwertszeit von 10 h bei einer Temperatur von 56 °C. [18] Durch das freiwerdende Gas sollten die Hohlräume zwischen den Kristallkeimen noch vergrößert werden. Als Emulgator wurde das Copolymer **SDE1** verwendet. In **Tabelle 6.3** sind die experimentellen Parameter und Beobachtungen aller durchgeführten Experimente zusammengefasst.

Tabelle 6.3: *Durchgeführte Experimente zur Darstellung in-situ hydrophobierter, formanisotroper TiO_2-NP.*

Probe	SDE	PEOMA$_{\sim 5}$[a] / mol-%	PEOMA$_{\sim 10}$[a] / mol-%	BETAIN[a] / mol-%	d_h[a] / nm	$d_{h\ gesintert}$[b] / nm	Gesinterte Partikel
TiO_2-3	**SDE1**	5	-	-	80	45	Rau, porös
TiO_2-4	**SDE2**	-	5	-	60	40	Rau, porös
TiO_2-5	**SDE1**	5	-	-	65	45	Rau, nicht porös
TiO_2-6	**SDE1**	5	-	-	65	45	Rau, porös
TiO_2-7	**SDE3**	-	-	4	70	45	Rau, nicht porös
TiO_2-8	**SDE4**	-	-	10	75	40	Rau, nicht porös
TiO_2-9	**SDE5**	-	-	14	70	40	Rau, nicht porös

[a] *Bestimmt mittels dynamischer Lichtstreuung. Gemessen bei verschiedenen Winkeln.*

[b] *Bestimmt mittels REM-Messungen. Hierfür wurden 100 Partikel gemessen und die erhaltenen Werte gemittelt.*

Zunächst wurden für den Nachweis der Bildung des TiO_2 alle Proben mit PXRD untersucht. In allen Fällen konnte die Reflexe der Anatasstruktur festgestellt werden. Exemplarisch sind die Pulverdiffraktogramme der Proben **TiO_2-3** und **TiO_2-4** in **Abbildung 6.11** dargestellt. Die erhaltenen Reflexbreiten aller Proben lagen in einem ähnlichen Bereich. Der (101)-Reflex des Anatas wurde zur Bestimmung der Kristallitgröße über die Scherrer-Gleichung herangezogen. In allen Fällen konnte eine Kristallkeimgröße von etwa 5 nm berechnet werden. Dies wies darauf hin, dass sich die Kristallitgrößen aller Proben ähnelten. Diese ermittelten Werte waren damit genauso groß wie die durch HRTEM-Experimente gefundenen Keimgrößen. Aus diesen Daten konnte geschlussfolgert werden, dass weder die Art der verwendeten hydrophilen Monomere noch die Zusammensetzung der Emulgatoren einen Einfluss auf die Kristallitgröße ausübten.

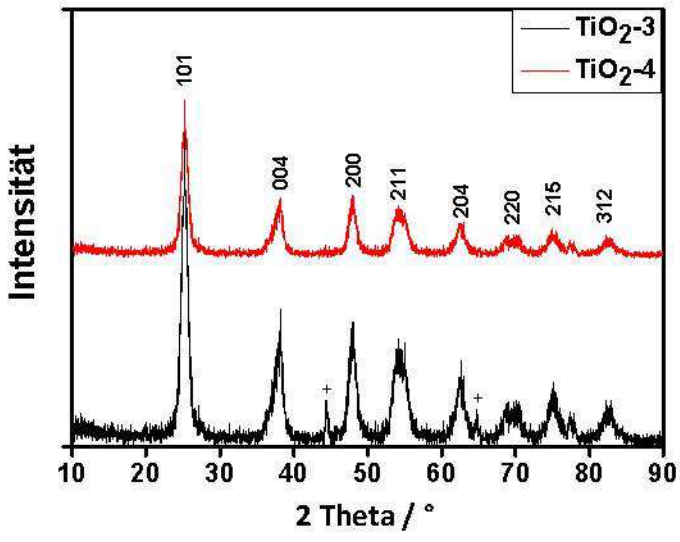


Abb. 6.11: *Pulverdiffraktogramme der Probe **TiO_2-3** und **TiO_2-4**.*

Unabhängig von dem verwendeten Emulgator wiesen die Partikel **TiO_2-3** bis **TiO_2-9** vor dem Sintern mittlere hydrodynamische Durchmesser von 70 nm ± 10 nm auf. Nach der thermischen Behandlung betrugen diese nur noch 45 nm ± 5 nm (**Tabelle 6.3**). Dies war ein Resultat des nun fehlenden Emulgators.

Die Morphologie der Partikel der Proben **TiO_2-3** bis **TiO_2-9** wurde weitergehend mit hochauflösenden REM-Experimenten untersucht (**Abbildung 6.12**). Die Emulgatoren **SDE1** und **SDE2**, welche PEOMA als hydrophiles Monomer enthielten, führten zu Partikeln, die sowohl rau als auch porös waren (**Abbildung 6.12, TiO_2-3** und **TiO_2-4**). Darüber hinaus hatte auch die Anzahl der EO-Einheiten einen Einfluss auf die Partikelmorphologie. Eine höhere Anzahl an EO-Gruppen führte zu einer raueren Partikeloberfläche. Es wurde vermutet, dass sich durch die erhöhte Anzahl an EO-Einheiten mehr Kristallisationszentren pro Emulsionströpfchen bildeten, die zu sehr unregelmäßig geformten Kristalliten führten. Als Resultat dessen konnten sich diese Kristallite nicht sehr dicht im Laufe der Reaktion zusammenlagern. Es zeigte sich, dass 2 mg von 2,2‘-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid (AMAD) keinen Einfluss auf die Morphologie ausübte (**TiO_2-5**). Erst ab einer Zugabe von 10 mg AMAD (**TiO_2-6**) konnte eine deutliche Zunahme an Poren, im Vergleich zu Probe **TiO_2-3**, festgestellt werden (**Abbildung 6.12**). Besonders drastisch wurde die Zunahme an Poren bei kleinen Partikeln. Bei Verwendung von Emulgatoren, die zwitterionische Einheiten enthielten (**TiO_2-7** bis **TiO_2-9**), wiesen die TiO_2-Partikel zwar eine Oberflächenrauheit, aber keine Porosität auf. Offenbar waren hier die primären Nanokristallite regelmäßiger geformt, wodurch dichter gepackte Partikelaggregate entstanden. Die Arbeitsgruppe um Wang *et al.* berichtete, dass Ammoniumgruppen selektiv an die Anataskristallflächen parallel zur c-Achse adsorbierten und so zu ellipsoiden, hydrophilen TiO_2-Nanopartikeln führten. [17] Somit war es möglich, dass **SDE3**, **SDE4** und **SDE5** zu regelmäßig geformten Nanokristalliten führten, was die Bildung von Poren verhinderte.

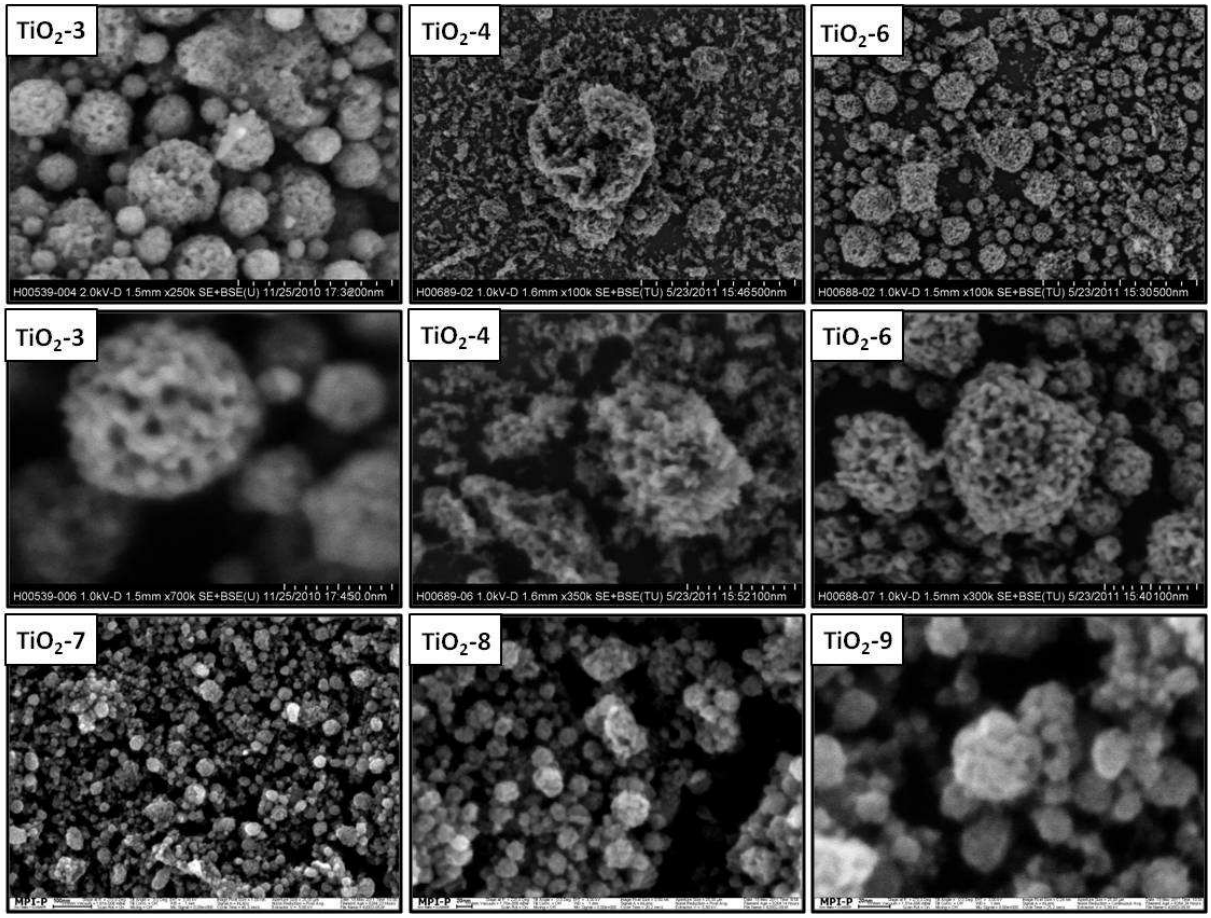


Abb. 6.12: *(HR)REM-Aufnahmen der Proben* ***TiO$_2$-3*** *bis* ***TiO$_2$-7*** *und* ***TiO$_2$-9*** *nach dem Sintern.*

Um die mittels REM gefundenen Morphologieunterschiede noch genauer zu beschreiben und zu quantifizieren, wurden BET-Messungen der verschiedenen Proben durchgeführt. Die gemessenen Stickstoff-Sorptionen sind in **Abbildung 6.13** dargestellt. In der Literatur werden sechs verschiedene Physisorptionsisothermen beschrieben, die Auskunft über die Größe und Form der Poren geben. [21] Das auffälligste Merkmal der gemessenen Stickstoff-Sorptionen war das irreversible Sorptionsverhalten, welches sich als hystereseähnlicher Kurvenverlauf widerspiegelte. Erst bei einem relativen Druck von p/p_0 = 0,85 für **TiO$_2$-3** und **TiO$_2$-4** sowie 0,75 für **TiO$_2$-6** trafen sich die Sorptions- und Desorptionskurve. Aufgrund dessen konnten diese Proben in Klasse IV [21] eingeteilt werden und wiesen auf mesoporöse Materialien hin. [22] Die erhaltene Hysterese war Resultat des Kapillareffekts, welcher während der Adsorption in einer Multilagenordnung auftritt. Das Vorhandensein dieses teilweise irreversiblen Kurvenverlaufs war die Folge von metastabilen Zuständen, wodurch das Adsorbat während der Desorption eingeschlossen wurde. Bemerkenswert war der starke Anstieg der Gasaufnahme bei einem relativen Druck von p/p_0 = 1 im Fall der Probe **TiO$_2$-4.** Dies ist ein Zeichen für die Kondensation von Stickstoffmolekülen in sehr große Makroporen. [23] Offenbar resultierte eine Erhöhung des EO-Anteils im Stabilisator in einer Vergrößerung der Poren. In der inversen Emulsion befinden sich die polaren Einheiten der Emulgatoren in der dispergierten Phase, und die primären

anorganischen Kristallite bilden sich an diesen Gruppen. [16] Bei **TiO_2-4** wurde der Emulgator mit dem größten Anteil an EO-Gruppen (10 pro Monomer) aller Stabilisatoren verwendet. Eine mögliche Erklärung für die hohen Porendurchmesser könnte gewesen sein, dass die längeren EO-Ketten zu größeren Kristalliten führten. Die größeren Kristallisationskeime aggregierten dann auch zu Kolloiden mit einem größeren Porendurchmesser.

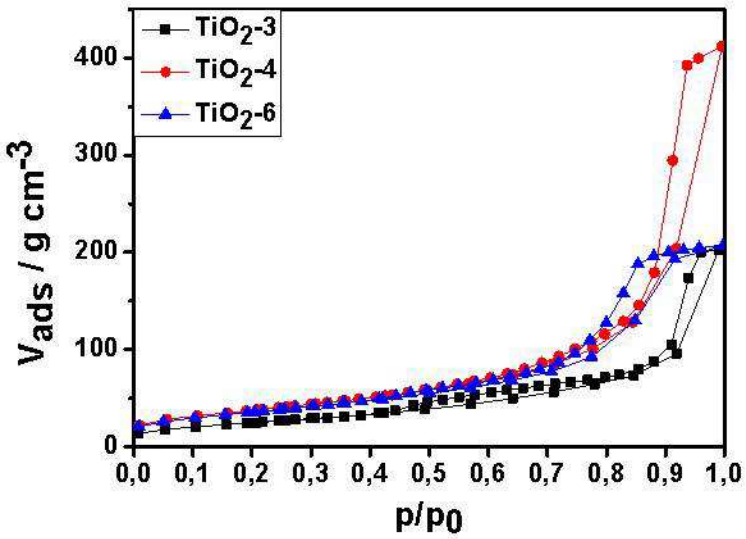


Abb. 6.13: *Stickstoff-Sorptionen der gesinterten Proben **TiO_2-3**, **TiO_2-4** und **TiO_2-6**.*

Die aus den BET-Messungen erhaltenen spezifischen Oberflächen sind in **Tabelle 6.4** zusammengefasst und beweisen die Porosität der Partikel **TiO_2-3**, **TiO_2-4** und **TiO_2-6**. Die spezifischen Oberflächen lagen im Bereich von 90 m^2g^{-1} bis 140 m^2g^{-1} und die Porengröße im Bereich von 10 nm bis 18 nm. Der Vergleich der Probe **TiO_2-3** mit **TiO_2-6** zeigte, dass durch den gebildeten Stickstoff des hinzugegebenen Initiators AMAD die spezifische Oberfläche vergrößert werden konnte. Offenbar bildeten sich durch das freiwerdende Treibgas vermehrt kleinere Poren, da sich die durchschnittliche Porengröße von **TiO_2-3** (13,6 nm) zu **TiO_2-6** (10,0 nm) verringerte. Dies deckte sich mit den beobachteten Partikelmorphologien der REM-Ergebnisse in **Abbildung 6.12**. Die Probe **TiO_2-4** wies die höchste Porosität (140 m^2g^{-1}) und die höchste Porengröße (18,6 nm) aller Partikel auf. Als Grund für die großen Porendurchmesser wurde die über REM-Untersuchungen gefundene Rauheit der Kristallite angenommen, die eine dichte Packung dieser Kristallite verhinderte. Somit resultierte eine Verdopplung der EO-Einheiten im Emulgator in einer Vergrößerung der Porosität und Porengröße um etwa 50 %. Der naheliegende Gedanke einer weiteren Erhöhung der Porosität durch eine erneute Steigerung der polaren Gruppen wurde durch die Tatsache verhindert, dass solche Emulgatoren nur zu einer unzureichenden Hydrophobierung der Partikel führten. Im Gegensatz dazu zeigten die durch zwitterionische Emulgatoren hergestellten Partikel (**TiO_2-7** bis **TiO_2-9**) nur sehr geringe spezifische

Oberflächen. Dies bestätigte die über REM-Untersuchungen beobachtete Abwesenheit von offenen Poren.

Tabelle 6.4: *Porengröße und spezifische Oberfläche der porösen TiO_2-Partikel bestimmt durch BET-Messungen.*

Probe	Spezifische Oberfläche / m^2g^{-1}	Porengröße / nm
TiO_2-3	89 ± 12	13,6 ± 0,8
TiO_2-4	134 ± 25	18,4 ± 1,6
TiO_2-6	126 ± 13	10,0 ± 1,2
TiO_2-7	8 ± 2	-
TiO_2-8	17 ± 2	-
TiO_2-9	12 ± 4	-

In der Literatur sind mehrere Beispiele von kristallinen, porösen TiO_2-Partikeln beschrieben. 2 bis 5 µm große Anataspartikel bestehend aus Kristalliten mit einem Durchmesser von 10 nm, konnten mittels einer Hochtemperatursynthese synthetisiert werden. [19] Diese Partikel wiesen eine spezifische Oberfläche von 148 m^2g^{-1} auf. Mesoporöse TiO_2-Nanopartikel mit einer spezifischen Oberfläche von 700 m^2g^{-1} wurden ebenfalls beschrieben. [20] Diese waren jedoch nicht thermisch stabil. Nach dem Sintern betrug die spezifische Oberfläche nur noch 50 m^2g^{-1}. Mittels einer Miniemulsionstechnik wurden 200 nm große poröse TiO_2-Partikel dargestellt, [13] welche nach der thermischen Behandlung immer noch eine spezifische Oberfläche von 300 m^2g^{-1} aufwiesen. Die spezifischen Oberflächen der in dieser Arbeit vorgestellten Partikel waren somit geringer als die in der Literatur beschriebenen Spitzenwerte. Jedoch waren bei allen aufgeführten Literaturbeispielen die erhaltenen Partikel größer als die in dieser Arbeit synthetisierten Nanopartikel. Wie in der Einleitung beschrieben, sollten die Durchmesser der Partikel jedoch im Bereich von etwa 50 nm liegen, um optimale Wirkungsgrade bei Farbstoffsolarzellen zu erzielen. Darüber hinaus sind die hier beschriebenen Partikel mit einem amphiphilen Copolymer hydrophobiert. Als Folge der hohen kolloidalen Stabilität können selbst hochkonzentrierte Dispersionen aggregatfrei verarbeitet werden.

6.4 Verwendung *in-situ* hydrophobierter, poröser Titandioxid-Nanopartikel in Farbstoffsolarzellen

Nach der Diskussion der Partikelmorphologie sollte untersucht werden, ob die gefundenen Unterschiede in der Partikelrauheit und Porosität einen Einfluss auf den Wirkungsgrad von Farbstoffsolarzellen ausübten. Hierfür wurden etwa 2 µm dicke TiO_2-Filme benötigt. [30] Alle Versuche, diese Schichtdicken über Doctor-Blading zu erreichen, führten jedoch zu inhomogenen Filmen. Mittels Spin-Coating verarbeitete Filme ergaben hingegen homogene TiO_2-Schichten. Hierfür wurden 200 mg an TiO_2-Nanopartikeln in 10 ml Toluol redispergiert. Die entstandene Dispersion wurde für 24 h bei 100 °C gerührt und dann auf ein Volumen von 3 mL eingeengt. Die erhaltene hochviskose Paste wurde dann bei verschiedenen Drehgeschwindigkeiten mittels Spin-Coating verarbeitet (**Tabelle 6.5**) und gesintert.

Tabelle 6.5: *Durchgeführte Experimente zur Darstellung dünner TiO_2-Filme.*

Probe	Drehgeschwindigkeit Spincoater / U min^{-1}	Schichtdicke [a] / µm
TiO_2-Film1	1200	0,5
TiO_2-Film2	900	0,7
TiO_2-Film3	600	1,2
TiO_2-Film4	300	2,1

[a] *Mittels Step-Profiler bestimmt.*

Die erhaltenen Schichtdicken konnten in einem Bereich von 0,5 µm bis 2,1 µm reproduzierbar eingestellt werden. Jedoch blätterten die Filme nach dem Sintern auf der FTO-Oberfläche ab. Um die Ursache für die mangelnde Stabilität der TiO_2-Schicht zu erkunden, wurden diese mit REM-Experimenten näher untersucht. Die REM-Aufnahmen von **TiO_2-Film4** in **Abbildung 6.14** zeigten, dass die TiO_2-Schicht von Rissen durchzogen war. Es wurde vermutet, dass diese der Grund für die geringe Beständigkeit waren. Um den Zeitpunkt der Rissbildung festzustellen, wurden während des Sinterns Proben genommen und mittels REM untersucht. Es wurde ersichtlich, dass erst nach der letzten Steigerung der Temperatur auf 450 °C Risse auftraten. Hieraus wurde geschlussfolgert, dass die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von TiO_2 (17,4 10^{-6} /°C) [34] und Glas (8,5 10^{-6} /°C) [35] für die Rissbildung verantwortlich waren.

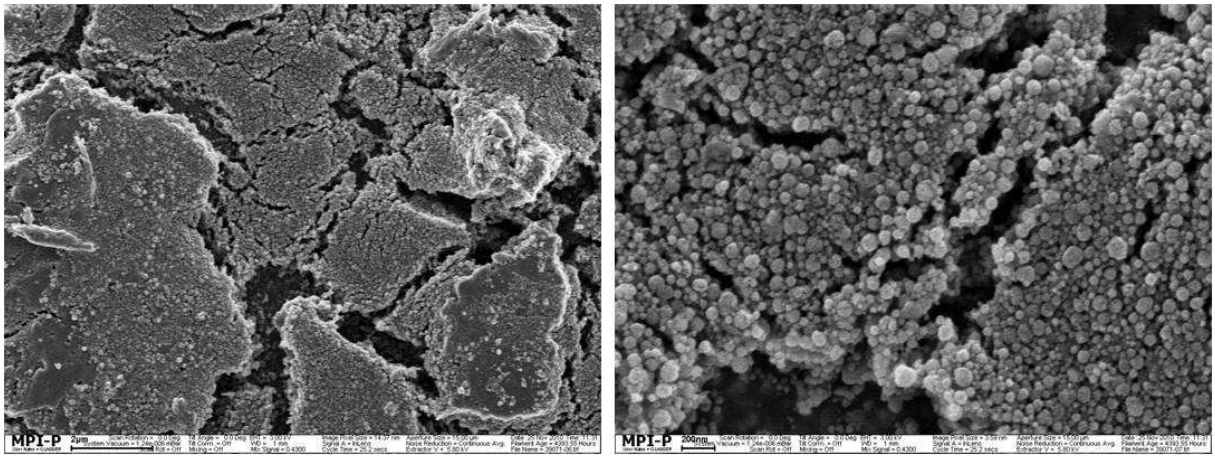


Abb. 6.14: *REM-Aufnahmen von* ***TiO_2-Film4****. nach dem Sintern.*

Deshalb wurde das ursprüngliche Temperaturprogramm variiert. Die langsamere Abkühlphase (**Abbildung 6.15**) resultierte in einem deutlichen Rückgang an Rissen, wodurch stabilere Filme erhalten wurden.

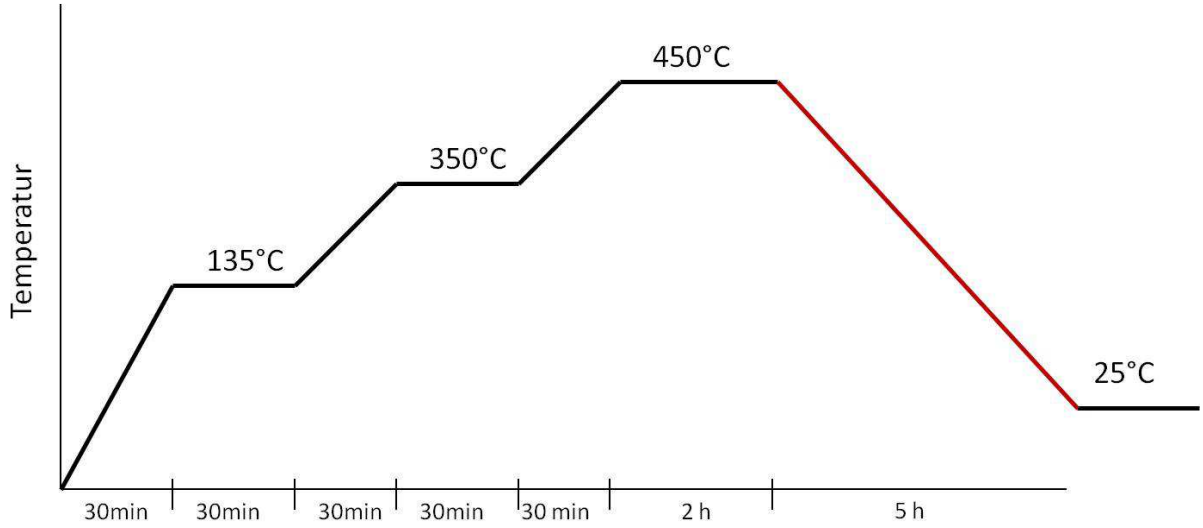


Abb. 6.15: *Verändertes Temperaturprogramm zum Sintern der TiO_2-Partikel.*

Die in **Abbildung 6.16** dargestellten REM-Aufnahmen der mittels angepassten Sinterprozess hergestellten Probe **TiO_2-Film4** zeigten, dass eine homogene TiO_2-Schicht vorlag.

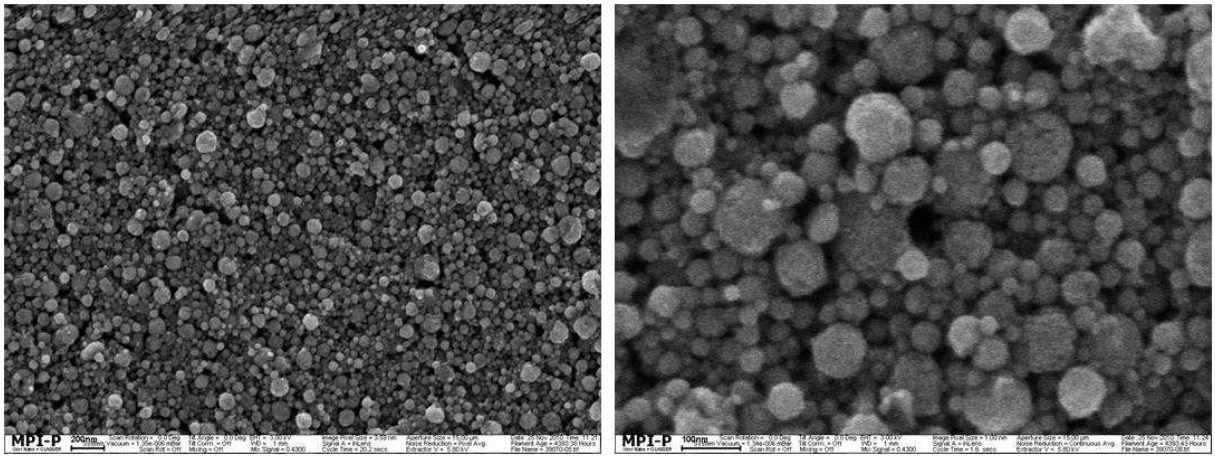


Abb. 6.16: *REM-Aufnahmen von* ***TiO_2-Film4*** *nach dem Sintern.*

Nachdem die Stabilität der Filme gewährleistet war, wurden die porösen TiO_2-Nanopartikel **TiO_2-3**, **TiO_2-4**, **TiO_2-6** und die kommerziell erhältliche TiO_2-Paste **DSL 18NR-T** (Partikeldurchmesser ~ 20 nm) zu TiO_2-Filmen mit einer Dicke von 2,0 µm auf FTO-Gläser verarbeitet. Für alle vier Proben wurden der rutheniumbasierende Farbstoff N719 [26] und der Elektrolyt EL-HSE [27] verwendet. In **Abbildung 6.17** sind digitale Fotos der gesinterteten TiO_2-Filme dargestellt und die daraus aufgebauten Farbstoffsolarzellen nach den Experimenten gezeigt.

Abb. 6.17: *Digitale Fotos von gesinterten TiO_2-Filmen und der darauf aufgebauten Farbstoffsolarzellen.*

Die gemessenen Werte der Untersuchungen sind in **Tabelle 6.6** zusammengefasst. Die detektierten Leerlaufspannungen (V_{OC}) und Füllfaktoren (FF) wiesen keine großen Unterschiede zwischen den einzelnen Proben auf. Dies war erwartet, da die verschiedenen Partikel alle im gleichen Größenbereich waren und somit ein ähnliches Packungsverhalten zeigen. [28] Unterschiede waren in der Kurzschlussstromdichte (I_{SC}) und den erhaltenen Wirkungsgraden (η) feststellbar. Obwohl die spezifischen Oberflächen und Porositäten für **TiO_2-4** und **TiO_2-6** höher sind als die von **TiO_2-3**, zeigten sie geringere Wirkungsgrade als **TiO_2-3** und **DSL 18NR-T**. Die BET-Untersuchungen hatten gezeigt, dass im Gegensatz zu **TiO_2-3** für **TiO_2-4** größere Poren und für **TiO_2-6** kleinere Poren entstanden waren. Beide Fälle beinhalten sowohl Vor- als auch Nachteile. So erlauben größere Poren eine einfachere Zugänglichkeit des adsorbierten Farbstoffs. Dahingegen besitzen Partikel mit kleineren Poren eine größere Oberfläche und ermöglichen somit die Adsorption von mehr Farbstoff. Dadurch

erhöhen sich die Menge an absorbiertem Licht und die Anzahl an generierten Elektronen. Dem gegenüber steht, dass durch die kleineren Poren auch eine größere Anzahl an Keimgrenzen entstehen, die von den Elektronen passiert werden müssen. Dies führt zu einer höheren Wahrscheinlichkeit des Abfangens von Elektronen. [29] Somit bedeutete eine große spezifische Oberfläche nicht zwangsläufig einen hohen Wirkungsgrad. Offenbar besaß Probe **TiO_2-3** für die gegebenen experimentellen Parameter (wie z.B. verwendeter Farbstoff, TiO_2-Schichtdicke, Art der Prozessierung) die optimalen Porengrößen und spezifischen Oberflächen aller hergestellten Nanopartikel.

Abb. 6.6: *Gemessenen physikalischen Größen der Farbstoffsolarzellen. Daten von Yanfei Zhao.*

Cell	I_{sc} / mA cm^{-2}	V_{oc} / V	FF	η / %
TiO_2-3	11,976	0,68	0,313	2,65
TiO_2-4	11,316	0,7	0,297	1,95
TiO_2-6	11,241	0,63	0,288	1,98
DSL 18NR-T	11,453	0,74	0,299	2,53

6.5 Zusammenfassung & Bewertung

Das Ziel der in diesem Kapitel beschriebenen Untersuchungen lag in der Synthese poröser TiO_2-Nanopartikel mittels der in **Kapitel 2** vorgestellten inversen Emulsionstechnik. Es konnten Kolloide mit einem mittleren Durchmesser von etwa 50 nm hergestellt werden, die in Abhängigkeit der verwendeten Struktur-dirigierende Emulgatoren (SDE) zu sphärischen Partikeln mit unterschiedlicher Morphologie bzw. Porosität führten. Alle verwendeten SDEs unterschieden sich einzig in dem hydrophilen Monomer. Amphiphile Copolymere mit quartären Ammoniumgruppen führten nicht zu porösen Partikeln, da diese hydrophilen Gruppen in der Bildung einheitlich geformter primärer Kristallite resultierten. Diese lagerten sich dann im Laufe der Reaktion zu dichtgepackten TiO_2-Kolloiden zusammen, wodurch keine Poren entstanden. Die Verwendung Ethylenoxid-haltiger SDEs induzierte eine Porosität der TiO_2-Nanopartikel, da die primären Anataskristallite sehr uneinheitlich geformt waren und nach deren ungeordneten Zusammenlagerung größere Zwischenräume hinterließen. Durch anschließendes Sintern konnte der Emulgator entfernt werden, was die Bildung der Poren zur Folge hatte. Die Variation der Anzahl der EO-Einheiten in den SDEs erlaubte die Einstellung der Porosität der Partikel. Durch Zugabe einer Azoverbindung, welche während der Bildung der TiO_2-Nanopartikel unter Freisetzung von Stickstoff zerfiel, konnte die Porosität

vergrößert werden. Die höchsten über BET-Untersuchungen bestimmten spezifischen Oberflächen betrugen etwa 140 m^2g^{-1}.

Zwar sind bereits mesoporöse Anataspartikel in der Literatur [13, 19, 20] beschrieben, jedoch sind diese nur durch niedermolekulare Tenside stabilisiert, wodurch die Zugabe weiterer Emulgatoren für deren Prozessierung notwendig wird. Die Sonderstellung der in dieser Arbeit beschriebenen Partikel beruht, neben der Einfachheit der Synthese, auf ihrer Hydrophobierung, wodurch diese eine hervorragende kolloidale Stabilität aufweisen. Deshalb wurden diesen porösen TiO_2-Nanopartikel zur Herstellung dünner TiO_2-Schichten für Farbstoffsolarzellen verwendet. Hierzu wurden hochkonzentrierte Pasten aus *in-situ* hydrophobierten TiO_2-Nanopartikeln in Toluol mittels Spin-Coating zu dünnen Filmen mit einer Dicke von 2,0 µm verarbeitet. Infolge der ausgezeichneten Hydrophobierung der Kolloide konnte, im Gegensatz zu den literaturbekannten Ansätzen, auf die Zugabe weiterer Emulgatoren in diesem Verarbeitungsschritt verzichtet werden. Nach dem Sintern wurden nanoporöse Anatasfilme erhalten. Die TiO_2-Nanopartikel mit einer Porengröße von 14 nm und einer spezifischen Oberfläche von 90 $m^2\ g^{-1}$ ergaben Wirkungsgrade, die um etwa 5 % höher lagen als die mit kommerziell erhältlichen Anataspartikeln. Nanopartikel mit größeren bzw. kleineren Poren und Oberflächen zeigten dahingegen schlechtere Ergebnisse. Dies deutete darauf hin, dass nicht allein die Porosität die Eignung der Partikel für Farbstoffsolarzellen bestimmte, sondern die Partikelgröße und die Partikelgrößenverteilung einen großen Einfluss auf den Wirkungsgrad der Farbstoffsolarzelle ausübten. Um den Zusammenhang zwischen Partikelgröße und deren photokatalytischer Aktivität zu studieren, wäre es für zukünftige Untersuchungen denkbar, die erhaltenen Partikel mittels Ultrazentrifugation in die einzelnen Partikeldurchmesser aufzutrennen und dann deren photokatalytische Aktivität genauer zu untersuchen.

6.6 Literatur

[1] Z. Thang, C. Wang, R. Zakaria, Y. Ying, *J. Phys, Chem. B* **1998**, *102*, 10871.

[2] K. Fukushima, I. Yamada, *J. Appl. Phys.* **1989**, *65*, 619.

[3] N. G. Park, J. van de Lagemaat, A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 8989.

[4] L. Kavan, M. Grätzel, J. Rathousky, A. Zukalb, *J. Elektrochem. Soc.* **1996**, *143*, 394.

[5] W. P. Hsu, R. Yu, E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.* **1993**, *156*, 56.

[6] W. Wang, B. Gu, L. Liang, W. A. Hamilton, D. J. Wesolowski, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 14789.

[7] H. Zhang, J. F. Banfield, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2073.

[8] C. C. Wang, J. Y. Ying, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3113.

[9] H. Shibata, T. Ogura, T. Mukai, T. Ohkubo, H. Sakai, M. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16396.

[10] E. Matijevic, M. Budnik, L. Meites, *J. Colloid Interface Sci.* **1977**, *61*, 302.

[11] A. Testino, I. R. Bellobono, V. Buscaglia, C. Canevali, M. D'Arienzo. S. Polizzi, R. Scotti, F. Morazzoni, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3564.

[12] P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Nature* **1998**, *396*, 152.

[13] R. Rossmanith, C. K. Weiss, J. Geserick, N. Hüsing, U. Hörmann, U. Kaiser, K. Landfester, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5768.

[14] T. Peng, D. Zhao, K. Dai, W. Shi, K. Hirao, *J. Phys. Chem.* B **2005**, *109*, 4947.

[15] X. Jiang, T. Herricks, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1205.

[16] V. Khrenov, M. Klapper, M. Koch, K. Müllen, *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 95.

[17] X. P. Zhou, Z. F. Peng, Z. Q. Wang, X. Q. Wang, *Coll. J.* 2008, *70*, 26.

[18] Sigma-Aldrich, Produktnummer: 440914.

[19] S.-J. Kim, S.-D. Park, Y. H. Jeong, *J. Am. Ceram. Soc.* **1999**, 82, 927.

[20] D. M. Antonielli, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, 30, 315.

[21] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603.

[22] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*; Academic Press: London, **1999**.

[23] L. Jimenez, Dissertation, *Phosphonic Acid-Containing Molecules as Proton Conductors and Linkers for Hybrid Materials* **2011**.

[24] M. Moffitt, K. Khougaz, A. Eisenberg, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 95.

[25] M. Yin, *Dissertation*, **2010**.

[26] R. Thitima, C. Patcharee, S. Takashi, Y. Susumu, *Solid-State Electronics* **2009**, *53*, 176.

[27] https://secure.dyesol.com/index.php?template=Individual+Product&itemid=27&catid=6

[28] T. P. Chou, Q. Zhang, G. E. Fryxell, G. Cao, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6296.

[29] B. A. Gregg, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1215.

[30] F. Gao, Y. Wang, J. Zhang, D. Shi, M. Wang, R. Humphry-Baker, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Chem. Commun.* **2008**, *23*, 2635.

[31] X. Jiang, T. Herricks, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2003**, *14*, 1205.

[32] S. F. Wuister, I. Swart, F. van Driel, S. G. Hickey, C. de Mello Donega, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 503.

[33] G. F. Meijs, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Polym. Bull.* 1990, *24*, 501.

[34] N. Jagtap, M. Bhagwat, P. Awati, V. Ramaswamy, *Thermochimica Acta* **2005**, *427*, 37.

[35] http://en.wikipedia.org/wiki/Thermal_expansion_coefficient

7. AMPHIPOLARE POLYMERE FÜR SUPERHYDROPHOBE OBERFLÄCHEN

7.1 Einleitung

In den vorangegangenen Kapiteln wurden amphiphile statistische Polymere verwendet, um anorganische Nanopartikel zu hydrophobieren, ein formanisotropes Wachstum einzuleiten und die Kolloide im Anschluss homogen in eine Polymermatrix einzubetten. Die hydrophilen Einheiten wechselwirkten mit dem anorganischen Material, und die unpolaren Einheiten sorgten für die Stabilisierung der Nanopartikel in Lösung oder im Kompositmaterial. Nun sollten die besonderen Eigenschaften von fluorierten Polymeren direkt genutzt werden, um an der Grenzfläche fest-flüssig zu agieren, so dass superamphiphobe Oberflächen entstanden. Es wurden amphipolare, statistische Copolymere eingesetzt, um damit Filme zu beschichten, welche aus rauen SiO_2-Nanopartikeln aufgebaut waren.

7.1.1 Superhydrophobizität

Die Benetzbarkeit, also das Verhalten von Flüssigkeiten auf Oberflächen, ist eine der wesentlichen Eigenschaften eines jeden Festkörpers und somit wichtig für eine Vielzahl von natürlichen aber auch technischen Prozessen, wie z.B. in der Farb- und Coatingindustrie. Während des letzten Jahrzehnts hat besonders der Bereich der Superhydrophobizität erhebliches Interesse erfahren. [1] Wird ein Flüssigkeitstropfen auf eine superhydrophobe Oberfläche aufgebracht, behält er annähernd seine sphärische Form und zeigt eine hohe Mobilität, worauf das Antihaft- und Antikontaminationsverhalten superhydrophober Oberflächen beruht. Dieser „selbstreinigende“ Effekt ist vor allem in der Textilindustrie, Medizin- und Bautechnik von großem Interesse. Vorbild vieler in der Industrie eingesetzter Materialien ist die Struktur selbstreinigender Pflanzenblätter, wie z.B. der Lotusblüte. [2, 3] **In Abbildung 7.1** ist zu erkennen, dass das Blatt der Lotusblüte aus etwa 20 µm hohen und 10 µm voneinander entfernten Papillen, auf denen sich wiederrum etwa 100 nm hohe Wachsröhren befinden, aufgebaut ist. Durch die Verknüpfung der Rauheit im Mikrometer- und Nanometerbereich und die Beschichtung mit einem Wachs niedriger Oberflächenspannung wird ein superhydrophobes Verhalten dieser Oberfläche erzielt.

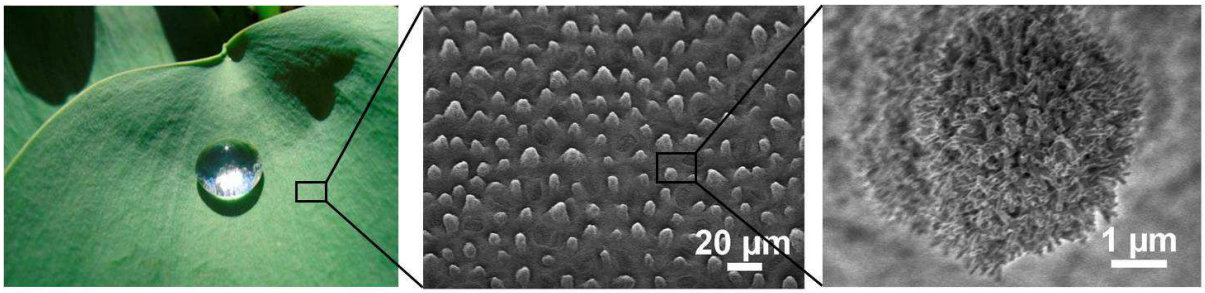


Abb. 7.1: *Blatt der Lotusblüte bei verschiedenen Vergrößerungen.*

Die Herstellung superhydrophober Oberflächen kann grundsätzlich über ein „top-down“ - oder „bottom-up“-Verfahren erfolgen. [4] Unter die erste Kategorie fallen lithographische sowie templatbasierende Methoden. Demgegenüber zählen zu den „bottom-up“ Verfahren „Chemical Vapor deposition“ (CVD), Substratschichtung („Layer-by-Layer“) sowie Sol-Gel-Methoden und die gesteuerte Anordnung kolloidaler Partikel, welche zu rauen Oberflächen führen. Ein weiterer Ansatz um superhydrophobe Oberflächen zu generieren, die in der Struktur dem Blatt der Lotusblüte nachempfunden sind, wurde von D'Acunzi *et al.* beschrieben. [5] Hierfür wurden zunächst über seifenfreie Emulsionspolymerisation von Styrol und einem kleinen Anteil (1 Gew-%.) an Acrylsäure als Comonomer Partikel mit einem mittleren hydrodynamischen Durchmesser von 500 nm dargestellt. Nach anschließender Modifizierung der Partikeloberfläche mit Polyvinylpyrrolidon wurden diese Kolloide, über den Stöberprozess, mit 50 nm großen Silika-Partikeln (SiO_2) bedeckt (**Abbildung 7.2**). Hieraus ergab sich eine Rauheit der Teilchen sowohl im Mikro- als auch im Nanometerbereich. Filme, die aus solchen Partikeln aufgebaut wurden, wiesen Kontaktwinkel gegen Wasser von bis zu 160 ° mit einer Hysterese von 5 ° auf. [5]

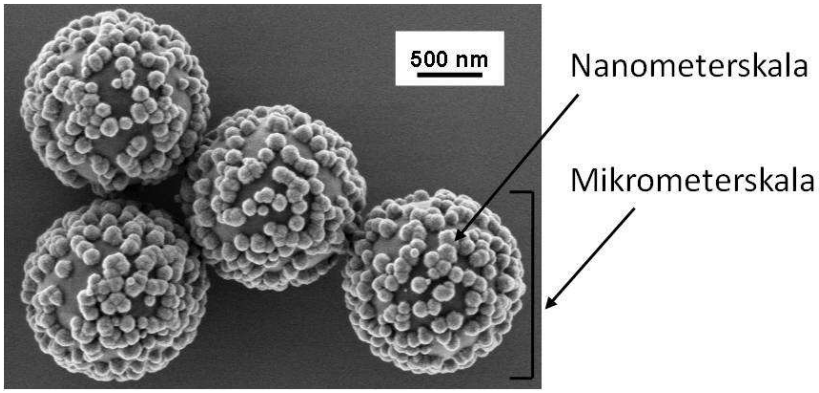


Abb. 7.2: *„Himbeerpartikel“ Polystyrol-SiO_2-Kern-Schale-Partikel.*

7.1.2 Theorien zur Benetzung

Erste Arbeiten, die den quantitativen Zusammenhang zwischen statischen Kontaktwinkel eines Tropfens auf einer idealen glatten Oberfläche und der Oberflächenspannung der beteiligten Komponenten aufzeigen gehen auf Thomas Young im Jahre 1805 zurück. [6]

In der nach ihm benannten **Gleichung 7.1**, steht cosθ für den Kontaktwinkel und $\gamma_{g,s}$, $\gamma_{s,l}$ sowie $\gamma_{g,l}$ für die Oberflächenspannungen an den entsprechenden Grenzflächen (*g*… Gasphase, *l*... Flüssigkeit und *s*… Festkörper).

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{g,s} - \gamma_{s,l}}{\gamma_{g,l}} \qquad (\mathbf{7.1})$$

Die Benetzung kann über den Wert des Kontaktwinkels eines Flüssigkeitstropfens auf einer festen Oberfläche bestimmt werden (**Abbildung 7.3**). Hierbei gilt die Annahme, dass ein thermodynamisches Gleichgewicht der Kräfte an dem Punkt, an dem die drei Phasen zusammen treffen, vorherrscht. Im Falle eines Wassertropfens bezeichnet man eine Oberfläche als hydrophil wenn der Kontaktwinkel kleiner als 90 ° ist und als hydrophob bei einem Kontaktwinkel von größer als 90 °. [7] Ab einem Wert von 150 ° spricht man von einer superhydrophoben Oberfläche.

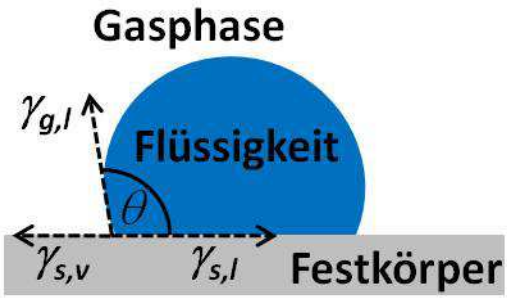


Abb. 7.3: *Kontaktwinkel nach Young.* [6]

Über den statischen Kontaktwinkel im thermodynamischen Gleichgewicht hinaus, welcher mit Hilfe eines Goniometers gemessen werden kann, spielt der dynamische Kontaktwinkel vor allem für praktische Anwendungen („Selbstreinigender Effekt“) eine bedeutenden Rolle. Dieser wird durch Betrachten eines rollenden Tropfens, welcher sich auf einer schiefen Ebene befindet, bestimmt. Die Differenz aus Fortschreitkontaktwinkel θ_{adv} und Rückzugskontaktwinkel θ_{rec} ergibt die Kontaktwinkelhysterese $_{\Delta}\theta$. Hieraus können Aussagen über die Heterogenität und Rauheit der Oberfläche getroffen werden. [7]

Die bisher beschriebenen Zusammenhänge beruhen alle auf der Annahme einer idealen, glatten Oberfläche. In der Praxis weisen diese jedoch meist eine gewisse Rauheit sowie Heterogenität auf. [1]

Als Folge dessen weichen die Kontaktwinkel von rauen Oberflächen erheblich von denen nach Young erwarteten ab. Ein erstes Modell, welches dieses Phänomen behandelt, wurde zunächst von Wenzel 1936 [8] beschrieben und 1944 durch eine Theorie von Cassie und Baxter [9] erweitert. Wenzel verglich die Benetzung eines sich auf einer rauen Oberflächen befindlichen Flüssigkeitstropfens (meist Wasser) mit der auf einer glatten Oberfläche gleicher chemischen Zusammensetzung (**Abbildung 7.4 a**).

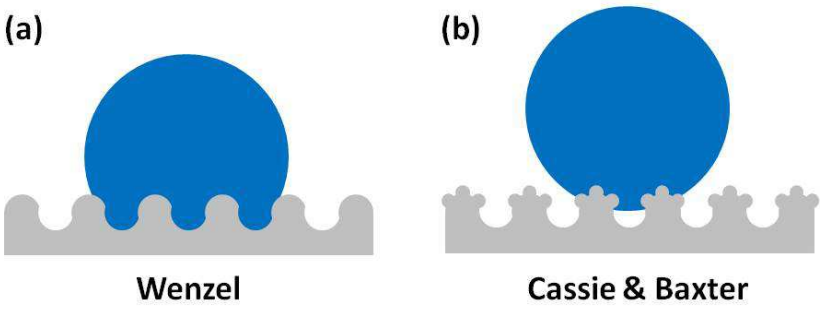


Abb. 7.4: *Benetzung auf einer rauen Oberfläche nach Wenzel (**a**) und Cassie & Baxter (**b**).*

Als Konsequenz führte er einen Rauheitsfaktor *r* ein, der sich aus dem Quotienten der tatsächlichen Oberfläche, hervorgerufen durch das Eindringen der Flüssigkeit in die Unebenheiten, und der Oberfläche nach Young ergab. Der Kontaktwinkel auf einer rauen Oberfläche ist durch die **Gleichung 7.2** beschrieben, wobei θ den Kontaktwinkel auf einer glatten Oberfläche darstellt.

$$\cos \theta_W = r \cos \theta \qquad (7.2)$$

Der Rauhigkeitsfaktor *r* spiegelt den Einfluss der vergrößerten Kontaktfläche zwischen Flüssigkeit und Festkörper wieder. Er ist immer größer als 1, wenn raue Oberflächen betrachtet werden, und beträgt genau 1 bei glatten Oberflächen. Somit erhöht sich abhängig von der Beschaffenheit der Oberfläche die Hydrophilie oder Hydrophobie.

Jedoch zeigte sich, dass die Theorie nach Wenzel nur bis zu einem Rauhigkeitsfaktor von 1,7 Gültigkeit besitzt. Ist die Oberfläche noch rauer, spielt die sich unter dem Tropfen befindliche Luft in den Unebenheiten eine zunehmend größere Rolle (**Abbildung 7.4 b**). Dies wird in dem Modell von Cassie und Baxter berücksichtigt. Hierbei ergibt sich der Kontaktwinkel aus der Summe des Produkts aus dem Kontaktwinkel θ_i des jeweiligen Untergrunds *i* und dessen Anteil an der gesamten benetzten Oberfläche f_i (**Gleichung 7.3**).

$$\cos \theta_{C\&B} = \sum_i f_i \cos \theta_i \qquad (7.3)$$

Im denkbar einfachsten Fall, also in Gegenwart eines Feststoffes und Luft, vereinfacht sich **Gleichung 7.3** zu **Gleichung 7.4**.

$$\cos \theta_{C\ \&\ B} = f\ (1 + \cos \theta) - 1 \qquad (\mathbf{7.4})$$

Als Konsequenz hängt der Kontaktwinkel alleinig vom Oberflächenanteil des Feststoffs ab. Hieraus lassen sich die Bedingungen für superhydrophobe Oberflächen ableiten. Entweder muss ein Material gewählt werden, welches große Kontaktwinkel mit der Flüssigkeit bildet, oder der Festkörper eine geringe Kontaktfläche mit der Flüssigkeit aufweist. [7, 10]

Allen vorgestellten Modellen ist gemein, dass sie nur theoretische Beschreibungen geben, aber für die Praxis relevante Aspekte wie chemische und physikalische Heterogenitäten, Ungleichgewichte und Art des Aufbringens des Tropfens vernachlässigt werden. Folglich kann mittels dieser Theorien immer nur ein durchschnittlicher Kontaktwinkel vorhergesagt werden.

7.1.3 Amphipolare Oberflächen

Neben Wasser werden im täglichen Leben auch viele andere Flüssigkeiten verwendet. Deshalb spielen nicht nur wasser-, sondern auch ölabweisende Oberflächen eine zunehmend große Rolle. Nach Tsujii *et al.* muss die Oberflächenspannung der festen Oberfläche kleiner als ein Viertel der entsprechenden Flüssigkeit sein, um eine hydrophobe Oberfläche zu generieren. [11] Die Oberflächenspannung von Ölen bzw. unpolaren Lösungsmitteln befindet sich im Bereich von etwa 30 m Nm^{-1}, wodurch die kritische Oberflächenspannung der Substrate nur bei wenigen m Nm^{-1} liegt. Das erste Literaturbeispiel einer superamphipolaren Oberfläche stellte eine anodisch oxidierte Aluminiumplatte dar. [12] Durch Modifizierung der Oberfläche mit 1H,1H,2H,2H-Perfluordodecylphosphat konnten superoleophobe Filme erhalten werden, die einen Kontaktwinkel von 150 ° mit Rapsöl aufwiesen. Filme von modifizierten Kohlenstoffnanoröhren zeigten Kontaktwinkel von bis zu 160 °. [13] Hauptnachteil beider Methode stellt der hohe synthetische Aufwand dar. Um dies zu umgehen, wurden in jüngster Zeit Polymere für die Herstellung superamphipolarer Oberflächen genutzt. Durch Einsatz von z.B. Polymethylmethacrylat (PMMA), welches am Kettenende fluorfunktionalisiert war, konnten superhydrophobe und superoleophobe Filme ohne weitere Oberflächenmodifikation hergestellt werden. [14] Ein anderes Beispiel wurde von Yabu *et al.* berichtet, bei dem mittels wasserinduzierter Selbstorganisation von fluorierten Polymeren superamphipolares Verhalten erzeugt werden konnte. [15] Vorteil dieser Technik ist die Möglichkeit zur großtechnischen Produktion bei geringen Kosten. [16]

7.2 Ergebnisse und Diskussion

7.2.1 Prozessierung

Die Gruppe um Dr. Doris Vollmer beschäftigt sich unter anderem mit der Synthese von superhydrophoben SiO_2-Nanopartikeln, welche sich zu Hohlkugeln organisieren (**Abbildung 7.5**). Hierzu werden auf Mikrometergroßen Polystyrol-Partikeln durch Stöber-Prozess ca. 100 nm große SiO_2-Nanopartikel aufgebracht und anschließend durch Zugabe von Tetraethylorthosilikat miteinander „vernetzt“. Die so hergestellten Partikel, in Form von Himbeeren, werden mit THF-Dampf behandelt, wodurch der PS-Kern herausgelöst wird. Dadurch kommt es zur Bildung der besagten SiO_2-Hohlkugeln mit nanostrukturierter Oberfläche. Die leeren SiO_2-Schalen wurden im Anschluss in Tetrahydrofuran bzw. Perfluorcyclohexan dispergiert und das jeweilige amphiphile, statistische Copolymer hinzugegeben. Die Mischung rührte für 2 h bei Raumtemperatur. Nach Zentrifugieren und Waschen wurden die Partikel auf Glasträger sedimentiert.

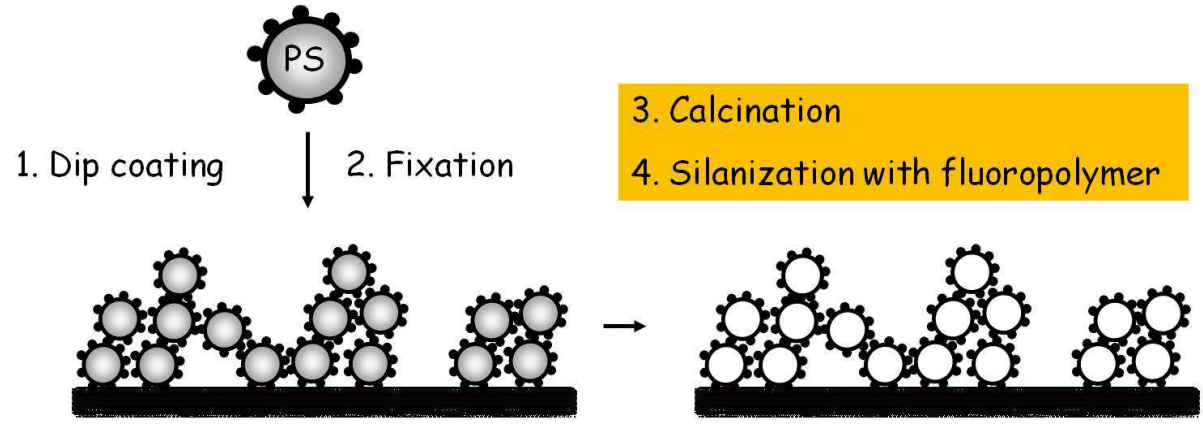


Abb. 7.5: *Darstellung der superhydrophoben Oberflächen.*

7.2.2 Polyethylenoxid-haltige Emulgatoren

Um SiO_2-Partikel mit Polymeren zu beschichten, die zu einem superhydrophoben und oleophoben Verhalten der Nanopartikel führen, wurden methacrylatbasierende Copolymere verwendet. Diese bestanden aus einem perfluorierten Monomer und einem hydrophilen Monomer, das als Ankergruppe fungierte. Im Gegensatz zu amphiphilen Blockcopolymeren liegen ihre statistischen Pendants nicht als Mizellen vor (**Kapitel 1**). Somit sind die Ankergruppen frei zugänglich und erlauben eine Bindung an die Partikeloberflächen.

Die Copolymere wurden über freie radikalische Polymerisation der beiden Monomere 1H,1H-Perfluoroctylmethacrylat (FOMA) und Polyethylenoxidmethacrylat (PEOMA) dargestellt (**Abbildung 7.6**).

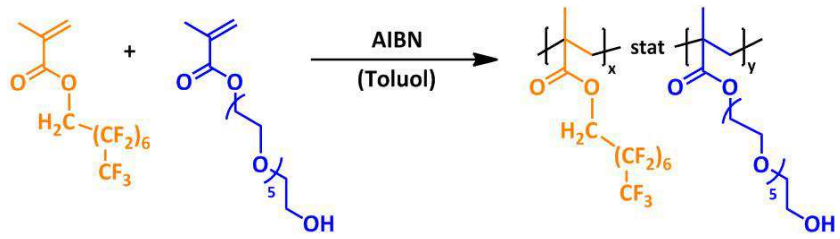


Abb. 7.6: *Synthese von **CP-PEOMA**.*

Die Struktur und Zusammensetzung der Copolymere wurden mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie und GPC bestimmt. Die analytischen Daten der dargestellten Polymere sind in **Tabelle 7.1** zusammengefasst.

Tabelle 7.1: *Analytische Daten der synthetisierten Copolymere.*

Copolymer	FOMA [a] / mol-%	PEOMA [a] / mol-%	M_n [b] / g mol^{-1}	PDI [b]	r_h [c] / nm
CP-PEOMA1	18	82	9 900	1,7	2,7
CP-PEOMA2	85	15	-	-	2,6

[a] *Bestimmt über ^{1}H-NMR-Spektroskopie.*

[b] *GPC mit THF als Eluent und PMMA als Standard.*

[c] *Lichtstreuung mit Perfluormethylcyclohexan als Lösungsmittel.*

Um den Einfluss der Zusammensetzung des Copolymers auf die benetzenden Eigenschaften der Partikel zu untersuchen, wurden zunächst zwei Polymere mit niedrigem (18 mol-%; **CP-PEOMA1**) und hohem Anteil (85 mol-%; **CP-PEOMA2**) an perfluorierten Monomer dargestellt. Exemplarisch wird der Strukturbeweis an dem Polymer **CP-PEOMA1** über ^{1}H-NMR-Spektroskopie geführt (**Abbildung 7.7**). Die Zuordnung der Signale gelang durch Vergleich mit Literaturdaten der beiden Monomere. [17 - 20]

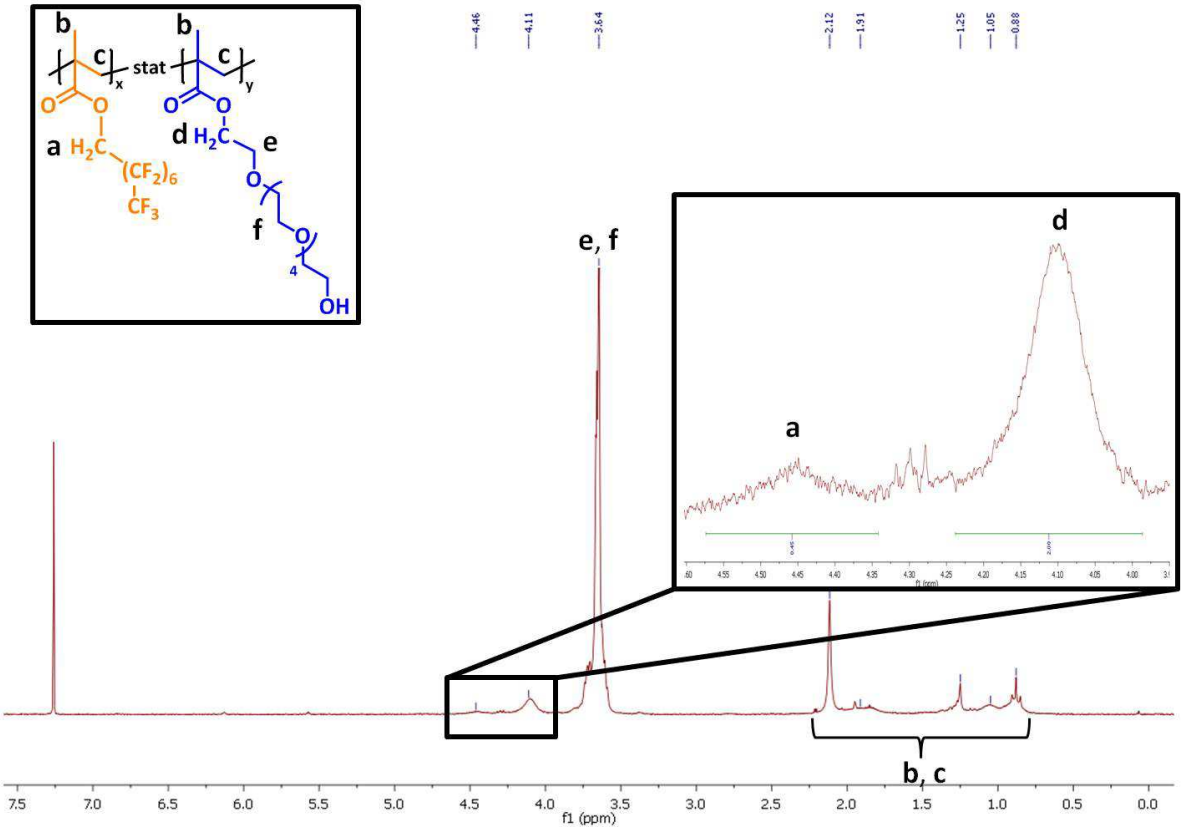


***Abb. 7.7**: [1]H-NMR-Spektrum von **CP-PEOMA1**.*

Im Bereich von 0.8 ppm bis 2.2 ppm waren die Signale für die Protonen (c und b) der Methylen- und Methylgruppen des Rückgrates der beiden Monomere sichtbar. Dem schloss sich ein Signal bei 3.6 ppm an, welches den Methylenprotonen (e und f) der EO-Einheiten zugeordnet werden konnte. Zur Bestimmung der Zusammensetzung des Copolymers wurden jeweils die α-Methylenprotonen (d und a) von FOMA (4.1 ppm) und PEOMA (4.4 ppm) herangezogen.

Aufgrund der Erfahrungen zur Umhüllung anorganischer Partikel von Khrenov *et al.* [21] und Stelzig *et al.* [22] wurde das Molekulargewicht der Polymere auf etwa 10 000 g mol^{-1} eingestellt (**Tabelle 7.1**), was durch die Menge an eingesetzten Initiator (AIBN) gelang. Darüber hinaus waren die erhaltenen M_n vergleichbar mit denen von Michael Hoffmann dargestellten teilfluorierten Polymeren auf Poly(4-hydroxystyrol)-Basis. [24] Der maximal mögliche Substitutionsgrad an perfluorierten Octylgruppen betrug 30 mol-% bezogen auf die Hydroxyeinheiten dieser Klasse von Emulgatoren. Somit konnten die benetzenden Eigenschaften beider Polymersysteme vergleichend betrachtet werden.

Die Molekulargewichtsbestimmung (**Tabelle 7.1**) erfolgte im Fall von **CP-PEOMA1** über eine GPC-Messung in Tetrahydrofuran und ergab einen Wert von etwa 10 000 g mol^{-1}. Das Polymer **CP-PEOMA2** war dahingegen nur in fluorophilen Lösungsmitteln löslich, welche jedoch nicht für die GPC nutzbar waren. Deshalb wurden die hydrodynamischen Durchmesser beider Copolymere in

Perfluormethylcyclohexan durch Lichtstreuexperimente bestimmt. In beiden Fällen konnten annähernd identische Werte von 2,7 nm (**CP-PEOMA1**) und 2,6 nm (**CP-PEOMA2**), also auch in etwa gleich große Molekulargewichte im Bereich von zirka 10 000 g mol^{-1}, erhalten werden.
Diese Copolymere wurden wie bereits beschrieben zur Beschichtung der Partikel verwendet und die Kontaktwinkel gegen Wasser (**Abbildung 7.8**) und Diiodmethan gemessen.

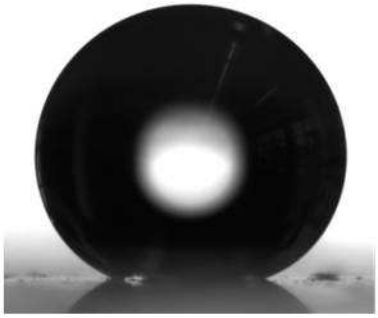


Abb. 7.8: *Kontaktwinkelmessung: Wassertropfen auf mit **CP-PEOMA1** fluorophilierten SiO_2-Oberflächen.*

Die erhaltenen Kontaktwinkel sind in **Tabelle 7.2** zusammengefasst. Für die mit Copolymer **CP-PEOMA1** (perfluorierter Anteil von 18 mol-%) beschichteten Oberflächen konnte kein superhydrophobes Verhalten bestimmt werden. Die Kontaktwinkel betrugen 130° ± 10° gegen Wasser sowie < 90° gegen Diiodomethan. Jedoch konnte durch Steigerung der perfluorierten Gruppen auf 85 mol-% (**CP-PEOMA2**) nicht nur ein superhydrophobes (152° ± 3°), sondern auch ein superoleophobes (147° ± 1°) Verhalten generiert werden. Somit konnte festgehalten werden, dass die Steigerung der perfluorierten Seitenketten direkt auch zu höheren Kontaktwinkeln der SiO_2-Oberfläche führte. Das von Michael Hoffmann beschriebene teilfluorierte (30 mol-%) Poly(4-hydroxystyrol) zeigte dahingegen Kontaktwinkel von 147° ± 2° gegen Wasser und < 10° gegen Dijodomethan. [24] Als Grund für das überlegene Verhalten der methacrylatbasierenden Copolymere wurden deren höhere Substitutionsgrade vermutet, wodurch die Generierung von amphipolaren Oberflächen möglich wurde. Jedoch konnten mit niedermolekularen, perfluorierten Emulgatoren ähnliche Kontaktwinkel erzielt werden. [3] Vermutlich war der Anteil an fluorierten Seitenketten im Copolymer zu gering, um höhere Kontaktwinkel zu erzielen. Jedoch führte eine weitere Steigerung des fluorierten Monomers im amphipolaren Copolymer nicht zu größeren Kontaktwinkeln. Offenbar reichten die Ankergruppen nicht mehr aus, um eine ausreichende Adsorption auf der rauen Partikeloberfläche zu garantieren. Deshalb wurde in weiteren Experimenten untersucht, ob eine andere Ankergruppe höhere Mengen an fluorierten Gruppen toleriert und gleichzeitig eine ausreichend starke Adsorption auf dem anorganischen Material ermöglicht.

Tabelle 7.2: *Erhaltene Kontaktwinkel bei Verwendung der PEOMA-basierenden Copolymere.*

Copolymer	FOMA [a] / mol-%	PEOMA [a] / mol-%	Kontaktwinkel Wasser / °	Kontaktwinkel Diiodmethan / °
CP-PEOMA1	18	82	130° ± 10°	< 90°
CP-PEOMA2	85	15	152° ± 3°	147° ± 1°

7.2.3 Phosphonat-haltige Emulgatoren

Um eine weitere Verbesserung der amphipolaren Eigenschaften zu erzielen, musste der Anteil an perfluorierten Seitenketten erhöht werden. Um dabei trotzdem eine vollständige Adsorption des Copolymers zu gewährleisten, war eine effektivere Ankergruppe nötig. Hierfür wurde das phosphonattragende Monomer MAPHOS gewählt, da bereits durch Arbeiten von Chiad *et al.* [25, 26] die starke Affinität von Phosphonsäuregruppen zu SiO_2-Oberflächen beschrieben wurde.

Zunächst wurden die Monomere FOMA und MAPHOS$(OMe)_2$ über freie radikalische Copolymerisation umgesetzt. Die dargestellten Phosphonate wurden durch Umsetzung mit Trimethylsilylbromid gefolgt von einer Methanolyse bei Raumtemperatur in die freien Säuren überführt (**Abbildung 7.9**).[17]

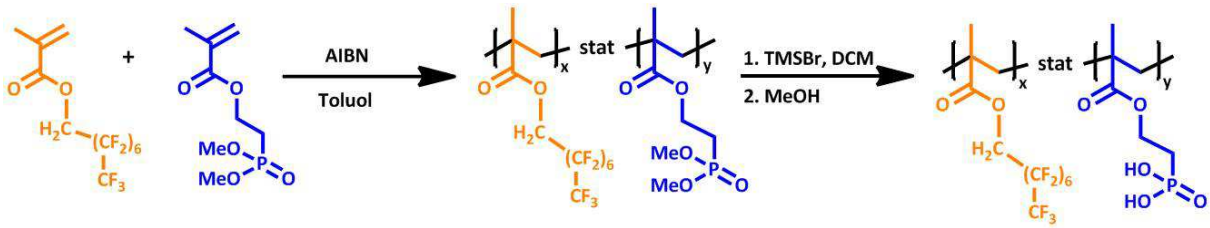


Abb. 7.9: *Synthese von **CP-MAPHOS**.*

Die Struktur und Zusammensetzung der Copolymere wurden mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie und GPC bestimmt. Die analytischen Daten der dargestellten Polymere sind in **Tabelle 7.3** zusammengefasst.

In Analogie zu den PEOMA-basierenden Emulgatoren wurde für die Copolymere **CP-MAPHOS** der Einfluss der Zusammensetzung auf das superoleophobe Verhalten der beschichteten SiO_2-Oberflächen untersucht. Der Anteil an fluorierten FOMA-Gruppen wurde im Bereich von 40 mol-% bis 95 mol-% (**CP-MAPHOS1** bis **CP-MAPHOS4**) variiert.

Tabelle 7.3: *Analytische Daten der synthetisierten Copolymere.*

Copolymer	FOMA [a] / mol-%	MAPHOS[a] / mol-%	M_n [b] / g mol^{-1}	PDI[b]	d_h [c] / nm
CP-MAPHOS1	38	62	7000	1,5	3,5
CP-MAPHOS2	80	20	6500	1,7	3,4
CP-MAPHOS3	91	9	-	-	3,4
CP-MAPHOS4	95	5	-	-	3,5

[a] *Bestimmt über ^{1}H-NMR-Spektroskopie.*

[b] *GPC mit THF als Eluent und PMMA als Standard.*

[c] *Lichtstreuung mit Perfluormethylcyclohexan als Lösungsmittel.*

Exemplarisch werden der Strukturbeweis und die Bestimmung der Zusammensetzung anhand der Ergebnisse des Copolymers **CP-MAPHOS1** diskutiert. Das ^{1}H-NMR-Spektrum des geschützten Polymers (**Abbildung 7.10**) zeigte im Bereich von 0.7 ppm bis 2.0 ppm die Signale der Methylen- und Methylprotonen (c und b) des Rückgrates. Die dem Phosphor benachbarte Methylengruppe (e) wies ein Signal bei δ = 2.1 ppm auf. Es schloss sich das Dublett für die sechs Protonen (f) der beiden CH_3O-Gruppen an. Bei δ = 4.2 ppm und 4.4 ppm konnten jeweils die Resonanzen der Oxymethylengruppen (d und a) des MAPHOS(OMe)$_2$- und des FOMA-Monomers detektiert werden. Die Bestimmung der Verhältnisse zwischen den unterschiedlichen Monomeren war durch Vergleich des Signals der sechs Protonen der beiden Methoxygruppen (f) des MAPHOS(OMe)$_2$-Monomers bei δ = 3.8 ppm mit dem Signal der Oxymethylengruppe (a) des FOMA-Monomers bei 4.4 ppm möglich.

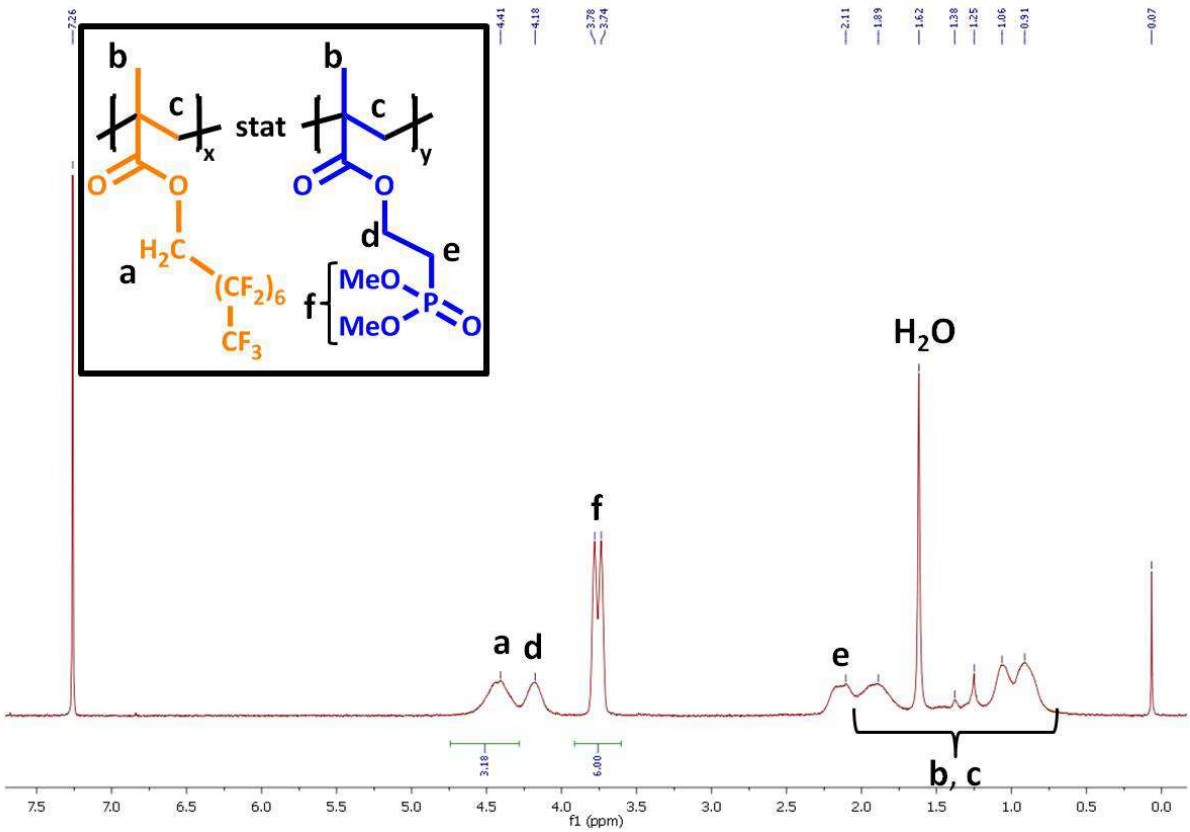


Abb. 7.10: *^{1}H-NMR-Spektrum des geschützten **CP-MAPHOS1**.*

Die Vollständigkeit der Hydrolyse zu **CP-MAPHOS1** (**Abbildung 7.11**) wurde durch ^{1}H-NMR-Spektroskopie bestätigt. Ab einem molaren Anteil von ≤ 20 % an MAPHOS waren die Copolymere nur noch in fluorierten Lösungsmitteln löslich. Aufgrund dessen wurden deren Messungen in einer 1:1-Mischung aus deuteriertem Chloroform und Hexafluorbenzol durchgeführt. Die Abwesenheit des Dubletts bei δ = 3.8 ppm, welche die Estergruppen (f) des MAPHOS(OMe)$_2$-Monomers repräsentierten, zeigte die 100 %-ige Hydrolyse.

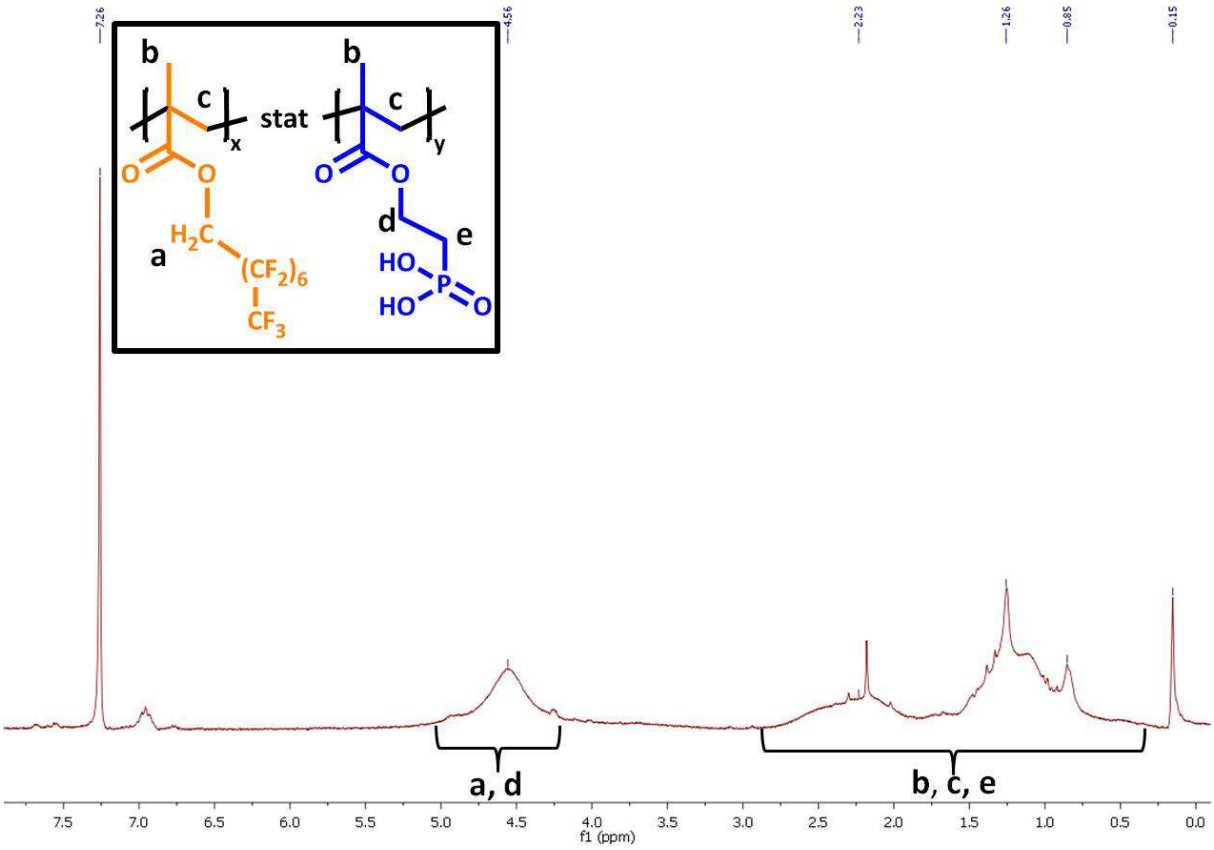


Abb. 7.11: *^{1}H-NMR-Spektrum von **CP-MAPHOS1**.*

Ähnlich wie bei Verwendung von PEOMA als Ankergruppe lösten sich im Fall der phosphonsäurefunktionalisierten Polymere nur die weniger fluorophilen Emulgatoren in Tetrahydrofuran. Deshalb konnten nur die Molekulargewichte der Copolymere **CP-MAPHOS1** und **CP-MAPHOS2** über GPC-Messungen bestimmt werden (**Tabelle 7.3**). Diese lagen in einem Bereich von etwa 7 000 g mol^{-1}. Um die Molekulargewichte aller vier Copolymere zu vergleichen, wurden wieder rum mittels dynamischer Lichtstreuung die hydrodynamischen Durchmesser aller Emulgatoren in Perfluormethylcyclohexan bestimmt. Unabhängig von deren Zusammensetzung zeigten alle Copolymere annähernd identische Durchmesser im Bereich von 3,4 nm bis 3,5 nm; d.h. auch hier lagen die Molekulargewichte bei etwa 7 000 g mol^{-1}.

Diese statistischen Copolymere wurden dann erneut für die Beschichtung der aus himbeerartigen Partikeln bestehenden Oberflächen verwendet. Über IR-Spektroskopie konnten Hinweise auf die erfolgreiche Adsorption der hochmolekularen Amphiphilen an die nanostrukturierten SiO_2-Nanopartikel erhalten werden (**Abbildung 7.12**). Im Vergleich zu den puren SiO_2-Nanopartikeln wiesen die Hybridpartikel eine schwache Bande bei 1 740 cm^{-1} auf, die der Carbonylschwingung des Copolymers zuzuordnen war. [23] Zwar war dies nur ein Indiz für die erfolgreiche Oberflächenmodifizierung der Partikel, doch zusammen mit den im Folgenden diskutierten Kontaktwinkeln ein Beweis für die erfolgreiche Oleophobierung der Kolloide.

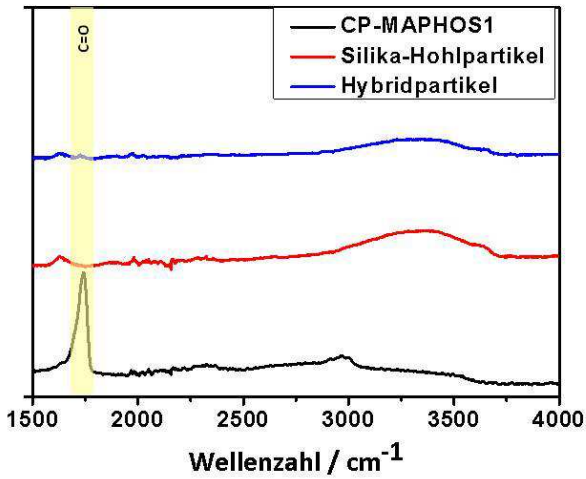


Abb. 7.12: *IR-Spektrum von* ***CP-MAPHOS1****, SiO_2-Hohlpartikel und Hybridpartikeln.*

Die aus den Hybridnanopartikeln bestehenden Oberflächen wurden mittels Kontaktwinkelmessung näher charakterisiert (**Tabelle 7.4**). Für **CP-MAPHOS2** bis **CP-MAPHOS4** (80 mol-% bis 95 mol-% an fluorophilen Einheiten) wurde sowohl ein superhydrophobes als auch ein superoleophobes Verhalten der Oberflächen gemessen. Die Kontaktwinkel gegen Wasser lagen bei etwa 160 ° und gegen Diiodmethan bei zirka 150 °. Im Gegensatz zu **CP-PEOMA2** (85 mol-% an fluorophilen Einheiten) konnte die Superoleophobie bei Verwendung von MAPHOS als hydrophiler Gruppe um etwa 10 ° gesteigert werden. Als Grund hierfür wurde die höhere Affinität dieser Einheit zum SiO_2 vermutet, wodurch sichergestellt wurde, dass alle polaren Gruppen auf der Partikeloberfläche adsorbierten. Es zeigten also allein die fluorierten Seitenketten in Richtung des benetzenden Lösungsmittels und führten so zu stark oleophoben Oberflächen.

Tabelle 7.4: *Erhaltene Kontaktwinkel bei Verwendung der verschiedenen Copolymere.*

Copolymer	FOMA [a] / mol-%	MAPHOS [a] / mol-%	Kontaktwinkel Wasser / °	Kontaktwinkel Diiodmethan / °
CP-MAPHOS1	38	62	140° ± 2°	< 90°
CP-MAPHOS2	80	20	157° ± 2°	149° ± 2°
CP-MAPHOS3	91	9	161° ± 2°	149° ± 2°
CP-MAPHOS4	95	5	162° ± 2°	147° ± 3°

Lag der Anteil an fluorierten Einheiten, im Falle der Copolymere **CP-MAPHOS**, unter 80 mol-%, zeigten die Oberflächen kein superoleophobes Verhalten mehr. Andererseits konnte die Oleophobie auch nicht durch Steigerung der fluorierten Einheiten auf über 80 mol-% (**CP-MAPHOS3** und **CP-MAPHOS4**) erhöht werden. Vermutlich reichte dann der Anteil an Ankergruppen nicht mehr aus, um eine für die Oleophobierung optimale Adsorption der Emulgatoren zu erzielen. Denkbar wäre, dass

die „Dellen“ auf den rauen Partikeln durch eine inhomogene Umhüllung mit den amphipolaren Copolymeren aufgefüllt werden und somit die gewünschte Oberflächenrauheit verloren geht. **CP-MAPHOS2** mit einem Anteil von 20 mol-% an Ankergruppen stellte das für diese Anwendung optimale Copolymer dar. Im Falle der Hydrophobierung anorganischer Nanopartikel mit dem von Stelzig *et al.* [22] etablierten System stellte hingegen ein Anteil von 90 mol-% die ideale Menge für eine Stabilisierung der Partikel in unpolaren Lösungsmitteln bzw. Polymermatrizen dar. Eine mögliche Erklärung könnte die Oberflächenrauheit der hier verwendeten „Himbeerpartikel“ sein. Zur „Sättigung“ der, im Vergleich zu glatten Partikeln, größeren Oberfläche der rauen Partikel werden mehr Ankergruppen benötigt, was sich in der Zusammensetzung der Copolymere wiederspiegelte.

7.3 Zusammenfassung & Bewertung

Das Ziel der in diesem Kapitel beschriebenen Untersuchungen war die Oberflächenmodifizierung von himbeerförmigen SiO_2-Nanopartikeln mit amphipolaren, statistischen Copolymeren. Als fluorierte Einheit wurde Perfluoroctylmethacrylat (FOMA) genutzt und zur Funktionalisierung der Oberfläche wurde Polyethylenoxidmethacrylat (PEOMA) oder das phosphonattragende Monomer (2-(Methacryloyloxy)ethyl)phosphonsäure (MAPHOS) verwendet. Die Verwendung von Methacrylaten erlaubte die gezielte Einstellung der Zusammensetzung der Emulgatoren und damit die Steuerung der Oberflächenpolarität der Kolloide. Die MAPHOS-haltigen Copolymere führten aufgrund der größeren Affinität zur SiO_2-Oberfläche zu höheren Kontaktwinkeln. Durch Variation der Zusammensetzung von fluorophilen und hydrophilen Monomer konnten Kontaktwinkel von bis zu 160 ° gegen Wasser und 150 ° gegen Diiodomethan erreicht werden. Im Vergleich zur Oberflächenmodifizierung dieser SiO_2-„Himbeerpartikel“ mit niedermolekularen, perfluorierten Emulgatoren [3] konnte ein um 10 ° höherer Kontaktwinkel gegen Wasser festgestellt werden. Zusätzlich zeigten die hier beschriebenen Partikel noch ein superoleophobes Verhalten. Als Grund für die verbesserten Eigenschaften der mit hochmolekularen, statistischen Verbindungen beschichteten Oberflächen gegenüber der Verwendung niedermolekularer Emulgatoren wurde der multidentate Chelateffekt der Polymere vermutet. Infolge der starken Adsorption der oberflächenaktiven Makromoleküle auf der SiO_2-Oberfläche konnte ausgeschlossen werden, dass diese während der Prozessierung "weggewaschen" wurden. Deshalb konnten dann höhere Bedeckungsdichten an Emulgatormolekülen auf den Partikeln erzielt werden. Neben der Zusammensetzung der amphiphilen Polymere spielte ebenso die statistische Verteilung der Monomere eine entscheidende Rolle für die Generierung superhydrophober Oberflächen. Diese Mikrostruktur verhinderte eine Aggregation der oberflächenaktiven Polymere während der Prozessierungen. So würden

amphipolare Blockcopolymere in den verwendeten Lösungsmitteln Mizellen bilden. [21] Die Ankergruppen zeigten in das Innere der Mizellen, wären somit nicht zugänglich, und die Emulgatoren könnten nicht auf der Partikeloberfläche adsorbieren. Interessanterweise lag der optimale Anteil an Ankergruppen der in diesem Abschnitt diskutierten Amphiphile mit etwa 20 mol-% um etwa 10 mol-% höher als bei Emulgatoren, die zur Hydrophobierung anorganischer Kolloide für Kompositmaterialien benutzt wurden. Offenbar erforderten die Rauheit und die damit verbundene größere Oberfläche zusätzliche Adsorptionsstellen, um eine ausreichende Hydrophobierung des amphipolaren Copolymers zu gewährleisten.Eine Schwachstelle der hier beschriebenen Oberflächen ist jedoch ihre geringe mechanische Stabilität, hervorgerufen durch die SiO_2-Hohlpartikel. Zu deren Verbesserung könnten auf Basis der hier diskutierten Copolymere Terpolymere verwendet werden, die zusätzlich vernetzende Gruppen (wie z.B Propargylmethacrylat und 3-Azidopropylmethacrylat) enthalten. Thermisch induziert könnte eine Vernetzung eingeleitet werden, wodurch eine zusätzliche Stabilisierung über die Polymerbeschichtung erzielt wird.

7.4 Literatur

[1] C. Dorrer, J. Rühe, *Soft Matter* **2009**, *5*, 51.

[2] W. Barthlott, C. Neinhuis, *Planta* **1997**, *202*, 1.

[3] H. J. Ensikat, P. Ditsche-Kuru, C. Neinhuis, W. Barthlott, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2011**, *2*, 152.

[4] X.-M. Li, D. Reinhoudt, M. Crego-Calama, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1350.

[5] M. D'Acunzi, L. Mammen, M. Singh, X. Deng, M. Roth, G. Auernhammer, H.-J. Butt, D. Vollmer, *Faraday Discuss.* **2010**, *146*, 35.

[6] T. Young, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1805**, *95*, 65.

[7] X. M. Li, D. Reinhoudt, M. Crego-Calama, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1350.

[8] R. N. Wenzel, *Ind. Eng. Chem.* **1936**, *28*, 988.

[9] A. B. D. Cassie, S. Baxter, *Trans. Faraday Soc.* **1944**, *40*, 546.

[10] X. Feng, L. Jiang, *Adv. Mat.* **2006**, *18*, 3063.

[11] K. Tsujii, K. T. Yamamoto, T. Onda, S. Shibuichi, *Angew. Chem. Int.Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1011.

[12] S. Shibuchi, T. Yamamoto, T. Onda, K. Tsujii, *J. Colloid. Interface Sci.* **1998**, *208*, 287.

[13] H. J. Li, X. B. Wang, Y. L. Song, Y. Q. Liu, Q. S. Li, L. Jiang, D. B. Zhu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1743.

[14] Q. D. Xie, J. Xu, L. Feng, L. Jiang, W. H. Tang, X. D. Luo, C. C. Han, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 302.

[15] H. Yabu, M. Takebayashi, M. Tanaka, M. Shimomura, *Langmuir* **2005**, *21*, 3235.

[16] X. Feng, L. Jiang, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 3063.

[17] Z. Yi, X. Liu, Q. Jiao, E. Chen, Y. Chen. F. Xi, *J. Polym. Sci. Part A* **2008**, *46*, 4205.

[18] R. Venkatesh, L. Yajjou. C. E. Koning, B. Klumperman, *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 2161.

[19] M. Grogna, R. Cloots, A. Luxen, C. Jérôme, C. Passirani, N. Lautram, J.-F. Desreux, M. Collodoro, M.-C. De Pauw-Gillet, C. Detrembleur, *Polym. Chem.* **2011**, online.

[20] M. Y. Lee, C. Park, S.-S. Hong, Y. S. Gal, K. T. Lim, *Solid State Phenom.* **2007**, *425*, 121.

[21] V. Khrenov, M. Klapper, M. Koch, K. Müllen, *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 95.

[22] S. H. Stelzig, Dissertation, *Synthese organisch-anorganischer Hybridmaterialien in Mehrkomponenten-Lösungsmittelsystemen*, **2009**.

[23] M. *Hesse*, H. *Meier,* B. *Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart-New York, **1995**.

[24] M. S. Hoffmann, Dissertation, *Polymerisation in perfluorierter Emulsion*, **2011**.

[25] K. Chiad, S. H. Stelzig, R. Gropeanu, T. Weil, M. Klapper, K. Müllen, *Macromolecules* **2009**, *42*, 7545.

[26] K. Chiad, Dissertation, *Adsorption of macromolecules on interfaces studied by isothermal titration calorimetry*, **2011**.

8. HYDROPHILIERUNG ANORGANISCHER NANOPARTIKEL

8.1 Einleitung

Das Ziel dieser Untersuchungen war die Generierung wasserlöslicher anorganischer Nanopartikel mit unterschiedlicher Ladung und Ladungsdichte. Desweiteren sollte die Partikelhülle mit Farbstoffen funktionalisiert werden, damit die Proteinadsorption und Zellaufnahme der Nanopartikel in Abhängigkeit ihrer Ladung untersucht werden konnten. In den bisher beschriebenen Kapiteln agierten die hydrophilen Einheiten eines amphiphilen, statistischen Polymers immer als Ankergruppe, um eine ausreichende Adsorption auf der Partikeloberfläche zu garantieren. Nun stand die Stabilisierung anorganischer Kolloide in wässrigem Medium im Vordergrund. Dies bedeutete, dass die unpolaren Gruppen des Amphiphils die Umhüllung der anorganischen Nanopartikel ermöglichten und die polaren Einheiten die kolloidale Stabilität der Teilchen sicher stellten (umgekehrte Adsorptionsverhältnisse).

Eine Möglichkeit, elektrostatisch stabilisierte Nanopartikel mit einer geringen Größenverteilung in Wasser zu generieren, ist die Umhüllung mit einem amphiphilen Copolymer. [1 - 4] Hydrophobe anorganische Nanopartikel sind meist durch niedermolekulare Emulgatoren stabilisiert, die sich auf der Partikeloberfläche befinden und dann mit den hydrophoben Einheiten des Polymers wechselwirken. Die verbleibenden hydrophilen Gruppen des hochmolekularen Amphiphils ermöglichen nach der Umhüllung die Stabilisierung in Wasser. Diese Methode ist sehr breit anwendbar, da sie nicht auf ein bestimmtes anorganisches Material beschränkt ist. [4] Bisher wurden über diese Strategie nur negativ geladene Partikel generiert. Positiv geladene Partikel werden jedoch für verschiedene Anwendungen bevorzugt. Ein Beispiel stellt das „Nanoprinting“ dar, welches auf schwach negativ geladenem Papier durchgeführt wird. [5] Systeme, die auf positiv geladenen Nanopartikeln basieren, würden die Immobilisierung auf dem Papier aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen verbessern. Auch die Untersuchung der Zellaufnahme solcher Partikel ist von Interesse, da positiv geladene Nanopartikel eine bessere Membrandurchlässigkeit zeigen. [6]

8.2 Copolymere

Da die Verhältnisse zwischen hydrophoben und hydrophilen Anteilen einfach und gezielt verändert werden können, wurden für die Hydrophilierung anorganischer Nanopartikel in dieser Arbeit auf methacrylatbasierende, amphiphile, statistische Copolymere verwendet.

Um anorganische Nanopartikel mit einer positiv geladenen Hülle zu versehen, wurden amphiphile Copolymere, bestehend aus *N,N,N*-Trimethylammonium-2-ethylmethacrylatiodid (TMAEMA) und Laurylmethacrylat (LMA), benutzt (**Abbildung 8.1**). Hierfür wurden die Monomere 2-(*N,N*-Dimethylamino)ethylmethacrylat (DMAEMA) und LMA über die freie radikalische Copolymerisation polymerisiert. Es erfolgte die Überführung in das quartäre Ammoniumsalz mit Methyliodid.

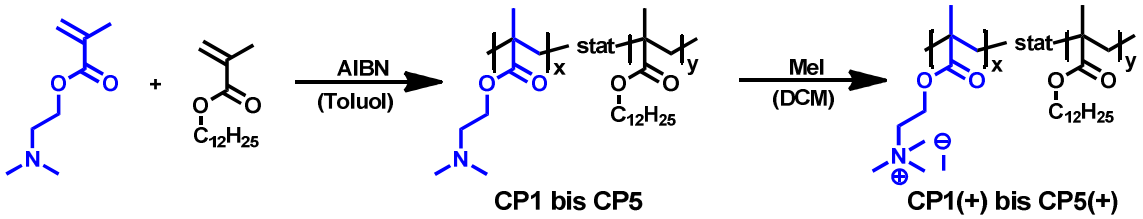


Abb. 8.1: *Synthese von **CP1(+)** bis **CP5(+)** über freie radikalische Copolymerisation von LMA und DMAEMA mit anschließender Quaternisierung der Aminogruppen.*

Die Struktur und Zusammensetzung der Copolymere wurde mittels GPC, ^{1}H-NMR-, IR-Spektroskopie bestimmt (**Tabelle 8.1**). Hier sei darauf hingewiesen, dass für die Molekulargewichtsbestimmungen die neutralen Copolymere (**CP1** bis **CP5**) verwendet wurden, da es aufgrund starker Wechselwirkungen der Ammoniumgruppen mit dem Säulenmaterial kam und keine verwertbaren Daten erhalten wurden. Doch erlauben die Daten der neutralen Copolymere eine vergleichende Betrachtung der Copolymeren **CP1(+)** bis **CP5(+)**.

Die synthetisierten amphiphilen Copolymere **CP1(+)** bis **CP5(+)** unterschieden sich sowohl in ihrer Zusammensetzung als auch in ihrem Molekulargewicht. Die Polydispersitäten dieser Emulgatoren befanden sich in einem für die freie radikalische Copolymerisation typischen Bereich von 1,6 bis 2,2. [13]

Tabelle 8.1: *Analytische Daten der synthetisierten Copolymere.*

Probe	DMAEMA[a] / mol-%	MAPHOS-$(OMe)_2$[a] / mol-%	LMA[a] / mol-%	M_n[b] / g mol^{-1}	PDI[b]
CP1	19	-	81	11 000	1,9
CP2	38	-	62	9 500	1,6
CP3	51	-	49	47 000	2,2
CP4	53	-	47	11 000	1,8
CP5	76	-	24	7 000[c]	1,6[c]
CN1	-	25	75	8 000	1,9
CN2	-	35	65	11 800	2,1
CN3	-	40	60	9 500	2,0

[a] *Bestimmt anhand ^{1}H-NMR-Spektroskopie.*

[b] *GPC mit THF als Eluent und PMMA als Standard.*

[c] *GPC mit DMF als Eluent und PMMA als Standard.*

Exemplarisch werden der Strukturbeweis und die Bestimmung der Zusammensetzung anhand der Ergebnisse des Copolymers **CP4** diskutiert. Das ^{1}H-NMR-Spektrum (**Abbildung 8.2**) zeigte im Bereich von δ = 0.9 ppm bis 2.0 ppm die Protonen der Methyl- und Methylengruppen der LMA-Ketten (g, h und i) und des Rückgrates (d und e). Die sechs Protonen der beiden Methylaminogruppen (a) zeigten ein Singulett bei δ = 2.3 ppm. Es schloss sich das Signal für die CH_2-Gruppe benachbart zum Stickstoffatom der Dimethylaminogruppen an. Bei δ = 3.9 ppm und 4.1 ppm konnten jeweils die Signale der Oxymethylengruppen (f und c) des **LMA**- und des **DMAEMA**-Monomers detektiert werden. Die Bestimmung der Verhältnisse zwischen den unterschiedlichen Monomeren konnte durch vergleich des Signals der sechs Protonen der beiden Methylaminogruppen (a) bei δ = 2.3 ppm mit dem Signal der Oxymethylengruppe (f) des **LMA**-Monomers bei δ = 3.9 ppm vorgenommen werden.

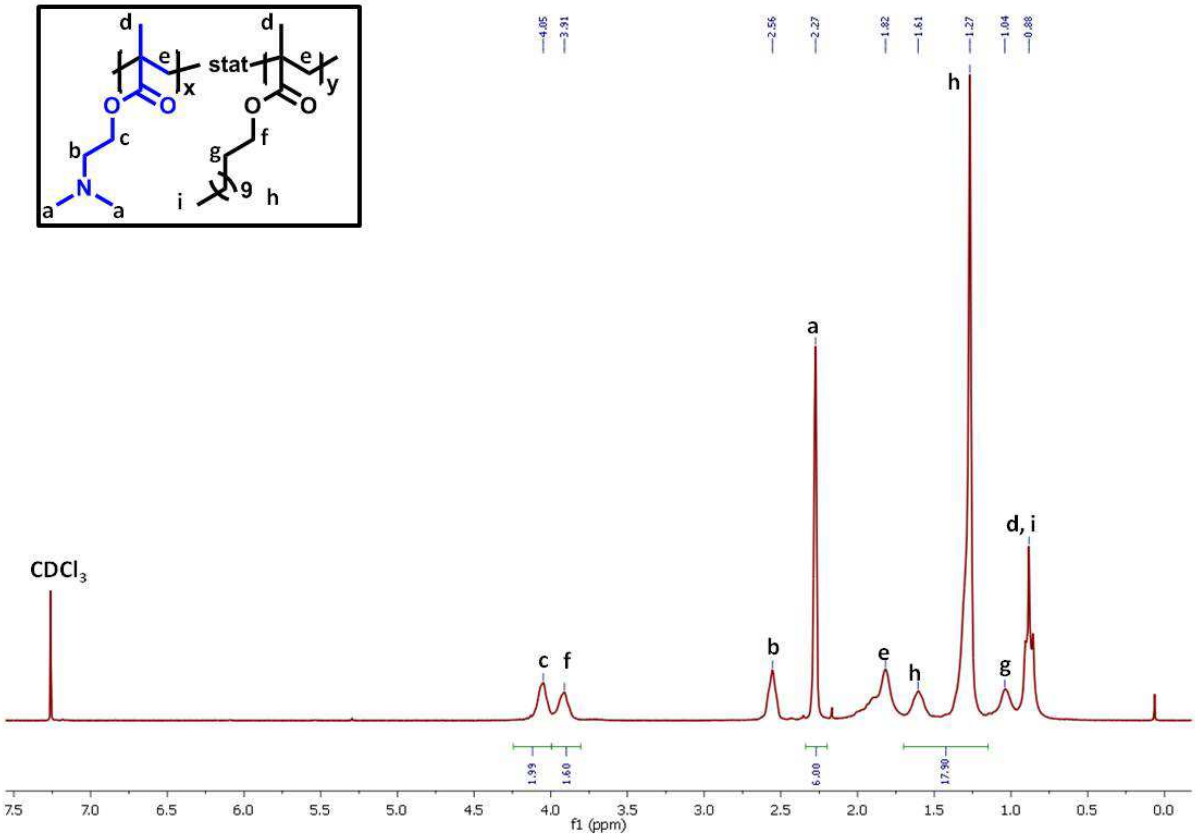


Abb. 8.2: *^{1}H-NMR-Spektrum von **CP4** in $CDCl_3$.*

Die Quarternisierung der Dimethylaminogruppen erfolgte über die Menschutkin-Reaktion. [1] Hierbei werden Amine mit Alkylhalogeniden, in diesem Fall mit Methyliodid (**Abbildung 8.1**), umgesetzt. Die Vollständigkeit der Quarternisierung konnte durch ^{1}H-NMR-Spektroskopie bewiesen werden und wird am Beispiel von **CP4(+)** diskutiert (**Abbildung 8.3**). Die Abwesenheit eines Signales bei δ= 2.3 ppm deutet auf eine 100 %ige Quarternisierung des Copolymers **CP4** hin. Darüber hinaus konnte ein neues Signal, stellvertretend für die am quartären Stickstoffatom gebundenen Methylgruppen, bei δ= 3.6 ppm detektiert werden.

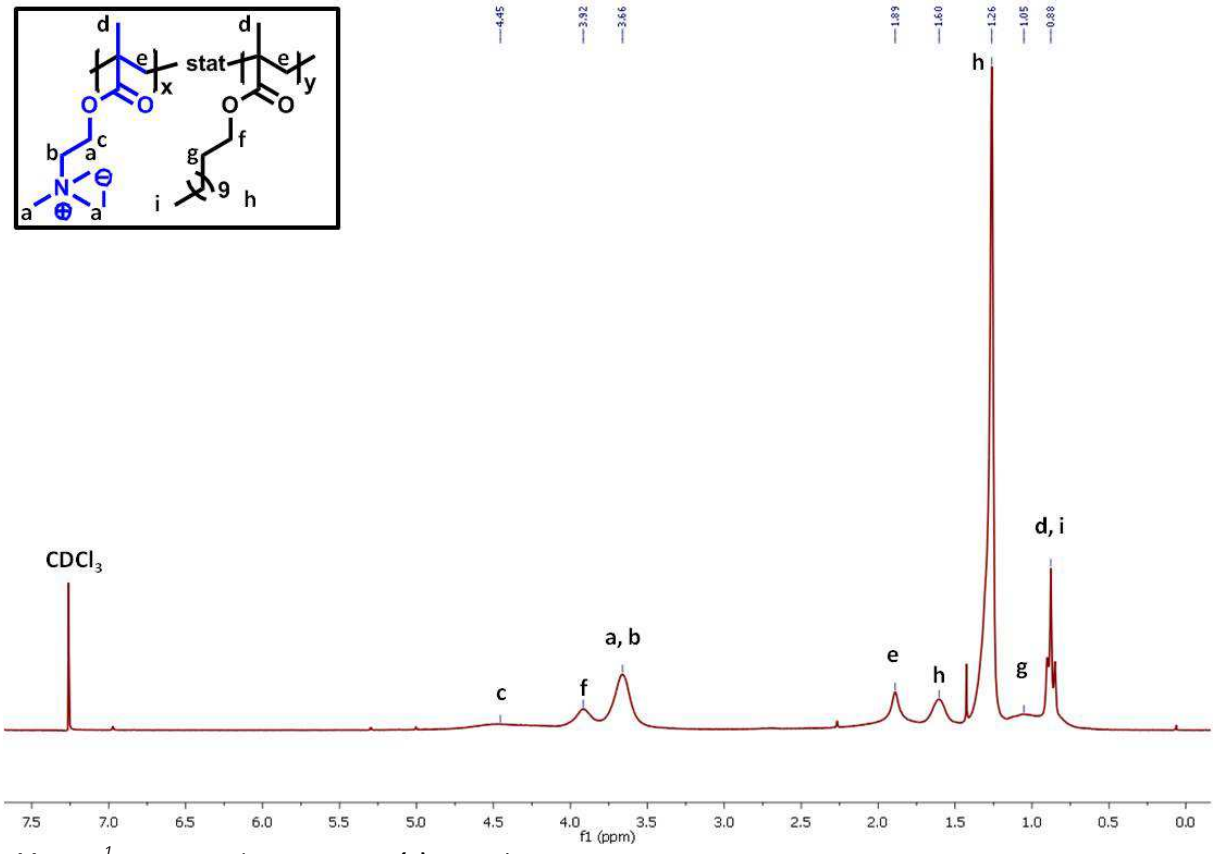


Abb. 8.3: *^{1}H-NMR-Spektrum von **CP4(+)** in $CDCl_3$.*

Die Quarternisierung konnte des Weiteren über IR-Spektroskopie verfolgt werden. In **Abbildung 8.4** sind die IR-Spektren der amphiphilen Copolymere **CP4** und **CP4(+)** dargestellt. Für beide Copolymere ist die Streckschwingung der Carbonylgruppe bei 1 725 cm^{-1} charakteristisch. Im Fall der ungeladenen Spezies sind zwei Banden für die symmetrischen Streckschwingungen der beiden am tertiären Stickstoffatom gebundenen Methylgruppen bei 2 770 cm^{-1} und 2 821 cm^{-1} zu erkennen. Im Zuge der Quaternisierung verschwanden diese. Dafür wurden zwei Banden bei 2 954 cm^{-1} und 3 005 cm^{-1} detektiert, welche für die Schwingung der an dem quartären Stickstoffatom gebundenen Methylgruppen verantwortlichen sind. [2] Das breite Signal von 3 200 cm^{-1} bis 3 600 cm^{-1} kann der OH-Schwingung von eingeschlossenem Wasser zugeordnet werden. [2]

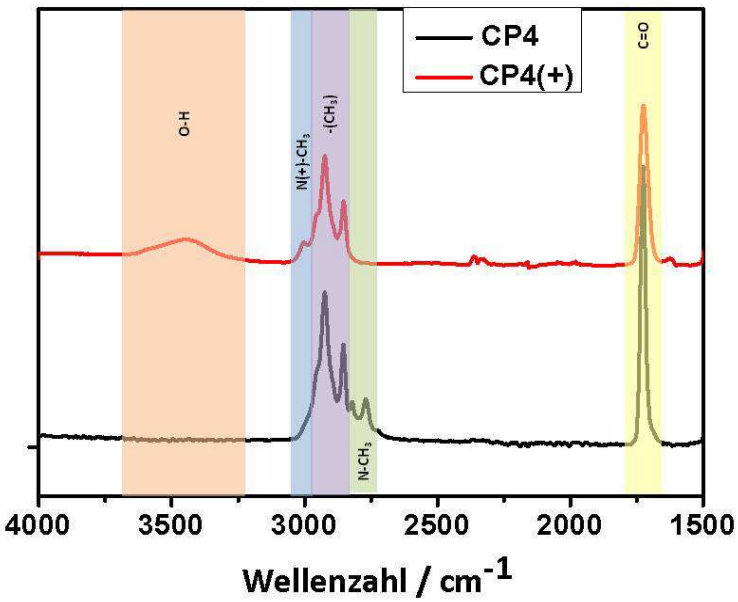


Abb. 8.4: *IR-Spektren der amphiphilen Copolymere* ***CP4*** *und* ***CP4(+)****.*

Zur Erzeugung negativ geladener Nanopartikelhüllen wurden Copolymere bestehend aus 2-(Dimethoxyphosphoryl)ethylmethacrylat (MAPHOS(OMe)$_2$) und LMA über freie radikalische Copolymerisation hergestellt. Anschließend erfolgte die Umsetzung zur freien Säure mit Trimethylsilylbromid (**Abbildung 8.5**).

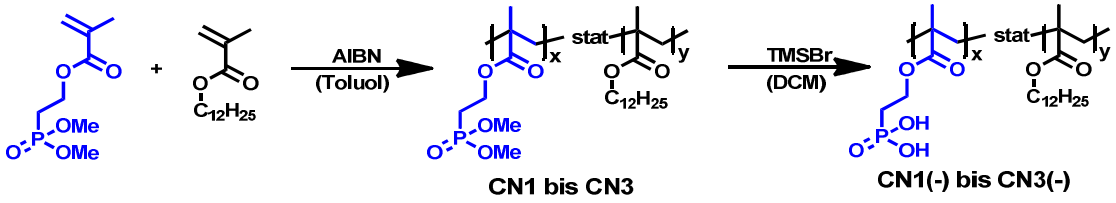


Abb. 8.5: *Synthese von* ***CN1(-)*** *bis* ***CN3(-)*** *über freie radikalische Copolymerisation von LMA und MAPHOS(OMe)$_2$ mit anschließender Entschützung zur freien Säure.*

Auch hier sei darauf hingewiesen, dass für die Molekulargewichtsbestimmung die neutralen Copolymere (**CN1** bis **CN3**) verwendet wurden, da es aufgrund starker Wechselwirkungen der Phosphonsäuregruppen mit dem Säulenmaterial kam und keine verwertbaren Daten erhalten werden konnten. Die Molekulargewichte der Copolymere **CN1(-)** bis **CN3(-)** wurden nach den obigen Erfahrungen in einem Bereich von 8 000 g mol^{-1} bis 12 000 g mol^{-1} eingestellt und die Zusammensetzung der Copolymere wurde variiert (**Tabelle 8.1**). Die Polydispersitäten der positiv geladenen hochmolekularen Amphiphile befanden sich in einem für die freie radikalische Copolymerisation typischen Bereich von 1,6 bis 2,2. [13]

Exemplarisch werden der Strukturbeweis und die Bestimmung der Zusammensetzung anhand der Ergebnisse des Copolymers **CN2** diskutiert. Das ^{1}H-NMR-Spektrum (**Abbildung 8.6**) offenbarte in einem Bereich δ = 0.9 ppm bis 2.0 ppm die Protonen der Methyl- und Methylengruppen der LMA-Ketten (g, h und i) und des Rückgrates (d und e). Die dem Phosphor benachbarte Methylengruppe (b) zeigte ein Signal bei δ = 2.2 ppm. Es schloss sich das Dublett für die sechs Protonen der beiden CH_3O-Gruppe (a) benachbart zum Phosphoratom an. Bei δ = 3.9 ppm und δ = 4.2 ppm konnten jeweils die Signale der Oxymethylengruppen (f und c) des LMA- und des MAPHOS(OMe)$_2$-Monomers detektiert werden. Die Bestimmung der Verhältnisse zwischen den unterschiedlichen Monomeren konnte durch Vergleich des Signals der sechs Protonen der beiden Methoxygruppen (a) des MAPHOS(OMe)$_2$-Monomers bei δ = 3.8 ppm mit dem Signal der Oxymethylengruppe des LMA-Monomers (f) bei δ = 3.9 ppm vorgenommen werden.

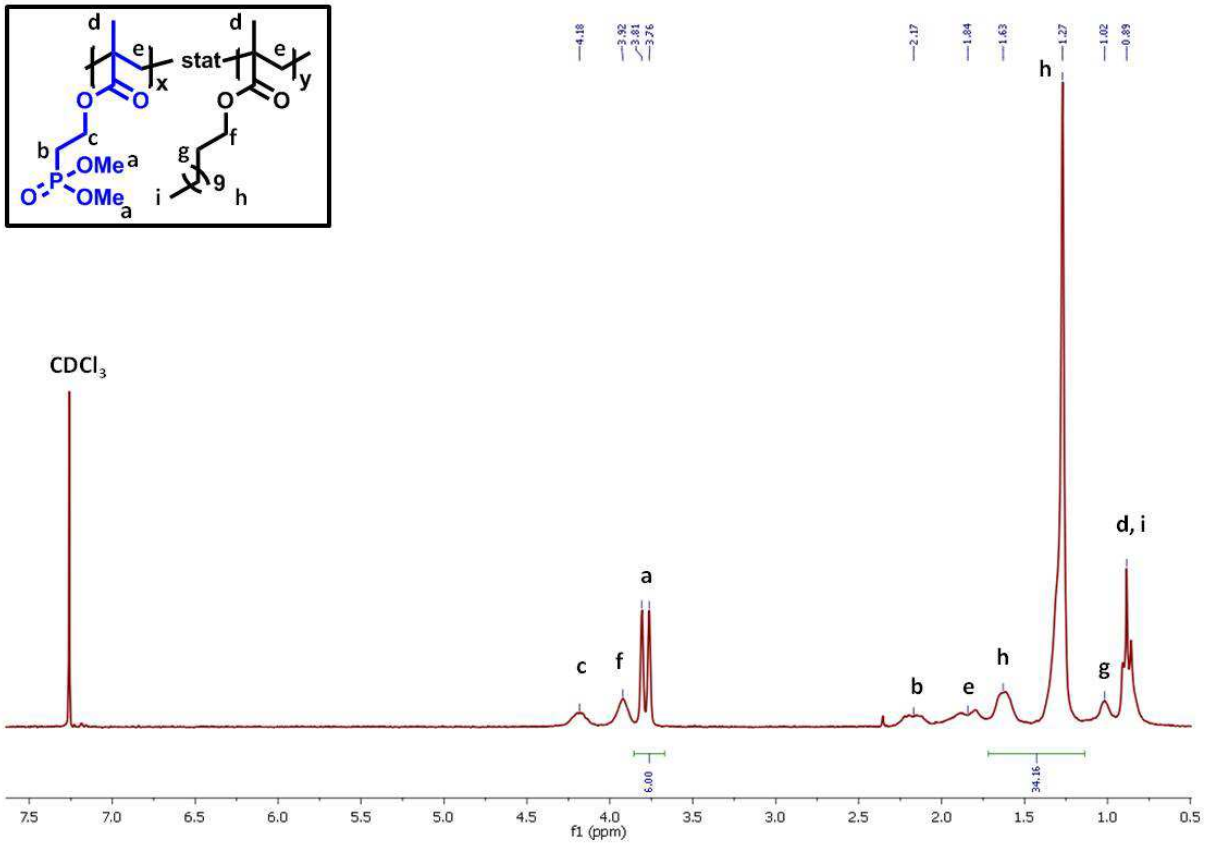


***Abb. 8.6**: ^{1}H-NMR-Spektrum von **CN2** in $CDCl_3$.*

Die Phosphonate wurden durch Umsetzung mit Trimethylsilylbromid und anschließende Methanolyse in die freien Säuren überführt (**Abbildung 8.5**).[3] Die Vollständigkeit der Hydrolyse konnte durch ^{1}H-NMR-Spektroskopie bewiesen werden (**Abbildung 8.7**). Zum einen zeigte die Abwesenheit des Dubletts bei δ = 3.8 ppm, welche die Estergruppen des **MAPHOS(OMe)$_2$**-Monomers repräsentieren, die 100 %-ige Hydrolyse zu **CN2(-)**. Zum anderen konnte ein neues Signal bei

δ = 8.5 ppm, welches den beiden Protonen der Diphosphonsäuregruppe (a) zugeordnet werden konnte, detektiert werden.

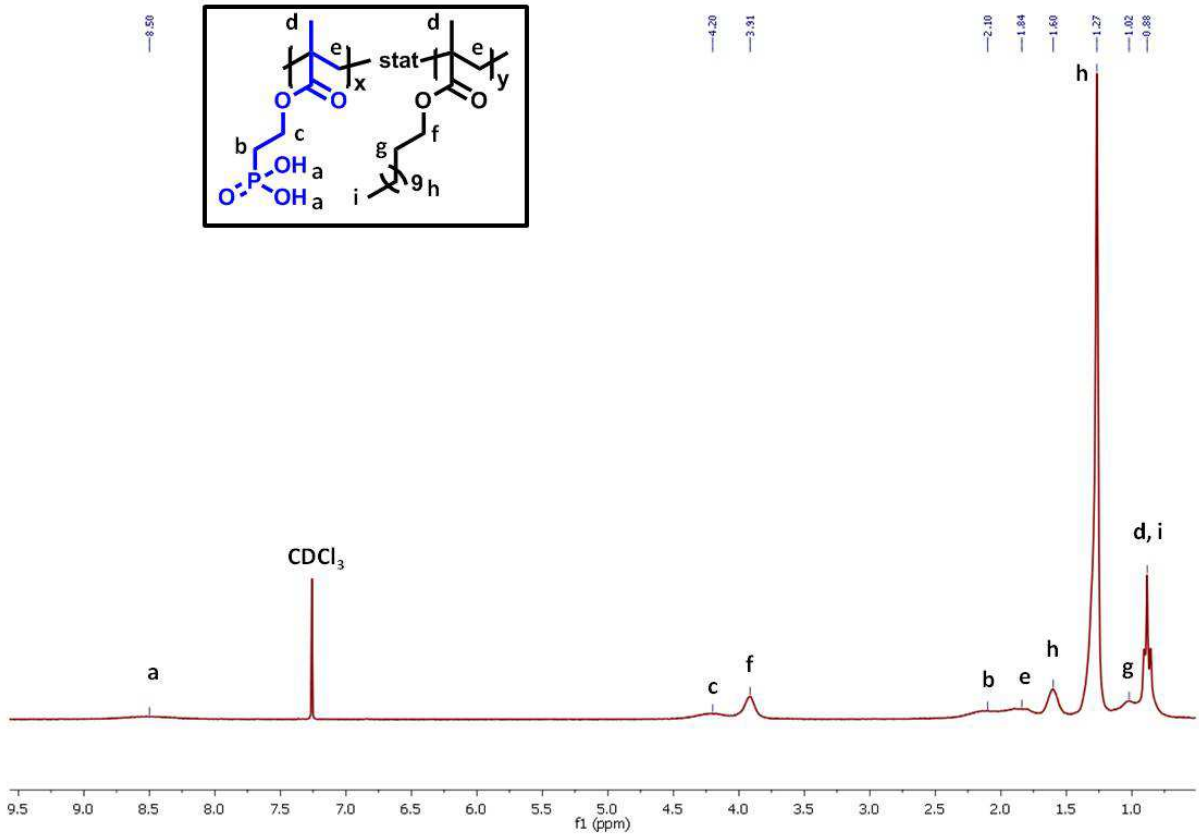


Abb. 8.7: *^{1}H-NMR-Spektrum von **CN2(-)** in $CDCl_3$.*

Die Umsetzung zur freien Säure wurde des Weiteren mit IR-Spektroskopie verfolgt. In **Abbildung 8.8** sind die IR-Spektren der amphiphilen Copolymere **CN2** und **CN2(-)** gezeigt.

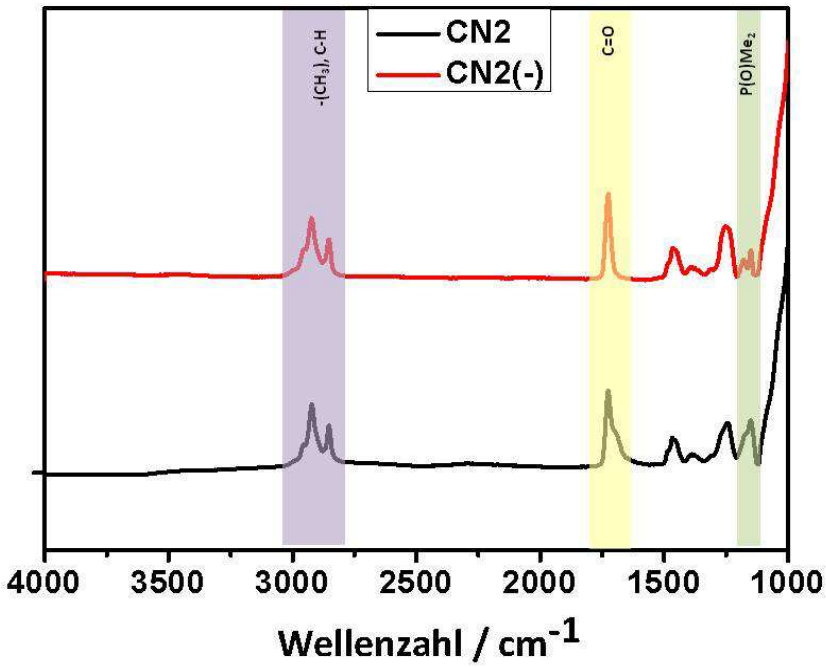


Abb. 8.8: *IR-Spektren der amphiphilen Copolymere* ***CN2*** *und* ***CN2(-)****.*

Neben den für beide Copolymere typischen Signalen im Bereich von 2 800 cm^{-1} bis 3 050 cm^{-1} der C-C- und C-H-Streckschwingungen und der Carbonylbande bei 1 720 cm^{-1} konnte das Verschwinden der P-(O)Me_2-Bande (1 150 cm^{-1}) detektiert werden, was ein weiterer Hinweis für die erfolgreiche Entschützung zur freien Säure darstellte. [2]

8.3 Umhüllungsprozess

Der Umhüllungsprozess mit den entsprechenden amphiphilen Copolymeren wurde exemplarisch an hydrophobierten Au-Nanopartikeln (d_{Kern} ≈ 4 nm, stabilisiert mit Dodecylthiol), welche nach Literaturvorschriften hergestellt wurden, [4, 5] und kommerziell erhältlichen, hydrophobierten CdSe/ZnS-Nanopartikeln (d_{Kern} ≈ 4 nm, stabilisiert mit einer Mischung aus Trioctylphosphin, Trioctylphosphinoxid und Dodecylamin), [6] getestet (**Abbildung 8.9**).

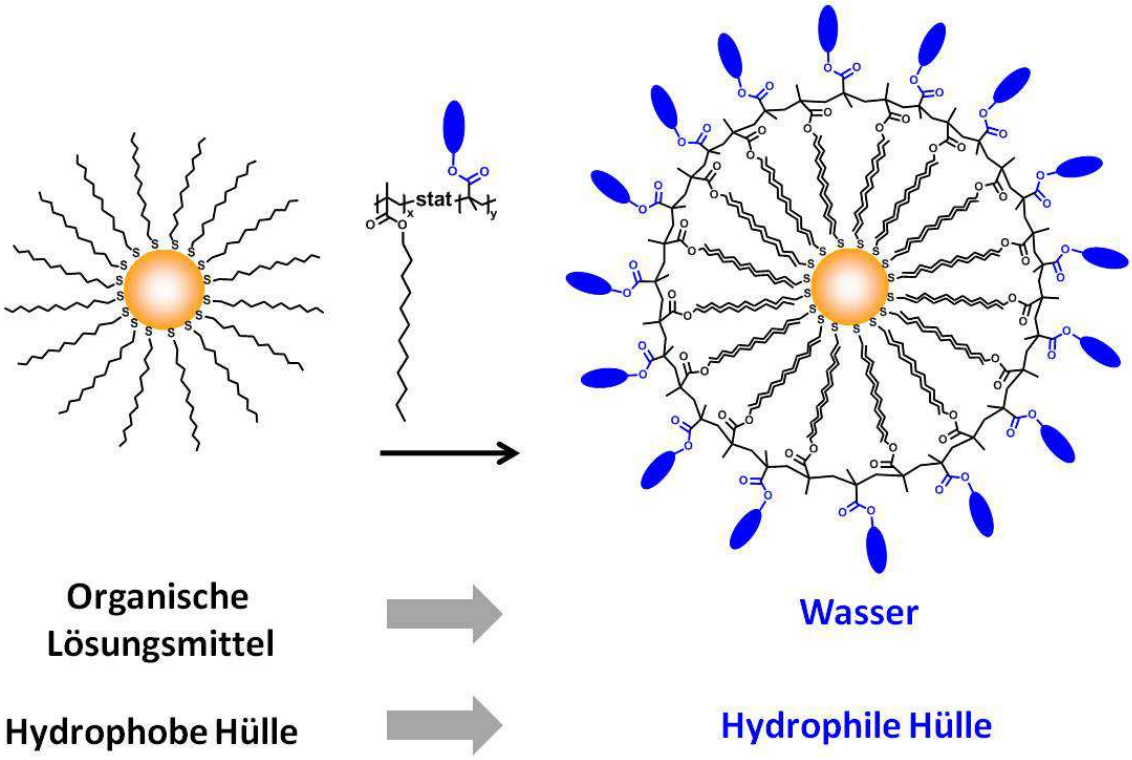


Abb. 8.9: *Schematische Darstellung des Umhüllungsprozesses von hydrophoben anorganischen Nanopartikeln mit amphiphilen, statistischen, methacrylatbasierenden Copolymeren.*

Für chloroformlösliche amphiphile Copolymere wurden die Nanopartikel nach einer Standardmethode umhüllt (**Abbildung 8.10**). [7, 8] Dazu wurde das jeweilige Copolymer in Chloroform gelöst und zu einer Nanopartikel-Chloroform-Dispersion gegeben. Während des Abdampfens des Chloroforms kam es durch die Wechselwirkung der hydrophoben Funktionalitäten des amphiphilen Copolymers mit den hydrophoben Stabilisatoren auf der Nanopartikeloberfläche zur Umhüllung der Partikel. Anschließend wurde das Chloroform im Vakuum entfernt und die zurückgebliebenen Partikel in Wasser redispergiert. Die Partikel wurden durch die Ladung der Polymere stabilisiert.

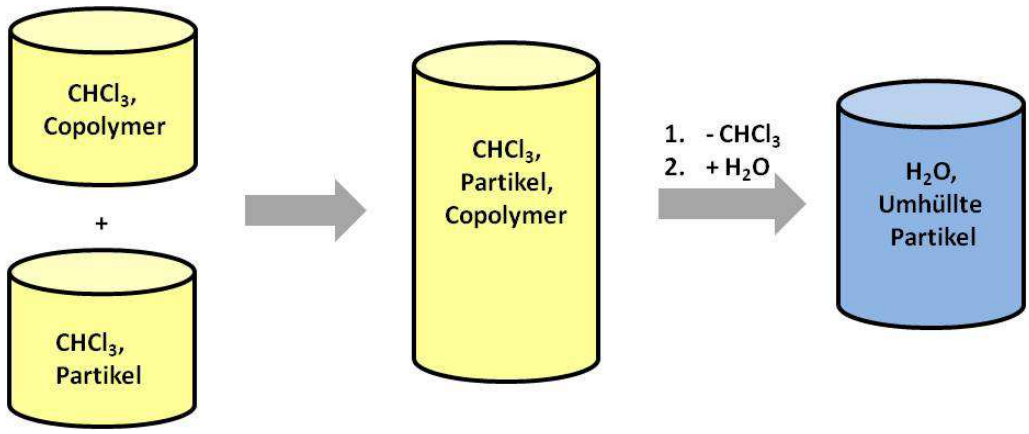


Abb. 8.10: *Schematische Darstellung des Umhüllungsprozesses für sowohl in Chloroform als auch in Wasser lösliche Copolymere.*

Für das wasserlösliche Copolymer **CP5(+)** musste der Umhüllungsprozess modifiziert werden. Hierfür wurde eine Methode (**Abbildung 8.11**), die auf Untersuchungen von Stelzig *et al.* basierte, [9] entwickelt. Es wurde die wässrige Phase (Copolymer) mit der organischen Phase (Nanopartikel) durch Zugabe von Ethanol (Co-Solvent, welche die Mischungslücke der beiden Phasen schließt) vereint. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum konnten die so umhüllten Partikel in Wasser redispergiert werden.

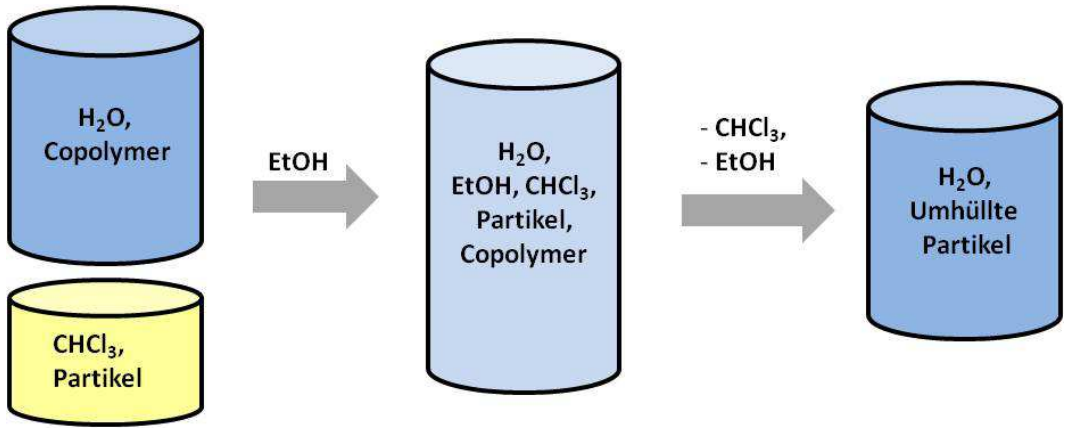


Abb. 8.11: *Schematische Darstellung des Umhüllungsprozesses für hochgeladene nur in Wasser lösliche Copolymere.*

8.4 Kationisch und anionisch geladene Nanopartikel

Um die optimale Zusammensetzung und Molekulargewichte der kationisch geladenen Copolymere zur Umhüllung der Au-Nanopartikel zu bestimmen, wurden **CP1(+)** bis **CP5(+)** verwendet. Es zeigte sich, dass der Emulgator **CP1(+)** nicht in Wasser löslich war und somit nicht zu in Wasser redispergierbaren Nanopartikeln führte (**Tabelle 8.2**). Begründet wurde dies mit einem zu niedrigen Anteil an hydrophilen Einheiten. Aufgrund dessen wurden die Copolymere **CP2(+)** bis **CP4(+)** synthetisiert und deren umhüllenden Eigenschaften getestet. Diese Emulgatoren zeichneten sich zum einen durch eine erhöhte Hydrophilie aus und zum anderen variierten sie im Molekulargewicht (**Tabelle 8.2**). Die Polymere **CP2(+)** und **CP3(+)** lösten sich nur langsam in Wasser auf, wohingegen **CP4(+)** augenblicklich in Lösung ging. Da sich die beiden letztgenannten Polymere nur in der Kettenlänge unterschieden, wurde geschlussfolgert, dass das hohe Molekulargewicht von 47 000 g mol^{-1} der Grund für die schlechte Löslichkeit war. Die Copolymere **CP2(+)** und **CP4(+)** wichen nur in dem Verhältnis der hydrophilen zu hydrophoben Gruppen voneinander ab. Um sowohl in Wasser als auch in Chloroform lösliche, positiv geladene Copolymere zu erhalten, musste sich das

Molekulargewicht in einem Bereich von etwa 10 000 g mol^{-1} und das Verhältnis von hydrophilen zu hydrophoben Monomeren bei etwa 50 mol-% zu 50 mol-% befinden. Zur Generierung von Partikeln mit sehr hoher Ladungsdichte wurde das Copolymer **CP5(+)** hergestellt. Mit einem hohen Anteil an hydrophilen Einheiten von etwa 75 mol-% war dieses Copolymer ausschließlich in Wasser löslich und führte deswegen nur mit der in **Abbildung 8.11** dargestellten Methode zu hydrophilen Partikeln.

Tabelle 8.2: *Analytische Daten der mit den amphiphilen Copolymeren umhüllten Partikel.*

Amphiphiles Copolymer	TMAEMA[a] / mol-%	MAPHOS[a] / mol-%	LMA[a] / mol-%	M_n[b] / g mol^{-1}	Umhülltes Nanopartikel	d_h[d] / nm	ζ-Potential[d] / mV
CP1(+)	19	-	81	11 000	**Au1(+)**	-	-
CP2(+)	38	-	62	9 500	**Au2(+)**	22,2	28,1
CP3(+)	51	-	49	47 000	**Au3(+)**	-	-
CP4(+)	53	-	47	11 000	**Au4(+)**	7,3	30,0
CP5(+)	76	-	24	7 000[c]	**Au5(+)**	28,3	30,9
CN1(-)	-	25	75	8 000	**Au1(-)**	-	-
CN2(-)	-	35	65	11 800	**Au2(-)**	12,6	-24,6
CN3(-)	-	40	60	9 500	**Au3(-)**	10,5	-20,8

[a] *Bestimmt anhand ^{1}H-NMR-Spektroskopie.*

[b] *GPC mit THF als Eluent und PMMA als Standard.*

[c] *GPC mit DMF als Eluent und PMMA als Standard.*

[d] *Bestimmt mittels Lichtstreuung in Wasser. Daten von AK Parak.*

Aufgrund der bei den positiv geladenen Copolymeren gewonnen Erfahrungen wurden die Molekulargewichte der negativ geladenen hochmolekularen Amphiphile im Bereich von etwa 10 000 g mol^{-1} gehalten (**Tabelle 8.2**). Die Emulgatoren **CN1(-)** bis **CN3(-)** unterschieden sich in ihrer Zusammensetzung, wobei erst ab 35 mol-% an MAPHOS die Polymere in Wasser löslich wurden. Die Synthese von Copolymeren mit einem Anteil von mehr als etwa 50 mol-% war nicht möglich, da die Phosphonate während der freien radikalischen Copolymerisation als Kettenüberträger fungierten [10] und deswegen bei hohen Anteilen an MAPHOS-$(OMe)_2$ Oligomere entstanden.

Die kolloidale Stabilität bzw. das Vorhandensein von Aggregaten der umhüllten Partikel wurde durch TEM-Untersuchungen, UV-Vis-Spektroskopie und Lichtreuexperimente geprüft. In **Abbildung 8.12** sind exemplarisch die Ergebnisse der TEM-Messungen für die mit den Copolymeren **CP4(+)** und **CN3(-)** umhüllten Partikel **Au4(+)** und **Au3(-)** dargestellt. In beiden Fällen konnten keine Agglomerate festgestellt werden.

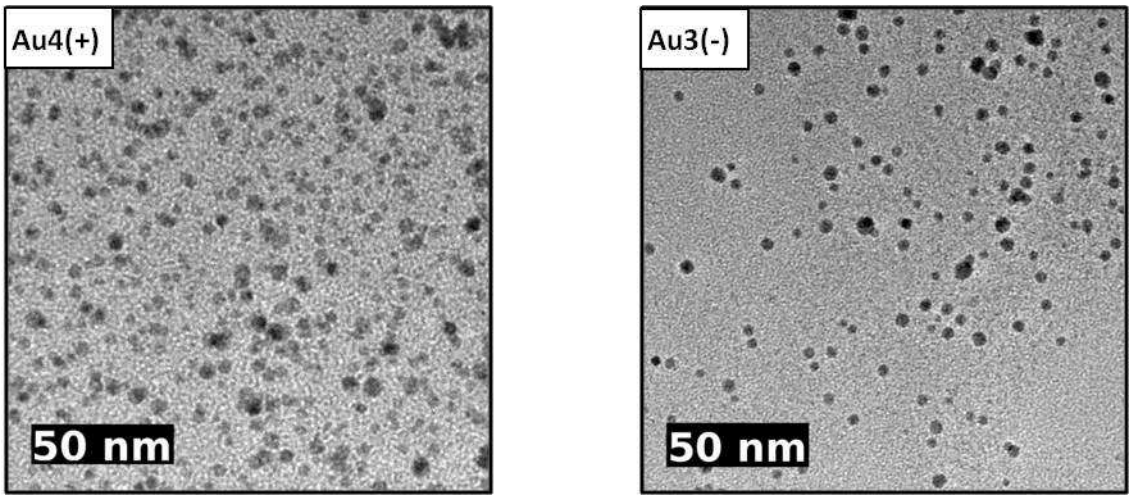


Abb. 8.12: *TEM-Bilder der mit* ***CP4(+)*** *und* ***CN3(-)*** *umhüllten Au-Nanopartikel* ***Au4(+)*** *und* ***Au3(-)****. Daten von AK Parak.*

In **Abbildung 8.13** sind UV-Vis Spektren der wässrigen Dispersionen der Au-Nanopartikel **Au2(+)** bis **Au5(+)** sowie mit **Au2(-)** und **Au3(-)** gezeigt. Mit dieser Methode können größere Agglomerate an Au-Nanopartikeln nachgewiesen werden, da die Aggregation eine Verbreiterung und Rotverschiebung der Oberflächen-Plasmonen-Resonanz (OPR) bei 520 nm zur Folge hat. [11] Für **Au2(+)** und **Au5(+)** zeigte sich eine Verschiebung des OPR-Peaks um 10 nm und 35 nm, was ein erstes Indiz für Aggregation war. Im Gegensatz dazu wiesen die anderen Partikel keine Verschiebung des OPR-Peaks auf.

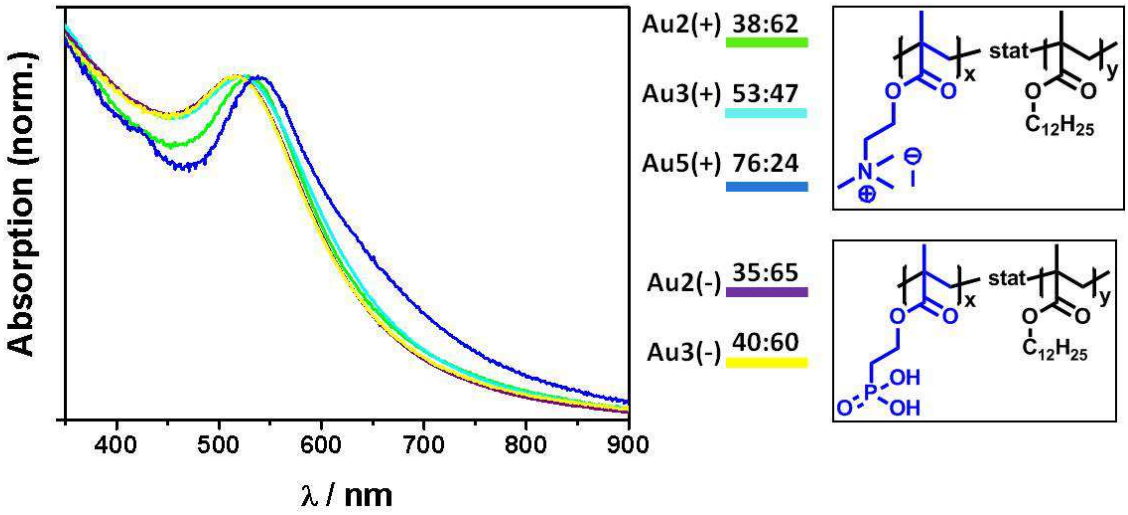


Abb. 8.13: *UV-Vis Spektren der wässrigen Dispersionen der Au-Nanopartikel* ***Au2(+)*** *und* ***Au4(+)*** *und* ***Au5(+)*** *sowie* ***Au2(-)*** *und* ***Au3(-)****. Daten von AK Parak.*

Um kleinere, nicht durch UV-Vis-Spektroskopie detektierbare Agglomerate zu quantifizieren, wurden dynamische Lichtstreuexperimente (DLS) der Partikeldispersionen durchgeführt (**Abbildung 8.14**).

Abhängig von der Art der Ladung, aber auch der Ladungsdichte, konnten unterschiedliche hydrodynamische Durchmesser detektiert werden, wodurch die mittels UV-Vis-Experimenten bestimmten Ergebnisse bestätigt wurden. Im Falle der positiv geladenen Partikel zeigte die Umhüllung mit **CP4(+)** (TMAEMA = 53 mol-%, LMA = 47 mol-%) die besten Ergebnisse. Der hydrodynamische Durchmesser dieser Partikel (**Au4(+)**) von 7,3 nm war damit der kleinste aller untersuchten Partikel. Wie bereits durch die UV-Vis-Experimente angedeutet, wiesen die Partikel **Au5(+)** eine leichte Tendenz zur Aggregation auf, was sich durch ein Ansteigen des hydrodynamischen Durchmessers auf 28,3 nm bemerkbar machte. Es wird vermutet, dass der Grund für diese Beobachtung in der modifizierten Umhüllungsprozedur lag (**Abbildung 8.11**), die für das nur in Wasser lösliche Copolymer **CP5(+)** angewendet wurde. Zwar führte die Zugabe von Ethanol zum Schließen der Mischungslücke von Wasser und Chloroform, jedoch war das entstandene Ein-Phasengemisch unpolarer als Wasser. Die dadurch verringerte Löslichkeit des amphiphilen Copolymers **CP5(+)** führte offenbar zur Aggregation der Au-Nanopartikel. Eine etwas schwächere Tendenz zur Aggregation zeigten die Au-Nanopartikel **Au2(+)**, die mit dem Copolymer **CP2(+)** (TMAEMA = 38 mol-%, LMA = 62 mol-%) umhüllt waren. Sie wiesen einen mittleren hydrodynamischen Durchmesser von 22,2 nm auf. Als Grund für die Aggregation wurde in diesem Fall die geringere Ladungsdichte der Partikelhülle vermutet, da die kolloidale Stabilität von Nanopartikeln mit kleiner werdender Oberflächenladung abnimmt. [19]

Für die negativ geladenen Au-Nanopartikel **Au2(-)** und **Au3(-)** wurden mittels DLS-Untersuchungen mittlere hydrodynamische Durchmesser von 12,6 nm bzw. 11,5 nm bestimmt. Die geringe Erhöhung der Partikelgrößen war kein Resultat von Aggregation, da die vorher beschriebenen TEM- und UV/Vis-Untersuchungen keinen Hinweis darauf gaben. Außerdem waren die Beträge der Durchmesservergrößerung zu gering, als dass diese durch Zusammenlagerung von Au-Nanopartikeln erklärt werden konnten. Vielmehr waren die detektierten hydrodynamischen Durchmesser durch Quellefekte der zusätzlichen organischen Hülle zu begründen. Zur Generierung negativ geladener Au-Nanopartikel wurde in der Literatur ein alternierendes, amphiphiles Copolymer (Poly(isobutylen)-*alt*-Poly(maleinsäureanhydrid); $M_w \approx 6000$ g mol^{-1}, umgesetzt mit Dodecylamin zur Einführung der hydrophoben Einheiten) verwendet. [20] Die damit umhüllten Au-Nanopartikel wiesen einen mittleren hydrodynamischen Durchmesser von 11,5 nm auf. Die hydrodynamischen Durchmesser der in dieser Arbeit beschriebenen Au-Nanopartikel mit einer negativ geladenen Hülle **Au2(-)** und **Au3(-)** liegen somit in einem ähnlichen Größenbereich. Hervorzuheben ist, dass die positiv geladenen Au-Nanopartikel **Au4(+)** mit einem hydrodynamischen Durchmesser von 7,3 nm noch kleiner als die in der Literatur beschriebenen hydrophilierten Au-Nanopartikel waren, was ein Anzeichen einer sehr guten kolloidalen Stabilität war.

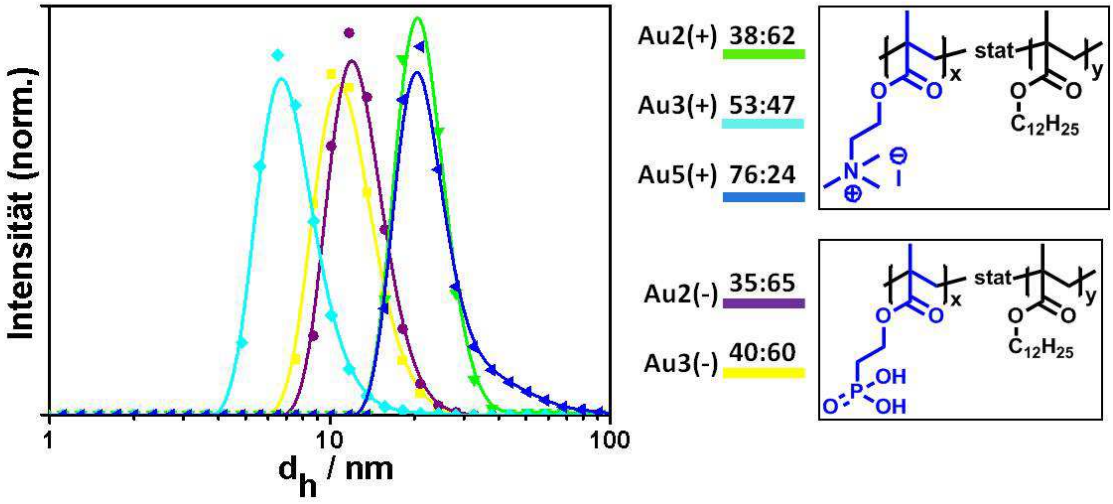


Abb. 8.14: *DLS-Kurven der wässrigen Dispersionen der Au-Nanopartikel* ***Au2(+)*** *und* ***Au4(+)*** *und* ***Au5(+)*** *sowie* ***Au2(-)*** *und* ***Au3(-)****. Daten von AK Parak.*

Da die in dieser Arbeit hydrophilierten Au-Nanopartikel durch elektrostatische Wechselwirkungen stabilisiert wurden, stellte das Zeta-Potential (ζ-Potential) eine wichtige Größe für die Bestimmung der kolloidalen Stabilität derselbigen dar. Die erhaltenen Werte sind in **Tabelle 8.2** zusammengefasst. Für die positiv geladenen Partikel lagen die ζ-Potentiale bei > +25 mV und für die negativ geladenen Partikel bei < -20 mV, welche Ausdruck einer guten kolloidalen Stabilität waren. [18]

Um die hohe kolloidale Stabilität der positiv bzw. negativ geladenen Partikel zu zeigen, aber auch untereinander zu vergleichen, wurden UV-Vis-Spektren der wässrigen Partikeldispersionen bei unterschiedlicher Salzkonzentration gemessen. In **Abbildung 8.15** sind die gemessenen Spektren exemplarisch für jeweils einen repräsentativen Vertreter (**Au4(+)** und **Au3(-)**) dargestellt. Bei den positiv geladenen Partikeln konnten ab 5 mol an Kochsalz erste Agglomerationstendenzen festgestellt werden, was Beleg einer sehr hohen kolloidalen Stabilität ist. [21] Die negativ geladenen Partikel zeigten ab einer Konzentration von 2 mol an NaCl ein Verschwinden des OPR-Peak als Resultat einer starken Agglomeration der Partikel.

Begründbar waren die unterschiedlichen Stabilitäten von **Au4(+)** und **Au3(-)** zum einen mit den für die negativen Partikel etwas niedrigeren Beträge des ζ-Potentials. Zum anderen wechselwirkten die Ionen der Kochsalzlösung unterschiedlich stark mit den polaren Gruppen der Polymerhüllen, was durch das HSAB-Prinzip nach Pearson nachvollzogen werden konnte. [22] Die quartäre Ammoniumgruppe ist nach dieser Theorie eine weiche Säure, wohingegen das Chlorid-Anion aus der Kochsalzlösung eine harte Base darstellte. Daher war die Wechselwirkung beider Ionen miteinander schwach. Im Fall der negativ geladenen Au-Nanopartikel reagierte hingegen die Phosphonatgruppe, eine harte Base, mit der harten Säure dem Na-Kation. Als Folge war diese Wechselwirkung größer als

für positiv geladene Au-Nanopartikel und die effektive Ladung der Polymerhülle wurde dadurch stärker reduziert, was eine verringerte kolloidale Stabilität nach sich zog.

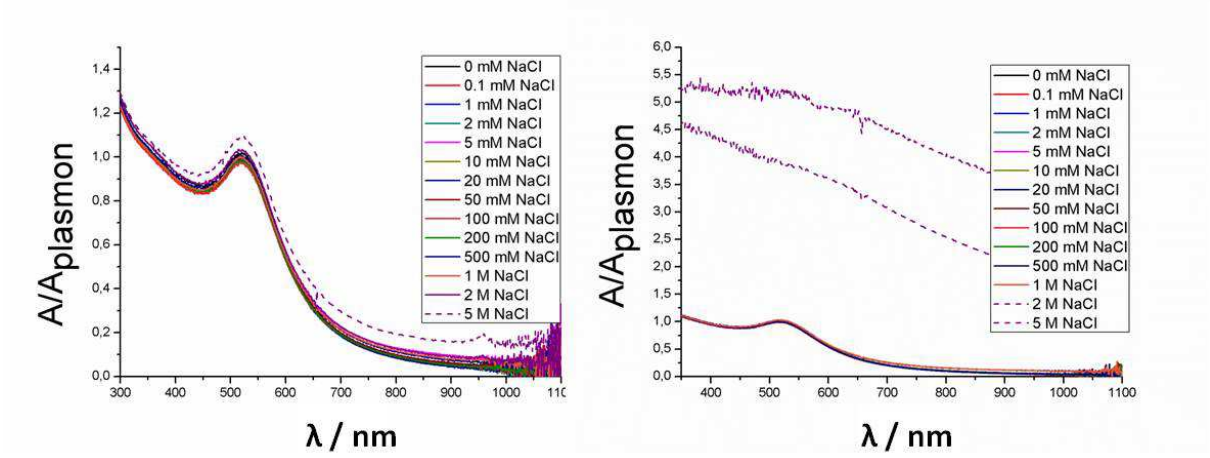


Abb. 8.15: *UV-Vis-Spektren der Partikel* ***Au4(+)*** *(links) bzw.* ***Au3(-)*** *(rechts) in Salzlösungen verschiedener Konzentrationen. Daten von AK Parak.*

8.5 Untersuchung des Umhüllungsprozess

Die bisherigen Ergebnisse zeigten eine erfolgreiche Umhüllung der Partikel mit den hier beschriebenen Copolymeren. Nun sollte zweifelsfrei bewiesen werden, dass ausschließlich die hydrophoben LMA-Einheiten des Polymers mit den niedermolekularen Stabilisatoren auf der Partikeloberfläche wechselwirken und die hydrophilen Einheiten nicht auf der Partikeloberfläche adsorbieren. Hierzu wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Khalid Chiad ITC-Experimente (ITC = **I**sothermal **T**itration **C**alorimetry) durchgeführt. Mittels dieser Methode konnten die thermodynamischen Parameter K_B, ΔH, $T\Delta S$ und ΔG der Interaktion der Polymere **CP4(+)** und **CN3(-)** mit den Emulgatormolekülen auf der Au-Nanopartikeloberfläche bestimmt werden. Die Ergebnisse der ITC-Messungen sind in **Tabelle 8.3** und **Abbildung 8.16** dargestellt.

Tabelle 8.3: *Übersicht aus den gewonnen Daten der ITC-Messungen.*

Amphiphile Copolymere	**K_B / M^{-1}**	**ΔH / kcal mol^{-1}**	**$T\Delta S$ / kcal mol^{-1}**	**ΔG / kcal mol^{-1}**
CP4(+)	$(1{,}69 \pm 1{,}03) \times 10^6$	$15{,}03 \pm 2{,}52$	23,52	-8,49
CN3(-)	$(2{,}25 \pm 1{,}16) \times 10^6$	$24{,}91 \pm 2{,}74$	33,70	-8,79

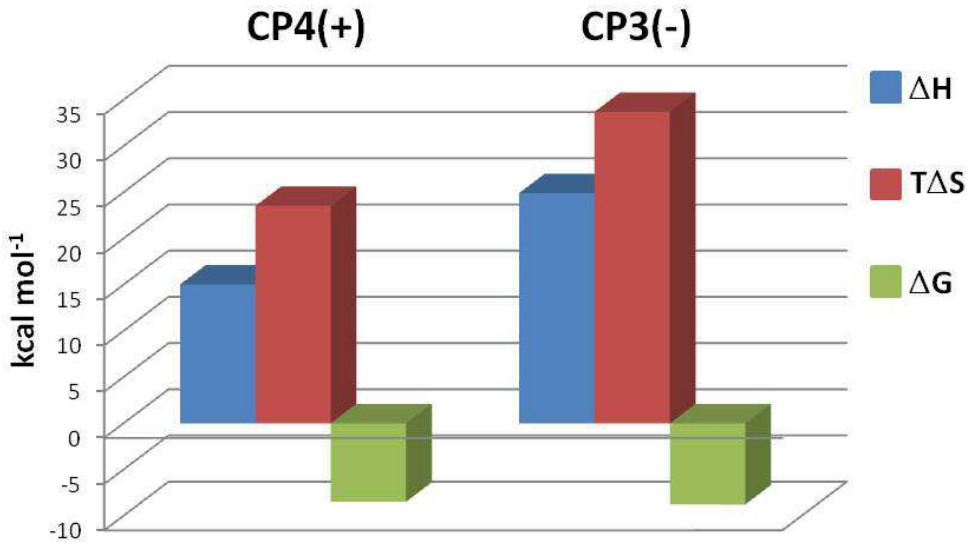


Abb. 8.16: *Thermodynamische Profile der Wechselwirkungen zwischen den Copolymeren* ***CP4(+)*** *bzw.* ***CN3(-)*** *und den hydrophoben Au-Nanopartikeln.*

Aus den Resultaten wurde ersichtlich, dass die Beträge der Enthalpie und Entropie zur freien Energie der Bindung für die Wechselwirkung der Copolymeren **CP4(+)** bzw. **CN3(-)** mit den Au-Nanopartikeln im selben Größenbereich lagen. Dies zeigte, dass unabhängig von der Ladung der Copolymere ein identischer Mechanismus für die Umhüllung vorlag. Sowohl für **CP4(+)** als auch für **CN3(-)** mit Au-Nanopartikeln wurden positive Werte der Bindungsenthalpie ΔH (15,03 kcal mol^{-1} und 24,91 kcal mol^{-1}) und der Entropie ΔS (23,52 kcal mol^{-1} und 33,70 kcal mol^{-1}) bestimmt. Dies ist charakteristisch für Wechselwirkungen, die vorwiegend entropisch getrieben sind, [23 - 25] was ein erster Beweis dafür war, dass die Ammonium- bzw. Phosphonsäuregruppen nicht mit der Au-Oberfläche wechselwirkten. Die Werte der Bindungsenthalpie ΔH gaben darüber hinaus Auskunft über die Stärke der Wechselwirkungen der jeweiligen Copolymeren mit den Stabilisatormolekülen der Au-Nanopartikel. [26, 27] Die gemessenen Enthalpiebeiträge waren ein weiterer Hinweis auf van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen dem Polymer und den Emulgatoren der Au-Nanopartikel. [28, 29] Die Änderung der Entropie ΔS spiegelte eine Veränderung in der Ordnung des Systems wider: Zum einen eine Erhöhung der Entropie, hervorgerufen durch Lösungsmitteleffekte, und zum anderen eine Erniedrigung der Entropie, verursacht durch Konformationsveränderungen des entsprechenden Moleküls. [30] Bei beiden Messungen konnte eine Vergrößerung der Entropie festgestellt werden. Die amphiphilen Copolymere und auch die Au-Nanopartikel waren durch Lösungsmittelmoleküle gelöst bzw. dispergiert. Während der Umhüllung der Partikel mit den Copolymeren (van-der-Waals-Wechselwirkungen) wurden Lösungsmittelmoleküle freigesetzt und dadurch die Entropie des Systems erhöht. [31] Wie in **Tabelle 8.3** aufgelistet, war der Entropiebeitrag ΔS im Fall von **CP4(+)** (23,52 kcal mol^{-1}) geringer als im Fall von **CN3(-)** (33,70 kcal mol^{-1}). Grund hierfür war der niedrigere

Anteil an hydrophoben Einheiten im kationisch geladenen Copolymer. Die Bindungskonstante K_B spiegelte die Stärke der Interaktion wider. In beiden Fällen wurden starke Interaktionen, belegt durch K_B-Werte im Bereich von 10^6, festgestellt. Alle Werte, die größer als 10^4 sind, werden als starke Wechselwirkungen eingestuft. [32] Erklärbar waren die Mesergebnisse durch die hohe Anzahl an LMA-Gruppen und die vielen niedermolekularen Emulgatoren auf der Partikeloberfläche. Hierdurch summierten sich die einzelnen schwachen van-der-Waals-Wechselwirkungen zu einer starken Wechselwirkung auf.

Die Analyse der Interaktion der Polymere mit den Partikeln ergab somit, dass diese Wechselwirkung vollständig durch die hydrophoben Seitenketten des jeweiligen amphiphilen Copolymers mit den hydrophoben Gruppen der niedermolekularen Stabilisatoren beschrieben werden konnte.

8.6 Mikrostruktur der eingesetzten amphiphilen Copolymere

Im Folgenden wurde die Mikrostruktur der erfolgreich eingesetzten, amphiphilen Copolymere genauer untersucht. Um quantitative Aussagen über den Einbau der Monomere LMA, DMAEMA bzw. MAPHOS(OMe)$_2$ in die Polymerkette treffen zu können, wurden die jeweiligen Monomeren, wie in **Abbildung 8.1** und **Abbildung 8.5** dargestellt, copolymerisiert. Die eingesetzten Monomerenverhältnisse sind in **Tabelle 8.4** aufgelistet.

Tabelle 8.4: *Analytische Daten der synthetisierten Copolymere **CP7** und **CN4**.*

Probenbezeichnung	$TMAEMA_{feed}$ / mol-%	$MAPHOS(OMe)_{2\ feed}$ / mol-%	LMA_{feed} / mol-%
CP6	60	-	40
CN4	-	50	50

Der Einbau der Monomere wurde über die gesamte Reaktionsdauer mithilfe von ^{1}H-NMR-Spektroskopie verfolgt. Exemplarisch wird die Auswertung am Beispiel der Spektren für eine Reaktionszeit von 150 min aufgezeigt (**Abbildung 8.17**).

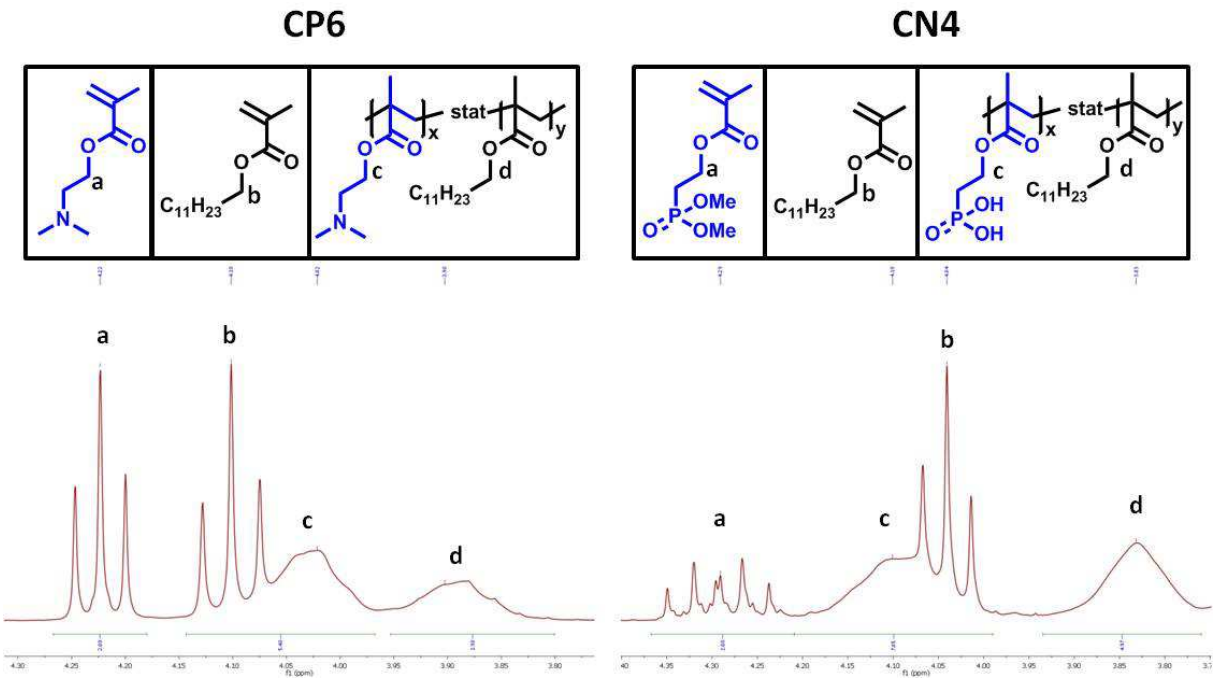


Abb. 8.17: *Exemplarische Auswertung der ^{1}H-NMR-Spektren der Copolymerisation von* ***CP6*** *und* ***CN4*** *nach 150 min.*

Zur Ermittlung der Monomerverhältnisse wurden die Resonanzen der Oxymethylenprotonen von DMAEMA bei δ = 4.2 ppm (Monomer; 2H), von MAPHOS(OMe)$_2$ bei δ = 4.4 ppm (Monomer; 2H) und von LMA bei δ = 3.9 ppm (Polymer; 2H) verwendet.

Die prozentualen Anteile der verschiedenen Monomeren in Abhängigkeit von der Reaktionszeit sind in **Tabelle 8.5** aufgelistet. Hieraus konnten Informationen über die Kettenzusammensetzung erhalten werden. Bei beiden Copolymeren wurden jeweils die hydrophilen Monomere zu Beginn der Reaktion schneller als LMA in die Kette eingebaut. Für die Copolymerisation von DMAEMA bzw. MAPHOS mit LMA existieren keine Copolymerisationsparameter in der Literatur. Jedoch wurde die Copolymerisation von DMAEMA mit unpolaren Monomeren wie Styrol oder *tert*-Butylmethacrylat beschrieben, und auch hier wurde das Amin zu Beginn der Reaktion bevorzugt in die Polymerkette eingebaut. [66] In den in dieser Arbeit diskutierten Klassen von amphiphilen Copolymeren lag der Einbau des hydrophilen Monomers zu Beginn der Reaktion 10 mol-% über dem eingesetzten „Feed-Wert“. Der schnellere Verbrauch der Monomeren DMAEMA bzw. MAPHOS(OMe)$_2$ gegenüber LMA bei der Copolymerisation könnte auf die geringere Größe der Moleküle zurückzuführen sein. [22] Zum Ende der Reaktion wurden dann LMA bevorzugt in die Kette eingebaut. Als Grund hierfür wurde die geringe Konzentration an dem jeweiligen hydrophilen Monomer in der Lösung vermutet. Des Weiteren war zu erkennen, dass zum Ende der Polymerisation die eingesetzten Monomerverhältnisse auch im Polymer erreicht wurden.

Tabelle 8.5: *Monomeranteile in den Copolymere* ***CP6*** *und* ***CN4*** *über die Reaktionszeit.*

Zeit / min	CP6		CN4	
	$F_{end_{DMAEMA}}$ [a] / mol-%	$F_{end_{LMA}}$ [a] / mol-%	$F_{end_{MAPHOS}}$ [a] / mol-%	$F_{end_{LMA}}$ [a] / mol-%
30	71,94	28,06	61,68	38,32
60	68,41	31,59	56,31	43,69
112	66,07	33,93	53,00	47,00
150	64,80	35,20	51,93	48,07
210	64,18	35, 82	49,81	50,19
280	63,20	36,80	49,52	50,48
350	62,46	37,54	48,90	51,10
400	61,73	38,27	48,50	51,55
1380	60,57	39,43	48,03	51,97

[a] *Molarer Anteil im Polymer. Bestimmt anhand* ^{1}*H-NMR-Spektroskopie.*

Durch die freie radikalische Polymerisation konnte in beiden Copolymeren eine statistische Verteilung der Monomere erhalten werden. Darüber hinaus wurden in beiden Fällen die hydrophilen Monomere zu Beginn etwas schneller eingebaut als am Ende, was zu einem leichten Gradientencharakter dieser Polymere führte (**Abbildung 8.18**).

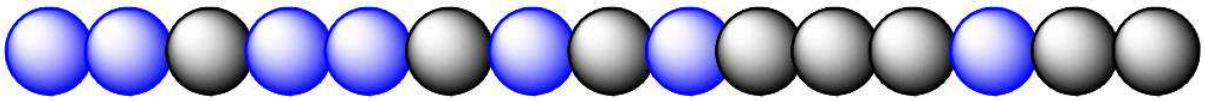


Abb. 8.18: *Schematische Darstellung der vermuteten Mikrostruktur der positiv und negativ geladenen Copolymere (hydrophiles Monomer, hydrophobes Monomer).*

8.7 Einfluss der Polydispersität, des Molekulargewichts und der Mikrostruktur auf den Umhüllungsprozess

Um die Auswirkungen der Polydispersität, des Molekulargewichts und der Mikrostruktur des amphiphilen Copolymers auf den Coating-Prozess zu untersuchen, wurden positiv geladene Copolymere, die sich in den genannten Parametern unterschieden, mittels ATRP synthetisiert. Deren Zusammensetzung war identisch mit dem durch freie radikalische Copolymerisation hergestellten Polymer **CP4(+)**. Aufgrund dessen konnten die umhüllenden Eigenschaften untereinander verglichen werden. Die analytischen Daten aller neu dargestellter Copolymeren sind in **Tabelle 8.6** zusammengefasst.

***Tabelle 8.6**: Analytische Daten der positiv geladenen Copolymere.*

Probenbezeichnung	Mikrostruktur	TMAEMA[a] / mol-%	LMA[a] / mol-%	M_n[b] / g mol^{-1}	PDI[b]
CP4(+)	statistisch	53	47	11 000	1,80
CP7(+)	statistisch	53	47	51 400	1,23
CP8(+)	statistisch	53	47	26 300	1,17
CP9(+)	statistisch	53	47	15 700	1,25
CP10(+)	gradient	53	47	23 200	1,23

[a] *Bestimmt anhand ^{1}H-NMR-Spektroskopie.*

[b] *GPC mit THF als Eluent und PMMA als Standard.*

DMAEMA und LMA wurden unter ATRP-Standardbedingungen [34] bei 90 °C mit Kupfer(I)bromid (CuBr), N,N,N',N',N''-Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA) sowie Ethyl-2-brom-2-methylpropionat (EBMP) als Initiator in Toluol copolymerisiert (**Abbildung 8.19**). Alle neu dargestellten Copolymeren waren sowohl in Wasser als auch in Chloroform löslich, was eine wichtige Voraussetzung für die Verwendung als hydrophilierendes Polymer war.

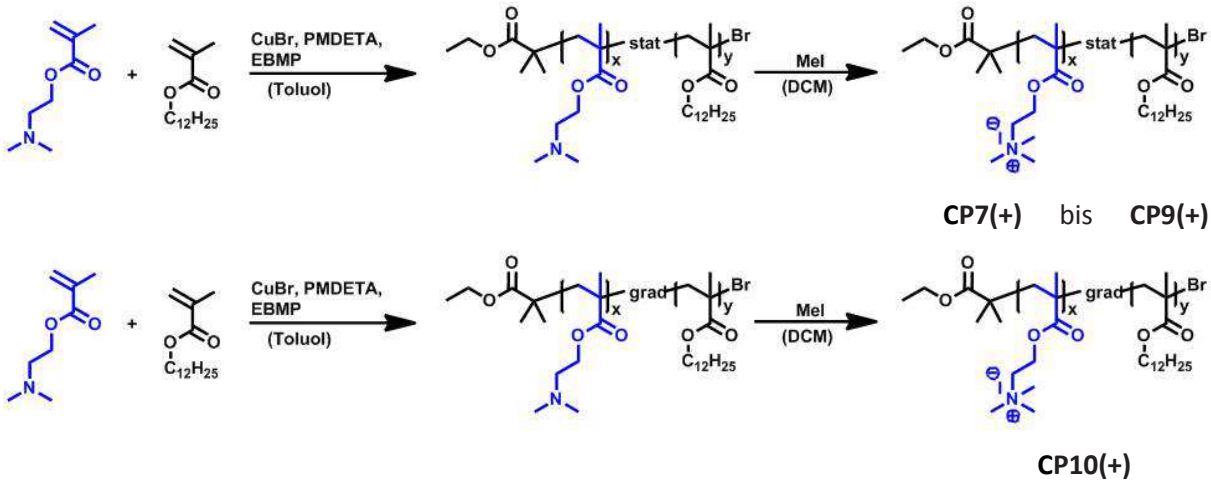


***Abb. 8.19:** Mittels ATRP hergestellte, positiv geladene Copolymere **CP7(+)** bis **CP10(+)**.*

Die amphiphilen Copolymeren **CP7(+)** bis **CP10(+)** besaßen identische Zusammensetzungen wie **CP4(+)**. Somit konnte die Monomerenzusammensetzung vernachlässigt werden. Im Gegensatz zu **CP4(+)** wiesen die Copolymeren **CP7(+)** bis **CP10(+)** alle eine um etwa ΔPDI = 0,6 geringere Polydispersität auf. Durch Vergleich der umhüllenden Eigenschaften von **CP4(+)** mit **CP9(+)** konnte der Einfluss der Polydispersität auf den Coatingprozess untersucht werden.

Durch Variation der Reaktionsdauer konnten Copolymere verschiedenen Molekulargewichts synthetisiert werden (**Abbildung 8.20**). Die Polymere **CP7(+)** bis **CP9(+)** umfassten einen M_n-Bereich von etwa 15 000 g mol^{-1} bis 50 000 g mol^{-1}. Hiermit ließ sich der Einfluss des Molekulargewichts auf die Hydrophilierung studieren.

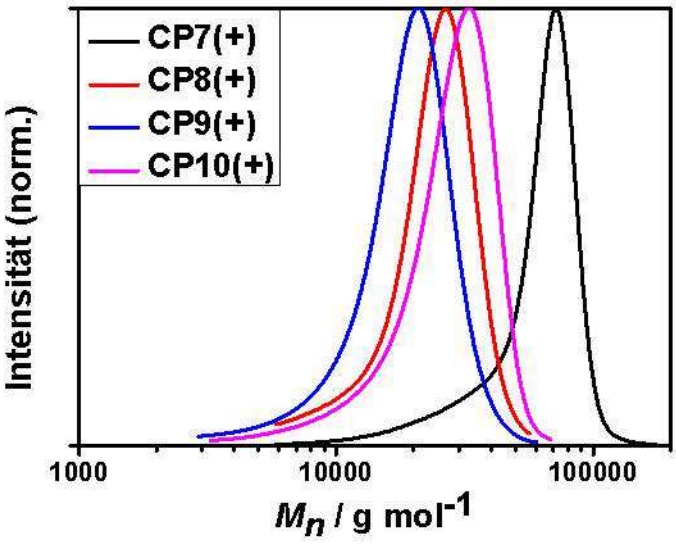


Abb. 8.20: *GPC-Kurven der durch ATRP dargestellten Copolymere **CP7(+)** bis **CP10(+)**.*

Um die Wirkung der Mikrostruktur auf die umhüllenden Eigenschaften zu eruieren, wurde darüber hinaus durch eine kontinuierliche Zugabe von DMAEMA zu LMA das Gradientencopolymer **CP10(+)** dargestellt. Der Einbau der Monomeren wurde anhand ^{1}H-NMR-Experimenten verfolgt und zeigte nach 10 min ein molares Verhältnis von LMA : DMAEMA = 3 : 1. Am Ende der Reaktion wurde eine Zusammensetzung von LMA : DMAEMA = 47 mol-% : 53 mol-% erreicht, was dem der Copolymeren **CP7(+)** bis **CP9(+)** entsprach.

Um die umhüllenden Eigenschaften dieser Copolymeren zu studieren, wurde zunächst deren Aggregationsverhalten in Chloroform über Lichtstreuexperimente geprüft. Die Konzentration an Copolymer in Chloroform betrug wie bei dem Umhüllungsprozess 17,8 g L^{-1}. Im Anschluss wurden die hydrodynamischen Durchmesser der mit diesen Copolymeren hydrophilierten Au-Nanopartikel gemessen. Eine Übersicht der erhaltenen hydrodynamischen Durchmesser ist in **Tabelle 8.7** dargestellt.

***Tabelle 8.7**: Analytische Daten der positiv geladenen Copolymere.*

Amphiphiles Copolymer	d_h Copolymer[a] / nm	Umhülltes Nanopartikel	d_h Partikel[a] / nm
CP2(+)	11,5	**Au2(+)**	22,5
CP4(+)	10,4	**Au4(+)**	11,0
CP7(+)	10,4	**Au7(+)**	10,3
CP8(+)	8,5	**Au8(+)**	8,9
CP9(+)	8,1	**Au9(+)**	9,0
CP10(+)	13,7	**Au10(+)**	14,2

[a] Bestimmt durch Lichtstreuexperimente. Konzentration betrug 52 mg Copolymer in 2,91 ml $CHCl_3$.

Es zeigte sich ein Zusammenhang zwischen den bei der Copolymerlösung gemessenen Aggregat- und den nach der Umhüllung erhaltenen Partikelgrößen. Wie im Falle der durch freie radikalische Copolymerisation hergestellten statistischen Copolymere führten M_n > 15 000 g mol^{-1} zu einer Erhöhung des hydrodynamischen Durchmessers der umhüllten Partikel. Offenbar kam es bei zu langen Polymeren zur Verbrückung von mehreren Partikeln. [8]

Die Gegenüberstellung der umhüllenden Eigenschaften von **CP4(+)** mit **CP9(+)** bewies, dass durch Verwendung über ATRP hergestellter Copolymere etwas geringere hydrodynamische Durchmesser erzielt werden konnten. Es wurde vermutet, dass dies eine Folge der geringeren Polydispersität (ΔPDI = 0,6) war. Betrachtet man zwei Polymere mit identischem M_n, aber unterschiedlicher Polydispersität, enthält das Makromolekül mit der breiteren Molekulargewichtsverteilung einen höheren Anteil an hochmolekularen Verbindungen. Diese langkettigen Polymere können wiederrum zur Verbrückung von Partikeln während des Phasentransfers führen.

Der Vergleich der durch das Gradientencopolymer umhüllten Partikel **Au10(+)** mit **Au8(+)** verdeutlichte, dass die Mikrostruktur einen erheblichen Einfluss auf die Umhüllung ausübte. So wiesen die Partikel **Au10(+)** einen um etwa 5 nm größeren hydrodynamischen Durchmesser als die von den statistischen Copolymeren umhüllten Partikel **Au8(+)** auf. In einem amphiphilen Gradientcopolymer ist ein Kettenende polarer als das andere. Somit kann es in gewisser Weise als amphiphiles Blockcopolymer verstanden werden. Eine Eigenschaft solcher Polymere ist die Bildung von Mizellen bzw. Aggregaten in Lösungen, welche meist um ein Vielfaches größer sind als einzelne Nanopartikel. Während der Umhüllung von Kolloiden kommt es deswegen oft zur Partikelaggregation, da mehrere Teilchen von Mizellen der Makromoleküle eingeschlossen werden. [35] Die Ergebnisse der Lichtstreuexperimente legten nahe, dass das für das Gradientencopolymer **CP10(+)** ebenfalls zutraf, da bereits in Lösung ein um etwa 5 nm größerer

hydrodynamischer Durchmesser detektiert wurde als für das sich nur in der Mikrostruktur unterscheidende Copolymer **CP8(+)**. Diese Resultate verdeutlichten die Wichtigkeit der Mikrostruktur der Polymere für eine optimale Hydrophilierung der anorganischen Nanopartikel. Eine statistische Verteilung der hydrophilen und hydrophoben Monomere verhindert die Mizellbildung von Makromolekülen. Als Folge der einzeln vorliegenden hochmolekularen Amphiphile werden ausschließlich einzelne Partikel umhüllt.

8.8 Funktionalisierung der Polymerhülle

Nachdem erfolgreich hydrophile anorganische Nanopartikel mit unterschiedlicher Ladung und Ladungsdichte hergestellt wurden, sollten die Zellaufnahme und Proteinadsorption dieser Partikel studiert werden. Um eine ausreichende Visualisierung der Partikel zu erzielen, mussten diese mit einem Farbstoff markiert werden. Es wurden amphiphile, statistische Terpolymere verwendet, die im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Copolymeren eine weitere Funktionalität besaßen, an die verschiedene Moleküle gebunden werden konnten. Vorteil dieser Methode ist, dass bis auf die zusätzliche Funktionalität alle weiteren Parameter wie Molekulargewicht, Anteil der hydrophilen und hydrophoben Einheiten, etc. konstant gehalten werden können. Somit kann einzig der Einfluss der Oberflächenladung auf die Zellaufnahme und Proteinadsorption studiert werden.

8.8.1 Postfunktionalisierung

8.8.1.1 Methode

In **Abbildung 8.21** ist schematisch die Umhüllung hydrophober, anorganischer Nanopartikel mit statistischen, amphiphilen Terpolymeren dargestellt. In Anlehnung an die zuvor beschriebene Verwendung von Copolymeren sollten diese Polymere aus hydrophoben Einheiten bestehen, die erstens mit den Emulgatormolekülen auf der Partikeloberfläche wechselwirken, zweitens aus hydrophilen Gruppen aufgebaut sein, welche die Löslichkeit in Wasser erzielen, und drittens eine Einheit enthalten, welche es erlaubt, verschiedene Moleküle an die Partikelhülle zu binden. Als letztere wurden Alkinylgruppen gewählt, da diese über eine 1,3-dipolare Cycloaddition mit azidterminierten Verbindungen über milde Reaktionsbedingungen funktionalisiert werden können. [20] Zunächst wurden die anorganischen Partikel mit einem noch nicht funktionalisierten Terpolymer umhüllt. Nach vollständiger Hydrophilierung sollten die Partikel dann in Wasser mit verschiedenen Aziden umgesetzt werden.

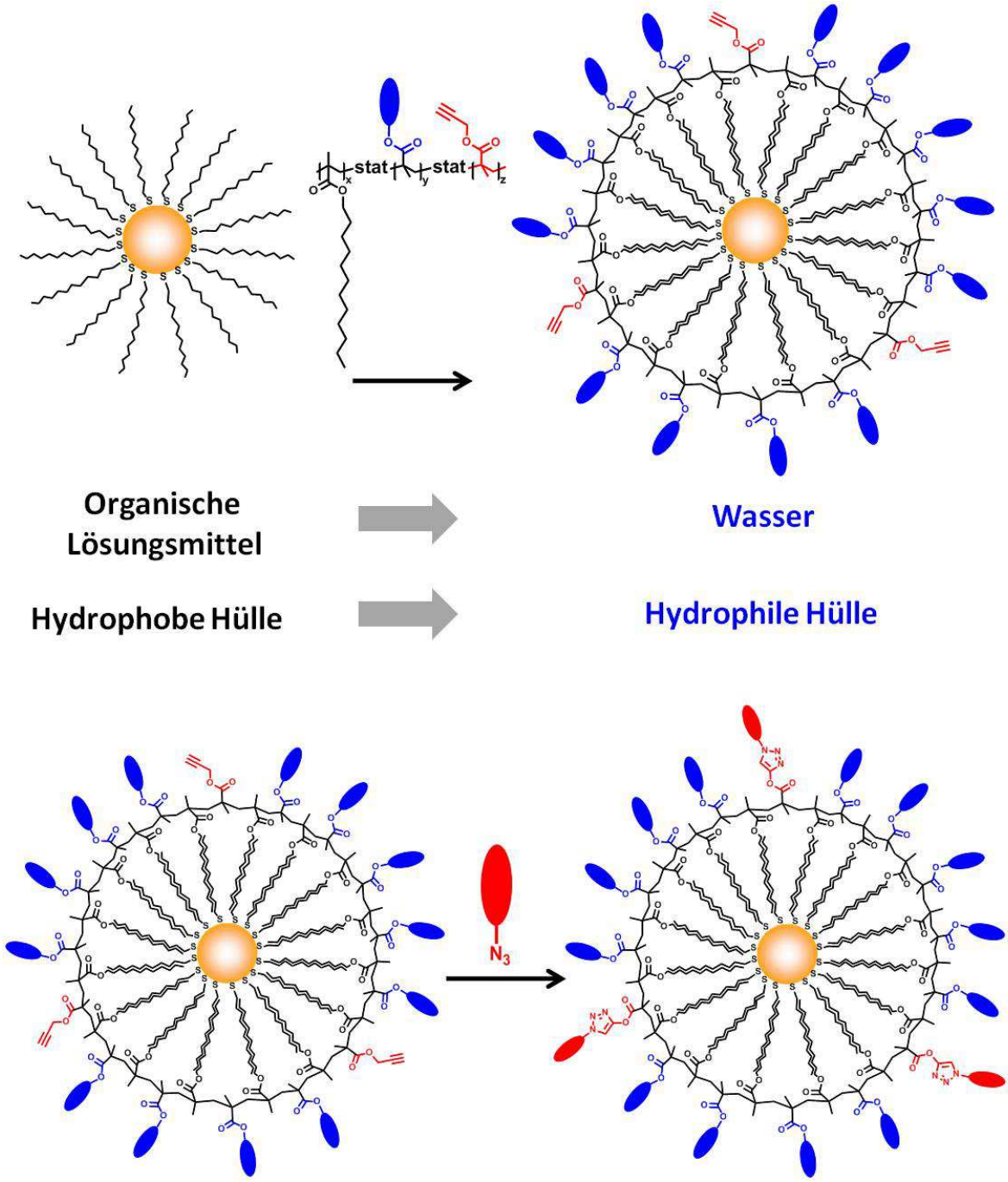


Abb. 8.21: *Schematische Abbildung der Hydrophilierung anorganischer Nanopartikel mit amphiphilen, statistischen Terpolymeren und anschließender Postfunktionalisierung.*

8.8.1.2 Terpolymere

Um anorganische Nanopartikel mit einer positiv geladenen Hülle zu versehen, die darüber hinaus noch die Möglichkeit zur chemischen Anbindung weiterer Moleküle erlaubte, wurden methacrylatbasierende, amphiphile, statistische Terpolymere bestehend aus TMAEMA, LMA und Propargylmethacrylat (PgMA), verwendet (**Abbildung 8.22**). Zunächst wurden die Monomere

DMAEMA, LMA und PgMA durch freie radikalische Terpolymerisation umgesetzt und die neutralen Terpolymere mit Methyliodid quarternisiert.

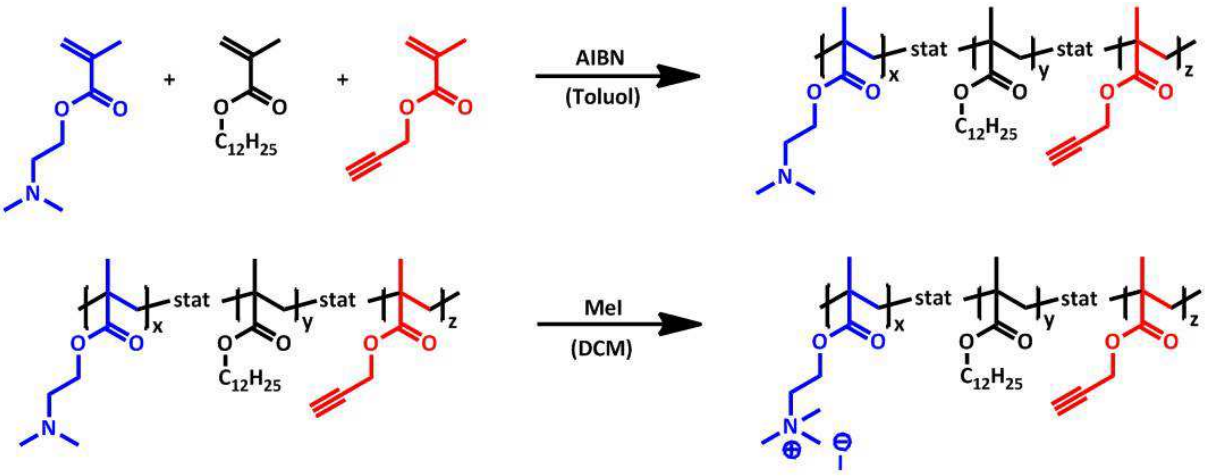


Abb. 8.22: *Synthese von **TP1(+)** und **TP2(+)** durch freie radikalische Terpolymerisation von LMA, DMAEMA und PgMA mit anschließender Quaternisierung der Aminogruppen.*

Der Strukturbeweis und die Bestimmung der Zusammensetzung wurden anhand der neutralen, nicht-funktionalisierten Spezies mit Hilfe der ^{1}H-NMR-Spektroskopie geführt (**Tabelle 8.8**).

Tabelle 8.8: *Analytische Daten der synthetisierten Terpolymere.*

Terpolymer	DMAEMA[a] / mol-%	MAPHOS-$(OMe)_2$[a] / mol-%	LMA[a] / mol-%	PgMA[a] / mol-%	M_n[b] / g mol^{-1}	PDI[b]	Löslichkeit[c] $CHCl_3$ / H_2O
TP(+)1	41	-	55	4	7 000	2,5	+ / -
TP(+)2	50	-	47	3	9 000	2,0	+ / +
TN(-)1	-	35	58	7	9 800	2,1	+ / -
TN(-)2	-	40	53	7	10 200	2,6	+ / -
TN(-)3	-	52	42	6	6 700	2,1	+ / +
TN(-)4	-	58	37	5	6 300	2,2	- / +
TN(-)5	-	55	40	5	6 500	2,1	- / +

[a] *Bestimmt anhand ^{1}H-NMR-Spektroskopie.*

[b] *GPC mit THF als Eluent und PMMA als Standard.*

[c] *Hierzu wurden Lösungen der quarternisierten bzw. entschützten Terpolymere mit der bei der Umhüllung vorhandenen Konzentration hergestellt. Blieb ein Feststoff zurück wurde die Löslichkeit als „-“ eingestuft.*

In **Abbildung 8.23** ist das ^{1}H-NMR-Spektrum von **T2** dargestellt. In einem Bereich von δ = 0.9 ppm bis δ = 2.0 ppm waren die Protonen der Methyl- und Methylengruppen der LMA-Ketten (g, h und i) und des Rückgrates (d und e) sichtbar. Die Resonanz des terminalen Alkinylprotons (k) wurde von dem

Signal bei δ = 2.3 ppm verdeckt, welches den sechs Protonen der beiden Methylaminogruppen (a) zugeordnet werden konnte. Es schloss sich das Signal für die CH_2-Gruppe benachbart zum Stickstoffatom der Dimethylaminogruppen (b) an. Die Signale der Oxymethylengruppen (f, c, j) des LMA-, des DMAEMA- und des PgMA-Monomers konnten bei δ = 3.9 ppm, δ = 4.1 ppm und 4.6 ppm detektiert werden. Der Vergleich des Singuletts der sechs Protonen der beiden Methylaminogruppen (a) bei δ = 2.3 ppm mit den Signalen der Oxymethylengruppen (f und j) des **LMA**- und des **PgMA**-Monomers bei δ = 3.9 ppm bzw. δ = 4.6 ppm ermöglichte die Bestimmung der Terpolymerzusammensetzung.

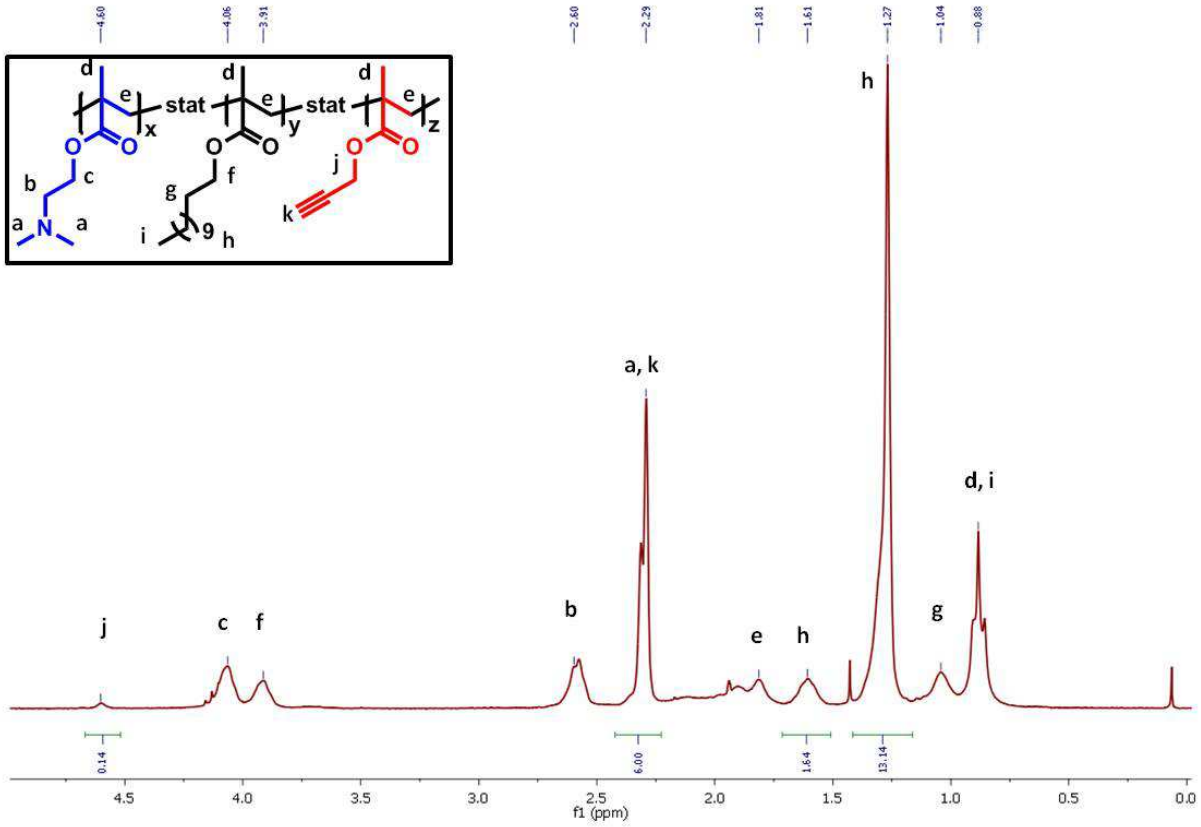


Abb. 8.23: *^{1}H-NMR-Spektrum von **T2** in $CDCl_3$.*

In Analogie zu den positiv geladenen Copolymeren erfolgte die Quarternisierung durch die Menschutkin-Reaktion. [7] Auch hier wurde die Vollständigkeit der Reaktion anhand ^{1}H-NMR-Spektroskopie bewiesen. So verschwand das Signal bei δ = 2.3 ppm, und für die am quartären Stickstoffatom gebundenen Methylgruppen konnte eine Resonanz bei δ = 3.6 ppm detektiert werden.

Zur Erzeugung negativ geladener Partikelhüllen, die darüber hinaus eine weitere funktionelle Gruppe trugen, an die weitere Moleküle gebunden werden können, wurden statistische, amphiphile

Terpolymere bestehend aus 2-(Dimethoxyphosphoryl)ethylmethacrylat (MAPHOS(OMe)$_2$), LMA und PgMA durch freie radikalische Terpolymerisation hergestellt (**Abbildung 8.24**).

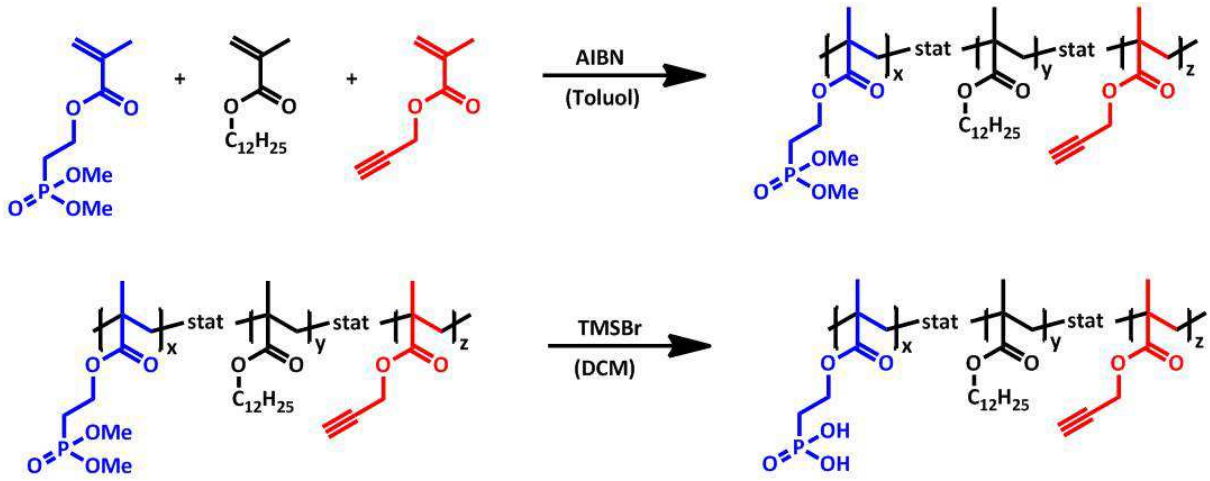


Abb. 8.24: *Synthese von **TN1(-)** bis **TN5(-)** durch freie radikalische Terpolymerisation von LMA, MAPHOS(OMe)$_2$ und PgMA mit anschließendem Entschützen zur freien Säure.*

Die **Abbildung 8.25** zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum des Terpolymers **TN3**. Die Protonen der Methyl- und Methylengruppen der LMA-Ketten (g, h und i) und des Rückgrates (d und e) wurden in einem Bereich von δ = 0.9 ppm bis δ = 2.0 ppm detektiert. Die dem Phosphor benachbarte Methylengruppe (k) zeigte ein Signal bei δ = 2.2 ppm.

Das Dublett stellvertretend für die sechs Protonen der beiden CH_3O-Gruppen (a) wurde bei δ = 3.8 ppm sichtbar. Bei δ = 3.9 ppm, δ = 4.2 ppm und δ = 4.6 ppm konnten jeweils die Signale der Oxymethylengruppen (f, c, j) des LMA-, MAPHOS(OMe)$_2$- und des PgMA-Monomers detektiert werden. Die Bestimmung der Verhältnisse zwischen den unterschiedlichen Monomeren gelang durch Vergleich der Intensitätsverhältnisse des Signals der sechs Protonen der beiden Methoxygruppen des MAPHOS(OMe)$_2$-Monomers bei δ = 3.8 ppm mit den Signalen der Oxymethylengruppen des LMA- und des PgMA-Monomers bei δ = 3.9 ppm und δ = 4.6 ppm.

Die Phosphonate wurden in die freien Säuren durch Umsetzung mit Trimethylsilylbromid und anschließender Methanolyse bei Raumtemperatur überführt (**Abbildung 8.24**).[9] Die Vollständigkeit der Hydrolyse konnte durch ^{1}H-NMR-Spektroskopie gezeigt werden. Zum einen zeigte die Abwesenheit des Dubletts bei δ = 3.8 ppm, welche die Estergruppen des MAPHOS(OMe)$_2$-Monomers (a) repräsentieren die 100 %-ige Hydrolyse zu **TN3(-)**. Zum anderen konnte ein neues Signal bei δ = 8.1 ppm, welches der beiden Protonen der Diphosphonsäuregruppe zugeordnet werden konnte, detektiert werden.

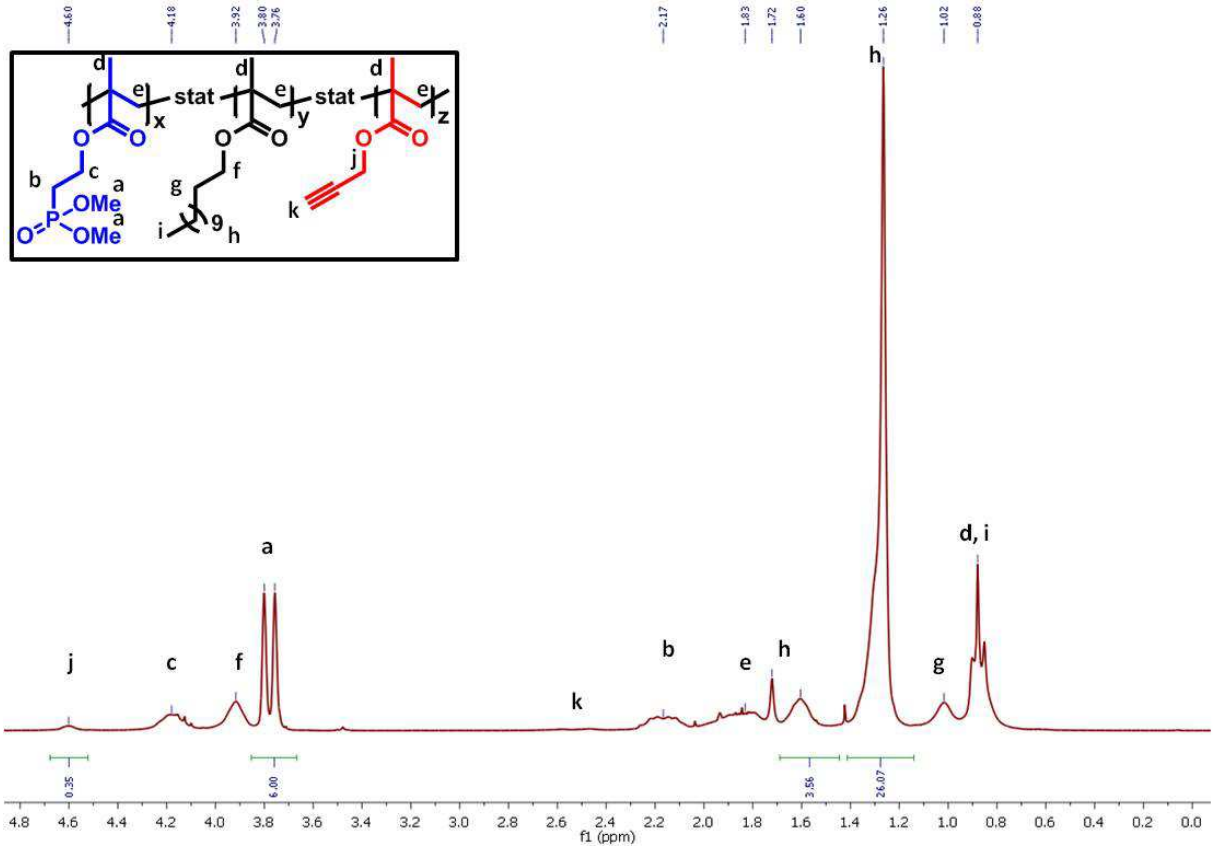


Abb. 8.25: *^{1}H-NMR-Spektrum von **TN3(-)** in $CDCl_3$.*

Bevor es zur Funktionalisierung der so hergestellten positiv und negativ geladenen Terpolymere mittels 1,3-dipolarer Cycloaddition kam, wurde deren Löslichkeit überprüft. Hierzu wurden Lösungen der quarternisierten bzw. entschützten Terpolymere mit der bei der Umhüllung vorhandenen Konzentration hergestellt, blieb ein Feststoff zurück, wurde die Löslichkeit als negativ eingestuft.

Für die Hydrophilierung der anorganischen Nanopartikel sollten die Polymere sich sowohl in Wasser als auch in Chloroform lösen. Aufgrund der gesammelten Erfahrung bei den Copolymeren wurden die Molekulargewichte auf kleiner als 10 000 g mol^{-1} eingestellt. Im Falle der positiven Amphiphile zeigte sich, dass für eine ausreichende Löslichkeit in Wasser mindestens ein Anteil von 50 mol-% an quarternisierten Einheiten im Polymer vorhanden sein mussten. Dieses Verhältnis von hydrophilen zu hydrophoben Einheiten entsprach denen der entsprechenden positiv geladenen Copolymere.

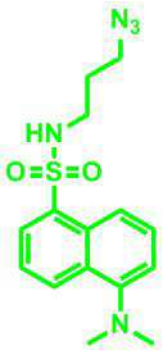
Für die negativ geladenen Terpolymere erwies sich die Einstellung der Löslichkeit als schwieriger (**Tabelle 8.7**). In Anlehnung an die entsprechenden negativ geladenen Copolymere wurden Terpolymere mit einem Anteil an 35 mol-% (**TN1(-)**) und 40 mol-% (**TN2(-)**) an hydrophilen Einheiten dargestellt. Jedoch lösten sich diese Polymere nur in Chloroform, aber nicht in Wasser. Daraufhin wurde der Anteil an MAPHOS auf 52 mol-% (**TN3(-)**) erhöht, was die Löslichkeit in beiden Lösungsmitteln ermöglichte. Interessanterweise lag damit der hydrophile Anteil jedoch 10 mol-% über dem der entsprechenden Copolymere. Eine mögliche Ursache könnte die Ausbildung von

intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den terminalen Alkinylprotonen und den Hydroxygruppen der Phosphonsäurefunktionen sein. [36] Eine geringe Steigerung der hydrophilen Gruppen um 3 mol-% bzw. 5 mol-% bei den Terpolymeren **TN4(-)** und **TN5(-)** führte aber bereits zu einer selektiven Löslichkeit in Wasser.

Für die Hydrophilierung von hydrophoben Au-Nanopartikel [10, 11] (d_h = 6 nm, Dodecylthiol stabilisiert) bzw. kommerziell erhältlichen Eisen(II, III)oxid-Nanopartikel [37] (Fe_xO_y, d_h = 10 nm, Ölsäure stabilisiert) wurden die Terpolymere **TP(+)2** und **TN(-)3** verwendet.

Zur Postfunktionalisierung der Polymerhülle wurde der azidofunktionalisierte Farbstoff **F1** [38] gewählt (**Abbildung 8.26**), da sich hierdurch ein besserer spektroskopischer Nachweis der Funktionlisierung versprochen wurde.

Zu einer wässrigen Dispersion der durch die Terpolymere hydrophilierten Au- bzw. Fe_xO_y-Nanopartikel wurde Kupfer(II)sulfat und eine DMF-Lösung des Farbstoffs **F1** gegeben. Anschließend wurde die 1,3-dipolare Cycloaddition durch die Zugabe von Ascorbinsäure eingeleitet. [42] Nach dreitägiger Reaktion bei Raumtemperatur wurden die Partikel aufgearbeitet.



F1

Abb. 8.26: *Strukturformel des Farbstoff **F1**.*

Im Fall der negativ geladenen Partikel wurde jedoch bereits nach 4 h ein Ausfallen der Partikel beobachtet. Offenbar koordinierten die Phosphonate der Partikelhülle mit der Cu(I)- bzw. Cu(II)-Spezies des Katalysators. Dies führte zu einer Verringerung der effektiven Ladung und damit zum Verlust der elektrostatisch stabilisierten Partikel. Für die positiv geladenen Partikel konnte keine Agglomeration festgestellt werden.

Zur Abtrennung von nicht umgesetztem Farbstoff wurde die wässrige **Au1(+)F1**-Dispersion zweimal mit Chloroform gewaschen. Die Entfernung des noch vorhandenen Kupferkatalysators gelang mittels fünftägiger Dialyse der Partikel in Wasser. Die magnetischen **Fe_xO_y(+)F1**-Nanopartikel wurden zunächst mittels eines Magneten sedimentiert und anschließend über zweimaliges Abdekantieren der überstehenden wässrigen Lösung aufgereinigt.

8.8.1.3 Farbstofffunktionalisierte, kationisch bzw. anionisch geladene Nanopartikel

Die erhaltenen Partikeldispersionen **Au1(+)F1** und **Fe_xO_y(+)F1** wurden durch TEM-, UV-Vis- und DLS-Messungen untersucht. Eine Zusammenstellung aller gewonnen Daten ist in **Tabelle 8.9** gezeigt.

Tabelle 8.9: *Analytische Daten der mit den amphiphilen Terpolymeren umhüllten Partikel.*

Amphiphiles Terpolymer	TMAEMA[a] / mol-%	MAPHOS[a] / mol-%	LMA[a] / mol-%	PgMA[a] / mol-%	Umhülltes Nanopartikel	d_h[b] / nm	ζ-Potential[b] / mV
TP2(+)	50	-	47	3	**Au1(+)F1**	25	+24,4 ± 2,3
TP2(+)	50	-	47	3	**Fe_xO_y(+)F1**	30	-25,2 ± 2,1
TN3(-)	-	52	42	6	**Au1(-)F1**	-	-
TN3(-)	-	52	42	6	**Fe_xO_y(-)F1**	-	-

[a] *Bestimmt anhand ^{1}H-NMR-Spektroskopie.*

[b] *Bestimmt mittels Lichtstreuung in Wasser.*

Die TEM-Aufnahmen (**Abbildung 8.27**) zeigten keine Aggregation der mit beiden Farbstoffen funktionalisierten Au- und Fe_xO_y-Nanopartikel. Im Fall von **Fe_xO_y(+)F1** war erkennbar, dass die anorganischen Kerne einen gewissen Abstand zueinander einnahmen. Dies war ein Hinweis auf die vorhandene Kern-Schale-Struktur, da ansonsten die Kerne in direktem Kontakt zueinander gestanden hätten. [15]

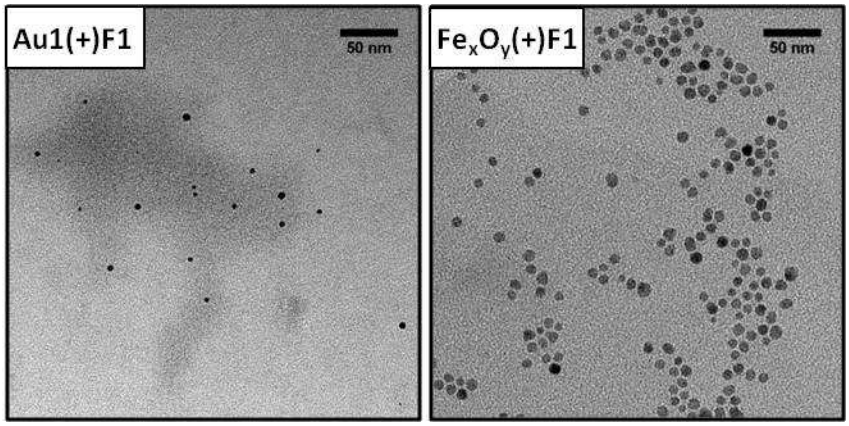


Abb. 8.27: *TEM-Bilder der Partikel **Au1(+)F1** und **Fe_xO_y(+)F1**.*

Um die agglomeratfreie Postfunktionalisierung der Partikel zu untermauern, konnte im Falle der Au-Nanopartikel die UV-Vis-Spektroskopie verwendet werden. In **Abbildung 8.28a** sind die UV-Vis-Spektren der hydrophoben, der mit dem nicht-funktionalisierten Terpolymer **TP2(+)** und der mit **F1** funktionalisierten Au-Nanopartikel dargestellt. Der OPR-Peak lag in allen drei Proben bei 520 nm, was

auf eine aggregatfreie Dispersion hindeutete. Im Falle von Agglomeration wäre eine Verschiebung zu höheren Wellenlängen erkennbar gewesen. [17] Zusätzlich wurde nach der Postfunktionalisierung eine Bande bei 350 nm festgestellt, die dem Farbstoff **F1** zugeordnet werden konnte. [38]

In **Abbildung 8.28b** sind Fotoaufnahmen der Au-Nanopartikel bei den verschiedenen Stufen der Postfunktionalisierung dargestellt. Deutlich zu erkennen war eine selektive Dispergierbarkeit in Chloroform bzw. Wasser in Abhängigkeit der Umhüllung. Die erfolgreiche Postfunktionalisierung ist im unteren Foto qualitativ dargestellt. Sie zeigte eine Fluoreszenz der mit **F1** funktionalisierten Partikel in Wasser unter UV-Licht.

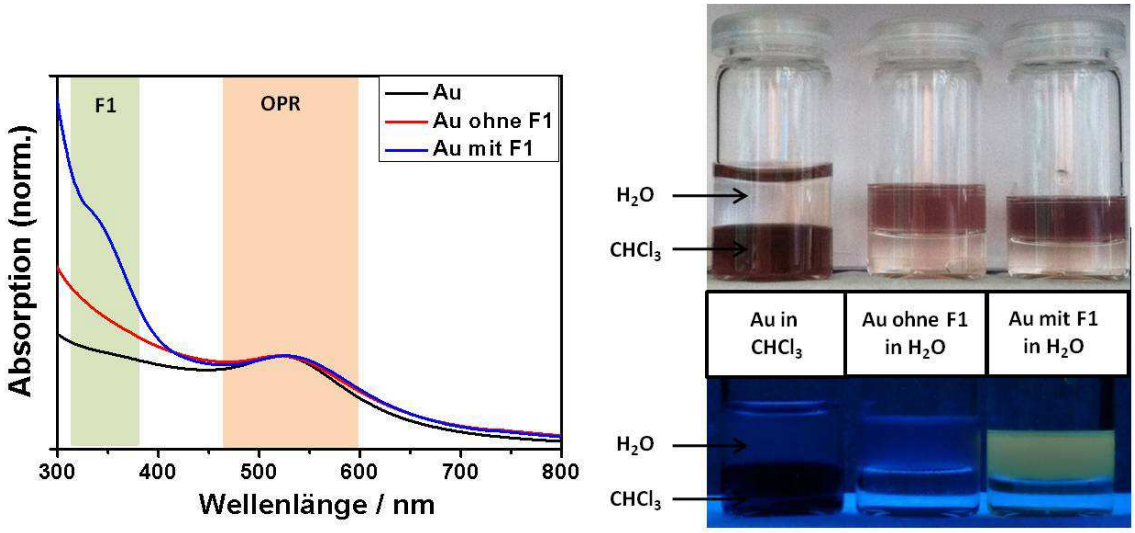


Abb. 8.28: *UV-Vis Spektren (**a**) und Fotos der Au-Nanopartikel (**b**) während bzw. nach der Postfunktionalisierung.*

Ein direkter Nachweis der kovalenten Anbindung des Farbstoffes über IR-Spektroskopie konnte nicht erfolgen, da die Valenzschwingung des terminalen Alkinylwasserstoffatoms im Bereich von 3 300 cm^{-1} von der Valenzschwingung des im Terpolymer eingelagerten Wassers überlagert wurde. Die kovalente Anbindung von **F1** an die Partikelhülle über die „Click-Reaktion" konnte auch nicht über ^{1}H-NMR-Spektroskopie bewiesen werden, da die Messung in Wasser erfolgte und hierin die unpolaren Triazol- und Farbstoff-Signale nicht sichtbar waren. Doch konnte neben der UV-Vis-Spektroskopie ein weiterer starker Hinweis auf die kovalente Anbindung des Farbstoffs über die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC = **h**igh **p**erformance **l**iquid **c**hromatography) gefunden werden (**Abbildung 8.29**). So wurden für die mit dem Farbstoff **F1** umgesetzten anorganischen Nanopartikel jeweils ein Signal bei demselben Elutionsvolumen von t = 16 min für das Polymer (260 nm), die Au-Nanopartikel (520 nm) und den Farbstoff F1 (350 nm) detektiert. Dies zeigt das **F1** kovalent an der Partikelhülle gebunden war, da andernfalls ein weiteres Signal bei einer Elutionszeit > 16 min sichtbar gewesen sein müsste.

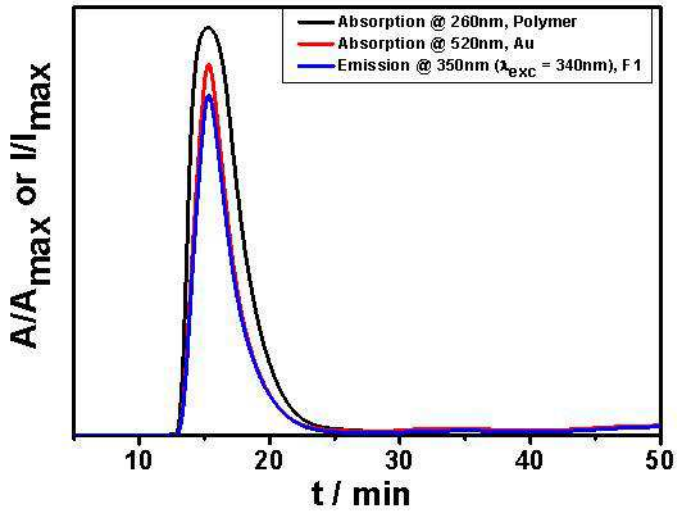


Abb. 8.29: *HPLC nach der Postfunktionalisierung.*

Die Umhüllung mit dem nicht-funktionalisierten Terpolymer **TP2(+)** und die sich anschließende Umsetzung der Au- bzw. Fe_xO_y-Nanopartikel mit **F1** wurde über DLS-Messungen verfolgt. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 8.30** grafisch dargestellt und in **Tabelle 8.10** zusammengefasst.

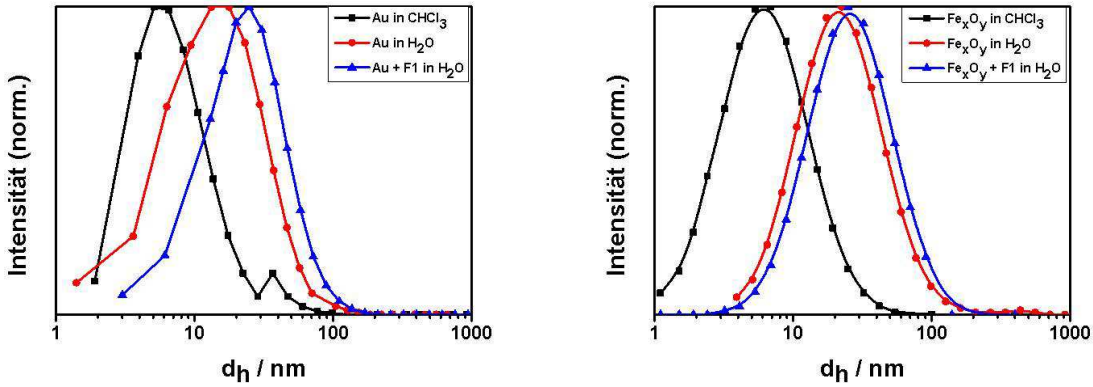


Abb. 8.30: *Über DLS bestimmte, ungewichtete Durchmesserverteilung, gemessen bei 90 °, der Au- und Fe_xO_y-Nanopartikel in den 3 Etappen der Postfunktionalisierung.*

In allen Messungen konnte eine monomodale Partikelverteilung festgestellt werden. Zunächst wurden die mittleren hydrodynamischen Durchmesser der hydrophoben Ausgangspartikel gemessen. Nach deren Umhüllung mit dem positiv geladenen Terpolymer **TP2(+)** konnten für die Au-Nanopartikel eine Vergrößerung der Partikeldurchmesser um 7 nm und für die Fe_xO_y-Nanopartikel um 17 nm detektiert werden. Dieser Größenzuwachs konnte einerseits durch die tatsächliche Zunahme aufgrund der zusätzlichen Polymerhülle und anderseits über das Aufquellen der

organischen Hülle des Partikels im Wasser erklärt werden. Nach der Postfunktionalisierung mit den Farbstoffen kam es nur zu einer minimalen Vergrößerung der mittleren Partikeldurchmesser im Bereich von etwa 5 nm. Dies war auf die tatsächliche Größenzunahme durch die Anbindung der zusätzlichen Farbstoffe an die Polymerhülle zurückzuführen.

Im Vergleich zu den copolymerumhüllten Partikeln wiesen die farbstofffunktionalisierten Partikel einen um etwa 20 nm größeren Durchmesser auf. Diese Werte konnten nicht allein Resultat von Aggregationsphänomen sein, da keine bathochrome Verschiebung des OPR-Peak der postfunktionalisierten Au-Nanopartikel **Au1(+)F1** im UV-Vis-Spektrum detektiert wurde (**Abbildung 8.28**). [11] Des Weiteren zeigten sowohl **Au1(+)F1** als auch **Fe_xO_y1(+)F1** ζ-Potentiale > + 20 mV, was Ausdruck ihrer guten kolloidalen Stabilität war. Denn Kolloide, deren ζ-Potential größer als 20 mV ist, werden als kolloidal stabil angesehen. [18] Vielmehr verfälschte die durch den Farbstoff **F1** hervorgerufene Färbung der Dispersion die Messergebnisse der Lichtstreuexperimente.

Tabelle 8.10: *Hydrodynamische Durchmesser der Gold- und Eisenoxidpartikel.*

Nanopartikel	**d_h[a] / nm**		
	hydrophobiert	**hydrophiliert**	**postfunktionalisiert mit F1**
Au	8	15	25
Fe_xO_y	11	28	30

[a] *Bestimmt mittels Lichtstreuung in Wasser.*

8.8.1.4. Schlussfolgerung

In den vorangegangenen Abschnitten wurde die erfolgreiche Postfunktionalisierung positiv geladener Au-Nanopartikel beschrieben. Negativ geladene Partikel konnten jedoch nicht postfunktionalisiert werden, da die für die 1,3-dipolare Cycloaddition notwendigen Kupferionen von den Phosphonatgruppen koordiniert wurden. Dies führte zum Verlust der kolloidalen Stabilität dieser Partikel.

Da jedoch die Zellaufnahme und Proteinadsorption ebenso von negativ geladenen Nanopartikeln studiert werden sollte, musste eine andere Methode zur Funktionalisierung gefunden werden. Aufgrund dessen wurde versucht die Terpolymere bereits vor der Umhüllung mit den entsprechenden Farbstoffen zu modifizieren (Präfunktionalisierung).

8.8.2 Präfunktionalisierung

8.8.2.1 Methode

Die Umhüllung hydrophober Au-Nanopartikel mit präfunktionalisierten, statistischen, amphiphilen Terpolymeren ist schematisch in **Abbildung 8.31** dargestellt. Diese Terpolymere bestanden ebenso wie die zuvor beschriebenen Polymere aus hydrophoben LMA-Einheiten, hydrophilen TMAEMA- bzw. MAPHOS-Einheiten und PgMA-Gruppen. Vor dem Phasentransfer der Au-Nanopartikel von Chloroform in Wasser wurden diese Terpolymere durch eine 1,3-dipolare Cycloaddition mit verschiedenen Aziden unter Ausbildung eines 1,2,3-Triazoles funktionalisiert.

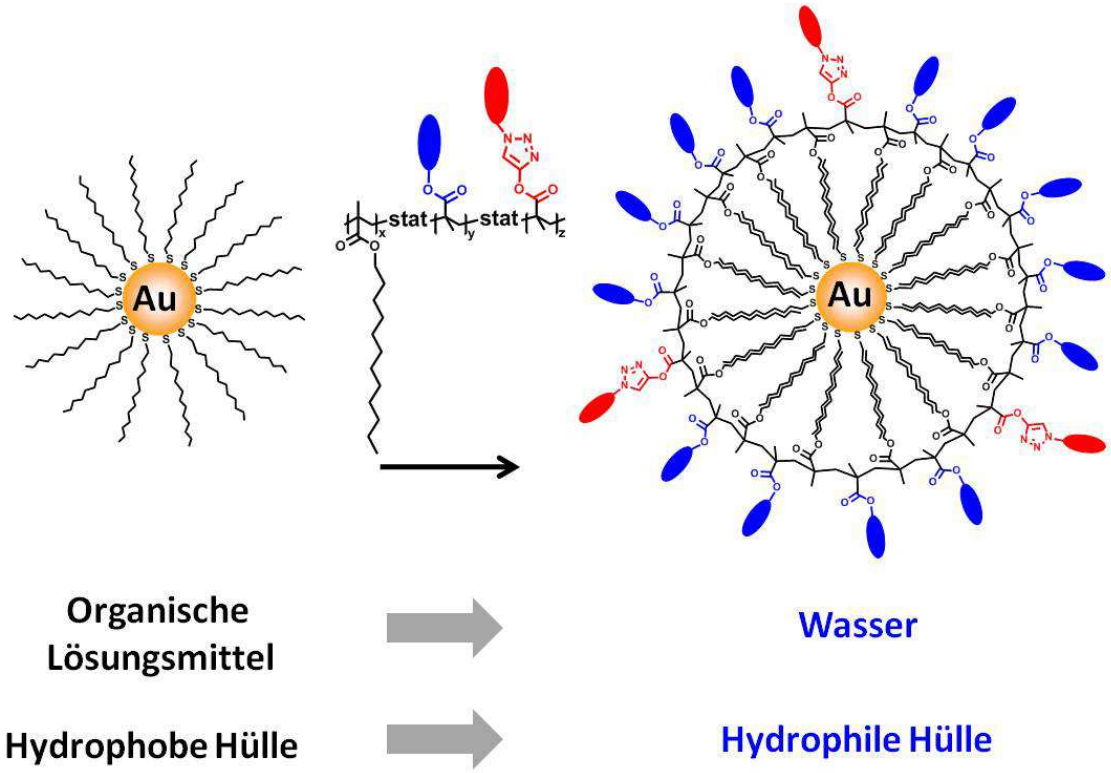


Abb. 8.31: *Schematische Abbildung der Hydrophilierung von Au-Nanopartikel mit präfunktionalisierten, amphiphilen, statistischen Terpolymeren.*

8.8.2.2 Terpolymere

Es wurden die sich sowohl in Chloroform als auch in Wasser löslichen Terpolymere **TP2(+)** und **TN3(-)** mittels 1,3-dipolarer Cycloaddition mit den Farbstoffen **F1** [38] und **F2** [39] (**Abbildung 8.32**) funktionalisiert. **F1** wurde gewählt, um eine bessere Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen der Postfunktionalisierung zu erreichen. Für den perylendiimidbasierenden Farbstoff **F2** wurde sich aufgrund seiner guten photochemischen Stabilität und starken Fluoreszenz entschieden, was

Voraussetzungen für die Fluoreszenz-Korrelations-Spektroskopie(FCS)-Messungen der hydrophilierten Nanopartikel waren. [40, 41]

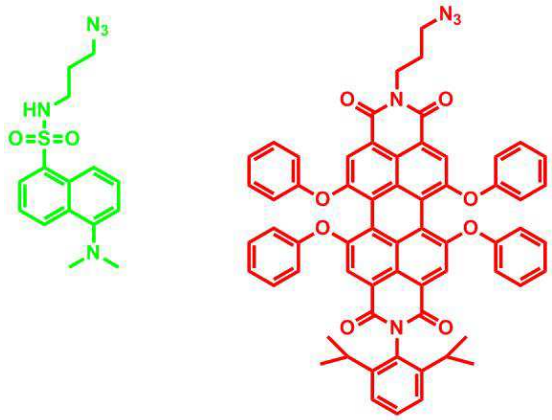


Abb. 8.32: *Strukturformeln der Farbstoffe* ***F1*** *und* ***F2****.*

Die Postfunktionalisierung erfolgte mittels der für die 1,3-dipolare Cycloaddition typischen Reaktionsbedingen. [42] Die Terpolymere **TP2(+)** bzw. **TN3(-)** und der entsprechende Farbstoff wurden in Toluol mit Kupfer(I)bromid und N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA) für 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach säulenchromatografischer Abtrennung des Kupferkatalysators und mehrtägiger Dialyse in Wasser wurden die farbstofffunktionalisierten Terpolymere **TP2(+)F1**, **TP2(+)F2**, **TN3(-)F1** und **TN3(-)F2** erhalten (**Abbildung 8.33**).

Im Unterschied zur Postfunktionalisierung konnte mit dieser Strategie auch das negativ geladene Terpolymer **TN3(-)** funktionalisiert werden. Jedoch gelang die Umsetzung im Gegensatz zu **TP2(+)** nur in Toluol. In Wasser konnte keine Reaktion beobachtet werden, was durch die Koordination der Phosphonatgruppen an die Kupferionen erklärbar war (siehe Postfunktionalisierung). Es wurde vermutet, dass die statistischen, amphiphilen Terpolymere in Toluol eine Konformation einnahmen, in der die polaren Phosphonate nicht zugänglich waren bzw. diese hydrophilen Gruppen durch das unpolare Lösungsmittel schlecht solvatisiert waren. In der Literatur ist bisher nur die erfolgreiche „Click-Reaktion“ von Phosphonaten beschrieben, die in geschützter Form vorlagen. [43] Jedoch konnten in Arbeiten von Stelzig *et al.* [15] phosphonatenthaltende Polymere mittels 1,3-dipolarer Cycloaddition funktionalisiert werden, wobei die polaren Gruppen aufgrund der Adsorption auf der Partikeloberfläche nicht zugänglich waren. Deswegen kam es zu keiner Koordination des Kupferkatalysators und die Reaktion konnte erfolgreich ablaufen.

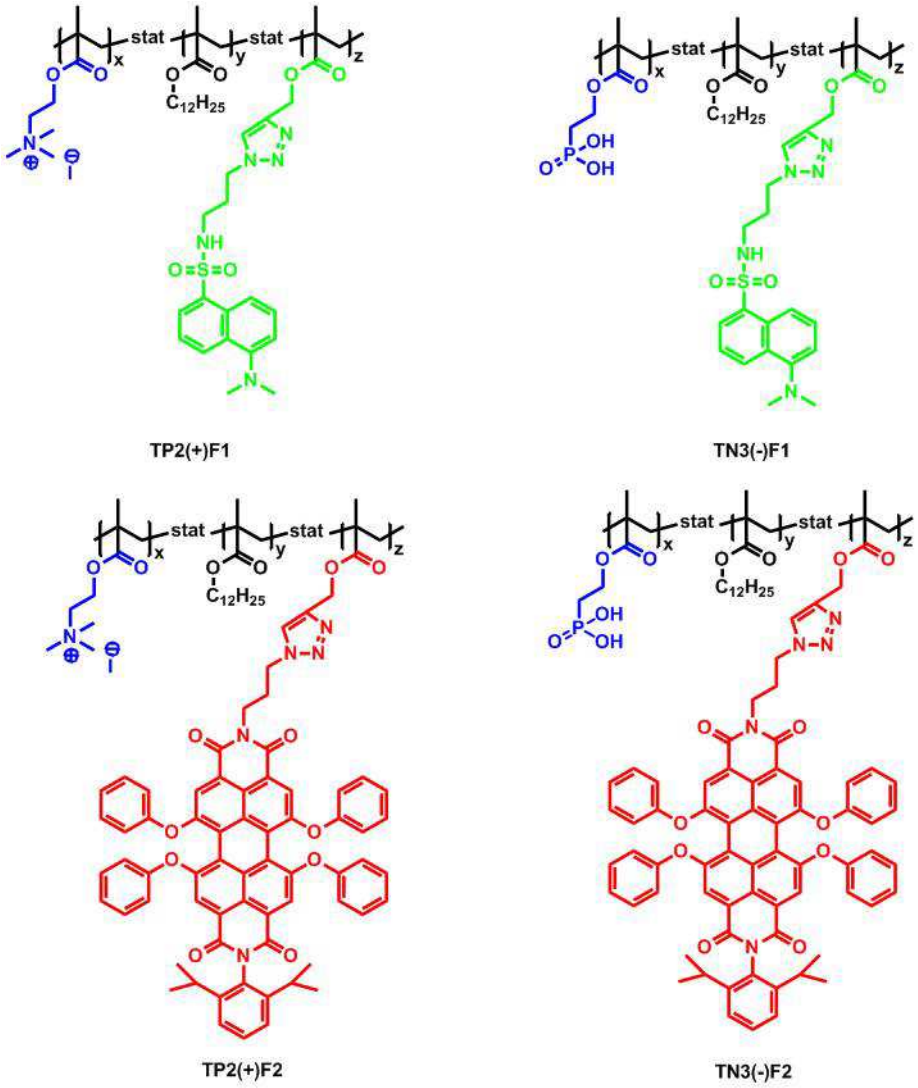


Abb. 8.33: *Dargestellte farbstofffunktionalisierte Terpolymere* ***TP2(+)F1****,* ***TP2(+)F2****,* ***TN3(-)F1*** *und* ***TN3(-)F2****.*

Die erfolgreiche Umsetzung mit dem jeweiligen Farbstoff wurde anhand ^{1}H-NMR-Spektroskopie geprüft. Exemplarisch werden die ^{1}H-NMR-Spektren der farbstofffunktionalisierten Terpolymere an den Verbindungen **TP2(+)F1** und **TP2(+)F2** diskutiert. In **Abbildung 8.34** ist das Protonenresonanzspektrum der **Verbindung TP2(+)F1** gezeigt. Deutlich zu erkennen waren die Signale der sechs Protonen des Naphthalinfarbstoffs (o). Darüber hinaus war ein Signal bei δ = 7.6 ppm zu erkennen (k), welches durch Vergleich mit Literaturdaten dem Proton des Triazolrings zugeordnet wurde. [44] Ebenfalls sichtbar war das, im Gegensatz zu dem nicht funktionalisierten Copolymer, neu detektierte Signal bei δ = 2.9 ppm. Dies repräsentierte die 6 Protonen der beiden am Stickstoffatom gebundenen Methylgruppen des Naphthalinderivates (p). Die quantitative Umsetzung der durch die „Click-Reaktion“ erfolgten chemischen Anbindung konnte mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie nicht eindeutig gezeigt werden.

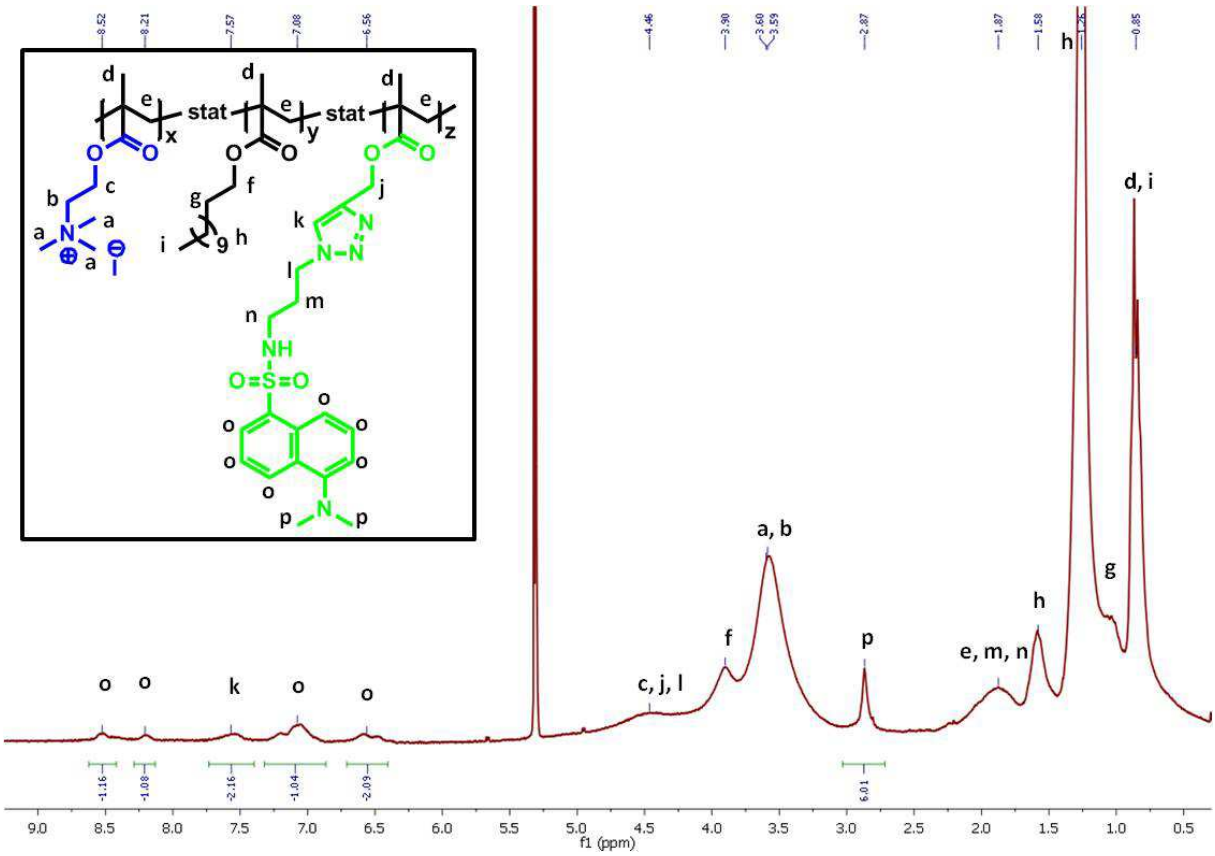


Abb 8.34: *^{1}H-NMR-Spektrum von **TP2(+)F1** in $CDCl_3$.*

In **Abbildung 8.35** ist das ^{1}H-NMR-Spektrum der **Verbindung TP2(+)F2** dargestellt. Neben den Signalen des quarternisierten, positiven Terpolymers konnten die Resonanzen der aromatischen Protonen (o, p, q, r, u, v) im Bereich von 7.0 ppm bis 8.2 ppm detektiert werden. Wie im Fall des Naphthalinfarbstoffes konnte ein Signal bei 7.3 ppm gefunden werden, welches der Resonanz des Triazolprotons (k) zugeordnet werden konnte. [44] Das Verschwinden des terminalen Alkinylprotons konnte über ^{1}H-NMR-Spektroskopie nicht detektiert werden, da das entsprechende Resonanzsignal durch die Peaks des Polymerrückgrates verdeckt wurde. Im weiteren Verlauf der Charakterisierung werden jedoch weitere Hinweise aufgeführt, die eine erfolgreiche kovalente Anbindung des Farbstoffs an das Terpolymer belegen.

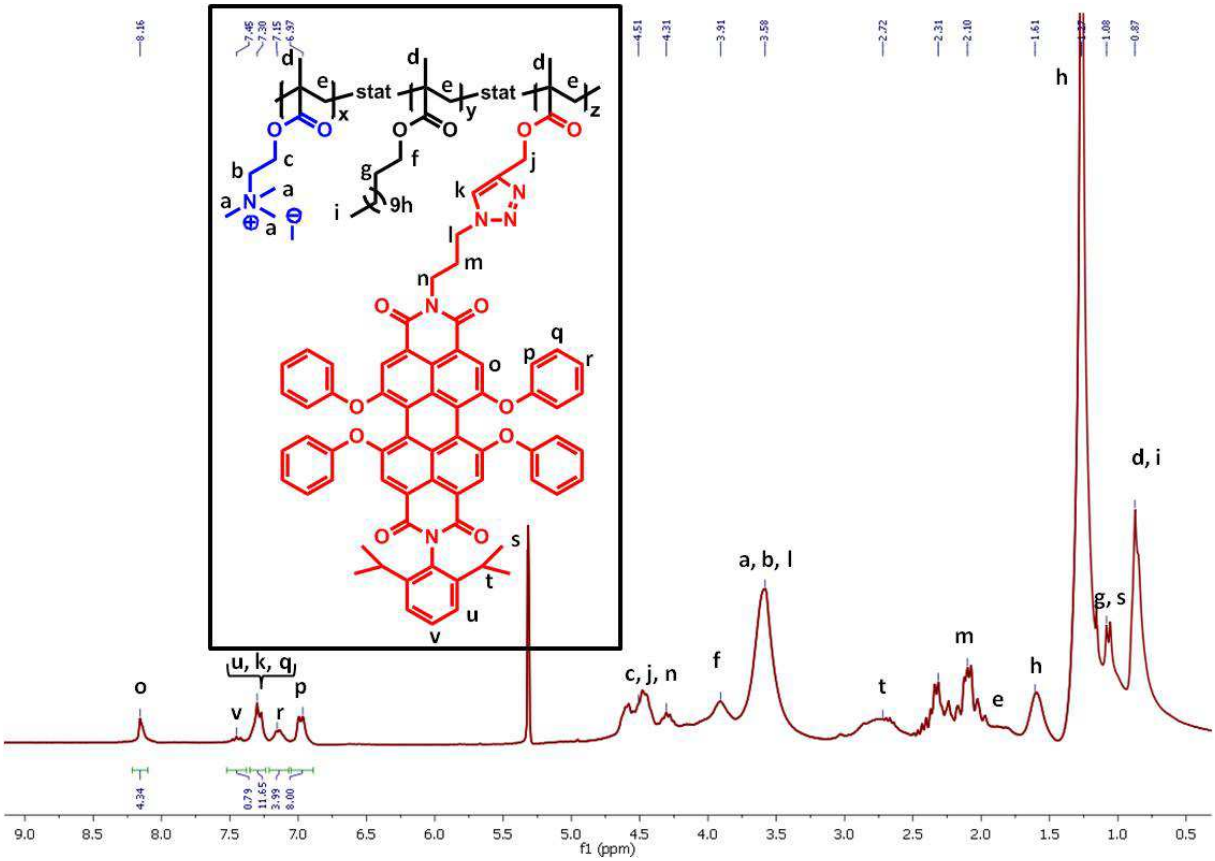


Abb. 8.35: *^{1}H-NMR-Spektrum von **TP2(+)F2** in $CDCl_3$.*

8.8.2.3 Farbstofffunktionalisierte, kationisch bzw. anionisch geladene Nanopartikel

Aufgrund der Löslichkeit der Terpolymere **TP2(+)F1**, **TP2(+)F2**, **TN3(-)F1** und **TN3(-)F2** sowohl in Chloroform als auch in Wasser konnten hydrophobe Au-Nanopartikel mit der in **Abbildung 8.11** gezeigten Methode umhüllt werden. Im Folgenden wird die Charakterisierung der Partikel **Au1(+)F2** und **Au1(-)F2** im Vordergrund stehen, da für die Verwendung der Partikel in Zellversuchen und zur Bestimmung der Proteinadsorption der Farbstoff **F2** verwendet wurde.

Tabelle 8.11: *Analytischen Daten der mit den amphiphilen Terpolymeren umhüllten Partikel.*

Amphiphiles Terpolymer	TMAEMA[a] / mol-%	MAPHOS[a] / mol-%	LMA[a] / mol-%	PgMA[a] / mol-%	Umhülltes Nanopartikel	d_h[b] / nm	ζ-Potential[b] / mV
TP2(+)F1	50	-	47	3	**Au1(+)F1**	22,0 ± 5,6	+ 18,7 ± 1,7
TP2(+)F2	50	-	47	3	**Au1(+)F2**	7,2 ± 2,5	+ 16,6 ± 1,1
TN3(-)F1	-	52	42	6	**Au1(-)F1**	24,0 ± 6,8	- 25,3 ± 8,1
TN3(-)F2	-	52	42	6	**Au1(-)F2**	11,0 ± 5,5	- 23,5 ± 7,9

[a] *Bestimmt anhand ^{1}H-NMR-Spektroskopie.*

[b] *Bestimmt mittels Lichtstreuung in Wasser. Daten von AK Parak.*

Wie schon bei den durch die positiv geladenen Copolymeren hydrophilierten Au-Nanopartikel konnten auch die Farbstoff-markierten, positiv geladenen Au-Nanopartikel nicht mittels Gelelektrophorese weiter aufgereinigt werden. Die Partikel blieben in dem Agarose-Gel „stecken“, was Resultat der Wechselwirkung zwischen den hydrophilen Gruppen der Partikelhülle und der Matrix war. In der Literatur ist beschrieben, dass Glucosederivate nicht auf einer chromatografischen Säule liefen, die mit einem Gel beladen war, welches mit quartären Ammoniumgruppen funktionalisiert war. [45]

Die gelelektrophoretische Aufreinigung war aber für die negativ geladenen Partikel **Au1(-)F1** und **Au1(-)F2** möglich. In **Abbildung 8.36** ist deutlich zu erkennen, dass eine Bewegung der negativ geladenen Partikel **Au1(-)F2** zum positiven Pol erfolgte. Der einheitliche Verlauf der Partikel ist ein weiterer Hinweis auf die kovalente Anbindung des Farbstoffes an das Polymerrückgrat, da ansonsten weitere Banden sichtbar gewesen sein müssten.

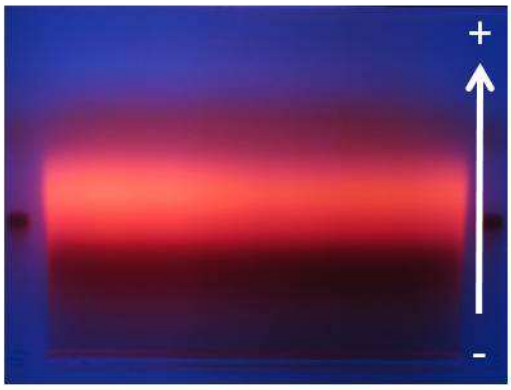


***Abb. 8.36**: Fotoaufnahme unter UV-Licht der Partikel **Au1(-)F2** nach Gelektrophorese. Daten AK Parak.*

Die hydrophilierten Partikel wurden mittels GPC aufgereinigt. In **Abbildung 8.37** sind die GPC-Kurven der Partikel **Au1(+)F2** und **Au1(-)F2** dargestellt. Bei der Detektion sowohl mittels Absorption als auch mittels Emission konnten nur monomodale Kurvenverläufe bestimmt werden. Dies zeigt, dass keine Polymeraggregate nach der Umhüllung vorhanden waren und dass der Farbstoff kovalent an das Polymerrückgrat gebunden war, ansonsten wäre ein Signal bei späteren Elutionszeiten sichtbar gewesen.

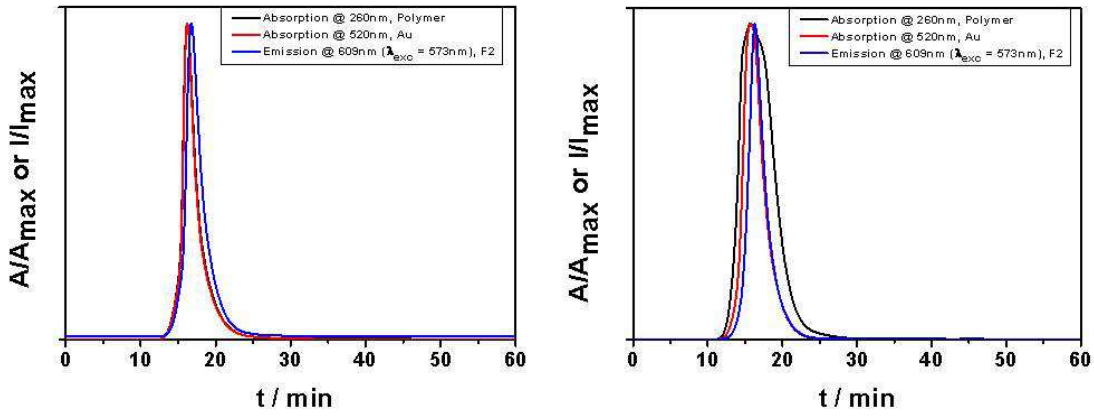


***Abb. 8.37**: GPC-Kurven der Partikel **Au1(+)F2** (links) und **Au1(-)F2** (rechts). Daten AK Parak.*

Darüber hinaus wurden die Partikel durch UV/Vis- und PL-Experimente weitergehend untersucht (**Abbildung 8.38**). Neben den für den Farbstoff typischen Absorptionen bei 445 nm und 575 nm [39] konnte der OPR-Peak bei 520 nm festgestellt werden. Aufgrund der Breite und der Lage der Absorption konnte das Vorhandensein größerer Aggregate hierdurch ausgeschlossen werden. Die PL-Spektren zeigten für diesen Farbstoff eine typische Lage der Emission bei 620 nm. [39] Die Quantenausbeute der Polymer umhüllten Partikel **Au1(+)F2** und **Au1(-)F2** in Wasser wurde über die Methode von Olmstedt [46] bestimmt und lag bei 5,8 % bzw. 5,4 %. Diese Beträge sind ausreichend, um die Partikel mit FCS-Experimenten zu untersuchen. [47]

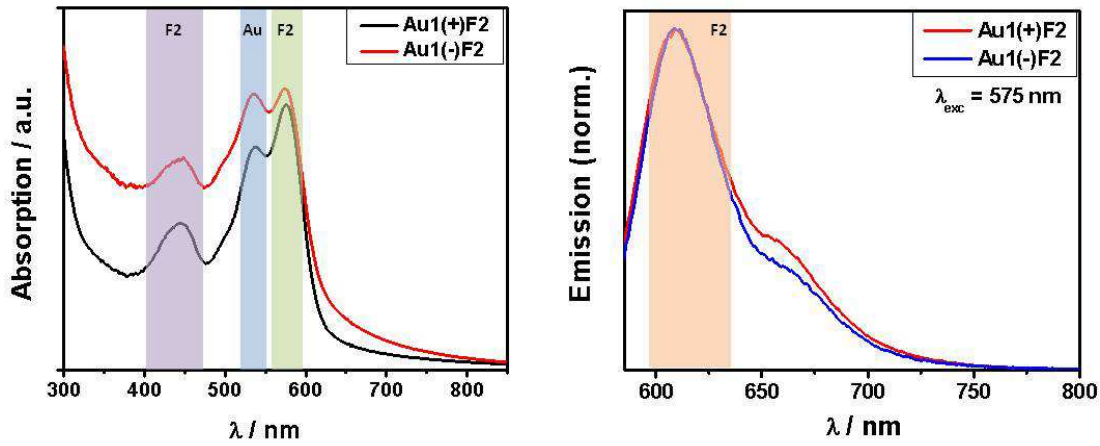


***Abb. 8.38**: UV-Vis- und PL-Spektren der Partikel **Au1(+)F2** und **Au1(-)F2**. Daten AK Parak.*

Um kleinere nicht durch UV-Vis-Spektroskopie detektierbare Agglomerate zu quantifizieren, wurden DLS-Experimente der Partikeldispersionen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 8.10** zusammengefasst. Die mit **F2** funktionalisierten Au-Nanopartikel **Au1(+)F2** und **Au1(-)F2** wiesen hydrodynamische Durchmesser von 7,2 nm und 11,0 nm auf. Diese Werte sind nahezu identisch mit

denen der entsprechenden Copolymer umhüllten Au-Nanopartikel **Au4(+)** sowie **Au3(-)** und beweisen, dass in der Dispersion keine Aggregate vorlagen.
Das ζ-Potential von **Au1(+)F2** lag bei +17 mV und von **Au1(-)F2** bei -24 mV. Beide Werte sind Ausdruck einer guten kolloidalen Stabilität, [18] zeigen aber, dass im Vergleich mit Copolymer umhüllten Au-Nanopartikeln die Funktionalisierung mit dem hydrophoben Farbstoff **F2** zu einer Verringerung der Ladungsdichte auf der Partikeloberfläche führte.

8.8.2.4 Schlussfolgerung

In den vorangegangen Abschnitten wurden mit Farbstoffen präfunktionalisierte, amphiphile, statistische Terpolymere erfolgreich zur Hydrophilierung anorganischer Nanopartikel verwendet. Im Gegensatz zur Postfunktionalisierung konnten mit dieser Strategie auch negativ geladene Partikel mit verschiedenen Farbstoffen funktionalisiert werden. Die erhaltenen Partikel wiesen eine gute kolloidale Stabilität auf und konnten anschließend für die Untersuchungen der Zellaufnahme verwendet werden.

8.9 Untersuchung der Proteinadsorption und Zellaufnahme in Abhängigkeit von der Oberflächenladung

8.9.1 Einleitung

Wasserlösliche, anorganische Nanopartikel stellen vielversprechende Materialien für biomedizinische Anwendungen dar. [48] Aufgrund ihrer geringen Größe können Nanopartikel in alle Bereiche des menschlichen Körpers wie z.B. Zellen eindringen, wodurch neue Behandlungsmethoden in der Medizin denkbar sind, wie z.B. der gezielte Transport von Medikamenten im Körper. Wenn jedoch die Aufnahme sowie Migration der Nanopartikel nicht präzise kontrolliert und gesteuert wird, können Schäden im menschlichen Körper verursacht werden.
Neben den enormen Fortschritten in der kontrollierten Synthese anorganischer Nanopartikel ist immer noch wenig über die Wechselwirkung von Objekten im Nanometerbereich mit lebenden Organismen bekannt. [48] Nach der Aufnahme über die Lunge, den Darm oder die Haut sind anorganische Nanopartikel einem wässrigem Medium ausgesetzt, welches eine Vielzahl an Proteinen enthält. Zwar wurde die Adsorption von Proteinen auf der Oberfläche anorganischer Nanopartikel

bereits in vielen Studien erwähnt, [49] doch sind quantitative Beschreibungen solcher „Protein-Coronas“ in der Literatur kaum vertreten. [50 - 52] Um der Frage nachzugehen, wie die physikochemischen Eigenschaften der Partikeloberfläche die Umhüllung mit den Proteinen beeinflussen, sind jedoch detaillierte Studien notwendig, so dass diese Wechselwirkungen kontrolliert werden können. Nur mit diesen Kenntnissen können einerseits das volle Potential von Nanopartikeln ausgeschöpft werden und andererseits potentielle Sicherheitsrisiken vermieden werden. [53]

8.9.2 Untersuchungen der Proteinadsorption mittels Fluoreszenz-Korrelations-Spektroskopie

Für die Untersuchungen der Proteinadsorption wurden die zuvor beschriebenen positiv und negativ geladenen Au-Nanopartikel **Au1(-)F2** und **Au1(+)F2** benutzt. Als Modelprotein wurde Human Serum Albumin (HSA) verwendet, welches ein Hauptbestandteil des humanen Blutplasmas darstellt. [48] Die Polypeptidkette von HSA kann vereinfacht als triangulares Prisma mit einer Seitenlänge von etwa 8 nm und einer Seitentiefe von etwa 3 nm beschrieben werden. [54]

Um die Vergrößerung der Partikelradien, hervorgerufen durch die Adsorption von Proteinen auf der Partikeloberfläche, zu quantifizieren, wurde die Fluoreszenz-Korrelations-Spektroskopie (FCS) verwendet. Für die Untersuchung von Nanopartikeln beruht diese Technik auf einer Analyse der Fluktuationen ihrer Fluoreszenzintensität. Hervorgerufen werden diese Fluktuationen durch die Brownsche Bewegung der Partikel in der Dispersion. So kann die durchschnittliche Anzahl an fluoreszierenden Partikeln und mittlerer Diffusionszeit durch einen über den experimentellen Aufbau gegeben Raum gemessen werden. Aus diesen Daten können im Anschluss die Konzentration und auch die Größe der Partikel bestimmt werden. [55] Für die FCS-Messungen zur Proteinadsorption wurde eine phosphatgepufferte 4 nM Au-Nanopartikel-Dispersion mit unterschiedlichen HSA-Konzentrationen (60 nM bis 1 mM) versetzt.

Die HSA-induzierten Größenzuwächse der geladenen Au-Nanopartikel **Au1(-)F2** und **Au1(+)F2** sind in **Abbildung 8.39** grafisch dargestellt und in **Tabelle 8.12** zusammengefasst.

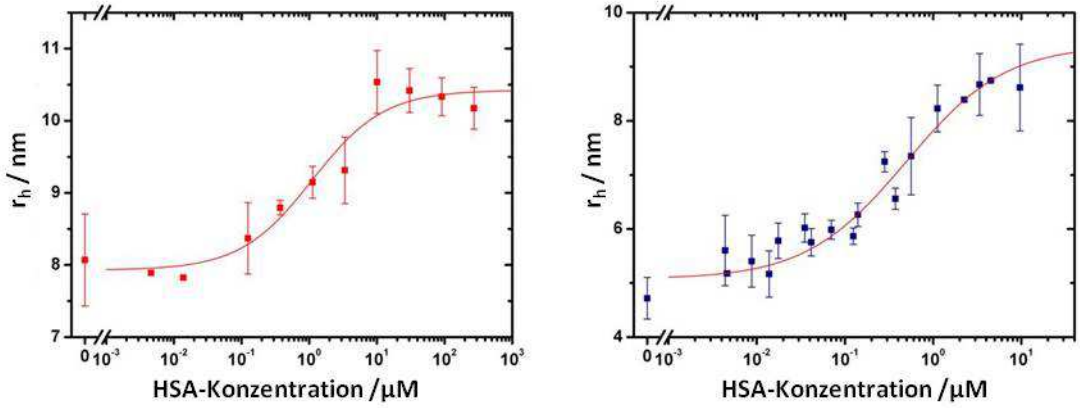


Abb. 8.39: *HSA-abhängige Größenzuwächse der negativ geladenen Nanopartikel* ***Au1(-)F2*** *und positiv geladenen Nanopartikel* ***Au1(+)F2****. Daten AK Nienhaus.*

Ohne Zugabe an HSA betrugen die über FCS erhaltenen Partikelradien für **Au1(-)F2** 7,9 nm und für **Au1(+)F2** 5,1 nm. Dies war in guter Übereinstimmung mit den über DLS-Messungen detektierten Partikelgrößen. Abhängig von der Ladung der Au-Nanopartikel konnten mit steigender HSA-Konzentration unterschiedlich große Zuwächse der hydrodynamischen Radien (Δr_h) festgestellt werden.

Tabelle 8.12: *Übersicht der gewonnen Daten der Proteinadsorptionsmessungen.*

	Au1(-)F2	**Au1(+)F2**
$r_h(0)$ / nm	7,9 ± 0,2	5,1 ± 0,1
$r_h(N_{max})$ / nm	10,4 ± 0,3	9,4 ± 0,4
Δr_h / nm	2,5 ± 0,3	4,3 ± 0,4

Die Zunahme betrug für **Au1(-)F2** 2,5 nm und für **Au1(+)F2** 4,3 nm. Beide Werte können aber nicht mit einer Monolage an HSA an der Partikeloberfläche erklärt werden, da das HSA eine Seitentiefe von etwa 3 nm aufweist. [54] Hierfür waren zwei mögliche Erklärungen denkbar. Entweder denaturierte das Protein an der Polymerhülle oder die „weiche“ Polymerhülle wurde durch die HSA-Adsorption „eingedrückt“.

Um eindeutig zu klären, welche der beiden vermuteten Ursachen der tatsächliche Grund für die Partikelvergrößerungen war, wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Khalid Chiad ITC-Untersuchungen der verschieden geladenen Partikel **Au1(-)F2** und **Au1(+)F2** mit Rinderserumalbumin (BSA) durchgeführt. Dieses Protein wurde aufgrund der besseren Vergleichbarkeit mit den später folgenden standardisierten Zellaufnahmen, die in Gegenwart von BSA gemessen wurden, gewählt. Neben dem geringeren Anteil an Trypthophan und der höheren Menge an Valin in HSA, sind die

Aminosäurenzusammensetzungen beider Proteine identisch, [56] so dass eine Vergleichbarkeit der FCS-Messungen mit den ITC- und Zellaufnahmeexperimenten gegeben war.

8.9.3 Untersuchungen der Proteinadsorption mittels Isothermaler-Titrations-Kalorimetrie

Die Ergebnisse der ITC-Messungen sind in **Tabelle 8.13** und **Abbildung 8.40** dargestellt. Es wurden die Wechselwirkungen von **Au3(-)** bzw. **Au4(+)** mit einer wässrigen phosphatgepufferten BSA-Lösung (**PBS-BSA**) sowie mit einer BSA-Lösung in Wachstumsmedium (**DMEM-BSA**) gemessen. Das zweite Experiment erlaubte es, den Einfluss der Wechselwirkung des Wachstumsmediums mit den jeweiligen Partikeln zu untersuchen. Als Wachstumsmedium wurde DMEM (DMEM = „Dulbecco's modified eagle medium“) verwendet, um eine Vergleichbarkeit mit den später beschriebenen Zellaufnahmeexperimenten zu gewährleisten. [57]

Tabelle 8.13. *Übersicht der gewonnen Daten aus den ITC-Messungen.*

Experiment	K_B / M^{-1}	ΔH / kcal mol^{-1}	TΔS / kcal mol^{-1}	ΔG / kcal mol^{-1}
Au3(-) mit PBS-BSA	$1{,}59 \times 10^4 \pm 6{,}20 \times 10^3$	3,73 ± 1,31	8,81	-5,08
Au4(+) mit PBS-BSA	$2{,}01 \times 10^4 \pm 8{,}49 \times 10^3$	16,07 ± 4,08	20,47	-4,40
Au3(-) mit DMEM-BSA	$3{,}94 \times 10^5 \pm 5{,}09 \times 10^4$	-7,07 ± 0,25	0,52	-7,59
Au4(+) mit DMEM-BSA	$8{,}83 \times 10^5 \pm 3{,}01 \times 10^4$	-12,06 ± 0,66	-3,67	-8,39
	$3{,}75 \times 10^4 \pm 8{,}83 \times 10^3$	11,42 ± 0,87	15,93	-4,51

Sowohl bei Messung von **Au3(-)** als auch von **Au4(+)** mit **PBS-BSA** wurden positive Werte der Bindungsenthalpie ΔH (3,73 kcal mol^{-1} und 16,07 kcal mol^{-1}) und der Entropie ΔS (8,81 kcal mol^{-1} und 20,47 kcal mol^{-1}) detektiert. Somit konnten elektrostatische Wechselwirkungen ausgeschlossen werden, da diese als exotherme Prozesse bei den ITC-Messungen sichtbar werden. [13] Die gefundenen endothermen Beträge wiesen auf Wechselwirkungen des BSA mit der Umgebung (Lösungsmittel, freiwerdendes Hydratwasser) hin. Ähnliche Prozesse wurden bei der Interaktion von BSA mit verschiedenen Metallionen detektiert, welche als ein Zeichen für die Denaturierung des BSA eingestuft wurden. [14 - 16] Die bei den FCS-Messungen bestimmten Zuwächse der Partikelradien waren offenbar das Resultat der durch die Denaturierung hervorgerufenen Konformationsänderung des BSA.

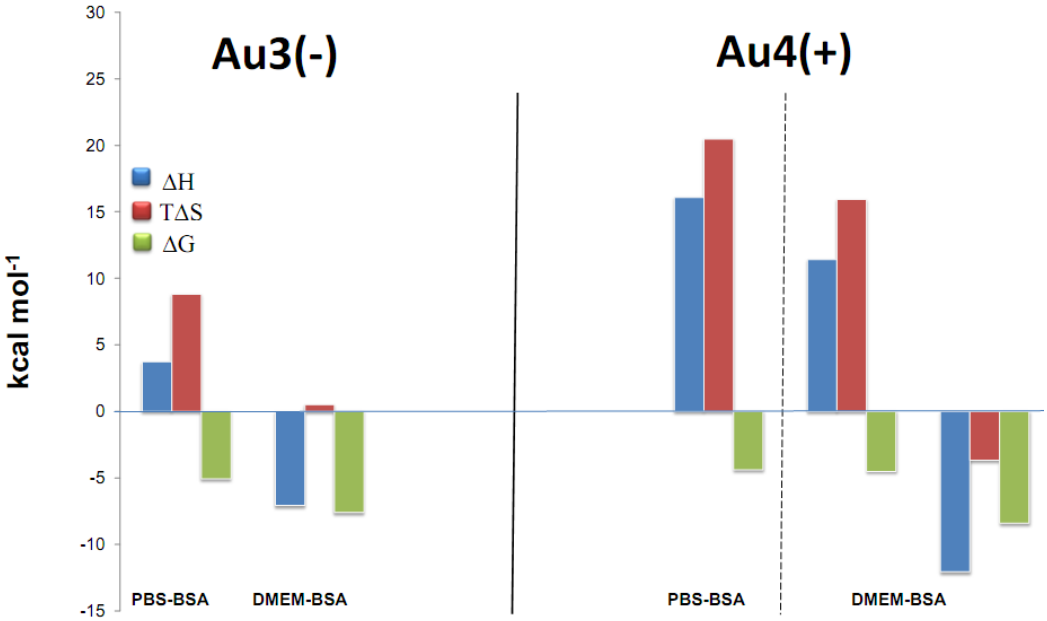


Abb. 8.40: *Thermodynamischen Profile der Wechselwirkungen der Au-Nanopartikel* ***Au3(-)*** *bzw.* ***Au4(+)*** *mit* ***PBS-BSA*** *bzw.* ***DMEM-BSA****.*

Die Ergebnisse der ITC-Messungen von den Au-Nanopartikeln mit **DMEM-BSA** zeigten, dass das Wachstumsmedium einen großen Einfluss auf die Proteinadsorption ausübte. Bei den negativen Au-Nanopartikel **Au3(-)** war nur ein Prozess detektierbar, wohingegen für die positiven Au-Nanopartikel **Au4(+)** zwei nacheinander ablaufende Prozesse detektiert wurden. Aufgrund der gemessenen Enthalpiebeiträge konnte geschlussfolgert werden, dass bei den negativ geladenen Partikeln elektrostatische Wechselwirkungen dominierten (exothermer Prozess) und bei den positiv geladenen Partikeln zunächst eine hydrophobe Wechselwirkung (endothermer Prozess) stattfand und sich eine elektrostatische Interaktion (exothermer Prozess) daran anschloss. Der Vergleich der Enthalpie- und Entropiebeiträge der ITC-Messung von **Au4(+)** mit **PBS-BSA** bzw. mit **DMEM-BSA** legt die Vermutung nahe, dass zuerst das BSA und dann das DMEM mit den Partikeln wechselwirkten (zeitlich versetzt). Im Gegensatz dazu fand bei den negativ geladenen Partikeln eine gleichzeitige Interaktion von BSA und DMEM statt.

8.9.4 Zellaufnahme in Abhängigkeit der Oberflächenladung

Die Ausbildung der Protein-Corona, die durch FCS-Messungen bestätigt werden konnte, und die verschieden zeitlich-ablaufenden Wechselwirkungen, was durch ITC-Messungen gezeigt wurde, rief die Frage hervor, ob beides einen Einfluss auf die Zellaufnahme der Partikel nach sich zog.

Nanopartikel werden typischerweise über Endozytose in Zellen aufgenommen. Hierbei werden abhängig von der Größe der zu internalisierenden Partikel zwei Mechanismen unterschieden.

Mikrometergroße Kolloide werden durch Phagocytosis in die Zellen eingebracht, wohingegen kleinere Partikel über die Pinocytosis internalisiert werden. Letztere kann in vier Kategorien unterteilt werden: Makropinocytose, Clathrin- oder Caveolae-unterstützte Endocytose oder Mechanismen, die auf keine der zuvor genannten Mechanismen beruhen. [58] Die Effizienz der Aufnahme von Nanopartikeln hängt von ihrer Größe, [59] Form [60], Oberflächenladung [61] und Oberflächenchemie [62] ab.

Für diese Messungen wurden 3T3-Zellen benutzt, da diese Zellart wenig Eigenfluoreszenz aufweist und robust gegenüber der bei den Experimenten verwendeten Beleuchtung ist. [63] Die Zellen wurden mit einer wässrigen 1nM Au-Nanopartikel-Dispersion inkubiert. Abhängig von der Inkubationsdauer wurde die Intensität der Fluoreszenz in den Zellen mittels eines konfokalen Mikroskops bestimmt. Die Zellaufnahmen der Au-Nanopartikel **Au1(-)F2** und **Au1(+)F2** wurden ohne und mit BSA untersucht. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 8.41** grafisch dargestellt.

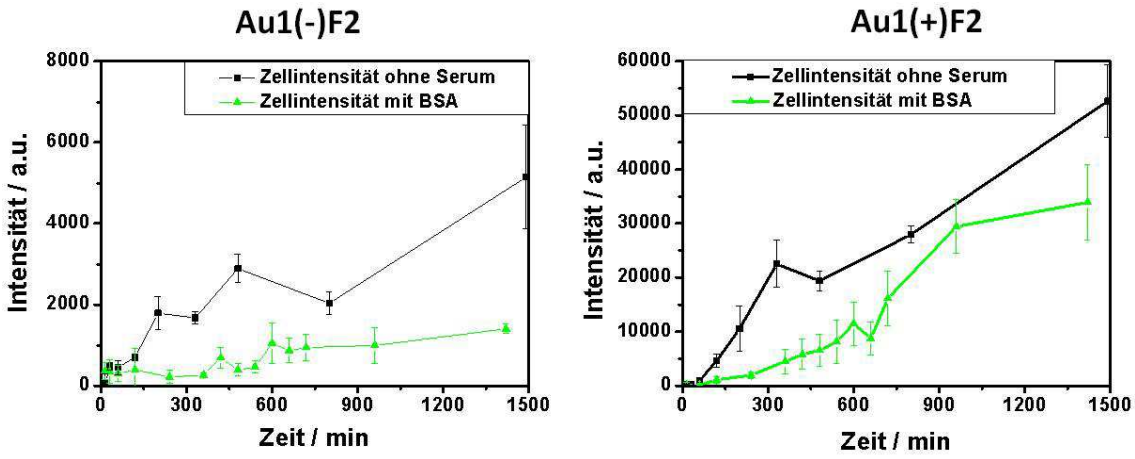


Abb. 8.41: *Aufnahme der negativ geladenen Au-Nanopartikel* ***Au1(-)F2*** *und positiv geladenen Au-Nanopartikel* ***Au1(+)F2*** *in 3T3-Zellen. Daten AK Parak.*

Es konnte ein deutlicher Unterschied zwischen den negativ und positiv geladenen Au-Nanopartikeln festgestellt werden. Die positiv geladenen Partikel **Au1(+)F2** internalisierten um den Faktor 6,5 schneller in die 3T3-Zellen als die negativ geladenen Partikel **Au1(-)F2**. Bereits nach 1 h lagerten sich die positiv geladenen Au-Nanopartikel an die negativ geladene Zellmembran an. Nach etwa 2 Tagen befanden sich etwa 10 mal mehr positive als negative Au-Nanopartikel in den Zellen. Dies ist in Übereinstimmung mit der in der Literatur beschriebenen zügigeren Zellaufnahme von positiv geladenen Polystyrol-Partikeln. [64] Des Weiteren wurde in verschiedenen Studien ausgeführt, dass auch die Dichte an Funktionalitäten und damit auch die Ladungsdichte einen Einfluss auf die Aufnahmegeschwindigkeit ausübt. [65]

Hierin liegt der Mehrwert der in dieser Arbeit beschriebenen Methode gegenüber der Literatur. [4] In den vorangegangenen Abschnitten wurde gezeigt, dass die Dichte an Oberflächenladung gezielt über die Zusammensetzung der amphiphilen Co- und Terpolymere gesteuert werden konnte. Das bedeutet, dass damit auch die Aufnahmegeschwindigkeit der Partikel in die Zellen gezielt eingestellt werden kann, ohne dabei andere Parameter, wie Partikelgröße oder Oberflächenchemie, zu verändern. Dies war mit den bisher vorhandenen Ansätzen, [1] wie z.B. der Phasentransfer mit niedermolekularen Emulgatoren oder Poly(maleinsäureanhydrid)-basierenden Tensiden, nicht möglich.

Aus **Abbildung 8.41** ist außerdem erkennbar, dass sich die Aufnahme der Partikel in Gegenwart von BSA verlangsamte. Die Aufnahme der negativ geladenen Partikel **Au1(-)F2** zeigte einen stetigen Verlauf. Im Gegensatz dazu konnte das Eindringen der positiv geladenen Partikel **Au1(+)F2** in die 3T3-Zellen in zwei Abschnitte unterteilt werden. Bis etwa 600 min drangen, ähnlich wie bei den negativen Partikeln, die positiv geladenen Partikel nur sehr langsam in die Zellen ein. Im Anschluss daran konnte aber ein steiler Anstieg an internalisierten Nanopartikeln detektiert werden. Beim Vergleich mit den Ergebnissen der ITC-Messungen der positiv geladenen Au-Nanopartikeln **Au4(+)**lag die Vermutung nahe, dass die zu Beginn verlangsamte Internalisierung Resultat der BSA-Denaturierung war. Nachdem diese abgeschlossen war und nur noch das Wachstumsmedium DMEM mit den Partikeln wechselwirkte, internalisierten die positiv geladenen Partikel wieder rascher in die 3T3-Zellen.

Zur Überprüfung dieser These sind jedoch in der Zukunft noch eine Vielzahl von Zellaufnahmeexperimenten nötig, bei denen positiv und negativ geladene Partikel unterschiedlicher Ladungsdichte verwendet werden. Ebenso muss die Wechselwirkung dieser Partikel mit verschiedenen im Blutplasma vorhandenen Proteinen bestimmt werden.

8.10 Zusammenfassung & Bewertung

Ziel dieses Projektes war die Hydrophilierung anorganischer Nanopartikel, wobei die Kolloide mit unterschiedlicher Ladung und Ladungsdichte stabilisiert werden sollten. Daneben sollte die Partikelhülle mit Farbstoffen funktionalisiert werden, damit die Proteinadsorption und Zellaufnahme der Nanopartikel in Abhängigkeit ihrer Ladung untersucht werden konnten.

In diesem Kapitel wurden die Synthesen methacrylatbasierender, amphiphiler, statistischer Copolymere unterschiedlicher Ladung und Ladungsdichte beschrieben. Durch Umhüllung hydrophober, anorganischer Nanopartikel mit diesen Amphiphilen konnten hydrophile, kolloidal stabile Partikel dargestellt werden, deren Oberflächenladung durch Variation der Polymerzusammensetzung gezielt gesteuert wurde, ohne dabei andere Parameter wie Partikelgröße, Kernmaterial oder Partikelmorphologie zu verändern. Da die Umhüllung der hydrophoben Nanopartikel auf hydrophoben Wechselwirkungen zwischen den Partikelliganden und den unpolaren Einheiten des amphiphilen Copolymers beruht, konnte diese Methode für Nanopartikel unterschiedlicher Größe und anorganischen Materials angewendet werden. Im Gegensatz zur Verwendung literaturbekannter Systeme auf Basis von Polyacrylsäure [1, 2] und Polymaleinsäure [3, 4] zur Umhüllungen anorganischer Nanopartikel konnten in dieser Arbeit erstmals hydrophile Nanopartikel dargestellt werden, die mittels positiver Ladungen stabilisiert wurden. Durch Variation der Monomerzusammensetzung in den amphiphilen Copolymeren konnte einfach und gezielt die Oberflächenladung der Nanopartikel gesteuert werden. Dies war mit den bisher etablierten niedermolekularen Tensiden oder Poly(maleinsäureanhydrid)-basierenden Copolymeren nicht möglich. Wichtig für eine optimale Hydrophilierung mittels der in dieser Arbeit beschriebenen, methacrylatbasierenden Copolymeren waren ein Molekulargewicht von etwa 10 000 g mol^{-1} sowie die statistische Verteilung der Monomere in den Emulgatoren. Davon abweichende Tenside, wie z.B. Gradientencopolymere, führten zu Partikelaggregation.

Des Weiteren wurden die Proteinadsorption und Zellaufnahme dieser unterschiedlich geladenen, hydrophilen Nanopartikel über Fluoreszenz-Korrelations-Spektroskopie (FCS), Isothermale-Titrations-Kalorimetrie (ITC) und konfokale Mikroskopie untersucht. Für diese Analysenmethoden wurden fluoreszierende Partikel benötigt. Aufgrund dessen wurden die Partikelhüllen mit einem Farbstoff funktionalisiert. Hierfür wurden amphiphile, statistische Terpolymere verwendet, die zusätzlich zu den zuvor beschriebenen Copolymeren eine Propargylgruppe besaßen, an die verschiedene azidofunktionalisierte Moleküle über eine 1,3-dipolare Cycloaddition gebunden werden konnten.

Zunächst wurde versucht, eine Postfunktionalisierung an hydrophilierten Partikeln in Wasser durchzuführen. Dies gelang jedoch nur für kationische Partikel, da im anionischen Fall die

Phosphonatgruppen an das Metallzentrum des Kupferkatalysators koordinierten und dies schließlich zum Verlust der kolloidalen Stabilität der Partikel im Laufe der Reaktion führte. Deshalb wurden farbstoffpräfunktionalisierte, amphiphile Terpolymere hergestellt, die zur Generierung unterschiedlich geladener, hydrophiler Au-Nanopartikel geeignet waren. Mit diesen derart markierten Au-Nanopartikeln konnte der Einfluss der Ladung auf die Proteinadsorption und Zellaufnahme studiert werden.

Abhängig von der Ladung der Au-Nanopartikel bildete sich eine unterschiedlich dicke „Protein-Corona“ aus, wobei ITC-Untersuchungen zeigten, dass die Adsorption von BSA an negativ geladene Partikel langsamer ablief als an positiv geladenen Partikeln. Als Folge dessen wurden kationisch geladene Au-Nanopartikel schneller in 3T3-Zellen aufgenommen als anionisch geladene Partikel. Die Steuerung der Art und des Betrags an Oberflächenladung erlaubte es, die Geschwindigkeit der Zellaufnahme zu kontrollieren.

8.11 Literatur

[1] M. X. Wu, H. Liu, J. Liu, K. N. Haley, J. A. Treadway, J. P. Larson, N. Ge, F. Peale, M. P. Bruchez, *Nat. Biotechnol.* **2003**, *21*, 41.

[2] R. E. Anderson, W. C. W. Chan, *ACS Nano* **2008**, *2*, 1341.

[3] B. W. Muir, B. A. Moffat, P. Harbour, G. Coia, G. L. Zhen, L. Waddington, J. Scoble, D. Krah, S. H. Thang, Y. K. Chong, P. Mulvaney, P. Hartley, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 16615.

[4] T. Pellegrino, L. Manna, S. Kudera, T. Liedl, D. Koktysh, A. L. Rogach, S. Keller, J. Rädler, G. Natile, W. J. Parak, *Nano Lett.* **2004** , *4*, 703.

[5] B. Alince, P. Arnoldova, R. Frolik, *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *76*, 1677.

[6] J. Lin, H. Zhang, Z. Chen, Y. Zheng, *ACS Nano* **2010**, *4*, 5421.

[7] N. Menschutkin, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1895**, *28*, 1398.

[8] S. Sanjuan, Y. Tran, *J. Polym. Sci. Part A* **2008**, *46*, 4305.

[9] C. E. McKenna, M. T. Higa, N. H. Cheung, M. C. McKenna, *Tetrahedron Lett.* **1977**, *18*, 155.

[10] F. Zhang, Z. Ali, F. Amin, A. Feltz, M. Oheim, W. J. Parak, *Chem. Phys. Chem.* **2010**, *11*, 730.

[11] M. Brust, J. Fink, D. Bethell, D. J. Schiffrin, C. Kienly, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, *1995*, 1655.

[12] Plasmachem #PL-QDN-530.

[13] D. Bloch, *Polymer Handbook*, Vol. 4 (Eds: J. Brandrup, E. Immergut, E. A. Grulke, A. Abe, D. Bloch), John Wiley & Sons Inc., New York, **1999**, 2336.

[14] C.-A. J. Lin, R. A. Sperling, J. K. Li, T.-Y. Yang, P.-Y. Li, M. Zanella, W. H. Chang ,W. J. Parak, *Small* **2008**, *4* , 334.

[15] S. H. Stelzig, M. Klapper, K. Müllen, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 929.

[16] S. V. Shulyndin, Ya. A. Levin, B. E. Ivanov, *Russ. Chem. Rev.* **1987**, *50*, 865.

[17] I. Hussain, Z. Wang, A. I. Cooper, M. Brust, *Langmuir* **2006**, *22*, 2938.

[18] C. Geidel, S. Schmachtel, A. Riedinger, C. Pfeiffer, K. Müllen, M. Klapper, W. J. Parak, *Small* **2011**, *20*, 2929.

[19] J. Jiang, G. Oberdörster, P. Biswas, *J. Nanopart. Res.* **2009**, *11*, 77.

[20] R. Huisgen, *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, A. Padwa, Ed.; Wiley & Sons, Inc., New York **1984**, S. 1. H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004. H. C. Kolb, K. B. Sharpless, *Drug Discovery Today* **2003**, *8*, 1128.

[21] J. Zhou, D. A. Beattie, J. Ralston, R. Sedev, *Langmuir*, **2007**, *24*, 12096.

[22] R. G. Pearson, *Inorganica Chimica Acta.*, **1995**, *240*, 93.

[23] I. Haq, J. E. Ladbury, B. Z. Chowdhry, T. C. Jenkins, J. B. Chaires, *J. Mol. Biol.* **1997**, *271*, 244.

[24] P. L. Privalov, S. J. Gill, *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 1097.

[25] K. A. T. Silverstein, A. D. J. Haymet, K. A. Dill, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3166.

[26] H. S. Frank, M. W. Evans, *J. Chem. Phys.* **1945**, *13*, 507.

[27] S. Leavitt, E. Freire, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **2001**, *11*, 560.

[28] A. V. Campoy, M. J. Todd, E. Freire, *Biochemistry* **2000**, *39*, 2201.

[29] M. J. Todd, I. Luque, A. V. Campoy, E. Freire, *Biochemistry* **2000**, *39*, 11876.

[30] G. A. Holdgate, A. Tunnicliffe, W. H. J. Ward, S. A. Weston, G. Rosenbrock, P. T. Barth, I. W. F. Taylor, R. A. Pauptit, D. Timms, *Biochemistry* **1997**, *36*, 9663.

[31] S. L. Tobey, E. V., Anslyn, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14807. J. Zajac, J. L. Trompette, S. Partyka, *J. Therm. Anal.* **1994**, *41*, 1277.

[32] K. Chaid, *Adsorption of macromolecules on interfaces studied by isothermal titration calorimetry, Dissertation,* **2012**.

[33] A. Habibi, E. Vasheghani-Farahani, M. A. Semsarzadeh, K. Sadaghiani, *Iran. Polym. J.* **2003**, *13*, 191.

[34] K. A. Davis, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2000**, *33*, 4039.

[35] L. E. Euliss, S. G. Grancharov, S. O'Brien, T. J. Deming, G. D. Stucky, C. B. Murray, G. A. Held, *Nanoletters* **2003**, *3*, 1449.

[36] T. Steiner, E. B. Starikov, A. M. Amado, J. J. C. Teixeira-Dias, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1995**, 2, 1321.

[37] Sigma Aldrich # 700312.

[38] A. Deiters, T. A. Cropp, M. Mukherji, J. W. Chin, J. C. Anderson, P. G. Schultz, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11782.

[39] K. Peneval, Dissertation, *Design, Synthesis and Application of Ultrastable Rylene Dyes for Fluorescent Labeling of Biomolecules*, **2009**.

[40] S. K. Lee, Y. Zu, A. Herrmann, Y. Geerts, K. Müllen, A. J. Bord, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3513.

[41] H. Quante, Y. Geerts, K. Müllen, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 495.

[42] J. E. Moses, A. D. Moorhouse, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1249.

[43] H. Elayadi, M. Smietana, C. Pannecouque, P. Leyssen, J. Neyts, J.-J. Vasseur, H. B. Lazrek, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2010**, *20*, 7365.

[44] R. Haschick, M. Klapper, K. B. Wagener, K. Müllen, *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, *211*, 2547.

[45] D. R. Buhler, R. C. Thomas, B. E. Christensen, C. H. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 481.

[46] D. Magde, J. H. Brannon, T. L. Cremers, J. Olmstedt, *J. Phys. Chem.,* **1979**, *83*, 696.

[47] O. Koshkina, C. Bantz, C. Würth, T. Lang, U. Resch-Genger, M. Maskos, *Macromol. Symp.* **2011**, *309/310*, 141.

[48] X. Jiang, S. Weise, M. Hafner, C. Röcker, F. Zhang, W. J. Parak, G. U. Nienhaus, *J. R. Soc. Interface* **2010**, 7, 5.

[49] E. E. Lees, M. J. Gunzberg, T. L. Nguyen, G. J. Howlett, J. Rothacker, E. C. Nice, A. H. Clayton, P. Mulvaney, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2883.

[50] T. Cedervall, I. Lynch, M. Foy, T. Berggard, S. C. Donnelly, G. Cagney, S. Linse, K. A. Dawson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5754.

[51] T. Cedervall, I. Lynch, S. Lindman, T. Berggard, E. Thulin, H. Nilsson, K. A. Dwason, S. Linse, Proc. *Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 2050.

[52] C. Röcker, M. Pötzl, F. Zhang, W. J. Parak, U. G. Nienhaus, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 577.

[53] V. L. Colvin, *Nat. Biotechnol.* **2003**, *21*, 1166.

[54] X. M. He, D. C. Carter, *Nature* **1992**, *358*, 209.

[55] D. Magde, E. Elson, *Phys. Rev. Lett.* **1972**, *29*, 705.

[56] J. Steinhardt, J. Krijn, J. G. Leidy, *Biochemistry* **1971**, *10*, 4005.

[57] A. R. Poubinko, V. Laizé, D. M. Molka, S. M. P. Marques, M. L. Cancela, *Cell Tissue Research* **2004**, *325*, 393.

[58] S. D. Connor, S. L. Schmid, *Nature* **2003**, *422*, 37.

[59] J. Rejman, V. Oberle, I. S. Zuhorn, D. Hoekstra, *Biochem. J.* **2004**, *377*, 159.

[60] B. D. Chithrani, A. A. Ghazani, W. C. Chan, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 662.

[61] R. Sun, *Invest. Radiol.* **2005**, *40*, 504.

[62] P. Nativo, I. A. Prior, M. Brust, *ACS Nano* **2008**, *2*, 1639.

[63] G. J. Podaro, H. Green, *J. Cell Biol.* **1963**, *17*, 299.

[64] M. Lorenz, V. Holzapfel, A. Musyanovych, K. Nothelfer, P. Walther, H. Frank, K. Landfester, H. Schrezenmeier, V. Mailänder, *Biomaterials* **2006**, 27, 2820.

[65] V. Mailänder, K. Landfester, *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 2379.

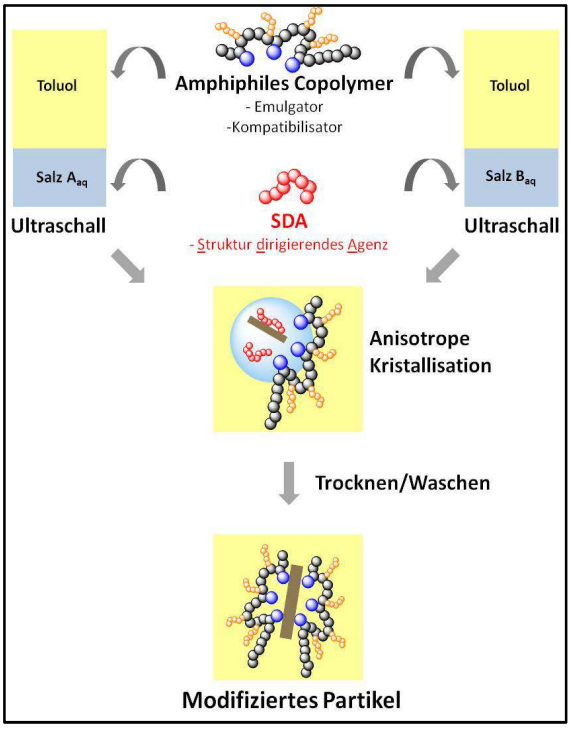
[66] I. Soljic, A. Jukic, Z. Janovic, *Polym. Int.* **2009**, *58*, 1014.

9. ZUSAMMENFASSUNG

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Oberflächenmodifikation anorganischer Nanopartikel mittels amphiphiler Co- und Terpolymere, um die Oberflächeneigenschaften der Teilchen an die jeweilige Umgebung anzupassen. Zwar existieren in der Literatur verschiedene Synthesestrategien zur Herstellung anorganischer Nanopartikel, jedoch weisen die erhaltenen Teilchen oft für die eigentliche Anwendung unpassende Oberflächeneigenschaften auf.

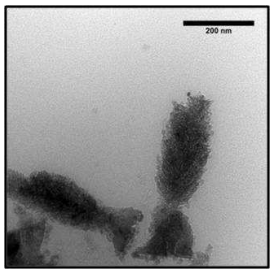
***In-situ* hydrophobierte, formanisotrope anorganische Nanopartikel für Nanokompositmaterialien**

Bislang wurde in der Literatur keine einstufige Synthesestrategie berichtet, mit der formanisotrope anorganische Nanopartikel hergestellt werden konnten, die darüber hinaus mittels einer Polymerhülle hydrophobiert sind und für die homogene Einarbeitung in Polymermatrizen geeignet waren. In dieser Arbeit wurde eine effiziente und vielseitige Methode entwickelt (**Abbildung**), mit der *in-situ* hydrophobierte, stäbchenförmige bzw. verzweigte ZnO-, CdS- und Au-Nanopartikel sowie poröse TiO_2-Nanopartikel hergestellt werden konnten. Diese Technik basiert auf der Fällung anorganischer Nanopartikel in einer inversen Emulsion mittels Einsatz maßgeschneiderter amphiphiler Polymere. Für die Darstellung der formanisotropen Nanopartikel wurde eine Kombination zweier verschiedener Polymere verwendet. Ein amphiphiles Copolymer ermöglichte sowohl die Stabilisierung der Emulsion als auch die Hydrophobierung der Partikel, und ein weiteres Struktur-dirigierendes Agens (SDA) kontrollierte den Kristallisationsprozess. Als Emulgator wurden amphiphile, statistische Copolymere benutzt, die über freie radikalische Copolymerisation leicht zugänglich waren. Zur Steuerung der Kristallisation wurden wasserlösliche, nieder- und hochmolekulare SDAs eingesetzt. Die Wahl des SDA ermöglichte die Steuerung der Form sowie Größe der Partikel und richtete sich nach dem anorganischen Material, dessen Kristallisation gesteuert werden sollte.



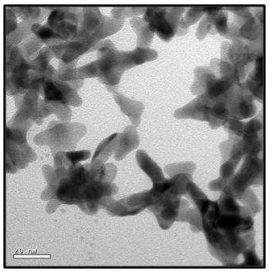
Die inverse Emulsionstechnik für die Synthese *in-situ* hydrophobierter anorganischer Nanopartikel besticht durch ihre Einfachheit, Schnelligkeit, Reproduzierbarkeit und Vielfältigkeit der synthetisch zugänglichen anorganischen Partikel unterschiedlicher Form. Nachteilig ist die Suche geeigneter Struktur-dirigierender Agenzien (SDA) für die jeweiligen anorganischen Materialien. Das SDA sollte zum einen die Kristallisation kontrollieren und zum anderen die Emulsionsstabilität nicht verringern. Jedoch lassen sich beide Anforderungen oft nicht vereinen, was die Steuerung der Partikelform und Partikelgröße erschwert.

***In-situ* hydrophobierte, formanisotrope Zinkoxid-Nanopartikel**



Für die Synthese von *in-situ* hydrophobierten ZnO-Nanostäben (**Abbildung**) wurden als SDA Polyvinylphosphonsäuren verwendet. Die Molekulargewichte dieser Polymere lagen in einem Bereich von 35 000 g mol^{-1} bis 62 000 g mol^{-1}, wobei die erhaltenen Partikel Längen von 200 nm bis 600 nm und Breiten von 50 nm bis 100 nm aufwiesen. Je höher das Molekulargewicht des SDA war, desto größere ZnO-Nanopartikel konnten erhalten werden. Mittels elektronenmikroskopischer Experimente konnte gezeigt werden, dass die Polyvinylphosphonsäuren selektiv an den (0110)-Kristallflächen adsorbierten und somit ein Wachstum der ZnO-Nanopartikel in (0001)-Richtung erfolgte. Die dargestellten ZnO-Nanostäbe bestanden aus vielen kleinen stäbchenförmigen Kristalliten, die sich im Laufe der Reaktion zu den formanisotropen Partikeln zusammenlagerten. Die mit einem amphiphilen, statistischen Copolymer in-situ hydrophobierten ZnO-Nanostäbe konnten in unpolaren Lösungsmitteln aggregatfrei redispergiert werden.

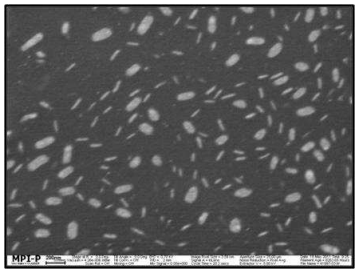
***In-situ* hydrophobierte, formanisotrope Gold-Nanopartikel**



Für die Darstellung *in-situ* hydrophobierter, verzweigter Gold-Nanopartikel wurden sowohl hochmolekulare amphiphile SDAs wie Pluronic F127 und Rinderserumalbumin als auch die niedermolekulare wasserlösliche 2-(4-(2-Hydroxyethyl)-1-piperazinyl)-ethansulfonsäure (HEPES) eingesetzt. Es stellte sich jedoch heraus, dass sowohl F127 als auch HEPES zur Destabilisierung der inversen Emulsion führten und die Synthese formanisotroper Gold-Nanopartikel mit diesen SDAs nicht möglich war. Im Gegensatz dazu konnten mit HEPES verzweigte Gold-Nanopartikel (**Abbildung**) erhalten werden, da das SDA selektiv an die (100)-Gold-Kristallfläche adsorbierte. Als Resultat kam es nur zum Wachstum entlang den (111)-Kristallflächen, und es bildeten sich verzweigte Gold-

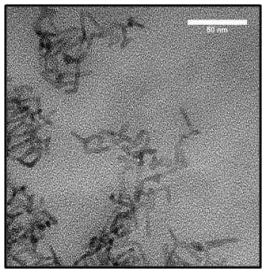
Nanopartikel mit einer Größe von etwa 45 nm und bis zu 5 Spitzen. Doch fielen die synthetisierten Nanopartikel nach erfolgter Redispergierung in Toluol wieder aus. Das SDA wechselwirkte so stark mit der Gold-Oberfläche, dass nach erfolgter Partikelbildung keine Hydrophobierung mittels des Emulgators erfolgen konnte. Um eine höhere Affinität des Emulgators mit dem anorganischen Material zu erzeugen, wurde das ursprüngliche hydrophile Monomer PEOMA durch die thiolhaltige Einheit 2-Mercaptoethylmethacrylat (MEMA) ersetzt. Hierdurch konnten die HEPES-Moleküle von der Partikeloberfläche verdrängt und eine Hydrophobierung der verzweigten Gold-Nanopartikel erzielt werden, welche zu kolloidal stabilen Kolloiden führte. Im Gegensatz zu sphärischen Gold-Nanopartikeln gleicher Größe konnte für die formanisotropen Teilchen eine bathochrome Verschiebung der Oberflächen-Plasmonen-Resonanz von 180 nm gemessen werden. Diese in der inversen Emulsion dargestellten Partikel stellten das erste Beispiel von hydrophobierten, verzweigten Gold-Nanopartikeln dar.

***In-situ* hydrophobierte, formanisotrope Cadmiumsulfid-Nanopartikel**



Die Synthese *in-situ* hydrophobierter CdS-Nanostäbe (**Abbildung**) gelang mit Rinderserumalbumin (BSA). Die Partikel wiesen eine Länge von 250 nm und eine Breite von 50 nm auf. Jedoch zeigten diese Nanopartikel im Vergleich zu sphärischen Teilchen gleicher Größe keine veränderte Lage der Bandlücke. Dies lag darin begründet, dass die Nanostäbe aus vielen kleinen Kristalliten aufgebaut waren. Um veränderte optische Eigenschaften der Partikel zu erzielen, mussten diese als Einkristalle vorliegen. Deshalb wurde die Synthestrategie variiert.

Zunächst wurden in der inversen Emulsion *in-situ* hydrophobierte Cadmiumethylxanthat-Vorstufenpartikel hergestellt. Diese wurden redispergiert und bei 120 °C zu CdS-Nanopartikeln umgesetzt. Durch Zugabe aminfunktionalisierter, amphiphiler Blockcopolymere konnten *in-situ* hydrophobierte, verzweigte CdS-Nanopartikel (**Abbildung**) hergestellt werden. Die Aminogruppen adsorbierten selektiv an die (100)-CdS-Kristallflächen, so dass das Wachstum entlang der c-Achse der (001)-Kristallflächen des Wurtzitgitters verlief. Die hydrophoben Einheiten des SDA stabilisierten die Partikel in dem unpolaren Lösungsmittel. Die Kolloide waren etwa 35 nm groß, wiesen bis zu 4 Spitzen auf und zeigten im Vergleich zu sphärischen CdS-Nanopartikeln eine bathochrome Verschiebung der Absorption um etwa 40 nm. Aufgrund der Hydrophobierung mittels eines amphiphilen Copolymers zeigten die verzweigten Nanopartikel eine ausgezeichnete Redispergierbarkeit in unpolaren Lösungsmitteln.

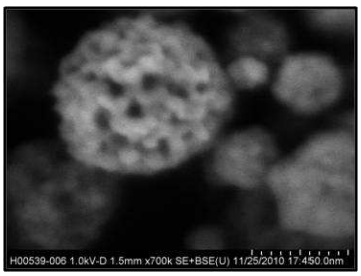


Nanokompositmaterialien basierend auf *in-situ* hydrophobierten, anorganischen Nanopartikeln unterschiedlicher Form

Bisher waren in der Literatur keine Beispiele beschrieben, bei denen formanisotrope anorganische Nanopartikel homogen in unpolare Polymermatrizen eingearbeitet werden konnten. Dies hatte zur Folge, dass die speziellen Eigenschaften von formanisotropen Nanopartikeln, wie z.B. veränderte Lage der Bandlücke oder der Oberflächen-Plasmonen-Resonanz, bislang nur in Dispersionen genutzt werden konnten. Aufgrund der *in-situ* Hydrophobierung der mittels der inversen Emulsionstechnik hergestellten, formanisotropen Nanopartikel konnten diese homogen in Polymermatrizen eingearbeitet werden. Exemplarisch wurden verzweigte Au- und CdS-Nanopartikel zu transparenten PEHMA-Nanokompositen verarbeitet. In beiden Fällen konnten die veränderten optischen Absorptionen auf das Komposit übertragen werden. Im Vergleich zu Nanokompositen, welche auf formanisotropen Nanopartikeln basieren, die mit niedermolekularen Emulgatoren stabilisiert sind, besaßen die in dieser Arbeit beschriebenen Materialien eine um 30 % verbesserte Transparenz. Die verwendeten amphiphilen Copolymere konnten als multidentate Chelatliganden aufgefasst werden, wobei die polaren Gruppen auf der Partikeloberfläche adsorbierten und so die Desorption während der Prozessierung verhinderten. Darüber hinaus konnte die Polarität der Partikeloberfläche sehr einfach durch die Wahl des hydrophoben Monomers im Emulgator eingestellt werden und so eine optimale Wechselwirkung der Stabilisatorketten mit der Polymermatrix garantieren.
Die homogene Einarbeitung von *in-situ* hydrophobierten, formanisotropen Nanopartikeln erlaubt es nun die Eigenschaften von Nanokompositmaterialien zu erweitern bzw. einzustellen, ohne dass die Transparenz des Materials minimiert wird, da jetzt die speziellen Eigenschaften von nicht-sphärischen Kolloiden genutzt werden können, die nicht allein durch die Kontrolle der Partikelgröße erreichbar sind.

***In-situ* hydrophobierte Titandioxid-Nanopartikel unterschiedlicher Morphologie für die Verwendung in Farbstoffsolarzellen**

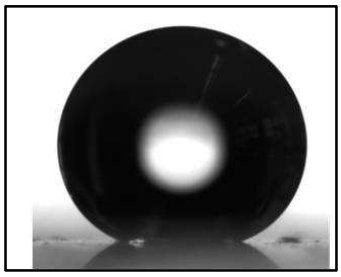
Um poröse TiO_2-Nanopartikel (**Abbildung**) herzustellen, wurde die inverse Emulsionstechnik variiert. Ein amphiphiles Copolymer fungierte sowohl als Emulgator als auch als Struktur-dirigierendes Agens. Die Wahl des hydrophilen Monomers bzw. der Anteil der polaren Gruppen ermöglichte eine Steuerung der Porosität der Nanopartikel. Die maximalen Porengrößen betrugen etwa 18 nm, und die höchsten spezifischen Oberflächen ergaben Werte von zirka 140 $m^2\ g^{-1}$. Aufgrund der



Hydrophobierung der TiO_2-Nanopartikel konnten diese zu transparenten TiO_2-Filmen verarbeitet werden. Hierdurch war es möglich, den Einfluss der Morphologieunterschiede der porösen TiO_2-Nanopartikel auf die Wirkungsgrade von Farbstoffsolarzellen zu untersuchen. Es konnte eine Beziehung zwischen der Partikelporosität und den erhaltenen Wirkungsgraden bestimmt werden, wobei TiO_2-Nanopartikel mit Porengrößen von 14 nm und einer spezifischen Oberfläche von 90 $m^2 g^{-1}$ einen um 5 % verbesserten Wirkungsgrad gegenüber kommerziell erhältlichen Anataspartikeln zeigten.

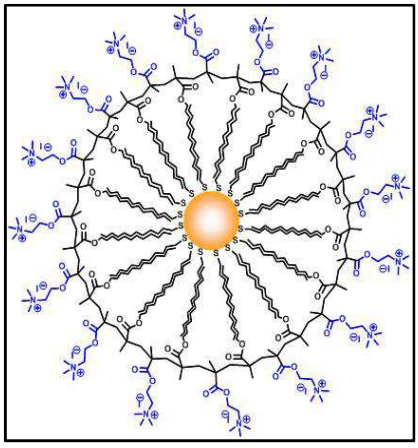
Amphipolare Polymere für superhydrophobe Oberflächen

War bei den formanisotropen anorganischen Nanopartikeln eine Kompatibilität mit der Umgebung (unpolares Lösungsmittel, Polymermatrix) erwünscht, so wurden „Himbeer"-förmige SiO_2-Nanopartikel mit fluorophilen, statistischen Copolymeren umhüllt, um keine Kompatibilität dieser Oberflächen mit ihrer Umgebung (Wasser, Diiodmethan) zu erzielen. Als Ankergruppen wurden Polyethylenoxidmethacrylat (PEOMA) sowie (2-(Methacryloyloxy)ethyl)phosphonsäure (MAPHOS) verwendet und als lipophobe Gruppe 1H, 1H-Perfluoroctylmethacrylat (FOMA) eingesetzt. Durch Steigerung des Anteils an fluorophilen Einheiten auf bis zu 95 mol-% konnten superamphiphobe Oberflächen, mit Kontaktwinkeln von bis zu 160 ° gegen Wasser und 150 ° gegen Diiodomethan (**Abbildung**), erhalten werden.



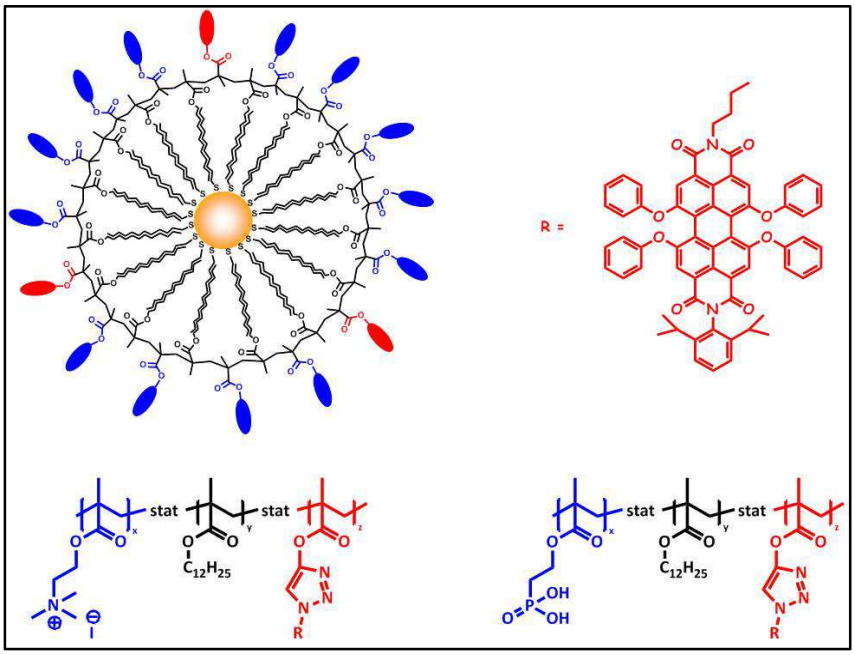
Hydrophilierung anorganischer Nanopartikel

Es wurden amphiphile, statistische Copolymere verwendet, um hydrophobe anorganische Nanopartikel zu hydrophilieren (**Abbildung**). Im Gegensatz zur inversen Emulsionstechnik interagierten hier die hydrophoben Einheiten (Laurylmethacrylat) mit den niedermolekularen Emulgatoren auf der Partikeloberfläche, und die hydrophilen Gruppen (N,N,N-Trimethylammonium-2-ethylmethacrylat, MAPHOS) sorgten für die kolloidale Stabilität im wässrigen Medium. Positive und negativ geladene Nanopartikel wurden hergestellt, die sich einzig in der Ladungsdichte unterschieden. Die Zusammensetzung der Copolymere war entscheidend für den erfolgreichen Phasentransfer der Partikel in Wasser. Die Ladungsdichten der Partikel konnten



in einem Bereich von 20 mV bis 30 mV mittels Verwendung amphiphiler Copolymer mit einer Zusammensetzung von hydrophilen zu hydrophoben Einheiten von 35 mol-% : 65 mol-% bis 75 mol-% : 25 mol-% eingestellt werden. Jedoch wurden die besten Ergebnisse für Verhältnisse von etwa 50 mol-% : 50 mol-% erzielt. Mit dieser Methode konnten erstmals positiv geladene Partikel unterschiedlicher Ladungsdichte durch Umhüllung mit einem Polymer generiert werden.

Die Umhüllung hydrophober anorganischer Nanopartikel mit amphiphilen, statistischen Terpolymeren ermöglichte die Funktionalisierung der Nanopartikeloberfläche mit einem Farbstoff (**Abbildung**). Zusätzlich zu den oben diskutierten Copolymeren, trugen die Terpolymere eine Propargylgruppe. Die Postfunktionalisierung der Partikel in Wasser, mittels einer 1,3-dipolaren Cycloaddition, war nur für positiv geladene Partikel möglich, da die Phosphonate der negativen Partikel die Kupferionen des Katalysators koordinierten und somit die kolloidale Stabilität der Teilchen verloren ging. Demgegenüber konnten mittels präfunktionalisierter Terpolymere sowohl positiv als auch negativ geladene, farbstofffunktionalisierte Nanopartikel generiert werden.



Aufgrund der erzielten Visualisierung war es möglich, die Proteinadsorption und Zellaufnahme dieser Nanopartikel zu studieren. Abhängig von der Ladung der Au-Nanopartikel bildeten sich unterschiedlich dicke „Protein-Coronen“ aus, wobei ITC-Untersuchungen zeigten, dass die Adsorption von BSA an negativ geladene Partikel langsamer ablief als an positiv geladenen Partikel. Als Folge dessen wurden kationisch geladene Au-Nanopartikel schneller in 3T3-Zellen aufgenommen als anionisch geladene Partikel. Der Mehrwert zu literaturbekannten Studien der Proteinadsorption und Zellaufnahme anorganischer Nanopartikel liegt darin, dass sich die in dieser Arbeit beschriebenen Nanopartikel nur in ihrer Ladung, nicht aber in ihrer Größe oder anorganischem Kern, unterscheiden. Somit konnte alleinig der Einfluss der Ladung bestimmt werden.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass amphiphile, statistische Co- und Terpolymere geeignet sind, um die Oberfläche anorganischer Nanopartikel an verschiedene Umgebungen anzupassen. Abhängig vom anorganischen Material und der Umgebung konnten durch die Wahl der Monomere

das Molekulargewicht und die Zusammensetzung der Polymere die gewünschten Oberflächeneigenschaften eingestellt werden.

10. EXPERIMENTELLER TEIL

10.1 Methoden und Materialien

Alle Experimente wurden, wenn erforderlich, unter Ausschluss von Sauerstoff sowie Wasser in einer Inertgasatmosphäre durchgeführt. Sämtliche Lösungsmittel wurden direkt, ohne weitere Aufreinigung, in wasserfreier p.a. Qualität von Acros Organics oder Sigma Aldrich verwendet. Die Monomere 2-Ethylhexylmethacrylat (EHMA), 2-Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEMA), Laurylmethacrylat (LMA), Propargylmethacrylat (PgMA) und 1H,1H-Perfluoroctylmethacrylat (FOMA) wurden von Acros Organics, Alfa Aesar oder Sigma Aldrich bezogen und durch Destillation über Calciumhydrid gereinigt. Das Monomer Poly(ethylenoxid)methacrylat wurde ohne Aufreinigung verwendet. Der azidofunktionalisierte Farbstoff **F2** wurden von Dr. Kalina Peneva [9] zur Verfügung gestellt.

10.2 Instrumentelle Analysenverfahren

Kernmagnetische Resonanzspektroskopie (NMR)

NMR-Messungen wurden an Avance Spektrometern der Firma Bruker (250 MHz, 300 MHz und 500 MHz) durchgeführt. Die hierfür notwendigen deuterierten Lösungsmittel wurden von der Firma Deutero GmbH bezogen. Chemische Verschiebung δ sind als ppm (parts per million 10^{-6}) angegeben und auf das jeweilige Signal der deuterierten Lösungsmittels referenziert.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Sämtliche GPC-Messungen erfolgten unter Verwendung von MZ-Gel SDplus 10E6, 10E4, und 500 Säulen. Zur Detektion wurden sowohl Brechungsindex- als auch UV-Detektoren der Firma Waters, ERC, Rheodyne und Soma eingesetzt. Vor der Chromatographie wurden alle Proben durch 0,2 µm Teflonfilter der Millipore filtriert, um eventuelle unlösliche Rückstände abzutrennen.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die rasterelektronische Charakterisierung erfolgte durch ein Gemini-1530-Mikroskop der Firma Zeiss bei Beschleunigungsspannungen von 0,2 bis 3 kV. Die Probenpräparation geschah mittels drop-casting der Partikeldispersionen auf Siliziumwafer.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Für die Transmissionselektronenmikroskopie wurde ein Tecnai-F20-Mikroskop der Firma FEI verwendet. Die Probenpräparation erfolgte durch drop-casting der Partikeldispersionen auf Kohlenstoffnetze.

Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Die dynamischen Lichtstreumessungen wurden bei niedrigen Konzentrationen ausgeführt (transparente bzw. nahezu transparente Dispersionen). Als Instrumente dienten ein Malvern Zetasizer 3000 mit einem festen Streuwinkel von 90 °oder ein ALV 5000-Korrelator mit einem He/Ne-Laser (Emissionswellenlänge 632,8 nm). Die Auswertung der Partikelgrößen erfolgte intensitätsgewichtet im kontinuierlichen Auswerteverfahren. Die Interpolation der Messpunkte erfolgte mittels B-Splines. [6 - 8]

Infrarotspektroskopie (FT-IR-Spektroskopie)

FT-IR-Spektren wurden an einem Nicolet 730 FT-IR-Spektrometer, ausgestattet mit einem single-reflection ATR-Kristall der Firma Thermo-Spectra-Tech, durchgeführt. Die Proben wurden zur Messung auf den ATR-Kristall gegeben und mittels eines Glasobjektträgers fixiert.

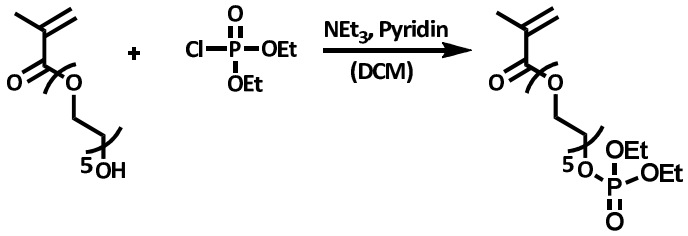
Thermische Analyse (DSC/TGA)

Zur thermischen Charakterisierung der Proben wurden sowohl Analysen mittels Differential Scanning Calorimetry (DAS) auf Geräten der Firma Mettler (Mettler DSC-30, bzw. Mettler DSC-822) als auch thermogravimetrische Analysen (TGA) (Mettler TGA-851) durchgeführt. Die Proben wurden jeweils unter einer Stickstoffatmosphäre vermessen. Der Temperaturbereich beträgt im Fall der DSC 173 K bis 272 K sowie im Fall der TGA 298 K bis 1273 K.

10.3 Monomersynthesen

Wie unter 10.1 beschrieben wurden die Monomere 2-Ethylhexylmethacrylat (EHMA), 2-Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEMA), Laurylmethacrylat (LMA), Propargylmethacrylat (PgMA) und 1H,1H-Perfluoroctylmethacrylat (FOMA) von Acros Organics, Alfa Aesar oder Sigma Aldrich bezogen und durch Destillation über Calciumhydrid gereinigt. Das Monomer Poly(ethylenoxid)methacrylat wurde aufgrund seiner hohen Viskosität nicht destilliert und ohne Aufreinigung verwendet.

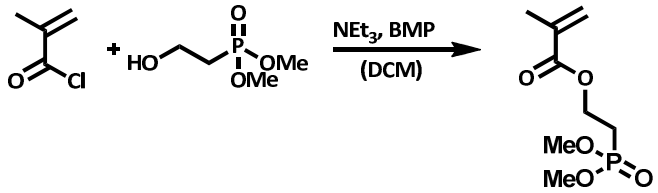
10.3.1 2-(Diethoxyphosphoryl)polyethylenoxidmethacrylat (DPEOMA)



Poly(ethylenoxid)methacrylat (30 mmol), Triethylamin (21 mmol) und Pyridin (12 mmol) wurden in 40 mL Dichlormethan gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurde Diethylchlorophosphat (22 mmol), gelöst in 5 mL Dichlormethan, langsam zugetropft, nach vollendeter Zugabe die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 24 Stunden gerührt. Der entstehende Niederschlag wurde abfiltriert, die organische Phase zweimal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und eingeengt. Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie auf Silikagel (Eluationsmittel: *n*-Hexan : Ethylacetat = 2 : 1, R_f = 0,35). Ausbeute 70 %.

^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$) δ = 1.3 (tr, $POCH_2C\underline{H}_3$); 1.8 (s, $CO_2C\underline{H}_3CH_2$); 3.5 (s, $C\underline{H}_2C\underline{H}_2O$); 4.0 - 4.1 (m, $POC\underline{H}_2$); 5.5 (s, $CO_2CHC\underline{H}_2$); 6.0 ppm (s, $CO_2CHC\underline{H}_2$).**^{13}C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$)** δ = 168.8; 137.6; 128.4; 67.3; 67.2; 64.0; 17.5; 16.3 ppm. **IR (KBr)**: 1710 (C=O), 1045 (P-O(C_2H_5)) cm^{-1}.

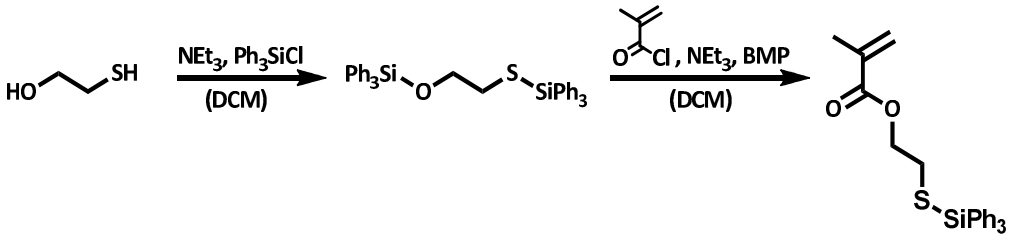
10.3.2 2-Dimethoxyphosphorylethylmethacrylat (MAPHOS(OMe)$_2$) [1]



In einen Rundkolben wurden Dimethyl-2-hydroxyethylphosphonat (4,47 g, 29 mmol), Triethylamin (2,94 g, 29 mmol) sowie eine Spatelspitze 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol gegeben und in 70 mL trockenem DCM gelöst. Das Gemisch wurde auf 0 °C gekühlt und mit Argon gesättigt. Anschließend wurde in 7,5 mL trockenem DCM gelöstes Methacrylsäurechlorid (3,06 g, 30 mmol) langsam zugetropft und das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt. Das entstandene Triethylaminhydrochlorid wurde abfiltriert, das Filtrat zweimal mit 20 mL gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, die organische Phase mit 1 M Salzsäure auf einen pH-Wert von etwa 1 angesäuert und mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert. Anschließend wurde erneut zweimal mit 20 mL gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte säulenchromatographisch mit Ethylacetat als Laufmittel (R_f = 0,3). Ausbeute 45 %. Die spektroskopischen Daten stimmten mit denen aus Literatur [1] überein.

^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$) δ = 1.9 (s, $CO_2C\underline{H_3}CH_2$); 2.1 – 2.3 (m, $PC\underline{H_2}$); 3.7 (d, $C\underline{H_3}O$); 4.3 - 4.4 (m, $OC\underline{H_2}CH_2$); 5.6 (s, $CO_2CHC\underline{H_2}$); 6.1 ppm (s, $CO_2CHC\underline{H_2}$).

10.3.3 2-(Triphenylsilylthio)ethylmethyacrylat (TEMA) [2]



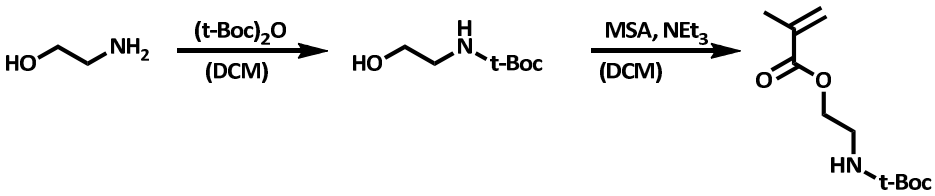
In einen Rundkolben wurden Mercaptoethanol (0,78 g, 10 mmol), Triphenylsilylchlorid (6,49 g, 22 mmol) und Triethylamin (2,12 g, 22 mmol) in 30 mL trockenem DCM gelöst. Das Gemisch wurde mit Argon gesättigt und das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt. Das entstandene Triethylaminhydrochlorid wurde abfiltriert und das Filtrat über Nacht bei – 30 °C gelagert. Das

kristallisierte 1,2-Bis(triphenylsilyl)mercaptoethanol (BTPSM) wurde abfiltriert und im Hochvakuum für 24 Stunden getrocknet.

In einen Rundkolben wurden BTPSM (5 g, 8,4 mmol), Triethylamin (0,75 g, 8,4 mmol) sowie eine Spatelspitze 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol gegeben und in 80 mL trockenem DCM gelöst. Das Gemisch wurde auf 0 °C gekühlt und mit Argon gesättigt. Anschließend wurde in 10 mL trockenem DCM gelöstes Methacrylsäurechlorid (0,9 g, 8,4 mmol) langsam zugetropft und das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt. Das entstandene Triethylaminhydrochlorid wurde abfiltriert, das Filtrat zweimal mit 30 mL gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, die organische Phase mit 1 M Salzsäure auf einen pH-Wert von etwa 1 angesäuert und mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert. Anschließend wurde erneut zweimal mit 30 mL gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Das Filtrat wurde über Nacht bei – 30 °C gelagert. Das kristallisierte 2-(Triphenylsilylthio)ethylmethyacrylat (TEMA) wurde abfiltriert und im Hochvakuum für 24 Stunden getrocknet. Ausbeute 50 %. Die spektroskopischen Daten stimmten mit denen aus der Literatur [2] überein.

^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.0 (s, CH_3), 3.2 (t, $SC\underline{H_2}$), 4.0 (t, $OC\underline{H_2}$), 5.6 (s, $CO_2CHC\underline{H_2}$), 6.1 (s, $CO_2CHC\underline{H_2}$), 7.4 - 7.5 (m, Phenyl), 7.6 - 7.7 ppm (m, Phenyl).

10.3.4 2-((*tert*-Butoxycarbonyl)amino)ethylmethacrylat (Boc-AEMA) [10]



In einen Rundkolben wurde Ethanolamin (3 mL, 50,7 mmol) in 30 mL DCM gelöst und auf 0 °C gekühlt. Hierzu wurde Di-*tert*-butyldicarbonat (9,23 g, 42 mmol), verdünnt in 15 mL DCM, innerhalb von 15 Minuten hinzugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Die Lösung wurde einmal mit 25 mL gesättigter Kaliumhydrogensulfatlösung sowie zweimal mit jeweils 20 mL Wasser gewaschen und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum konnte das Boc-geschützte Ethanolamin als farbloses Öl isoliert werden. Ausbeute 82 %. Die spektroskopischen Daten stimmten mit den Literaturwerten [10] überein.

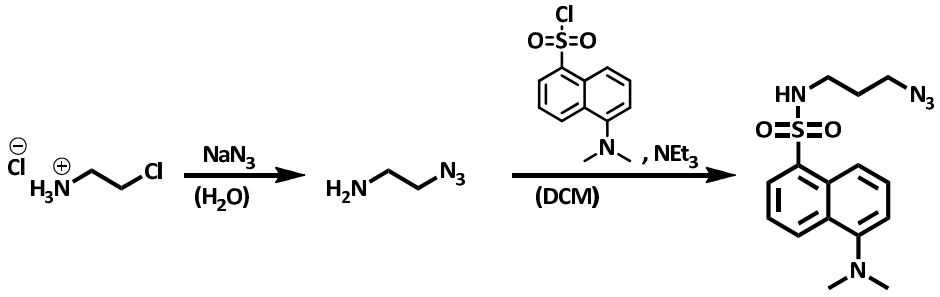
In einem weiteren Reaktionsschritt wurden in einen Rundkolben Boc-geschütztes Ethanolamin (3,55 g, 22 mmol) sowie Triethylamin (2,3 g, 22 mmol) gegeben und in 65 mL trockenem DCM gelöst.

Das Gemisch wurde auf 0 °C gekühlt und mit Argon gesättigt. Anschließend wurde in 5 mL trockenem DCM gelöstes Methacrylsäureanhydrid (MSA, 3,9 mL, 24 mmol) langsam zugetropft und das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt. Die Reaktionsmischung wurde dreimal mit jeweils 20 mL 10-%iger Natriumhydrogencarbonatlösung und einmal mit 20 mL Wasser extrahiert. Anschließend wurde die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und die Lösung auf etwa 10 mL eingeengt. Das Produkt wurde durch Fällen in eiskaltem *n*-Pentan isoliert und für 24 Stunden im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 65 %. Die spektroskopischen Daten stimmten mit denen aus der Literatur [2] überein.

^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$) δ = 1.5 (s, C(CH_3)$_3$); 2.0 (s, CH_3); 3.4 (m, CH_2NHBoc); 4.2 (tr, COOCH_2); 4.8 (s, NH); 5.6 (s, CO_2CHCH_2); 6.1 ppm (s, CO_2CHCH_2).

10.3.5 N-(3-Azidopropyl)-5-(dimethylamino)naphthalen-1-sulfonamid (F1) [11]

In einen Rundkolben wurden 1-Chlor-3-aminopropylhydrogenchlorid (25 mmol, 3,25 g) und Natriumazid (75 mmol, 4,9 g) in 30 mL Wasser gelöst und für 17 Stunden bei 70 °C gerührt. Danach wurde die Reaktionsmischung auf 0 °C gekühlt, dazu 30 mL Diethylether gegeben und innerhalb einer Stunde 2,0 g KOH hinzugefügt. Nach Abtrennung der Etherphase wurde die wässrige Phase zweimal mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt.



In einen Rundkolben wurden Dansylchlorid (2,2 mmol, 0,6 g), Triethylamin (2,2 mmol, 0,22g) und 10 mL DCM vorgelegt. Hierzu wurde in 1,5 mL DCM verdünntes 3-Azidopropylamin (4,3 mmol, 0,43 g) bei 0 °C langsam zugetropft, eine Stunde bei dieser Temperatur und anschließend bei Raumtemperatur für eine weitere Stunde gerührt. Die Reaktionsmischung wurde eingeengt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie gereinigt (Eluationsmittel: *n*-Hexan : Diethylether = 1 : 1, R_f = 0,45). Ausbeute 42 %. Die spektroskopischen Daten stimmten mit denen aus der Literatur [11] überein.

^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$) δ = 1.5 - 1.7 (m, $N_3CH_2CH_2$); 2.9 (s, N(CH_3)$_2$); 3.0 (q, NHCH_2); 3.2 (tr, OCH_2CH_2); 4.8 (tr, NH); 7.2 (d, Naphthyl); 7.5 - 7.6 (m, Naphthyl); 8.2 (d, Naphthyl); 8.5 ppm (d, Naphthyl).

10.4 Polymersynthesen

10.4.1 Homopolymere

10.4.1.1 Poly-2-ethylhexylmethacrylat (PEHMA) [3]

In einem Schlenkrohr wurden EHMA (27,6 mmol, 5,48 g) und Mercaptoethanol (0,22 mmol, 0,017 g) in 12 mL Toluol gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde mit Argon gesättigt und auf 70 °C erhitzt. Anschließend wurde AIBN (0,2 mmol, 0,033 g) hinzugegeben und die Lösung für 16 Stunden gerührt. Nach erfolgter Reaktion wurde das Polymer zweimal in jeweils 125 mL Methanol gefällt und die flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Ausbeute 71 %. Die spektroskopischen Daten stimmten mit denen aus der Literatur [3] überein. M_n = 47 000 gmol^{-1}; PDI = 1,9.

^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.9 - 1.1 (C<u>H</u>$_3$); 1.2 - 1.5 (C<u>H</u>$_2$); 1.8 (C<u>H</u>), 3.9 ppm (COO-C<u>H</u>$_2$).

10.4.1.2 Polyvinylphosphonsäure (PVPA) [4]

In einem Schlenkrohr wurden Vinylphosphonsäure (18,6 mmol, 2,0 g) sowie 2,2 Azobis(2-methylpropionamid)dihydrochlorid (0,018 mmol, 0,005 g) in 1 mL Wasser gelöst. Die Reaktionsmischung wurde mit Argon gesättigt und für 3 Stunden bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde das Rohprodukt mit 15 mL Wasser verdünnt und für 3 Tage dialysiert (MWCO = 1000 g mol^{-1}). Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile wurde das erhaltene Polymer im Hochvakuum für 24 Stunden getrocknet. Durch Variation der Initiatormenge konnte das Molekulargewicht der Polymere eingestellt werden (**Tabelle 10.1**). Die spektroskopischen Daten stimmten mit denen aus der Literatur [4] überein.

^{1}H-NMR (250 MHz, D_2O): δ = 1.2 – 2.0 (C<u>H</u>$_2$); 2.5 ppm (s, C<u>H</u>P). **^{31}P-NMR (202,46 MHz, D_2O)**: δ = 21.5 (s ,<u>P</u>O<u>P</u>); 29.8 ppm (s, <u>P</u>OH). **IR (KBr)**: 1170 (P=O), 1030 & 930 cm^{-1} (P-O).

Tab. 10.1: *Initiatormenge für die PVPA-Herstellung und analytischen Daten der Polymere.*

Probe	Initiator / mol-%	Ausbeute / %	M_n[a] / g mol^{-1}
PVPA-1	0,1	73	62 000
PVPA-2	1,0	66	44 700
PVPA-3	10	41	35 500

[a] *Statische Lichtstreuung in 5 g L^{-1} wässriger NaH_2PO_4-Lösung.*

10.4.2 Amphiphile Co- und Terpolymere

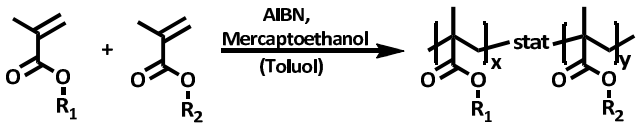
Die amphiphilen Co- und Terpolymere wurden entweder mittels freier radikalischer Polymerisation, wobei je nach Bedarf ein Kettenabbruchreagenz zur Einstellung des Molekulargewichtes eingesetzt wurde, oder durch Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) hergestellt. Nachfolgend wurden die Synthesen der amphiphilen Copolymere in Gruppen mit gleicher Synthesevorschrift zusammengefasst (**Tabelle 10.2**).

Tab. 10.2: *Zuordnung der Synthesevorschriften.*

VORSCHRIFT	CO-/TERPOLYMERE
A	PEHMA-*stat*-PDPEOMA-1 bis -3, PEHMA-*stat*-PPEOMA, PEHMA-*stat*-PTEMA-1 bis -3, PEHMA-*stat*-PP(EO)$_{10}$MA, PEHMA-*stat*-PBETAIN-1 bis -3, PPEOMA-*stat*-PFOMA-1 bis -2, PMAPHOS(OMe)$_2$-*stat*-PFOMA-1 bis -4, PDMAEMA-*stat*-PLMA-1 bis -6 (CP1 bis CP6), PMAPHOS-*stat*-PLMA-1 bis -4 (CN1 bis CN4), PDMAEMA-*stat*-PLMA-*stat*-PgMA-1 bis -2 (TP1 und TP2), PMAPHOS(OMe)$_2$-*stat*-PLMA-*stat*-PgMA-1 bis -5 (TN1 und TN5)
B	PDMAEMA-*stat*-PLMA-7 bis -10 (CP7 bis CP10), PEHMA-*block*-PEAMA-1 bis -3

10.4.2.1 Synthesevorschrift A

Die Synthesen der amphiphilen Co- bzw. Terpolymere erfolgte durch freie radikalische Polymerisation in Gegenwart eines Kettenüberträgers.



Die Polymerisationen wurden in Toluol unter Verwendung von AIBN als Initiator bei einer Temperatur von 70 °C für eine Dauer von 16 Stunden durchgeführt. Die Konzentration der Monomere betrug 2,1 mol L^{-1}. Das molare Verhältnis von Initiator zur Gesamtmenge an Monomeren betrug 7×10^{-3} und das molare Verhältnis des Kettenabbruchreagenz Mercaptoethanol zur Gesamtmenge an Monomeren 29×10^{-3}. Üblicherweise wurden 12 mL Toluol eingesetzt. Das Polymer

wurde anschließend zweimal in der zehnfachen Menge an Methanol, bezogen auf die Menge an Toluol gefällt. Lediglich im Falle des Copolymers **PDMAEMA-*stat*-PLMA-5** wurde *n*-Hexan als Fällungsmittel verwendet. Der Rückstand wurde anschließend für 24 Stunden im Hochvakuum getrocknet.

Tab. 10.3: *Einwaagen und Ausbeuten für die Copolymere die nach Synthesevorschrift A hergestellt wurden.*

Polymer	**Monomer x**		**Monomer y**		**Ausbeute**
	/ mmol	**/ g**	**/ mmol**	**/ g**	**/ %**
PEHMA-*stat*-PDPEOMA-1	38,3	7,6	2,0	1,0	76
PEHMA-*stat*-PDPEOMA-2	18,1	3,6	2,0	1,0	75
PEHMA-*stat*-PDPEOMA-3	14,2	2,83	3,6	1,77	71
PEHMA-*stat*-PPEOMA	55,27	10,96	9,4	1,48	81
PEHMA-*stat*-PTEMA-1	17,7	3,5	0,93	0,38	75
PEHMA-*stat*-PTEMA-2	17,7	3,5	2,4	0,97	66
PEHMA-*stat*-PTEMA-3	17,7	3,5	5,1	2,06	72
PEHMA-*stat*-PP$(EO)_{10}$MA	55,27	10,96	9,4	2,16	86
PEHMA-*stat*-PBETAIN-1	59,90	11,89	3,3	0,51	88
PEHMA-*stat*-PBETAIN-2	57,60	11,42	6,5	1,02	82
PEHMA-*stat*-PBETAIN-3	55,27	10,96	9,4	1,48	75
PPEOMA-*stat*-PFOMA-1	1,04	0,37	4,17	1,95	66
PPEOMA-*stat*-PFOMA-2	5,4	1,92	0,66	0,31	69
PMAPHOS$(OMe)_2$-*stat*-PFOMA-1	0,79	0,18	1,18	0,55	55
PMAPHOS$(OMe)_2$-*stat*-PFOMA-2	1,8	0,41	1,6	0,75	67
PMAPHOS$(OMe)_2$-*stat*-PFOMA-3	0,4	0,09	3,56	1,67	75
PMAPHOS$(OMe)_2$-*stat*-PFOMA-4	0,19	0,042	3,6	1,7	75
PDMAEMA-*stat*-PLMA-1	3,71	0,59	11,1	2,83	79
PDMAEMA-*stat*-PLMA-2	7,42	1,18	11,1	2,83	71
PDMAEMA-*stat*-PLMA-3	12,2	1,92	8,2	2,08	58
PDMAEMA-*stat*-PLMA-4	12,2	1,92	8,2	2,08	61
PDMAEMA-*stat*-PLMA-5	17,2	2,7	5,1	1,31	77
PDMAEMA-*stat*-PLMA-6	13,6	2,14	7,3	1,86	74
PMAPHOS-*stat*-PLMA-1	3,77	0,84	8,8	2,3	73
PMAPHOS-*stat*-PLMA-2	8,8	1,97	8,8	2,3	63
PMAPHOS-*stat*-PLMA-3	5,9	1,3	3,9	1,0	59
PMAPHOS-*stat*-PLMA-4	7,0	1,56	3,9	1,0	52

Tab. 10.4: *Analytischen Daten der Copolymere die nach Synthesevorschrift A hergestellt wurden.*

Polymer	Monomer x / mol-%	Monomer y / mol-%	M_n /g mol^{-1}	PDI
PEHMA-*stat*-PDPEOMA-1	95	5	7 600	1,4
PEHMA-*stat*-PDPEOMA-2	91	9	12 800	1,7
PEHMA-*stat*-PDPEOMA-3	85	15	14 600	1,9
PEHMA-*stat*-PPEOMA	95	5	10 200	1,5
PEHMA-*stat*-PTEMA-1	95	5	27 300	2,4
PEHMA-*stat*-PTEMA-2	95	5	13 900	2,2
PEHMA-*stat*-PTEMA-3	90	10	14 500	2,2
PEHMA-*stat*-PP(EO)$_{10}$MA	95	5	10 800	2,1
PEHMA-*stat*-PBETAIN-1	96	4	11 700	1,6
PEHMA-*stat*-PBETAIN-2	90	10	11 100	1,8
PEHMA-*stat*-PBETAIN-3	86	14	10 400	1,8
PPEOMA-*stat*-PFOMA-1	18	82	9 900	1,8
PPEOMA-*stat*-PFOMA-2	85	15	-	-
PMAPHOS(OMe)$_2$-*stat*-PFOMA-1	38	62	7000	1,5
PMAPHOS(OMe)$_2$-*stat*-PFOMA-2	80	20	6500	1,7
PMAPHOS(OMe)$_2$-*stat*-PFOMA-3	91	9	-	-
PMAPHOS(OMe)$_2$-*stat*-PFOMA-4	95	5	-	-
PDMAEMA-*stat*-PLMA-1	19	81	11 000	1,9
PDMAEMA-*stat*-PLMA-2	38	62	9 500	1,6
PDMAEMA-*stat*-PLMA-3	51	49	47 000	2,2
PDMAEMA-*stat*-PLMA-4	53	47	11 000	1,8
PDMAEMA-*stat*-PLMA-5	76	24	7 000[c]	1,6
PDMAEMA-*stat*-PLMA-6	60	40	7 100	1,8
PMAPHOS(OMe)$_2$-*stat*-PLMA-1	25	75	8 000	1,6
PMAPHOS(OMe)$_2$-*stat*-PLMA-2	35	65	11 800	1,9
PMAPHOS(OMe)$_2$-*stat*-PLMA-3	40	60	9 500	2,1
PMAPHOS(OMe)$_2$-*stat*-PLMA-4	50	50	6 700	1,9

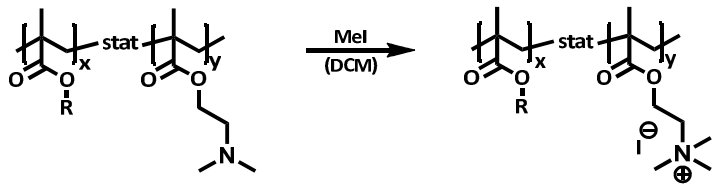
Tab. 10.5: *Einwaagen und Ausbeuten für die Terpolymere die nach Synthesevorschrift A hergestellt wurden.*

Polymer	Monomer x / mmol	LMA / mmol	PgMA / mmol	Ausbeute / %
PDMAEMA-*stat*-PLMA-*stat*-PgMA-1	12,24	8,16	1,07	66
PDMAEMA-*stat*-PLMA-*stat*-PgMA-2	11,38	9,02	1,07	71
PMAPHOS(OMe)$_2$-*stat*-PLMA-*stat*-PgMA-1	10,24	8,16	1,07	70
PMAPHOS(OMe)$_2$-*stat*-PLMA-*stat*-PgMA-2	10,24	10,16	1,07	68
PMAPHOS(OMe)$_2$-*stat*-PLMA-*stat*-PgMA-3	8,84	8,84	0,93	62
PMAPHOS(OMe)$_2$-*stat*-PLMA-*stat*-PgMA-4	12,24	8,16	1,07	63
PMAPHOS(OMe)$_2$-*stat*-PLMA-*stat*-PgMA-5	11,24	9,16	1,07	61

Tab. 10.6: *Analytischen Daten der Terpolymere die nach Synthesevorschrift A hergestellt wurden.*

Polymer	Monomer x / mol-%	LMA / mol-%	PgMA / mol-%	M_n /g mol^{-1}	PDI
PDMAEMA-*stat*-PLMA-*stat*-PgMA-1	41	55	4	7 000	2,5
PDMAEMA-*stat*-PLMA-*stat*-PgMA-2	50	47	3	9 000	2,0
PMAPHOS(OMe)$_2$-*stat*-PLMA-*stat*-PgMA-1	45	58	7	9 800	2,1
PMAPHOS(OMe)$_2$-*stat*-PLMA-*stat*-PgMA-2	40	53	7	10 200	2,6
PMAPHOS(OMe)$_2$-*stat*-PLMA-*stat*-PgMA-3	52	42	6	6 700	2,1
PMAPHOS(OMe)$_2$-*stat*-PLMA-*stat*-PgMA-4	58	37	5	6 300	2,2
PMAPHOS(OMe)$_2$-*stat*-PLMA-*stat*-PgMA-5	55	40	5	6 500	2,1

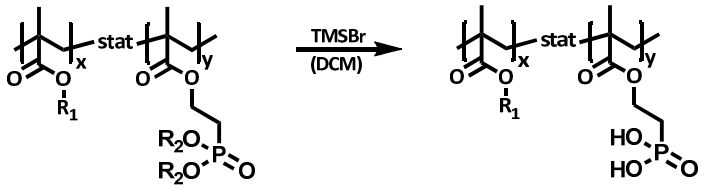
Quarternisierung



Die neutralen Copolymeren PDMAEMA-*stat*-PLMA-1 bis -6 sowie PDMAEMA-*stat*-PLMA-*stat*-PgMA-1 und -2 (Kapitel 8) wurden mit Methyliodid zum entsprechenden quartären Salz umgesetzt. Hierzu wurden die dimethylaminhaltigen Copolymere in Dichlormethan gelöst (20 mL Lösungsmittel je 1,0 g Copolymer) und hierzu 1 Äquivalent, bezogen auf die Menge an DMAEMA, Methyliodid hinzugegeben. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur für 24 Stunden gerührt. Anschließend wurde diese Lösung eingeengt, der Rückstand in etwas THF aufgenommen und zweimal in Methanol gefällt. Nach Abdekantieren des Methanols wurde der verbleibende Rückstand im Vakuum getrocknet. Bei

starker Amphiphilie wurde das Copolymer in Wasser gelöst und für 72 h dialysiert. Anschließend wurde die Lösung eingeengt und der verbleibende Rückstand im Vakuum getrocknet. Die Vollständigkeit der Quarternisierung konnte in allen Fällen durch ^{1}H-NMR-Spektroskopie gezeigt werden.

Esterhydrolyse der Phosphonsäureester



Die Ester der Copolymere PEHMA-*stat*-PDPEOMA-1 bis -3 (Kapitel 2), PMAPHOS(OMe)$_2$-*stat*-PFOMA-1 bis -4 (Kapitel 7), PMAPHOS(OMe)$_2$-*stat*-PLMA-1 bis -4 (Kapitel 8) und PMAPHOS(OMe)$_2$-*stat*-PLMA-*stat*-PgMA-1 bis -5 (Kapitel 8) wurden zur Erzeugung der freien Phosphonsäuren mit Trimethylsilylbromid hydrolysiert. Hierzu wurden die, mittels Ethylestern, geschützten phosphonsäurehaltigen Copolymere in Dichlormethan gelöst (20 mL Lösungsmittel je 1,0 g Copolymer) und hierzu 6 Äquivalente, bezogen auf die Menge an Phosponsäureester, Trimethylsilylbromid zugegeben. Die Lösung wurde in einem Glas-Druckgefäß der Firma Sigma Aldrich bei 60 °C für 24 Stunden gerührt. Anschließend wurde diese Lösung eingeengt, der Rückstand in etwas THF aufgenommen und zweimal in Methanol gefällt. Nach Abdekantieren des Methanols wurde der verbleibende Rückstand im Vakuum getrocknet. Die Umsetzung verlief laut ^{1}H-NMR-Spektroskopie in allen Fällen vollständig.

10.4.2.2 Synthesevorschrift B

Die Synthese der amphiphilen Copolymere erfolgte mittels ATRP. Das Verhältnis von Monomeren zu Ethyl-2-brom-2-methylpropanoat zu Kupfer(I)bromid zu *N*,*N*,*N*′,*N*′,*N*″-Pentamethyldiethylentriamin betrug 100 : 1 : 1 : 2. Die Polymerisation wurde bei 90 °C für 45 min (**CP7**), 30 min (**CP8**) bzw. 15 min (**CP9** und **CP10**) durchgeführt. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde mittels einer Aluminiumoxidsäule vom Kupferkatalysator getrennt. Die Lösung wurde anschließend eingeengt, der Rückstand in wenig THF aufgenommen und zweimal in Methanol gefällt. Der verbleibende Rückstand wurde im Vakuum getrocknet.

Tab. 10.7: *Einwaagen und Ausbeuten der positiv geladenen Copolymere, hergestellt mittels ATRP.*

Polymer	DMAEMA		LMA		t	Ausbeute
	/ mmol	/ g	/ mmol	/ g	/ min	/ %
PDMAEMA-*stat*-PLMA-7 (**CP7**)	6,36	1,0	5,9	1,5	45	76
PDMAEMA-*stat*-PLMA-8 (**CP8**)	6,36	1,0	5,9	1,5	30	75
PDMAEMA-*stat*-PLMA-9 (**CP9**)	6,36	1,0	5,9	1,5	15	71
PDMAEMA-*stat*-PLMA-10 (**CP10**)	6,36	1,0	5,9	1,5	15	81

Tab. 10.8*: Analytischen Daten der positiv geladenen Copolymere, hergestellt mittels ATRP.*

Polymer	DMAEMA / mol-%	LMA / mol-%	M_n / g mol^{-1}	PDI
PDMAEMA-*stat*-PLMA-7 (**CP7**)	53	47	51 400	1,23
PDMAEMA-*stat*-PLMA-8 (**CP8**)	53	47	26 300	1,17
PDMAEMA-*stat*-PLMA-9 (**CP9**)	53	47	15 700	1,25
PDMAEMA-*stat*-PLMA-10 (**CP10**)	53	47	23 200	1,23

10.4.3 Polymerfunktionalisierung

10.4.3.1 Postfunktionalisierung

Die Postfunktionalisierung an der Partikeloberfläche mittels einer 1,3-dipolaren Cycloaddition erfolgte durch Redispergierung von 50 mg an umhüllten Partikeln in 20 mL Wasser. Zur Partikeldispersion wurde eine äquimolare Menge, bezogen auf die Menge an vorhandenen Propargyleinheiten in den amphiphilen Terpolymeren, an **F1** bzw. **F2** zugegeben. Die Menge an $CuSO_4$ und Ascorbinsäure betrug 10 mol-%, bezogen auf die Menge an Reaktant. Die Mischung wurde für 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und wurde unter Ausschluss von Sauerstoff durchgeführt. Die Aufreinigung erfolgte über Gel-Elektrophorese und HPLC.

Tab. 10.9*: Analytische Daten der farbstofffunktionalisierten Terpolymere und die mit denen umhüllten Partikel.*

Amphiphiles Terpolymer	TMAEMA[a] / mol-%	MAPHOS[a] / mol-%	LMA[a] / mol-%	PgMA[a] / mol-%	Umhülltes Nanopartikel	d_h[b] / nm	ζ-Potential[b] / mV
TP2(+)	50	-	47	3	**Au1(+)F1**	25	+24,4 ± 2,3
TP2(+)	50	-	47	3	**Fe_xO_y(+)F1**	30	-25,2 ± 2,1
TN3(-)	-	52	42	6	**Au1(-)F1**	-	-
TN3(-)	-	52	42	6	**Fe_xO_y(-)F1**	-	-

[a] *Bestimmt anhand ^{1}H-NMR-Spektroskopie.*

[b] *Bestimmt mittels Lichtstreuung in Wasser.*

10.4.3.2 Präfunktionalisierung

Für die Präfunktionalisierung der Polymere mittels einer 1,3-dipolaren Cycloaddition wurden 100 mg an amphiphilen Terpolymer in 20 mL Toluol gelöst und eine äquimolare Menge, bezogen auf die Menge an vorhandenen Propargyleinheiten in den amphiphilen Terpolymeren, an **F1** bzw. **F2** zugegeben. Die Menge an CuBr und PMDETA betrug 10 mol-%, bezogen auf die Menge an Reaktant. Die Mischung wurde für 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und wurde unter Ausschluss von Sauerstoff durchgeführt. Die Abtrennung des Kupferkatalysators erfolgte mittels Säulenchromatographie (Alox) und niedermolekulare Nebenprodukte wurden mittels GPC entfernt.

***Tab. 10.10**: Analytischen Daten der farbstofffunktionalisierten Terpolymere und die mit denen umhüllten Partikel.*

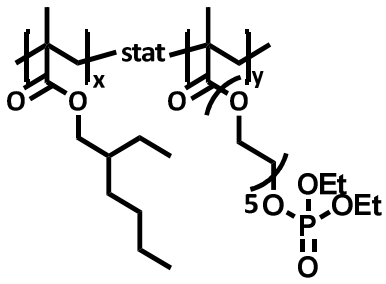
Amphiphiles Terpolymer	TMAEMA[a] / mol-%	MAPHOS[a] / mol-%	LMA[a] / mol-%	PgMA[a] / mol-%	Umhülltes Nanopartikel	d_h[b] / nm	ζ-Potential[b] / mV
TP2(+)F1	50	-	47	3	**Au1(+)F1**	22,0 ± 5,6	+ 18,7 ± 1,7
TP2(+)F2	50	-	47	3	**Au1(+)F2**	7,2 ± 2,5	+ 16,6 ± 1,1
TN3(-)F1	-	52	42	6	**Au1(-)F1**	24,0 ± 6,8	- 25,3 ± 8,1
TN3(-)F2	-	52	42	6	**Au1(-)F2**	11,0 ± 5,5	- 23,5 ± 7,9

[a] *Bestimmt anhand ^{1}H-NMR-Spektroskopie.*

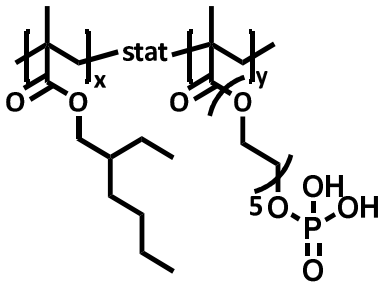
[b] *Bestimmt mittels Lichtstreuung in Wasser.*

10.4.4 NMR-Daten

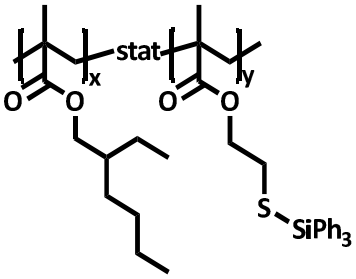
Nachfolgend sind die NMR-Daten der Copolymere aus **Tabelle 9.1** aufgelistet. Die Molekulargewichte, Polydispersitäten, grafischen Darstellungen der thermogravimetrischen Analysen (TGA) und charakteristischen Absorptionsbanden im UV-Vis- bzw. IR-Bereich sind in **Tabelle 10.4** bzw. den entsprechenden Kapiteln aufgeführt.



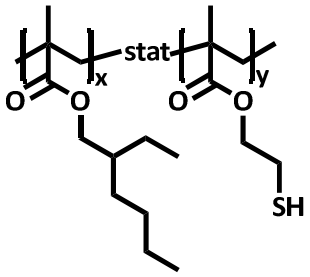
PEHMA-*stat*-PDPEOMA (**Kapitel 2**, **Tabelle 2.1**) **^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$)**: δ = 0.9 - 2.0 (s, C$\underline{H}_3$, C$\underline{H}_2$, C$\underline{H}$); 3.8 (s, $CO_2C\underline{H}_2$); 4.1 ppm (m, $POC\underline{H}_2C\underline{H}_3$); (**Abb. 2.4**). **^{13}C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$)**: δ = 178.2; 177.8; 70.8; 70.3; 67.3; 45.3; 44.9; 38.6; 30.6; 29.1; 24.0; 23.1; 16.3; 14.1; 11.3 ppm. Copolymere verschiedener Zusammensetzung unterscheiden sich nur in den Integralverhältnissen, nicht aber in den Verschiebungen der Peaks.



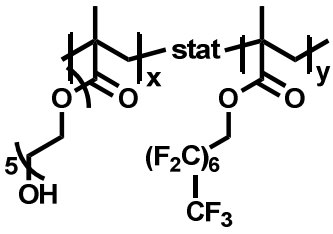
PEHMA-*stat*-PPPEOMA (**Kapitel 2**, **Tabelle 2.1**) **^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$)**: δ = 0.9 - 2.0 (s, $C\underline{H}_3$, $C\underline{H}_2$, C<u>H</u>); 3.8 (s, $CO_2C\underline{H}_2$); 4.5 ppm (s, PO<u>H</u>); (**Abb. 2.5**). **^{13}C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$)**: δ = 178.2; 177.8; 70.8; 70.3; 45.3; 44.9; 38.6; 30.6; 29.1; 24.0; 23.1; 14.1; 11.3 ppm. Copolymere verschiedener Zusammensetzung unterscheiden sich nur in den Integralverhältnissen, nicht aber in den Verschiebungen der Peaks.



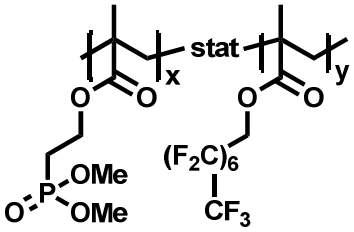
PEHMA-*stat*-PTEMA (**Kapitel 3**, **Tabelle 3.2**) **^{1}H-NMR (250 MHz, CD_2Cl_2)**: δ = 0.6 - 2.1 (s, $C\underline{H}_3$,$C\underline{H}_2$,C<u>H</u>); 3.0 (s, $CO_2CH_2C\underline{H}_2$); 3.8 (s, $CO_2C\underline{H}_2$); 7.3 - 7.6 ppm (m $Si(C_6\underline{H}_5)_3$); (**Abb. 3.7**). **^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2)**: δ = 177.5; 135.2; 133.8; 130.0; 127.8; 67.0; 55.0; 54.4; 45.0; 44.6; 38.3; 30.3; 28.9; 23.8; 22.8; 15.9; 14.0; 10.9 ppm. Copolymere verschiedener Zusammensetzung unterscheiden sich nur in den Integralverhältnissen, nicht aber in den Verschiebungen der Peaks.



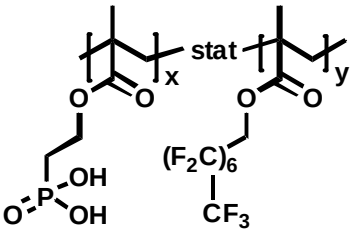
PEHMA-*stat*-PMEMA (**Kapitel 3**, **Tabelle 3.2**) **^{1}H-NMR (250 MHz, CD_2Cl_2)**: δ = 0.6 - 2.1 (s, $C\underline{H}_3$,$C\underline{H}_2$,C<u>H</u>); 3.0 (s, S<u>H</u>); 3.3 (s, $CO_2CH_2C\underline{H}_2$); 3.8 ppm (s, $CO_2C\underline{H}_2$); (**Abb. 3.8**). **^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2)**: δ = 177.5; 67.0; 55.0; 54.4; 45.0; 44.6; 38.3; 30.3; 28.9; 23.8; 22.8; 15.9; 14.0; 10.9 ppm. Copolymere verschiedener Zusammensetzung unterscheiden sich nur in den Integralverhältnissen, nicht aber in den Verschiebungen der Peaks.



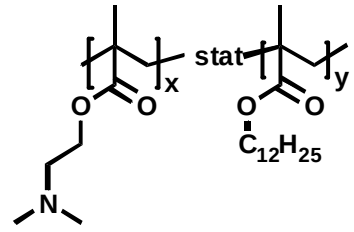
CP-PEOMA (**Kapitel 7**, **Tabelle 7.1**) **^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$)**: δ = 0.9 (s, $CC\underline{H}_3$); 1.0 (s, $CC\underline{H}_3$); 1.9 (s, $CC\underline{H}_2$); 3.7 (s, $CO_2(CH_2C\underline{H}_2O)_n$); 4.1 (s, $CO_2C\underline{H}_2CH_2O$); 4.4 ppm (s, $CO_2C\underline{H}_2(CF_2)_6CF_3$); (**Abb. 7.7**). Copolymere verschiedener Zusammensetzung unterscheiden sich nur in den Integralverhältnissen, nicht aber in den Verschiebungen der Peaks.



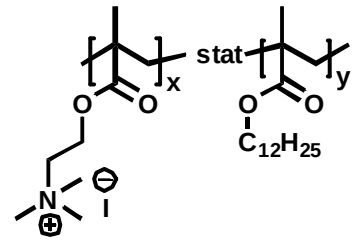
CP-MAPHOS $(OMe)_2$ (**Kapitel 7**, **Tabelle 7.3**) **^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$)**: δ = 0.8 (s, CC$\underline{H_3}$); 1.0 (s, CC$\underline{H_3}$); 1.9 (s, CC$\underline{H_2}$); 2.1 (s, C$\underline{H_2}$P(O)$(CH_3)_2$); 3.8 (d, P(O)$(OC\underline{H_3})_2$); 4.2 (s, $CO_2C\underline{H_2}CH_2P(O)(OCH_3)_2$); 4.4 ppm (s, $CO_2C\underline{H_2}(CF_2)_6CF_3$); (**Abb. 7.10**). Copolymere verschiedener Zusammensetzung unterscheiden sich nur in den Integralverhältnissen, nicht aber in den Verschiebungen der Peaks.



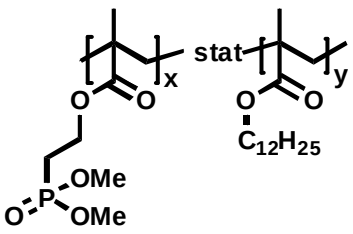
CP-MAPHOS (**Kapitel 7**, **Tabelle 7.3**) **^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$)**: δ = 0.8 (s, CC$\underline{H_3}$); 1.0 (s, CC$\underline{H_3}$); 1.9 (s, CC$\underline{H_2}$); 2.1 (s, C$\underline{H_2}$P(O)$(CH_3)_2$); 3.8 (d, P(O)$(OC\underline{H_3})_2$); 4.2 (s, $CO_2C\underline{H_2}CH_2P(O)(OCH_3)_2$); 4.4 ppm (s, $CO_2C\underline{H_2}(CF_2)_6CF_3$); (**Abb. 7.11**). Copolymere verschiedener Zusammensetzung unterscheiden sich nur in den Integralverhältnissen, nicht aber in den Verschiebungen der Peaks.



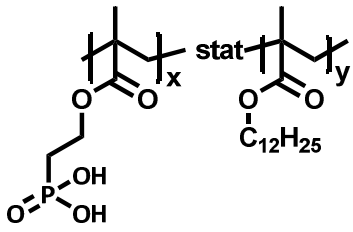
CP (**Kapitel 8**, **Tabelle 8.1**) **^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$)**: δ = 0.9 (s, CC$\underline{H_3}$,); 1.0 (s, $CH_3(CH_2)_{10}C\underline{H_2}$); 1.3 (s, $(C\underline{H_2})_{10}$); 1.6 (s, $(C\underline{H_2})_{10}$); 1.8 (s, CC$\underline{H_2}$); 2.3 (s, N$(C\underline{H_3})_2$); 2.5 (s, NC$\underline{H_2}$); 3.9 (s, $CO_2C\underline{H_2}C_{11}H_{23}$); 4.0 ppm (s, $CO_2C\underline{H_2}CH_2N$); (**Abb. 8.2**). **^{13}C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$)**: δ = 178.3; 177.9; 62.0; 61.4; 46.5; 38.8; 30.8; 29.3; 24.2; 23.2; 18.6; 16.3; 14.4; 14.0; 13.2; 12.7; 12.2; 11.3 ppm. Copolymere verschiedener Zusammensetzung unterscheiden sich nur in den Integralverhältnissen, nicht aber in den Verschiebungen der Peaks.



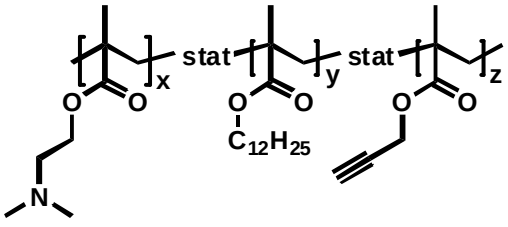
CP(+) (**Kapitel 8**, **Tabelle 8.1**) **^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$)**: δ = 0.9 (s, CC$\underline{H_3}$,); 1.0 (s, $CH_3(CH_2)_{10}C\underline{H_2}$,); 1.2 (s, $(C\underline{H_2})_{10}$); 1.6 (s, $(C\underline{H_2})_{10}$); 1.9 (s, CC$\underline{H_2}$); 3.6 (s, $N^+(C\underline{H_3})_3$, NC$\underline{H_2}$); 3.9 (s, $CO_2C\underline{H_2}C_{12}H_{25}$); 4.5 ppm (s, $CO_2C\underline{H_2}CH_2N$); (**Abb. 8.3**). **^{13}C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$)**: δ = 178.3; 177.9; 67.3; 61.0; 53.5; 38.8; 30.8; 29.3; 24.2; 23.2; 18.6; 16.3; 14.4; 14.0; 13.2; 12.7; 12.2; 11.3 ppm. Copolymere verschiedener Zusammensetzung unterscheiden sich nur in den Integralverhältnissen, nicht aber in den Verschiebungen der Peaks.



CN (**Kapitel 8**, **Tabelle 8.1**) **^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$)**: δ = 0.9 (s, CC$\underline{H_3}$,); 1.0 (s, $CH_3(CH_2)_{10}C\underline{H_2}$,); 1.3 (s, $(C\underline{H_2})_{10}$); 1.6 (s, $(C\underline{H_2})_{10}$); 1.9 (s, CC$\underline{H_2}$); 2.2 (s, $C\underline{H_2}P(O)(CH_3)_2$); 3.8 (d, $P(O)(OC\underline{H_3})_2$); 3.9 (s, $CO_2C\underline{H_2}C_{12}H_{25}$); 4.2 ppm (s, $CO_2C\underline{H_2}CH_2P(O)(OCH_3)_2$); (**Abb. 8.6**). **^{13}C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$)**: δ = 178.3; 177.9; 67.4; 52.8; 45,9; 45.1; 33.6; 30.8; 29.3; 24.2; 23.2; 18.6; 16.3; 14.4; 14.0; 13.2; 12.7; 12.2; 11.3 ppm. Copolymere verschiedener Zusammensetzung unterscheiden sich nur in den Integralverhältnissen, nicht aber in den Verschiebungen der Peaks.

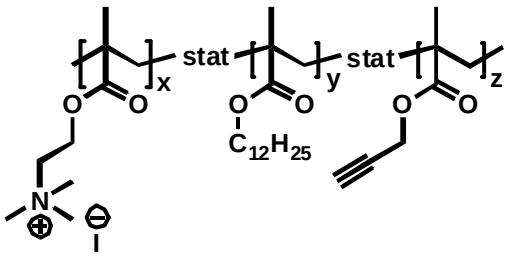


CN(-) (**Kapitel 8**, **Tabelle 8.1**) **^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$)**: δ = 0.9 (s, CC$\underline{H_3}$,); 1.0 (s, $CH_3(CH_2)_{10}C\underline{H_2}$,); 1.3 (s, $(C\underline{H_2})_{10}$); 1.6 (s, $(C\underline{H_2})_{10}$); 1.9 (s, CC$\underline{H_2}$); 2.1 (s, $C\underline{H_2}P(O)(CH_3)_2$); 3.8 (d, $P(O)(OC\underline{H_3})_2$); 3.9 (s, $CO_2C\underline{H_2}C_{12}H_{25}$); 4.2 (s, $CO_2C\underline{H_2}CH_2P(O)(OCH_3)_2$); 8.5 ppm (s, $P(O)(O\underline{H})_2$); (**Abb. 8.7**). **^{13}C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$)**: δ = 178.3; 177.9; 67.4; 45.5; 45.1; 38.8; 30.8; 29.3; 24.2; 23.2; 18.6; 16.3; 14.4; 14.0; 13.2; 12.7; 12.2; 11.3 ppm. Copolymere verschiedener Zusammensetzung unterscheiden sich nur in den Integralverhältnissen, nicht aber in den Verschiebungen der Peaks.

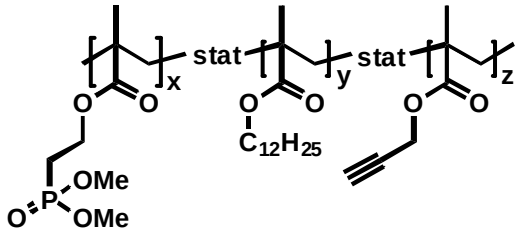


TP (**Kapitel 8**, **Tabelle 8.8**) **^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$)**: δ = 0.9 (s, CC$\underline{H_3}$,); 1.0 (s, $CH_3(CH_2)_{10}C\underline{H_2}$); 1.3 (s, $(C\underline{H_2})_{10}$); 1.6 (s, $(C\underline{H_2})_{10}$); 1.8 (s, CC$\underline{H_2}$); 2.3 (s, $N(C\underline{H_3})_2$); 2.5 (s, $NC\underline{H_2}$); 3.9 (s, $CO_2C\underline{H_2}C_{11}H_{23}$); 4.0 (s, $CO_2C\underline{H_2}CH_2N$), 4.6 ppm (s, $CO_2C\underline{H_2}CCH$)[1]; (**Abb. 8.23**). Copolymere verschiedener Zusammensetzung unterscheiden sich nur in den Integralverhältnissen, nicht aber in den Verschiebungen der Peaks.

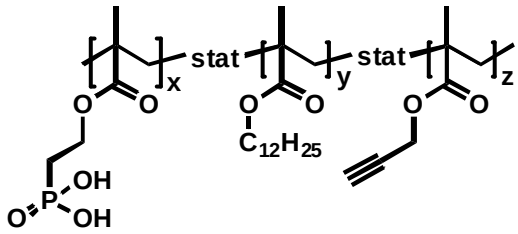
[1] Terminales Proton durch vorhandene Signale verdeckt



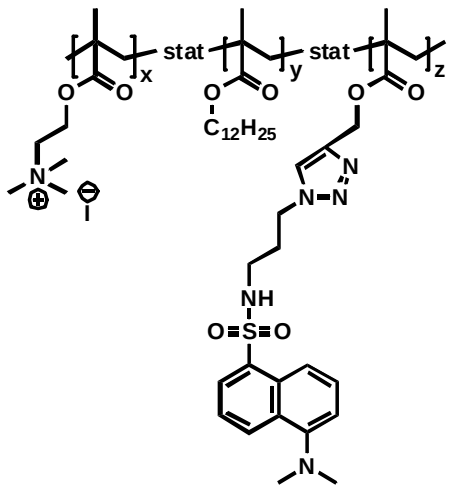
TP(+) (**Kapitel 8, , Tabelle 8.8**) **^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$)**: δ = 0.9 (s, CC$\underline{H_3}$,); 1.0 (s, $CH_3(CH_2)_{10}C\underline{H_2}$,); 1.2 (s, $(C\underline{H_2})_{10}$); 1.6 (s, $(C\underline{H_2})_{10}$); 1.9 (s, CC$\underline{H_2}$); 2.5 (s, CC$\underline{H}$); 3.6 (s, $N(C\underline{H_3})_3$, $NC\underline{H_2}$); 3.9 (s, $CO_2C\underline{H_2}C_{12}H_{25}$); 4.6 ppm (s, $CO_2C\underline{H_2}CH_2N$; s, $CO_2C\underline{H_2}CCH$). Copolymere verschiedener Zusammensetzung unterscheiden sich nur in den Integralverhältnissen, nicht aber in den Verschiebungen der Peaks.



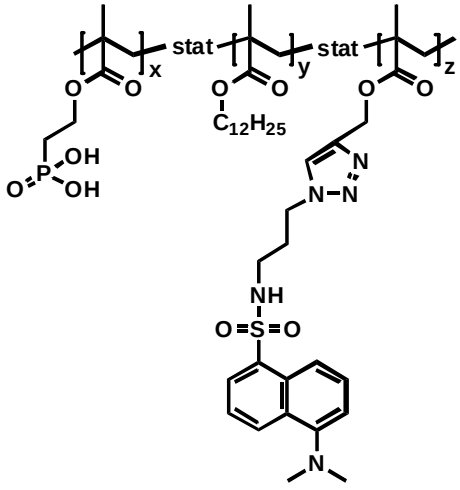
TN (**Kapitel 8**, **Tabelle 8.8**) **^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$)**: δ = 0.9 (s, CC$\underline{H_3}$,); 1.0 (s, $CH_3(CH_2)_{10}C\underline{H_2}$,); 1.3 (s, $(C\underline{H_2})_{10}$); 1.6 (s, $(C\underline{H_2})_{10}$); 1.9 (s, CC$\underline{H_2}$); 2.2 (s, $C\underline{H_2}P(O)(CH_3)_2$); 2.5 (s, CC$\underline{H}$); 3.8 (d, $P(O)(OC\underline{H_3})_2$); 3.9 (s, $CO_2C\underline{H_2}C_{12}H_{25}$); 4.2 (s, $CO_2C\underline{H_2}CH_2P(O)(OCH_3)_2$); 4.6 ppm (s, $CO_2C\underline{H_2}CCH$); (**Abb. 8.25**). Copolymere verschiedener Zusammensetzung unterscheiden sich nur in den Integralverhältnissen, nicht aber in den Verschiebungen der Peaks.



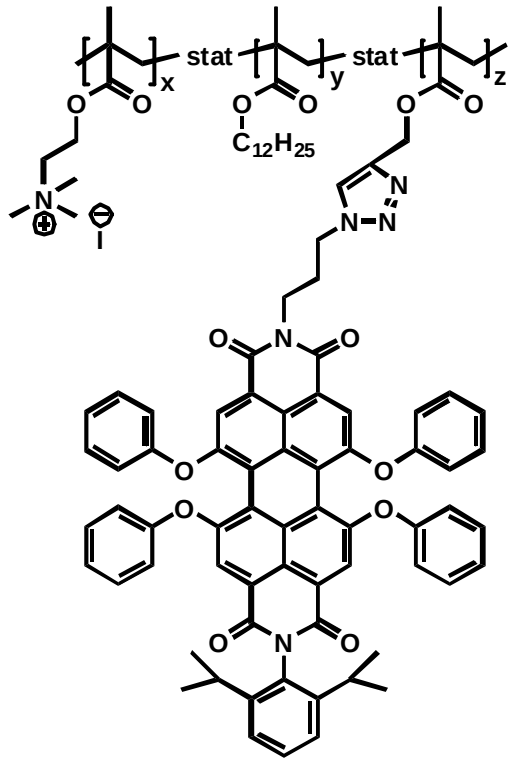
TN(-) (**Kapitel 8**, **Tabelle 8.8**) **^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$)**: δ = 0.9 (s, CC$\underline{H_3}$,); 1.0 (s, $CH_3(CH_2)_{10}C\underline{H_2}$,); 1.3 (s, $(C\underline{H_2})_{10}$); 1.6 (s, $(C\underline{H_2})_{10}$); 1.9 (s, CC$\underline{H_2}$); 2.1 (s, $C\underline{H_2}P(O)(CH_3)_2$); 2.5 (s, CC$\underline{H}$); 3.8 (d, $P(O)(OC\underline{H_3})_2$); 3.9 (s, $CO_2C\underline{H_2}C_{12}H_{25}$); 4.2 (s, $CO_2C\underline{H_2}CH_2P(O)(OCH_3)_2$); 4.6 (s, $CO_2C\underline{H_2}CCH$); 8.5 ppm (s, $P(O)(O\underline{H})_2$). Copolymere verschiedener Zusammensetzung unterscheiden sich nur in den Integralverhältnissen, nicht aber in den Verschiebungen der Peaks.



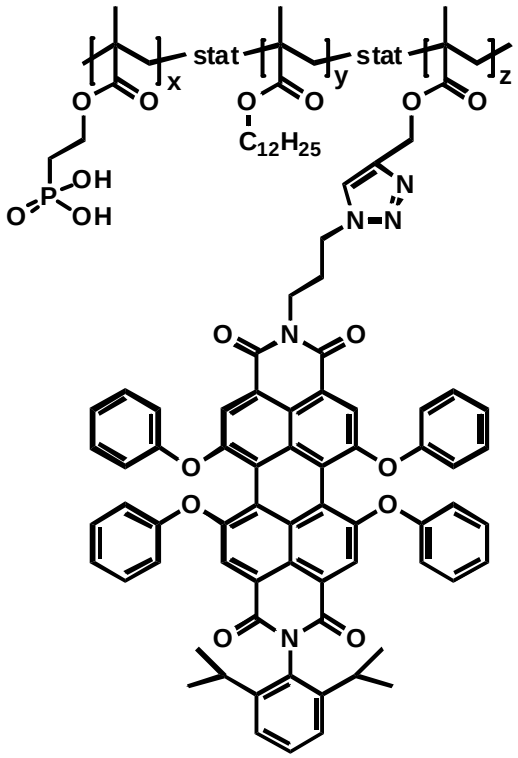
TP2(+)F1 (**Kapitel 8**, **Tabelle 8.11**) **^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$)**: δ = 0.9 (s, CC$\underline{H_3}$,); 1.3 (s, (C$\underline{H_2}$)$_{\underline{10}}$); 1.6 (s, (C$\underline{H_2}$)$_{\underline{10}}$); 1.9 (s, CC$\underline{H_2}$); 2.9 (s, N(CH_3)$_2$); 3.6 (s, N^+(C$\underline{H_3}$)$_{\underline{3}}$, NC$\underline{H_2}$); 3.9 (s, $CO_2C\underline{H_2}C_{12}H_{25}$); 4.5 (s, $CO_2C\underline{H_2}CH_2N$; s, $CO_2C\underline{H_2}CC$); 6.6 (s, Aryl-H); 7.1 (s, Aryl-H); 7.6 (s, Triazol-H); 8.2 (s, Aryl-H), 8.5 ppm (s, Aryl-H). **UV-Vis** (**H_2O**): λ_{max} = 350 nm (**Abb. 8.28**).



TN3(-)F1 (**Kapitel 8**, **Tabelle 8.11**) **^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$)**: δ = 0.9 (s, CC$\underline{H_3}$,); 1.3 (s, (C$\underline{H_2}$)$_{\underline{10}}$); 1.6 (s, (C$\underline{H_2}$)$_{\underline{10}}$); 1.9 (s, CC$\underline{H_2}$); 3.9 (s, $CO_2C\underline{H_2}C_{12}H_{25}$); 4.2 (s, $CO_2C\underline{H_2}CH_2P$); 4.5 (s, $CO_2C\underline{H_2}$-Triazol; s, $CO_2C\underline{H_2}CC$); 6.6 (s, Aryl-H); 7.1 (s, Aryl-H); 7.6 (s, Triazol-H); 8.2 (s, Aryl-H), 8.5 ppm (s, Aryl-H); (**Abb. 8.34**). **UV-Vis** (**H_2O**): λ_{max} = 350 nm (**Abb. 8.28**).



TP2(+)F2 (**Kapitel 8**, **Tabelle 8.11**) **^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$)**: δ = 0.9 (s, CC$\underline{H_3}$,); 1.0 (s, $CH_3(CH_2)_{10}C\underline{H_2}$,); 1.3 (s, $(C\underline{H_2})_{\underline{10}}$); 1.6 (s, $(C\underline{H_2})_{\underline{10}}$); 1.9 (s, CC$\underline{H_2}$); 3.6 (s, N($C\underline{H_3}$)$_{\underline{3}}$, N$C\underline{H_2}$); 3.9 (s, $CO_2C\underline{H_2}C_{12}H_{25}$); 7.0 (d, O-($\underline{o}$)-$C_6H_5$); 7.1 (s, N-($\underline{m}$)-$C_6H_3$); 7.3 (d, O-($\underline{m, p}$)-$C_6H_5$); 7.5 (s, N-($\underline{p}$)-$C_6H_3$); 8.2 ppm (s, $C_6H_{\underline{1}}$); (**Abb. 8.35**). **UV-Vis** (**H_2O**): λ_{max} = 445 nm, 575 nm (**Abb. 8.38**).



TN3(-)F2 (**Kapitel 8**, **Tabelle 8.11**) **^{1}H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$)**: δ = 0.9 (s, CC$\underline{H_3}$,); 1.3 (s, $(C\underline{H_2})_{\underline{10}}$); 1.6 (s, $(C\underline{H_2})_{\underline{10}}$); 1.9 (s, CC$\underline{H_2}$); 2,1 (s, $C\underline{H_2}P(O)(CH_3)_2$); 3.6 (s, N($C\underline{H_3}$)$_{\underline{3}}$, N$C\underline{H_2}$); 3,8 (d, P(O)(O$C\underline{H_3}$)$_{\underline{2}}$); 3.9 (s, $CO_2C\underline{H_2}C_{12}H_{25}$); 4,2 (s, $CO_2C\underline{H_2}CH_2P(O)(OCH_3)_2$); 7.0 (d, O-($\underline{o}$)-$C_6H_5$); 7.1 (s, N-($\underline{m}$)-$C_6H_3$); 7.3 (d, O-($\underline{m, p}$)-$C_6H_5$); 7.5 (s, N-($\underline{p}$)-$C_6H_3$); 8.2 (s, $C_6H_{\underline{1}}$), 8,5 ppm (s, P(O)(O$\underline{H}$)$_{\underline{2}}$). **UV-Vis** (**H_2O**): λ_{max} = 445 nm, 575 nm (**Abb. 8.38**).

10.5 Partikelsynthese

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung in-situ hydrophobierter, formanisotroper Nanopartikel

Es wurden bis zu drei Lösungen aus 100 mg des jeweiligen Emulgators und 11,7 g Toluol oder *n*-Decan hergestellt (**Abbildung 10.1**). Dazu wurde jeweils 1,0 g einer wässrigen Lösung des entsprechenden Salzes hinzugegeben. Aus den Phasengemische wurden mittels Ultraschallfingers (70 Watt, 3 Minuten, 20 kHz) Emulsionen gebildet, die dann vereint und nochmals mit Ultraschall (70 Watt, 3 Minuten, 20 kHz) behandelt wurden. Abhängig von dem anorganischen Material fand die Reaktion bei bis zu 75 °C und für bis zu 24 Stunden in den Emulsionströpfchen statt. Nach erfolgter Umsetzung wurden die Lösungsmittel mittels Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand mit Wasser gewaschen und die Partikel im Hochvakuum getrocknet. Zur Redispergierung der erhaltenen *in-situ* hydrophobierten Nanopartikel wurden 32 mg der Kolloide in 20 ml Toluol für 24 Stunden bei 110 °C gerührt.

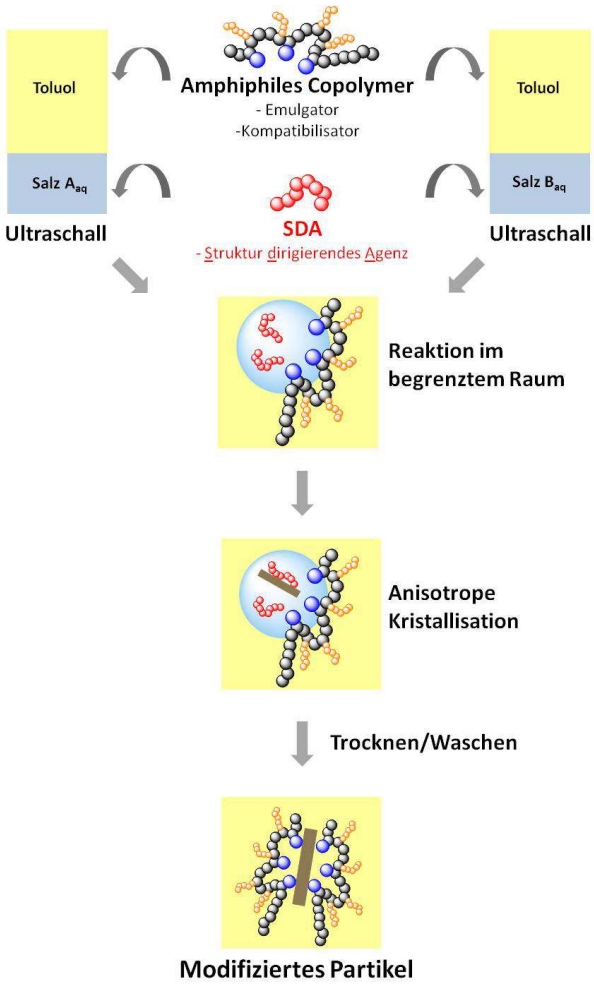


***Abb.10.1**: Inverse Emulsionstechnik mit gleichzeitiger Anwendung von Struktur-dirigierenden Agenzien (SDA).*

***Tab. 10.11**: In-situ hydrophobierte, stäbchenförmige ZnO-Nanopartikel (**Kapitel 2**).*

Probe	Emulgator	SDA	Reaktionsbedingungen	$d_{h,\ DLS}$[a] / nm	Beobachtung
ZnO-1	SDE-1	-	65°C, 30 min	-	Keine ZnO-Bildung
ZnO-2	SDE-2	-	65°C, 30 min	-	Keine ZnO-Bildung
ZnO-3	SDE-1	-	75°C, 1 h	90, 210	Stäbchenförmige ZnO-Partikel, Aggregation
ZnO-4	SDE-2	-	75°C, 1 h	200	Stäbchenförmige ZnO-Partikel, Aggregation
ZnO-5	Em1	SDA-1, 0,6 g L^{-1}	75°C, 1 h	605	Stäbchenförmige ZnO-Partikel
ZnO-6	Em1	SDA-1, 0,9 g L^{-1}	75°C, 1 h	570	Stäbchenförmige ZnO-Partikel
ZnO-7	Em1	SDA-1, 1,2 g L^{-1}	75°C, 1 h	580	Stäbchenförmige ZnO-Partikel
ZnO-8	Em1	SDA-1 1,5 g L^{-1}	75°C, 1 h	-	Keine ZnO-Bildung
ZnO-9	Em1	SDA-2, 1,2 g L^{-1}	75°C, 1 h	220	Stäbchenförmige ZnO-Partikel
ZnO-10	Em1	SDA-3, 1,2 g L^{-1}	75°C, 1 h	190	Stäbchenförmige ZnO-Partikel

[a] *Bestimmt über dynamische Lichtstreuung. Gemessen bei verschiedenen Winkeln.*

***Tab. 10.12**: In-situ hydrophobierte, verzweigte Au-Nanopartikel (**Kapitel 3**).*

Probe	SDA	Mol-Verhältnis $HAuCl_4$:SDA	Reaktionsbedingungen[a]	$d_{h,\ DLS}$[b] / nm	Beobachtung
Au-1	F127	10:1	70°C, 24 h	-	Emulsion nicht stabil
Au-2	F127	10:1	50°C, 24 h	-	Emulsion nicht stabil
Au-3	F127	10:1	RT, 24 h	90	Sphärische Partikel
Au-4	BSA	10:1	RT, 24 h, h*v*	-	Emulsion nicht stabil
Au-5	BSA	5:1	RT, 24 h, h*v*	70	Sphärische Partikel
Au-6	BSA	1:1	RT, 24 h, h*v*	75	Sphärische Partikel
Au-7	HEPES	1:1	RT, 1 h	50	Sphärische Partikel
Au-8	HEPES	5:1	RT, 1 h	50	Sphärische Partikel
Au-9	HEPES	10:1	RT, 1 h	45	Verzweigte Partikel
Au-10	HEPES	10:1	RT, 1 h, **Em3**	45	Verzweigte Partikel

[a] Die Konzentration an $HAuCl_4$ betrug 1,2 g L^{-1}.

[b] *Bestimmt über dynamische Lichtstreuung. Gemessen bei verschiedenen Winkeln.*

***Tab. 10.13**:In-situ hydrophobierte, stäbchenförmige CdS-Nanopartikel (**Kapitel 4**).*

Probe	SDA	c_{SDA} / g L^{-1}	Cd-Salz (c=1,2 g L^{-1})	Fällungs-agens	Reaktions-bedingungen	$d_{h, DLS}$[a] / nm	Beobachtung
CdS-1	-	-	$CdCl_2$	Na_2S	RT, 1h	60	Amorphes CdS
CdS-2	-	-	$CdCl_2$	Na_2S	50 °C, 1 h	55	Amorphes CdS
CdS-3	-	-	$CdCl_2$	Na_2S	75 °C, 1 h	60	Amorphes CdS
CdS-4	-	-	$CdCl_2$	TAA	RT, 24 h	80	Kristallines CdS
CdS-5	F127	0,9	$CdCl_2$	TAA	RT, 24 h	100	Sphärische Partikel
CdS-6	F127	1,2	$CdCl_2$	TAA	RT, 24 h	-	Emulsion nicht stabil
CdS-7	BSA	1,2	$CdCl_2$	TAA	RT, 24 h	250	Sphärische Partikel
CdS-8	BSA	1,2	$CdCl_2$	TAA	40°C, 24 h	200	Nanostäbe
CdS-9	BSA	1,2	$CdCl_2$	TAA	70°C, 24 h	-	Emulsion nicht stabil

[a] *Bestimmt über dynamische Lichtstreuung. Gemessen bei verschiedenen Winkeln.*

In-situ hydrophobierte, verzweigte CdS-Nanopartikel

100 mg an *in-situ* hydrophobierten, sphärischen $Cd(EX)_2$-Nanopartikel in 1 mL *n*-Octan wurden zu 10 mL einer *n*-Octanlösung von PEHMA-*block*-PAEMA (c = 10 g L^{-1}), bei 120 °C, gegeben. Die Dispersion wurde für 1 Stunde gerührt, wobei deren Farbe von grün nach gelb wechselte. Die erhaltenen Partikel wurden dann zweimal in Methanol gefällt und im Hochvakuum getrocknet. Zur Redispergierung der erhaltenen *in-situ* hydrophobierten Nanopartikel wurden 32 mg der Kolloide in 20 ml Toluol für 24 Stunden bei 110 °C gerührt.

***Tab. 10.14**: In-situ hydrophobierte, verzweigte CdS-Nanopartikel (**Kapitel 4**).*

Probe	SDA	c_{SDA} / g L^{-1}	Reaktions-bedingungen	Kristallitgröße[a] / nm	$d_{h, DLS}$[b] / nm	Beobachtung
$Cd(EX)_2$	-	-	RT, 1 h	-	100	Sphärische Partikel
CdS-10	-	-	120°C, 1 h	5,3	30	Sphärische Partikel
CdS-11	**SDA-3**	10	120°C, 1 h	11,7	35	Verzweigte Partikel
CdS-12	**SDA-3**	10	120°C, 3 h	11,1	40	Sphärische Partikel

[a] *Bestimmt mittels der Scherrer-Gleichung.*

[b] *Bestimmt mitels dynamischer Lichtstreuung. Gemessen bei verschiedenen Winkeln.*

*Poröse TiO_2-Nanopartikel (**Kapitel 6**)*

Es wurde eine Lösung aus 100 mg des jeweiligen Emulgators (**SDE1** - **SDE5**) und 11,7 g *n*-Decan hergestellt. Dazu wurde eine Lösung, bestehend aus 0,9 g 1N HCl und 0,1 g an $Ti(EG)_2$, hinzugegeben. Aus dem Phasengemisch wurde mittels Ultraschallfingers (70 Watt, 3 Minuten, 20 kHz) eine Emulsion gebildet. Abhängig von dem anorganischen Material fand die Reaktion bei bis zu 100 °C und für 24 h in den Emulsionströpfchen statt. Nach erfolgter Umsetzung wurden die Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit Wasser gewaschen und die Partikel im Hochvakuum getrocknet. Zur Redispergierung der erhaltenen *in-situ* hydrophobierten Nanopartikel wurden 32 mg der Kolloide in 20 ml Toluol für 24 Stunden bei 60 °C gerührt. Das Sintern der Partikel erfolgte nach dem Temperaturprogramm in **Abbildung 6.5**.

***Tab. 10.15**: Poröse TiO_2-Nanopartikel (**Kapitel 6**).*

Probe	SDE	Reaktionsbedingungen	d_h[a] / nm	$d_{h\ gesintert}$[b] / nm	Gesinterte Partikel
TiO_2-1	**SDE1**	50°C, 24 h	75	40	Rau, nicht porös
TiO_2-2	**SDE1**	75°C, 24 h	80	45	Rau, nicht porös
TiO_2-3	**SDE1**	100°C, 24 h	80	45	Rau, porös
TiO_2-4	**SDE2**	100°C, 24 h	60	40	Rau, porös
TiO_2-5	**SDE1**	100°C, 24 h	65	45	Rau, nicht porös
TiO_2-6	**SDE1**	100°C, 24 h	65	45	Rau, porös
TiO_2-7	**SDE3**	100°C, 24 h	70	45	Rau, nicht porös
TiO_2-8	**SDE4**	100°C, 24 h	75	40	Rau, nicht porös
TiO_2-9	**SDE5**	100°C, 24 h	70	40	Rau, nicht porös

[a] *Bestimmt mittels dynamischer Lichtstreuung. Gemessen bei verschiedenen Winkeln.*

[b] *Bestimmt mittels REM-Messungen. Hierfür wurden 100 Partikel gemessen und die erhaltenen Werte gemittelt.*

***Tab. 10.16**: Analytische Daten der porösen TiO_2-Nanopartikel (**Kapitel 6**).*

Probe	Spezifische Oberfläche / m^2g^{-1}	Porengröße / nm
TiO_2-3	89 ± 12	13,6 ± 0,8
TiO_2-4	134 ± 25	18,4 ± 1,6
TiO_2-6	126 ± 13	10,0 ± 1,2
TiO_2-7	8 ± 2	-
TiO_2-8	17 ± 2	-
TiO_2-9	12 ± 4	-

10.6 Kompositsynthese

10.6.1 Gold- und Cadmiumsulfid-Nanokompositmaterialien (Kapitel 5)

0,1 g der *in-situ* hydrophobierten, formanisotropen Nanopartikel wurden mit 0,1 g an PEHMA gemischt und in 3 g Toluol aufgelöst. Die erhaltene Mischung wurde bei 70 °C für 24 h gerührt und auf einem Glasobjektträger mittels Spin-coating (300 U min^{-1}, 500 U min^{-1}, 1000 U min^{-1}) verarbeitet.

***Tab. 10.17**: Herstellungsparameter und analytische Daten der Nanokompositmaterialien (**Kapitel 5**).*

Probe	Partikel	Drehgeschwindigkeit / U min^{-1}	Filmdicke / µm	Anorganischer Anteil[a] / Gew.-%	Aussehen[b]
NK1(Au)	**Au-7**	300	3,1	8,9	1
		500	2,1		1
		1000	1,3		1
NK2(Au)	**Au-10**	300	4,2	5,4	2
		500	3,2		2
		1000	2,8		1
NK1(CdS)	**CdS-11**	300	3,6	10,5	2
		500	2,1		1
		1000	1,8		1
NK2(CdS)	**CdS-13**	300	3,5	12,5	5
		500	2,3		5
		1000	2,1		5

[a] *Bestimmt anhand TGA.*

[b] *1 = transparent, 2 = fast klar, 3 = leicht trüb, 4 = trüb, 5 intransparent.*

10.6.2 Titandioxid-Filme (Kapitel 6)

Es wurden 200 mg an *in-situ* hydrophobierten TiO_2-Nanopartikeln in 10 ml Toluol redispergiert. Die entstandene Dispersion wurde für 24 h bei 100 °C gerührt und dann auf ein Volumen von 3 mL eingeengt. Die erhaltene hochviskose Paste wurde dann bei verschiedenen Drehgeschwindigkeiten mittels Spin-Coating verarbeitet. Auf eine 1 cm^2 große Glasfläche wurden 0,25 mL der TiO_2-Dispersion gegeben. Das Sintern erfolgte nach dem in **Abbildung 6.15** gezeigten Temperaturverlauf.

***Tab. 10.18**: Herstellungsparameter und analytische Daten der TiO_2-Filme (**Kapitel 6**).*

Probe	Drehgeschwindigkeit Spincoater / U min^{-1}	Schichtdicke [a] / µm
TiO_2-Film1	1200	0,5
TiO_2-Film2	900	0,7
TiO_2-Film3	600	1,2
TiO_2-Film4	300	2,1[b]

[a] *Mittels Step-Profiler bestimmt.*

[b] *Diese Schichtdicke wurde für die Verwendung in Farbstoffsolarzellen verwendet.*

10.6.3 Beschichtung von Silika-Oberflächen mit amphipolaren Copolymeren (Kapitel 7)

10 mg der leeren Silika-Schalen [11] wurden in 0,7 ml THF bzw. Perfluor(methylcyclohexan) dispergiert und eine Lösung von 7,0 mg Perfluorpolymer (CP-PEOMA-1 und -2 & CP-MAPHOS-1 bis -4) in 0,7 ml THF bzw. Perfluor(methylcyclohexan) hinzugefügt. Die Mischung rührte für 2 Stunden. Anschließend wurden die Partikel zweimal mit frischem Lösungsmittel mittels Zentrifugation gewaschen und bei 45 °C zu Filmen sedimentiert (Konzentration der leeren Partikel: 3 g L^{-1}). Die als Unterlage der Filme verwendeten Glasplättchen wurden vor der Sedimentation der Partikel mittels chemischer Gasphasenabscheidung von (Tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctyl)-1-trichlorsilan hydrophobiert, um eine bessere Filmqualität zu erhalten. Hierzu wurden sie bei Raumtemperatur für 3,5 Stunden in eine Vakuumkammer gelegt.

10.7 Hydrophilierung anorganischer Nanopartikel (Kapitel 8)

10.7.1 Berechnung der Menge an amphiphilen Polymer

Zunächst wurde die Oberfläche A_0 eines Nanopartikels, das als sphärisch angenommen wurde, berechnet.

$$A_0 = 4\pi r^2 = \pi d^2$$

Der Durchmesser *d* wurde mit 6,2 nm angenommen, da vorherige TEM-Untersuchungen einen mittleren Partikeldurchmesser von 4,2 nm ergaben und der Dodecylthiolligand auf eine Länge von etwa 1 nm geschätzt wurde. Die gesamte Oberfläche *A* aller Partikel konnte bei bekannter Konzentration c_s und Volumen V_s mittels der Avogadrokonstante N_A bestimmt werden.

$$A = n_s N_A A_0 = c_s V_s N_A A_0 = c_s V_s N_A \pi d^2$$

Da die Menge an Monomereinheiten des Polymers, die auf eine bestimmte Partikeloberfläche passt, nicht ohne weiteres zu berechnen war, wurde ein empirischer Korrekturfaktor $R_{p/Fläche}$ eingeführt, der wiederspiegelt wieviele Monomergruppen $n_p N_A$ pro Fläche *A* auf den Partikel passen.

$$R_{p/Fläche} = \frac{n_p N_A}{A} \rightarrow n_p = \frac{R_{p/Fläche}}{N_A} A$$

Um zu bestimmen, wieviel Volumen V_p der Monomerkonzentration c_p des Polymers für die Umhüllung notwendig war, wurde der einfache Zusammenhang *c=n/V* verwendet. In allen Fällen hat sich ein Wert von $R_{p/Fläche}$ = 50 bewährt.

$$V_p = \frac{n_p}{c_p} = \frac{R_{p/Fläche}}{c_p N_A} A = \frac{R_{p/Fläche}}{c_p} c_s V_s \pi d^2$$

10.7.2 Phasentransfer hydrophober Gold-Nanopartikel

Nach der Berechnung der benötigten Polymermenge wurde das in Chloroform gelöste amphiphile Polymer mit der gewünschten Menge an Partikeln in einem Rundkolben vereint. Anschließend wurde das Chloroform am Rotationsverdampfer entfernt, so dass ein violetter Film zurückblieb. Dieser Rückstand wurde in etwas Chloroform wieder gelöst, das Chloroform erneut am Rotationsverdampfer entfernt und dieser Prozedur zweimal wiederholt. Beim letzten Entfernen des Chloroforms ist darauf zu achten, dass das Lösungsmittel vollständig entfernt wurde. Anschließend wurde der Rückstand mit SBB12 aufgenommen. Dann wurde die erhaltene Dispersion durch einen Spritzenfilter (Porengröße: 0,2 µm) gegeben und über Gel-Elektrophorese und HPLC aufgereinigt.

***Tab. 10.19**: Analytischen Daten der mit den amphiphilen Copolymeren umhüllten Partikel (**Kapitel 8**).*

Amphiphiles Copolymer	TMAEMA[a] / mol-%	MAPHOS[a] / mol-%	LMA[a] / mol-%	M_n[b] / g mol^{-1}	Umhülltes Nanopartikel	d_h[d] / nm	ζ-Potential[d] / mV
CP1(+)	19	-	81	11 000	**Au1(+)**	-	-
CP2(+)	38	-	62	9 500	**Au2(+)**	22,2	28,1
CP3(+)	51	-	49	47 000	**Au3(+)**	-	-
CP4(+)	53	-	47	11 000	**Au4(+)**	11,0	30,0
CP5(+)	76	-	24	7 000[c]	**Au5(+)**	28,3	30,9
CP7(+)	53	-	47	51 400	**Au7(+)**	10,3	-
CP8(+)	53	-	47	26 300	**Au8(+)**	8,9	-
CP9(+)	53	-	47	15 700	**Au9(+)**	9,0	-
CP10(+)	53	-	47	23 200	**Au10(+)**	14,2	-
CN1(-)	-	25	75	8 000	**Au1(-)**	-	-
CN2(-)	-	35	65	11 800	**Au2(-)**	12,6	-24,6
CN3(-)	-	40	60	9 500	**Au3(-)**	10,5	-20,8

[a] Bestimmt anhand ^{1}H-NMR-Spektroskopie.

[b] GPC mit THF als Eluent und PMMA als Standard.

[c] GPC mit DMF als Eluent und PMMA als Standard.

[d] Bestimmt mittels Lichtstreuung in Wasser. Daten von AK Parak.

***Tabelle 10.20:** Analytischen Daten der mit den amphiphilen Terpolymeren umhüllten Partikel (**Kapitel 8**).*

Amphiphiles Terpolymer	TMAEMA[a] / mol-%	MAPHOS[a] / mol-%	LMA[a] / mol-%	PgMA[a] / mol-%	Umhülltes Nanopartikel	d_h[b] / nm	ζ-Potential[b] / mV
TP2(+)F1	50	-	47	3	**Au1(+)F1**	22,0 ± 5,6	+ 18,7 ± 1,7
TP2(+)F2	50	-	47	3	**Au1(+)F2**	7,2 ± 2,5	+ 16,6 ± 1,1
TN3(-)F1	-	52	42	6	**Au1(-)F1**	24,0 ± 6,8	- 25,3 ± 8,1
TN3(-)F2	-	52	42	6	**Au1(-)F2**	11,0 ± 5,5	- 23,5 ± 7,9

[a] Bestimmt anhand ^{1}H-NMR-Spektroskopie.

[b] Bestimmt mittels Lichtstreuung in Wasser. Daten von AK Parak.

10.8 Literatur

[1] C. Bressy-Brondino, B. Boutevin, Y. Hervaud, M. Gaboyard, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 83, 2277.

[2] M. Maheswar, M. Kim, S.-J. Yu, J. J. Ju, J. Y. Do, *Tetrahydron Lett.* **2009**, *50*, 480.

[3] Y. Zhu, W. T. Ford, *Macromolecules* **2008**, *41*, 6089.

[4] M. Yin, W. D. Habicher, B. Voit, *Polymer* **2005**, *46*, 3215.

[5] F. Schwager, Dissertation, *Synthese von modifizierten anorganischen Nanopartikeln für polymere Nanokomposite*, **2009**.

[6] I. J. *Schoenberg, Appl. Math.* **1946**, 4, 112.

[7] C. de Boor, *A practical guide to splines*, Vol. 27 of *Applied Mathematical Sciences*; Springer-Verlag: New York, USA, revised ed., **2001**.

[8] L. L. Schumaker, *Spline functions: basic theory*, Cambridge Mathematical Library; Cambridge University Press: Cambridge, UK, third ed., **2007**.

[9] K. Peneva, Dissertation, *Design, Synthesis and Application of Ultrastable Rylene Dyes for Fluorescent Labeling of Biomolecules*, **2009**.

[10] C. Zhu, S. Jung, G. Si, R. Cheng, F. Meng, X. Zhu, T. G. Park, Z. Zhong, *J. Polym. Sci. Part A* **2010**, *48*, 2869.

[11] B. Carboni, A. Benalil, M. Vaultier, *J. Org. Chem.* **1993**, *14*, 3736.