

**Synthese und Charakterisierung von
Polymethylmethacrylat (PMMA)-Silika-
Komposit-Partikeln
und fluorierten Nanopartikeln
unter Verwendung des Miniemulsionsprozesses**

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades
„Doktor der Naturwissenschaften“
im Promotionsfach Chemie

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

Caroline Wagner

Geboren in Immenstadt im Allgäu

Mainz, im Jahre 2011

Dekan: xxx

1. Gutachterin: xxx

2. Gutachter: xxx

Tag der Promotion: 05. Dezember 2011

Für meine Familie

„Der Mensch hat dreierlei Wege klug zu handeln: erstens durch Nachdenken, das ist der edelste; zweitens durch Nachahmen, das ist der leichteste; drittens durch Erfahrung, das ist der bitterste.“

Konfuzius

Inhaltsverzeichnis:

1	Einleitung.....	5
2	Theoretische Grundlagen.....	8
2.1	Heterophasen- und kolloid-disperse Systeme.....	8
2.1.1	Emulsionen.....	9
2.1.2	Miniemulsionen.....	11
2.1.2.1	Stabilisierung von Miniemulsionen.....	12
2.1.2.2	Herstellung von (Mini-)Emulsionen.....	14
2.1.2.3	Miniemulsionspolymerisation.....	26
2.1.2.4	Kapselbildung in Miniemulsionen.....	29
2.2	Herstellung und Anwendung von Polymer-Silika-Komposit-Partikeln....	31
2.3	Herstellung und Anwendung von fluorierten Nanopartikeln und Komponenten.....	34
3	Materialien und Methoden.....	37
3.1	Dynamische Lichtstreuung.....	37
3.2	Reaktionskalorimetrie.....	39
3.3	Transmissionselektronenmikroskopie.....	41
3.4	Thermogravimetrische Analyse.....	42
4	Experimenteller Teil.....	44
4.1	PMMA-Silika-Komposit-Nanopartikel.....	44
4.1.1	Einfluss der Tensidmenge für stabile Methylmethacrylat (MMA)- Miniemulsionen.....	44
4.1.2	Synthese von 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MPS)-Silika- Partikeln.....	44
4.1.3	Synthese von Cetyltrimethylammoniumchlorid (CTMA-Cl)-Silika- Partikeln.....	44
4.1.4	Synthese von PMMA-MPS-Silika-Komposit-Nanopartikeln.....	45
4.1.4.1	Einfluss der MPS-Silika-Menge auf die Größen und die Morphologie der Komposit-Partikel.....	45
4.1.4.2	Einfluss der Tensidmenge, des Hexadekangehalts und der Schallzeit auf die Partikelgrößen.....	45
4.1.4.3	Kinetische Untersuchungen der Polymerisation von MPS-Silika beladenen MMA-Miniemulsionen.....	46

4.1.5	Synthese von PMMA-(CTMA-Cl)-Silika-Komposit-Partikeln.....	46
4.1.5.1	Einfluss der (CTMA-Cl)-Silika-Menge auf die Größen und die Morphologie der Komposit-Partikel.....	47
4.1.5.2	Einfluss der Tensidmenge und der Schallzeit auf die Partikelgrößen.....	47
4.1.5.3	Einfluss der Comonomermenge auf die Partikelgröße und die Verkapselungseffizienz.....	47
4.1.5.4	Kinetische Untersuchungen der Polymerisation von (CTMA-Cl)-Silika beladenen MMA-Miniemulsionen.....	48
4.1.6	Verkapselung von modifiziertem Silika durch den Fission/Fusion-Prozess.....	48
4.1.6.1	Verkapselung von MPS-Silika durch den Fission/Fusion-Prozess.....	49
4.1.6.2	Verkapselung von (CTMA-Cl)-Silika durch den Fission/Fusion-Prozess.....	49
4.2	Fluorierte Nanopartikel.....	51
4.2.1	Nanopartikel aus fluorierten Monomeren unter Verwendung des Miniemulsionsprozess.....	51
4.2.2	Nanopartikel aus fluorierten Monomeren - ausgewählte Monomere... 51	
4.2.2.1	Stabilisierungsverhalten verschiedener Tenside.....	51
4.2.2.2	Einfluss des SDS-Gehalts auf die Partikelgröße.....	52
4.2.3	Copolymerisation von fluorierten Monomeren mit Acrylsäure.....	52
4.2.4	Kinetische Untersuchungen der Miniemulsionspolymerisation von fluorierten Monomeren.....	53
4.2.5	Kinetische Untersuchungen der Copolymerisation von fluorierten Monomeren mit 3 Gew.% Acrylsäure.....	53
4.2.6	Zellexperimente mit fluorierten Homopolymerpartikeln und Copolymerpartikeln.....	53
4.2.7	Proteinadsorption an fluorierten Nanopartikeln.....	54
4.3	Verwendete Charakterisierungsmethoden und Geräte.....	54
4.4	Verzeichnis verwendeter Chemikalien.....	58
5	Resultate und Diskussion.....	59
5.1	PMMA-Silika-Komposit-Partikel.....	59
5.1.1	Einfluss der Tensidmenge für stabile (MMA)-Miniemulsionen.....	59
5.1.2	Synthese von MPS-Silika-Partikeln.....	66
5.1.3	Synthese von (CTMA-Cl)-Silika-Partikeln.....	69

5.1.4	Synthese von PMMA-MPS-Silika-Kern-Schale-Nanopartikeln.....	72
5.1.4.1	Einfluss der MPS-Silika-Menge auf die Größen und die Morphologie der Komposit-Partikel.....	72
5.1.4.2	Einfluss der Tensidmenge, des Hexadekangehalts und der Schallzeit auf die Partikelgrößen.....	76
5.1.4.3	Kinetische Untersuchungen der Polymerisation von MPS-Silika beladenen MMA-Miniemulsionen.....	78
5.1.5	Synthese von PMMA-(CTMA-Cl)-Silika-Komposit-Partikeln.....	81
5.1.5.1	Einfluss der (CTMA-Cl)-Silika-Menge auf die Größen und die Morphologie der Komposit-Partikel.....	82
5.1.5.2	Einfluss der Tensidmenge und der Schallzeit auf die Partikelgrößen....	85
5.1.5.3	Einfluss der Comonomermenge auf die Partikelgröße und die Verkapselungseffizienz.....	87
5.1.5.4	Kinetische Untersuchungen der Polymerisation von (CTMA-Cl)-Silika beladenen MMA-Miniemulsionen.....	89
5.1.6	Verkapselung von modifiziertem Silika durch den Fission/Fusion-Prozess.....	93
5.1.6.1	Verkapselung von MPS-Silika durch den Fission/Fusion-Prozess.....	94
5.1.6.2	Verkapselung von (CTMA-Cl)-Silika durch den Fission/Fusion-Prozess.....	95
5.2	Fluorierte Nanopartikel.....	100
5.2.1	Nanopartikel aus fluorierten Monomeren unter Verwendung des Miniemulsionsprozess.....	100
5.2.2	Nanopartikel aus fluorierten Monomeren - ausgewählte Monomere...	106
5.2.2.1	Stabilisierungsverhalten verschiedener Tenside.....	107
5.2.2.2	Einfluss des SDS-Gehalts auf die Partikelgröße.....	109
5.2.3	Copolymerisation von fluorierten Monomeren mit Acrylsäure.....	112
5.2.4	Kinetische Untersuchungen der Miniemulsionspolymerisation von fluorierten Monomeren.....	117
5.2.5	Vergleich der Kinetik der Homopolymerisation von fluorierten Monomeren mit der Copolymerisation fluorierte Monomere mit Acrylsäure.....	119
5.2.6	Zellexperimente mit fluorierten Homopolymerpartikeln und Copolymerpartikeln.....	122
5.2.7	Proteinadsorption an fluorierten Nanopartikeln.....	124

6	Zusammenfassung.....	133
7	Summary.....	136
8	Anhang.....	138
7.1	Allgemeine Symbole.....	138
7.2	Symbole.....	139
9	Literatur.....	141

1 Einleitung

In der geschichtlichen Entwicklung der Chemie stellt sowohl das Gebiet der makromolekularen Chemie als auch das Gebiet der Nanotechnologie einen sehr jungen Forschungsbereich dar. *Staudinger* prägte den Begriff der Makromoleküle in den 20er Jahren^[1]. Für seine Arbeiten im Bereich der Polymere wurde er 1953 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet. Die theoretischen Grundlagen der Nanotechnologie wurden Ende der 50er Jahre von dem Nobelpreisträger *Feynman* durch seinen Vortrag „There’s Plenty of Room at the Bottom“ gelegt^[2]. Allerdings wurde erst im Jahre 1974 der Begriff „Nanotechnik“ von *Taniguchi* erstmals verwendet^[3]. Er definierte Nanotechnologie als eine Veränderung von Materialien, sei es Atom für Atom oder Molekül für Molekül. Große Hoffnung legte *Drexler* in die Nanotechnologie und trieb das Interesse an ihr durch seine Bücher "Engines of Creation" (1986) und "Unbounding the Future" (1991) vorwärts. Für ihn war Nanotechnologie eine Konstruktion von komplexen Maschinen und Materialien aus einzelnen Atomen.

In der Industrie und Forschung haben in den letzten Jahren polymere Nanopartikel - eine Kombination aus Polymeren und Nanotechnologie - sehr große Bedeutung gewonnen. Polymere Nanopartikel kommen unter anderem im Bereich der Katalyse^[4], Textil-^[5, 6], Kunststoff-, Farb-^[7] und Kleberindustrie zum Einsatz. Außerdem werden sie in der Medizin für bioverträgliche Implantate^[8], Zahnfüllungen^[9, 10] oder als Wirkstoffträger^[11-13] verwendet. Durch die Möglichkeit, die Nanoteilchen auf Grund ihrer Größe (1-100 nm) sehr fein zu verteilen, kann die Wirkung im Gegensatz zu makroskopischen Materialien oft maximiert bzw. stark verändert werden.

Besonders vielfältig in ihren Einsatzmöglichkeiten sind zum einen Nanopartikel mit verschiedenen funktionalisierten Oberflächen sowie Hybridnanopartikel. Bei Hybridnanopartikeln bietet die Kombination aus anorganischen und organischen Materialien viele Vorteile. In Polymerdispersionslacken werden z.B. die mechanischen Eigenschaften durch die Beimischung von anorganischen Partikeln verbessert. Zusätzlich werden die Feuerfestigkeit und die Kratzfestigkeit erhöht^[14]. Außerdem werden sie als

Sensoren^[15, 16] oder in elektronischen Geräten^[17] eingesetzt. Die Herstellung von Komposit-Partikeln erfolgt oft in wässrigen Emulsionen und Miniemulsionen. Für die Emulgierung der verschiedenen Phasen und Komponenten kommen in der Industrie und Forschung unterschiedliche Emulgiermaschinen zum Einsatz. Kontinuierlich betriebene Rotor-Stator-Systeme, wie Kolloidmühlen und Zahnkranzdispergiermaschinen, sind zwar geeignet feine Dispersionen zu erzeugen, vorwiegend aber nur in kleinen Volumina^[18, 19]. Auch die diskontinuierliche Methode durch Ultraschall wird erfolgreich zur Herstellung von Emulsionen verwendet, meist jedoch nur in der Laboranwendung und der Produktentwicklung^[19]. Durch die Entwicklung von Hochdrucksystemen, wie Hochdruckhomogenisatoren oder Radialdiffusoren, konnten auch Emulsionen in größeren Maßstäben hergestellt werden^[18, 20]. Allerdings beansprucht die Härte vieler anorganischen Partikel die Dispergiermaschinen bei der Herstellung der Nanopartikel. Durch die Verwendung von Silika-Partikeln in der Synthese von Polymer-Silika-Kern-Schale-Partikeln durch Hochdruckhomogenisation kommt es zu einem starken Verschleiß der Düsen^[21], was die Dispergierung und somit die Qualität der Emulsionen stark beeinflusst. Aus diesem Grund war ein Ziel dieser Arbeit im Rahmen des Schwerpunktprojektes „Kolloidverfahrenstechnik“ in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Frau Prof. Dr. Heike Schuchmann vom KIT in Karlsruhe, ein System für Silika-beladene Miniemulsionen zu finden, durch welches die Abrasion der Blenden reduziert wird bzw. in dem die Zugabe der Silika-Partikel erst nach der Blende erfolgt und somit keine Abrasion stattfinden kann. Für eine erfolgreiche Verkapselung ist in jedem Fall zunächst eine Modifizierung der hydrophilen Silika-Partikel notwendig, damit die anorganischen Partikel in der hydrophoben Monomerphase der Miniemulsion dispergiert werden können. Zum einen wird in dieser Arbeit der Verkapselungsweg der Dispergierung der Silika-Partikel in der Monomerphase und anschließenden Miniemulgierung und Polymerisation zu Kern-Schale-Partikel verfolgt. Hierbei sollen die Silika-Partikel von der Monomerphase eingeschlossen und somit der Abrieb der Blenden verringert werden. Zum anderen sollen Polymer-Silika-Komposit-Partikel über den Weg des Fission/Fusion-Prozesses hergestellt werden. Dabei können die anorganischen Partikel nach der Synthese der Miniemulsion dem System zugesetzt werden und kommen nicht in Kontakt mit der Homogenisierblende.

Verschiedene Funktionalisierungen der Nanopartikeloberfläche ermöglichen individuelle Einsatzmöglichkeiten der Polymerpartikel sowohl im Alltag als auch im biomedizinischen Bereich. Durch mit Phosphonat- und phosphatfunktionalisierten Nanopartikeln beschichtete Implantate bestehen z.B. bessere Wechselwirkungen zwischen dem Implantat und dem Knochen. Somit kann der Knochen sich um das Implantat herum leichter aufbauen und mit ihm verbinden^[8, 22]. Durch Oberflächenfunktionalisierungen von Partikeln kann auch das Zellaufnahmeverhalten der Partikel beeinflusst und gesteuert werden. Eine Funktionalisierung mit Polyethylenglycol (PEG) erhöht z.B. die Verweilzeit der Teilchen im Blut, da eine Proteinanlagerung an den Partikeln verzögert bzw. verhindert wird. Eine Carboxyl-Funktionalisierung steigert hingegen das Aufnahmeverhalten der Partikel in Zellen^[23, 24]. Damit Textilien wasser- und schmutzabweisende Eigenschaften aufweisen, werden sie oft mit fluorierten Dispersionen beschichtet. Dabei kommen unter anderem auch fluorierte Nanopartikel zum Einsatz^[5, 25]. Nun bestand ein weiteres Ziel dieser Arbeit verschiedene, fluorierte Nanopartikel unter Verwendung des Miniemulsionsprozesses zu synthetisieren und anschließend ihr Verhalten gegenüber Zellen und Proteinen zu untersuchen. Auf Grund des schlechten Benetzungsverhaltens der fluorierten Monomere mit Wasser liegt der Schwerpunkt der Synthese dabei auf der Stabilisierung der Miniemulsionen. Zur Detektion der Partikel in den Zellen tragen die synthetisierten fluorierten Nanopartikel einen Fluoreszenzfarbstoff, welcher in der fluorierten Phase gelöst wird und anschließend durch die Polymerisation verkapselt wird.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen zum besseren Verständnis dieser Arbeit dargelegt. Dabei wird auf den Miniemulsionsprozess detailliert eingegangen. Im Fokus liegen hierbei die Herstellung von Miniemulsionen über verschiedene Prozesse durch Verwendung unterschiedlicher Dispergiermaschinen und der dabei jeweils dominierende Mechanismus des Tropfenaufbruchs. Des Weiteren wird die Herstellung fluorierte Nanopartikel und deren Anwendung im alltäglichen Leben und der Medizin sowie die Bedeutung und Herstellung von Silika-Polymer-Komposit-Partikeln erläutert.

2.1 Heterophasen- und kolloid-disperse Systeme

Ein Heterophasensystem ist ein Stoffsystem aus mindestens zwei nicht miteinander mischbaren Phasen, von denen die eine (disperse Phase) fein verteilt in der anderen (kontinuierlichen Phase) vorliegt. Meist werden Heterophasensysteme von Tensiden stabilisiert. Die Aggregatzustände der Phasen können verschieden sein. Ist die kontinuierliche Phase gasförmig und die darin fein verteilte Substanz flüssig, so spricht man von einem Aerosol aus flüssigen Teilchen (z.B. Nebel, Dunst). Besteht die kontinuierliche Phase aus einer Flüssigkeit, dann unterscheidet man zwischen Emulsionen, wenn die dispergierte Phase wiederum eine Flüssigkeit darstellt (z.B. Milch), und Dispersionen, wenn die verteilte Phase aus einem Feststoff besteht (z.B. bei Dispersionsfarbe)^[26].

Als ein kolloid-disperses System bzw. Kolloid bezeichnet man ein Heterophasensystem, bei welchem die dispergierten Teilchen einen Durchmesser zwischen 1 nm und 1 µm besitzen. Sind die Teilchen kleiner als 1 nm, so liegt eine molekulare Dispersion oder echte Lösung vor. Bei Teilchen mit einer Größe von über 1 µm ist eine grobe Dispersion vorhanden^[27].

Kolloide werden nach *Staudinger*^[28] auf Grund ihrer thermodynamischen und strukturellen Eigenschaften in drei Klassen eingeteilt: Dispersionskolloide, Molekülkolloide und Assoziationskolloide.

Dispersionskolloide sind thermodynamisch instabile Kolloide. Die disperse Phase ist meist polyform und polydispers im Dispersionsmedium verteilt.

Molekülkolloide bestehen aus Makromolekülen mit bis zu 10^9 kovalent verknüpften Atomen. Sie sind thermodynamisch stabil. Die Größe der Molekülkolloide ist abhängig von der Form der Makromoleküle. Diese können geknüllt oder gestreckt vorliegen. Auf Grund von unterschiedlichen Polymerisationsgraden ist diese Art der Kolloide meist polydispers.

Assoziationskolloide, welche auch als Mizellkolloide bezeichnet werden, entstehen nach dem Prinzip der Selbstorganisation einzelner Tensidmoleküle infolge von reversiblen und spontanen Aggregationen zu Aggregaten (Mizellen). Sie bilden ein dynamisches und thermodynamisches Gleichgewicht zwischen Tensidmolekül und Mizelle aus, sobald die Teilchenkonzentration die kritische Mizellbildungskonzentration (cmc) im Dispersionsmedium überschreitet. Gestalt, Größe, Dispersität und Assoziationszahl der Mizellkolloide werden von vielen verschiedenen Faktoren, wie z.B. der Kopfgruppe des Tensidmoleküls, dem Ladungszustand und der Temperatur entscheidend beeinflusst^[26, 28].

2.1.1 Emulsionen

Emulsionen sind, wie in Kapitel 2.1 erwähnt, Heterophasensysteme, bei denen sowohl die disperse, als auch die kontinuierliche Phase aus einer Flüssigkeit bestehen. Beide Phasen sind nicht ineinander mischbar. Die dispergierte Phase, auch innere Phase genannt, liegt fein verteilt in der kontinuierlichen (äußeren) Phase vor. Zur Erzeugung der Tröpfchen kommen Scherkräfte zum Einsatz, die durch Rühren, Schütteln oder den Einsatz von Emulgiermaschinen wie z.B. Ultraschall-Reaktoren, Hochdruckhomogenisatoren oder Rotor-Stator-Systemen entstehen (siehe Kapitel 2.1.2.2).

Bei den meisten Emulsionen besteht eine der beiden Phasen aus Wasser bzw. einer wässrigen Lösung. Die zweite Phase bilden Kohlenwasserstoffe oder Öle. Je nachdem, welche Phase die kontinuierliche bildet und wie die Polaritäten der beiden Komponenten Öl und Wasser zueinander sind, bilden sich verschiedene Typen von Emulsionen aus: Öl-in-Wasser-Emulsionen (O/W-Emulsion, direkte Emulsion) oder Wasser-in-Öl-Emulsionen (W/O-Emulsion, inverse Emulsion). Durch die Veränderung von Reaktionsbedingungen, wie z.B. der Temperatur oder dem Volumenanteil der inneren Phase, kann es zur Umkehr des Emulsionstyps kommen^[29].

Die physikalischen Eigenschaften von Emulsionen werden vom Phasenvolumenverhältnis, der Teilchengröße und der Teilchengrößenverteilung bestimmt. Das Phasenvolumenverhältnis φ ist gegeben durch den Quotienten aus den Volumen der dispergierten Phase V_D und der kontinuierlichen Phase V_K (siehe Gleichung 1).

$$\varphi = \frac{V_D}{V_K} \quad (1)$$

Ist der Wert von φ kleiner als 0,4, d.h. das Volumen der inneren Phase entspricht nicht mehr als etwa 30% des Gesamtvolumens, so hat überwiegend die äußere Phase Einfluss auf die Eigenschaften der Emulsion. Die darin enthaltenen Tröpfchen wechselwirken nicht miteinander und können sich unabhängig voneinander bewegen^[26]. Da ungeschützte Emulsionen das Bestreben haben sich wieder in getrennte Phasen zu separieren, werden Emulsionen meist durch die Zugabe von Tensiden stabilisiert, womit ein Zusammenfließen der Tröpfchen verhindert wird. Eine Einteilung von Emulsionen in Makro-, Mikro- und Miniemulsionen findet in Abhängigkeit der Teilchengröße, Thermodynamik und Herstellung der Emulsionen statt.

Makroemulsionen entstehen, wie viele andere Emulsionsarten auch, durch Dispergierung der einen Phase in der anderen. Dabei wird durch das Ausbilden von Scherkräften (z.B. durch Rühren) dem System Energie zugeführt. Die Tröpfchengröße liegt nach der Dispergierung im Bereich von 0,1 – 10 μm und die Tröpfchen besitzen eine große Polydispersität. Durch Zugabe eines Tensids können Makroemulsionen kinetisch stabilisiert werden, jedoch nicht thermodynamisch. Die Konzentration des Emulgators liegt dabei oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration. Das Tensid verhindert die Koaleszenz der Tröpfchen und somit die Phasenseparation. Makroemulsionen finden ihre Anwendung in der Filmindustrie als Photoemulsionen oder als technische Emulsionen in der Pharmazie, im Lebensmittelbereich oder im Pflanzenschutz. Außerdem werden sie als Reaktionsmedium für Emulsionspolymerisationen verwendet^[28].

Die Mikroemulsion stellte ein thermodynamisch stabiles Vierkomponentensystem dar. Neben dem Tensid trägt ein Cotensid zur Stabilisierung der gebildeten Tröpfchen bei. Die Konzentration des Emulgators wird weit über der cmc gewählt. Das Cotensid, welches selbst keine Mizellen ausbilden kann, aber eine grenzflächenaktive Wirkung

besitzt, trägt gemeinsam mit dem Tensid zur Herabsetzung der Grenzflächenspannung zwischen den beiden Phasen auf 10^{-6} mN·m⁻¹ bis 10^{-2} mN·m⁻¹ und somit zu einer spontanen Bildung der Mikroemulsion bei. Das Cotensid ist häufig ein Alkohol mittlerer Kettenlänge. Da die Tröpfchendurchmesser der Mikroemulsion zwischen 10 nm und 200 nm liegen und das Licht kaum streuen, erscheinen sie meist durchsichtig oder opaleszent. Zum Einsatz kommen Mikroemulsionen, wie auch Makroemulsionen, in der Pharmazie, in der Lebensmittelindustrie und bei der Erdölförderung. Sie dienen als Reaktionsmedium für Emulsionspolymerisationen oder bei photochemischen und enzymatischen Reaktionen^[30].

Die Miniemulsion sowie die Miniemulsionspolymerisation werden im nächsten Kapitel genauer betrachtet, da diese in der vorliegenden Arbeit die Grundlage für die Synthese von Nanopartikeln sind.

2.1.2 Miniemulsionen

Das Prinzip und die Grundlagen der Miniemulsion wurden schon 1973 von *El-Aassar* und *Ugelstad* diskutiert^[31, 32]. Eine Miniemulsion besteht häufig aus zwei miteinander nicht mischbaren Flüssigkeiten, einem Tensid und dem osmotischem Reagenz, welches in der inneren Phase gut löslich und in der kontinuierlichen Phase unlöslich ist. Die dispergierten Tröpfchen einer Miniemulsion weisen eine Größe zwischen 50 und 500 nm auf^[33]. Zudem sind Miniemulsionen kinetisch stabil und die Tröpfchen haben eine geringe Polydispersität, da für das Emulgieren hohe Scherkräfte aufgewendet werden^[34]. Die hohe Stabilität der Miniemulsionen wird durch Zugabe eines Tensids und eines osmotischen Reagenzes erreicht, welche die Koaleszenz und die Ostwaldreifung fast vollständig unterdrücken (siehe Kapitel 2.1.2.1). Die zugegebene Menge an Tensid liegt unter der kritischen Mizellbildungskonzentration, weshalb die Partikel auch nur teilweise mit Emulgator bedeckt sind. Diese partielle Bedeckung reicht jedoch aus, da die Tropfen noch zusätzlich durch das osmotische Reagenz stabilisiert werden^[34, 35].

2.1.2.1 Stabilisierung von Miniemulsionen

Zwei wesentliche Prozesse, die Koaleszenz und die Ostwaldreifung, führen zu einer Destabilisierung von (Mini-)Emulsionen und schließlich zu einer Separation der

dispergierten und kontinuierlichen Phase. Diese Alterungsprozesse treten auf, da Emulsionen nach einem thermodynamisch stabilen Zustand streben. Bei einer Miniemulsion ist dieser durch das Erreichen der kleinstmöglichen Grenzfläche zwischen den beiden beteiligten Phasen und dem größtem Volumen gegeben.

Als Koaleszenz bezeichnet man das Zusammenfließen zweier oder mehrerer dispergierter Tröpfchen nach einer Kollision. Zunächst nähern sich zwei Tröpfchen auf Grund der *Brownschen* Molekularbewegung einander an und bilden ein Aggregat. Durch das Anlagern weiterer Tröpfchen verschmelzen die Aggregate zu einem großen Tropfen (siehe Abbildung 1). Nach der Bildung von großen Tropfen kommt es zum Aufrahmen der inneren Phase, so dass die beiden Phasen separiert voneinander vorliegen.

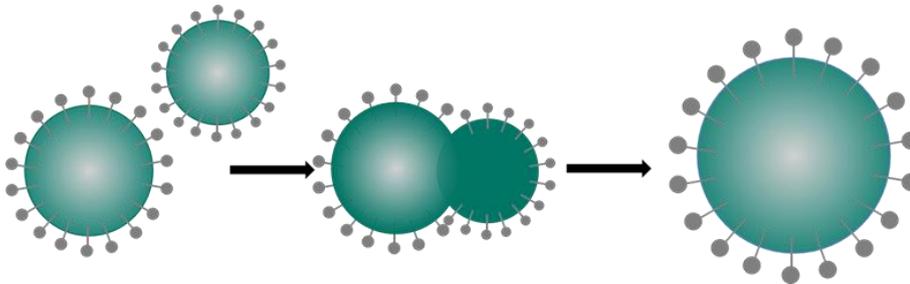


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Bildung von großen Tropfen durch Koaleszenz.

Die Koaleszenz kann durch die Verwendung von Tensiden unterdrückt werden. Die Emulgatormoleküle lagern sich auf der Tröpfchenoberfläche an. Sie verhindern somit entweder durch den sterischen Anspruch ihrer Kopfgruppen und/oder durch elektrostatische Abstoßung, dass sich die Tröpfchen gegenseitig so weit annähern, dass sie kollidieren und zusammenfließen können^[28]. Nach dem von *Griffin*^[36-38] 1949 veröffentlichten HLB-Prinzip für nichtionische Tenside (HLB: Hydrophilic-Lipophilic Balance) sind Tenside mit einem HLB-Wert von >7 zur Stabilisierung von direkten Miniemulsionen geeignet. *Davies* hat das Konzept für ionische Tenside erweitert. Das ionische Tensid Natriumdodecylsulfat (SDS) hat nach *Davies'* Berechnung einem HLB-Wert von ca. 40. Auf Grund des hohen HLB-Wertes ist SDS besonders gut geeignet, um Koaleszenz zu vermeiden. SDS stabilisiert die Emulsion elektrostatisch. Zur Stabilisierung von Miniemulsionen ist eine Tensidkonzentration unterhalb der cmc ausreichend, da zusätzlich noch das osmotische Reagenz zugegeben wird. SDS wird auch im Rahmen

dieser Doktorarbeit zur Synthese von fluorierten Nanopartikeln und zur Verkapselung von Silika in Polymethylmethacrylat (PMMA) verwendet. Zusätzlich erfolgte im Rahmen dieser Arbeit bei der Verkapselung von modifiziertem SiO₂ der Einsatz des nichtionischen Tensids Lutensol AT50 ((Poly(ethylenoxid))-Hexadecylether), welches die Tröpfchen sterisch stabilisiert.

Der zweite Alterungsprozess, der zur Instabilität von Emulsionen beiträgt, ist die Ostwaldreifung. Das Prinzip ist schematisch in Abbildung 2 dargestellt. Sie ist diffusionsabhängig und beschreibt das Wachsen größerer Tröpfchen auf Kosten der kleineren. Ein geringer Teil der inneren Phase löst sich in der äußeren Phase und kann daher zwischen den dispergierten Tröpfchen durch das Dispersionsmedium diffundieren.

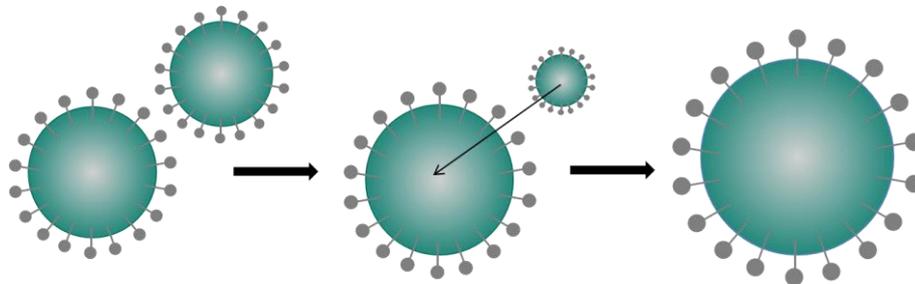


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Diffusionsvorgänge bei der Ostwaldreifung.

Grund für die Ostwaldreifung ist der *Laplace*-Druck p_L im Inneren der Tröpfchen, welcher in Gleichung 2 dargestellt ist. Der *Laplace*-Druck wird durch den Quotienten aus der Grenzflächenspannung γ zwischen den zwei vorliegenden Phasen und dem Radius r des Tröpfchens beschrieben. Er ist umso höher, je stärker die Krümmung der Oberfläche der Tröpfchen ist. Dem entsprechend ist der Druck im Inneren kleiner Tröpfchen höher als der Druck in großen Tröpfchen.

$$p_L = \frac{2 \cdot \gamma}{r} \quad (2)$$

Die Löslichkeit der Komponenten der kleinen Tröpfchen ist höher als derselben Komponente in den großen Tröpfchen. Im Laufe der Zeit verschwinden somit die kleineren Teilchen und die Zahl der Größeren nimmt zu. Zudem steigt die Polydispersität.

Hinsichtlich der stärkeren Teilchenbewegung schreitet der Alterungsprozess bei höheren Temperaturen schneller voran und die Löslichkeit wird in der Regel erhöht.

Bei Emulsionen mit Tröpfchengrößen $>1 \mu\text{m}$ ist die Ostwaldreifung vernachlässigbar klein, da die zeitliche Zunahme des Radius mit r^{-2} abnimmt. Bei sehr feinverteilten Emulsionen, wie der Miniemulsion, ist sie allerdings eine entscheidende Einflussgröße bezüglich der Stabilität^[26]. Um Miniemulsionen zu stabilisieren und somit die Ostwaldreifung zu unterdrücken, wird ein osmotisches Reagenz beigefügt. Dieses befindet sich ausschließlich in der dispersen Phase und ist im Dispersionsmittel unlöslich. Durch das osmotische Reagenz baut sich im Inneren der Tröpfchen ein osmotischer Druck auf, der dem *Laplace*-Druck entgegenwirkt^[29, 34].

Als osmotische Reagenzien werden in direkten Öl-in-Wasser-Miniemulsionen ultrahydrophobe Verbindungen wie z.B. Hexadekan (HD) verwendet. In inversen Wasser-in-Öl-Miniemulsionen kommen ultrahydrophile Komponenten, wie Salze, zum Einsatz. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Unterdrückung der Ostwaldreifung für die Synthese der fluorierten Nanopartikel durch direkte Miniemulsionspolymerisation Perfluormethyldekalin (PFMD)^[39] als osmotisches Reagenz und für die Synthese der Silika-PMMA-Komposit Partikel das Ultrahydrophob Hexadekan verwendet.

2.1.2.2 Herstellung von (Mini-)Emulsionen

Wie schon in Kapitel 2.1.2 erwähnt, werden für die Herstellung von Miniemulsionen hohe Scherkräfte benötigt. Solch hohe Kräfte können über Emulgiermaschinen wie Ultraschall-Reaktoren, Hochdruckhomogenisatoren, Membranverfahren oder Rotor-Stator-Systeme erzeugt werden^[18]. In Abbildung 3 ist ein Überblick über die verschiedenen Emulgiertechniken gegeben, in welchem Prozess sie ablaufen, wie der Tropfenaufbruch stattfindet und wann die einzelnen Techniken angewendet werden^[19].

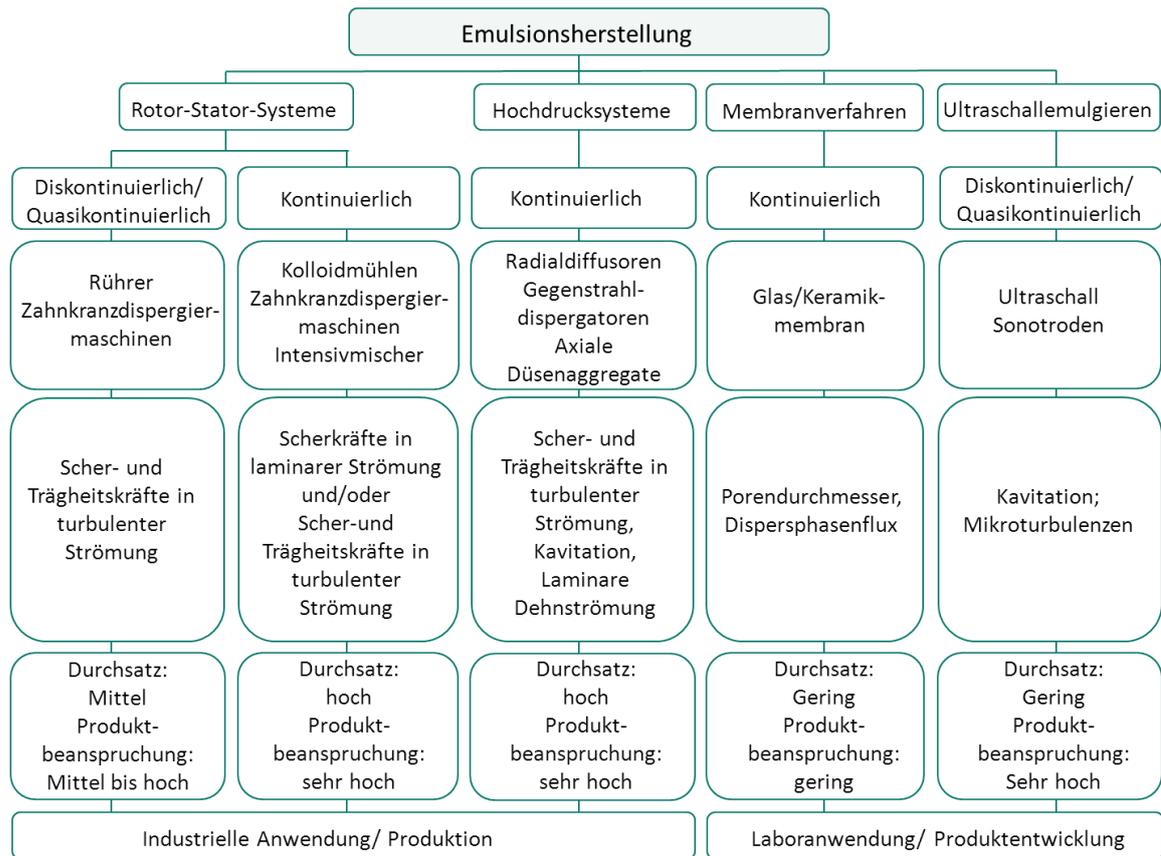


Abbildung 3: Übersicht der einzelnen Verfahren zur Emulsionsherstellung (übernommen aus ^[19]).

Im Folgenden sollen nun vor allem das Ultraschallemlugieren und das Emulgieren durch Hochdrucksysteme sowie der jeweilige Tropfenauflbruchmechanismus genauer beschrieben werden.

Ultraschallemlugieren

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Ultraschallemlugieren zur Erzeugung von Miniemulsionen angewendet, da dies für kleine Ansätze im Labormaßstab ein geeignetes Verfahren darstellt.

Die Verwendung von Ultraschall zum Emulgieren wurde schon 1944 in einem Patent festgehalten. Auch Rose beschreibt 1954 in einer Veröffentlichung die Vorzüge des Ultraschalls bei der Herstellung von Emulsionen, beim Homogenisieren und Vermischen^[40]. Weitere Anwendung findet Ultraschall beim Schleifen oder Säubern^[41].

Als Ultraschall bezeichnet man Schallwellen mit einer Schwingungsfrequenz oberhalb der Hörschwelle des Menschen mit >18 kHz. Die Schallwellen breiten sich in

Flüssigkeiten in Form von longitudinalen Druckwellen aus. Durch die Einwirkungen der entstandenen Druckwellen erfahren die beschallten Flüssigkeiten eine periodische Auslenkung aus ihrer Ruhelage.

Ultraschall kann sowohl mechanisch über Pfeifen oder Sirenen, als auch elektrisch über Piezoelemente oder magnetostriktive Energieumwandler^[41] erzeugt werden.

Als Schallgeber dienen oft Systeme, die Schallwellen durch die Anregung eines Piezoelements aussenden. Dabei erfolgt eine Längenänderung eines bestimmten kristallinen Materials durch die Einwirkung eines äußeren elektrischen Feldes statt. Wird ein Wechselfeld an das Piezoelement angelegt, schwingt dieses mit der gleichen Frequenz wie die Anregungsfrequenz. Die erzeugten Schwingungen werden über eine Sonotrode in die Flüssigkeiten eingeleitet (siehe Abbildung 4). Durch geeignete Wahl von Größe und Form der Sonotrode tritt eine Amplitudenverstärkung auf und die Schallausbreitung vergrößert sich^[41, 42].

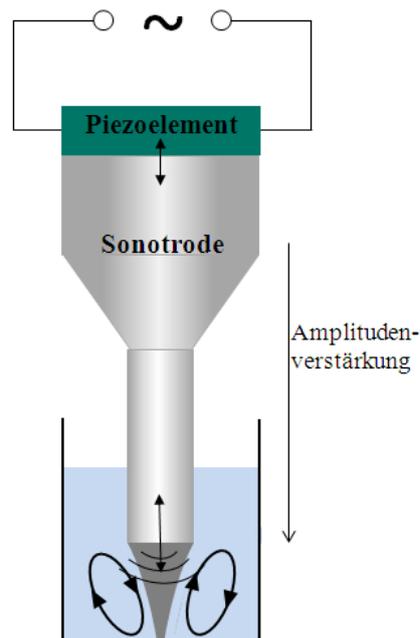


Abbildung 4: Schematische Darstellung der piezoelektrischen Schallerzeugung unter einer stabförmigen Sonotrode (nach^[42, 43]).

Durch die Verwendung eines Piezoelements zur Ultraschallerzeugung können wegen der hohen Eigenfrequenz des Piezoelements Schwingungen mit Frequenzen von bis zu mehreren MHz erhalten werden. Die piezoelektrischen Bauteile werden dabei kaum durch Temperaturschwankungen gestört und daher nicht von den

Temperaturerhöhungen, welche die beschallten Flüssigkeiten während des Schallprozesses erfahren, beeinflusst. Ein weiterer Vorteil von Piezoelementen ist, dass auch bei größeren Abweichungen von der idealen Anregungsfrequenz große Schwingungsamplituden erlangt werden können^[42].

Auf die Tropfenzerkleinerung im Ultraschallfeld haben verschiedene Faktoren, wie der lokale Druckgradient, Kapillarwellen, turbulente Strömungen oder die Kavitation einen Einfluss. Den größten Beitrag zur Tropfenzerkleinerung liefert hierbei die Kavitation^[44]. Als Kavitation bezeichnet man den mehrstufigen Prozess der Blasenbildung mit anschließendem spontanem Blasenzerfall von Gas- oder Dampfblasen in einer Flüssigkeit^[45]. Durch die Behandlung mit Ultraschallwellen werden an Grenzflächen Gas- oder Dampfblasen durch Schwingungskavitation hervorgerufen. Dabei bilden sich Blasen in der Unterdruckphase einer Schallwelle oder in stark beschleunigten Strömungen aus. Hierfür muss der statische Druck lokal unter einen systemabhängigen, kritischen Druck (Kohäsionsdruck) fallen. Da sich der Druck am Ort einer Blase durch die Ultraschallwellen periodisch ändert, verändert die Blase stetig ihre Größe. Dabei findet ein Stoffaustausch mit der Umgebung statt. Nimmt die Blase an Größe zu, kommt es zur Verdampfung des umgebenden Mediums und das gelöste Gas diffundiert in das Innere der Blase. Wird die Blase komprimiert, so kondensiert die umgebende Flüssigkeit und Gas aus der Blase löst sich in ihr. Im Mittel nimmt die Blasengröße während der Expansions- und Kompressionsphasen mehrerer Schwingungsperioden zu, bis sie eine kritische Größe erlangt hat. Die kritische Größe ist dann erreicht, wenn die Blase zu Resonanzschwingungen angeregt wird. Dieser Zeitpunkt wird unter anderem durch die Schallfrequenz der Sonotrode, die Dichte und Viskosität der beschallten Flüssigkeit sowie durch den hydrostatischen Druck bestimmt. Besitzt die Blase ihre kritische Größe, so wird sie instabil und kollabiert (siehe Abbildung 5).

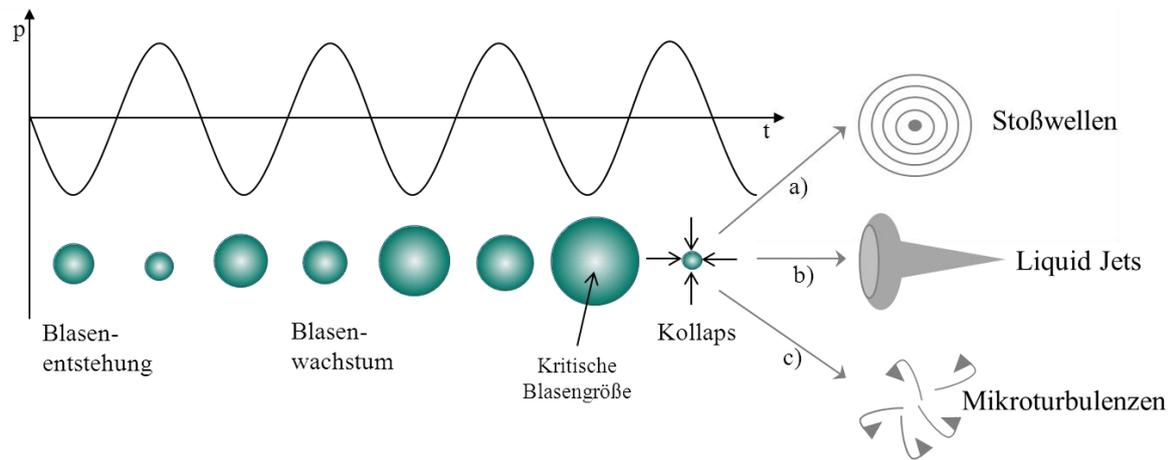


Abbildung 5: Tropfenzerkleinerung durch Kavitation im Ultraschallfeld (nach ^[42, 43]).

Das Kollabieren und Aufbrechen der Blasen hat auf die umliegende Flüssigkeit verschiedene Auswirkungen. Kommt es, vorwiegend im Inneren der beschallten Flüssigkeit, zu einem symmetrischen Blasen-kollaps, entstehen kreisförmige Stoßwellen (siehe Abbildung 5a). Diese führen zu einer Zerkleinerung der vordispersierten Tröpfchen. Tritt ein Zerfall der Blasen in der Nähe von Wänden oder größerer suspendierter Teilchen auf, so zerbrechen die Blasen meist asymmetrisch und es kommt zur Ausbildung von Flüssigkeitsstrahls, sogenannten „liquid jets“ (siehe Abbildung 5b). Zudem werden auch beim Aufbrechen der Blasen Mikroturbulenzen beobachtet, welche mit hoher Geschwindigkeit auf angrenzende Grenzflächen treffen (siehe Abbildung 5c). Durch die intensiven Scherfelder und Druckfluktuationen beim Blasenzerfall werden in der Flüssigkeit mikroskopisch kleine turbulente Strömungen erzeugt. Außerdem werden unterhalb der Sonotrode durch den Schallstrahlungsdruck Flüssigkeitsströmungen induziert, die makroskopisch turbulente Strömungen auslösen^[41-43]. Diese können zusätzlich zum Tropfen-aufbruch beitragen.

Die durch Ultraschall-emulgieren erhaltenen Tröpfchengrößen der (Mini-)Emulsionen werden von vielen verschiedenen Parametern beeinflusst. Dazu zählen unter anderem die Tropfendurchmesser der Voremulsion, die Ultraschallfrequenz, die Schwingungsamplitude, die Schallzeit, die Grenzflächenspannung zwischen dispergierter und kontinuierlicher Phase sowie die Viskosität und die Dichte der beiden Phasen^[41, 43]. Eine Erhöhung der Sonotroden-Schwingungsamplitude bewirkt eine Verkleinerung der erhaltenen Tröpfchen. Die Größe der Tröpfchen ist z.B. für ein System aus 20% Rüböl, 80% Wasser und 1% Natriumlaurylsulfat proportional zur Schwingungsamplitude. Zudem

werden kleinere Tröpfchengrößen erhalten, wenn die Beschallungszeit verlängert wird^[46]. Dies ist allerdings nur bis zu einem Tropfengrenzdurchmesser („Steady-State“ - Zustand) der Fall. Ab diesem kritischen Durchmesser hat die Verweilzeit im Ultraschallfeld keinen Einfluss mehr auf die Tröpfchengröße^[43]. Das Verhältnis von innerer zur äußeren Phase hat erst bei sehr hohen Anteilen (60 – 80 Vol.%) an dispergierter Phase einen Einfluss auf die Tropfenzerkleinerung. Sofern ein Emulgator zur Stabilisierung verwendet wird, der sich schnell an der neu gebildeten Grenzfläche anlagert, können mit Volumenanteilen von bis zu 60% noch konstante Tropfengrößen erhalten werden^[42]. Die Viskosität von disperger und kontinuierlicher Phase beeinflussen die Tröpfchengröße folgendermaßen. Wird eine höher viskose innere Phase zur Erzeugung einer Emulsion gewählt, so resultieren größere Tröpfchengrößen. Bei schnellen Deformationsvorgängen, wie sie bei der Emulgierung im Ultraschallfeld stattfinden, kommen die hervorgebrachten viskosen Widerstandskräfte im Inneren der Emulsionströpfchen zum Tragen. Diese erschweren die Tropfenzerkleinerung und bewirken somit Emulsionen mit größeren und uneinheitlicheren Tröpfchen. Erhöht man die Viskosität der kontinuierlichen Phase, so hat dies je nach System unterschiedliche Einflüsse. Fügt man Glycerin zur Viskositätserhöhung bei, steigt die Stabilität der Emulsion. Glycerin wirkt hierbei zusätzlich als Stabilisator. Durch die reduzierte Mobilität der Tröpfchen in der zäheren kontinuierlichen Phase wird die Koaleszenz reduziert^[47]. Wird Polyethylenglycol zur Veränderung der Viskosität der Wasserphase beigemischt, werden bei steigender Viskosität kleinere Tröpfchengrößen erreicht. Die turbulente Schwankungsgeschwindigkeit wird bei gleichem Energieeintrag erhöht und an den Öltröpfchen wirken größere Druckschwankungen. Diese resultieren beim Tropfenaufbruch in kleineren Tröpfchen^[42, 48].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Ultraschall-Sonotroden von Branson mit 450 Watt benutzt. Auf Grund der unterschiedlichen Probenmengen wurde für die Synthese von Silika-Polymer Komposit-Partikeln eine ½-Zoll-Spitze mit einer Amplitude von 90% verwendet und für die Herstellung der fluorierten Nanopartikel kam eine Mikrospitze mit 70% Amplitude zum Einsatz.

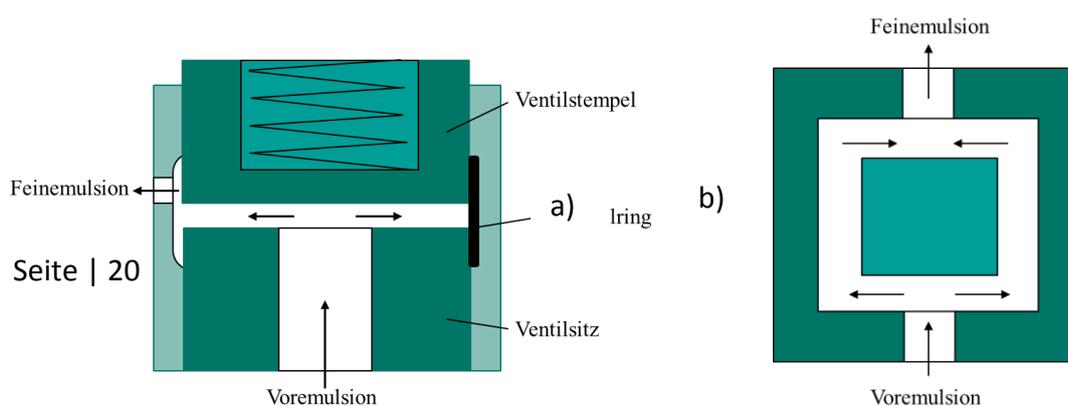
Hochdrucksysteme

Da zur Herstellung von Polymer-Silika-Komposit-Partikeln von meiner Projektpartnerin Frau xxx aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. xxx vom KIT in Karlsruhe im gemeinsamen Projekt für die Untersuchung des Hochskalierungsprozesses Hochdruckhomogenisatoren verwendet wurden, wird dieses Emulgierv erfahren hier genauer betrachtet.

Hochdruckhomogenisatoren werden schon seit über 100 Jahren vor allem in der Molkereiindustrie zum Homogenisieren von Milch verwendet. Mittlerweile werden sie in weiten Teilen der Industrie und Forschung zur Erzeugung von Emulsionen eingesetzt. Ein weiteres Einsatzgebiet dieser Maschinen ist die Biologie. Dort werden sie unter anderem zum Aufbrechen von Zellen angewendet. Ax *et al.* untersuchte z.B. das Zerkleinern von Liposomen durch Hochdrucksysteme^[42].

Der Grundaufbau eines Hochdruckhomogenisators ist folgendermaßen: Eine Voremulsion wird von einer Hochdruckpumpe auf einen gewünschten Homogenisierdruck verdichtet. In einem Homogenisierventil wird die Emulsion anschließend wieder entspannt. Dadurch kommt es zu einer Zerkleinerung der Voremulsionstropfen.

In Hochdrucksystemen kommen verschiedene Homogenisierdüsen zum Einsatz. Man unterscheidet dabei auf Grund von Unterschieden in der Strömungsführung Radialdiffusoren, axial durchströmte Düsenaggregate und Gegenstrahl-dispergatoren. Schematische Darstellungen der verschiedenen Homogenisierdüsen sind in Abbildung 6 gegeben^[19, 42]. Der Tropfenzerkleinerungsmechanismus bei der Verwendung von Hochdrucksystemen hängt von der Homogenisierdüse, deren Geometrie, aber auch von den Viskositäten der dispersen und kontinuierlichen Phase ab. Oft tragen mehrere Mechanismen gleichzeitig zur Zerkleinerung der Tropfen bei.



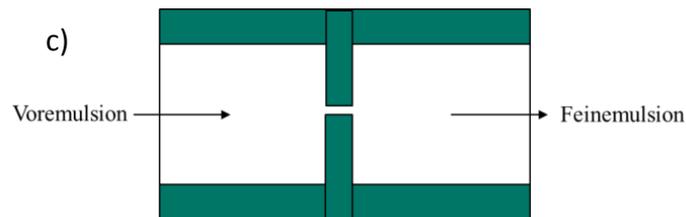


Abbildung 6: Schematische Darstellungen verschiedener Typen von Hochdruckdispergiereinheiten: a) Flachdüse (Radialdiffusor), b) Mikrofluidizer (Gegenstrahldispersator) und c) Lochblende (axial durchströmtes Düsenaggregat)(nach ^[19, 42]).

Die weitverbreitetsten Bauformen von Homogenisierdüsen sind die Radialdiffusoren. Die einfachste Art dieser Düsen ist die Flachdüse, welche in Abbildung 6a dargestellt ist. Sie besteht aus einem Ventilsitz, welcher für eine Umkehrung der Fließrichtung um 90° verantwortlich ist und einem Ventilstempel. Durch diesen kann die Spaltbreite eingestellt und zudem der Homogenisierdruck verändert werden. Ein Vorteil der Flachdüse besteht darin, dass selbst Schwankungen in den Produktströmen sich kaum auf die Tropfenzerkleinerung auswirken, da sich die Spaltweite durch den beweglichen Ventilstempel automatisch angleicht. Weitere Bauformen von Düsen bei Radialdiffusoren sind Zackendüsen oder Messerkantendüsen^[19, 42]. Der Aufbruchmechanismus für Tropfen ist bei den verschiedenen Düsentypen nicht einheitlich. Teilweise ist nicht genau bekannt, welche unterschiedlichen Mechanismen für den Tropfenaufruch verantwortlich sind. Trägheitskräfte in turbulenter Strömung sowie Kavitation tragen jedoch bei vielen Radialdiffusoren zum Tropfenaufruch bei. Eine turbulente Strömung liegt dann vor, wenn chaotische Bewegungen und unterschiedlich große Wirbel in einer Strömung vorhanden sind und somit alle Strömungsparameter zu einem bestimmten Zeitpunkt zufällig. Befinden sich Tropfen in solch einem Strömungsfeld, so werden diese je nach Größe unterschiedlich von den Wirbeln beeinflusst. Ist der Tropfen klein im Vergleich zu dem Wirbel, wird er der

Bewegung des Wirbels folgen. In dieser Wirbelbewegung wirken hohe Scherkräfte auf den Tropfen und es kann dadurch zu einer Zerkleinerung der Tröpfchen kommen. Liegt die Tropfengröße in der Größenordnung der Wirbel, herrscht zwischen seinen gegenüberliegenden Oberflächenabschnitten eine Geschwindigkeitsdifferenz. Diese Geschwindigkeitsdifferenz induziert nach dem Bernoulli-Gesetz eine Druckdifferenz. Die Schwankungen im Druck zwischen der einen Tropfenseite und der anderen führt zu einer Deformierung der Tropfen. Werden die Tropfen über die kritische Deformationszeit hinaus strapaziert, so kommt es zum Aufbruch. Die kritische Deformationszeit hängt nach *Walstra* von dem Verhältnis der Viskosität der inneren Phase und der Differenz zwischen der äußeren Spannung und dem Laplace-Druck ab^[42]. Die Kavitation (siehe Ultraschallemlagieren) wird in Radialdiffusoren durch die starke radiale Beschleunigung der Vordispersion im Spalt ausgelöst. Durch den Kollaps der entstandenen Blasen werden Druckschwankungen induziert, welche die Tropfen zerkleinern. Zudem können Tropfen aufbrechen, indem der beschleunigte Emulsionsstrahl durch eine implodierte Blase trifft und somit benachbarte Tropfen zerkleinert^[20].

Eine weitere Art der Homogenisierdüsen stellen axial durchströmte Düsenaggregate dar. Dies sind einfache oder modifizierte Lochblenden (siehe Abbildung 6c), durch welche die Voremulsion gedrückt wird. Die Bohrdurchmesser der Blenden haben meist eine Größe von $< 0,7$ mm. Da die Lochblenden keine beweglichen Teile besitzen, sind sie einfach in der Handhabung. Der Homogenisierdruck durch die Blende wird allein mittels Volumenstrom und Bohrdurchmesser variiert. Vor und innerhalb der Lochblende kommt es zu einer Deformation der Tröpfchen in laminarer Dehnströmung. Der Tropfenaufbruch findet allerdings erst hinter der Bohrung statt. Der laminare Strom entwickelt sich hinter der Blende teilweise in eine turbulente Strömung. Hinter der Bohrung tritt dann der Aufbruch der Tropfen ein. Der Tropfenaufbruch in laminarer Strömung wird durch auf den Tropfen wirkende Schubspannungen verursacht. Durch Lochblenden und ihren charakteristischen Tropfenaufbruchmechanismus können auch Emulsionen z.B. mit einem hohen Viskositätsverhältnis zwischen innerer und äußerer Phase effizient zerkleinert werden. In Radialdiffusoren würde dies beispielsweise zu einer multimodalen Tröpfchengrößenverteilung führen^[42, 49].

In Gegenstrahldispersatoren (siehe Abbildung 6b), wie sie z.B. in Mikrofluidizern[©] eingesetzt werden, treffen mindestens zwei vorher geteilte Strahlen der Voremulsion aus gegenüberliegenden Kanälen wieder aufeinander. Der Tropfenaufbruch in Gegenstrahldispersatoren findet nach denselben Mechanismen statt, wie bei den Lochblenden. Die Tröpfchen werden durch laminare Dehnströmungen deformiert und hinterher zerkleinert. Zudem findet Tropfenaufbruch durch turbulente und kavitierende Strömung statt.

Für die Auswahl der geeigneten Homogenisierdüse müssen vor allem die Stoffparameter der inneren und äußeren Phase berücksichtigt werden. Die Viskosität spielt dabei eine wichtige Rolle. Ist diese zu hoch, so treten Probleme beim Tropfenaufbruch in turbulenter Strömung auf. Von der Viskosität unabhängig ist hingegen der Aufbruchmechanismus in laminarer Strömung^[42].

Für die Arbeiten von Frau xxx am KIT in Karlsruhe kamen modifizierte Lochblenden zum Einsatz, da auch mit höher viskosen Systemen gearbeitet wurde.

Die Tropfendeformation und der Tropfenaufbruch sind sowohl beim Emulgieren mit Ultraschall, als auch beim Emulgieren mit Hochdrucksystemen stark abhängig vom rheologischen Verhalten der Tropfen und der kontinuierlichen Phase^[50]. Dabei spielt das Viskositätsverhältnis λ zwischen innerer und äußerer Phase eine große Rolle. Bei Miniemulsionen mit z.B. Styrol oder Methylmethacrylat (MMA) als Monomer nimmt λ einen Wert um eins an und für den Tropfenaufbruch sind normale Energieeinträge ausreichend^[50, 51]. Bei einer dispergierten Phase aus Monomer und anorganischen Nanopartikeln steigen deren Viskosität und das Nicht-Newton'sche Fließverhalten^[52]. Dabei ändert sich λ extrem und hohe Energieeinträge sind für einen Tropfenaufbruch notwendig^[34].

Beim Emulgieren im Ultraschallfeld zur Erzeugung von Miniemulsionen wird die Bildung von Mizellen vermieden. Die Tropfen werden zerrissen (Fission) und fließen wieder zusammen (Fusion), bis die Tropfenoberfläche ausreichend mit dem eingesetzten Tensid bedeckt ist. Freie Tensidmoleküle für die Bildung von Mizellen sind im System nicht mehr vorhanden, da die eingesetzte Tensidkonzentration unterhalb der cmc liegt^[53]. Dieser Fission/Fusion-Prozess findet so lange statt, bis ein Gleichgewichtszustand

(„Steady-State“-Zustand) erreicht ist. Zu diesem Zeitpunkt liegen gewöhnlich die Tröpfchen mit einer engen Verteilung vor. Die Größe wird nur von der eingesetzten Tensidkonzentration bestimmt^[35].

Beim Emulgieren in Hochdrucksystemen findet der Tropfenaufbruch bei gleichem Energieeintrag wie beim Ultraschall jedoch innerhalb von Millisekunden statt^[54]. Somit müssen die entstehenden Tröpfchen sehr schnell stabilisiert werden^[55]. Ein Fission/Fusion-Prozess kommt nicht zum Tragen, da dieser langsamer abläuft. Damit die Stabilisierung schnell eintreten kann, werden beim Hochdruckemulgieren meist höhere Tensidkonzentrationen verwendet^[56]. Dies steht allerdings im Gegensatz zu den Prinzipien der Miniemulsionen. Der optimale Bereich der Tensidkonzentration, welcher auch in Hochdrucksystemen stabile Miniemulsionen bildet, kann über die Oberfläche (A_{Oberfl}) bestimmt werden, die von einem Tensidmolekül bedeckt ist^[35] (siehe Gleichung 3):

$$A_{\text{Oberfl.}} = \frac{6 \cdot \varphi \cdot M_{\text{SDS}}}{x \cdot \rho_{\text{MMA}} \cdot c_{\text{SDS}} \cdot N_{\text{A}} \cdot k} \quad (3)$$

Mit φ = Anteil an disperser Phase; M_{SDS} = Molare Masse von SDS; x = Tröpfchen-/Partikelgröße; ρ_{MMA} = Dichte des Monomers, c_{SDS} = Konzentration an SDS, N_{A} = Avogadrokonstante und k = Korrekturfaktor.

Um den optimalen Tensidkonzentrationsbereich zu finden, müssen zwei Prozessrouten des Tropfenaufbruchs und der Stabilisierung berücksichtigt werden (siehe Abbildung 7): In Route I wird so lange Energie eingebracht bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Die erzielte Tropfengröße wird bestimmt durch die Tensidkonzentration, da die Tropfen so lange zerkleinert werden, bis sich genügend Tensidmoleküle zu deren Stabilisierung angelagert haben. Nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes, ist die Tensidkonzentration in der Bulk-Phase gering und diese enthält keine Mizellen. Die Oberfläche, welche durch ein Tensidmolekül stabilisiert ist, erreicht ihren größtmöglichen Wert $A_{\text{Oberfl,MAX}}$. Für das Emulgieren im Ultraschallfeld hängt die Tensidkonzentration, welche zur Stabilisierung benötigt wird, nicht nur von der Gesamtoberfläche der Tröpfchen im Gleichgewichtszustand ab, sondern auch von der

Größe der Monomertröpfchen. Somit besteht eine Abhängigkeit zwischen $A_{\text{Oberfl, MAX}}$ und der Tröpfchengröße^[35].

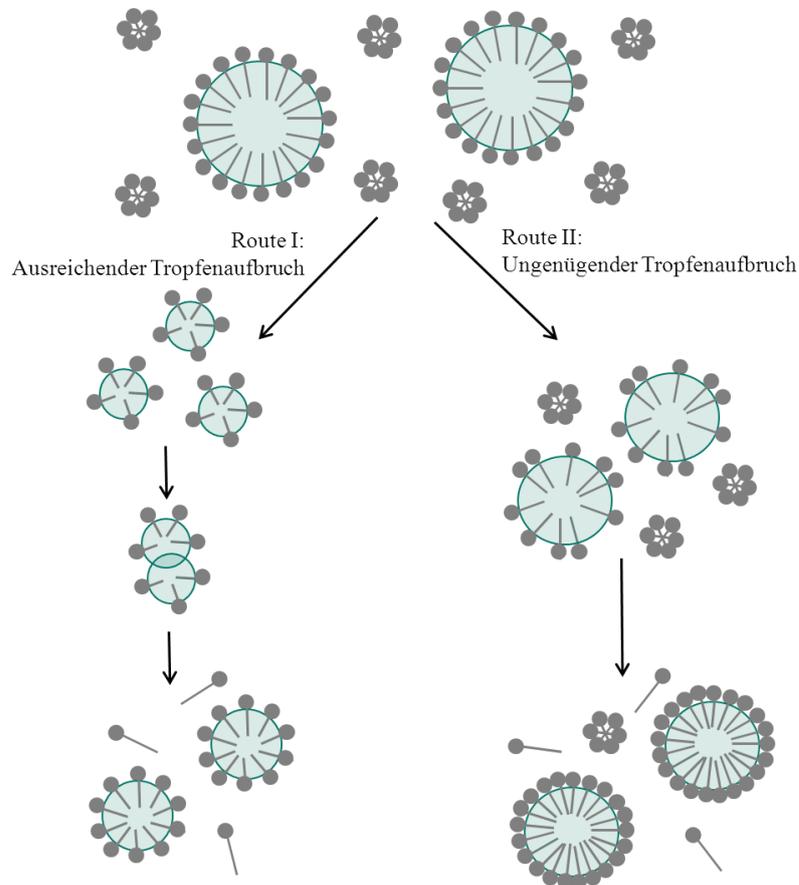


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Prozessrouten für den Tropfenaufbruch (nach ^[57]).

In Route II wird, wie beim Hochdruckhomogenisieren, Energie nur für eine sehr kurze Zeit eingebracht. Somit ist die Tröpfchengrößenverteilung durch den mechanischen Energieeintrag bestimmt. Der Gleichgewichtszustand wird dabei häufig nicht erreicht. Die Tensidkonzentration zur Stabilisierung ist damit höher als in Route I und teilweise liegen Mizellen im System vor. Für die Miniemulsionspolymerisation ist es wichtig, dass die Tensidkonzentration vor der Emulgierung so gewählt wird, dass nach der Homogenisierung in der kontinuierlichen Phase keine mizellare oder homogene Keimbildung eintritt. Wäre dies der Fall, so findet eine Emulsionspolymerisation statt. A_{Oberfl} an dieser Stelle wird als $A_{\text{Oberfl, MIN}}$ definiert, da zu diesem Zeitpunkt die Oberfläche der Tröpfchen minimal für eine Miniemulsionspolymerisation mit Tensid belegt ist. Bei

höheren Belegungen tritt mizellare oder homogene Nukleation ein und eine 1:1 Abbildung der Tröpfchen in Partikel ist nicht mehr möglich^[57].

2.1.2.3 Miniemulsionspolymerisation

Das Prinzip der Miniemulsionspolymerisation erlaubt es, eine Vielzahl an verschiedenen Monomeren (z.B. Styrol, Acrylate, Methacrylate^[58]) zu verwenden, um Polymerpartikel zu generieren. Hierfür muss das verwendete Monomer in der kontinuierlichen Phase unlöslich sein. Jedes einzelne generierte Monomertröpfchen wird als Nanoreaktor bzw. separater Reaktionsraum betrachtet. In jedem dieser Tröpfchen findet unabhängig voneinander eine Polymerisation statt. Die Tröpfchen vor und die Partikel nach der Polymerisation weisen im Idealfall die gleiche Größe auf, da während der Polymerisation keine Nettodiffusion stattfindet. Die Tröpfchen werden 1:1 in Polymerpartikel überführt^[58]. Abbildung 8 zeigt schematisch den Syntheseablauf einer radikalischen Miniemulsionspolymerisation.

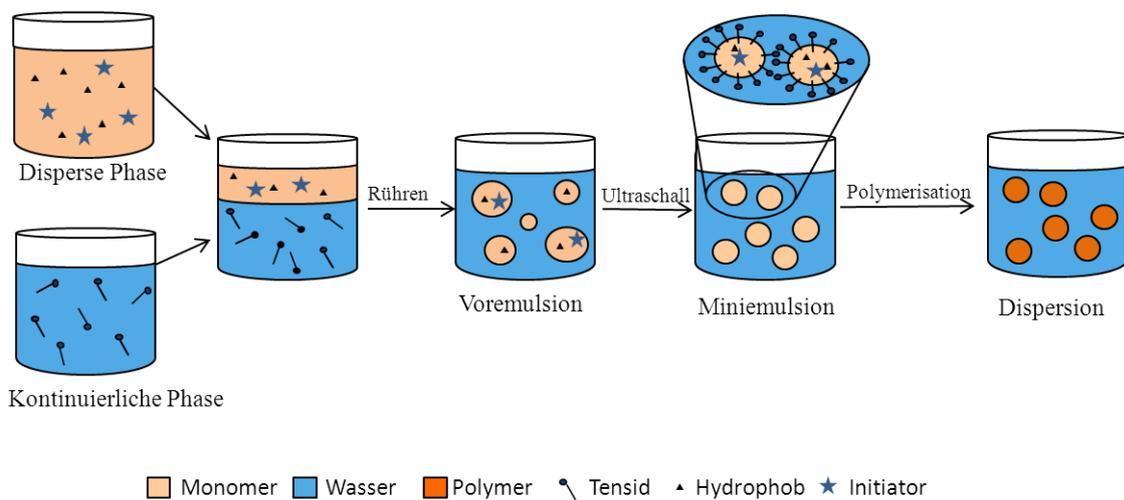


Abbildung 8: Schematische Darstellung einer radikalischen direkten Miniemulsionspolymerisation.

Zunächst werden die disperse Phase und die kontinuierliche Phase getrennt voneinander hergestellt. Die Ölphase besteht dabei aus Monomer, dem Hydrophob zur Unterdrückung der Ostwaldreifung und dem Initiator zum Start der Polymerisation. Die kontinuierliche Phase ist eine Lösung aus Tensid und Wasser. Durch kräftiges Rühren bilden die zwei Phasen eine Voremulsion aus, die durch hohen Energieeintrag z.B. durch Emulgieren mit Ultraschall verfeinert wird und eine homogen verteilte Miniemulsion

bildet. Durch Temperaturerhöhung zerfällt der Initiator und die Polymerisation wird gestartet.

Der Reaktionsverlauf einer radikalischen Miniemulsionspolymerisation kann in Anlehnung an die Theorie von *Harkins*^[59] zur Emulsionspolymerisation in verschiedene Abschnitte unterteilt werden. Allerdings treten bei der Miniemulsionspolymerisation nur die Intervalle I, III und IV der von *Harkins* definierten vier Intervalle auf. Intervall II, welches durch eine konstante Reaktionsrate charakterisiert und der Diffusion des Monomers zugeordnet wird, findet nicht statt. Abbildung 9 zeigt schematisch den Reaktionsverlauf einer idealen Miniemulsionspolymerisation.

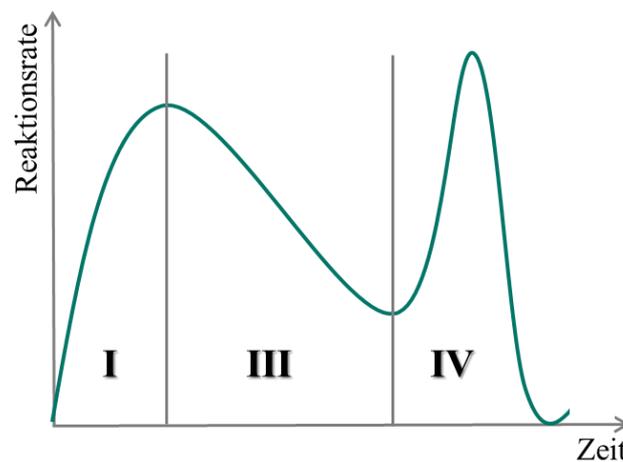


Abbildung 9: Schematische Darstellung des idealen Reaktionsverlaufes einer Miniemulsionspolymerisation.

Intervall I wird dabei als das Nukleationsintervall bezeichnet. Die Polymerisation wird in den Tröpfchen gestartet. In diesem Zeitraum steigt die Reaktionsrate an und eine durchschnittliche Anzahl an Radikalen pro Tropfen von $\bar{n} \approx 0,5$ stellt sich langsam ein. Die Polymerisation startet allerdings nicht in jedem Tropfen gleichzeitig. Somit ist die Entwicklung des Umsatzes in den einzelnen Tropfen unterschiedlich. Im darauf folgenden Intervall III nimmt die Reaktionsrate exponentiell ab. Es kommt zu einer Verarmung an Monomer in den Tröpfchen. Die durchschnittliche Anzahl an Radikalen \bar{n} beträgt in Intervall III genau 0,5. Durch einen Anstieg der Viskosität während der Polymerisation in den Tröpfchen tritt Intervall IV, der Gel-Effekt (*Trommsdorff-Norish*-Effekt), ein. Die Reaktionsrate steigt dabei sehr schnell an und fällt anschließend wieder

ab. Die Radikalanzahl \bar{n} nimmt rasch zu, da auf Grund der hohen Viskosität in den Tröpfchen die Radikale an einer Rekombination gehindert werden^[34, 60, 61].

Bei der Miniemulsionspolymerisation können sowohl wasserlösliche, als auch öllösliche Initiatoren zum Einsatz kommen. Werden wasserlösliche Initiatoren zum Start der Polymerisation verwendet, so zerfallen diese in der Wasserphase und bilden dort zunächst Oligomere, welche ab einer bestimmten Größe in die Tröpfchen eintreten und dort zu Polymeren weiter reagieren^[62]. Der Hauptteil öllöslicher Initiatoren zerfällt in der Monomerphase. Eines der zwei gebildeten Radikale diffundiert während des Nukleationsintervalls in die kontinuierliche Phase. Somit tritt keine Rekombination der Radikale ein^[63-65]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde sowohl für die Synthese der fluorierten Nanopartikel, als auch für die Bildung der Komposit-Partikel der öllösliche Initiator V59 (2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril)) verwendet.

Für Heterophasenreaktionen werden in der Literatur drei mögliche Nukleationsmechanismen beschrieben: die Tröpfchennukleation, die mizellare Nukleation und die homogene Nukleation^[34, 61]. Der dominierende Mechanismus bei der Miniemulsionspolymerisation ist die Nukleation in den Tröpfchen. Dabei nukleieren die gebildeten Radikale direkt die Monomertröpfchen. Bei einer idealen Miniemulsion wird dabei jedes Tröpfchen nukleiert und die Anzahl der Tröpfchen bleibt während der Polymerisation konstant. Der zweite für die Miniemulsion mögliche Mechanismus ist der der homogenen Nukleation. Dabei werden wasserlösliche Nukleationskeime (meist Oligomere) in der kontinuierlichen Phase gebildet. Diese lagern sich zu Aggregaten zusammen und das Monomer diffundiert zu den Nukleationsstellen. Bei der mizellaren Nukleation, welche bei Miniemulsionen auf Grund des Fehlens von Mizellen nicht auftritt, diffundieren die oligomeren Nukleationskeime in die mit Monomer gefüllten Mizellen. Weitere Mizellen dienen als Monomerspeicher und Monomer diffundiert kontinuierlich zu den initiierten Mizellen^[34, 61].

2.1.2.4 Kapselbildung in Miniemulsionen

Auf Grund der Verkapselung von unterschiedlichsten organischen und anorganischen Komponenten in Polymerhüllen wurde die Entwicklung neuer Materialien ermöglicht. Mit einem gezielten Einbau charakteristischer Substanzen können zum einen mechanische und chemische Eigenschaften von Polymeren verbessert werden und zum anderen schützt das Polymer verkapseltes Material vor äußeren Einflüssen. Mittels des Prinzips der Miniemulsion können sowohl flüssige Substanzen, als auch Feststoffe, wie anorganische Partikel, verkapselt werden.

Kapseln können in direkter Miniemulsion über eine Entmischung in den Tröpfchen während der Polymerisation erzeugt werden. Die Idee des Verfahrens ist dabei, dass das Hydrophob zusammen mit dem Monomer und dem Initiator die innere Phase einer direkten Miniemulsion in Wasser bilden. Das durch Polymerisation entstehende Polymer ist hingegen nicht mit dem Hydrophob mischbar und somit kommt es während der Polymerisation zur Entmischung des Polymers mit der inneren Phase. Dabei bildet sich eine Hülle aus Polymer um das Hydrophob^[66].

Eine weitere Art Kapseln herzustellen erfolgt in inverser Miniemulsion. Auf Grund einer Veränderung des Gradienten der kontinuierlichen Phase durch eine Temperaturänderung kommt es zur Entmischung. Dabei besteht die kontinuierliche Phase zunächst aus einem organischen Medium, welches sich aus einem Lösemittel und einem Nichtlösemittel zusammensetzt. In der organischen Phase sind zudem ein dort lösliches Polymer und ein öllösliches Tensid enthalten. Die innere Phase der Miniemulsion besteht aus einer wässrigen Lösung. Anschließend führt eine Erhöhung der Temperatur zur Entmischung des Polymers in der organischen Phase. Das Polymer lagert sich um die Wassertröpfchen an und bildet eine Schale um diese^[67].

Des Weiteren können mit Flüssigkeit gefüllte Kapseln über eine Grenzflächenpolymerisation erhalten werden. Hierfür bildet das Kernmaterial, welches verkapselt werden soll, zusammen mit dem Co-Reagenz eine wässrige Lösung. Diese stellt die innere Phase einer Wasser-in-Öl-Emulsion dar. Das zugegebene öllösliche Monomer kann nun mit dem Co-Reagenz an der Grenzfläche Wasser/Öl reagieren und eine Hülle um das Kernmaterial ausbauen^[68].

Anorganische Partikel wie z.B. Silika können entweder durch Dispergierung in der Monomerphase und anschließender Miniemulgierung und Polymerisation oder durch den Fission/Fusion-Prozess^[69, 70] verkapselt werden.

Der schematische Ablauf einer Verkapselung von hydrophilem Silika durch Dispergierung in der Monomerphase ist in Abbildung 10 zu sehen. Dafür muss das Silika zunächst hydrophobisiert werden, damit es sich in der hydrophoben Monomerphase dispergieren lässt. Anschließend wird das getrocknete, modifizierte Silika-Pulver mit Hilfe eines Ultraschallbades im Monomer dispergiert und zusammen mit der kontinuierlichen Phase voremulgiert. Danach wird die Voremulsion durch Ultraschall fein emulgiert und die entstandene Miniemulsion polymerisiert. Dieses Verfahren wurde im Rahmen dieser Arbeit zur Verkapselung von Ludox TMA-Silika-Partikeln verwendet.

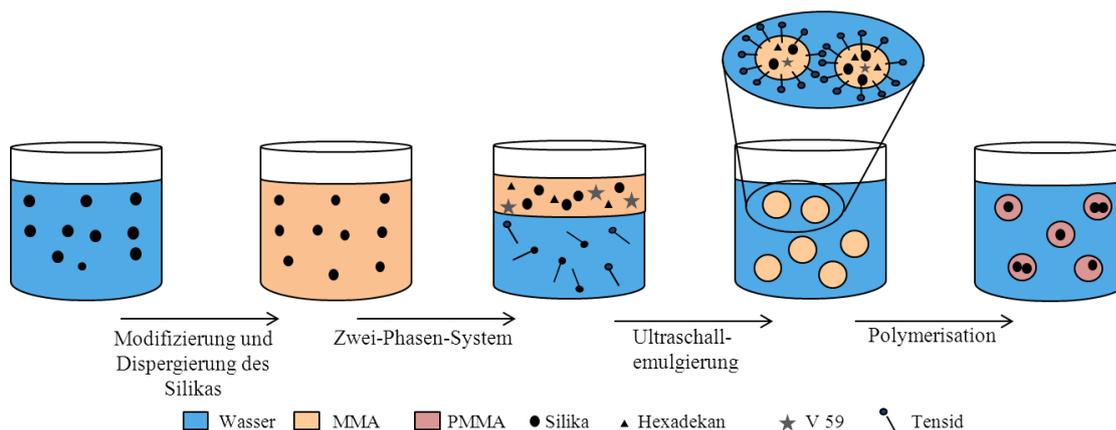


Abbildung 10: Schematische Darstellung der Verkapselung anorganischer Substanzen durch Dispergierung in der Monomerphase im Miniemulsionsprozess.

Abbildung 11 zeigt die Verkapselung anorganischer Partikel in Miniemulsion durch den Fission/Fusion-Prozess. Dabei werden zunächst getrennt voneinander zwei Systeme hergestellt. Das erste System ist eine einfache Monomerminiemulsion. Das zweite System besteht aus z.B. modifizierten SiO_2 -Partikeln stabilisiert in Wasser. Gibt man beide Systeme zusammen, rührt diese stark und emulgiert sie im Ultraschall, so tritt der Fission/Fusion-Prozess ein. Dabei werden die Monomertröpfchen durch die Kavitation im Ultraschall aufgerissen und zerkleinert. Während dieses Vorgangs diffundieren die modifizierten Silika-Partikel in die Tröpfchen. Nach mehrmaligem Aufreißen und Zusammenfließen der Tröpfchen entsteht ein Gleichgewicht an beladenen

Monomertröpfchen. Diese werden anschließend polymerisiert. Auch dieser Mechanismus der Verkapselung von anorganischen Materialien kommt im Rahmen dieser Arbeit zum Tragen. Mit Cetyltrimethylammoniumchlorid (CTMA-Cl) modifiziertes Silika wird in einer Polymerhülle aus PMMA verkapselt.

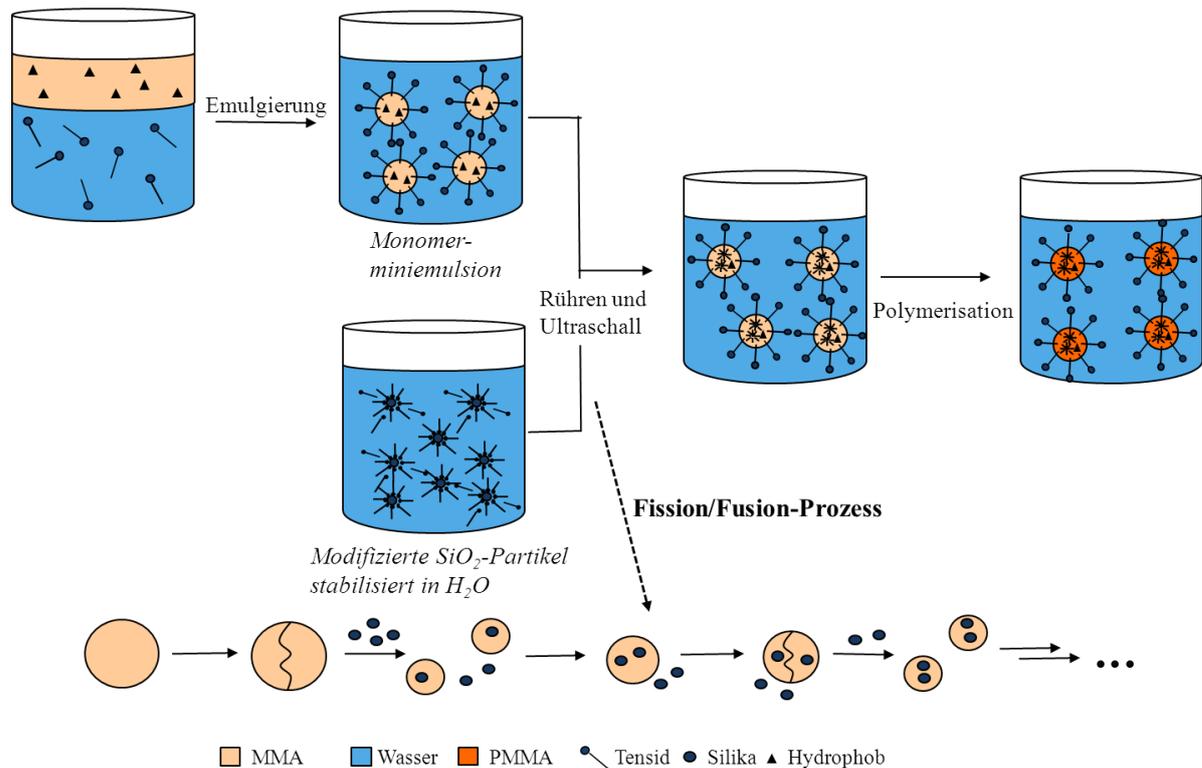


Abbildung 11: Schematische Darstellung des Fission/Fusion-Prozesses bei der Miniemulsionspolymerisation.

2.2 Herstellung und Anwendung von Polymer-Silika-Komposit-Partikeln

Siliziumdioxid ist eine anorganische Verbindung, welche eine wichtige Rolle in unserem alltäglichen Leben spielt. Das meist weiße, amorphe, ungiftige Pulver kommt sowohl im pharmazeutischen Bereich, wie auch in der Herstellung von Quarzglas oder als Füllstoff in Kunststoffen, Farben und Lacken zum Einsatz. Wegen seines nicht toxischen Verhaltens wird es zudem in der Kosmetik und Lebensmittelindustrie z.B. zur Klärung von Bier oder in Zahnpasta als Putzmittel verwendet.

Die Verkapselung von anorganischen Substanzen gelangte im letzten Jahrzehnt immer mehr in den Fokus der Forschung und Industrie. Organisch/anorganische Hybridpartikel

bieten eine Vielzahl von neuen, nanostrukturierten Materialien, die in den unterschiedlichsten Gebieten zur Anwendung kommen. So weisen z.B. Platin-Polystyrol Partikel katalytische Eigenschaften bei der Hydrierung auf^[71]. Des Weiteren können Silika-Polymer-Filme in elektronischen Geräten Verwendung finden^[17] und verschiedenste Komposit-Materialien als Sensoren für flüchtige organische Substanzen^[16] oder Trinitrotoluol (TNT)^[15] dienen. Die Einbettung von anorganischen Partikeln in eine Polymermatrix kann die Feuerbeständigkeit^[72] und mechanische Festigkeit^[73] des Materials erhöhen. Hybridpartikel werden zudem in der Kosmetikindustrie und in Farben eingesetzt, um die Verträglichkeit zwischen Füllstoff und Binder zu erhöhen. In der Landwirtschaft und der pharmazeutischen Industrie werden sie verwendet, um gezielt Wirkstoffe freizusetzen^[74].

Die Synthese von kolloidalen Polymer-Silika-Komposit-Partikeln mit definierten Strukturen und Eigenschaften kann auf verschiedene Weise stattfinden. Oft verwendete Methoden sind Heterophasen-Polymerisationen wie die Emulsionspolymerisation, die Emulgator-freie Emulsionspolymerisation, die Miniemulsionspolymerisation oder die Dispersionspolymerisation.

Die Emulsionspolymerisation ist seit langem die wichtigste Technik, um anorganische Partikel in einer Polymerhülle zu verkapseln. *Luna-Xavier* zusammen mit *Bourgeat-Lami*^[75, 76] beschreiben die Synthese von PMMA-Silika-Partikeln durch Emulsionspolymerisation. Durch elektrostatische Adsorption eines kationischen Azo-Initiators wird auf der anionischen Oberfläche der Silika-Partikel die Polymerisation des MMA gestartet. Das Beschichten der Silika-Partikel mit Polymer erfolgt durch einen Heterokoagulations-Mechanismus. Dabei werden Partikel gebildet, die eine Johannisbeer-Struktur aufweisen, mit einzelnen kleinen Polymerpartikeln um den Silika-Kern. *Zhang et al.*^[77, 78] verwenden die Methode der Emulsionspolymerisation, um Polymer-Silika-Kern-Schale-Partikel zu generieren. Durch Pfropfung der mittels der Stöbermethode hergestellten Silika-Nanopartikel mit 3-Methacryloxypropyl-trimethoxysilan (MPS) kann Styrol auf der Oberfläche der Partikel anpolymerisiert werden. Mittels dieser Vorgehensweise können eng verteilte Partikel mit definierter Struktur gebildet werden. Die Partikel weisen eine Kern-Schale-Morphologie auf, mit einem Silika-Partikel in der Mitte als Kern umgeben von einer Polymerschale. Die Herstellung blümchenartiger Strukturen durch Emulsionspolymerisation zeigen

Reculusta et al.^[79]. Hierbei werden die Silika-Kerne mit einem Kupplungsreagenz funktionalisiert. Das Kupplungsreagenz besitzt polymerisierbare Gruppen und kann mit dem Monomer copolymerisiert werden. In Abhängigkeit der Konzentration des Reagenzes auf der Oberfläche des Silika und der Größe der Silika-Kernpartikel werden unterschiedliche Partikelmorphologien gebildet.

Der Emulgator-freien Emulsionspolymerisation wurde in den letzten Jahren immer mehr Aufmerksamkeit geschenkt, da über diese Methode saubere, monodisperse Komposit-Partikel erhalten werden können. *Armes et al.*^[80] berichten über die Synthese von Polymer-Silika-Nanopartikeln durch eine Homopolymerisierung von 4-Vinylpyridin (4-VP) in Anwesenheit eines Silika-Sol. Durch die Zugabe eines Radikalstarters entstehen Partikel, die die Struktur eines Rosinenbrötchens besitzen. Auch die Copolymerisation von MMA mit einem geringen Anteil 4-Vinylpyridin führt in Gegenwart von fein verteiltem Silika zu ähnlichen Strukturen.

Durch die Miniemulsionspolymerisation können komplexere Strukturen und Komposit-Partikel hergestellt werden. *Landfester et al.*^[81] waren die ersten, die über die Methode der Miniemulsionspolymerisation anorganisches Silika in einer Polymerhülle verkapselt haben. In Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen und der Art der stabilisierenden Tenside können igelartige Strukturen oder Himbeer-Morphologien erhalten werden. Auch *Wu et al.*^[82] untersuchten, wie sich die Morphologien und Größen der Komposit-Partikel, welche durch Miniemulsionspolymerisation synthetisiert wurden, steuern lassen. Durch Variation der Größe der eingesetzten Silika-Partikel und Änderung der Tensidkonzentration können Multi-Kern-, Ein-Kern- oder Himbeer-Strukturen der Polymer-Silika-Partikel erzielt werden.

Bourgeat-Lami und *Lang*^[83, 84] beschreiben neben der Synthese von Hybridpartikeln durch Emulsionspolymerisation auch die Verkapselung von anorganischen Partikeln durch Dispersionspolymerisation in polarem Medium. Durch die Verwendung von kleinen modifizierten Silika-Partikeln entstehen durch die Polymerisation mit Styrol in einer ethanolischen Lösung Komposit-Partikel mit vielen Silika-Kernen in einer Polystyrolhülle. Werden hingegen größere, anorganische Partikel eingesetzt, so wird die Anzahl der Silika-Partikel pro Komposit-Partikel immer geringer. Ab einer Silika-Partikelgröße von 600 nm liegen Kern-Schale Partikel mit einem einzigen Silika-Kern vor.

Über die Synthese von kolloidalen Vinyl-Polymer-Silika-Nanopartikeln über Dispersionspolymerisation wird von *Armes et al.* ^[85] berichtet. Durch Copolymerisation von 2-Hydroxypropylmethacrylat mit 4-Vinylpyridin in Anwesenheit eines feinen Silika-Sols entstehen Komposit-Partikel. Durch die beträchtliche Wasserlöslichkeit des Monomers und der Wasserunlöslichkeit des Polymers liegt eine echte Dispersionspolymerisation vor.

Des Weiteren werden Methoden wie die Mikroemulsionspolymerisation^[86], Gasphasenabscheidung^[87] oder die radikalische Atom-Transfer-Polymerisation (ATRP)^[88] zur Bildung von Hybridpartikeln verwendet.

2.3 Herstellung und Anwendung von fluorierten Nanopartikeln und Komponenten

Fluor ist mit einem EN-Wert von 4,00 das elektronegativste Element im Periodensystem. Auf Grund dessen besitzt es sehr spezielle Eigenschaften. Es hat ein sehr hohes Ionisierungspotential und ist nur gering polarisierbar^[89]. Da das Fluoratom einen größeren Radius hat als das Wasserstoffatom^[90], sind Perfluoralkylketten massiger und voluminöser als die entsprechende Alkylkette. Die Elektronenwolke der Fluor-Atome bildet eine abstoßende Hülle. Deshalb sind die fluorierten Kohlenwasserstoffketten gegen Angriffe von Reagenzien gut geschützt und somit thermisch und chemisch inert und biologisch stabil^[39, 91]. Wegen der geringen Polarisierbarkeit herrschen zwischen den Ketten nur schwache *van-der-Waals*- Wechselwirkungen. Deswegen haben perfluorierte Komponenten u.a. niedrige Oberflächenspannungen^[92] und niedrige Dielektrizitätskonstanten^[89]. Zudem sind sie lipophil und extrem hydrophob zur gleichen Zeit^[93]. Meist besitzen fluorierte Polymerkolloide auch sehr niedrige Brechungsindices^[94] und bilden transparente Dispersionen^[95].

Die speziellen Eigenschaften fluorierter Verbindungen bieten der Forschung und Industrie interessante Möglichkeiten. Allerdings ist die Synthese von fluorierten Nanopartikeln nicht einfach. Bei der klassischen Emulsionspolymerisation findet der Monomertransport von den Monomertröpfchen in die Mizellen statt, in welchen die Partikel wachsen. Das Monomer muss dafür durch die kontinuierliche Phase diffundieren. Da die Löslichkeit fluorierter Monomere aber sehr gering ist, ist die Diffusion der limitierende Faktor bei der Bildung fluorierter Partikel. Eine Möglichkeit die

Diffusion zu unterstützen, ist die Zugabe eines organischen Lösemittels in die wässrige Phase. Durch die Beimischung von Aceton haben *Linemann et al.*^[96] fluorierte Polyacrylatpartikel synthetisiert.

Eine weitere Möglichkeit fluorierte Polymerdispersionen zu erhalten, ist die Synthese über die semi-kontinuierliche Emulsionspolymerisation. *Marion et al.*^[97] benutzen diese Methode, um Kern-Schalle-Partikel herzustellen. Dazu lassen sie Polymerdispersionen durch Zugabe eines fluorierten Monomers anquellen. Dieses wird dann in einem zweiten Schritt polymerisiert. Allerdings müssen dafür das Polymer und das fluorierte Monomer kompatibel sein. Auch *Zhang et al.*^[98] und *Juanyan et al.*^[99] verwendeten die semi-kontinuierliche Emulsionspolymerisation, um fluorierte Polyacrylat-Kern-Schale-Partikel zu synthetisieren.

Durch Polymerisation von fluorierten Mikroemulsionen lassen sich fluorierte Modellpartikel erfolgreich synthetisieren. Durch Photopolymerisation starten *Sacanna et al.* die Polymerisation der transparenten Mikroemulsionen und erhalten fluorierte Methacrylat-Partikel^[100].

Die Verwendung der Miniemulsionspolymerisation bietet einige Vorteile für die Herstellung von fluorierten Nanopartikeln. Die Polymerisation in Miniemulsion ist nicht vom Transport des Monomers durch die wässrige Phase abhängig, da jedes Tröpfchen als eigenständiger Minireaktor angesehen werden kann. Somit ist die Nicht-Löslichkeit der fluorierten Monomere kein limitierender Faktor mehr. Zudem müssen keine fluorierten Tenside zum Einsatz kommen, sondern ionische Tenside können zur Stabilisierung verwendet werden. Allerdings liegen die Probleme in der Stabilität der Miniemulsionen und der Wahl des jeweilig richtigen Emulgators^[39].

Anwendung finden fluorierte Polymerpartikel zum einen bei der Beschichtung von Textilausrüstung. Durch die Textilveredlung mit fluorierten wässrigen Dispersionen weisen die Textilien wasser-, schmutz- und ölabweisende Eigenschaften auf^[25]. Die perfluorierten Alkylketten der Polymerpartikel sind an der Oberfläche in eine Richtung ausgerichtet und können dadurch die Oberflächenspannung stark erniedrigen. Eine Oberfläche, welche vollständig mit CF_3 -Gruppen bedeckt ist, besitzt eine kritische Oberflächenspannung von nur $6 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ^[101, 102]. Somit ist kaum eine Benetzung der Oberfläche vorhanden und Schmutz und Wasser kann nicht anhaften^[5].

Auf Grund ihrer chemischen Inertheit und Biokompatibilität werden fluorierte Komponenten auch in der Medizin verwendet. Fluorierte Kohlenwasserstoffe sind weder toxisch oder kanzerogen noch mutagen in einem Molekulargewichtsbereich von 460 bis $520 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Sie werden daher in Form von wässrigen Emulsionen wegen ihrer guten Fähigkeit Gas zu lösen zum Sauerstofftransport verwendet. Außerdem kommen sie als universell einsetzbarer Blut-Ersatzstoff zum Einsatz^[103, 104]. Multiple Emulsionen dienen für eine Vielzahl an Stoffen wie anti-bakterielle Substanzen, Anti-Krebs-Medikamente oder DNA als Trägerstoffe. Diese Emulsionen können dann über die Atemwege aufgenommen in der Lunge ihre Wirkstoffe freisetzen^[89].

3 Materialien und Methoden

3.1 Dynamische Lichtstreuung^[30, 105, 106]

Die dynamische Lichtstreuung (DLS), auch als Photonen-Korrelations-Spektroskopie bezeichnet, dient zur Charakterisierung von mittleren Teilchengrößen und Teilchengrößenverteilungen. Durch diese Messmethode können Partikelgrößen zwischen 1 und 2000 nm in kolloidalen Systemen bestimmt werden. Abbildung 12 zeigt den schematischen Aufbau eines DLS-Gerätes.

Die DLS wurde in der vorliegenden Arbeit dazu verwendet, die Größe und die Partikelgrößenverteilung der PMMA-Silika-Komposit-Partikel sowie der fluoridierten Nanopartikel zu messen.

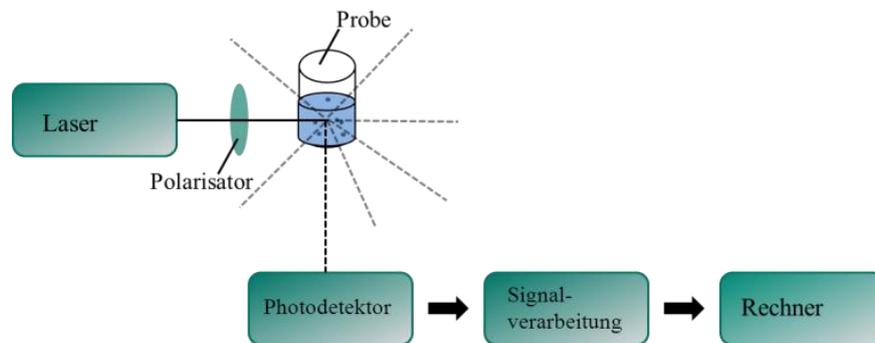


Abbildung 12: Schematischer Aufbau eines DLS-Gerätes.

Das grundlegende Prinzip der dynamischen Lichtstreuung beruht auf dem Dopplereffekt: die Veränderung der Frequenzen von Wellen, wenn sich Quelle und Beobachter relativ zueinander bewegen. Kohärentes, monochromatisches Licht eines Lasers wird durch eine verdünnte Dispersion gestrahlt. Die Teilchen in der Probe treten als Streuzentren auf und streuen den Lichtstrahl in alle Richtungen. In einem kolloidalen System unterliegen die dispergierten Partikel in verdünnter Lösung auf Grund der Brownschen Molekularbewegung einer ungerichteten Bewegung. Durch diese Geschwindigkeits- und Richtungsänderungen ist das Streulicht nicht konstant, sondern schwankt über die Zeit und erfährt durch den Dopplereffekt eine Frequenzverschiebung. Da sowohl das Molekül als auch einzelne Molekülgruppen rotieren und auch schwingen, liegt ein breites Spektrum von verschobenen Frequenzen vor, welches als *Doppler-Shift-Spektrum* $S(q, \omega)$ bezeichnet wird. Durch Verwendung eines Interferometers kann

prinzipiell die Bewegung der Moleküle beobachtet werden. Auf Grund der sehr großen Geschwindigkeitsunterschiede zwischen den Molekülbewegungen und der Lichtgeschwindigkeit ist es allerdings schwer, $S(q, \omega)$ experimentell zu bestimmen. Die Autokorrelationsfunktion $g(t)$ lässt sich hingegen durch den Einsatz von empfindlichen Messgeräten einfacher bestimmen. Hierfür werden durch die Messung der Intensität des Streulichtes nicht Frequenzverschiebungen detektiert, sondern die Anzahl der zu verschiedenen Zeiten von der Signalquelle ankommenden Photonen gezählt. Mittels des *Wiener-Khinchine*-Theorem kann durch eine Fourier-Transformation $g(t)$ aus $S(q, \omega)$ erhalten werden. Die Korrelationen geben somit an, um welche Strecke sich ein Teilchen in einem bestimmten Zeitraum bewegt. Da große Teilchen sich langsamer bewegen, nimmt die Korrelation langsam ab. Bei kleinen, sich schnell bewegenden Teilchen, nimmt sie schnell ab. Bewegungsmöglichkeiten der Polymere, wie innere Schwingungen und innere Rotationen, können bei der DLS vernachlässigt werden, da die Bewegungen so schnell stattfinden, dass sie nicht detektiert werden können. Somit gilt im Idealfall monodisperser, kugelförmiger Partikel in sehr großer Verdünnung für die Autokorrelationsfunktion $g(t)$:

$$g(t) = P \cdot \exp(-q^2 \cdot D \cdot t) \quad (4)$$

mit P = Präexponentieller Faktor, q = Streulichtvektor, D = Translationsdiffusionskoeffizient und t = Zeit.

Wie in Gleichung 4 zu sehen ist, kann aus der Autokorrelationsfunktion der Translationsdiffusionskoeffizient D erhalten werden. Dieser ist wiederum durch die *Stokes-Einstein*-Gleichung (Gleichung 5) mit dem hydrodynamischen Radius R_h der Partikel verknüpft:

$$D = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot R_h} \quad (5)$$

mit R_h = hydrodynamischer Radius, D = Translationsdiffusionskoeffizient, k_B = Boltzmann-Konstante ($1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$), T = Temperatur und η = dynamische Viskosität.

3.2 Reaktionskalorimetrie^[61, 107, 108]

Mittels Kalorimetrie (lat. calor = Wärme) lassen sich quantitativ Wärmen bestimmen. Sowohl Wärmekapazitäten, als auch Wärmen, die durch physikalische oder chemische Prozesse und Reaktionen entstehen, können detektiert werden.

Die Reaktionskalorimetrie im Speziellen wird zur Ermittlung von Wärmemengen aus chemischen Reaktionen herangezogen. Dabei ist die freiwerdende Wärme proportional zur Reaktionszeit bzw. -geschwindigkeit. In der vorliegenden Arbeit wurde die Reaktionskalorimetrie verwendet, um Reaktionsverläufe von Silika beladenen Miniemulsionen zu untersuchen. Außerdem wurden die Reaktionsverläufe von Miniemulsionen fluoriertes Polymere detektiert.

Kalorimeter werden entweder nach ihrer Betriebsart (isotherm, adiabatisch, isoperibol) oder nach ihrem Messprinzip (Wärmeflusskalorimeter, leistungskompensierte Kalorimeter, Wärmebilanzkalorimeter, Peltier-Kalorimeter) eingeteilt.

Abbildung 13 zeigt den Aufbau eines Peltier-Kalorimeters. Hierbei wird die Reaktortemperatur T_r über das Peltier-Element gesteuert. Ein solches Kalorimeter in Form eines isothermen Mikrokalorimeters wurde bei der Erstellung dieser Arbeit verwendet. Bei der isothermen Arbeitsweise wird die Temperatur T_j der Mantelflüssigkeit konstant gehalten. Der Wärmefluss Q wird vom Reaktionsraum über das Peltier-Element hinaus aus dem Temperaturgradienten und der elektrischen Leistung des Peltier-Elements berechnet.

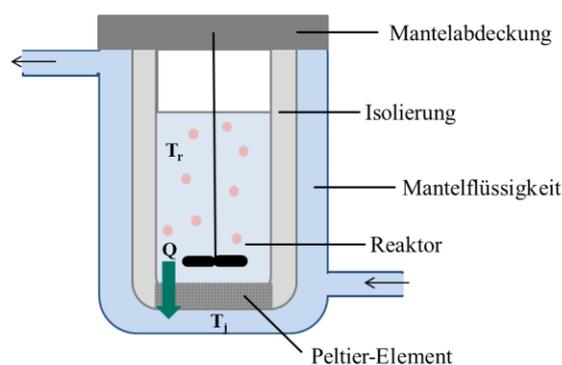


Abbildung 13: Schematischer Aufbau eines Peltier-Reaktionskalorimeters (nach^[108]).

Durch die Verwendung eines Mikrokalorimeters lassen sich die Reaktionsverläufe von Miniemulsionspolymerisationen mit Messvolumina von weniger als 2 mL verfolgen.

Aus den Messwerten des Wärmeflusses Q , dem Volumen der wässrigen Phase V und der molekularen Wärme der Reaktion lässt sich über Gleichung 6 die Reaktionsrate der Polymerisation R_p berechnen. Die Polymerisationsenthalpie ΔH_p für Polymerisationen von MMA liegt bei $-58 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [109].

$$R_p = \frac{Q}{V \cdot \Delta H_p} \quad (6)$$

Mit Hilfe der kalorimetrischen Daten lässt sich zudem die durchschnittliche Anzahl an Radikalen pro Emulsionströpfchen \bar{n} ermitteln. Um \bar{n} berechnen zu können, ist sowohl die Teilchenanzahl pro Liter der wässrigen Phase N_p , wie auch die Monomerkonzentration in den Tröpfchen $[M]_p$ von Bedeutung. Unter der Annahme, dass bei der Miniemulsionspolymerisation ein Monomertröpfchen 1:1 in einen Polymerpartikel umgewandelt wird, ist N_p aus den Daten der DLS zugänglich. Die Monomerkonzentration in den Tröpfchen $[M]_p$ lässt sich wie in Gleichung 7 angeben:

$$[M]_p = \frac{\frac{1-x}{M_0}}{\frac{1-x}{\rho_M} + \frac{x}{\rho_p}} \quad (7)$$

mit x = prozentualer Umsatz, M_0 = Molare Masse des Monomers, ρ_M = Dichte des Monomers und ρ_p = Dichte des Polymers.

Der prozentuale Umsatz x bezogen auf die theoretische Reaktionswärme der Reaktion lässt sich durch Integration der Wärmestromdaten über die Zeit erhalten.

Die Berechnung der durchschnittlichen Anzahl an Radikalen pro Miniemulsionströpfchen \bar{n} erfolgt daher aus Gleichung 8:

$$\bar{n} = \frac{N_A \cdot R_p}{k_p \cdot [M]_p \cdot N_p} \quad (8)$$

mit N_A = Avogadro-Konstante ($6,022142 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) und k_p = Geschwindigkeitskonstante der Polymerisation ($k_{p \text{ MMA}} = 1041 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}$ [109]).

3.3 Transmissionselektronenmikroskopie^[110-112]

Die Transmissionselektronenmikroskopie ist ein direktes Abbildungsverfahren und beruht auf dem allgemeinen Grundsatz der Elektronenmikroskopie: Die maximale Auflösung eines Mikroskops ist durch die Wellenlänge der verwendeten Quelle limitiert. Gleichung 9 zeigt, wie nach *Abbe* das Auflösungsvermögen δ von Mikroskopen von der Wellenlänge des Licht λ und von der numerischen Apertur $\eta \cdot \sin\alpha$ mit der Brechzahl des Mediums η und dem Akzeptanzwinkel des Objekts α , abhängig ist:

$$\delta = \frac{\lambda}{2 \cdot \eta \cdot \sin\alpha} \quad (9)$$

Somit kann durch Verwendung von Licht kurzer Wellenlänge und mit einer hohen Apertur die Auflösung eines Mikroskops erhöht werden.

Bei der Transmissionselektronenmikroskopie wird anstelle des Wellencharakters des Lichts der Teilchencharakter ausgenutzt. Der Aufbau ist dem eines herkömmlichen Lichtmikroskops allerdings ähnlich.

Es werden Elektronenstrahlen verwendet, deren Wellenlängen kleiner sind als die von sichtbarem Licht. Somit sind Auflösungen bis in den Nanometerbereich möglich. Anstatt Glaslinsen enthält ein Transmissionselektronenmikroskop (TEM) ein elektromagnetisches Linsensystem. Abbildung 14 zeigt den schematischen Aufbau eines TEMs.

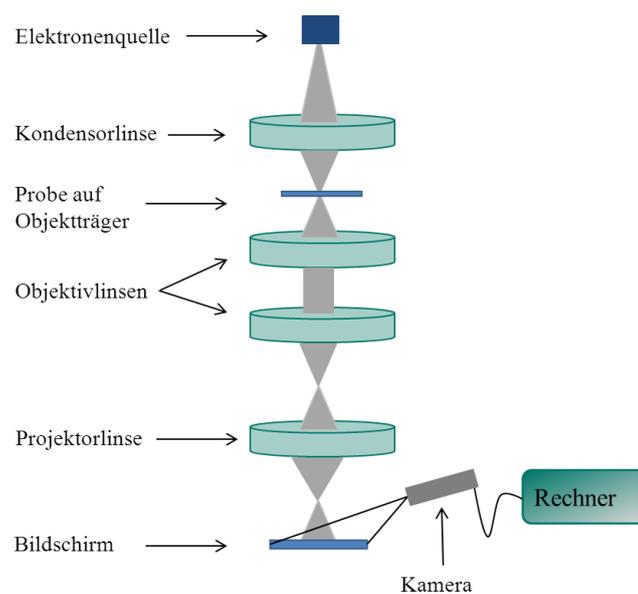


Abbildung 14: Schematischer Aufbau eines TEM.

In der Elektronenquelle werden durch thermische Emission Elektronen erzeugt und durch Anlegen einer Spannung (50 – 200 kV) beschleunigt. Der durch die Kondensorlinse gebündelte Elektronenstrahl durchdringt anschließend das Objekt.

An den Atomen der Probe werden die Elektronen gestreut und in einem Objektiv gesammelt. Damit Stöße zwischen den Elektronen und Gasteilchen aus der Luft vermieden werden, wird das System unter Hochvakuum betrieben. Das Zwischenbild wird durch ein weiteres Linsensystem aus Objektivlinsen und Projektorlinse vergrößert und auf einem fluoreszierenden Schirm abgebildet. Alternativ kann das entstandene Bild auch über eine Kamera auf einem Bildschirm sichtbar gemacht werden.

Die Dicke der Probe ist auf einige Nanometer limitiert, da sonst die Zahl der transmittierten Elektronen zu gering ist. Die Stärke der Streuung und somit der Kontrast hängen unter anderem von den mittleren Ordnungszahlen der Elemente in der Probe ab. Je größer die mittlere Ordnungszahl der Atome in der Probe ist, desto stärker werden die eingestrahlten Elektronen gestreut und desto besser ist der Kontrast. Ist der Kontrast einer Probe zu gering, kann dieser auch durch Kontrastierung mit z.B. OsO_4 oder durch Bedampfung mit einem sehr dünnen Kohle- oder Platinfilm erhöht werden.

Die Transmissionselektronenmikroskopie wurde im Rahmen dieser Arbeit dazu verwendet sowohl die Morphologie der PMMA-Silika-Komposit-Partikel, als auch die der fluoridierten Nanopartikel zu bestimmen.

3.4 Thermogravimetrische Analyse

Bei der thermogravimetrischen Analyse (TGA) wird in Abhängigkeit von der Temperatur eine Massenänderung der Probe gemessen. Der schematische Aufbau einer TGA-Apparatur ist in Abbildung 15 gezeigt.

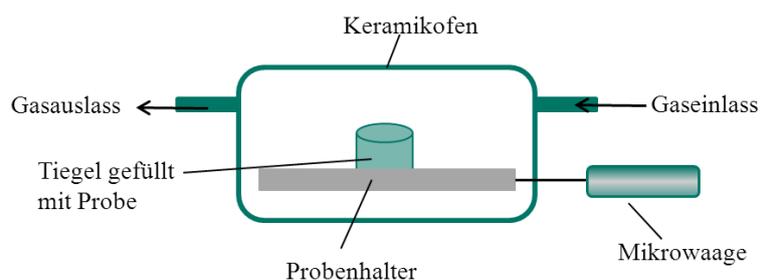


Abbildung 15: Schematischer Aufbau einer TGA-Apparatur.

Dafür wird die Probe in einem feuerfesten, inerten Tiegel an Luft oder unter Schutzgasatmosphäre durch ein eingestelltes Temperaturprogramm erhitzt. Der Tiegel ist an einer Mikrowaage befestigt, welche den Masseverlust der Probe während des Aufheizvorgangs misst. Durch thermische Zersetzungsreaktionen, Verdampfen flüchtiger Komponenten oder Aufnahme von z.B. Oxidationsprodukten nimmt die Masse der Probe zu oder ab. Die Gewichtsänderung und die Temperatur, bei der sich diese einstellt, lassen Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Probe schließen.

Um die Verkapselungseffizienz der verschiedenen modifizierten Silika-Partikel zu erhalten, wurden in dieser Arbeit sowohl PMMA-Silika-Partikel, als auch die hydrophobisierten Silika-Partikel thermogravimetrisch untersucht.

4 Experimenteller Teil

4.1 PMMA-Silika-Komposit-Nanopartikel

4.1.1 Einfluss der Tensidmenge für stabile Methylmethacrylat (MMA)-Miniemulsionen

Für die Synthese von PMMA-Partikeln unterschiedlicher Größe durch Miniemulsionspolymerisation wurden als disperse Phase 6 g MMA, 250 mg des osmotischen Reagenzes Hexadekan und 100 mg 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) (V59) ineinander gelöst. Die kontinuierliche Phase aus 24 g Wasser und verschiedenen Mengen an Natriumdodecylsulfat (SDS) (0,016 Gew.%, 0,03 Gew.%, 0,06 Gew.%, 0,12 Gew.%, 0,17 Gew.%, 0,24 Gew.%, 0,32 Gew.%, 0,50 Gew.%, 1,00 Gew.%, 1,66 Gew.%, 3,32 Gew.% relativ zu Gesamtmasse) wurde zusammen mit der Ölphase für eine Stunde kräftig gerührt. Durch Behandlung mit Ultraschall ($\frac{1}{2}$ -Zoll-Spitze, 2 min Ultraschalldauer, 90% Amplitude) unter Eiskühlung wurde eine Miniemulsion erzeugt. Die Miniemulsion wurde über Nacht bei 72 °C polymerisiert.

4.1.2 Synthese von 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MPS)-Silika-Partikeln

Die Hydrophobisierung von Ludox TMA-Silika-Partikeln mit 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan wurde entsprechend der Literatur von *Bourgeat-Lami*^[113] durchgeführt. Dafür wurden zu einer Mischung aus 50 g Ludox TMA, 50 mL Ethanol und 50 mg des Tensids SDS drei Äquivalente MPS über einen Zeitraum von 30 min langsam hinzugegeben. Zur Einstellung des Gleichgewichts wurde die Dispersion 24 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Die modifizierten Partikel wurden abfiltriert, mehrmals mit einem 1:1 Gemisch aus Wasser und Ethanol gewaschen und unter Vakuum getrocknet.

4.1.3 Synthese von Cetyltrimethylammoniumchlorid (CTMA-Cl)-Silika-Partikeln

Die Hydrophobisierung von Ludox TMA-Silika-Partikeln mit CTMA-Cl wurde entsprechend der Dissertationen von Frau *Marissa Volz*^[10] und Frau *Franka Tiarks*^[114]

durchgeführt. Dafür wurden 16 g CTMA-Cl in 250 mL demineralisiertem Wasser gelöst. 320 g Ludox TMA wurde langsam hinzugegeben und die Mischung über mehrere Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das überstehende Wasser abdekantiert und die modifizierten Partikel im Vakuum getrocknet.

4.1.4 Synthese von PMMA-MPS-Silika-Komposit-Nanopartikeln

Die Synthese der PMMA-MPS-Silika-Partikel durch radikalische Miniemulsionspolymerisation wurde, wie in Abbildung 10 dargestellt, durchgeführt. Zunächst wurden die MPS-Silika-Partikel in der Monomerphase bestehend aus MMA, Hexadekan und Initiator V59 durch Behandlung im Ultraschallbad für 2-3 h fein dispergiert. Anschließend wurde die beladene Ölphase zur kontinuierlichen Phase aus SDS und Wasser gegeben und 1 h durch starkes Rühren voremulgiert. Durch Behandlung mit Ultraschall (½-Zoll Spitze, 2 min Ultraschalldauer, 90% Amplitude) unter Eiskühlung wurde eine Miniemulsion erzeugt. Die Miniemulsion wurde über Nacht bei 72 °C polymerisiert.

4.1.4.1 Einfluss der MPS-Silika-Menge auf die Größen und die Morphologie der Komposit-Partikel

Um den Einfluss der in der Monomerphase dispergierten MPS-Silika-Menge auf die Größen und die Morphologie der Partikel zu untersuchen, wurden Miniemulsionen, wie unter 4.1.4 beschrieben, synthetisiert. Es wurden Mengen von 3 Gew.%, 5 Gew.%, 10 Gew.%, 20 Gew.%, 30 Gew.% und 40 Gew.% MPS-Silika relativ zur dispersen Phase in der Monomerphase dispergiert. Diese bestand aus 6 g MMA, 240 mg HD und 100 mg V59. Die wässrige, kontinuierliche Phase wurde aus 24 g demineralisiertem Wasser und 72 mg SDS hergestellt.

4.1.4.2 Einfluss der Tensidmenge, des Hexadekangehalts und der Schallzeit auf die Partikelgrößen

Um den Einfluss der Tensidmenge, des Hexadekangehalts und der Schallzeit auf die Partikelgrößen zu untersuchen, wurden beladene Miniemulsionen, wie unter 4.1.4 beschrieben, synthetisiert. Die MPS-Silika-Menge betrug jeweils 20 Gew.% relativ zur dispersen Phase. Bei den Miniemulsionen, für welche die Tensidmenge variiert wurde, bestand die Monomerphase aus 6 g MMA, 240 mg HD und 100 mg V59. Die SDS Menge

wurde zwischen 0,8 Gew.% und 2,3 Gew.% (0,8 Gew.%, 1,0 Gew.%, 1,2 Gew.%, 1,5 Gew.%, 2,3 Gew.%) zur dispersen Phase variiert. Das SDS wurde jeweils in 24 g demineralisiertem Wasser gelöst. Die Miniemulsionen mit unterschiedlichem Gehalt an SDS wurden einmal 2 min ($\frac{1}{2}$ -Zoll-Spitze, 90% Amplitude) mit Ultraschall behandelt und einmal 4 min ($\frac{1}{2}$ -Zoll-Spitze, 90% Amplitude), um den Einfluss des Energieeintrags zu untersuchen.

Bei den Miniemulsionen mit unterschiedlichem HD-Gehalt bestand die Monomerphase aus 6 g MMA und 100 mg V59. Hexadekan wurde in Mengen von 2,0 Gew.%, 2,6 Gew.%, 4,0 Gew.%, 5,3 Gew.% und 6,6 Gew.% bezogen auf die disperse Phase hinzugegeben. Die SDS Konzentration in 24 g Wasser betrug 1,2 Gew.% zur dispersen Phase.

4.1.4.3 Kinetische Untersuchungen der Polymerisation von MPS-Silika beladenen MMA-Miniemulsionen

Um die kalorimetrischen Messungen mit MPS-Silika beladenen MMA-Miniemulsionen durchzuführen, wurden Miniemulsionen, wie unter 4.1.4 beschrieben, synthetisiert. Es wurden Mengen von 5 Gew.%, 10 Gew.% und 20 Gew.% an MPS-Silika in der Monomerphase dispergiert. Diese bestand aus 6 g MMA, 240 mg HD und 100 mg V59. Die kontinuierliche Phase bildete jeweils eine Lösung aus 60 mg SDS in 24 g Wasser. Für die Messungen wurde 1 mL der Dispersion sofort nach der Emulgierung mit Ultraschall in ein Kalorimetergläschen gefüllt und in das Kalorimeter gestellt. Dort wurden die Proben bei 72 °C polymerisiert.

4.1.5 Synthese von PMMA-(CTMA-Cl)-Silika-Komposit-Partikeln

Die Synthese von PMMA-(CTMA-Cl)-Silika-Komposit-Partikeln durch radikalische Miniemulsionspolymerisation wurde, wie unter Abbildung 10 dargestellt, durchgeführt. Zunächst wurden die (CTMA-Cl)-Silika-Partikel in der Monomerphase bestehend aus MMA, 4-Vinylpyridin, Hexadekan und Initiator V59 fein dispergiert. Anschließend wurde die beladene Ölphase zur kontinuierlichen Phase aus Lutensol AT50 in Wasser gegeben und 1 h durch starkes Rühren voremulgiert. Durch Behandlung mit Ultraschall ($\frac{1}{2}$ -Zoll Spitze, 2 min Ultraschalldauer, 90% Amplitude) unter Eiskühlung wurde eine Miniemulsion erzeugt. Die Miniemulsion wurde über Nacht bei 72 °C polymerisiert.

4.1.5.1 Einfluss der (CTMA-Cl)-Silika-Menge auf die Größen und die Morphologie der Komposit-Partikel

Um den Einfluss der in der Monomerphase dispergierten (CTMA-Cl)-Silika-Menge auf die Größen und die Morphologie der Partikel zu untersuchen, wurden Miniemulsionen, wie unter 4.1.5 beschrieben, synthetisiert. Es wurden 1 Gew.%, 5 Gew.%, 10 Gew.%, 20 Gew.%, 30 Gew.% und 40 Gew.% (CTMA-Cl)-Silika relativ zur dispersen Phase in der Monomerphase dispergiert. Diese bestand aus 5 g MMA, 1 g 4-Vinylpyridin, 240 mg Hexadekan und 100 mg V59. Die wässrige kontinuierliche Phase wurde aus 24 g demineralisiertem Wasser und 200 mg Lutensol AT50 hergestellt.

4.1.5.2 Einfluss der Tensidmenge und der Schallzeit auf die Partikelgrößen

Um den Einfluss der Tensidmenge und der Schallzeit auf die Partikelgrößen zu untersuchen, wurden beladene Miniemulsionen, wie unter 4.1.5 beschrieben, synthetisiert. Die (CTMA-Cl)-Silika-Menge betrug jeweils 20 Gew.% relativ zur dispersen Phase. Für die Miniemulsionen, bei welchen die Tensidmenge variiert wurde, bestand die Monomerphase aus 5 g MMA, 1 g 4-VP, 240 mg HD und 100 mg V59. Die Lutensol AT50 Menge wurde zwischen 1,6 Gew.% und 8,3 Gew.% (1,6 Gew.%, 2,5 Gew.%, 3,3 Gew.%, 5,0 Gew.%, 8,3 Gew.%) relativ zur dispersen Phase variiert. Das Lutensol AT50 wurde jeweils in 24 g demineralisiertem Wasser gelöst. Die Miniemulsionen mit unterschiedlichem Gehalt an Lutensol AT50 wurden einmal 2 min ($\frac{1}{2}$ -Zoll-Spitze, 90% Amplitude) mit Ultraschall behandelt und einmal 4 min ($\frac{1}{2}$ -Zoll-Spitze, 90% Amplitude), um den Einfluss des Energieeintrags zu untersuchen.

4.1.5.3 Einfluss der Comonomermenge auf die Partikelgröße und die Verkapselungseffizienz

Um den Einfluss der Comonomermenge auf die Partikelgröße und die Verkapselungseffizienz zu untersuchen, wurden beladene Miniemulsionen, wie unter 4.1.5 beschrieben, synthetisiert. Die 4-VP Menge wurde zwischen 0,3 g und 1,0 g (0,3 g; 0,5 g; 0,8 g; 1,0 g) variiert. Die Gesamtmenge an Monomer betrug jeweils 6 g. Die (CTMA-Cl)-Silika Menge wurde bei 10 Gew.% konstant gehalten. Die Monomerphase bestand aus $6 - x$ g MMA, x g 4-VP, 240 mg HD und 100 mg V59 $x = 0,3$ g, 0,5 g, 0,7 g,

1,0 g. Die kontinuierliche Phase war eine Lösung aus 24 g demineralisiertem Wasser und 200 mg Lutensol AT50.

4.1.5.4 Kinetische Untersuchungen der Polymerisation von (CTMA-Cl)-Silika beladenen MMA-Miniemulsionen

Für die kalorimetrischen Messungen der radikalischen Copolymerisation von 4-VP und MMA wurden Miniemulsionen mit unterschiedlichem Gehalt an 4-VP ohne Silika-Dispergierung synthetisiert. Die Mengen an 4-VP betragen 0,3 g, 0,5 g, 0,8 g und 1,0 g. Die Monomermenge war auf 6 g festgesetzt. Die disperse Phase bestand somit aus $6 - x$ g MMA, x g 4-VP, 240 mg HD und 100 mg V59 mit $x = 0,3$ g, 0,5 g, 0,7 g, 1,0 g. Die kontinuierliche Phase war eine Lösung aus 24 g demineralisiertem Wasser und 200 mg Lutensol AT50. Für die Messungen wurde jeweils 1 mL der Miniemulsion sofort nach der Emulgierung mit Ultraschall in ein Kalorimetergläschen gefüllt und in das Kalorimeter gestellt. Dort wurden die Proben bei 72 °C polymerisiert.

Um die kalorimetrischen Messungen mit (CTMA-Cl)-Silika beladenen MMA-Miniemulsionen durchzuführen, wurden Miniemulsionen, wie unter 4.1.5 beschrieben, synthetisiert. Es wurden 1 Gew.%, 5 Gew.%, 10 Gew.% und 20 Gew.% an (CTMA-Cl)-Silika in der Monomerphase bestehend aus 5 g MMA, 1 g 4-VP, 240 mg HD und 100 mg V59 dispergiert. Die kontinuierliche Phase bildete jeweils eine Lösung aus 200 mg Lutensol AT50 in 24 g Wasser. Für die Messungen im Kalorimeter wurde jeweils 1 mL der Miniemulsion sofort nach der Behandlung im Ultraschall in ein Kalorimetergläschen gefüllt und in das Kalorimeter gestellt. Dort wurden die Proben bei 72 °C polymerisiert.

4.1.6 Verkapselung von modifiziertem Silika durch den Fission/Fusion-Prozess

Die Verkapselung von Silika durch den Fission/Fusion-Prozess wurde, wie in Abbildung 11 dargestellt, durchgeführt. Nach der Modifizierung der Silika-Partikel wurden diese in einer wässrigen Suspension zu einer Monomerminiemulsion gegeben. Die Ölphase der Miniemulsion bestand aus Monomer, dem osmotischen Reagenz Hexadekan und dem öllöslichen Initiator V59. Die wässrige Phase bildete eine Lösung aus CTMA-Cl bzw. SDS in Wasser. Anschließend wurde die Mischung aus Silika und

Monomerminiemulsion mehrere Male mittels Ultraschall emulgiert ($\frac{1}{2}$ -Zoll-Spitze, 2 min Ultraschalldauer, 90% Amplitude) und dazwischen jeweils für eine Stunde gerührt. Durch diesen Fission/Fusion-Prozess entstanden mit Silika gefüllte Monomertropfen, die anschließend bei 72 °C polymerisiert wurden.

4.1.6.1 Verkapselung von MPS-Silika durch den Fission/Fusion-Prozess

Für die Verkapselung von MPS-Silika durch den Fission/Fusion-Prozess wurden 2,4 g getrocknete MPS-Silika-Partikel in einer Lösung aus 27 g demineralisiertem Wasser und 0,4 g SDS dispergiert. Die disperse Phase der MMA-Miniemulsion bestand aus 6 g MMA, 240 mg HD und 100 mg V59. Die kontinuierliche Phase bildete eine Lösung aus 72 mg SDS in 24 g demineralisiertem Wasser. Der pH-Wert der wässrigen Phase wurde auf 10 eingestellt. Die Miniemulsion wurde mittels Ultraschallmulgierung ($\frac{1}{2}$ -Zoll-Spitze, 2 min Ultraschalldauer, 90% Amplitude) unter Eiskühlung erzeugt. Anschließend wurde die Silika-Dispersion langsam zur Miniemulsion getropft und 1 h gerührt. Dann wurde die Mischung mit Ultraschall emulgiert ($\frac{1}{2}$ -Zoll-Spitze, 2 min Ultraschalldauer, 90% Amplitude). Das Rühren und darauffolgende Emulgieren wurde nochmals wiederholt. Die beladene Miniemulsion wurde über Nacht bei 72 °C polymerisiert.

4.1.6.2 Verkapselung von (CTMA-Cl)-Silika durch den Fission/Fusion-Prozess

Für die Verkapselung von (CTMA-Cl)-Silika durch den Fission/Fusion-Prozess wurde das Ludox TMA frisch hydrophobisiert und nicht getrocknet. Dafür wurden 6,4 g (4,2 g und 2,1 g) Ludox TMA zu einer Lösung aus 0,33 g CTMA-Cl (0,21 g und 0,11 g) und 5 g (3,3 g und 1,6 g) demineralisiertem Wasser gegeben und eine halbe Stunde gerührt. Anschließend wurde die Dispersion unter Eiskühlung geschallt ($\frac{1}{2}$ -Zoll-Spitze, je 30 s Ultraschalldauer; 30%, 50%, 90%, 90% Amplitude). Die disperse Phase der MMA-Miniemulsion bestand aus 2,5 g MMA, 0,5 g 4-VP, 120 mg HD und 72 mg V59. Die kontinuierliche Phase bildete eine Lösung aus 30 mg CTMA-Cl in 20 g demineralisiertem Wasser. Der pH-Wert der wässrigen Phase wurde auf 10 eingestellt. Die Miniemulsion wurde durch Emulgierung mittels Ultraschall ($\frac{1}{2}$ -Zoll-Spitze, 2 min Ultraschalldauer, 90% Amplitude) unter Eiskühlung gebildet. Anschließend wurde die Silika-Dispersion langsam

zur Miniemulsion getropft und 1 h gerührt. Dann wurde die Mischung im Ultraschall emulgiert ($\frac{1}{2}$ -Zoll-Spitze, 2 min, 90% Amplitude). Das Rühren und darauffolgende Emulgieren wurde nochmals wiederholt. Die beladene Miniemulsion wurde über Nacht bei 72 °C polymerisiert.

4.2 Fluorierte Nanopartikel

4.2.1 Nanopartikeln aus fluorierten Monomeren unter Verwendung des Miniemulsionsprozess

Die Synthese von fluorierten Nanopartikeln durch Miniemulsionspolymerisation wurde, wie in Abbildung 8 dargestellt, durchgeführt. Dafür wurden 600 mg des fluorierten Monomers, 30 mg des osmotischen Reagenz Perfluoromethyldekalin (PFMD), 0,6 mg Fluoreszenzfarbstoff BODIPY 1 und 10 mg Initiator V59 ineinander gelöst und bildeten die dispergierte Phase der Miniemulsion. Diese wurde zu der kontinuierlichen Phase aus 2,4 g demineralisiertem Wasser und 15 mg Natriumdodecylsulfat (SDS) gegeben und 1 h unter kräftigem, mechanischem Rühren präemulgiert. Durch Behandlung mit Ultraschall (Mikrospitze, 3 min Ultraschalldauer mit 30 s Puls, 10 s Pause, 70% Amplitude) unter Eiskühlung wurde eine Miniemulsion erzeugt. Diese wurde über Nacht bei 72 °C polymerisiert.

Folgende fluorierte Monomere wurden zur Synthese fluoriertes Nanopartikel durch Miniemulsionspolymerisation verwendet:

- a) 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctylacrylat (TFOA)
- b) 1H,1H,2H,2H-Perfluorodecylacrylat (PFDA)
- c) 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctylmethacrylat (TFOMA)
- d) 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Heptadecafluorodecylmethacrylat (HFDMA)
- e) 2,2,2-Trifluorethylmethacrylat (TFEMA)
- f) 2,2,3,3,3-Pentafluoropropylmethacrylat (PFPPMA)
- g) 2,3,4,5,6-Pentafluorostyrol (PFS)

4.2.2 Nanopartikel aus fluorierten Monomeren – ausgewählte Monomere

4.2.2.1 Stabilisierungsverhalten verschiedener Tenside

Für die disperse Phase der Miniemulsionen, bestehend aus 600 mg des fluorierten Monomers (PFDA, TFOMA bzw. PFS), 30 mg des osmotischen Reagenzes PFMD, 0,6 mg BODIPY 1 und 10 mg Initiator V59, wurden die Komponenten ineinander gelöst. Die Ölphase wurde zu der kontinuierlichen Phase aus 2,4 g demineralisiertem Wasser und 2,5 Gew.% des jeweiligen Tensids gegeben und 1 h unter voremulgiert. Durch

Emulgierung mittels Ultraschall (Mikrospitze, 3 min Ultraschalldauer mit 30 s Puls, 10 s Pause, 70% Amplitude) unter Eiskühlung wurde eine Miniemulsion erzeugt. Die Miniemulsion wurde über Nacht bei 72 °C polymerisiert.

Folgende Tenside wurden zur Stabilisierung der Miniemulsion verwendet:

- a) Natriumdodecylsulfat (SDS)
- b) Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB)
- c) Didodecyldimethylammoniumbromid (DDAB)
- d) Perfluorononansäure (PFNS)
- e) Zonyl FSO-100
- f) Tergitol NPX (2-[2-(4-Nonylphenoxy)ethoxy]ethanol) + CTAB
(im Masseverhältnis 3:1)^[115]
- g) Zonyl FSO-100 (Ethoxyliertes, nichtionisches Fluorotensid) + DDAB
(im Masseverhältnis 1:2)^[116]

Alle Tenside waren in Wasser löslich.

4.2.2.2 Einfluss des SDS-Gehalts auf die Partikelgröße

Die Synthese der Miniemulsionen wurde analog zu Abschnitt 4.2.2.1 durchgeführt. Allerdings wurde für PFS-Partikel die Tensidkonzentration zwischen 0,3 Gew.% und 2,5 Gew.% bezogen auf die disperse Phase variiert. Für das Monomer PFDA betragen die SDS-Mengen zwischen 0,5 Gew.% und 5,7 Gew.% und für das fluoriierte Methacrylat HFDMA zwischen 1,0 Gew.% und 3,5 Gew.% relativ zur Monomerphase.

4.2.3 Copolymerisation von fluorierten Monomeren mit Acrylsäure

Die Synthese der Miniemulsionen wurde analog zu Abschnitt 4.2.2.1 durchgeführt. Zur Stabilisierung der Tröpfchen wurden 15 mg SDS eingesetzt. Die Menge an Initiator V59 betrug 10 mg und 30 mg an PFMD wurden als osmotisches Reagenz hinzugefügt. Es wurden mit PFS, HFDMA und PFDA jeweils Ansätze mit 0 Gew.%, 1 Gew.%, 3 Gew.% und 5 Gew.% Acrylsäure als Comonomer bezogen auf die dispergierte Phase synthetisiert. Fluoreszenzfarbstoff wurde bei diesen Proben keiner verwendet.

4.2.4 Kinetische Untersuchungen der Miniemulsionspolymerisation von fluorierten Monomeren

Die Synthese der Miniemulsionen wurde analog zu Abschnitt 4.2.2.1 durchgeführt. Es wurden Proben jeweils mit PFS, HFDMA und PFDA als Monomer und 2,5 Gew.% an SDS synthetisiert. Die Polymerisation der Proben wurde in einem μ RC-Mikro-Reaktionskalorimeter durchgeführt. Nach der Behandlung mit Ultraschall wurden 1 mL der Miniemulsion in ein Kalorimetergläschen gefüllt und in das Kalorimeter gestellt. Dort wurden die Proben bei 72 °C polymerisiert.

4.2.5 Kinetische Untersuchungen der Copolymerisation von fluorierten Monomeren mit 3 Gew.% Acrylsäure

Die kinetischen Messungen der Copolymerisation von PFS, HFDMA und PFDA mit 3 Gew.% an Acrylsäure wurden analog zu 4.2.4 durchgeführt. Die Synthese der Miniemulsionen wurde analog zu Abschnitt 4.2.2.1 mit einer Monomermischung von jeweils 582 mg fluoriertem Monomer und 18 mg an Acrylsäure durchgeführt. Zur Stabilisierung dienten wiederum 2,5 Gew.% an SDS.

4.2.6 Zellexperimente mit fluorierten Homopolymerpartikeln und Copolymerpartikeln

Die Zellexperimente wurden von Herrn xxx durchgeführt. Die fluorierten Partikel wurden auf ihre Toxizität gegenüber Zellen und ihr Aufnahmeverhalten in die Zellen getestet. Als Zelllinien wurden HeLa-Zellen und mesenchymale Stammzellen (MSC-Zellen) verwendet. Zunächst wurden die Zellen mit $0,2 \times 10^6$ Zellen/Well mit einem Inkubationsvolumen von 2 mL ausgesät. Nach einem Tag erfolgte die Partikelzugabe mit einer Konzentration von 75 μ g/mL. Die anschließende Inkubationszeit betrug 20 h. Nach einer 7 AAD-Färbung von 20 min wurden die Zellen im FACS vermessen. Es erfolgte jeweils eine 3-fach Bestimmung. Zusätzlich wurde zu jeder Messung eine Negativkontrolle ohne Partikelzugabe durchgeführt.

Die Partikel, welche für die Zellexperimente verwendet wurden, sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Tabelle 1: Charakteristika, der für die Zellexperimente verwendeten Partikel.

Polymer	Anteil AA [Gew.%]
PFS	0
PFS- <i>co</i> -AA	3
HFDMA	0
HFDMA- <i>co</i> -AA	3
PFDA	0
PFDA- <i>co</i> -AA	3

Die Partikel wurden vor der Zugabe zu den Zellen zwei Tage durch Dialyse aufgereinigt.

4.2.7 Proteinadsorption an fluorierten Nanopartikeln

Für die Untersuchung der Adsorption von Proteinen aus Humanem Serum (HS) auf fluorierte Homopolymerpartikel und Polymerpartikeln aus fluoriertem Monomer-*co*-Acrylsäure mittels ITC wurden dieselben Partikel verwendet, wie für die Zellexperimente unter 4.2.6. Es wurden hierbei immer Vergleiche von Homopolymerpartikeln und mit 3 Gew.% AA funktionalisierten, fluorierten Nanopartikeln durchgeführt. Eine Partikeldispersion mit einem Feststoffgehalt von 1 g/L wurde unter ständigem Rühren bei 25 °C wurde mit HS titriert. Die Titration erfolgte in 50 Schritten mit je 5 µL.

4.3 Verwendete Charakterisierungsmethoden und Geräte

Transmissionselektronenmikroskopie:

Die transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen (*Zeiss EM902*) wurden zur Bestimmung der Partikelmorphologien bei einer Beschleunigungsspannung von 80 kV durchgeführt. Hierfür wurden 4 µL der Dispersionen mit 1 mL Wasser verdünnt und ein Tropfen davon auf ein kohlenstoffbeschichtetes Kupfer-Grid getropft. Es folgte ein Trocknen der Probe bei Raumtemperatur über Nacht. Empfindliche Polyacrylat- und Polymethacrylatproben wurden zum Schutz zusätzlich mit Kohle bedampft.

Dynamische Lichtstreuung:

Zur Bestimmung der Partikelgrößen und Partikelgrößenverteilungen wurde das DLS-Gerät *Nicomp 380 Submicron Particle Sizer* (Nicomp Particle Sizing Systems, USA) verwendet. Die Dispersionen wurden mit Wasser verdünnt und in einer Polystyrol-Küvette bei einem Streuwinkel von 90° und einer Temperatur von 23 °C vermessen.

Reaktionskalorimetrie:

Für die reaktionskalorimetrischen Messungen wurde ein μ RC-Mikro-Reaktionskalorimeter (Thermal Hazard Technology, UK) verwendet. Nach dem Dispergierungsprozess wurde 1 mL der Miniemulsion in ein Kalorimetergläschen gefüllt. Dieses wurde in den Aluminiumblock des Kalorimeters gestellt und die Polymerisation wurde bei 72 °C unter konstantem Rühren bis zum Erreichen eines konstanten Wärmeflusses nahe Null beobachtet. Durch Mehrfachmessungen wurde die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse kontrolliert. Die in Tabelle 2 aufgelisteten Parameter wurden zur Berechnung und Auswertung der Daten verwendet.

Nach dem Einsetzen der zu messenden Miniemulsion in das Kalorimeter ist zunächst ein negativer Ausschlag in der Wärmekurve zu beobachten. Dieser Peak ist messtechnisch bedingt und auf das Einstellen des thermischen Gleichgewichts zurückzuführen. Der Nullwert $t = 0$ wird daher nach dem Einschwingen gesetzt.

Tabelle 2: Übersicht über die verwendeten Parameter.

Parameter	Tabellenwert	
ρ (MMA)	0,94 g·cm ⁻³	
ρ (PMMA)	1,19 g·cm ⁻³	
k_p (MMA) bei 70°C	1041 l·mol ⁻¹	[109]
ΔH_p (MMA)	-58 kJ·mol ⁻¹	[109]

Infrarotspektroskopie (FT-IR):

Die Infrarotspektren wurden an einem *Spectrum BX Spectrometer* (Perkin Elmer) erstellt. Dafür wurden ca. 3 mg der Probe mit KBr zu einem Pressling verarbeitet und ein Spektrum von 4000 cm⁻¹ bis 400 cm⁻¹ angefertigt.

Messung des Feststoffgehaltes:

Zur gravimetrischen Bestimmung des Feststoffgehaltes wurde ca. 1 g der Dispersion auf eine Aluminium-Waagschale getropft und mit der Feststoffwaage (Kern) getrocknet und gleichzeitig gewogen.

Thermische Analyse:

Thermogravimetrische Analyse (TGA)/ Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC):

Die thermogravimetrischen Analysen wurden bei einer Heizrate von $20 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ (TGA 851; Mettler-Toledo) durchgeführt. Für die Bestimmung der Verkapselungseffizienz wurde ein Temperaturbereich von 25 °C bis 800 °C , bei den fluorierten Nanopartikeln ein Bereich von 25°C bis 900°C analysiert

Die DSCs (DSC 822, Mettler-Toledo) zur Bestimmung der Glaspunkte der fluorierten Polymere wurden bei einer Heizrate von $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ im Bereich von -140°C bis 250 °C gefahren. Es wurden jeweils Probenmengen von 10 mg verwendet.

Bestimmung des Benetzungswinkels durch Pulverschüttung:

Der Benetzungswinkel der modifizierten Silika-Partikel in MMA wurde mittels Pulverschüttung an einem *DCAT 21* von DataPhysics bestimmt. Dafür wurden die Partikel in ein Messröhrchen gefüllt und mit einem kleinen Gewicht (ca. 17 g) verdichtet. Das erste Röhrchen wurde an eine im Gerät integrierte Waage gehängt und in *n*-Hexan eingetaucht. Aus der Steighöhe und der Gewichtszunahme durch das aufgesogene *n*-Hexan wurde über die Software DataPhysics die Kapillarkonstante für *n*-Hexan bestimmt (ideale Benetzung). Aus der Kapillarkonstante für die ideale Benetzung und der Steighöhe des MMA, konnte dann der Benetzungswinkel berechnet werden. Die Messungen und Auswertungen erfolgten im Arbeitskreis von Prof. Schuchmann (KIT Karlsruhe).

Isotherme Titrationskalorimetrie (ITC):

Die Messungen am isothermen Titrationskalorimeter *CSC 4200* (Calorimetry Science Corporation) wurden bei 25 °C mit einem totalen Volumen von $250 \text{ }\mu\text{L}$ in 50 Schritten von je $5 \text{ }\mu\text{L}$ durchgeführt. Zwischen den einzelnen Titrierschritten wurde jeweils eine Pause von 300 s gewährt zum Einstellen des Gleichgewichts.

Zeta-Potential-Messungen:

Die Zeta-Potentiale der fluorierten Nanopartikel wurden an einem *Nicomp Zeta Sizer* (Nicomp Particle Sizing Systems, USA) in einer 10^{-3} M KCl-Lösung bei 23°C bestimmt.

Partikelladungsdetektion:

Durch Titration mit der Polyelektrolytlösung PDADMAC wurde die Anzahl an COOH-Gruppen auf der Oberfläche der Partikel bestimmt. Der Partikelladungsdetektor stammt von der Firma Müttek GmbH mit einem automatischen Titrator von Metrohm AG, Schweiz. Für die Messungen wurden jeweils 10 mL der gereinigten Latexdispersion mit einem Feststoffgehalt von 1 g/L eingesetzt. Die Anzahl an funktionellen Gruppen wurde dann über den Verbrauch an Polyelektrolyt berechnet^[22, 24, 117].

Oberflächenspannungsmessung:

Die Oberflächenspannung der Dispersionen wurde an dem Tensiometer *DCAT 21* von Datapysics mit der DuNouy-Ringmethode bei 20 °C bestimmt. Der Radius des Pt-Ir Rings beträgt 4,85 mm und die Stärke des Drahtes 0,15 mm.

Bestimmung der Dichte über ein Pyknometer:

Für die Dichtebestimmung der fluorierten Polymere wurde das Pyknometer zunächst leer, dann mit Wasser und zuletzt mit den verschiedenen Dispersionen gefüllt bei 25 °C gewogen. Mit diesen drei Werten, der Dichte von Wasser und dem Feststoffgehalt der Dispersion kann die Dichte des fluorierten Polymers berechnet werden.

4.4 Verzeichnis verwendeter Chemikalien

Sämtliche in der Dissertation verwendete Chemikalien sind in Tabelle 3 aufgeführt und kommerziell erhältlich, falls nicht anders vermerkt.

Tabelle 3: Verwendete Chemikalien.

Bezeichnung	Abkürzung	Hersteller	Reinheit
Perfluormethyldecalin	PFMD	Sigma-Aldrich	80%
4,4-Difluoro-4-Bor-3a,4a-Diaza-s-Indacen	BODIPY-1	Von Dr. Andrey Turshatov synthetisiert	
2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril)	V59	Wako	
Natriumdodecylsulfat	SDS	Merck	
3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctylacrylat	TFOA	Sigma-Aldrich	97%
1H,1H,2H,2H-Perfluorodecylacrylat	PFDA	Sigma-Aldrich	97%
3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctylmethacrylat	TFOMA	Sigma-Aldrich	97%
3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,10,10,10-Heptadecafluorodecylmethacrylat	HFDMA	Sigma-Aldrich	97%
2,2,2-Trifluorethylmethacrylat	TFEMA	Sigma-Aldrich	
2,2,3,3,3-Pentafluoropropylmethacrylat	PFPPMA	Sigma-Aldrich	97%
2,3,4,5,6-Pentafluorstyrol	PFS	Sigma-Aldrich	99%
Cetyltrimethylammoniumbromid	CTAB	Sigma-Aldrich	<99%
Didodecyldimethylammoniumbromid	DDAB	Sigma-Aldrich	98%
Perfluorononansäure	PFNS	Höchst	99,5%
Zonyl FSO-100 (Ethoxyliertes, nichtionisches Fluorotensid)		Sigma-Aldrich	
2-[2-(4-Nonylphenoxy)ethoxy]ethanol	Tergitol NPX	Sigma-Aldrich	
Acrylsäure	AA	Sigma-Aldrich	99%
Methylmethacrylat	MMA	Merck	>99%
4-Vinylpyridin	4-VP	Acros	95%
Hexadekan	HD	Sigma-Aldrich	99%
3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan	MPS	Sigma-Aldrich	98%
Ethanol abs.		Sigma-Aldrich	>99,8%
Ludox TMA		Sigma-Aldrich	34 Gew.%
Cetyltrimethylammoniumchlorid	CTMA-Cl	Fluka	>98%
Lutensol AT50		BASF	

5 Resultate und Diskussion

5.1 PMMA-Silika-Komposit-Partikel

Im Rahmen des DFG-Schwerpunktprojektes „Kolloidverfahrenstechnik“ war das Ziel, den Prozess der Synthese von PMMA-Silika-Komposit-Partikeln hergestellt durch radikalische Miniemulsionspolymerisation mit Emulgieren im Ultraschall vom Labormaßstab auf einen größeren Maßstab mit Emulgieren im Hochdruckhomogenisator zu übertragen. Im Vordergrund stand dabei zum einen eine geeignete Funktionalisierung für hydrophile Silika-Partikel zu finden, die in einem größeren Maßstab (0,5 – 1 kg) durchzuführen ist. Hierbei musste ein nicht reversibles Aggregieren der modifizierten Partikel vermieden werden. Des Weiteren sollte zunächst über das Emulgieren mit Ultraschall eine mit Silika beladene MMA-Miniemulsion hergestellt werden. Aus einer anschließenden Polymerisation des Methylmethacrylat zu PMMA resultierten Kern-Schale-Partikeln. In Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Heike Schuchmann vom KIT in Karlsruhe sollte das etablierte System durch Emulgierung im Hochdruckhomogenisator aufskaliert werden. Hierbei stand besonders die Abrasion der Blenden des Hochdruckhomogenisators durch die Silika-Partikel unter Beobachtung. Durch veränderte Prozessführungen und den Einsatz neuer Blenden kann die Abrasion vermindert bzw. vermieden werden. Um den Aufskalierungsprozess und die Prozessführung im Hochdruckhomogenisator gezielter beeinflussen zu können, war zudem die genaue Charakterisierung und die Untersuchung der Kinetik des verwendeten Systems erforderlich.

5.1.1 Einfluss der Tensidmenge für stabile MMA-Miniemulsionen

Wie in Kapitel 2.1.2.2 beschrieben, findet der Tropfenaufbruch beim Emulgieren im Hochdruckhomogenisator innerhalb von Millisekunden statt und die gebildeten Monomertröpfchen müssen sehr schnell stabilisiert werden. Damit dies ermöglicht werden kann, werden für die Bildung von Miniemulsionen in Hochdrucksystemen hohe Tensidkonzentrationen eingesetzt. Dies spricht allerdings gegen das Prinzip der Miniemulsionspolymerisation, bei dem mit Tensidmengen unterhalb der cmc gearbeitet wird. Somit wurde noch vor dem Beladen der Miniemulsionen mit Silika durch

Bestimmung von $A_{\text{Oberfl,MAX}}$ (größtmögliche von einem Tensidmolekül stabilisierte Fläche) und $A_{\text{Oberfl,MIN}}$ (Oberfläche minimal mit Tensid für eine Miniemulsionspolymerisation belegt) der Konzentrationsbereich an SDS festgelegt, in dem auch beim Hochdruckhomogenisieren stabile MMA-Miniemulsionen gebildet werden können. Ist die SDS-Konzentration kleiner als die Konzentration bei der $A_{\text{Oberfl,MAX}}$ eintritt, so kommt es zur Koaleszenz der Tröpfchen, liegt sie über der Konzentration für $A_{\text{Oberfl,MIN}}$, so befindet man sich im Bereich der Emulsionspolymerisation.

Für die Bestimmung von $A_{\text{Oberfl,MAX}}$ wurden Miniemulsionen mit dem recht hydrophilen Monomer Methylmethacrylat synthetisiert. Dabei wurde der Gehalt an SDS zwischen 0,016 Gew.% und 3,32 Gew.% relativ zur Gesamtmasse variiert. Um die Bildung von Sekundärpartikeln zu vermeiden, wurde der öllösliche Initiator V59 verwendet. Für den Tropfenbruch wurde das Ultraschallmulgieren gewählt. Die Partikelgrößen wurden durch DLS-Messungen bestimmt. Zudem wurde die Oberflächenspannung der Dispersionen durch die Du-Noüy-Ringmethode ermittelt. Dabei wird die Kraft einer von einem Pt-Ir-Ring mit Durchmesser 4,85 mm hochgezogenen und hinuntergedrückten Flüssigkeitslamelle gemessen. Die Werte von $A_{\text{Oberfl,MAX}}$ wurden anhand von Gleichung 3 und mit dem Korrekturfaktor $k = 0,8^{[60]}$ berechnet. Tabelle 4 zeigt die Partikelgrößen, die Oberflächenspannung, $A_{\text{Oberfl,MAX}}$ -Werte sowie den Umsatz der Reaktionen in Abhängigkeit von der SDS-Konzentration.

Wie in Tabelle 4 zu erkennen ist, weisen die Partikel eine Größe zwischen 49 nm und 285 nm auf. Je größer die zur Stabilisierung bereitgestellte Menge an SDS ist, desto kleiner sind die Partikel und desto niedriger ist die Grenzflächenspannung. Durch die gewählte Schallzeit von 2 min wurde der Gleichgewichtszustand erreicht und die Größe der Partikel ist nur von der Tensidkonzentration abhängig.

Die Zunahme der Partikelgröße bei geringeren Tensidkonzentrationen wird auch durch die TEM-Aufnahmen in Abbildung 16 bestätigt. Die Proben wurden vor der Betrachtung im TEM mit Kohle bedampft, damit das empfindliche PMMA im Elektronenstrahl nicht zerstört wird. Auf Grund der Bedampfung erscheinen manche Partikel hohl. Dies ist allerdings nur ein visueller Effekt.

Tabelle 4: Variation der SDS-Konzentration und deren Einfluss auf charakteristische Parameter der Polymerpartikel.

Probe	c(SDS) [Gew.% zur Gesamtmasse]	Partikel- größe ^[a] [nm]	A _{Oberfl,MAX} [nm ²]	Oberflächen- spannung ^[b] [mN·m ⁻¹]	Umsatz ^[c] [%]
CaW-SiM-139	3,32	49	0,36	35,6	99,9
CaW-SiM-136	1,66	64	0,49	36,3	99,2
CaW-SiM-135	1,00	68	0,76	38,2	98,3
CaW-SiM-134	0,50	77	1,27	46,1	97,2
CaW-SiM-140	0,32	81	1,81	50,5	99,2
CaW-SiM-133	0,25	85	2,95	53,9	99,8
CaW-SiM-138	0,17	93	2,96	56,4	99,7
CaW-SiM-130	0,12	101	3,84	60,1	98,3
CaW-SiM-131	0,06	154	5,21	61,3	95,4
CaW-SiM-132	0,03	195	7,91	61,5	94,3
CaW-SiM-137	0,016	258	10,24	64,9	89,9

[a] Die Partikelgrößen wurde mittels DLS-Messungen bestimmt.

[b] Die Oberflächenspannung wurde durch die Du-Noüy-Ringmethode ermittelt.

[c] Der Umsatz wurde über den gemessenen Feststoffgehalt berechnet.

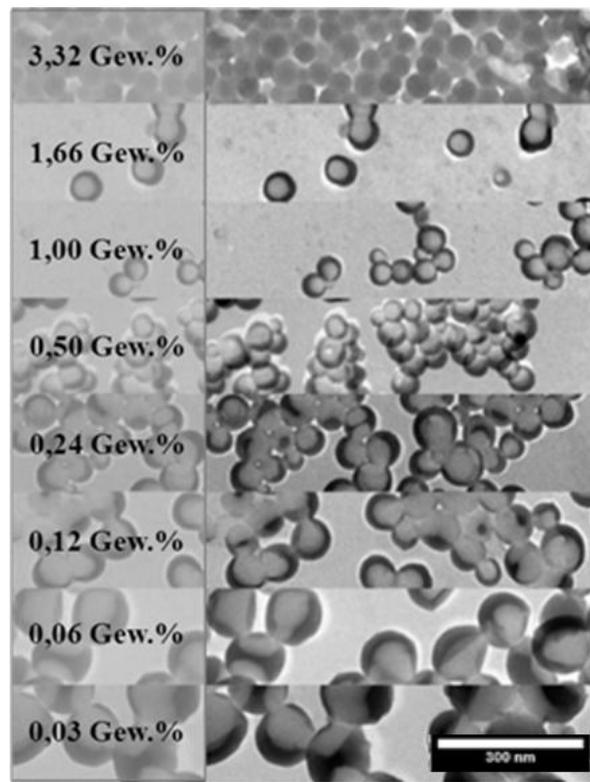


Abbildung 16: TEM-Bilder von PMMA-Partikeln mit unterschiedlichen SDS-Konzentrationen nach der Miniemulsionspolymerisation. Die Partikel sind mit Kohle bedampft.

Aus Tabelle 4 und Abbildung 17 wird ersichtlich, dass die Fläche, welche von einem SDS-Molekül stabilisiert wird, mit zunehmender Partikelgröße größer wird. Dies ist auf die Anzahl der Zusammenstöße der Tröpfchen zurückzuführen. Bei gleichem Anteil an disperser Phase ist die Anzahl an Tröpfchen größer, wenn diese klein sind. Da die Entfernung zwischen zwei kleinen Tröpfchen geringer ist und ihre Anzahl größer, steigt die Anzahl der Zusammenstöße pro Sekunde^[118]. Somit benötigen kleinere Tröpfchen mehr Schutz vor Koaleszenz als größere. Bei Tröpfchengrößen im Bereich von 50 – 60 nm liegt der Wert von $A_{\text{Oberfl,MAX}}$ zwischen 0,4 – 0,5 nm². Diese niedrigen Werte weisen auf eine Monolage mit dicht gepackten SDS-Molekülen auf der Oberfläche hin^[35]. Bei größeren Tröpfchen sind die Tensidmoleküle auf der Oberfläche nicht mehr dicht gepackt und der Werte für $A_{\text{Oberfl,MAX}}$ steigen an. Ab diesem Zeitpunkt besteht ein Gleichgewicht zwischen Fusion- und Fission-Prozessen und die größeren Miniemulsionstropfen tolerieren eine unvollständige Bedeckung, ohne dass sie koaleszieren.

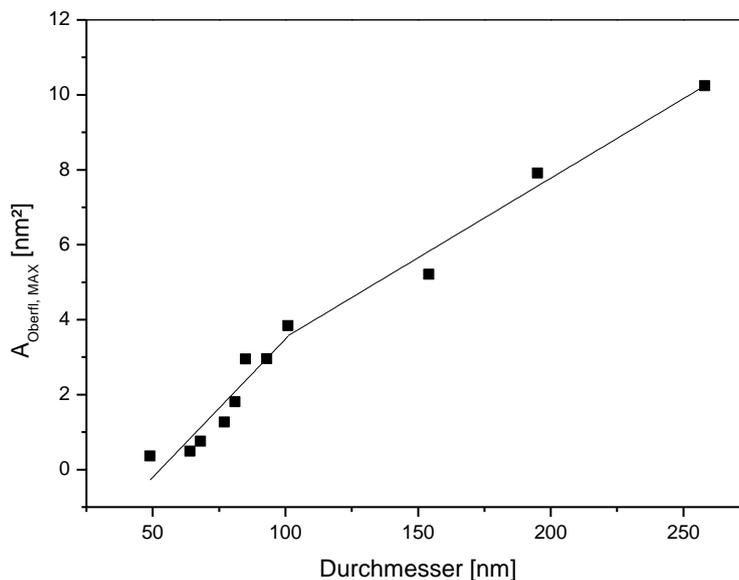


Abbildung 17: Maximale Oberfläche, welche von einem SDS-Molekül stabilisiert wird vs. Partikeldurchmesser.

Die Oberflächenspannungen der Latexsuspensionen sind in Tabelle 4 aufgezeigt. Sie liegen zwischen 36 und 65 mN·m⁻¹ und nehmen ab mit einer Verringerung der Partikelgröße. Dies unterstützt auch die Hypothese, dass die Oberfläche der Partikel mit zunehmender Größe nicht vollständig mit SDS-Molekülen bedeckt ist. Es herrscht ein Gleichgewicht zwischen in der kontinuierlichen Phase gelösten Tensidmolekülen, an der

Partikeloberfläche adsorbierten SDS-Molekülen und an der Grenzfläche Polymer/Luft vorliegenden Emulgatormolekülen^[35].

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass es bei Miniemulsionen mit MMA als Monomer, wie auch bei Miniemulsionen von Styrol^[35], eine Abhängigkeit zwischen $A_{\text{Oberfl,MAX}}$ und der Partikelgröße besteht. Die Werte von $A_{\text{Oberfl,MAX}}$ korrelieren mit den Tensidkonzentrationen, welche notwendig sind, um die Tröpfchen gegen Koaleszenz zu stabilisieren. Demzufolge beschreiben die Werte von $A_{\text{Oberfl,MAX}}$ (in Abhängigkeit von der Tröpfchengröße) die maximale Fläche, welche von einem Tensidmolekül stabilisiert wird, ohne dass es zu einer Vergrößerung der Tröpfchen kommt. Mit einer Verringerung der Tensidkonzentration werden die Miniemulsionen nicht zwangsläufig instabil, sondern die Partikelgröße steigt an.

Um die Prozessroute II aus Abbildung 7 zu untersuchen und die Werte für $A_{\text{Oberfl,MIN}}$ zu finden, wurden von Frau xxx vom KIT in Karlsruhe Miniemulsionen aus 93,8 Gew.% MMA, 3,9 Gew.% Hexadekan und 2,3 Gew.% V59 in der dispersen Phase bei 72 °C synthetisiert. Der Anteil an innerer Phase betrug stets 20%. Um verschiedene Bereiche mit einer von der Tensidkonzentration unabhängigen, einheitlichen Tropfengröße zu erlangen, wurde der Energieeintrag für den Tropfenaufbruch durch die Verwendung von unterschiedlichen Emulgiermaschinen variiert. Tabelle 5 zeigt die verschiedenen Bereiche der Tröpfchengrößen in Abhängigkeit von den Emulgiermaschinen und den verwendeten Parametern. Die Tensidkonzentration in der kontinuierlichen Phase wurde jeweils an den Tröpfchengrößenbereich angepasst.

Tabelle 5: Prozessparameter und Tensidkonzentrationen für die unterschiedlichen Tröpfchengrößenintervalle.

Tröpfchen- größen [nm]	Emulgier- maschine	Prozessparameter	C _(SDS) während der Emulgierung [Gew.% zur Gesamtmasse]	C _(SDS) während der Polymerisation [Gew.% zur Gesamtmasse]
0-100	HPH	$\Delta p = 200-1000$ bar, 0,2 mm Ventil, kontinuierlicher Prozess, ein Durchlauf	0,24 – 4,8	0,24 – 4,8
100-200	HPH	$\Delta p = 20$ bar, 0,8 mm Ventil, kontinuierlicher Prozess, zwei Durchläufe	0,24	0,24 – 1,6
200-300	RS, UT	f = 17500 – 24000 rpm, Batch, m = 200 g, t = 3 min	0,08 – 0,24	0,08 – 0,24
	RS, CM	f = 10000 – 12000 rpm, semi-Batch, m = 250 g, t = 5 min	0,04	0,04 – 0,08
400-500	RS, CM	f = 9000 – 10000 rpm, semi-Batch, m = 250 g, t = 3 - 10 min	0,016 – 0,08	0,016 – 0,24

[HPH] = Hochdruckhomogenisator

[RS, UT] = Zahnkranzdispersiermaschine

[RS,CM] = Kolloidmühle

Die Tensidkonzentration kann bei einer Miniemulsion nicht zu hoch sein, da sich aus in der kontinuierlichen Phase vorliegenden Tensidmolekülen Mizellen bilden können. In diesem Fall besteht die Möglichkeit, dass die Polymerisation den Grundlagen einer Emulsionspolymerisation folgt. Somit würde die innere Struktur der Tröpfchen während der Polymerisation nicht gewahrt bleiben, da Diffusion zwischen Mizellen und Tröpfchen stattfindet. Um die maximale Tensidkonzentration zu bestimmen, welche noch für die Bildung von Miniemulsionen verwendet werden kann, wurden MMA/Wasser-Miniemulsionen durch Verwendung von verschiedenen Emulgiermaschinen, Energieeinträgen und SDS-Konzentrationen synthetisiert. Die Tröpfchengrößen vor und nach der Polymerisation wurden mittels DLS-Messungen bestimmt. Über den Unterschied der Tröpfchen- und Partikelgrößen vor und nach der Polymerisation kann die Art der Polymerisation bestimmt werden. Bei Miniemulsionen besteht kein Unterschied zwischen Tröpfchengröße und resultierender Partikelgröße. Bei Emulsionspolymerisationen dagegen wird das Polymer in den Mizellen oder durch homogene Nukleation gebildet und daher sind die Partikel nach der Polymerisation

kleiner als die vorher vorliegenden Tröpfchen, da diese nur als Monomerreservoir dienen. Somit kann genau die Tensidkonzentration ermittelt werden, an welcher gerade noch die Prinzipien der Miniemulsionspolymerisation gelten. Mit diesen Konzentrationswerten und den dazugehörenden Partikelgrößen lassen sich dann die Werte für $A_{\text{Oberfl,MIN}}$ nach Gleichung 3 berechnen.

Wie in Abbildung 18 zu sehen ist, sind die Werte für $A_{\text{Oberfl,MIN}}$ immer kleiner als die Werte für $A_{\text{Oberfl,MAX}}$. Das bedeutet, dass mehr Tensidmoleküle auf der Oberfläche adsorbieren können, als zur Stabilisierung der Miniemulsion benötigt werden. Die Oberfläche ist nicht vollständig mit Emulgator belegt. $A_{\text{Oberfl,MIN}}$ ist genauso wie $A_{\text{Oberfl,MAX}}$ abhängig von der Größe der Partikel.

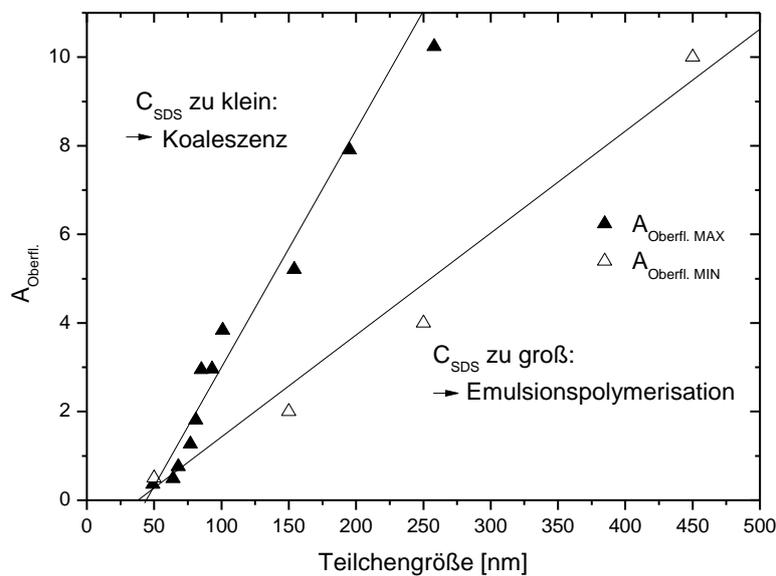


Abbildung 18: Vergleich von $A_{\text{Oberfl,MIN}}$ und $A_{\text{Oberfl,MAX}}$ für eine Miniemulsion.

Sind die Werte für $A_{\text{Oberfl,MIN}}$ und $A_{\text{Oberfl,MAX}}$ bekannt, so kann das passende Tensidkonzentrationsfenster in Abhängigkeit von der Partikelgröße ermittelt werden. Gilt $A_{\text{Oberfl}} > A_{\text{Oberfl,MAX}}$, so kommt es zur Koaleszenz zwischen den Monomertröpfchen. Es tritt keine vollständige Destabilisierung der Emulsion ein, aber es findet der ungewollte Effekt statt, dass die Tröpfchen- sowie die resultierende Partikelgrößen ansteigen. Für $A_{\text{Oberfl}} < A_{\text{Oberfl,MIN}}$ folgt der Polymerisationsprozess den Prinzipien der Emulsionspolymerisation. Dies führt zu geringeren Partikelgrößen und dem Verlust der inneren Struktur. Letzteres hätte einen großen Einfluss bei der späteren Bildung von

PMMA-Silika-Kern-Schale-Partikeln und kann daher nicht toleriert werden. Somit sollten die Werte von A_{Oberfl} zwischen $A_{\text{Oberfl,MAX}}$ und $A_{\text{Oberfl,MIN}}$ liegen, d.h. $A_{\text{Oberfl,MIN}} < A_{\text{Oberfl}} < A_{\text{Oberfl,MAX}}$, um stabile Miniemulsionen und Polymerpartikel gewünschter Größe und Struktur zu erhalten.

5.1.2 Synthese von MPS-Silika-Partikeln

Für eine erfolgreiche Synthese von Kern-Schale-Nanopartikeln, bestehend aus einem Silika-Kern und einer PMMA-Polymerhülle mittels Miniemulsionspolymerisation, ist eine fein verteilte Dispersion von Silika-Partikeln in MMA Voraussetzung. Dafür müssen zunächst die hydrophilen, in Wasser stabilisierten Silika-Partikel (Ludox TMA) hydrophobisiert werden. Silika-Partikel können sowohl chemisch, als auch physikalisch modifiziert werden. Eine Möglichkeit, die Oberfläche der Partikel chemisch zu ändern, ist durch Silanisierung mit 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MPS). MPS (Strukturformel siehe Abbildung 19) ist ein Reagenz, welches häufig zur Oberflächenmodifizierung von hydrophilen Substanzen verwendet wird^[82, 83, 119].

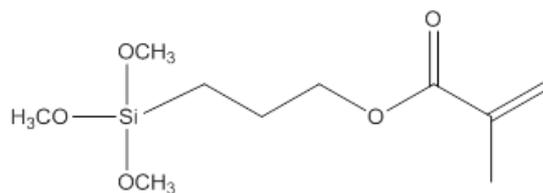


Abbildung 19: Strukturformel des Silanisierungsreagenzes 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan MPS.

Für die Herstellung der MPS-Silika-Partikel wird das Silanisierungsreagenz MPS zu einer Mischung aus Ludox TMA und Ethanol bei einem basischen pH-Wert langsam hinzugegeben. Während der Equilibrierungsphase bei Raumtemperatur reagieren die Trimethoxysilylgruppen des MPS in einer Hydrolysereaktion in Anwesenheit einer Base und Wasser zu Silanolen (siehe Abbildung 20). Sowohl die Base, als auch das Wasser sind in der Alkosolmischung vorhanden. Anschließend verbinden sich die Silanole zu Oligomeren, welche auf der Oberfläche der Silika-Partikel adsorbieren. Durch Kondensationsreaktionen kommt es zu einer Verknüpfung des Silikas mit den Oligomeren des MPS und die abstehenden Alkylketten hydrophobisieren die Partikel.

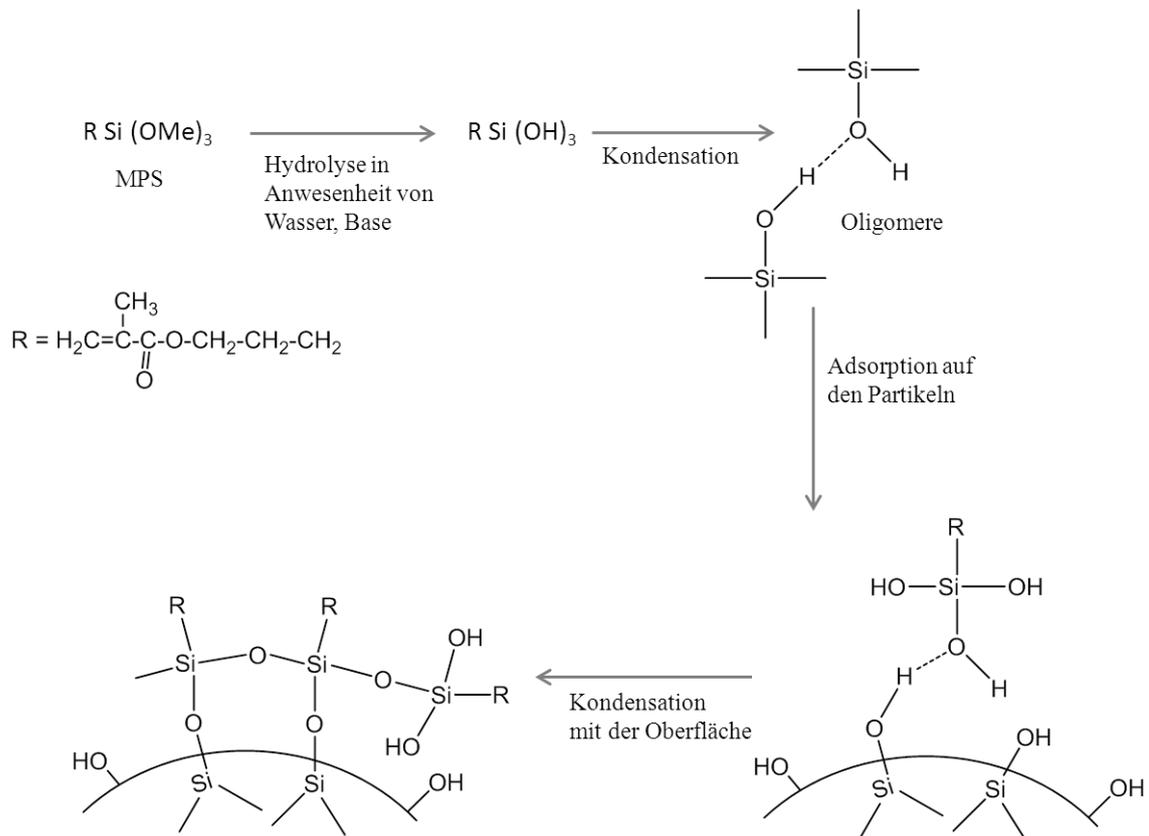


Abbildung 20: Schematische Darstellung der Anlagerung des MPS auf der Oberfläche der Silika-Partikel (nach^[120]).

Das MPS trägt an einem Molekülende eine C=C-Doppelbindung. Diese reaktive Bindung, welche nach der Modifizierung nun auf der Oberfläche der Silika-Partikel vorhanden ist, kann im nächsten Schritt, der Bildung der Kern-Schale-Partikel, in einer radikalischen Reaktion mit dem Monomer MMA reagieren^[83, 120]. Das TEM-Bild aus Abbildung 21 zeigt MPS-modifizierte Ludox TMA-Partikel, dispergiert in MMA.

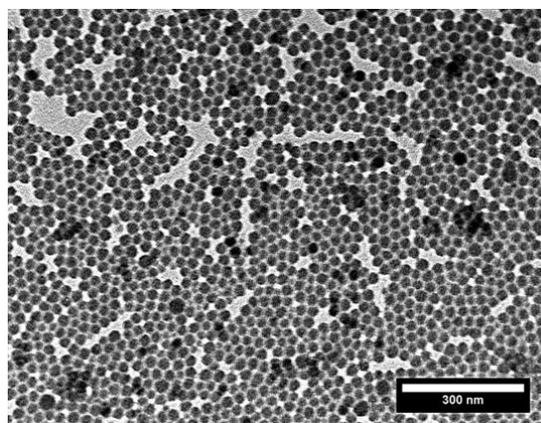


Abbildung 21: TEM-Aufnahme von MPS modifizierten Ludox TMA Silika-Partikeln nach der Dispergierung in der MMA-Monomerphase.

Die erfolgreiche Bindungsknüpfung zwischen MPS und den Silika-Partikeln wird durch FT-IR-spektroskopische Messungen bestätigt. Abbildung 22 zeigt die FT-IR-Spektren von nicht modifiziertem Silika sowie für MPS-Silika. Die Peaks bei 1114 cm^{-1} und 1626 cm^{-1} repräsentieren bei beiden Partikelarten die charakteristischen Banden für die Si-O-C-Streckschwingung bzw. für die Streckschwingung von Wasser. Bei den MPS-Silika-Partikeln sind zusätzlich Banden für die C=O-Bindung der Methacrylatgruppe bei 1720 cm^{-1} und für die C-H-Streckschwingung bei 2962 cm^{-1} zu erkennen^[86, 121, 122].

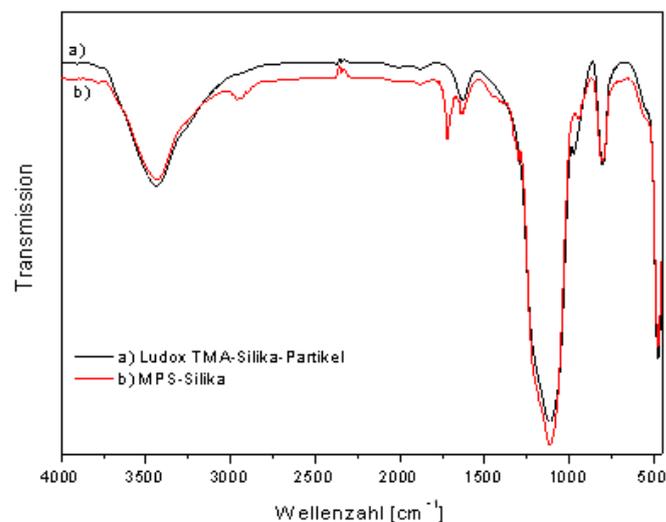


Abbildung 22: FT-IR-Spektren von a) reinen Ludox TMA-Silika-Partikeln und b) modifizierten MPS-Silika-Partikeln.

Um die Affinität der modifizierten MPS-Silika-Partikel gegenüber MMA und Wasser einschätzen zu können, wurden die Benetzungswinkel sowohl gegenüber MMA, als auch gegenüber Wasser bestimmt (siehe Tabelle 6). Dies wurde über die Methode der Pulverschüttung durchgeführt. Dafür wurde das getrocknete MPS-Silika-Pulver in ein Messröhrchen gefüllt und an eine im Gerät integrierte Waage gehängt. Anschließend wurde das Röhrchen in *n*-Hexan (ideale Benetzung) getaucht und aus der Steighöhe des Alkans und der Gewichtszunahme des Pulvers die Kapillarkonstante für *n*-Hexan bestimmt. Aus der Kapillarkonstante für die ideale Benetzung und der Steighöhe des MMA konnte dann der Benetzungswinkel berechnet werden. Die Messungen und Auswertungen der Benetzungswinkel erfolgten von Frau xxx im Arbeitskreis von Prof. xxx (KIT Karlsruhe).

Wie in Tabelle 6 zu sehen ist, ist der Benetzungswinkel der MPS-Silika-Partikel gegenüber MMA kleiner als zu Wasser. Demnach ist die Affinität von MPS-Silika zu MMA größer als zu Wasser. Dies führt zu einer besseren Benetzbarkeit der Partikel in der Monomerphase. Die hydrophobisierten Partikel bleiben während der Emulgierung und Polymerisation in der Monomerphase und können Komposit-Partikel bilden.

Tabelle 6: Benetzungswinkel der MPS-Silika gegenüber MMA und Wasser.

Silika-Partikel	Flüssigkeit	Benetzungswinkel [°]
MPS-Silika	MMA	86,1
MPS-Silika	Wasser	89,7

5.1.3 Synthese von (CTMA-Cl)-Silika-Partikeln

Neben der chemischen Hydrophobisierung unter anderem durch Silane^[79, 83, 120, 123] können hydrophile Silika-Partikel auch durch Adsorption von kationischen Tensiden wie z.B. Cetyltrimethylammoniumchlorid (CTMA-Cl) so modifiziert werden, dass sie in der hydrophoben Monomerphase dispergiert werden können^[81, 124, 125]. Auf Grund der gegensätzlichen Ladungen der Silika-Partikeloberfläche und des CTMA-Cl (Strukturformel siehe Abbildung 23) ordnet sich das CTMA-Cl senkrecht zur Oberfläche der Partikel an und ändert somit die Hydrophilie der Partikel.

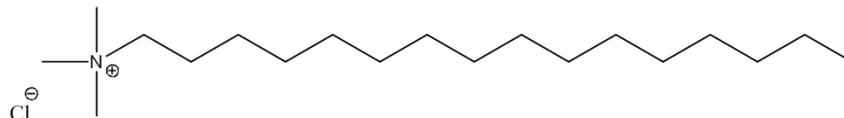


Abbildung 23: Strukturformel von Cetyltrimethylammoniumchlorid (CTMA-Cl)

Zwischen den Partikeln und dem CTMA-Cl wird keine chemische Bindung gebildet, sondern es liegen ionische Wechselwirkungen vor^[81]. Das TEM-Bild aus Abbildung 24 zeigt CTMA-Cl modifizierte Ludox TMA Partikel dispergiert in MMA.

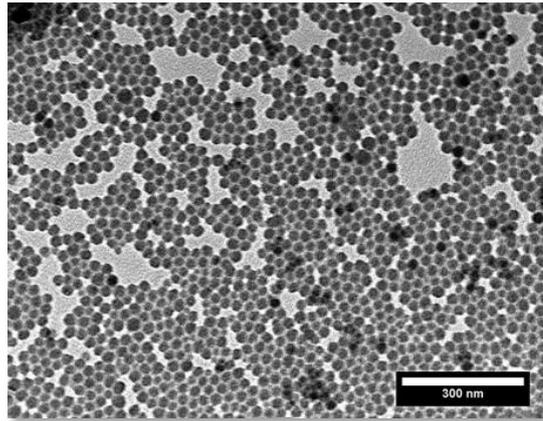


Abbildung 24: TEM-Aufnahme von CTMA-Cl modifizierten Ludox TMA-Silika-Partikeln nach der Dispergierung in der MMA-Monomerphase.

Durch isotherme Titrationskalorimetrie wurden die Wechselwirkungen zwischen den negativ geladenen Ludox TMA-Partikeln und den positiv geladenen (CTMA-Cl)-Molekülen analysiert. Hierbei wurde vor allem die Ausbildung einer Doppelschicht^[81, 114, 126] des CTMA-Cl um das Silika, wie sie in Abbildung 25 schematisch gezeigt ist, untersucht.

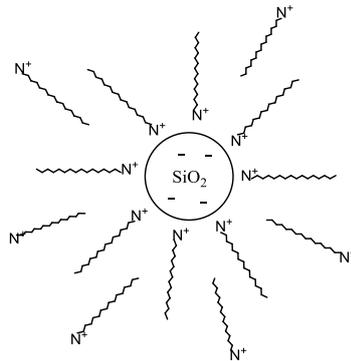


Abbildung 25: Bildung einer CTMA-Cl-Doppelschicht um die Silika-Partikel auf Grund von Oberflächenadsorption.

Die Konzentration der Silika-Nanopartikel für die ITC-Messungen betrug 1 g/L und die Konzentration der zu titrierenden (CTMA-Cl)-Lösung 0,1 g/L. Die (CTMA-Cl)-Lösung wurde in 50 Schritten zu je 5 μ L ($50 \times 5\mu\text{L} = 250 \mu\text{L}$) zugegeben. In Abbildung 26 sind die Daten gezeigt, welche aus den ITC-Messungen erhalten wurden. Neben der Titration der Silika-Partikel mit (CTMA-Cl)-Lösung wurde auch eine Blindtitration von Wasser mit (CTMA-Cl)-Lösung durchgeführt. Dieser Wert dient als Referenz.

Wie in Abbildung 26 zu sehen ist, verläuft die Adsorption von CTMA-Cl an Silika exotherm und in zwei Stufen. Die erste Stufe erstreckt sich über ca. 3000 s (50 min).

Dabei adsorbiert eine erste Schicht der Tensidmoleküle auf der Silika-Oberfläche. Die positiv geladenen Kopfgruppen der (CTMA-Cl)-Moleküle wechselwirken mit der gegensätzlichen Oberfläche des Silika. Die hydrophoben Alkylketten des CTMA-Cl bewirkt dann die Hydrophobisierung der Partikel. Nach ca. 6000 s bilden nicht gebundene (CTMA-Cl)-Moleküle eine zweite Schicht um die Partikel und stabilisieren diese wieder in Wasser. Durch DLS-Messungen wurde eine Größenzunahme der Partikel von 22 nm auf 28 nm nach der Titration mit CTMA-Cl beobachtet.

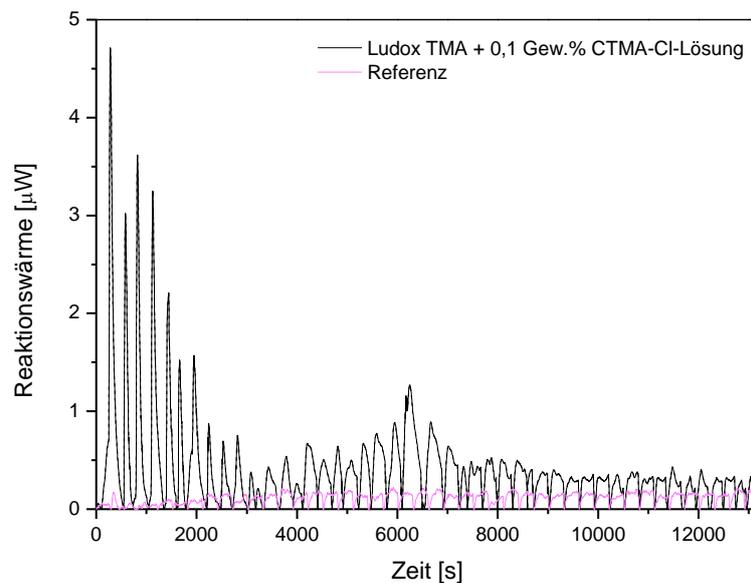


Abbildung 26: Rohdaten der Titration von a) CTMA-Cl-Lösung zu Silika-Partikeln und b) CTMA-Cl-Lösung zu Wasser.

Tabelle 7 zeigt die Benetzungswinkel von MMA und Wasser zu den (CTMA-Cl)-Silika-Partikeln. Bei den (CTMA-Cl)-Silika-Partikeln ist im Gegensatz zu MPS-Silika der Benetzungswinkel gegenüber Wasser kleiner als gegenüber MMA. Dies bedeutet, dass durch die Ausbildung der (CTMA-Cl)-Doppelschicht um die Silika-Partikel diese zunächst von Wasser besser benetzt und in der wässrigen Phase besser stabilisiert werden. Um die CTMA-Cl modifizierten Partikel trotzdem in der Ölphase zu dispergieren und auch während der Emulgierung und Polymerisation dort zu halten, wird 4-Vinylpyridin (4-VP) als Comonomer bei der anschließenden Verkapselung hinzugefügt. 4-VP bildet Säure-Base-Wechselwirkungen zu dem Silika aus^[80, 127]. Diese Wechselwirkungen halten das Silika während der Emulgierung und der Polymerisation in den Monomertröpfchen und es entstehen Komposit-Partikel. Außerdem löst sich die zweite (CTMA-Cl)-Schicht bei der

Voremulgierung mit der kontinuierlichen Phase wieder teilweise in Wasser. Somit werden die Partikel durch die Hydrophobisierung und durch die Säure-Base-Wechselwirkungen in der Monomerphase gehalten.

Tabelle 7: Benetzungswinkel der (CTMA-Cl)-Silika gegenüber MMA und Wasser.

Silika-Partikel	Flüssigkeit	Benetzungswinkel [°]
(CTMA-Cl)-Silika	MMA	87,4
(CTMA-Cl)-Silika	Wasser	67,3

5.1.4 Synthese von PMMA-MPS-Silika-Kern-Schale-Nanopartikeln

Die Synthese der PMMA-MPS-Silika-Kern-Schale-Partikel erfolgte über radikalische Polymerisation in Miniemulsion. Dabei wurde das MPS-Silika durch seine polymerisierbaren Gruppen auf der Oberfläche fest in das Polymer einpolymerisiert. Nach der Modifizierung der Silika-Partikel wurden diese in der Ölphase, welche aus dem Monomer MMA, dem osmotischen Reagenz Hexadekan und dem öllöslichen Initiator V59 besteht, fein dispergiert. Hexadekan fungierte dabei als Ultrahydrophob und unterdrückt die Ostwaldreifung^[128]. Anschließend wurde die dispergierte, mit Silika beladene Monomerphase zusammen mit der kontinuierlichen Phase aus Wasser und Tensid voremulgiert. Durch Ultraschallmulgierung entstanden mit MPS-Silika gefüllte Monomertropfen, die dann bei 72 °C polymerisiert wurden und Partikel mit einem Silika-Kern und einer PMMA-Hülle bildeten. Der Verlauf der Präparation der mit Silika beladenen Miniemulsion ist in Abbildung 10 gezeigt.

5.1.4.1 Einfluss der MPS-Silika Menge auf die Größen und die Morphologie der Komposit-Partikel

Im folgenden Abschnitt wird der Einfluss des MPS-Silika-Gehalts dispergiert in der Monomerphase untersucht. Die Menge an MPS-Silika wurde zwischen 3 Gew.% und 40 Gew.% bezogen auf die disperse Phase variiert. Durch die Dispergierung von MPS-Silika im MMA steigt die Viskosität der Phase an und der Tropfenaufbruch durch das Ultraschallmulgieren ist nicht mehr vollständig. Das Verhältnis von disperser Phase zu kontinuierlicher Phase wurde bei allen Ansätzen gleichgehalten, genauso wie die Menge

an SDS (1,2 Gew.% relativ zur dispersen Phase). Die Partikelgrößen und deren Standardabweichungen wurden über DLS-Messungen bestimmt. Der Umsatz wurde über die Feststoffgehalte der Dispersionen berechnet. Die Verkapselungseffizienz wurde über TGA-Messungen ermittelt. Tabelle 8 zeigt die Partikelgrößen sowie deren Standardabweichung, den Umsatz der Polymerisationen und die Verkapselungseffizienz bei unterschiedlichem Gehalt an MPS-Silika dispergiert in der Monomerphase.

Tabelle 8: Charakteristische Daten der PMMA-(MPS-Silika)-Komposit-Partikel mit unterschiedlichem Gehalt an MPS-Silika dispergiert in der Monomerphase.

Probe	Anteil an MPS-Silika [Gew.% zur dispersen Phase]	Partikelgröße^[a] [nm]	Standardabweichung^[a] [nm]	Umsatz^[b] [%]	Verkapselungseffizienz^[c] m(MPS-Silika) in 20 Gew.%igen Disp. [mg]
CaW-SiM-117	3	122	37	99,7	333
CaW-SiM-118	5	123	38	96,6	377
CaW-SiM-120	10	124	42	89,5	477
CaW-SiM-147	20	120	38	91,6	979
CaW-SiM-148	30	133	43	90,6	1340
CaW-SiM-149	40	148	58	86,2	1799

[a] Die Partikelgrößen und Standardabweichung wurden mittels DLS-Messungen bestimmt.

[b] Der Umsatz wurde über den gemessenen Feststoffgehalt berechnet.

[c] Die Verkapselungseffizienz wurde über TGA-Messungen ermittelt.

Aus Tabelle 8 und Abbildung 27a wird ersichtlich, dass sich die Partikelgrößen bis Mengen von 20 Gew.% an MPS-Silika dispergiert in der MMA-Phase nicht ändern. Die durchschnittliche Partikelgröße liegt bis 20 Gew.% an MPS-Silika bei ca. 120 nm. Werden allerdings größere Mengen an MPS-Silika in die Monomerphase eingebracht, so steigt auch der Partikeldurchmesser der Komposit-Partikel an. Bei einem Gehalt von 40 Gew.% an MPS-Silika liegen Dispersionen mit Partikelgrößen von 148 nm vor. Die Standardabweichung nimmt ebenfalls mit steigendem Gehalt an zu verkapselndem Silika zu. Da durch die höheren Mengen an Silika die Viskosität der Monomerphase stärker ansteigt, ist ein einheitlicher Tropfenaufbruch durch das Emulgieren mit Ultraschall nicht mehr möglich und die Monodispersität der Partikel nicht mehr gegeben^[48, 52]. Der Umsatz der Polymerisationen sinkt mit steigendem Gehalt an MPS-Silika in der Miniemulsion. Da größere Mengen an Silika nicht mehr vollständig im MMA dispergiert werden können, sinken die Umsätze der Polymerisation leicht.

Abbildung 27b zeigt einen linearen Anstieg der Masse an verkapseltem MPS-Silika in Abhängigkeit der Menge an eingesetztem Silika. Bei einem Gehalt von 3 Gew.% von MPS-Silika dispergiert in der Monomerphase liegen nach der Verkapselung 333 mg MPS-Silika in einer Dispersion mit einem Feststoffanteil von 20 Gew.% vor. Steigert man die zu verkapselnde Menge auf 40 Gew.% an MPS-Silika, so liegen 1800 mg MPS-Silika verkapselt vor.

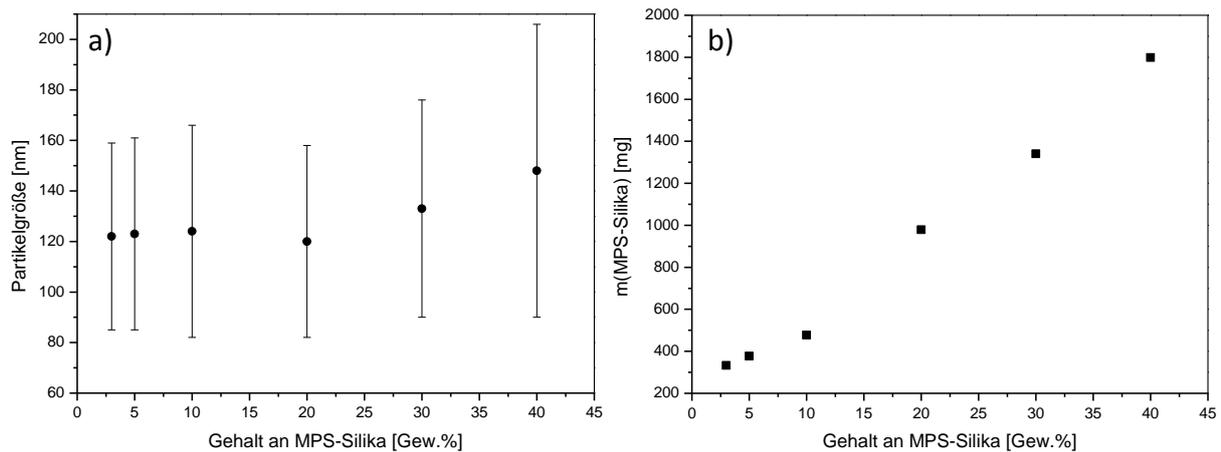


Abbildung 27: Abhängigkeit a) der Partikelgröße und b) der Verkapselungseffizienz vom Gehalt an MPS-Silika dispergiert in der Monomerphase.

Die Morphologie der PMMA-MPS-Silika-Partikel wurde anhand von TEM-Messungen untersucht. Die Aufnahmen mit 10 Gew.% bis 40 Gew.% an MPS-Silika dispergiert in der Monomerphase sind in Abbildung 28a-d gezeigt. Auf Grund der thermischen Instabilität des PMMA im Elektronenstrahl des TEM wurden die Proben vor der Betrachtung unter dem Mikroskop mit Kohle bedampft. Die Kohleschicht schützt das empfindliche PMMA vor thermischer Zersetzung. Aus diesem Grund zeigen die Partikel eine Kapselmorphologie. Dies ist jedoch nur ein visueller Effekt. Mit steigendem Gehalt an MPS-Silika in den Miniemulsionströpfchen steigt auch die Beladung der Polymerpartikel mit MPS-Silika. Sind bei 3 Gew.% bis mindestens 10 Gew.% noch ungefüllte Partikel in der Probe enthalten, so sind reine PMMA-Partikel ab 20 Gew.% an MPS-Silika kaum mehr in der Dispersion zu finden. Bei niedrigem Gehalt an Silika liegen nur wenige SiO₂-Partikel als Kern in der Polymerhülle vor. Hingegen ab 20 Gew.% bis 40 Gew.% MPS-Silika werden die Polymerpartikel immer stärker mit Silika gefüllt. Allerdings ist die Beladung der Partikel ungleichmäßig. Neben den sehr stark gefüllten Partikeln gibt es

auch Partikel mit nur einem oder zwei SiO_2 Partikeln als Kern. Durch den starken Anstieg der Viskosität der Monomerphase bei steigendem Silika-Gehalt und dem unzureichendem Tropfenaufbruch durch das Ultraschallmulgieren werden die anorganischen Partikel nicht gleichmäßig in den Monomertröpfchen verteilt und die resultierenden Hybridpartikel weisen eine inhomogene Verteilung der anorganischen Partikel auf. Freies, nicht verkapseltes MPS-Silika ist bis 30 Gew.% in keiner der Dispersionen zu finden. Ab 40 Gew.% an MPS-Silika werden vereinzelt nicht verkapselte Silika-Partikel beobachtet. Diese können allerdings durch Zentrifugation von den Komposit-Partikeln abgetrennt werden.

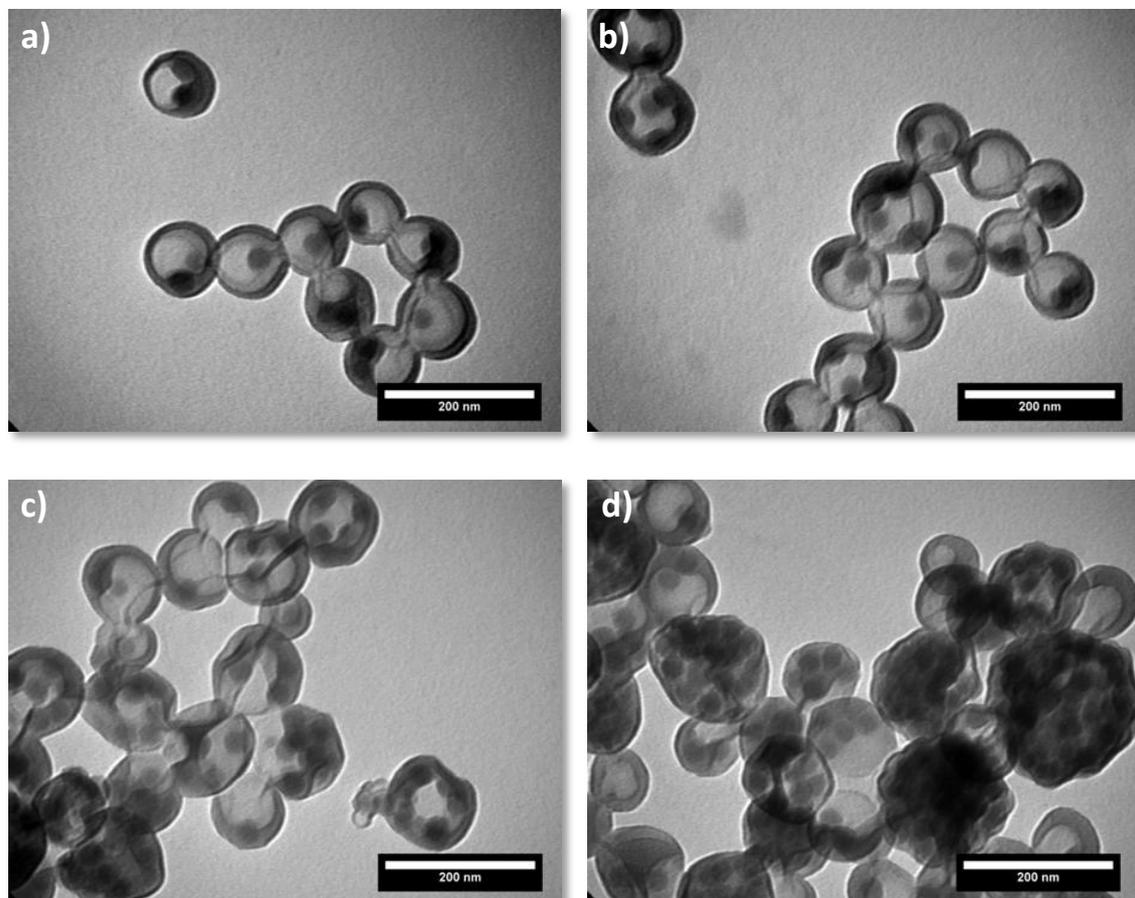


Abbildung 28: TEM-Bilder von PMMA-(MPS-Silika)-Komposit-Partikeln mit a) 10 Gew.% b) 20 Gew.% c) 30 Gew.% und d) 40 Gew.% an MPS-Silika dispergiert in der Monomerphase.

5.1.4.2 Einfluss der Tensidmenge, des Hexadekangehalts und der Schallzeit auf die Partikelgrößen

Durch die Variation des Tensidgehalts in der kontinuierlichen Phase können die Tröpfchengrößen und somit auch die Partikelgrößen verändert werden. Steht dem System mehr Emulgator zur Verfügung, so kann dieser sich an einer größeren Grenzfläche anlagern und diese stabilisieren. Eine größere Grenzfläche liegt bei gleichem Dispersphasenanteil bei kleineren Monomertröpfchen vor. Somit werden die Partikel bis zu einer bestimmten Grenze (siehe Kapitel 5.1.1) bei steigender Tensidmenge kleiner in ihrer durchschnittlichen Größe. Wird die Grenzkonzentration allerdings überschritten, so kommt es zur Ausbildung von Mizellen. Hierbei tritt dann mizellare oder homogene Nukleation auf und der Bereich der Emulsionspolymerisation wird erreicht^[129]. In diesem Bereich besteht keine Abhängigkeit der Tröpfchengröße von der Tensidkonzentration mehr. Ziel war es, die Abhängigkeit der Partikelgröße von der Emulgatorkonzentration auch bei Silika-beladenen MMA-Miniemulsionen zu untersuchen. Dabei wurde jeweils eine Menge von 20 Gew.% an MPS-Silika in der Monomerphase dispergiert. Als Initiator diente wiederum der öllösliche Initiator V59. Die SDS-Menge wurde zwischen 0,8 Gew.% und 2,3 Gew.% relativ zur dispersen Phase variiert.

Wie in Abbildung 29a zu sehen ist, sinkt die Partikelgröße auch bei beladenen Monomertröpfchen mit steigendem Gehalt an SDS in der kontinuierlichen Phase. Liegen bei einer Konzentration von 0,8 Gew.% an SDS bei einer Schallzeit von 2 min Partikelgrößen von ca. 140 nm vor, so besitzen die Partikel, welche mit 2,3 Gew.% an Tensid synthetisiert wurden, nur noch eine Größe von ca. 100 nm.

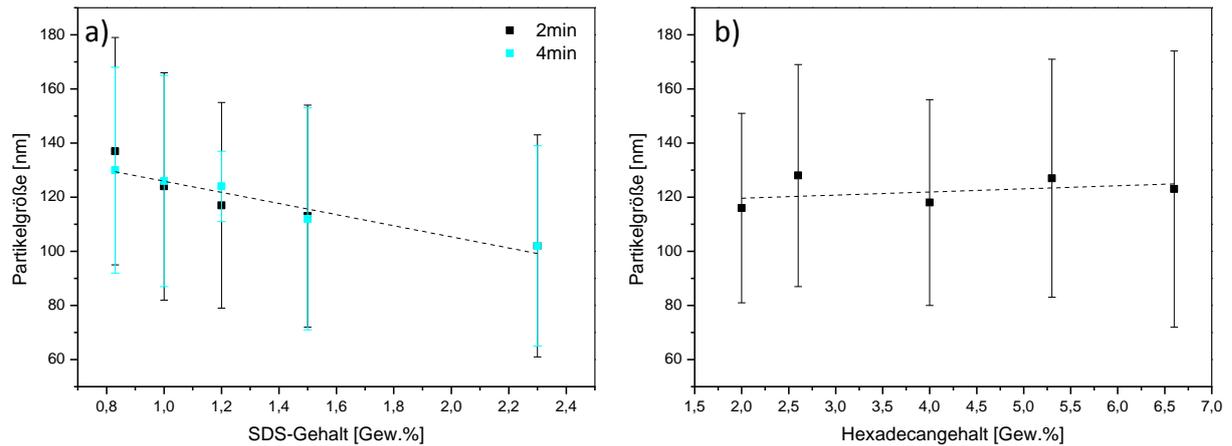


Abbildung 29: Abhängigkeit der Partikelgröße a) von der eingesetzten SDS-Menge und der Schallzeit und b) vom eingesetzten Hexadecangehalt.

Außerdem wurde untersucht, ob die Silika-Beladung der Monomertröpfchen einen Einfluss auf die Stabilität bzw. den osmotischen Druck innerhalb der Monomertröpfchen ausübt. Hierfür wurden Miniemulsionen mit einem Gehalt an Hexadekan zwischen 2,0 Gew.% und 6,5 Gew.% mit identischer MPS-Silika-Menge von 20 Gew.% und einer SDS-Konzentration von 1,2 Gew.% synthetisiert. Zudem wurde eine Probe ganz ohne Hexadekan angefertigt.

Abbildung 29b zeigt die Partikelgrößen der Dispersionen synthetisiert mit 1,2 Gew.% an SDS und einer variablen Hexadecanmenge zwischen 2,0 Gew.% und 6,5 Gew.% bezogen auf die disperse Phase. Die Zugabe von unterschiedlichen Mengen an Hexadekan wirkt sich nicht auf die Größe der mit Silika beladenen Partikel aus. Die Größen der Partikel liegen bei durchschnittlich 120 nm. Die Miniemulsion ohne Hexadekan war instabil und eine Phasenseparation während der Polymerisation zu beobachten. Somit lässt sich daraus schließen, dass das MPS-Silika in den MMA-Tröpfchen keinerlei Einfluss auf den osmotischen Druck und somit die Ostwaldreifung hat. Die Stabilität der Miniemulsion wird von der Beladung der Monomerphase mit modifiziertem SiO_2 nicht negativ beeinflusst.

Neben der Zugabe von Tensid und dem osmotischen Reagenz bestimmen noch der Dispergierprozess und der Energieeintrag die Bildung und die Größe der Miniemulsionströpfchen. Nun soll geklärt werden, ob der Energieeintrag beim Emulgieren mit Ultraschall einen Einfluss auf die Größe der beladenen Monomertröpfchen hat. Der Energieeintrag wird durch Änderung der Schallzeit

bestimmt. Die Miniemulsionen wurden auf identische Weise mit SDS-Mengen zwischen 0,8 Gew.% und 2,3 Gew.% und einer MPS-Silika-Beladung von 20 Gew.% synthetisiert. Die Schallzeiten betragen einmal 2 min und einmal 4 min bei gleicher Amplitude. Trotz der erhöhten Viskosität der Monomerphase durch die Dispergierung der Silika-Partikel führt ein höherer Energieeintrag weder zu kleineren Tröpfchen noch zu einer einheitlicheren Verteilung. Die Partikelgrößen bei 4 min und 2 min Schallzeit sind bei gleicher Menge an SDS nahezu identisch. Unter diesen Umständen ist zu erkennen, dass nach 2 min Schallzeit bereits der Gleichgewichtszustand erreicht ist und sich die Tröpfchengröße auch durch längeres Emulgieren nicht mehr verändert.

5.1.4.3 Kinetische Untersuchungen der Polymerisation von MPS-Silika beladenen MMA-Miniemulsionen

Die Kinetik der radikalischen Polymerisation von mit MPS-Silika beladenen MMA Miniemulsionen wurde mit Hilfe der Reaktionskalorimetrie untersucht. Die Polymerisationen wurden durch den öllöslichen Initiator V59 initiiert und bei 72 °C durchgeführt. Durch die kalorimetrischen Messungen sollte der Einfluss von unterschiedlichen Mengen MPS-Silika dispergiert in der MMA-Phase auf den Reaktionsverlauf und die Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet werden. Auf Grundlage von *Harkins* ^[59] Einteilung des Polymerisationsverlaufes einer Emulsionspolymerisation in vier Abschnitte kann der Verlauf einer Miniemulsionspolymerisation auch in Intervalle (I, III und IV) eingeteilt werden. Wie in den theoretischen Grundlagen beschrieben, findet in Intervall I die Nukleation der Polymerisation statt. Intervall II tritt bei einer Miniemulsionspolymerisation nicht auf, da keine Monomerdiffusion von den Monomerspeichern durch die kontinuierliche Phase zu den Reaktionströpfchen stattfindet. In Intervall III kommt es zu einer Verarmung an Monomer in den Tröpfchen und die Reaktionsrate fällt exponentiell ab. Durch einen Anstieg der Viskosität in den Tröpfchen tritt der Gel-Effekt ein (Intervall IV).

Die Miniemulsionen, welche im Reaktionskalorimeter untersucht wurden, wurden mit 1,8 Gew.% an SDS synthetisiert. Als Initiator wurde V59 und als osmotisches Reagenz Hexadekan verwendet. Der Gehalt an in MMA dispergiertem MPS-Silika wurde zwischen 5 Gew.% und 20 Gew.% variiert. Die kalorimetrischen Kurven der Polymerisationen wurden normiert und sind in Abbildung 30 gezeigt.

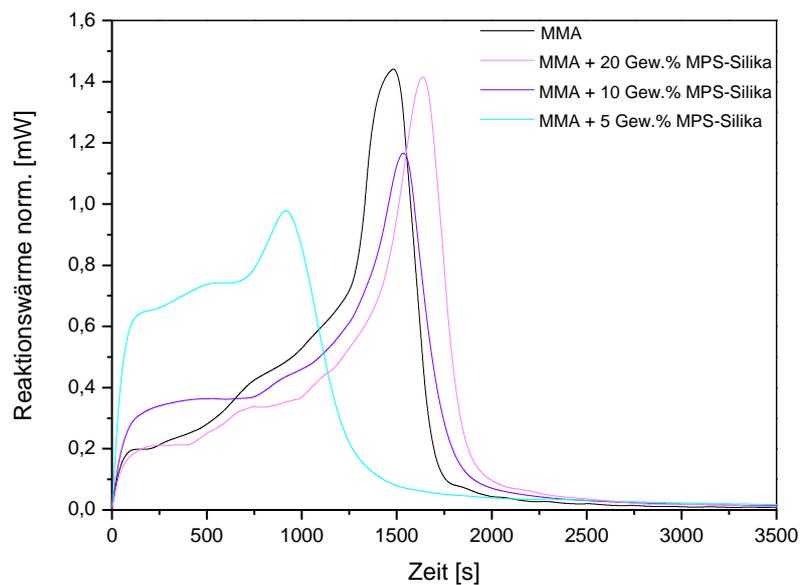


Abbildung 30: Kalorimetrische Kurven der Polymerisation von mit MPS-Silika beladenen MMA-Miniemulsionen.

Als Vergleichswert wurde zunächst der Reaktionsverlauf der Homopolymerisation von MMA untersucht. Die gemessene Reaktionswärme stimmt gut mit dem theoretischen Wert von $\Delta H_{R} = -58 \text{ kJ/mol}^{[109]}$ überein. Die Beladung der Monomorphase mit MPS-Silika-Partikeln führt zu einer Verschiebung der Reaktionszeiten und teilweisen Änderung des Reaktionsverlaufs. Die drei klassischen Intervalle der Miniemulsionspolymerisation sind bei der Polymerisation von MMA bzw. mit MPS-Silika beladenem MMA nur teilweise sichtbar. Es liegt kein Reaktionsverlauf einer idealen Miniemulsionspolymerisation vor. Durch die partielle Wasserlöslichkeit des MMA kommt es wahrscheinlich zu einer Überlagerung der für die Miniemulsionspolymerisation typischen Tröpfchennukleation und einer homogenen Nukleation. Dies ändert den Reaktionsverlauf. Das Nukleationsintervall findet bei allen gezeigten Polymerisationen relativ zeitgleich statt. Es ist allerdings sehr kurz. Nach 110 s bis 135 s endet der steile Anstieg der Reaktionswärme und ein kurzes Plateau ist zu erkennen. Bei der Homopolymerisation von MMA kommt es zur Ausbildung des Gel-Peaks nach ca. 1500 s. Je mehr MPS-Silika in der Monomorphase dispergiert wurde, desto langsamer verläuft die Polymerisation. Der Gel-Effekt, welcher durch die zunehmende Unbeweglichkeit der Polymerketten zustande kommt, ist bei der Miniemulsion mit 5 Gew.% an MPS-Silika nach ca. 920 s zu beobachten, bei der Miniemulsion mit 10 Gew.% an Silika nach 1530 s und bei der

Miniemulsion gefüllt mit 20 Gew.% an anorganischen Partikeln nach 1640 s. Die Ausbildung solch hoher Wärmen, wie sie in Abbildung 30 zu erkennen sind, sind nach *Norrish und Smith* ^[130] ein typisches Merkmal einer Polymerisation von MMA. Unter anderem ist von *Bechthold et al.* ^[61] bekannt, dass sowohl die Partikelgröße, als auch die Initiatormenge oder das Hydrophob den Reaktionsverlauf und die Geschwindigkeit einer Styrol-Miniemulsionspolymerisation ändern kann. Die Polymerisation kleinerer Partikel ist z.B. schneller beendet als die von größeren Teilchen ^[61]. Dieser Einfluss der Partikelgröße auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist auch bei den beladenen MMA-Miniemulsionen zu erkennen. Mit steigender Partikelgröße (96 nm = 5 Gew.% MPS-Silika, 118 nm = 10 Gew.% MPS-Silika, 124 nm = 20 Gew.% MPS-Silika) tritt eine Verlangsamung der Reaktion ein. Anzunehmen ist auch, dass die höheren Viskositäten der Monomerphase bei höherem Gehalt an MPS-Silika einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben und die Polymerisation verzögern.

Der Monomerumsatz der Polymerisationen kann durch Integration der kalorimetrischen Kurven berechnet werden. Dieser ist als Funktion der Zeit in Abbildung 31a aufgezeigt. Alle Proben haben einen Umsatz von 85 – 95%. Dies lässt auch auf eine gute Verkapselung der modifizierten Silika-Partikel schließen. Die Kurven weisen alle eine unterschiedliche Steigung auf. Dies lässt vermuten, dass die Viskosität der Monomerphase sowie die Wasserlöslichkeit des MMA einen Einfluss auf den Reaktionsverlauf haben. Eine Überlagerung von Tröpfchennukleation und homogener Nukleation ist wahrscheinlich.

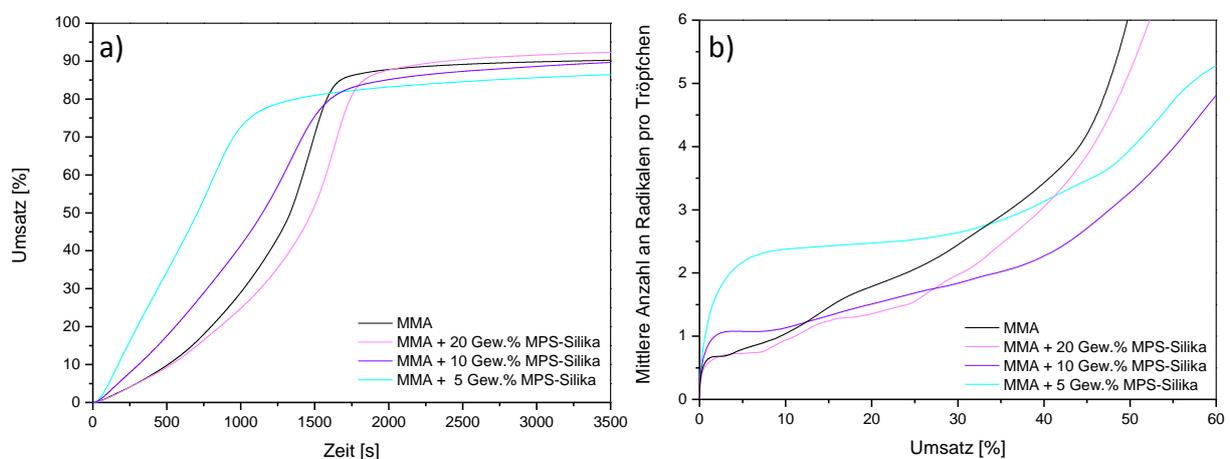


Abbildung 31: a) Monomerumsatz gegen Reaktionszeit und b) mittlere Anzahl der Radikale pro Tröpfchen gegen Umsatz der mit MPS-Silika beladenen MMA-Miniemulsionspolymerisation.

Die mittlere Anzahl an Radikalen \bar{n} wurde aus den gemessenen Wärmestromkurven nach Gleichung 8 berechnet. Abbildung 31b zeigt diese in Abhängigkeit des Umsatzes. Für die Homopolymerisation von MMA wird im sehr kurzen Intervall I nach *Harkins* ein Anstieg von \bar{n} bis auf ca. 0,5 Radikale pro Tröpfchen beobachtet. Im folgenden Intervall III ist die mittlere Anzahl nur sehr kurz konstant. Danach steigt im Intervall IV \bar{n} wegen des Anstiegs der Reaktionsrate stetig an. Das Nukleationsintervall ist auch für die mit MPS-Silika beladenen Miniemulsionen deutlich verkürzt. Der verwendete öllösliche Initiator V59 liegt gelöst in den Monomertröpfchen vor und kann somit die Polymerisation dort starten. Bis zu einem Monomerumsatz von 10% ist \bar{n} konstant bei 0,5 für die mit 20 Gew.%, bei 1,0 für die mit 10 Gew.% und bei 2,5 für die mit 5 Gew.% an MPS-Silika beladenen Miniemulsionen. Schon ab ca. 30% Umsatz erfolgt bei allen Miniemulsionen ein Anstieg der Reaktionsrate. Durch das hydrophilere Monomer MMA diffundieren evtl. Oligoradikale aus den Tröpfchen, welche das Radikalgleichgewicht im Gegensatz zu einer idealen Miniemulsionspolymerisation verändern.

5.1.5 Synthese von PMMA-(CTMA-Cl)-Silika-Komposit-Partikeln

Die Synthese der PMMA-(CTMA-Cl)-Silika-Komposit-Partikeln erfolgte über radikalische Polymerisation in Miniemulsion. Nach der Modifizierung der Silika-Partikel wurden diese in der Ölphase, welche aus dem Monomer MMA, dem Comonomer 4-Vinylpyridin (4-VP), dem osmotischen Reagenz Hexadekan und dem öllöslichen Initiator V59 besteht, fein dispergiert. 4-VP wurde als Comonomer hinzugegeben, damit sich Säure-Base-Wechselwirkungen zwischen 4-VP und dem Silika aufbauen^[127]. Die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Silika und dem MMA reichen nicht aus, um dieses erfolgreich zu verkapseln^[80]. Somit tragen durch die Zugabe von 4-VP nicht nur die hydrophoben Wechselwirkungen, sondern auch die Säure-Base-Wechselwirkungen dazu bei, dass das Silika erfolgreich im Inneren der Partikel verkapselt werden kann^[81]. Hexadekan wurde wiederum als Ultrahydrophob zur Unterdrückung der Ostwaldreifung hinzugegeben^[128]. Als Tensid zur Stabilisierung der Miniemulsion wurde das nicht-ionische Tensid Lutensol AT50 verwendet. Das anionische Tensid SDS, das zur Synthese der MPS-Silika-Komposit-Partikel zum Einsatz kam, würde mit dem kationischen Tensid CTMA-Cl, welches zur Modifizierung der Silika-Partikel verwendet wurde, wechselwirken

und nicht mehr zur Stabilisierung der Miniemulsionen beitragen. Die Miniemulsionen werden instabil und separieren sich. Anschließend wurde die dispergierte, mit Silika beladene Monomerphase zusammen mit der kontinuierlichen Phase aus Wasser und Tensid voremulgiert. Durch Ultraschallmulgierung entstanden mit (CTMA-Cl)-Silika gefüllte Monomertropfen, die dann bei 72 °C polymerisiert wurden. Der Verlauf der Präparation der mit Silika beladenen Miniemulsion ist in Abbildung 10 gezeigt.

5.1.5.1 Einfluss der (CTMA-Cl)-Silika Menge auf die Größen und die Morphologie der Komposit-Partikel

Im folgenden Abschnitt wird der Einfluss des (CTMA-Cl)-Silika-Gehaltes dispergiert in der Monomerphase untersucht. Die Menge an (CTMA-Cl)-Silika wurde zwischen 1 Gew.% und 40 Gew.% bezogen auf die disperse Phase variiert. Durch die Dispergierung des (CTMA-Cl)-Silika in der Monomerphase steigt auch hier, wie schon bei den MPS-Silika-Partikeln beobachtet, die Viskosität der Phase an und der Tropfenbruch durch das Ultraschallmulgieren ist unzureichend. Das Verhältnis von disperser Phase zu kontinuierlicher Phase wurde bei allen Ansätzen gleichgehalten, genauso wie die Menge an Lutensol AT50 (3,3 Gew.% bezogen auf die disperse Phase). Die Partikelgrößen und deren Standardabweichung wurden wiederum über DLS-Messungen bestimmt. Auch hier wurde der Umsatz über den Feststoffgehalt der Dispersionen berechnet. Die Verkapselungseffizienz wurde über TGA-Messungen ermittelt. Tabelle 9 zeigt die Partikelgrößen sowie deren Standardabweichung, den Umsatz der Polymerisationen und die Verkapselungseffizienz bei unterschiedlichem Gehalt an (CTMA-Cl)-Silika dispergiert in der Monomerphase.

In Tabelle 9 und Abbildung 32a ist zu erkennen, dass die Partikelgrößen mit steigendem Gehalt an (CTMA-Cl)-Silika, das dispergiert in der Monomerphase wurde, kleiner werden. Bei einer Menge von 1 Gew.% an (CTMA-Cl)-Silika relativ zur dispersen Phase haben die Partikel eine durchschnittliche Größe von 251 nm. Eine Größe von ca. 145 nm Durchmesser weisen die Partikel mit 40 Gew.% an dispergiertem Silika auf. Die modifizierten Silika-Partikel sind von einer Doppelschicht an CTMA-Cl um den SiO₂-Kern umgeben. Durch die Synthese der Miniemulsion wird ein Teil des adsorbierten CTMA-Cl in der wässrigen kontinuierlichen Phase gelöst und kann zur Stabilisierung der Tröpfchen

beitragen. Somit wird bei einer größeren Menge an dispergiertem Silika mehr CTMA-Cl in der wässrigen Phase gelöst und eine größere Grenzfläche, d.h. kleinere beladene Tröpfchen können stabilisiert werden. Die Standardabweichung der Partikelgrößen verhält sich genau gegensätzlich. Sie steigt mit zunehmendem Gehalt an Silika und mit sinkender Partikelgröße. Durch die größeren Mengen an SiO₂ steigt die Viskosität der Monomerphase stark an. Daher ist ein einheitlicher Tropfenaufbruch durch das Emulgieren mit Ultraschall nicht mehr gegeben und die Tröpfchen weisen eine größere Polydispersität auf^[48, 52].

Tabelle 9: Charakteristische Daten der PMMA-(CTMA-Cl)-Silika-Komposit-Partikel mit unterschiedlichem Gehalt an (CTMA-Cl)-Silika dispergiert in der Monomerphase.

Probe	Anteil an (CTMA-Cl)-Silika [Gew.% zur dispersen Phase]	Partikelgröße^[a] [nm]	Standardabweichung^[a] [nm]	Umsatz^[b] [%]	Verkapselungseffizienz^[c] m((CTMA-Cl)-Silika) in 20 Gew.%igen Disp. [mg]
CaW-SiM-228	1	251	25	81,6	688
CaW-SiM-229	5	212	24	81,6	886
CaW-SiM-221	10	200	41	88,2	1065
CaW-SiM-234	20	185	56	91,7	1289
CaW-SiM-223	30	173	58	63,1	1715
CaW-SiM-224	40	145	53	70,4	1141

[a] Die Partikelgrößen und Standardabweichung wurden mittels DLS-Messungen bestimmt.

[b] Der Umsatz wurde über den gemessenen Feststoffgehalt berechnet.

[c] Die Verkapselungseffizienz wurde über TGA-Messungen ermittelt.

Der Umsatz der Polymerisationen sinkt mit steigendem Gehalt an (CTMA-Cl)-Silika in der Monomerphase. Große Mengen an Silika können zum einen nicht mehr vollständig in der MMA/4-VP Phase dispergiert werden, zum anderen fällt auch die Verkapselungseffizienz bei 40 Gew.% an Silika stark ab. Dies deutet darauf hin, dass noch freies Silika in der Probe vorhanden sein muss und die zugegebene Menge nicht vollständig verkapselt wurde. Allgemein ist ein linearer Anstieg (siehe Abbildung 32b) der verkapselten SiO₂ Masse mit steigendem (CTMA-Cl)-Silika-Gehalt zu beobachten. Liegen bei einer eingesetzten Menge von 1 Gew.% an modifiziertem SiO₂ 688 mg (CTMA-Cl)-Silika in der Dispersion mit einem Feststoffanteil von 20 Gew.% vor, so steigt der Wert bei 30 Gew.% auf 1715 mg an.

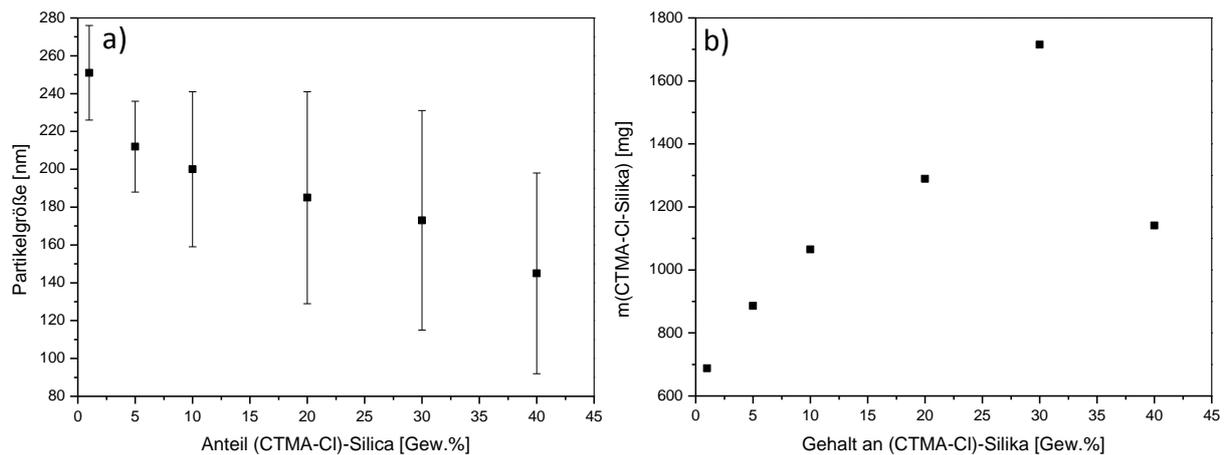


Abbildung 32: a) Abhängigkeit der Partikelgröße und b) der Verkapselungseffizienz vom Gehalt an (CTMA-Cl)-Silika dispergiert in der Monomerphase.

Die Morphologie der PMMA-(CTMA-Cl)-Silika-Komposit-Partikel wurde mittels TEM-Aufnahmen bestimmt. Abbildung 33a-d zeigt TEM-Bilder von Nanopartikeln mit 1 Gew.%, 5 Gew.%, 10 Gew.% und 40 Gew.% an anorganischen Partikeln dispergiert in der Monomerphase. Auf Grund der thermischen Zersetzung des PMMA im Elektronenstrahl wurden auch diese Proben vor der Betrachtung im TEM mit Kohle bedampft. Die scheinbar hohle Struktur der Partikel ist nur ein visueller Effekt. Die mit CTMA-Cl modifizierten Silika-Partikel lagern sich zunächst an der Grenzfläche des Partikels an. Es bilden sich meist ringartige Strukturen der Silika-Partikel in der Polymerhülle. Anders als bei den MPS modifizierten Partikeln bildet das SiO₂ nicht einen Kern im Inneren des Polymers. Der Füllgrad der Komposit-Partikel steigt mit steigender Menge an (CTMA-Cl)-Silika an. Es liegen jedoch immer reine, leere PMMA-Partikel neben gefüllten Partikeln vor. Durch den Anstieg der Viskosität der Monomerphase bei steigendem (CTMA-Cl)-Silika-Gehalt und dem daraus resultierenden unzureichendem Tropfenaufbruch durch das Emulgieren mit Ultraschall werden die anorganischen Partikel nicht mehr gleichmäßig in den Monomertröpfchen verteilt und die resultierenden Hybridpartikel weisen eine inhomogene Verteilung der anorganischen Partikel auf. Freies Silika ist in den Proben erst ab einer dispergierten Menge von 30 - 40 Gew.% vereinzelt zu finden.

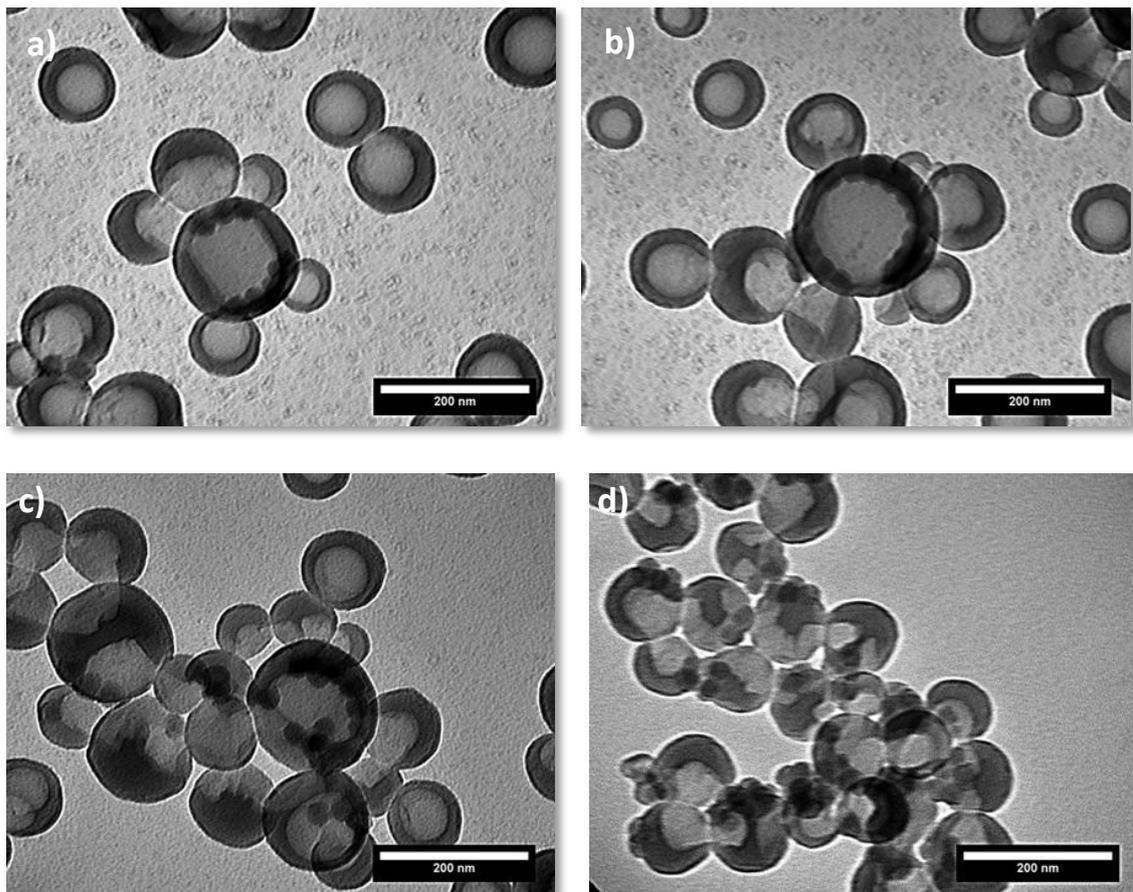


Abbildung 33: TEM-Bilder von PMMA-(CTMA-Cl)-Silika-Komposit Partikeln mit a) 1 Gew.% b) 5 Gew.% c) 10 Gew.% und d) 40 Gew.% an (CTMA-Cl)-Silika dispergiert in der Monomerphase.

5.1.5.2 Einfluss der Tensidmenge und der Schallzeit auf die Partikelgrößen

Das zusätzlich durch die dispergierten (CTMA-Cl)-Silika-Partikel im System vorhandene CTMA-Cl, welches teilweise in der wässrigen Phase gelöst wird, hat einen Einfluss auf die Tröpfchengröße. Nun war das Ziel, die Abhängigkeit der Partikelgröße von der Lutensol AT50-Konzentration auch bei mit (CTMA-Cl)-Silika beladenen MMA-Miniemulsionen zu untersuchen. Durch die konstante Dispergierung von 20 Gew.% an (CTMA-Cl)-Silika sollte sichergestellt werden, dass sich jeweils die gleiche Menge an CTMA-Cl in der wässrigen Phase löst und somit die Änderung der Tröpfchengrößen nur noch von der weiteren Zugabe an Lutensol AT50 beeinflusst wird. Als Initiator diente wiederum das öllösliche V59. Der Lutensol AT50-Gehalt wurde zwischen 1,5 Gew.% und 8,3 Gew.% relativ zur dispersen Phase variiert. Die Abhängigkeiten der Partikelgröße von der Lutensolmenge sowie der Schallzeit sind in Abbildung 34 gezeigt.

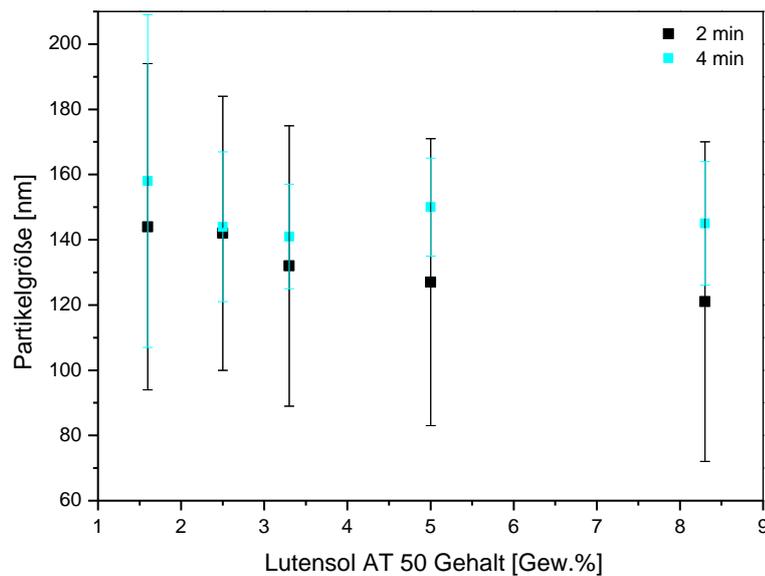


Abbildung 34: Abhängigkeiten der Partikelgröße von der eingesetzten Lutensol AT50-Menge und der Schallzeit.

Die Tensidkonzentration in der kontinuierlichen Phase hat trotz des zusätzlichen Tensides von den modifizierten Partikeln einen Einfluss auf die durchschnittliche Partikelgröße der mit (CTMA-Cl)-Silika beladenen Dispersionen. Auch bei mit (CTMA-Cl)-Silika beladenen Polymerpartikeln sinkt die Größe mit steigendem Gehalt an Tensid. Bei einer Schallzeit von 2 min besitzen die Partikel, welche mit einem Gehalt von 1,5 Gew.% an Lutensol AT50 synthetisiert wurden, eine Größe von 144 nm. Diese sinkt bis auf 121 nm bei einer Tensidkonzentration von 8,3 Gew.%. Bei einer Schallzeit von 4 min nimmt die Partikelgröße von 158 nm bei 1,5 Gew.% Lutensol AT50 auf 145 nm bei 8,3 Gew.% Tensid ab. Zusätzlich zur Variation der Tensidkonzentration können die Partikelgrößen auch durch den Energieeintrag, welcher zur Emulgierung verwendet wird, beeinflusst werden. Die Miniemulsionen wurden auf identische Weise mit Lutensol AT50-Mengen zwischen 1,5 Gew.% und 8,3 Gew.% und einer (CTMA-Cl)-Silika-Beladung von 20 Gew.% synthetisiert. Der Energieeintrag zur Bildung (CTMA-Cl)-Silika beladener Monomertröpfchen, der durch die Schallzeit bestimmt wird, hat ab einer Schallzeit von 2 min auf die Größe nur einen geringen Einfluss. Die Partikelgrößen bleiben bei Schallzeiten von 2 min und 4 min nahezu gleich. Der höhere Energieeintrag führte weder zu kleineren Tröpfchen, noch zu einer einheitlicheren Verteilung. Im Gegenteil, bei hohen Gehalten an Silika weisen die Partikel synthetisiert durch 2 min Emulgierzeit sogar

eine kleinere durchschnittliche Größe auf, als bei einer Schallzeit von 4 min. Der Gleichgewichtszustand ist nach 2 min Schallzeit bereits erreicht.

5.1.5.3 Einfluss der Comonomermenge auf die Partikelgröße und die Verkapselungseffizienz

Bei der Verkapselung von (CTMA-Cl)-Silika reichen die hydrophoben Wechselwirkungen und die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem modifizierten Silika und dem MMA nicht aus, um die Verkapselung erfolgreich durchzuführen. Durch die Zugabe des Comonomers 4-VP bilden sich zusätzlich starke Säure-Base-Wechselwirkungen aus, welche zu einer günstigen Verkapselung beitragen^[80, 127]. Im Folgenden war nun das Ziel, den Einfluss der Menge an Comonomer auf die Partikelgröße zu untersuchen. Dafür wurden Miniemulsionen mit 10 Gew.% an (CTMA-Cl)-Silika und einer Lutensolkonzentration von 3,3 Gew.% synthetisiert. Der Gehalt an Comonomer wurde zwischen 4 Vol.% und 16,6 Vol.% der dispersen Phase variiert. Zum Start der Polymerisation wurde wiederum der öllösliche Initiator V59 und zur Unterdrückung der Ostwaldreifung das Ultrahydrophob Hexadekan verwendet. Die Abhängigkeit der Partikelgröße von der Menge an zugegebenem Comonomer 4-VP ist in Abbildung 35 zu sehen.

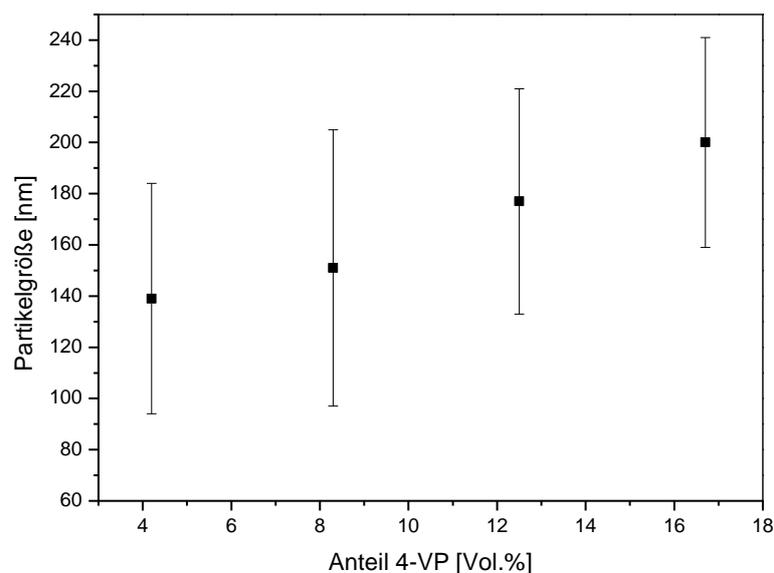


Abbildung 35: Abhängigkeit der Partikelgröße von der Menge an Comonomer 4-VP.

Die Menge an Comonomer in der dispersen Phase hat einen Einfluss auf die Partikelgröße der Komposit-Partikel. Je mehr Comonomer 4-VP in der Monomermischung enthalten ist, desto größer werden die resultierenden PMMA-Silika-Partikel (siehe Abbildung 35 und Tabelle 10). Weisen die Partikel bei einem Gehalt von 4 Vol.% an 4-VP in der Ölphase eine Größe von 140 nm auf, so erreichen sie bei einer Zugabe von 16,6 Vol.% eine Größe von 200 nm. Die Menge an verkapseltem (CTMA-Cl)-Silika ändert sich bis zu einer Comonomerzugabe von 12,5 Vol.% zur dispersen Phase kaum. Hierbei werden 400 – 550 mg Silika verkapselt. Ab einem 4-VP Anteil von 16,7 Vol.% ist eine sprunghafte Zunahme der Verkapselungseffizienz um 50 % zu erkennen. Die Säure-Base-Wechselwirkungen zwischen Comonomer und Silika, welche für eine erfolgreiche Verkapselung notwendig sind, erreichen bei 16,7 Vol.% ein Maximum und somit die Verkapselung am effizientesten.

Tabelle 10: Charakteristische Daten der PMMA-(CTMA-Cl)-Silika-Komposit-Partikel mit unterschiedlichem Gehalt 4-VP in der Monomerphase.

Probe	Anteil an 4-VP an disperser Phase [Vol.%]	Partikelgröße^[a] [nm]	Standardabweichung^[a] [nm]	Umsatz^[b] [%]	Verkapselungseffizienz^[c] m((CTMA-Cl)-Silika) in 20 Gew.%igen Disp. [mg]
CaW-SiM-239	4,2	139	45	96,5	410
CaW-SiM-240	8,3	151	54	88,9	550
CaW-SiM-241	12,5	177	44	90,1	471
CaW-SiM-221	16,7	200	41	88,2	1065

[a] Die Partikelgrößen und Standardabweichung wurden mittels DLS-Messungen bestimmt.

[b] Der Umsatz wurde über den gemessenen Feststoffgehalt berechnet.

[c] Die Verkapselungseffizienz wurde über TGA-Messungen ermittelt.

Ohne die Zugabe an 4-VP als Comonomer ist keine erfolgreiche Verkapselung möglich. Wie in Abbildung 36 zu sehen ist, liegen dann reine PMMA-Partikel neben nicht verkapseltem Silika vor. Die hydrophoben Wechselwirkungen sind dabei zu schwach, um die (CTMA-Cl)-Silika-Partikel während der Polymerisation in den Tröpfchen zu halten und somit zu verkapseln.

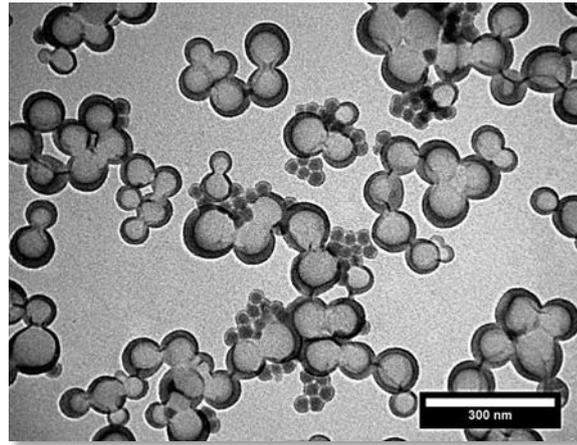


Abbildung 36: TEM-Bild von nicht verkapselten Silika-Partikeln neben reinen PMMA-Partikeln.

5.1.5.4 Kinetische Untersuchungen der Polymerisation von (CTMA-Cl)-Silika beladenen MMA-Miniemulsionen

Die Kinetik der radikalischen Polymerisation von mit (CTMA-Cl)-Silika beladenen MMA-Miniemulsionen wurde mit Hilfe der Reaktionskalorimetrie untersucht. Die Polymerisationen wurden durch den öllöslichen Initiator V59 gestartet und bei 72 °C durchgeführt. Durch die kalorimetrischen Messungen sollte der Einfluss von unterschiedlichen Mengen (CTMA-Cl)-Silika dispergiert in der MMA-Phase auf den Reaktionsverlauf und die Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet werden. Da die Verkapselung von (CTMA-Cl)-Silika nur bei einer Monomermischung aus MMA und 4-VP erfolgreich verläuft, wurde zunächst der Reaktionsverlauf der Copolymerisation von MMA mit unterschiedlichen Mengen an 4-VP kalorimetrisch untersucht. Anschließend konnte dann der absolute Einfluss der Silika-Partikel untersucht werden.

Die Miniemulsionen, welche im Reaktionskalorimeter untersucht wurden, wurden mit 3,3 Gew.% relativ zur dispersen Phase an Lutensol AT50 synthetisiert. Als Initiator wurde V59 verwendet und als osmotisches Reagenz Hexadekan. Bei den Copolymerisation von MMA und 4-VP wurde der Gehalt an 4-VP zwischen 5 Vol.% und 16,6 Vol.% zur dispersen Phase variiert. Bei den mit Silika beladenen Miniemulsionen wurde der Gehalt an in MMA dispergiertem (CTMA-Cl)-Silika zwischen 1 Gew.% und 20 Gew.% variiert. Die kalorimetrischen Kurven der Polymerisationen wurden normiert und sind in Abbildung 37 und Abbildung 38 gezeigt.

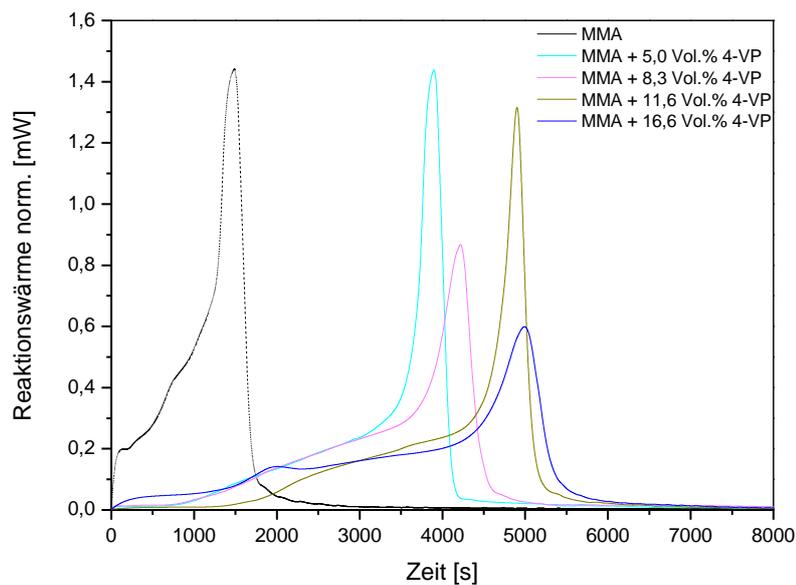


Abbildung 37: Kalorimetrische Kurven der Copolymerisation von MMA mit unterschiedlichen Mengen an 4-VP.

Die Zugabe an 4-VP zur dispersen Phase hat, wie in Abbildung 37 zu sehen ist, einen retardierenden Effekt auf die Reaktionszeit und somit auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation. Die drei typischen, in Kapitel 2.1.2.3 beschriebenen, Intervalle einer Miniemulsionspolymerisation sind nur teilweise im Reaktionsverlauf der Copolymerisation von MMA und 4-VP zu erkennen. Durch die partielle Löslichkeit von MMA in Wasser ändert sich der Polymerisationsverlauf im Gegensatz zu einer idealen Miniemulsionspolymerisation von Styrol^[8, 61]. Das Nukleationsintervall ist nur sehr schwach ausgeprägt. Die Reaktionen der Copolymerisationen starten sehr langsam. Erst nach 1000 s bis 1500 s ist ein erster Anstieg in den Reaktionsraten zu erkennen. Intervall III wird durch einen leichten Anstieg beschrieben, der ca. 2000 s bis 3500 s andauert. Die Reaktion mit 5 Vol.% an Comonomeranteil ist als erstes abgeschlossen. Nach ca. 3880 s ist der Gel-Peak aus Intervall IV zu erkennen und die Polymerisation ist beendet. Bei den Reaktionen mit 8,3 Vol.% an 4-VP tritt der Gel-Peak nach 4200 s ein, bei einem Anteil von 11,6 Vol.% nach 4910 s und bei 16,6 Vol.% Beimischung von 4-VP nach 5000 s. Durch die Zugabe von 4-VP wird die Wasserlöslichkeit der Monomerphase herabgesetzt und es kommt zu einer Verlangsamung der Polymerisationsgeschwindigkeit^[22]. Außerdem zeigt sich wieder der Einfluss der Partikelgrößen auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Je kleiner die gebildeten Partikel sind,

desto schneller verläuft die Reaktion^[61]. Die Copolymerisation von MMA mit 5 Vol.% an 4-VP resultiert in Partikelgrößen von ca. 120 nm. Gibt man hingegen 16,6 Vol.% an 4-VP zur Monomerphase hinzu, erhält man Partikel mit einer Größe von 250 nm.

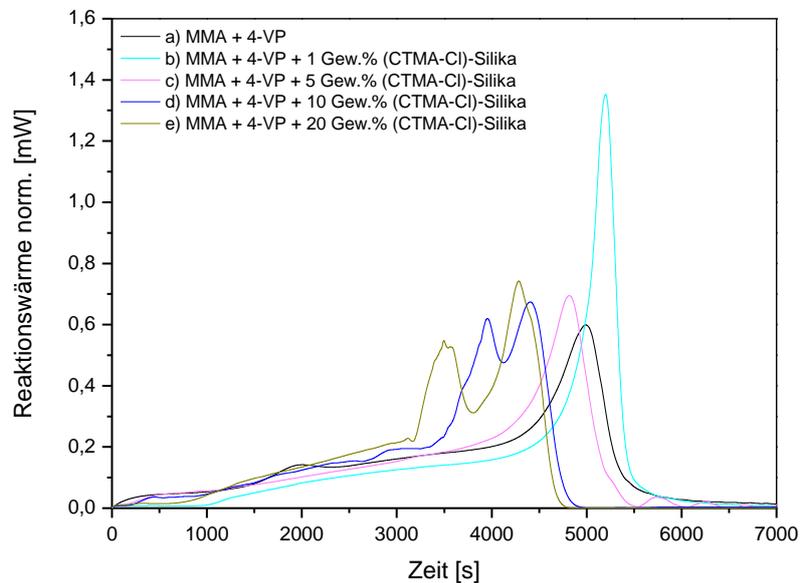


Abbildung 38: Kalorimetrische Kurven der Polymerisation von mit (CTMA-Cl)-Silika beladenen MMA-co-4-VP-Miniemulsionen.

Die Beladung der Ölphase mit (CTMA-Cl)-Silika führt zu einer Änderung in der Polymerisationsgeschwindigkeit sowie teilweise zu einer Änderung des Reaktionsverlaufes. Der Reaktionsverlauf weicht von dem einer idealen Miniemulsionspolymerisation ab. Die drei typischen Intervalle sind auch hier nur zum Teil sichtbar. Das Nukleationsintervall ist kaum vorhanden. Die Reaktionswärme der Polymerisation steigt langsam über eine Zeit von 3000 s an. Anschließend kommt der Gel-Effekt zum Tragen. Je mehr (CTMA-Cl)-Silika in der Monomerphase dispergiert wurde, desto schneller verläuft die Reaktion. Bei einer Dispergierung von 20 Gew.% an (CTMA-Cl)-Silika tritt der erste Gel-Peak nach 3500 s ein. Ein zweiter Gel-Peak bildet sich nach ca. 4300 s. Ein Reaktionsverlauf mit zwei Gel-Peaks ist auch bei einer Silika-Menge von 10 Gew.% zu erkennen. Das erste Maximum erscheint nach 3900 s und das zweite nach 4370 s. Der Verlauf der Reaktion reduziert sich bei nur noch 5 Gew.% an (CTMA-Cl)-Silika auf einen Anstieg der Reaktionswärme. Das Ende der Polymerisation ist nach 4800 s zu beobachten. Nach 5200 s ist der Gel-Peak bei 1 Gew.% Silika zu beobachten. Auch hier ist wieder der Einfluss der Partikelgröße auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu

erkennen. Die Partikelgröße fällt mit steigender (CTMA-Cl)-Silika Menge dispergiert in der Monomerphase. Mit fallender Partikelgröße steigt die Reaktionsgeschwindigkeit der mit Silika beladenen Miniemulsionen. In den vorliegenden Dispersionen nimmt die Partikelgröße von 251 nm bei einem Gehalt von 1 Gew.% Silika auf 185 nm bei einer dispergierten Silika Menge von 20 Gew.% ab.

Vergleichend lässt sich sagen, dass die Beimischung von (CTMA-Cl)-Silika auf Grund des zusätzlichen Tensids, welches teilweise in der kontinuierlichen Phase gelöst wird, einen gegenteiligen Effekt auf die Reaktionsgeschwindigkeiten ausübt, als die Dispergierung der (MPS-Silika)-Partikel. Führt die Beladung der Monomerphase mit größeren Mengen an (CTMA-Cl)-Silika zu einer Verkürzung der Reaktionszeit, so resultieren größere Mengen an MPS-Silika in einer Verlangsamung der Reaktion. Bei den beiden unterschiedlich hydrophobisierten Partikeln ist der Einfluss der Partikelgröße auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu beobachten. Je kleiner die gebildeten Partikel sind, desto schneller verläuft die Polymerisation der Komposit-Partikel.

Der Monomerumsatz der Polymerisationen kann durch Integration der kalorimetrischen Kurven berechnet werden. Dieser ist als Funktion der Zeit in Abbildung 39a für die Copolymerisation von MMA mit verschiedenen Mengen an 4-VP und in Abbildung 39b für die Polymerisationen der mit (CTMA-Cl)-Silika beladenen Miniemulsionen aufgezeigt.

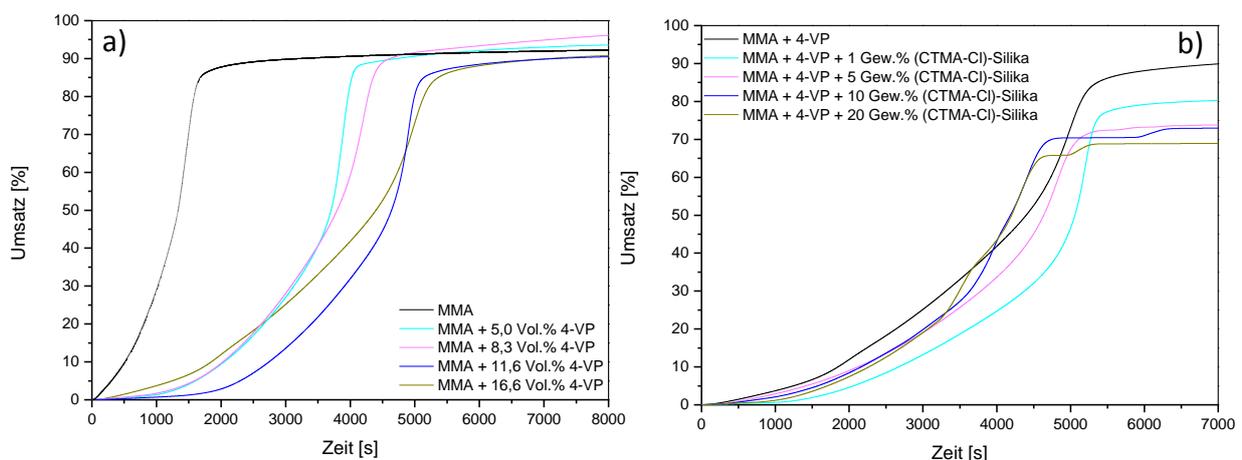


Abbildung 39: Monomerumsatz gegen Reaktionszeit a) der Copolymerisation von MMA mit 4-VP und b) der mit (CTMA-Cl)-Silika beladenen MMA-Miniemulsionspolymerisationen.

Die Copolymerisationen von MMA und 4-VP haben alle einen Umsatz zwischen 87% und 95%. In Abbildung 39a ist auch deutlich der Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Homopolymerisation und Copolymerisation zu erkennen. Der hohe Umsatz von über 90% ist bei Homopolymerisation von MMA schneller erreicht als bei den Copolymerisationen. Der Umsatz der PMMA-Silika-Dispersionen liegt für 1 Gew.% an (CTMA-Cl)-Silika noch bei ca. 80%. Allerdings sinkt dieser bei höheren Mengen an Silika auf ca. 70% an. Dies lässt auf eine nicht vollständige Verkapselung der modifizierten Silika-Partikel schließen. Die Kurven der Copolymerisationen weisen alle eine ähnliche Steigung auf sowie auch die Kurven der beladenen Miniemulsion.

5.1.6 Verkapselungen von modifiziertem Silika durch den Fission/Fusion-Prozess

Eine weitere Art PMMA-Silika-Kern-Schale-Partikel zu synthetisieren, erfolgte über radikalische Polymerisation in Miniemulsion durch den Fission/Fusion (F/F)-Prozess. Nach der Modifizierung der Silika-Partikel wurden diese in einer wässrigen Suspension zu einer Monomerminiemulsion gegeben. Die Ölphase der Miniemulsion bestand aus dem Monomer MMA, dem Comonomer 4-VP, dem osmotischen Reagenz Hexadekan und dem öllöslichen Initiator V59. 4-VP wurde auch hier hinzugegeben, damit sich Säure-Base-Wechselwirkungen zwischen dem 4-VP und dem Silika ausbilden können^[127]. Die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Silika und dem MMA reichen nicht aus, um dieses erfolgreich zu verkapseln^[80]. Somit tragen nicht nur die hydrophoben Wechselwirkungen, sondern auch die Säure-Base-Wechselwirkungen dazu bei, dass das Silika erfolgreich im Inneren der Partikel verkapselt werden kann^[81]. Hexadekan wurde wiederum als Ultrahydrophob zur Unterdrückung der Ostwaldreifung eingesetzt^[128]. Als Stabilisator in der wässrigen Phase wurde CTMA-Cl verwendet. Anschließend wurde die Mischung aus Silika und Monomerminiemulsion mehrere Male durch Ultraschall emulgiert (Fission-Prozess) und dazwischen jeweils für eine Stunde gerührt (Fusion-Prozess). Durch diesen Fission/Fusion-Prozess entstanden mit Silika gefüllte Monomertropfen, die dann bei 72 °C polymerisiert wurden. Der Verlauf der Präparation der mit Silika beladenen Miniemulsion ist in Abbildung 11 gezeigt.

5.1.6.1 Verkapselung von MPS-Silika durch den Fission/Fusion-Prozess

Zunächst wurde untersucht, ob es möglich ist, die vorher modifizierten (MPS-Silika)-Partikel durch die Methode des Fission/Fusion-Prozesses erfolgreich zu verkapseln. Voraussetzung für eine gelungene Verkapselung durch diese Methode ist zum einen eine feine Dispergierung der zu verkapselnden Partikel in einer wässrigen Phase und anschließend das Bestreben dieser Partikel, in Monomertröpfchen zu wandern. Nach der Hydrophobisierung wurde zunächst versucht, die MPS-Silika-Partikel durch Zugabe eines Stabilisators in der wässrigen Phase zu dispergieren. Eine feine, vollständige Dispergierung von MPS-modifizierten Silika-Partikeln ist allerdings auf Grund der hydrophoben Oberfläche der Partikel in Wasser nicht möglich. Es lagen noch Aggregate an MPS-Silika in der wässrigen Mischung vor, welche nicht aufgebrochen werden konnten. Trotzdem wurde die grobe Dispersion aus MPS-Silika zu einer MMA-Miniemulsion gegeben und dem Fission/Fusion-Prozess unterzogen. Der Monomerphase wurde kein Comonomer zugefügt. Zur Unterdrückung der Ostwaldreifung in der Miniemulsion wurde das Hydrophob Hexadekan hinzugegeben. Die Polymerisation wurde durch den öllöslichen Initiator V59 gestartet und bei 72 °C durchgeführt. Abbildung 40a zeigt eine TEM- und Abbildung 40b eine REM-Aufnahme der Verkapselung von MPS-Silika-Partikeln durch die Fission/Fusion-Methode.

Die PMMA-(MPS-Silika)-Partikel, welche in Abbildung 40a und b zu sehen sind, haben eine Größe von ca. 120 nm. Die Komposit-Partikel mit MPS-Silika weisen eine Himbeer-Morphologie auf. Sie sind stark gefüllt mit MPS-Silika und das Silika ist auch auf der Oberfläche der Partikel zu erkennen. Es liegen neben den PMMA-Silika-Partikeln auch reine Polymerpartikel und freies Silika vor. Die Tatsache, dass noch freies Silika in der Probe vorhanden ist, bestätigt die unzureichende Dispergierung der (MPS-Silika)-Partikel. Dies ist allerdings auch wegen der modifizierten Oberfläche der Silika-Partikel nicht ungewöhnlich. Die Partikel können auf Grund der schlechten Dispergierung nur ungenügend am Fission/Fusion-Prozess teilnehmen und die Verkapselung ist unvollständig.

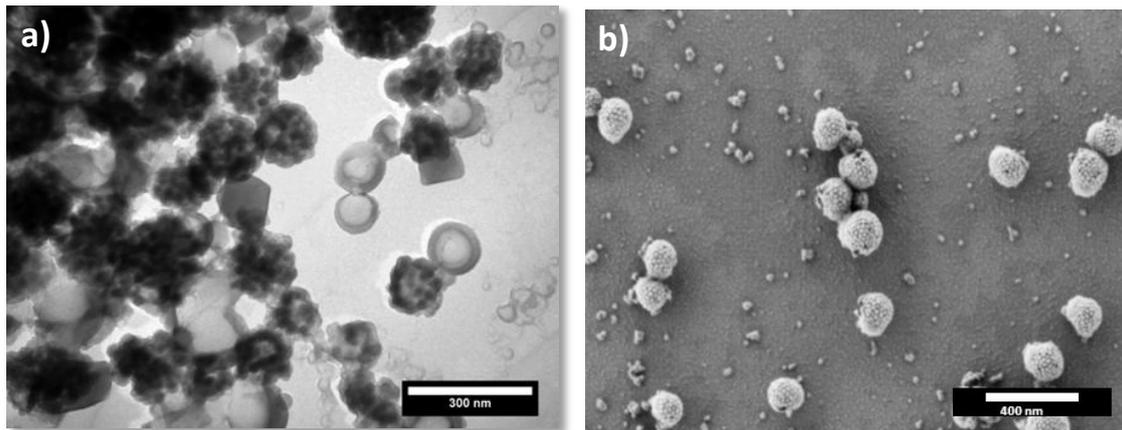


Abbildung 40: a) TEM-Aufnahme und b) REM-Aufnahme der Verkapselung von MPS-Silika über den Fission/Fusion-Prozess.

Für die mit MPS hydrophobisierten Silika-Partikel ist die Verkapselungsmethode über Dispergierung in der Monomerphase die bessere Wahl, um PMMA-Silika-Komposit-Partikel zu erhalten. Dabei entstehen wirkliche Kern-Schale-Partikel mit wenigen Silika-Partikeln als Kern und einer Polymerhülle. Die Methode des Fission/Fusion-Prozesses generiert auch bei geringen Mengen an MPS-Silika immer einige stark gefüllte PMMA-Silika-Partikel neben Homopolymerpartikeln.

5.1.6.2 Verkapselung von (CTMA-Cl)-Silika durch den Fission/Fusion-Prozess

Da die Hydrophobisierung der Ludox TMA-Silika-Partikel mit CTMA-Cl in wässriger Suspension abläuft, ist es einfacher als bei MPS-Silika, diese stabil in wässriger Lösung zu dispergieren. Während der Hydrophobisierung bildet sich bei genügend hoher Menge an CTMA-Cl eine Doppelschicht Tensid um die Silika-Partikel aus. Damit die Partikel stabil in Wasser vorliegen können, ist diese Doppelschicht notwendig. Aus diesem Grund muss bei der Modifizierung mit (CTMA-Cl)-Konzentrationen gearbeitet werden, die hoch genug sind, um die Bildung der Doppelschicht zu begünstigen. Der Monomerphase der Miniemulsion wurde das Comonomer 4-VP beigefügt, damit sich die Säure-Base-Wechselwirkungen ausbilden können und die Verkapselung begünstigt wird. Die (CTMA-Cl)-Silika-Suspension wurde zu einer MMA-co-4-VP-Miniemulsion gegeben und durch mehrmaliges Behandeln mit Ultraschall der Fission/Fusion-Prozess begünstigt. Als Hydrophob in der Miniemulsion wurde wiederum Hexadekan verwendet und zum Starten der Polymerisation bei 72 °C der Initiator V59. Ziel war es, den Einfluss

unterschiedlicher Mengen an (CTMA-Cl)-Silika-Suspension auf die Partikelgröße, die Morphologie und den Füllgrad der Komposit-Partikel beim Fission/Fusion-Prozess zu untersuchen. Tabelle 11 zeigt die Partikelgrößen, den Umsatz und die Verkapselungseffizienz der Proben mit unterschiedlichem Gehalt an Silika. Die Partikelgrößen wurden über DLS-Messungen bestimmt. Der Umsatz der Polymerisationen wurde für den Feststoffgehalt der Dispersionen berechnet und die Verkapselungseffizienz aus den Ergebnissen der TGA-Analyse.

Tabelle 11: Charakteristische Daten der PMMA-(CTMA-Cl)-Silika-Komposit-Partikel synthetisiert durch den Fission/Fusion-Prozess.

Probe	Masse Ludox TMA [g]	Masse Monomer MMA/4-VP [g]	Partikelgröße^[a] [nm]	Umsatz^[b] [%]	Verkapselungseffizienz^[c] m((CTMA-Cl)-Silika) in 20 Gew.%igen Disp. [mg]
CaW-SiM-217	6,4	2,5/0,5	171	74,6	3994
CaW-SiM-218	4,2	2,5/0,5	154	86,5	2587
CaW-SiM-219	2,1	2,5/0,5	135	80,3	1558

[a] Die Partikelgrößen wurden mittels DLS-Messungen bestimmt.

[b] Der Umsatz wurde über den gemessenen Feststoffgehalt berechnet.

[c] Die Verkapselungseffizienz wurde über TGA-Messungen ermittelt.

Abbildung 41a-e zeigen TEM- und REM-Aufnahmen der PMMA-(CTMA-Cl)-Silika-Partikel synthetisiert durch den Fission/Fusion-Prozess. In Tabelle 11 und Abbildung 41 ist zu erkennen, dass die durchschnittliche Partikelgröße der Komposit-Partikel mit steigendem Gehalt an Silika zunimmt. Die Silika-Partikel lagern sich zunächst bei geringen Konzentrationen an (CTMA-Cl)-Silika an der Polymerpartikel-Oberfläche an (siehe Abbildung 41a). Ist diese abgesättigt, dann füllen sich die Partikel auch innen (siehe Abbildung 41c). Es bilden sich im Allgemeinen, wie auch schon bei den PMMA-(MPS-Silika)-Partikeln Himbeer-Strukturen aus. Homopolymerpartikel sind bei niedrigem Silika-Gehalt noch viele in der Dispersion zu finden. Je höher der Gehalt an Silika ist, desto mehr verringert sich die Anzahl an leeren Partikeln. Bei 6,4 g an eingesetztem Ludox TMA sind kaum mehr reine PMMA-Partikel zu finden. Freies Silika wird in diesen Dispersionen nicht gefunden. Allerdings ist der Umsatz der Polymerisationen mit 75% bis 85% nicht ganz vollständig. Wie in Tabelle 11 außerdem noch zu sehen ist, ist die

Verkapselungseffizienz beim Fission/Fusion-Prozess viel höher als bei der Dispergierung der Silika-Partikel in der Monomerphase. Bei einer eingesetzten Ludox TMA-Menge von 6,4 g ($\approx 2,5$ g (CTMA-Cl)-Silika) sind fast 4000 mg modifiziertes Silika enthalten. Mit steigendem Gehalt an (CTMA-Cl)-Silika in der Dispersion steigt auch die Verkapselungseffizienz.

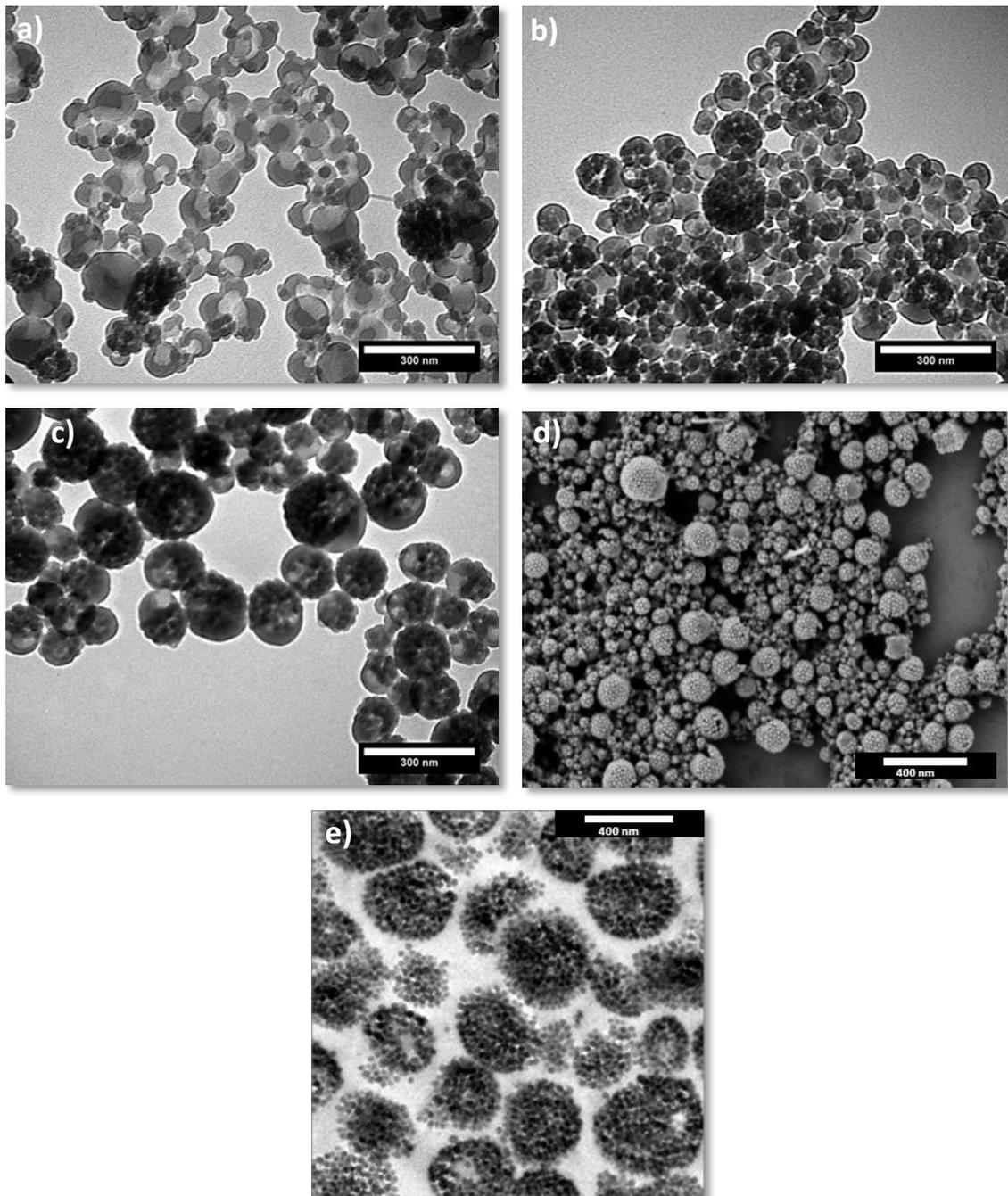


Abbildung 41: a) TEM-Aufnahme mit 2,1 g Silika-Dispersion b) TEM-Aufnahme mit 4,2 g Silika-Dispersion c) TEM-Aufnahme mit 6,4 g Silika-Dispersion d) REM-Aufnahme und e) eine TEM-Aufnahme eines Schnittes der Verkapselung von (CTMA-Cl)-Silika über den Fission/Fusion-Prozess.

Abbildung 41e zeigt eine TEM-Aufnahme eines Schnittes durch die Partikel mit 6,4 g Silika-Dispersion. Es ist zu sehen, dass alle Partikel vollständig mit Silika gefüllt sind. Die einzelnen Silika-Partikel werden von dem PMMA zusammengehalten. Himbeer-Morphologien der Komposit-Partikel sind zu erkennen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sowohl über die Prozessführung der Miniemulsionsherstellung sowie auch über die Art der Modifizierung der anorganischen Silika-Partikel, die Morphologie der Polymer-Silika-Komposit-Partikel bestimmt werden kann. Durch die Dispergierung von mit MPS-hydrophobisierten Silika-Partikeln in der Monomerphase lassen sich auf Grund der polymerisierbaren Gruppen auf der modifizierten Silika-Oberfläche Kern-Schale-Partikel synthetisieren. Hierbei bildet das Polymer eine Schale um ein oder mehrere Silika-Partikel. Werden (CTMA-Cl)-Silika-Partikel in die Monomerphase eingebracht, so lagert sich das Silika während der Polymerisation bevorzugt an der Grenzfläche an und es entstehen ringartige Strukturen. Durch die Verwendung des Fission/Fusion-Prozesses zur Verkapselung werden Komposit-Partikel mit Himbeer-Morphologien erhalten. Die Polymer-Silika-Partikel sind dabei vollkommen mit Silika-Partikeln gefüllt. Sowohl durch die Methode der Dispergierung der Partikel in der Monomerphase, als auch durch den Fission/Fusion-Prozess entstehen Polymer-Partikel mit einer sehr hohen Beladung an anorganischem Füllmaterial. Für beide Prozesse können kommerziell erhältliche Silika-Partikel verwendet werden, deren Oberfläche in nur einem Schritt verändert werden kann. Dies ist für eine erfolgreiche Verkapselung in einem hydrophoben Monomer notwendig. Aus diesem Grund und durch die Verwendung eines Hochdruckhomogenisators zur Dispergierung können größere Mengen an Komposit-Partikeln in kurzer Zeit synthetisiert werden. Durch die Verkapselungsmethoden durch Emulsionspolymerisationsmethoden von z.B. *Bourgeat-Lami et al.* hingegen ist dies nicht der Fall. Dort werden die Silika-Partikel in-situ durch die Stöber-Methode synthetisiert und anschließend modifiziert. Dieses Vorgehen ist allerdings auf kleine Maßstäbe begrenzt. Allerdings haben unter anderem *Bourgeat-Lami et al.*, *Cheng et al.* und *Armes et al.* gezeigt, dass die Morphologien der Komposit-Partikel durch Heterophasen-Polymerisationen sehr vielfältig sein können. Sowohl Kern-Schale-Komposit-Partikel als auch Himbeer-artige Strukturen von Polymerpartikeln um einen Silika-Kern^[75, 131] oder Gänseblümchen bzw.

Schneemann Morphologien^[132] lassen sich darstellen. Allerdings ist der Beladungsgrad sowohl bei den Himbeer-artigen Partikeln als auch bei den Kern-Schale-Partikeln gering. Für die Strukturbildung der Himbeer-artigen Komposit-Partikel durch Emulsionspolymerisation spielt unter anderem die Größe der Silika-Partikel sowie deren Konzentration eine entscheidende Rolle. Die Größe der Silika-Partikel lässt sich über den Sol-Gel-Prozess von Stöber einstellen. Je kleiner die eingesetzten Silika-Partikel sind, desto weniger Polymerpartikel können sich an dessen Oberfläche anlagern. Es entstehen Kluster mit unterschiedlicher Koordinationszahl; vom Tetraeder bis zum Ikosaeder^[133]. Bei der Verwendung des Fission/Fusion-Prozesses hingegen wird der gesamte Polymerpartikel von Silika-Partikeln gefüllt. Hierbei hat die Konzentration der Partikel nur einen Einfluss auf den Beladungsgrad jedoch nicht auf die gesamte Struktur der Komposit-Partikel.

5.2 Fluorierte Nanopartikel

In diesem Kapitel wird die Herstellung fluorierte Nanopartikel durch den Miniemulsionsprozess beschrieben und die Charakterisierung dieser Partikel durch polymeranalytische Verfahren aufgezeigt. Außerdem wurde das Aufnahmeverhalten der fluorierten Partikel in verschiedene Zelllinien und die Proteinadsorption auf die Partikel untersucht.

Durch die schlechte Benetzbarkeit der fluorierten Komponenten treten Probleme bei der Stabilität der Miniemulsion auf. Dies wurde auch schon in der Literatur bei der Synthese von Partikeln aus fluorierten Acrylaten beschrieben. Um die Partikel besser zu stabilisieren wurden Copolymerisation von MMA oder Styrol mit geringen Mengen an fluorierten Acrylaten durchgeführt^[39]. Nun liegt die Herausforderung darin, den geeigneten Stabilisator zu finden und stabile Miniemulsionen mit fluorierten Homopolymerpartikeln zu synthetisieren.

5.2.1 Nanopartikel aus fluorierten Monomeren unter Verwendung des Miniemulsionsprozesses

Fluorierte Polymerpartikel wurden durch freie radikalische Polymerisation verschiedener fluorierte Monomere durch den Einsatz der Miniemulsionstechnik synthetisiert. Das Syntheschema der Miniemulsionspolymerisation ist in Abbildung 8 gezeigt. Zunächst wurde der Einfluss verschiedener Monomere auf den Partikelbildungsprozess während der Miniemulsionspolymerisation wurde zunächst untersucht. Als Monomere kamen fluorierte Acrylate, fluorierte Methacrylate und 2,3,4,5,6-Pentafluorstyrol zum Einsatz. Die fluorierten Acrylate und Methacrylate wiesen unterschiedlich lange teilfluorierte Ketten auf. Abbildung 42 zeigt die Strukturformeln der verwendeten Monomere, aufgeteilt in ihre Klassen.

Zur Stabilisierung der Grenzflächen wurde das anionische Tensid SDS (2,5 Gew.%) verwendet. Die Partikelsynthese wurde bei 72 °C über Nacht durchgeführt. Die Polymerisation wurde durch den öllöslichen Initiator V59 gestartet. Zur Verhinderung der Ostwaldreifung wurde das fluorierte Hydrophob Perfluormethyldekalin (PFMD) als osmotisches Reagenz der dispersen Phase hinzugefügt. Die wurde auch schon von *Landfester et al.* bei der Synthese von fluorierten Partikeln durch Copolymerisation von Styrol bzw. MMA mit fluoriertem Acrylat verwendet^[39].

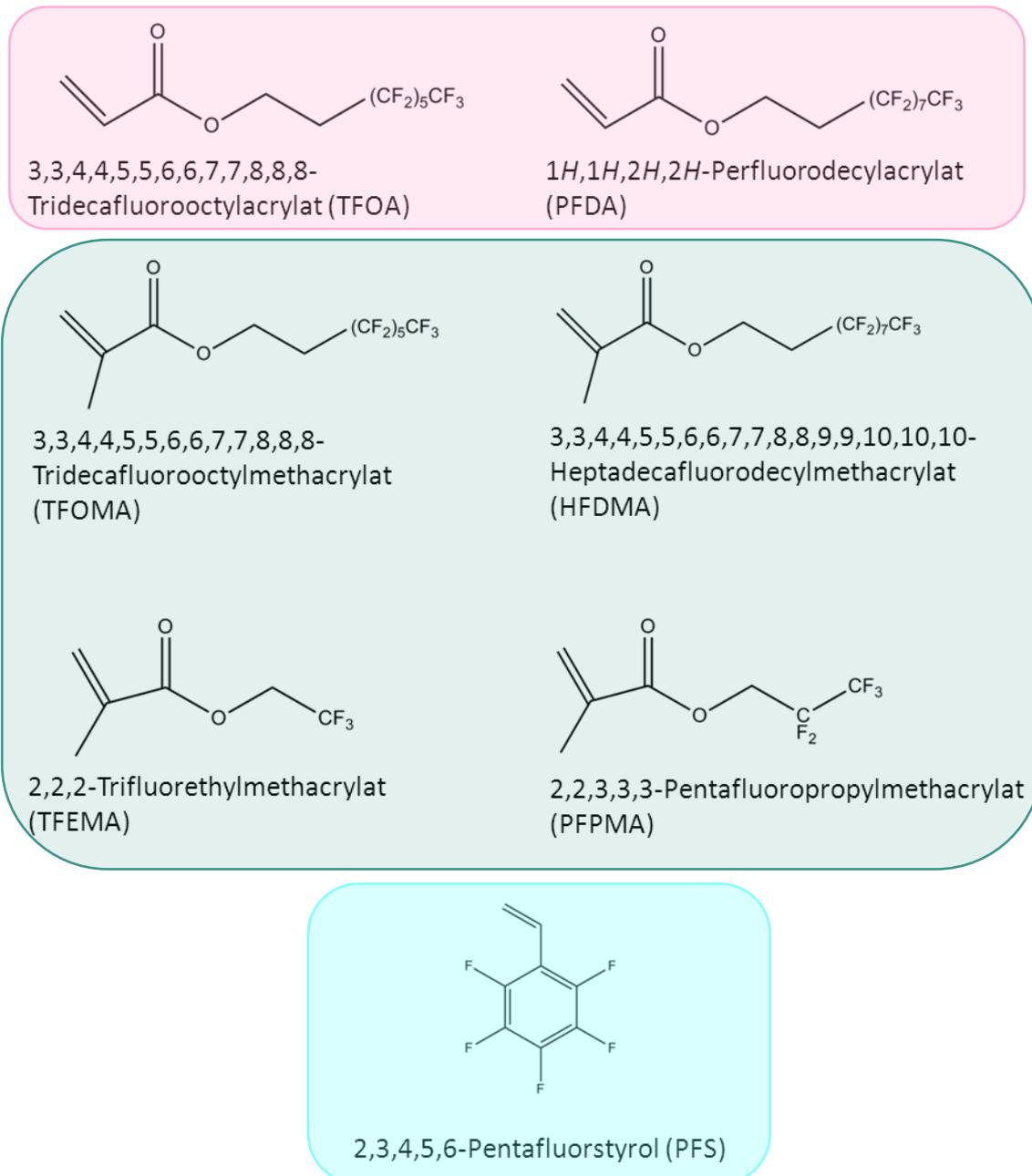


Abbildung 42: Fluorierte Monomere (Acrylate, Methacrylate und Styrol) für die Miniemulsionspolymerisation.

Der Fluoreszenzfarbstoff BODIPY 1 (Strukturformel siehe Abbildung 43 ein 4,4-Difluoro-4-Bor-3a,4a-Diaza-s-Indacen synthetisiert von Dr. Andrey Turshatov) ist in den fluorierten Monomeren löslich und kann somit durch Polymerisation in die Partikel eingekapselt werden. Die BODIPY-Farbstoffe adsorbieren im UV-Bereich und emittieren das Licht mit hohen Quantenausbeuten^[134]. Der Fluoreszenzfarbstoff im Inneren der fluorierten Partikel ermöglicht den späteren Nachweis der Partikel in verschiedenen Zellen mittels Durchflusszytometrie (Fluorescence activated cell sorting, FACS) und konfokaler Laser-Raster-Mikroskopie (cLSM)^[134].

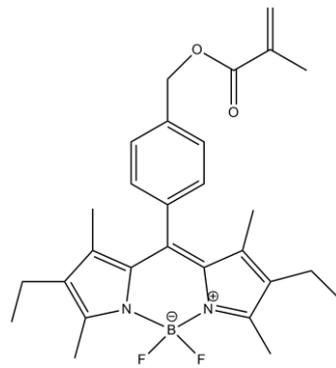


Abbildung 43: Strukturformel des Fluoreszenzfarbstoffes BODIPY 1.

Auf Grund des großen Unterschiedes in der Hydrophobizität der dispersen und der kontinuierlichen Phase konnte der Schritt der Voremulgierung nicht erfolgreich ausgeführt werden. Die Scherkräfte, welche beim Voremulgieren durch Rühren bei 1700 rpm entstehen, sind zu gering, um eine Voremulsion aus beiden Phasen zu erhalten. Nach dem starken Rühren bildeten sich sofort wieder zwei getrennte Phasen aus. Der vorhandene Emulgator kann sich nicht effizient an die großen Tröpfchen der Voremulsion anlagern, um diese vor Koaleszenz zu schützen. Erst durch den hohen Energieeintrag bei der Behandlung mit Ultraschall ist es möglich, eine Emulsion aus fluorierten Monomertröpfchen in Wasser zu generieren.

Die Proben waren nach der Polymerisation für ein paar Wochen stabil. Die charakteristischen Daten der fluorierten Partikel, wie die Partikelgröße und deren Verteilung bei einer eingesetzten SDS-Menge von 2,5 Gew.% relativ zur Monomerphase sowie der Umsatz der Reaktionen sind in Tabelle 12 gezeigt.

Tabelle 12: Charakteristische Daten fluorierter Polymerpartikel synthetisiert mit 2,5 Gew.% an SDS.

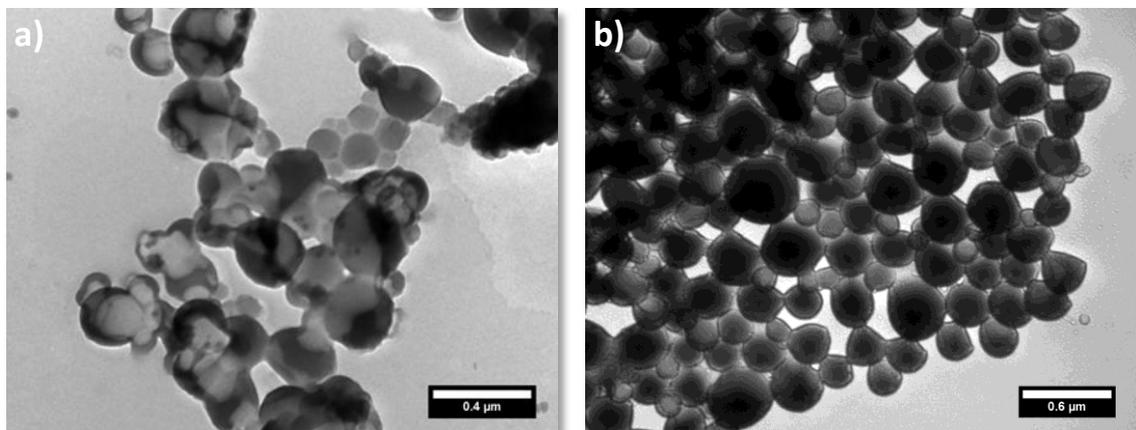
Probe	Monomer	Klasse des Monomers	Partikelgröße ^[a] [nm]	Standardabweichung ^[a] [nm]	Umsatz ^[b] [%]
CaW-FP-87	TFOA	Acrylat	285	61	98,8
CaW-FP-79	PFDA	Acrylat	213	61	99,7
CaW-FP-78	TFOMA	Methacrylat	352	49	86,3
CaW-FP-84	HFDMA	Methacrylat	160	43	97,9
CaW-FP-86	TFEMA	Methacrylat	205	57	98,9
CaW-FP-85	PPFMA	Methacrylat	258	76	97,9
CaW-FP-68	PFS	Styrol	159	34	96,7

[a] Die Partikelgrößen und deren Verteilung wurden mittels DLS-Messungen bestimmt.

[b] Der Umsatz wurde über den gemessenen Feststoffgehalt berechnet.

Bei gleicher Menge an Tensid weisen die Partikel aus unterschiedlichen Polymeren Partikelgrößen zwischen 160 nm und 350 nm auf. Es ist allerdings keine Tendenz in der Größe der Partikel in Abhängigkeit der Kettenlänge oder der Klasse des Monomers zu erkennen. Die kleinsten Partikel werden aus PFS gebildet und die größten Partikel aus dem Methacrylat TFOMA. Vergleicht man die Partikel aus PFS mit Polystyrol (PS)-Partikel, welche auch mit einer SDS-Menge von 2,5 Gew.% synthetisiert wurden, so ist zu erkennen, dass die Partikel aus PS mit 70 nm^[35] nur ca. halb so groß sind wie die Partikel aus PFS. Der Umsatz der Polymerisation lag zwischen 86% und 99%. Dies lässt auf eine vollständige Polymerisation des eingesetzten Monomers und kaum Koagulatbildung während der Synthese schließen.

Zur Untersuchung der Partikelmorphologie wurden TEM-Untersuchungen durchgeführt. Die TEM-Aufnahmen der Dispersionen in Abbildung 44a-g zeigen, dass es mit allen verwendeten fluorierten Monomeren möglich ist, sphärische Partikel über den Prozess der Miniemulsionspolymerisation zu generieren.



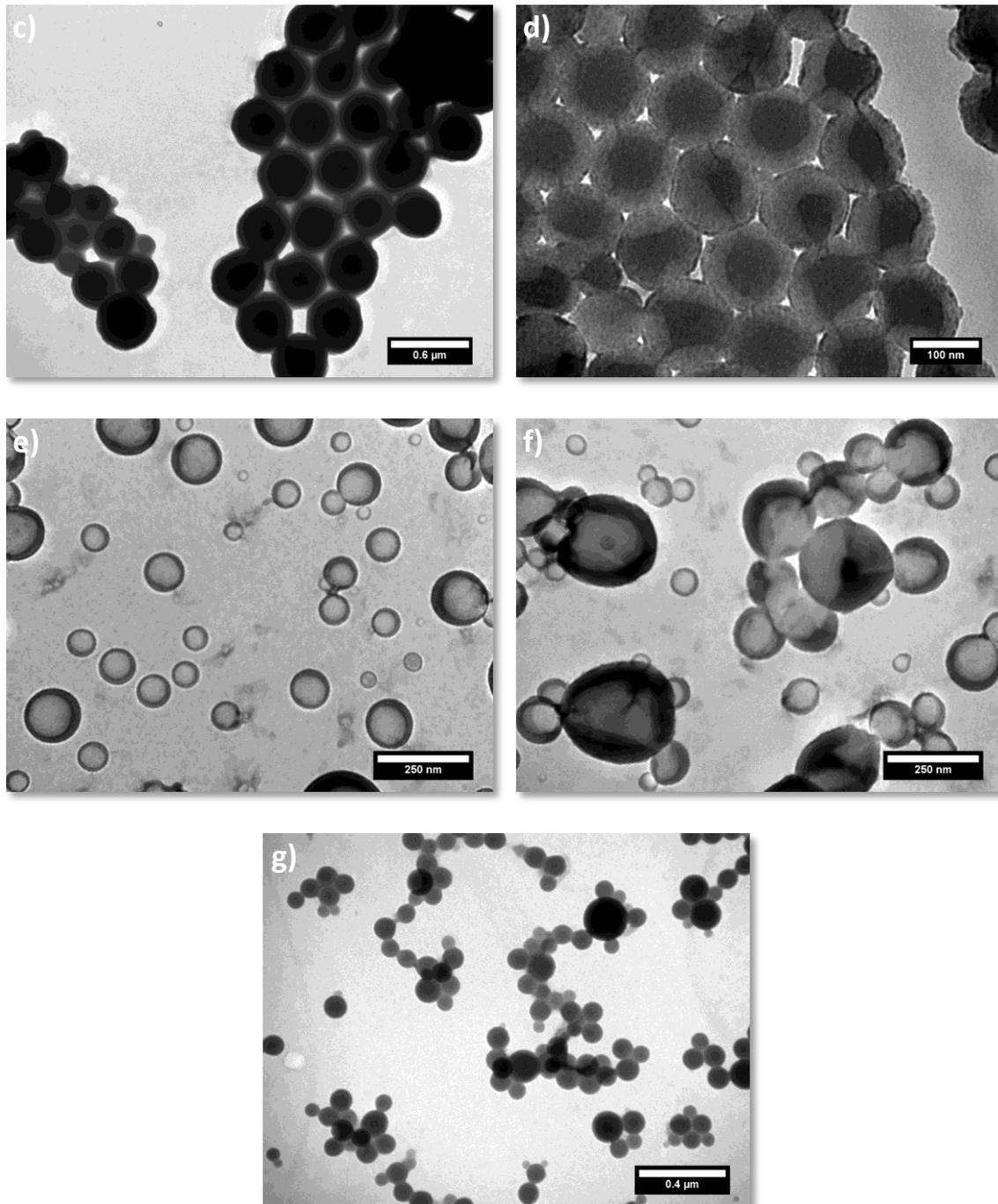


Abbildung 44: TEM-Aufnahmen der fluorierten Nanopartikel aus a) TFOA, b) PFDA, c) TFOMA, d) HFDMA, e) TFEMA, f) PFPMA und g) PFS.

Durch DSC-Messungen wurden weitere Eigenschaften der fluorierten Polymere, wie der Glasübergangspunkt, untersucht. Die gemessenen Werte für die verschiedenen Polymere sind in Tabelle 13 gezeigt. Teilweise waren keine Glasübergangspunkte der Polymere messbar. Zusätzlich wurde die Oberflächenspannung der Dispersionen durch die *Du-Noüy*-Ringmethode gemessen.

Die Glasübergangstemperatur (T_g) von Polymeren wird vor allem von der Flexibilität der Hauptkette und den Längen der Seitenkette beeinflusst. Eine Fluorierung der Monomere hat keinen großen Einfluss auf die Glasübergangstemperatur der Polymere im Vergleich zu unfluorierten Polymeren. Die Fluorgruppen an den Phenylringen des Poly(PFS) bewirken nur eine Absenkung des T_g um 2,3 °C. Der T_g von Poly(PFS) mit 97,7 °C ist ähnlich dem von Polystyrol mit ca. 100 °C^[109]. Somit sind die Poly(PFS)-Partikel auch als harte Kugeln im TEM sichtbar. Auch bei den fluorierten Polymethacrylaten beeinflussen die F-Gruppen den T_g nur sehr wenig. Der T_g von TFEMA liegt im Bereich des T_g von dem nicht fluorierten Polyethylmethacrylat ($T_g = 40 - 67$ °C^[109]). Polypropylmethacrylat mit einem T_g von 35 °C^[109] erweicht ähnlich wie das synthetisierte fluorierte PFPMA. Die Partikel aus fluorierten Acrylaten und Methacrylaten weisen auf Grund ihres niedrigen T_g eine weichere Polymerhülle auf. Daher müssen sie für die für die TEM-Aufnahmen (siehe Abbildung 44) mit Kohle bedampft werden, um sie zu schützen. Sie werden trotz der Beschichtung mit Kohle während der TEM-Aufnahmen durch den Elektronenstrahl leicht verformt.

Tabelle 13: Charakteristische Daten fluoriertes Polymerpartikel synthetisiert mit 2,5 Gew.% an SDS.

Probe	Monomer	Art des Monomers	Glasübergangspunkt ^[a] [°C]	Oberflächen- spannung ^[b] [mN·m ⁻¹]	$A_{\text{Oberfl,MAX}}$ ^[c] [nm ²]
CaW-FP-87	TFOA	Acrylat	-1,8	28,4	0,30
CaW-FP-79	PFDA	Acrylat		27,3	0,31
CaW-FP-78	TFOMA	Methacrylat		37,0	0,25
CaW-FP-84	HFDMA	Methacrylat		30,3	0,48
CaW-FP-86	TFEMA	Methacrylat	41,5	35,9	0,36
CaW-FP-85	PFPMA	Methacrylat	38,9	32,8	0,30
CaW-FP-68	PFS	Styrol	97,7	53,3	0,82

[a] Der Glasübergangspunkt wurden mittels DSC-Messungen bestimmt.

[b] Die Oberflächenspannung wurde über die Du-Noüy-Ringmethode bestimmt.

[c] Aus der Partikelgröße und Gleichung 3 berechnet.

Die Oberflächenspannung wird von grenzflächenaktiven Molekülen bestimmt, die sich an der Grenzfläche Wasser/Luft anlagern. In den Dispersionen liegt ein dynamisches Gleichgewicht zwischen SDS-Molekülen adsorbiert auf den Partikeloberflächen, gelöst in der wässrigen Phase und angelagert an die Grenzfläche Wasser/Luft vor. Die

Tensidmoleküle, welche sich an der Grenzfläche zwischen Wasser und Luft befinden, bestimmen die Oberflächenspannung.

Die Oberflächenspannungen der Dispersionen aus den verschiedenen fluorierten Monomeren reichen von $27 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ bis zu $53 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Die beiden fluorierten Acrylate weisen mit $27,3 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ und $28,4 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ die niedrigsten Oberflächenspannungen auf. Sie liegt unter der minimal Oberflächenspannung von ca. $35 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ^[35], welche mit einer Monolage SDS auf der Partikeloberfläche erreicht werden kann. Dies lässt darauf schließen, dass sich zusätzlich noch CF_x -Gruppen an der Grenzfläche Luft/Wasser befinden müssen, welche die Oberflächenspannung absenken. Es ist anzunehmen, dass bei der Polymerisation der fluorierten Monomere nicht nur lange Polymerketten gebildet, sondern auch Oligomere, welche eine grenzflächenaktive Wirkung haben, sich an der Grenzfläche anlagern und somit die Oberflächenspannung noch weiter herabsetzten. Eine Oberfläche, welche vollständig mit CF_3 -Gruppen bedeckt ist, weist eine kritische Oberflächenspannung von nur $6 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ auf^[101, 102]. Bei den Dispersionen der fluorierten Methacrylate wurden Oberflächenspannungen zwischen $30,3$ und $37,0 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ gemessen. Die Werte von $A_{\text{Oberfl. MAX}}$ bekräftigen die Aussage, dass die Oberfläche der Partikel aus den fluorierten Acrylaten und Methacrylaten mit einer dicht gepackten Monolage SDS bedeckt sind. Die niedrige Werte von $A_{\text{Oberfl. MAX}}$ zwischen $0,3$ und $0,5 \text{ nm}^2$ weisen darauf hin^[35]. PFS hat mit $53,3 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ die höchste Oberflächenspannung, d.h. es liegt keine Monolage an SDS-Molekülen auf der Oberfläche der Poly(PFS)-Partikel vor. Dies bestätigt zudem auch noch der $A_{\text{Oberfl. MAX}}$ -Wert mit $0,82 \text{ nm}^2$.

5.2.2 Nanopartikel aus fluorierten Monomeren - ausgewählte

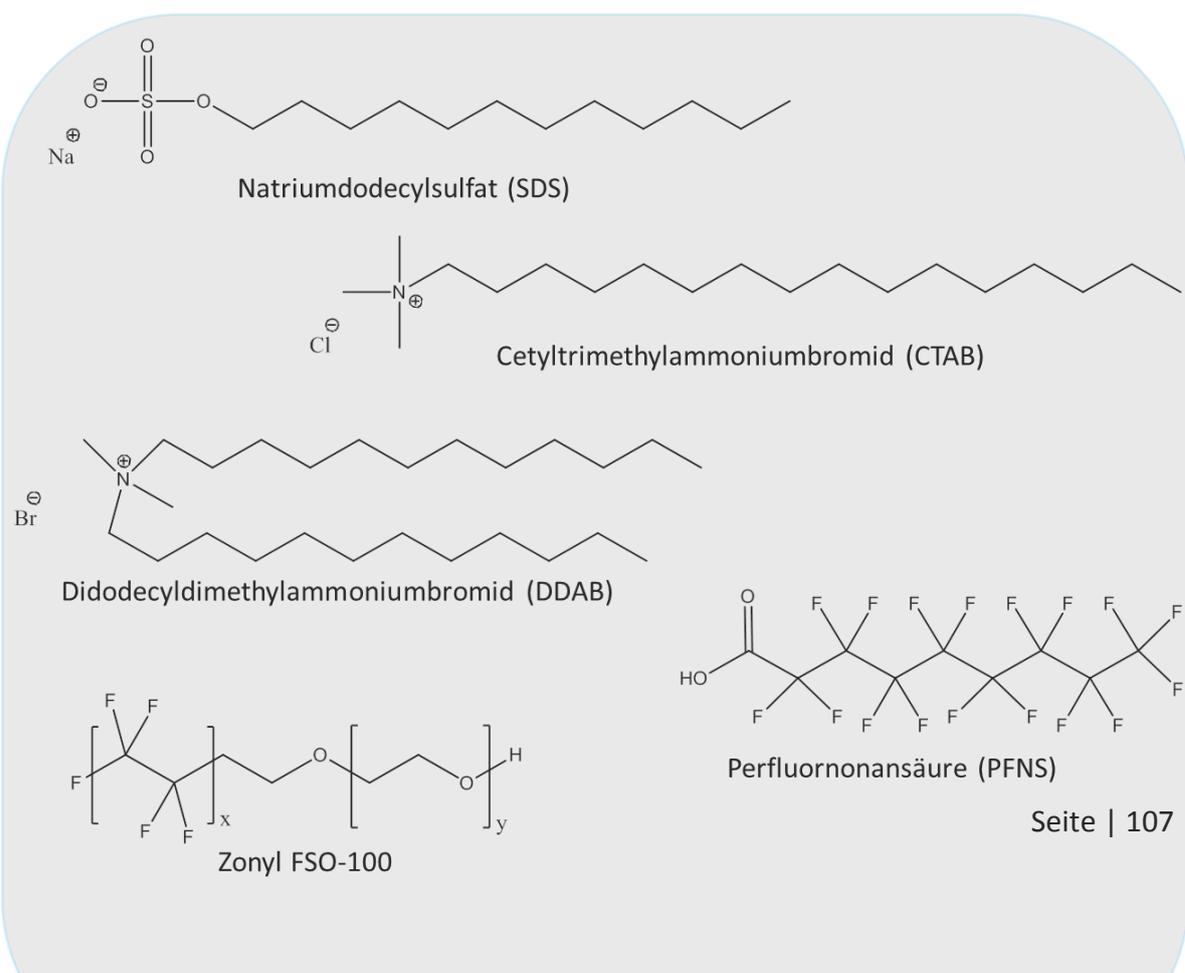
Monomere

Um die Miniemulsionspolymerisation fluorierter Monomere genauer zu untersuchen, wurden aus jeder Klasse an Monomeren jeweils eines ausgewählt und mit diesem weitere Versuche durchgeführt. Als Vertreter der fluorierten Acrylate wurde PFDA und bei den Methacrylaten TFOMA bzw. HFDMA gewählt, da sie klar definierte Partikel in stabilen Dispersionen bilden. PFDA und HFDMA weisen zudem dieselbe Seitenkette mit einer fluorierten Segmentlänge von $-\text{C}_3\text{F}_{17}$ auf und unterscheiden sich nur durch ihre reaktive Gruppe. Ab einer Segmentlänge von $-\text{C}_7\text{F}_{15}$ ist die Dichte der CF_3 -Gruppen auf

der Oberfläche so kompakt, dass eine optimale Hydro- und Oleophobisierung der Oberfläche vorliegt^[5]. Es können somit Vergleiche zwischen den Gruppen gezogen werden, die unabhängig von der Kettenlänge der Monomere und deren Hydrophobisierungsverhalten sind. Als drittes Monomer wurde zudem noch PFS verwendet, da das nicht-fluorierte Styrol oft als Modellpartikel für Zellversuche verwendet wird.

5.2.2.1 Stabilisierungsverhalten verschiedener Tenside

Da die Stabilisierung einer Miniemulsion mit fluorierten Komponenten ein Hauptproblem bei der Synthese darstellt, wurde zunächst das Stabilisierungsverhalten verschiedener fluorierter und nicht-fluorierter Tenside (jeweils 2,5 Gew.%) untersucht. Hierfür wurden Miniemulsionen stabilisiert mit dem anionischen Tensid SDS, den kationischen Tensiden Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) und Didodecyldimethylammoniumbromid (DDAB), den fluorierten Tensiden Perfluorononansäure (PFNS) und Zonyl FSO-100 (ethoxyliertes, nichtionisches Fluorotensid) und Tensidmischungen aus Tergitol NPX (2-[2-(4-Nonylphenoxy)ethoxy]ethanol) und CTAB^[115] und Zonyl FSO-100 und DDAB^[116] synthetisiert. Die Strukturformeln der verwendeten Tenside sind in Abbildung 45 gezeigt.



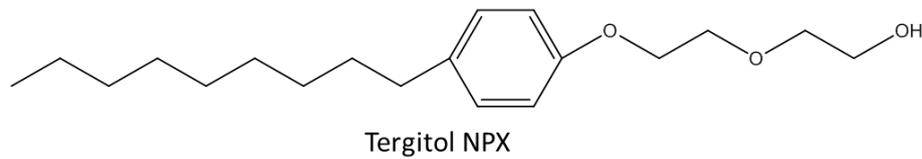


Abbildung 45: Strukturformeln zur Stabilisierung fluoriertes Miniemulsionen verwendeter Tenside.
Die Größen der Partikel und deren Standardabweichung in Abhängigkeit des Monomers und des zur Stabilisierung verwendeten Tensids sind in Abbildung 46 dargestellt.

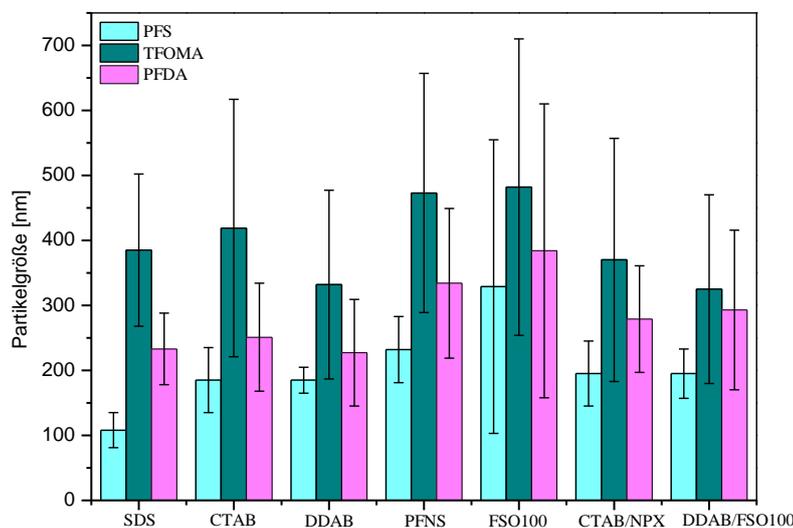


Abbildung 46: Vergleich der Partikelgrößen stabilisiert mit unterschiedlichen Tensiden.

Wie in Abbildung 46 zu erkennen ist, werden aus PFS unabhängig von den verwendeten Tensiden immer die kleinsten Partikel gebildet. Mit dem Methacrylat TFOMA wurden die größten Partikel erhalten und die Partikel aus PFDA liegen in ihrer Größe jeweils zwischen PFS und TFOMA.

Partikel, stabilisiert mit dem anionischen, nicht-fluorierten Tensid SDS, bilden mit den drei verwendeten Monomeren die kleinsten Partikel, bei gleicher Masse von 2,5 Gew.% an eingesetztem Tensid. Die DLS-Werte zeigen, dass die fluorierten Tenside PFNS und Zonyl FSO-100 die größten Partikel bilden. Die ionischen Tenside stabilisieren die Partikel elektrostatisch. Dabei ist die Affinität des anionischen SDS höher zu der fluorophoben Oberfläche der Tröpfchen als bei Tensiden mit kationischer Kopfgruppe. Es werden daher kleinere Partikel bei gleicher Menge an zugegebenem Tensid gebildet. Dies wurde

auch schon bei Copolymerisationen von Styrol bzw. MMA mit fluorierten Monomeren von *Landfester et al.* beobachtet^[39]. Die Zugabe von nicht-ionischen Tensiden, wie z.B. Zonyl FSO-100, führt zu einer sterischen Stabilisierung. Die Abstoßung zwischen den Tröpfchen mit der Tensidhülle resultiert dabei hauptsächlich aus dem osmotischen Beitrag. Sind die nicht-ionischen Tenside nicht ausreichend lang oder in zu geringer Konzentration in der Probe enthalten, so können nur größere Tröpfchen stabilisiert werden und es resultieren größere Partikel. Perfluoronansäure liegt bei einem pH-Wert von 7 hauptsächlich als Carbonsäure vor. Die Anlagerungsaffinität in der nicht-ionischen Form ist somit eher gering und die Tröpfchen der Miniemulsion können nur hinreichend stabilisiert werden.

5.2.2.2 Einfluss des SDS-Gehalts auf die Partikelgröße

Auf Grund der Ergebnisse der Stabilitätsversuche mit den unterschiedlichen Tensiden, wurde für weitere Versuche SDS als Stabilisator verwendet. Es wurde der Einfluss der Tensidkonzentration auf die Teilchengröße sowie deren Verteilung in Abhängigkeit des Monomers untersucht. Hierfür wurden Miniemulsionen mit Tensidkonzentration von 0,3 – 5,7 Gew.% SDS gelöst in der kontinuierlichen Wasserphase hergestellt, wobei alle weiteren Parameter konstant gehalten wurden. Tabelle 14 zeigt die DLS-Ergebnisse und den Umsatz der Reaktionen der PFS-, HFDMA- und PFDA-Partikel in Abhängigkeit der eingesetzten Menge an SDS sowie die maximale Oberfläche $A_{\text{Oberfl,MAX}}$, die von einem SDS-Molekül stabilisiert wird.

Tabelle 14: Charakteristische Daten der mit PFS, HFDMA und PFDA synthetisierten Partikel in Abhängigkeit der eingesetzten Tensidmenge.

Probe	Monomer	Einwaage SDS [Gew.%]	Partikelgröße ^[a] [nm]	Umsatz ^[b] [%]	$A_{\text{Oberfl,MAX}}$ ^[c] [nm ²]
CaW-FP-88	PFS	0,33	482	97,7	1,04
CaW-FP-89	PFS	0,66	419	82,0	0,60
CaW-FP-90	PFS	1,02	320	99,7	0,52
CaW-FP-91	PFS	1,36	298	88,4	0,42
CaW-FP-92	PFS	1,67	198	98,7	0,50
CaW-FP-93	PFS	1,97	165	98,9	0,50
CaW-FP-77	PFS	2,53	115	98,9	0,58
CaW-FP-97	HFDMA	1,00	215	87,6	0,86
CaW-FP-98	HFDMA	1,65	186	88,6	0,60
CaW-FP-99	HFDMA	2,61	161	93,7	0,43
CaW-FP-100	HFDMA	3,49	160	96,8	0,33

CaW-FP-108	PFDA	0,35	293	95,7	1,62
CaW-FP-102	PFDA	0,88	270	98,7	0,70
CaW-FP-109	PFDA	1,3	286	99,7	0,42
CaW-FP-105	PFDA	3,34	262	96,5	0,35
CaW-FP-106	PFDA	5,02	247	98,7	0,33
CaW-FP-103	PFDA	5,76	215	97,2	0,32

[a] Die Partikelgrößen wurden mittels DLS-Messungen bestimmt.

[b] Der Umsatz wurde über den gemessenen Feststoffgehalt berechnet.

[c] Aus der Partikelgröße und Gleichung 3 berechnet.

Anhand von Abbildung 47 und den DLS-Ergebnissen aus Tabelle 14 ist zu erkennen, dass bei den drei verwendeten Monomeren mit steigendem Gehalt an zugegebenem SDS die Größe der Partikel abnimmt. Poly(PFS)-Partikel zeigen eine starke Reduzierung der Partikelgröße mit zunehmendem Gehalt an Tensid. Sie weisen bei SDS-Konzentrationen zwischen 2,5 Gew.% und 0,3 Gew.% Partikelgrößen zwischen 100 nm und 500 nm auf. Die Größen der Partikel aus HFDMA und PFDA fallen dagegen nur leicht mit zunehmender Konzentration an Stabilisator. Mit HFDMA als Monomer lassen sich Partikel zwischen 160 nm und 220 nm bei Tensidkonzentrationen zwischen 3,5 Gew.% und 1,0 Gew.% durch die Miniemulsionspolymerisation synthetisieren. Miniemulsionen aus PFDA bilden Partikel mit Größen zwischen 210 nm und 300 nm. Die SDS-Konzentrationen liegen dabei zwischen 5,7 Gew.% und 0,3 Gew.%. Die Wechselwirkungen des anionischen Tensids mit PFS sind am stärksten ausgeprägt. Hier hat die Veränderung der Tensidkonzentration die größten Auswirkungen auf die Partikelgröße.

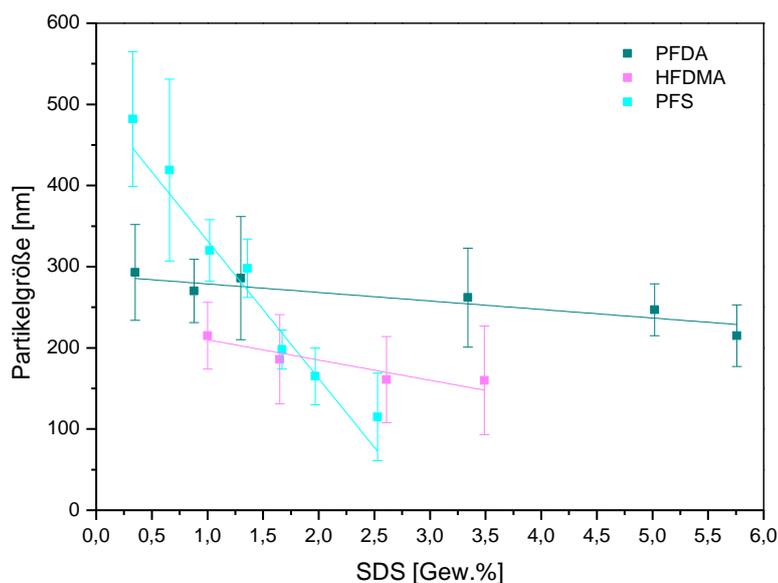
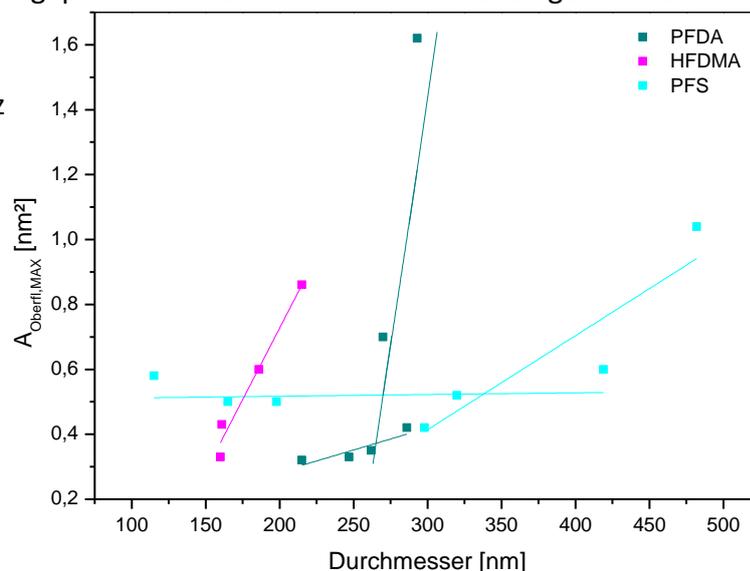


Abbildung 47: Vergleich der Partikelgrößen in Abhängigkeit vom eingesetzten Monomer und dem Gehalt an SDS

Bei der Zugabe einer größeren Menge an Tensid steht dem System mehr SDS zu Verfügung, welches sich auf Grund seiner grenzflächenaktiven Wirkung an der Grenzfläche zwischen dispergierter und kontinuierlicher Phase anlagern kann. Durch die höhere Konzentration an Tensid in der wässrigen Phase ist es also möglich eine größere Grenzfläche zu stabilisieren. Je kleiner die Tröpfchen in einer Miniemulsion vorliegen, desto größer ist die Grenzfläche zwischen den zwei vorliegenden Phasen. Somit resultieren aus den größeren zugegebenen Mengen an SDS, kleinere Tröpfchen und nach der Polymerisation kleinere SDS-stabilisierte Partikel. Die Standardabweichung der einzelnen Proben ist mit bis zu 30% höher als bei einer Standardminiemulsion aus Styrol (ca. 5 - 10%). Es liegen keine monodispersen Dispersionen aus fluorierten Partikeln vor. Gründe dafür liegen im Tropfenaufbruch und der anschließenden Stabilisierung der fluorophoben Tröpfchen während des Emulgierprozesses. Mit SDS wurde wahrscheinlich nicht der geeignetste Stabilisator für das fluorierte System gefunden. Die Anlagerung des Tensids ist nicht effektiv genug, um Koaleszenz während des Polymerisationsprozesses vollständig zu vermeiden.

Abbildung 48 zeigt die maximale Oberfläche, welche von einem SDS-Molekül stabilisiert wird in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser (berechnet nach Gleichung 3). Hierbei ist zu erkennen, dass sowohl bei PFS als auch bei HFDMA ein Grenzwert mit sinkender Partikelgröße erreicht wird. Dieser liegt für PFS bei einem $A_{\text{Oberfl,MAX}}$ -Wert von $0,5 \text{ nm}^2$ bei Partikel kleiner 300 nm und bei HFDMA bei einem Wert von ca. $0,35 \text{ nm}^2$ für Partikel kleiner 250 nm . Bei PFDA ist nur ein Abfall der maximalen Fläche, welche von einem Tensidmolekül stabilisiert wird, zu erkennen. Jedoch wurde mit den verwendeten Konzentrationen die volle Beladung der Oberfläche noch nicht erreicht. Ist der Wert von $A_{\text{Oberfl,MAX}}$ größer als der Grenzwert, so sind die SDS-Moleküle auf der Oberfläche nicht mehr dicht gepackt. Obwohl dann keine Monolage an Tensid mehr die Tröpfchen

bedeckt,
Koaleszenz
auf.



tritt noch keine
Koaleszenz
auf.

Abbildung 48: Abhängigkeit von $A_{\text{Oberfl,MAX}}$ und der Partikelgröße.

5.2.3 Copolymerisation von fluorierten Monomeren mit Acrylsäure

Da bekannt ist, dass Carboxylgruppen auf einer Polystyrolpartikeloberfläche das Aufnahmeverhalten der Partikel in Zellen beeinflussen^[24, 135], wurden auch die fluorierten Monomere PFS, HFDMA und PFDA zusätzlich mit Acrylsäure radikalisch im Miniemulsionsprozess copolymerisiert. Somit entstanden COOH-funktionalisierte Vergleichspartikel für die anschließenden Zellversuche. Dabei wurde analog zu den vorher beschriebenen Versuchen V59 als Initiator verwendet. Auf Grund der hohen Wasserlöslichkeit der Acrylsäure wird durch die Verwendung des öllöslichen Initiators die Nukleierung in der kontinuierlichen Phase reduziert und eine Nukleierung in der inneren Phase begünstigt^[34]. Durch den hydrophilen Charakter der Acrylsäure lagert sich diese so weit wie möglich an der Phasengrenze zwischen Wasser und fluoriertem Monomer an. Dort wird sie anschließend mit PFS, HFDMA oder PFDA copolymerisiert. Die Säuregruppen bedecken anschließend die Oberfläche der Nanopartikel. Die verschiedenen Partikel wurden mit 2,5 Gew.% des anionischen Tensids SDS synthetisiert und nach der Polymerisation durch Dialyse aufgereinigt.

Es bildeten sich durch die Polymerisation stabile Dispersionen aus. Eine Agglomeratbildung war nicht zu erkennen. In Tabelle 15 sind die DLS-Ergebnisse sowie der Umsatz, das Zeta-Potential (nach Dialyse) und die Anzahl der COOH-Gruppen auf der Oberfläche der Partikel zusammengefasst. Die Anzahl der Carboxylgruppen auf der Oberfläche wurden mit Messungen am Partikelladungsdetektor (PCD) ermittelt. Dabei wird an den negativ funktionalisierten Proben eine Polyelektrolyttitration mit Polydiallyl-

dimethylammoniumchlorid (PDADMAC) bis zum Neutralpunkt durchgeführt. Durch die bekannte Menge an verbrauchtem Elektrolyt lässt sich anschließend die Ladungsdichte auf der Partikeloberfläche berechnen^[117]. Damit alle Carboxylgruppen bei der Titration berücksichtigt werden, wurde der pH-Wert auf 10 eingestellt. Bei pH 10 liegen alle –COOH-Gruppen deprotoniert vor. Um auch das adsorbierte SDS zu berücksichtigen, wurden die Proben auch bei einem pH-Wert von 2,5 vermessen. Bei diesem pH-Wert liegen die Carboxylgruppen protoniert und nur das SDS deprotoniert vor. Durch eine Verrechnung beider Werte, können dann die COOH-Gruppen/nm² ermittelt werden^[136].

Tabelle 15: Charakteristische Daten der mit PFS, HFDMA und PFDA synthetisierten Partikel in Abhängigkeit der eingesetzten Menge an Comonomer Acrylsäure.

Probe	Monomer	Einwaage AA [Gew.%]	Partikel- größe ^[a] [nm]	Umsatz ^[b] [%]	Zeta- Potential ^[c] [mV]	Gruppen/ nm ^{2[d]}
CaW-FP-122	PFS	0	262	98,7	-65	0
CaW-FP-123	PFS	1	254	97,9	-64	0,25
CaW-FP-124	PFS	3	244	99,2	-63	0,45
CaW-FP-125	PFS	5	250	98,7	-53	0,73
CaW-FP-126	HFDMA	0	153	85,2	-50	0
CaW-FP-127	HFDMA	1	160	96,7	-51	0,20
CaW-FP-128	HFDMA	3	171	99,5	-52	0,35
CaW-FP-129	HFDMA	5	160	98,6	-51	0,44
CaW-FP-130	PFDA	0	215	98,7	-67	0
CaW-FP-131	PFDA	1	216	97,8	-63	0,27
CaW-FP-132	PFDA	3	212	99,3	-57	0,51
CaW-FP-133	PFDA	5	214	98,5	-53	0,59

[a] Die Partikelgrößen wurden mittels DLS-Messungen bestimmt.

[b] Der Umsatz wurde über den gemessenen Feststoffgehalt berechnet.

[c] Das Zeta-Potential wurde durch Messungen am Zetasizer bestimmt.

[d] Die Anzahl der Gruppen pro nm² wurde durch PCD-Messungen bestimmt.

Aus Tabelle 15 und Abbildung 49 wird ersichtlich, dass eine Variation der Comonomermenge für alle drei fluorierten Monomerarten kaum einen Einfluss auf die Größe der Partikel hat. Die Acrylsäure hat bei der Copolymerisation mit den fluorierten Monomeren keine zusätzliche stabilisierende Wirkung auf die Tröpfchen. Die Partikelgröße ist daher bei der Copolymerisation von fluorierten Monomeren und Acrylsäure nur von der Tensidmenge bestimmt. Dies ist bei der Copolymerisation von Styrol mit Acrylsäure bis zu Comonomeranteilen von ca. 10 Gew.% auch der Fall.

Musyanovych *et al.* beschreiben, dass sich bei der Copolymerisation von Acrylsäure mit Styrol in Miniemulsion bzw. Emulsion eine „haarige“ Schicht aus AA-Homopolymerketten auf der Oberfläche bildet. Diese AA-Schicht auf der Oberfläche der Partikel hat erst bei höheren Comonomermengen einen Einfluss auf die Partikelgrößen^[117]. Durch die Zugabe von Acrylsäure ändert sich der pH-Wert der Reaktionslösung. Dies hat in den geringen Mengen an AA, wie sie in der Synthese verwendet wurden, jedoch noch keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit, die Größe und Morphologie der Partikel.

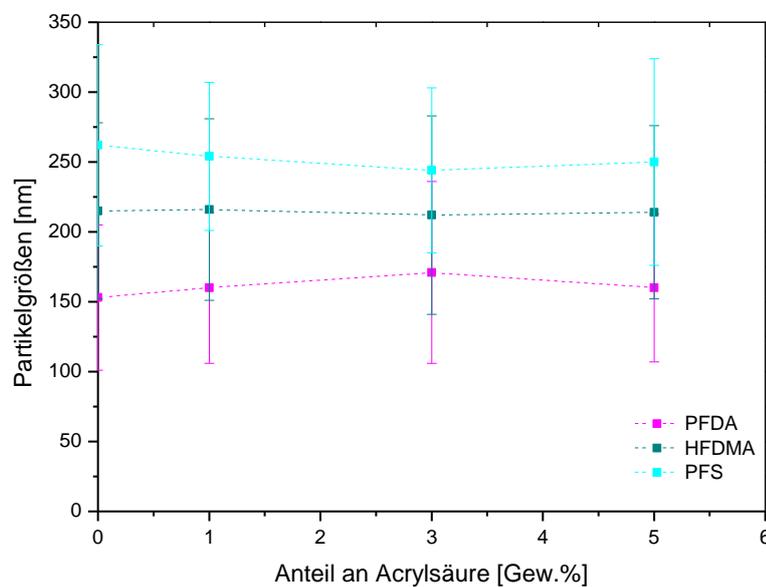


Abbildung 49: : Vergleich der Partikelgrößen in Abhängigkeit vom Monomer und dem Gehalt an Comonomer AA.

Das elektrokinetische Potential der Proben kann durch das Zeta-Potential angegeben werden. Die Proben weisen im Allgemeinen trotz vorheriger Dialyse des ionischen Tensids SDS ein sehr negatives Zeta-Potential auf. Nicht nur die funktionalisierten Partikel besitzen ein negatives Potential, sondern auch die unfunktionalisierten Partikel haben ein Potential zwischen -67 mV und -50 mV. Die hohen negativen Potentiale deuten auf geringere Stabilitäten der dialysierten Dispersion hin. Das Zeta-Potential charakterisiert die Abstossungsenergie zwischen den Teilchen. Kommt es zu einer Erhöhung des Potentials tritt zunächst eine Verstärkung der Abstoßung ein, was die Partikelaggregation verhindert. Je höher (über ca. -60 mV) jedoch das Zetapotential ist, umso niedriger ist die Potentialdifferenz, da dann immer mehr negative Ladung

vorhanden ist. Dies führt zu einer instabileren Partikeldispersion. Die Instabilitäten sind auch zu beobachten, wenn die Dispersionen über mehrere Tage gelagert werden. Dabei setzten sich die fluorierten Partikel ab. Die Zeta-Potential-Werte für Poly(PFS-co-AA) und Poly(PFDA-co-AA) liegen zwischen -53 mV und -63 mV. Die Poly(HFDMA-co-AA)-Partikel haben alle einen ähnlichen Wert von -51 /-52 mV.

Die Ladungen auf der Oberfläche wurden am durch PCD-Messungen bestimmt. Die Anzahl der funktionellen Gruppen auf der Oberfläche der Partikel steigt mit zunehmendem Gehalt an Comonomer. Die Partikel mit einem Comonomeranteil von 1 Gew.% haben durchschnittlich bei den drei verschiedenen Polymeren 0,2 - 0,3 Carboxylgruppen pro nm² auf der Oberfläche. Bei einer Zugabe von 5 Gew.% an AA liegt der Anzahl der Gruppen pro nm² bei 0,44 - 0,73.

Um die Ladungsdichte auf der Partikeloberfläche berechnen zu können, muss die Dichte des Polymers bekannt sein. Da diese für die vorliegenden Polymere in der Literatur nicht bekannt war, wurde die Dichte von Poly(PFS), Poly(HFDMA) und Poly(PFDA) mittels eines Pyknometers bestimmt. Die erhaltenen Dichten der Polymere, welche zur Berechnung der Gruppen auf der Oberfläche verwendet wurden, können Tabelle 16 entnommen werden.

Tabelle 16: Dichte von Poly(PFS), Poly(HFDMA) und Poly(PFDA) bestimmt durch ein Pyknometer.

Polymer	Dichte [g/mL]
Poly(PFS)	1,712
Poly(HFDMA)	1,540
Poly(PFDA)	1,809

Die Untersuchung der Morphologie der funktionalisierten, fluorierten Polymerpartikel wurde durch TEM-Aufnahmen vorgenommen. Es wurden vergleichend TEM-Aufnahmen (siehe Abbildung 50) von funktionalisierten Partikeln und Homopolymerpartikeln aufgenommen, um Unterschiede zu erkennen.

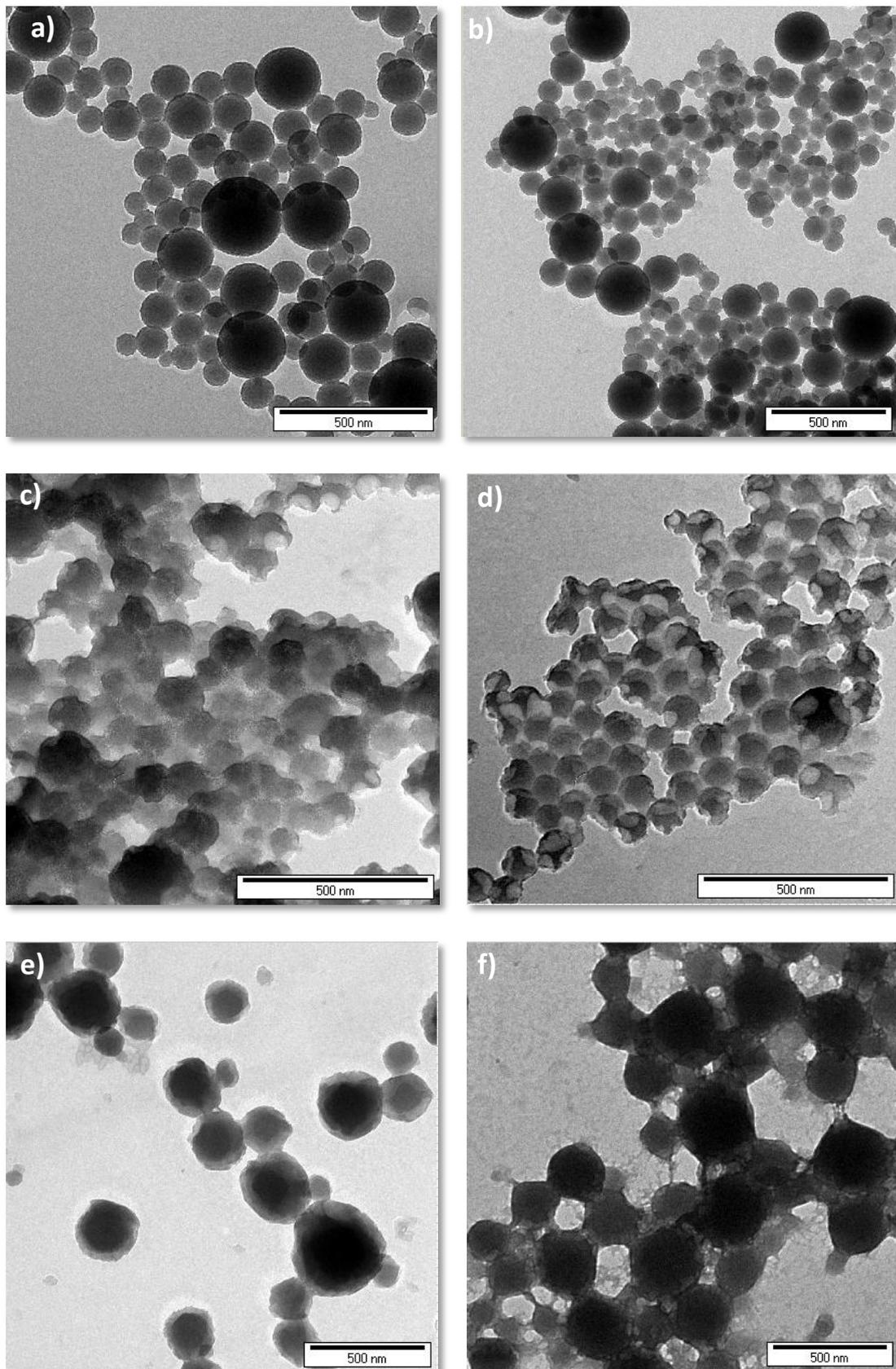


Abbildung 50: TEM-Aufnahmen der fluorierten Nanopartikel aus a) PFS b) PFS-co-AA, c) HFDMA, d) HFDMA-co-AA, e) PFDA und f) PFDA-co-AA.

Abbildung 50a-f zeigen sphärische Partikel sowohl der funktionalisierten, wie auch der nicht-funktionalisierten Dispersionen. Unterschiede in der Partikelmorphologie zwischen Homopolymerpartikeln und Copolymerpartikeln mit Acrylsäure sind nicht zu erkennen. Allerdings weisen die Polyacrylat- und Polymethacrylat-Partikel auf Grund ihrer niedrigeren T_g 's eine „weichere“ Struktur auf als die Partikel aus Poly(PFS). Sie werden trotz der Schutzschicht aus Kohle im Elektronenstrahl des TEM leicht verformt. Die Partikel aus PFS sind als feste Kugeln zu erkennen. Durch die Miniemulsionspolymerisation der fluorierten Monomere werden keine monodispersen Dispersionen gebildet, was in Abbildung 50a und b sehr deutlich wird. Es liegen sowohl große, als auch kleine Polymerpartikel nebeneinander vor.

5.2.4 Kinetische Untersuchungen der Miniemulsionspolymerisation von fluorierten Monomeren

Der Reaktionsverlauf der freien, radikalischen Polymerisation der fluorierten Monomere PFS, HFDMA und PFDA wurde mittels Reaktionskalorimetrie detektiert. Es wurde der Einfluss der unterschiedlichen Monomerklassen auf die Kinetik der Miniemulsion untersucht. Als Initiator wurde wiederum der öllösliche Initiator V59 verwendet. Zur Stabilisierung der Miniemulsionen dienten 2,5 Gew.% an SDS. Die gemessenen Kurven wurden normiert und sind in Abbildung 51 gezeigt.

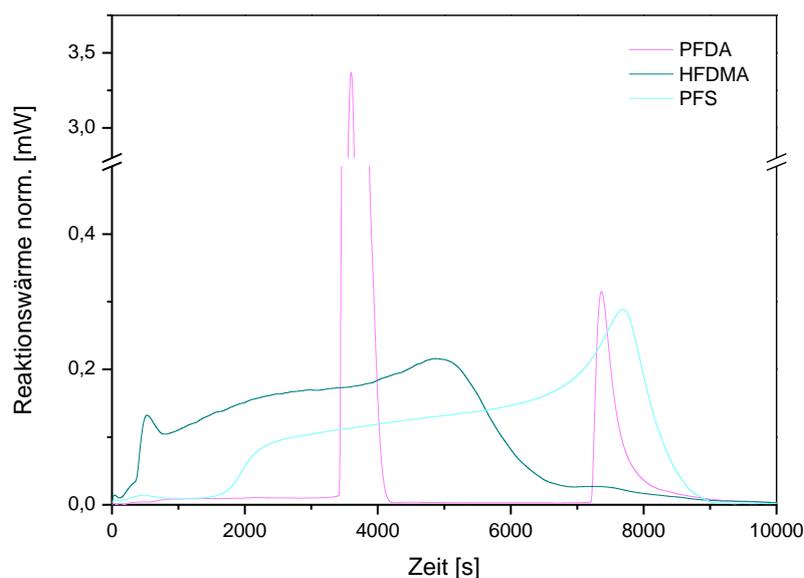


Abbildung 51: Kalorimetrische Messkurven der Homopolymerisationen von PFS, HFDMA und PFDA in Miniemulsion.

Die Polymerisationen der fluorierten Monomere zeigen nicht den typischen Verlauf einer idealen Miniemulsionspolymerisation (siehe Abbildung 52). Die Reaktionsverläufe der Polymerisation von PFS und HFDMA ähneln einander. Die Polymerisation von PFDA zeigt einen vollkommen untypischen Verlauf für eine Miniemulsion mit zwei hohen, definierten Ausschlägen in der Reaktionswärme. Es ist bekannt, dass der Reaktionsverlauf einer Miniemulsion von vielen verschiedenen Parametern abhängig ist. Die Partikelgröße, die Art des Initiator sowie dessen Menge und die Wasserlöslichkeit der Monomere sind Faktoren, die die Reaktionsrate beeinflussen^[61, 137]. Je größer die Tröpfchen in einer Miniemulsion vorliegen, desto langsamer verläuft eine Reaktion bei gleicher Menge und Art an Monomer sowie bei gleicher Menge an zugegebenem Initiator^[58, 61]. Eine Erhöhung der Initiatormenge führt zu einer Beschleunigung der Miniemulsionspolymerisation.^[61] Sowohl die Partikelgröße, wie auch die Initiatormenge wurde bei diesen Versuchen konstant gehalten.

Im Reaktionsverlauf der Polymerisation von PFS ist zunächst eine Verzögerung der Initiierungsphase von ca. 1700 s zu erkennen. In diesem Zeitraum wird nur eine sehr geringe Reaktionswärme detektiert. Diese Verzögerung der Reaktion wird für fluorierte Monomere in der Literatur beschrieben^[138]. Nach ca. 1700 s ist ein steiler Anstieg der Wärme in einer Zeitspanne von ca. 400 s zu verzeichnen - der Initiierungsschritt der Polymerisation (Intervall 1). Nach ca. 7500 s tritt der Gel-Effekt ein und ein Gel-Peak ist zu erkennen.

Bei der Polymerisation von HFDMA entsteht deutlich weniger Reaktionswärme als bei der Polymerisation von PFS. Der Reaktionsverlauf ist allerdings ähnlich. Zunächst ist der Initiierungsschritt etwa um 300 s verzögert. Danach ist ein Anstieg in der Reaktionswärme zu erkennen. Nach ca. 5000 s ist ein Gel-Peak festzustellen. Dieser ist aber nur sehr schwach ausgeprägt. Nach 6000 s ist die Reaktion vollständig abgeschlossen.

Die Polymerisation von PFDA verhält sich im Vergleich zu PFS und HFDMA bei den kinetischen Untersuchungen vollkommen anders. Bis ca. 3300 s nach Start der Reaktion findet so gut wie keine chemische Reaktion statt, die Wärme freisetzt. Dann allerdings wird ein großer Anstieg und auch wieder ein steiler Abfall in der Reaktionswärme detektiert. Die Wärme der Reaktion geht nach diesem Anstieg vollkommen auf null

zurück. Nach ca. 7100 s ist noch einmal ein zweiter Anstieg in der Reaktionswärme zu erkennen. Dieser ist allerdings nicht so hoch wie der erste. Normalerweise müssten die Übertragungsreaktionen bei Acrylat-Monomeren schneller verlaufen, als bei den entsprechenden Methacrylaten, auf Grund der α -Methyl Substitution^[138, 139]. Allerdings dürfte der Reaktionsverlauf nicht vollkommen unterschiedlich sein, wie es hier der Fall ist. Um diesen für eine Miniemulsion untypischen Reaktionsverlauf genauer zu untersuchen, müssten noch weitere Messungen am Reaktionskalorimeter und NMR-Experimente durchgeführt werden.

Berechnungen zum Monomerumsatz sowie zu der Anzahl aktiver Radikale in den Monomertropfen sind nicht möglich, da Referenzwerte für ΔH_R für diese Polymerisationen in der Literatur nicht bekannt sind.

Vergleicht man den Reaktionsverlauf der Miniemulsionspolymerisation des fluorierten Styrols mit dem Reaktionsverlauf der Polymerisation von Styrol in Miniemulsion (siehe Abbildung 52), so ist zu erkennen, dass die Polymerisation des fluorierten Monomers schneller abläuft als die Reaktion des unfluorierten Styrols. In der Literatur wird beschrieben, dass die Hydrophobizität des Monomers einen wesentlichen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation hat^[138]. Ein geringer Teil des „hydrophileren“ Styrols liegt gelöst in der kontinuierlichen Phase vor und muss erst durch Diffusionsprozesse an den Reaktionsort gelangen. Dies verlangsamt die Reaktion. Die Polymerisation von Styrol zeigt den Verlauf einer idealen Miniemulsionspolymerisation mit ihren drei Intervallen. Bei PFS hingegen sind die Intervalle nicht so stark ausgeprägt. Der Gel-Peak am Ende der Polymerisation zeichnet sich nicht so signifikant ab, wie das bei Styrol der Fall ist.

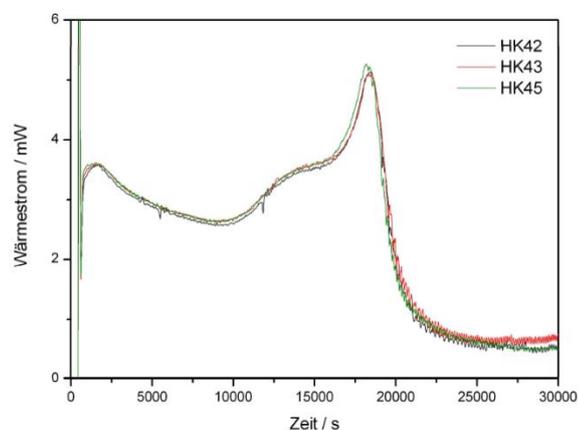


Abbildung 52: Reaktionsverlauf der Polymerisation von Styrol in Miniemulsion (aus^[140]).

5.2.5 Vergleich der Kinetik der Homopolymerisation von fluorierten Monomeren mit der Copolymerisation fluorierten Monomeren mit Acrylsäure

Auch der Reaktionsverlauf der freien, radikalischen Copolymerisation von PFS, HFDMA und PFDA mit 3 Gew.% Acrylsäure wurde reaktionskalorimetrisch untersucht. Die Miniemulsionen wurden mit dem V59 initiiert und wiederum mit 2,5 Gew.% an SDS stabilisiert. Die Reaktionsverläufe, sowohl mit als auch ohne Acrylsäure, sind in Abbildung 53 vergleichend dargestellt.

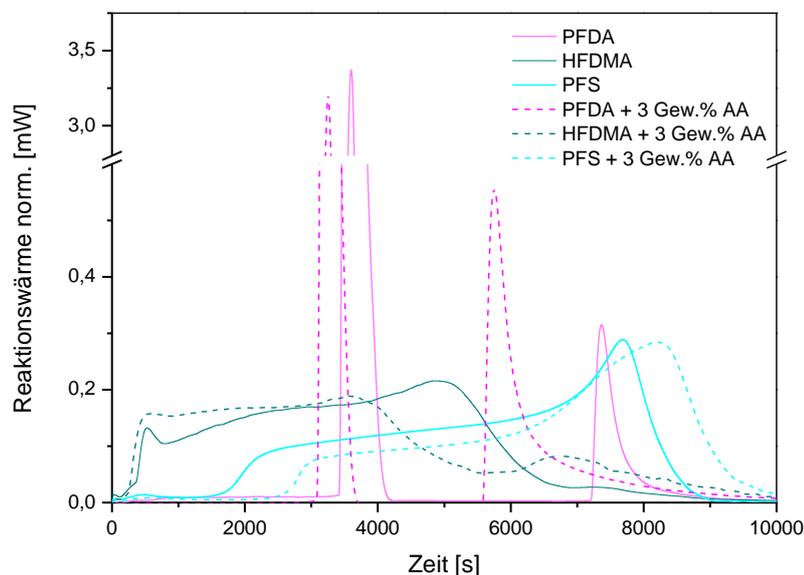


Abbildung 53: Kalorimetrische Messkurven der Homopolymerisation von PFS, HFDMA und PFDA und der Copolymerisation von PFS, HFDMA und PFDA mit 3 Gew.% an Acrylsäure.

Vergleicht man die Reaktionsverläufe der Homopolymerisationen mit den Reaktionsverläufen der Copolymerisationen mit 3 Gew.% an AA, so ist bei allen drei fluorierten Monomeren kaum ein Unterschied im Reaktionsverlauf zu erkennen. Die Zugabe an AA hat nur einen Einfluss auf die Reaktionszeit der Polymerisationen.

Die Polymerisation von HFDMA-co-AA startet ähnlich wie die Homopolymerisation von HFDMA mit einer kurzen Verzögerung von ca. 300 s. Im Anschluss an die Initiierungsphase ist nach ca. 3800 s die Ausbildung eines Gel-Peaks zu erkennen. Nach dem kurzen Anstieg zum Gel-Peak geht die Reaktionswärme nicht vollständig auf null

zurück, sondern es ist nochmals ein leichter Anstieg gegen Ende der Reaktion nach ca. 6800 s. ist zu beobachten. Die Zugabe von AA führt wegen der Löslichkeit der AA in der kontinuierlichen Phase zu einer leichten Beschleunigung der Polymerisation. Die Radikale werden dadurch zwischen beiden Phasen verteilt und die Abbruchreaktionen durch Rekombination werden weniger.

Auch bei der Copolymerisation von PFS mit Acrylsäure ist kaum ein Unterschied im Reaktionsverlauf zu erkennen. Die Inhibierungsphase dauert allerdings noch länger als bei der Homopolymerisation (ca. 2700 s). Vergleicht man die Verläufe ab dem Zeitpunkt, an dem die Polymerisation wirklich beginnt, so führt auch bei PFS die Zugabe an AA zu einer leichten Beschleunigung der Reaktion.

Die Copolymerisation von PFDA mit Acrylsäure zeigt wieder diesen atypischen Verlauf für eine Miniemulsion. Nach ca. 3000 s findet ein rascher Anstieg der Reaktionswärme statt. Nach weiteren 3000 s ist ein zweiter steiler Anstieg zu erkennen. Wie auch schon bei HFDMA und PFS beschleunigt die Zugabe von Acrylsäure als Comonomer die Polymerisation.

Abbildung 54 zeigt den Reaktionsverlauf der Copolymerisation von Styrol mit verschiedenen Einwaagen an AA. Vergleicht man diesen Reaktionsverlauf mit dem Reaktionsverlauf der Copolymerisation von PFS mit AA in Abbildung 53, so ist erkennen, dass beides Mal die Zugabe an AA eine Beschleunigung der Reaktion bewirkt. Bei der Homopolymerisation der reinen Monomere sollte der Initiator ausschließlich in den Öltröpfchen vorliegen. Bei der Copolymerisation werden die Radikale wegen der guten Löslichkeit der AA in der wässrigen Phase zwischen den beiden Phasen verteilt. Dies führt zu weniger Abbruchreaktionen durch Rekombination und somit zu einer verkürzten Reaktionszeit. Bei der Copolymerisation von Styrol und AA wird nicht nur die Reaktionszeit durch die Zugabe an Comonomer beeinflusst, sondern auch der Reaktionsverlauf durch die Ausbildung eines Doppelpeaks verändert. Dies ist bei der Copolymerisation von PFS mit AA nicht der Fall. Hierbei unterscheidet sich der Reaktionsverlauf zur Homopolymerisation wirklich nur durch die Reaktionszeit.

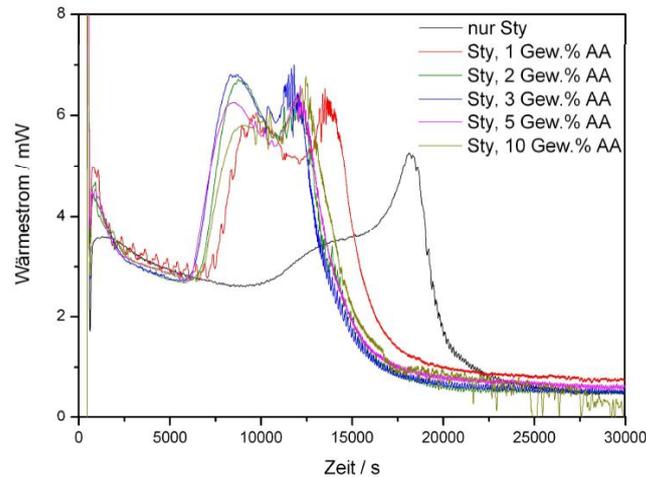


Abbildung 54: Kalorimetrische Messkurven der (Co-)Polymerisation von Styrol mit verschiedenen Einwaagen an hydrophilem Comonomer AA (aus^[140]).

5.2.6 Zellexperimente mit fluorierten Homopolymerpartikeln und Copolymerpartikeln

Fluorierte Materialien finden im alltäglichen Leben vielerlei verschiedene Anwendungen. Unter anderem werden sie als regen- und schmutzabweisende Beschichtungen für Textilien^[5] verwendet. Sie werden auch in der Medizin z.B. als Blutersatzstoffe^[103, 104, 141] oder Kontrastmittel^[142] eingesetzt. Auf Grund dessen wurden die fluoreszierenden, fluorierten Homopolymerpartikel sowie die Copolymerpartikel mit Acrylsäure Biokompatibilitätstests unterzogen. Die Toxizität und das Aufnahmeverhalten der fluorierten Partikel in Zellen wurde untersucht, indem die fluoreszierenden, fluorierten Homopolymere und Copolymere in HeLa-Zellen (Epithelzellen eines Gebärmutterhalskrebses) und auch in mesenchymale Stammzellen (MSC, Vorläuferzellen des Bindegewebes) eingebracht wurden. Die Zellexperimente wurden von xxx im Rahmen seiner Dissertation in der Abteilung Physikalische Chemie der Polymere unter der Leitung von xxx am MPI für Polymerforschung in Mainz durchgeführt. Die verschiedenen Zelllinien wurden zusammen mit den unter Tabelle 17 genannten Partikeln für 20 h inkubiert und durch FACS und cLSM analysiert. Die charakteristischen Merkmale der Partikel sind in Tabelle 17 aufgeführt. Um die Partikeln untereinander vergleichen zu können, wurden die Fluoreszenzaktivitäten der einzelnen Partikel vorher normiert.

Tabelle 17: Charakteristische Daten der bei Zellexperimenten eingesetzten Homofluorpartikel und Copolymerpartikel.

Monomere	Anteil AA [Gew.%]	Partikelgröße ^[a] [nm]	Zeta-Potential ^[b] [mV]
PFS	0	212	-46
PFS-co-AA	3	243	-47
HFDMA	0	201	-40
HFDMA-co-AA	3	235	-28
PFDA	0	213	-38
PFDA-co-AA	3	236	-31

[a] Die Partikelgrößen wurden mittels DLS-Messungen bestimmt.

[b] Das Zeta-Potential wurde durch Messungen am Zetasizer bestimmt.

Die Partikel zeigen nach der Synthese nur noch eine sehr geringe Fluoreszenzintensität. Durch die Polymerisation kam es eventuell zu einem Quensch-Effekt des BODIPY 1-Farbstoffes. Die folgenden Ergebnisse sind hier aufgeführt, aber auf Grund der geringen Fluoreszenzintensität nicht vollständig reproduzierbar.

Die Toxizitätstests der fluorierten Partikel in HeLa und MSC- Zellen sind in Abbildung 55 a und b gezeigt. Die fluorierten Nanopartikel weisen sowohl in HeLa-Zellen als auch in MSC-Zellen keine toxischen Eigenschaften auf. Es wurden keine toten Zellen detektiert.

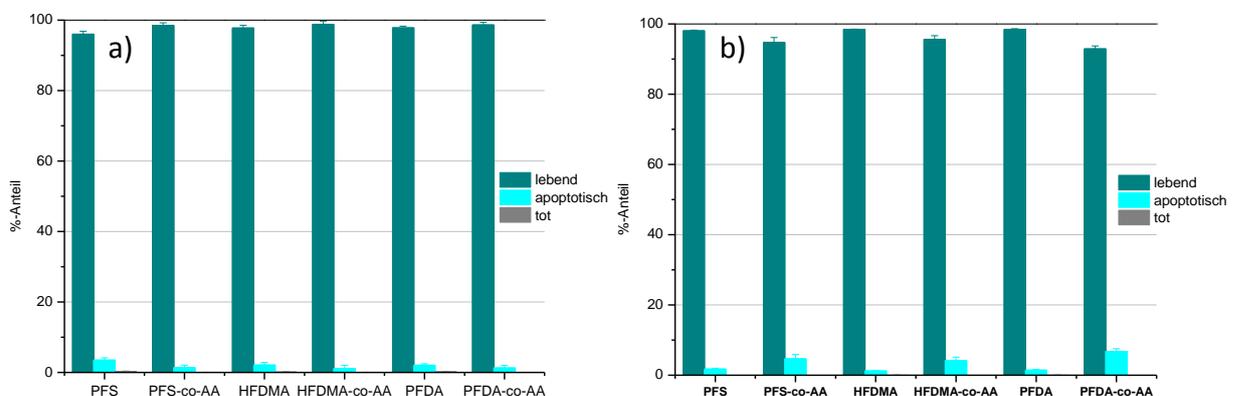


Abbildung 55: Toxizitätstest der fluorierten Partikel in a) HeLa-Zellen und b) in MSC-Zellen.

Die Aufnahme der fluorierten Partikel in Zellen wurde zum einen durch FACS-Messungen sowie auch durch konfokale Laser-Raster-Mikroskopie verfolgt. Aus den FACS-Messungen wurde ersichtlich, dass die Partikel nur sehr schlecht von den Zellen aufgenommen werden. Die cLSM-Aufnahmen, welche in Abbildung 56 a-d zu sehen sind, zeigen eine sehr geringe Aufnahme der fluorierten Partikel in HeLa-Zellen. Allerdings lassen sich auf Grund der geringen Fluoreszenz der Partikel keine eindeutige Aussagen

darüber treffen, welchen Einfluss die Carboxyl-Funktionalisierung der Partikel und die fluorierte Oberfläche haben. Für die cLSM-Aufnahmen wurde die Zellmembran mit CellMask Organe rot eingefärbt, der Zellkern mit DraQ5 blau und die Partikel grün.

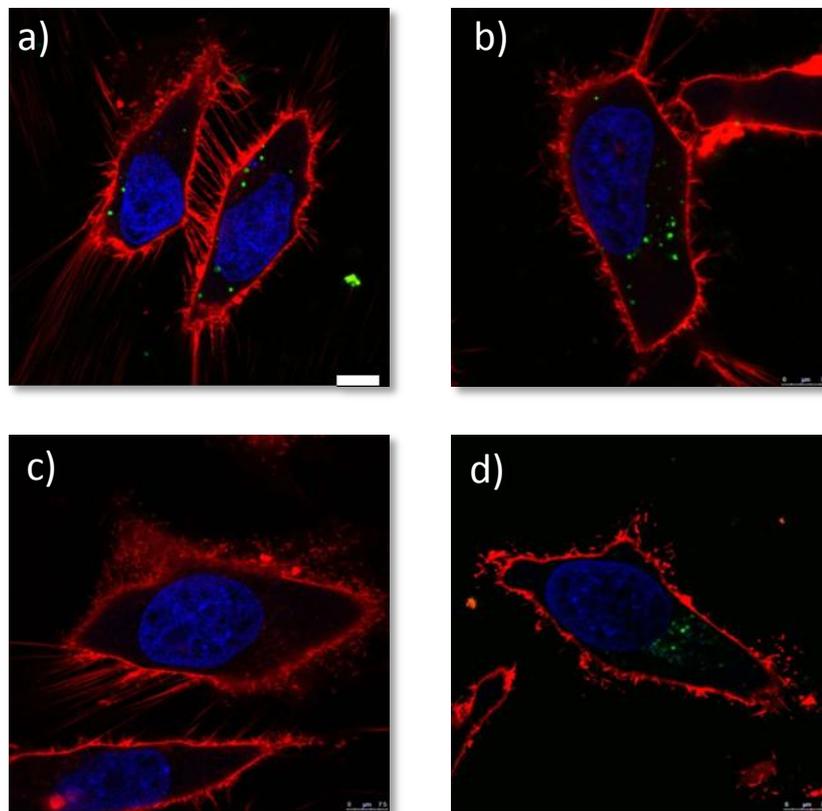


Abbildung 56: Fluoreszenzspektroskopische Aufnahme von HeLa-Zellen nach Aufnahme von Partikeln aus a) Poly(PFS) b) Poly(PFS-co-AA), c) Poly(HFDMA) und d) Poly(HFDMA-co-AA).

5.2.7 Proteinadsorption an fluorierten Nanopartikeln

Im Folgenden sollen die Daten vorgestellt werden, welche bei der Proteinadsorption von Humanem Serum (HS) auf fluorierte Homopolymerpartikel und fluorierte Partikel funktionalisiert mit Acrylsäure durch isotherme Titrationskalorimetrie generiert wurden. Für die Proteinadsorption wurden fluorierte Partikel aus PFS, HFDMA und PFDA ohne und mit 3% Acrylsäureanteil (CaW-FP-134 bis CaW-FP-139) verwendet. Nach der Synthese wurden die Partikel durch Dialyse aufgereinigt, um überschüssiges Tensid, welches zur Stabilisierung nicht benötigt wird, zu entfernen. Im Anschluss an die Aufreinigung wurde Humanes Serum (HS) auf die Partikel titriert. Humanes Serum ist der flüssige Anteil des Blutes. Es enthält keine zellulären Bestandteile mehr und wird durch

Zentrifugation von geronnenem Blut gewonnen. Das Serum besteht zu ca. 92% aus Wasser und zu 6-8% aus Proteinen. Der Großteil der Proteine ist Serumalbumin. Neben dem Serumalbumin sind unter anderem noch Globuline, Glucose und Fettsäuren im Proteinanteil enthalten^[143]. Um die Adsorption von HS auf die ausgewählten Partikel zu verfolgen, wurde eine isotherme Titrationskalorimetrie durchgeführt. HS wurde mit einer Konzentration von 69 mg/mL Protein titriert. Im Folgenden sind die Daten gezeigt, welche aus den ITC-Messungen und der Charakterisierung nach der Proteinadsorption erhalten wurden.

Durch die Messungen der Zeta-Potentiale vor und nach der Titration (siehe Tabelle 18) wurden Änderungen der elektrokinetischen Potentiale beobachtet. Da für die Synthese der Partikel das ionische Tensid SDS verwendet wurde, wird das Zeta-Potential sicherlich auch von diesem beeinflusst. Allerdings ist nach der Titration mit HS eine deutliche Veränderung der elektrokinetischen Potentiale in Richtung positiver Werte zu erkennen. Die negativen Werte wurden halbiert, teilweise sogar um $\frac{2}{3}$ reduziert. Auf Grund der hohen Unterschiede in den Zeta-Potentialen vor und nach der Titration ist es sehr wahrscheinlich, dass HS auf den Nanopartikel adsorbiert und durch die Adsorption die chemische Oberfläche der Partikel verändert wurde. Zudem ist auch eine Änderung in den Partikeldurchmessern vor und nach der Proteinadsorption zu erkennen. Es ist eine Größenzunahme von teilweise über 100% zu verzeichnen. Aufgrund dessen ist es sehr wahrscheinlich, dass das HS auf der Oberfläche der Partikel adsorbiert ist und sich deswegen die Größe verändert hat. Es ist außerdem zu beobachten, dass bei den Partikeln die keine COOH-Gruppen auf der Oberfläche tragen, die Größenzunahme nach der Titration mit HS stärker ausgeprägt ist, als bei den funktionalisierten Partikeln.

Tabelle 18: Zeta-Potentiale Partikelgrößen vor und nach der Adsorption von HS.

Probe	Monomer	Anteil AA [Gew.%]	Zeta-Potential vor/nach Titration^[a] [mV]	Radius vor/nach Titration^[b] [mV]
CaW-FP-134	PFS	0	- 65/-24	143/198
CaW-FP-135	PFS	3	- 63/-31	126/164
CaW-FP-136	HFDMA	0	- 50/-24	95/201
CaW-FP-137	HFDMA	3	- 52/-26	96/142
CaW-FP-138	PFDA	0	- 67/-30	107/182
CaW-FP-139	PFDA	3	- 57/-22	107/136

[a] Das Zeta-Potential wurde durch Messungen am Zetasizer bestimmt.
 [b] Die Partikelgrößen wurden mittels DLS-Messungen bestimmt.

Da funktionelle Gruppen auf der Partikeloberfläche die Adsorption von Proteinen stark beeinflusst, ist es wichtig, die genaue Anzahl der Gruppen zu kennen. Durch die COOH-Gruppen der Acrylsäure bekommen die fluorierten Partikel auf der Oberfläche eine hydrophile Komponente. Aufgrund dessen können die Proteine des HS zu den COOH-Gruppen ionische Wechselwirkungen ausbauen^[144]. Die Anzahl der Gruppen der einzelnen Proben aus den PCD-Messungen sind in Tabelle 19 aufgelistet.

Tabelle 19: Daten aus den PCD-Messungen.

Probe	Monomer	Anteil AA [Gew. %]	Gruppen/NP ^[a]	Gruppen/nm ² ^[a]
CaW-FP-134	PFS	0	0	0
CaW-FP-135	PFS	3	5,9 10 ⁴	0,45
CaW-FP-136	HFDMA	0	0	0
CaW-FP-137	HFDMA	3	3,8 10 ⁴	0,35
CaW-FP-138	PFDA	0	0	0
CaW-FP-139	PFDA	3	7,1 10 ⁴	0,51

[a] Die Anzahl der Gruppen pro Partikel und pro nm² wurde durch PCD-Messungen bestimmt.

Um den Einfluss der fluorierten Oberfläche auf die Adsorption von Proteinen zu untersuchen, wurden ITC-Messungen durchgeführt. Als Kontrollexperiment wurde konzentriertes HS zu Wasser titriert. Dadurch wurden Verdünnungsenthalpien erhalten, welche in den Auswertungen von den Partikel-Messwerten abgezogen wurden. Die erhaltenen Kurven der Enthalpien wurden für jeden Titrationsschritt integriert und in die Wärmeänderung gegen die Anzahl an Titrationsschritten aufgetragen. Die Gesamtwärmen der Titrationen wurden auf die Anzahl an Partikel pro Zelle des Homopolymerpartikels normiert, um ein vergleichbares Ergebnis zu bekommen. Abbildung 57a zeigt die Rohdaten der Titration von Poly(PFS)- und Poly(PFS-co-AA)-Partikeln mit HS.

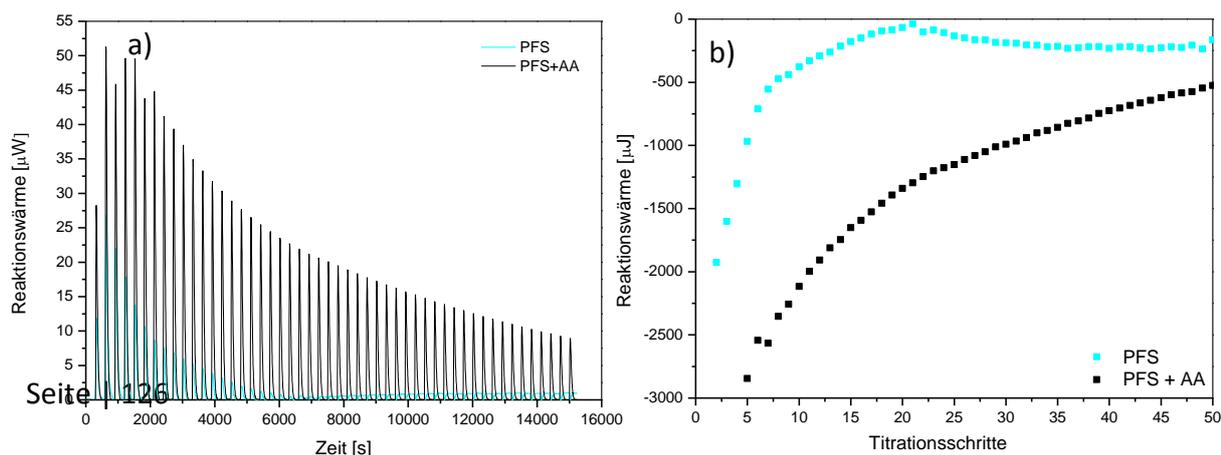


Abbildung 57: a) Rohdaten und b) integrierte Wärmemengen der Titration von Poly(PFS)- und Poly(PFS-co-AA)-Partikeln mit Humanem Serum.

Die Adsorption von HS an fluorierte Partikel verläuft in einer exothermen Reaktion. Es ist zu erkennen, dass die Partikel mit der reinen Fluoroberfläche weniger stark mit dem HS wechselwirken als die Partikel mit den COOH-Gruppen auf der Oberfläche. In Abbildung 57b sind die integrierten Daten der Enthalpie zu sehen. Die Adsorption des HS ist bei den Homopolymerpartikeln aus PFS schon nach der Hälfte der Titrationschritte abgeschlossen. Ein Plateau wird erreicht. Bei den mit AA-funktionalisierten Poly(PFS)-Partikeln ist die Adsorption selbst am Ende der Titration noch nicht beendet. Es wird kein Plateau erreicht, was beutet es könnte noch mehr HS auf den Partikeln adsorbiert werden, als eingesetzt wurde.

Die Gesamtwärmen, welche durch die Titration der Partikel mit HS erbracht wurden, sind neben dem Durchmesser der Partikel, der Anzahl der Partikel in 1,3 mL Messvolumen und der Anzahl der Gruppen auf der Oberfläche in Tabelle 20 gezeigt.

Tabelle 20: Charakteristische Werte der Titration von Poly(PFS) und Poly(PFS-co-AA)-Partikeln mit HS.

Monomer	Partikelgröße ^[a] [nm]	Partikel pro Messzelle	Gruppen/nm ² ^[b]	Gesamtwärme ^[c] nach Normierung [μJ]
PFS	262	8,0 10 ¹⁴	0	-16635
PFS-co-AA	227	1,2 10 ¹⁵	0,45	-44062

[a] Die Partikelgrößen wurden mittels DLS-Messungen bestimmt.

[b] Die Gruppen/nm² wurden aus PCD Messungen berechnet.

[c] Die Gesamtwärme wurde aus ITC Messungen ermittelt.

Die Gesamtreaktionswärme der Adsorption von HS auf Poly(PFS)-Partikel liegt bei ca. -16600 μJ, die der Adsorption auf Poly(PFS-co-AA)-Partikel bei -44000 μJ. Durch die Funktionalisierung der Partikel werden fast vierfach höhere Wärmen erhalten. Ionische Wechselwirkungen zwischen den Carboxylgruppen auf der Oberfläche der Poly(PFS-co-AA)-Partikel und dem HS wirken sich stärker auf die Anlagerung aus als die hydrophoben Wechselwirkungen. Es lässt sich sagen, dass die ansonsten fluorophobe Oberfläche der Partikel gut mit COOH-Gruppen bedeckt ist und somit die ionischen Wechselwirkungen in den Vordergrund treten können. Der gleiche Effekt wird auch in der Literatur bei der Titration von Kälberserum zu COOH-funktionalisierten Partikeln beschreiben. Die ionischen Wechselwirkungen treten in den Vordergrund und verbessern das Adsorptionsverhalten des Kälberserums^[144].

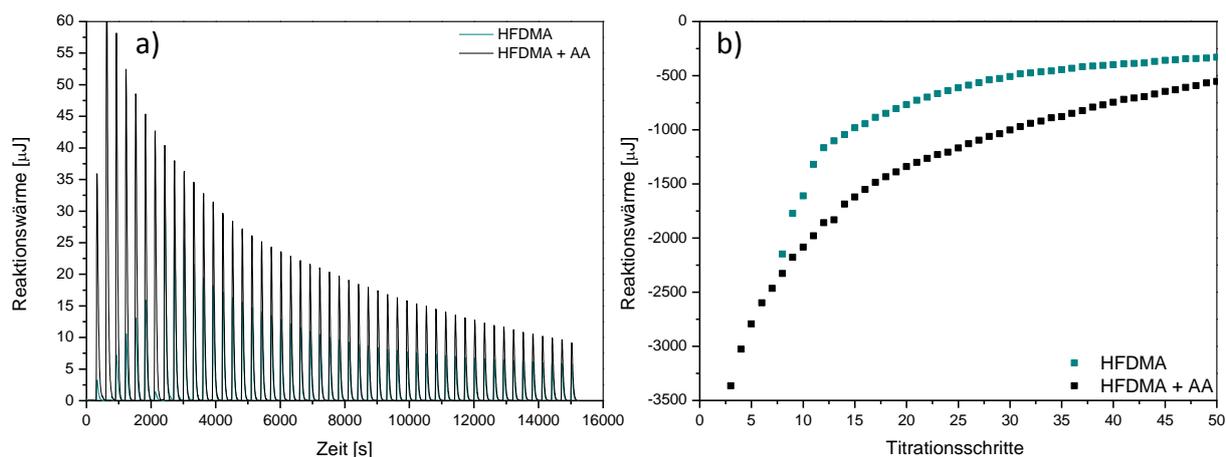


Abbildung 58: a) Rohdaten und b) integrierte Wärmemengen der Titration von Poly(HFDMA)- und Poly(HFDMA-co-AA)-Partikeln mit Humanem Serum.

In Abbildung 58a sind die Rohdaten der Titration von Poly(HFDMA) und Poly(HFDMA-co-AA) Partikeln mit HS zu sehen. Wie auch schon bei Poly(PFS) und Poly(PFS-co-AA), ist zu erkennen, dass die Homopolymerpartikel weniger stark mit dem HS wechselwirken als die COOH-funktionalisierten Partikel. Die in Abbildung 58b gezeigten integrierten Wärmemengen zeigen einen ähnlichen Verlauf wie schon für die Partikel aus Poly(PFS). Allerdings erreichen die Homopolymerpartikel erst gegen Ende der Titration ein Plateau. Zu diesem Zeitpunkt ist die Adsorption des HS abgeschlossen. Die Poly(HFDMA-co-AA)-Partikel erreichen dieses Plateau nicht. Auch hier könnte noch mehr HS adsorbiert werden, als eingesetzt wurde.

Tabelle 21: Charakteristische Werte der Titration von Poly(HFDMA)- und Poly(HFDMA-co-AA)-Partikeln mit HS.

Monomer	Partikelgröße ^[a] [nm]	Partikel pro Messzelle	Gruppen/nm ² ^[b]	Gesamtwärme ^[c] nach Normierung [μJ]
HFDMA	157	4,1 10 ¹⁵	0	-32876
HFDMA-co-AA	185	2,5 10 ¹⁵	0,35	-53916

[a] Die Partikelgrößen wurden mittels DLS-Messungen bestimmt.

[b] Die Gruppen/nm² wurden aus PCD Messungen berechnet.

[c] Die Gesamtwärme wurde aus ITC Messungen ermittelt.

Die Gesamtreaktionswärmen, welche in Tabelle 21 gezeigt sind, betragen für die Titration der Homopolymerpartikel mit HS ca. $-32900 \mu\text{J}$ und für die funktionalisierten Poly(HFDMA)-Partikel ca. $-54000 \mu\text{J}$. Durch die Funktionalisierung wird auch hier eine größere Wärmemenge erhalten. Die Erhöhung beträgt über $20000 \mu\text{J}$. Die ionischen Wechselwirkungen, welche durch die Carboxylgruppen auf der Oberfläche mit dem HS zustande kommen, sind auch bei den Poly(HFDMA-co-AA)-Partikel stärker ausgeprägt, als die hydrophoben/fluorophoben Wechselwirkungen zwischen den Homopolymerpartikeln und dem HS.

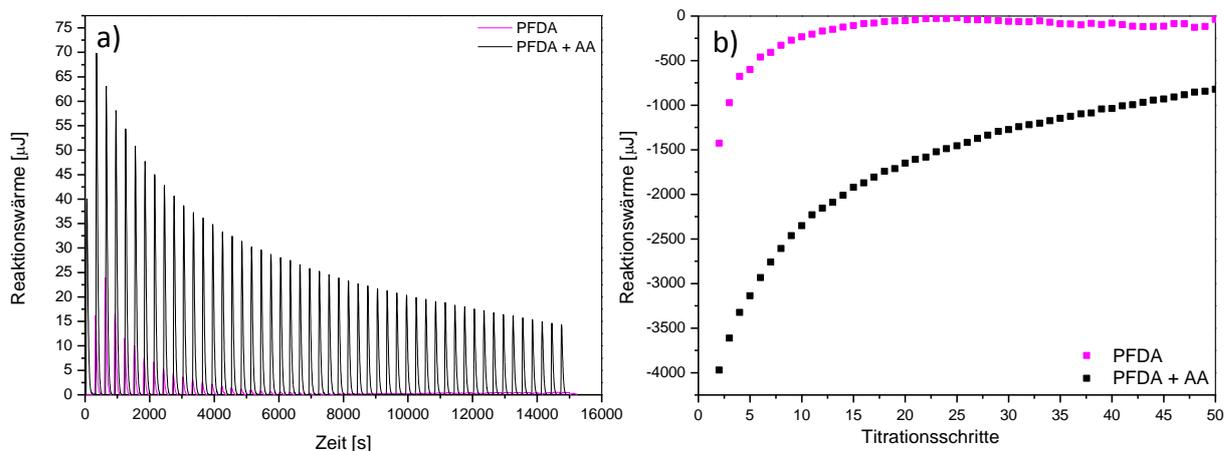


Abbildung 59: a) Rohdaten und b) integrierte Wärmemengen der Titration von Poly(PFDA)- und Poly(PFDA-co-AA)-Partikeln mit Humanem Serum.

Die Rohdaten der isothermen Titration von Poly(PFDA)- und Poly(PFDA-co-AA)-Partikeln mit HS sind in Abbildung 59a gezeigt. Die PFDA-Homopolymerpartikel zeigen geringere Wechselwirkungen mit dem HS als die carboxyl-funktionalisierten Partikel. Das Plateau der vollständigen Adsorption ist bei den Poly(PFDA)-Partikel schon nach ca. 15 Titrierschritten erreicht (siehe Abbildung 59b), wo hingegen es bei den Acrylsäure funktionalisierten Partikeln in 50 Titrierschritten nie erreicht wird. Der Unterschied zwischen den Gesamtwärmen der unfunktionalisierten und der funktionalisierten Partikel ist bei PFDA am größten (siehe Tabelle 22). Die Homopolymerpartikel weisen eine Gesamtwärme von $-9600 \mu\text{J}$ bei der Titration mit HS auf und die funktionalisierten Poly(PFDA)-Partikel eine Wärme von $-83500 \mu\text{J}$. Die ionischen Wechselwirkungen zwischen den Carboxylgruppen und dem HS erweisen sich als sehr stark, wo hingegen

die hydrophoben Wechselwirkungen zwischen Poly(PFDA) und HS nur sehr schwach zum Tragen kommen.

Tabelle 22: Charakteristische Werte der Titration von Poly(PFDA)- und Poly(PFDA-co-AA)-Partikeln mit HS.

Monomer	Partikelgröße ^[a] [nm]	Partikel pro Messzelle	Gruppen/nm ² ^[b]	Gesamtwärme ^[c] nach Normierung [μJ]
PFDA	215	$1,4 \cdot 10^{14}$	0	-9599
PFDA-co-AA	212	$1,4 \cdot 10^{15}$	0,51	-83528

[a] Die Partikelgrößen wurden mittels DLS-Messungen bestimmt.

[b] Die Gruppen/nm² wurden aus PCD Messungen berechnet.

[c] Die Gesamtwärme wurde aus ITC Messungen ermittelt.

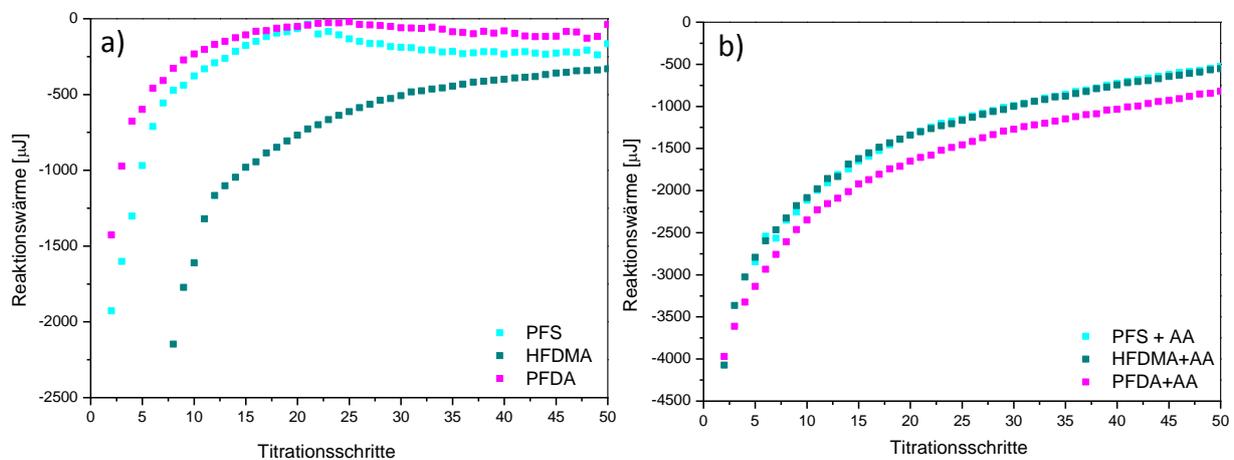


Abbildung 60: Vergleich der Titrations von Poly(PFS)-, Poly(HFDMA)- und Poly(PFDA)-Partikeln a) mit und b) ohne AA Funktionalisierung mit HS.

Vergleicht man die fluorierten Homopolymerpartikel untereinander, so ist in Abbildung 60a zu erkennen, dass die Partikel aus Poly(PFS) und Poly(PFDA) ähnlich schnell das Plateau der vollständigen Adsorption erreichen. Bei Poly(HFDMA) hingegen dauert es fast die ganzen 50 Titrationschritte, bis das Plateau erreicht wird. Tabelle 23 zeigt unter anderem die normierten Werte der Gesamtwärmen der Titrations. Als Bezugspunkt wurde die Wärme der Titration von Poly(PFS) mit HS gewählt. An den Werten wird deutlich, wie auch schon aus Abbildung 60a, dass die Titration der Poly(HFDMA)-Partikel mit HS die geringste Wärmemenge von nur -6400 μJ erzeugt. HS adsorbiert am besten auf Poly(PFDA). Hierbei wird eine Reaktionswärme von -54800 μJ gebildet. Die hydrophoben Wechselwirkungen zwischen dem fluorierten Polymer und

dem HS scheinen bei Poly(PFDA) am stärksten ausgeprägt zu sein. Am wenigsten wechselwirken die Partikel aus Poly(HFDMA) mit dem HS.

Tabelle 23: Vergleich der charakteristischen Daten bezogen auf die Homopolymerpartikel.

Monomer	Partikelgröße ^[a] [nm]	Partikel pro Messzelle	Gruppen/nm ² ^[b]	Gesamtwärme ^[c] nach Normierung [μJ]
PFS	262	8,0 10 ¹⁴	0	-16635
HFDMA	157	4,1 10 ¹⁵	0	-6415
PFDA	215	1,4 10 ¹⁴	0	-54851

[a] Die Partikelgrößen wurden mittels DLS-Messungen bestimmt.

[b] Die Gruppen/nm² wurden aus PCD Messungen berechnet.

[c] Die Gesamtwärme wurde aus ITC Messungen ermittelt.

Die Titrationskurven der funktionalisierten fluorierten Partikel weisen alle einen ähnlichen Verlauf auf (siehe Abbildung 60b). Die Reaktionswärmen steigen stetig an, jedoch wird bei keiner Kurve ein Plateau erreicht. Die Adsorption des HS an die Partikel ist noch nicht vollständig abgeschlossen. Vergleicht man die Gesamtwärmen, welche auf die Gesamtzahl der COOH-Gruppen in 1,3 mL Reaktionsmedium normiert wurden und in Tabelle 24 zu sehen sind, dann liegen die Werte in einem Bereich zwischen -65400 μJ und -75200 μJ. Als Referenzwert diente die Gesamtwärme der Titration der Poly(PFS-co-AA)-Partikel mit HS von -66800 μJ. Die stärksten ionischen Wechselwirkungen sind zwischen Poly(PFDA-co-AA) und dem HS zu finden. Die geringsten Wechselwirkungen herrschen, wie auch schon bei den Homopolymerpartikeln zwischen Poly(HFDMA-co-AA) und dem HS.

Tabelle 24: Vergleich der charakteristischen Daten bezogen auf die mit Acrylsäure funktionalisierten Partikel.

Monomer	Partikelgröße ^[a] [nm]	Gesamt- oberfläche der NP pro Messzelle [nm ²]	Gruppen /nm ² ^[b]	Gruppen insgesamt	Gesamtwärme ^[c] nach Normierung [μJ]
PFS-co-AA	227	1,2 10 ¹⁵	0,45	9,0 10 ¹⁹	-66761
HFDMA-co-AA	185	2,5 10 ¹⁵	0,35	9,6 10 ¹⁹	-65441
PFDA-co-AA	212	1,4 10 ¹⁵	0,51	1,0 10 ²⁰	-75175

[a] Die Partikelgrößen wurden mittels DLS-Messungen bestimmt.

[b] Die Gruppen/nm² wurden aus PCD Messungen berechnet.

[c] Die Gesamtwärme wurde aus ITC Messungen ermittelt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich HS auf Grund der hydrophoben Wechselwirkungen zwischen dem HS und der fluorierten Partikeloberfläche auf diesen anlagert. Die stärksten Wechselwirkungen herrschen dabei zwischen Poly(PFDA) und HS. Dies stellt das „Hydrophilste“ der drei Polymere dar. Eine Funktionalisierung der fluorierten Partikel mit AA führt zusätzlich noch zu einer stärkeren Adsorption des HS. Durch die COOH-Gruppen auf der Oberfläche der Partikel treten die ionischen Wechselwirkungen zwischen den COOH-Gruppen und dem HS in den Vordergrund und fördern die Anlagerung des HS. Hierbei werden die größten Wärmen auch wieder durch die Anlagerung von Humanem Serum an Copolymerpartikel aus PFDA gemessen, was auf starke Wechselwirkungen zwischen den Partikeln und dem HS schließen lässt.

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Dissertation wurden zwei verschiedene Fragestellungen bearbeitet. Zum einen wurde im Rahmen des Schwerpunktprojektes „Kolloidverfahrenstechnik“ und in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Heike Schuchmann vom KIT in Karlsruhe die Verkapselung von Silika-Nanopartikeln in eine PMMA-Hülle durch Miniemulsionspolymerisation entwickelt und der Aufskalierungsprozess unter Verwendung von Hochdruckhomogenisatoren vorangetrieben. Zum anderen wurden verschiedene fluorierte Nanopartikel durch den Miniemulsionsprozess generiert und ihr Verhalten in Zellen untersucht.

Silika-Partikel konnten durch Miniemulsionspolymerisation in zwei unterschiedlichen Prozessen erfolgreich verkapselt werden. Bei der ersten Methode wurden zunächst modifizierte Silika-Partikel in einer MMA-Monomerphase dispergiert und anschließend durch den normalen Miniemulsionsprozess Silika-beladene Tröpfchen generiert. Diese konnten zu Komposit-Partikeln polymerisiert werden. Bei der Verkapselung durch den Fission/Fusion-Prozess wurden die hydrophobisierten Silika-Partikel durch Fission und Fusion Prozesse in schon vorhandene Monomertröpfchen eingebracht, welche hinterher polymerisiert wurden. Um hydrophiles Silika in einem hydrophoben Monomer zu dispergieren, musste zunächst eine Modifizierung der Silika-Partikel stattfinden. Dies erfolgte unter anderem über eine chemische Anbindung von 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan an der Oberfläche der Silika-Partikel. Durch die polymerisierbaren Gruppen, welche nun auf der Oberfläche durch das MPS vorhanden waren, konnten die Silika-Partikel erfolgreich zusammen mit dem MMA polymerisiert werden. Die Komposit-Partikel wiesen eine Kern-Schale Struktur auf. Des Weiteren wurden die hydrophilen Silika-Partikel durch Adsorption von CTMA-Cl physikalisch modifiziert. Es bildete sich eine Doppelschicht von CTMA-Cl um die Silika-Partikel aus, was durch ITC-Messungen bestätigt wurde. Die (CTMA-Cl)-Silika-Partikel haben sich während der Polymerisation an der Grenzfläche MMA/Wasser angelagert, so dass sich ringartige Strukturen ausbildeten. Für eine erfolgreiche Verkapselung der (CTMA-Cl)-Silika-Partikel musste das Comonomer 4-Vinylpyridin hinzugegeben werden. Diese bildet zusätzlich Säure-Base-

Wechselwirkungen zum Silika aus. Die Menge an dispergiertem Silika hatte unterschiedliche Auswirkungen auf die Komposit-Partikelgröße bei MPS-Silika und (CTMA-Cl)-Silika. Wurden die Komposit-Partikel größer bei steigender Menge an MPS-Silika, so verkleinerte sich die Partikelgröße bei zunehmendem Gehalt an (CTMA-Cl)-Silika. Durch Dispergierung größerer Mengen an modifiziertem Silika stieg die Viskosität der Monomerphase stark an. Bei der Emulgierung mittels Ultraschall wirkten sich die höheren Viskositäten negativ auf die Partikelgrößenverteilung aus. Durch eine Erhöhung der Tensidkonzentration in der kontinuierlichen Phase der Miniemulsionen wurden kleinere PMMA-Silika-Partikel erhalten, sowohl mit MPS-Silica als auch mit (CTMA-Cl)-Silika. Der Reaktionsverlauf der Polymerisation von beladenen Miniemulsionen wurde mittels Reaktionskalorimetrie verfolgt. Die durch den Fission/Fusion-Prozess hergestellten Dispersionen wiesen sowohl mit MPS-Silika, wie auch mit (CTMA-Cl)-Silika Himbeer-Morphologien auf. Die Partikel waren viel stärker mit Silika gefüllt als bei der Methode der Dispergierung.

Fluorierte Nanopartikel wurden erfolgreich über den Prozess der Miniemulsionspolymerisation synthetisiert. Als Monomere dienten dabei fluorierte Acrylate, fluorierte Methacrylate und fluoriertes Styrol. Es war möglich aus jeder dieser drei Gruppen an Monomeren fluorierte Nanopartikel herzustellen. Für genauere Untersuchungen wurden 2,3,4,5,6-Pentafluorstyrol, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Heptadecafluorodecylmethacrylat und 1H,1H,2H,2H-Perfluorodecylacrylat als Monomere ausgewählt. Als Hydrophob zur Unterdrückung der Ostwaldreifung wurde Perfluoromethyldekalin eingesetzt. Die stabilsten Miniemulsionen wurden wiederum mit dem ionischen Tensid SDS generiert. Mit steigendem Gehalt an SDS, gelöst in der kontinuierlichen Phase, wurde eine Verkleinerung der Partikelgröße festgestellt. Neben den Homopolymerpartikeln wurden auch Copolymerpartikel mit Acrylsäure erfolgreich synthetisiert. Die Comonomermenge zwischen 1 und 3 Gew.% hatte keinen Einfluss auf die Partikelgröße, allerdings war ein Anstieg der COOH-Gruppen pro nm² auf der Oberfläche der Partikel zu erkennen. Der Reaktionsverlauf der Homopolymerisation sowie der Copolymerisation mit 3 Gew.% an Acrylsäure wurde reaktionskalorimetrisch untersucht. Die Reaktionen von PFS und HFDMA zeigten den normalen Verlauf einer Miniemulsionspolymerisation, die Polymerisation von PFDA hingegen einen atypischen

Fortgang der Reaktion. Neben der Synthese und Charakterisierung der fluorierten Partikel wurde noch ihr Verhalten in Zellen untersucht. Die fluorierten Partikel wiesen ein nicht toxisches Verhalten vor. Die Zellaufnahme konnte nicht repräsentativ wiedergegeben, da es durch die Polymerisation zu einem Quenchen des Fluoreszenzfarbstoffes BODIPY 1 gekommen ist und somit die Partikel nur noch sehr schlecht im Fluoreszenzmikroskop sichtbar waren. Die Adsorption von Proteinen aus Humanem Serum wurde über ITC-Messungen untersucht. Bei carboxyl-funktionalisierten Partikeln waren die detektierten Reaktionswärmen stärker als bei den entsprechenden Homopolymerpartikeln. Die ionischen Wechselwirkungen wirken sich stärker aus als die hydrophoben Wechselwirkungen.

7 Summary

In this PhD-thesis two different kinds of problems were processed. One part was within the framework of the main point project of the DFG “colloidal process engineering” and in cooperation with the group of Prof. Dr. Heike Schuchmann from the KIT in Karlsruhe. The aim of the project was the encapsulation of silica nanoparticles into a PMMA shell via miniemulsion polymerization and the up-scaling process using high pressure homogenization. In the second part of the thesis the synthesis and characterization of fluorinated nanoparticles by the miniemulsion process and the behavior of the particles in cells was investigated.

Two different process routes for the encapsulation of silica particles by miniemulsion polymerization resulted successful in composite-nanoparticles. For the first method modified silica particles were dispersed in the MMA monomer phase. Afterwards silica loaded droplets were generated by the direct miniemulsion process and polymerized by radical polymerization. The second method was called the fission/fusion process. Modified silica particles were inserted into existing monomer droplets by fission and fusion processes and built composite-particles after polymerization.

For a successful dispersion of hydrophilic silica in hydrophobic monomer a surface modification was necessary. A chemical modification was taken place by silanization with 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane. Due to the fact that polymerizable groups were on the surface of the silica particles after silanization, the modified particles could be co-polymerized with the monomer MMA. This resulted in composite particles with a core-shell structure. A physical modification of the hydrophilic silica was carried out by adsorption of the cationic molecule CTMA-Cl. It formed a double layer around the silica core. This phenomenon was confirmed by ITC measurements. CTMA-Cl modified particles shaped ring-like structures at the interface of the droplets during the polymerization. For a successful encapsulation of CTMA-Cl-silica the addition of the comonomer 4-vinylpyridine was necessary. Strong acid-base-interactions between the silica and the comonomer were built up.

The amount of modified silica dispersed in the monomer phase influenced the size of the resulted composite-particles. On the one hand bigger amounts of MPS-silica resulted in bigger particle sizes; on the other hand bigger amounts of CTMA-Cl-silica caused smaller composite particles. By dispersing bigger amounts of modified silica the viscosity of the monomer phase increased. This effect resulted in a broader particles size distribution during the emulsification by ultrasound at higher viscosities. The kinetic of the polymerizations of silica loaded miniemulsions were studied by reaction calorimetry. The particles synthesized by the fission/fusion process showed raspberry like structures and were much more filled with silica as the particles formed by the dispersion method.

The second part of this work focused on the synthesis and characterization of fluorinated nanoparticles using miniemulsion technique. Different kinds of fluorinated monomers like fluorinated acrylate's, fluorinated methacrylate's and fluorinated styrene were chosen as disperse phase of miniemulsions. Perfluoromethyldecaline was used as osmotic reagent to repress Ostwald ripening. It was possible to synthesize spherical nanoparticles in the range between 100-350 nm in size. The most stable miniemulsions were stabilized with the anionic surfactant SDS. Miniemulsions containing 2,3,4,5,6-pentafluorostyrene, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptafluorodecylmethacrylate or 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorodecylacrylate as oil phase were analyzed more precisely. The size of the particles could be controlled by using different amounts of surfactant. The more SDS was dissolved in the water phase, the smaller the particles. It was possible to copolymerize the fluorinated monomers with acrylic acid. The amount of acrylic acid did not influenced the particle size but it had a big influence on the number of COOH-groups on the surface of the particles. The kinetic of the polymerizations was explored via reaction calorimetric measurements. The polymerization of PFS and HFDMA and the corresponding co-polymerizations showed a typical course of a miniemulsion polymerization. The course of the polymerization of PFDA proceeded different. The behavior of the fluorinated particles in different cell lines was studied, too. The fluorinated particles did not show any toxic behavior. The cell up-take could not be measures representatively because of a quenching effect of the fluorescent dye inside the particles. The adsorption of proteins of human serum was investigated with ITC measurements.

8 Anhang

8.1 Allgemeine Abkürzungen

AA	Acrylsäure
7-AAD	7-Aminoactinomycin
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid
cmc	kritische Mizellbildungskonzentration
CTMA-Cl	Cetyltrimethylammoniumchlorid
DDAB	Didodecyldimethylammoniumbromid
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
FACS	Fluorescence activated cell sorter
F/F Prozess	Fission/Fusion-Prozess
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarotspektrometer
HD	Hexadekan
HFDMA	3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Heptadecafluorodecylmethacrylat
HLB-Prinzip	Hydrophilic-Lipophilic-Balance
HPH	Hochdruckhomogenisator
HS	Humanes Serum
ITC	Isotherme Reaktionskalorimetrie
MMA	Methylmethacrylat
MPS	2-Methylacryloxypropyltrimethoxysilan
MSC	Mesenchymale Stammzellen
PCD	Particle Charge Detection (Partikelladungsdetektor)
PDADMAC	Poly(diallyldimethylammoniumchlorid)
PFDA	1H,1H,2H,2H-Perfluorodecylacrylat
PFMD	Perfluoromethyldekalin
PFNS	Perfluornonansäure
PFPPMA	2,2,3,3,3-Pentafluoropropylmethacrylat

PFS	2,3,4,5,6-Pentafluorstyrol
PMMA	Polymethylmethacrylat
REM	Rasterelektrinenmikroskopie
RS, CM	Kolloidmühle
RS, UT	Zahnkranzdispergiermaschine
SDS	Natriumdodecylsulfat
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TNT	Trinitrotoluol
TFEMA	2,2,2-Tridluorethylmethacrylat
TFOA	3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctylacrylat
TFOMA	3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctylmethacrylat
V59	2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril)
4-VP	4-Vinylpyridin

8.2 Symbole

$A_{\text{Oberfl.}}$	Oberfläche, die von einem Tensidmolekül stabilisiert ist
c	Konzentration
ΔH_p	Polymerisationsenthalpie
D	Translationsdiffusionskoeffizient
η	dynamische Viskosität
k	Korrekturfaktor
k_B	Boltzmann-Konstante ($1.38066 \times 10^{-23} \text{ J/K}$)
k_p	Geschwindigkeitskonstante
λ	Wellenlänge
M	Molare Masse
$[M]_p$	Monomerkonzentration in den Tröpfchen
N_A	Avogadrokonstante ($6,022142 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
p_L	Laplace-Druck
T_g	Glasübergangstemperatur
λ	Grenzflächenspannung

P	Präexponentieller Faktor
q	Streulichtvektor
r	Radius
R_H	Hydrodynamischer Radius
R_p	Reaktionsrate der Polymerisation
ρ	Dichte
Q	Wärmemenge
t	Zeit
T	Temperatur
V	Volumen
V_D	Volumen der dispergierten Phase
V_K	Volumen der kontinuierlichen Phase
φ	Phasenvolumenverhältnis
x	Tröpfchengröße bzw. Partikelgröße
x_U	prozentualer Umsatz

9 Literatur

- [1] C. C. Priesner, *Chemie in unserer Zeit* **1987**, 21, 151.
- [2] N. Boeing, *Nano?! - Die Technik des 21. Jahrhunderts*, 1. Auflage ed., Rowohlt Berlin Verlag, Berlin, **2004**.
- [3] N. Taniguchi, *Japan Society of Precision Engineering* **1974**.
- [4] B. Domenech, M. Munoz, D. Muraviev, J. Macanas, *Nanoscale Research Letters* **2011**, 6, 406.
- [5] T. E. Malner, PhD thesis, Albert-Ludwigs-Universität (Freiburg), **2002**.
- [6] K. Ramaratnam, S. K. Iyer, M. K. Kinnan, G. Chumanov, P. J. Brown, I. Luzinov, *Journal of Engineered Fibers and Fabrics* **2008**, 4, 1.
- [7] K. Nishiwaki, M. Katou, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1999**, 153, 317.
- [8] A. Zeller, PhD thesis, (Ulm), **2010**.
- [9] N. Beyth, I. Yudovin-Farber, R. Bahir, A. J. Domb, E. I. Weiss, *Biomaterials* **2006**, 27, 3995.
- [10] M. Volz, PhD thesis, (Ulm), **2007**.
- [11] K. S. Soppimatha, T. M. Aminabhavia, A. R. Kulkarnia, W. E. Rudzinski, *Biodegradable polymeric nanoparticles as drug delivery devices* **2001**, 70, 1.
- [12] J. Panyam, V. Labhasetwar, *Advanced Drug Delivery Reviews* **2003**, 55, 329.
- [13] S. Gelperina, K. Kisich, M. D. Iseman, L. Heifets, *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* **2005**, 172, 1487.
- [14] M. Alexandre, P. Dubois, *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2000**, 28, 1.
- [15] J. Feng, Y. Li, M. Yang, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2010**, 145, 438.
- [16] T. Vossmeier, B. Guse, I. Besnard, R. E. Bauer, K. Müllen, A. Yasuda, *Advanced Materials* **2002**, 14, 238.
- [17] D. B. Mitzi, *Chemistry of Materials* **2001**, 13, 3283.
- [18] H. Schubert, H. Armbruster, *Chemie Ingenieur Technik* **1989**, 61, 701.
- [19] S. Schultz, G. Wagner, J. Ulrich, *Chemie Ingenieur Technik* **2002**, 74, 901.
- [20] B. Freudig, S. Tesch, H. Schubert, *Chemie Ingenieur Technik* **2002**, 74, 880.
- [21] C. Sauter, H. P. Schuchmann, *Chemie Ingenieur Technik* **2008**, 80, 365.
- [22] A. Ziegler, K. Landfester, A. Musyanovych, *Colloid & Polymer Science* **2009**, 287, 1261.
- [23] M. R. Lorenz, V. Holzapfel, A. Musyanovych, K. Nothelfer, P. Walther, H. Frank, K. Landfester, H. Schrezenmeier, V. Mailänder, *Biomaterials* **2006**, 27, 2820.
- [24] V. Holzapfel, A. Musyanovych, K. Landfester, M. R. Lorenz, V. Mailänder, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2005**, 206, 2440.
- [25] D. L. Schmidt, C. E. Coburn, B. M. DeKoven, G. E. Potter, G. F. Meyers, D. A. Fischer, *Nature* **1994**, 368, 39.
- [26] G. Lagaly, O. Schulz, R. Zimehl, *Dispersionen und Emulsionen* Steinkopff Verlag, Darmstadt, **1997**.
- [27] O.-A. Neumüller, *DUDEN - Das Wörterbuch chemischer Fachausdrücke*, Dudenverlag, Mannheim, **2003**.

- [28] H. D. Dörfler, *Grenzflächen und Kolloidchemie*, VCH, Weinheim, **1994**.
- [29] L. L. Schramm, *Emulsions, Foams and Suspensions*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [30] H.-D. Dörfler, *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme - Physik und Chemie*, Springer Verlag, Heidelberg, **2002**.
- [31] J. Ugelstad, M. S. El-Aasser, J. W. Vanderhoff, *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition* **1973**, *11*, 503.
- [32] J. Ugelstad, H. Lervik, B. Gardinovacki, E. Sund, *Pure and Applied Chemistry* **1971**, *26*, 121.
- [33] K. Landfester, N. Bechthold, S. Förster, M. Antonietti, *Macromolecular Rapid Communications* **1999**, *20*, 81.
- [34] K. Landfester, *Macromolecular Rapid Communications* **2001**, *22*, 896.
- [35] K. Landfester, N. Bechthold, F. Tiarks, M. Antonietti, *Macromolecules* **1999**, *32*, 5222.
- [36] J. Boyd, C. Parkinson, P. Sherman, *Journal of Colloid and Interface Science* **1972**, *41*, 359.
- [37] A. R. Mahadeshwar, S. G. Dixit, *Journal of Dispersion Science and Technology* **1998**, *19*, 43.
- [38] W. C. Griffin, *Journal of the Society of Cosmetic Chemistry* **1949**, *1*.
- [39] K. Landfester, R. Rothe, M. Antonietti, *Macromolecules* **2002**, *35*, 1658.
- [40] F. Rose, *Canadian Pulp and Paper Industry* **1954**, *7*, 8.
- [41] J. P. Canselier, H. Delmas, A. M. Wilhelm, B. Abismail, *Journal of Dispersion Science and Technology* **2002**, *23*, 333.
- [42] H. Schubert, *Emulgiertechnik*, Behr's Verlag, Hamburg, **2005**.
- [43] S. Bechtel, N. Gilbert, H.-G. Wagner, *Chemie Ingenieur Technik* **1999**, *71*, 810.
- [44] M. K. Li, H. S. Fogler, *Journal of Fluid Mechanics* **1978**, *88*, 499.
- [45] G. W. Willard, *The Journal of the Acoustical Society of America* **1953**, *25*, 669.
- [46] M. K. Li, H. S. Fogler, *Journal of Fluid Mechanics* **1978**, *88*, 513.
- [47] M. C. Shekar, B. B. Chary, S. Srinivas, B. R. Kumar, M. D. Mahendrakar, M. V. K. Varma, *Effect of Ultrasonication on Stability of Oil in Water Emulsions, Vol. 3*, **2011**.
- [48] S. Bechtel, N. Gilbert, H.-G. Wagner, *Chemie Ingenieur Technik* **2000**, *72*, 450.
- [49] S. Tesch, B. Freudig, H. Schubert, *Chemie Ingenieur Technik* **2002**, *74*, 875.
- [50] H. P. Schuchmann, in *Product Design and Engineering: Best Practices* (Eds.: U. Bröckel, W. Meier, G. Wagner), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [51] H. P. Grace, *Chemical Engineering Communications* **1982**, *14*, 225
- [52] M. Pahl, W. Gleissele, H. M. Laun, *Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere*, VDI-Verlag, Düsseldorf, **1991**.
- [53] K. Landfester, *Advanced Materials* **2001**, *13*, 765.
- [54] M. Stang, H. Karbstein, H. Schubert, *Chemical Engineering and Processing* **1994**, *33*, 307.
- [55] L. Kempa, H. P. Schuchmann, H. Schubert, *Chemie Ingenieur Technik* **2006**, *78*, 765.
- [56] S. Tcholakova, N. D. Denkov, T. Danner, *Langmuir* **2004**, *20*, 7444.
- [57] L. L. Hecht, C. Wagner, K. Landfester, H. P. Schuchmann, *Langmuir* **2011**, *27*, 2279.
- [58] M. Antonietti, K. Landfester, *Progress in Polymer Science* **2002**, *27*, 689.
- [59] W. D. Harkins, *Journal of the American Chemical Society* **1947**, *69*, 1428.

- [60] N. Bechthold, PhD thesis, Universität Potsdam **2000**.
- [61] N. Bechthold, K. Landfester, *Macromolecules* **2000**, *33*, 4682.
- [62] I. A. Maxwell, B. R. Morrison, D. H. Napper, R. G. Gilbert, *Macromolecules* **1991**, *24*, 1629.
- [63] C. Autran, J. C. de la Cal, J. M. Asua, *Macromolecules* **2007**, *40*, 6233.
- [64] S. W. Benson, A. M. North, *Journal of the American Chemical Society* **1962**, *84*, 935.
- [65] P. J. Blythe, A. Klein, J. A. Phillips, E. D. Sudol, M. S. El-Aasser, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1999**, *37*, 4449.
- [66] F. Tiarks, K. Landfester, M. Antonietti, *Langmuir* **2001**, *17*, 908.
- [67] U. Paiphansiri, P. Tangboriboonrat, K. Landfester, *Macromolecular Bioscience* **2006**, *6*, 33.
- [68] S. Benita, *Microencapsulation - Methods and industrial applications*, Informa Health Care, London, **1996**.
- [69] K. Landfester, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 4488.
- [70] K. Landfester, C. Weiss, in *Modern Techniques for Nano- and Microreactors/-reactions*, Vol. 229 (Ed.: F. Caruso), Springer Berlin / Heidelberg, **2010**, pp. 1.
- [71] C.-W. Chen, T. Serizawa, M. Akashi, *Chemistry of Materials* **1999**, *11*, 1381.
- [72] E. Manias, A. Touny, L. Wu, K. Strawhecker, B. Lu, T. C. Chung, *Chemistry of Materials* **2001**, *13*, 3516.
- [73] T. Sun, J. M. Garcés, *Advanced Materials* **2002**, *14*, 128.
- [74] M. Lehocký, A. Catarina Esteves, A. M. Barros-Timmons, J. A. P. Coutinho, *Material Science Forum* **2006**, *Advanced Materials Forum III*, 1201.
- [75] J. L. Luna-Xavier, E. Bourgeat-Lami, A. Guyot, *Colloid & Polymer Science* **2001**, *279*, 947.
- [76] J.-L. Luna-Xavier, A. Guyot, E. Bourgeat-Lami, *Journal of Colloid and Interface Science* **2002**, *250*, 82.
- [77] K. Zhang, H. Chen, X. Chen, Z. Chen, Z. Cui, B. Yang, *Macromolecular Materials and Engineering* **2003**, *288*, 380.
- [78] K. Zhang, L. Zheng, X. Zhang, X. Chen, B. Yang, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2006**, *277*, 145.
- [79] S. Reculosa, C. Mingotaud, E. Bourgeat-Lami, E. Duguet, S. Ravaine, *Nano Letters* **2004**, *4*, 1677.
- [80] C. Barthet, A. J. Hickey, D. B. Cairns, S. P. Armes, *Advanced Materials* **1999**, *11*, 408.
- [81] F. Tiarks, K. Landfester, M. Antonietti, *Langmuir* **2001**, *17*, 5775.
- [82] S.-W. Zhang, S.-X. Zhou, Y.-M. Weng, L.-M. Wu, *Langmuir* **2005**, *21*, 2124.
- [83] E. Bourgeat-Lami, J. Lang, *Journal of Colloid and Interface Science* **1998**, *197*, 293.
- [84] E. Bourgeat-Lami, J. Lang, *Journal of Colloid and Interface Science* **1999**, *210*, 281.
- [85] M. J. Percy, V. Michailidou, S. P. Armes, C. Perruchot, J. F. Watts, S. J. Greaves, *Langmuir* **2003**, *19*, 2072.
- [86] P. Xu, H. Wang, R. Tong, Q. Du, W. Zhong, *Colloid & Polymer Science* **2006**, *284*, 755.
- [87] J. Suffner, G. Schechner, H. Sieger, H. Hahn, *Chemical Vapor Deposition* **2007**, *13*, 459.

- [88] H. Mori, D. C. Seng, M. Zhang, A. H. E. Müller, in *Trends in Colloid and Interface Science XVII, Vol. 126* (Eds.: V. Cabuil, P. Leviz, C. Treiner), Springer Berlin / Heidelberg, **2004**, pp. 40.
- [89] M. P. Krafft, *Advanced Drug Delivery Reviews* **2001**, *47*, 209.
- [90] A. Bondi, *The Journal of Physical Chemistry* **1964**, *68*, 441.
- [91] U. Staff, C. Staff, *Fluorine in Medicine in the 21st Century: Umist, Manchester, 18-21 April 1994*, Rapra Technology, **1994**.
- [92] T. Imae, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2003**, *8*, 307.
- [93] M. P. Krafft, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2003**, *8*, 213.
- [94] W. Härtl, X. Zhang-Heider, *Journal of Colloid and Interface Science* **1997**, *185*, 398.
- [95] G. H. Koenderink, S. Sacanna, C. Pathmamanoharan, M. Raşa, A. P. Philipse, *Langmuir* **2001**, *17*, 6086.
- [96] R. F. Linemann, T. E. Malner, R. Brandsch, G. Bar, W. Ritter, R. Mülhaupt, *Macromolecules* **1999**, *32*, 1715.
- [97] P. Marion, G. Beinert, D. Juhué, J. Lang, *Journal of Applied Polymer Science* **1997**, *64*, 2409.
- [98] C. Zhang, Y. Chen, *Polymer International* **2005**, *54*, 1027.
- [99] L. Junyan, H. Ling, Z. Yuansuo, *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, *112*, 1615.
- [100] S. Sacanna, G. H. Koenderink, A. P. Philipse, *Langmuir* **2004**, *20*, 8398.
- [101] H. W. Fox, W. A. Zisman, *Journal of Colloid Science* **1950**, *5*, 514.
- [102] E. G. Shafrin, W. A. Zisman, *The Journal of Physical Chemistry* **1960**, *64*, 519.
- [103] J. G. Riess, *Vox Sanguinis* **1991**, *61*, 225.
- [104] J. G. Riess, M. P. Krafft, *Chemistry and Physics of Lipids* **1995**, *75*, 1.
- [105] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie - Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*, Birkhäuser Verlag, Basel, **1993**.
- [106] J. Wagner, *Chemie Ingenieur Technik* **1986**, *58*, 578.
- [107] R. N. Landau, *Thermochimica Acta* **1996**, *289*, 101.
- [108] A. Zogg, F. Stoessel, U. Fischer, K. Hungerbühler, *Thermochimica Acta* **2004**, *419*, 1.
- [109] J. Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, 4 th ed., Wiley, New York, **1999**.
- [110] S. L. Flegler, J. W. Heckman Jr., K. L. Klomparens, *Scanning and Transmission Electron Microscopy - An Introduction*, Oxford University Press, New York, Oxford, **1993**.
- [111] W. Nagel, *Elektronenmikroskopische Laborpraxis*, Springer Verlage, Heidelberg, **1981**.
- [112] A. R. West, *Grundlagen der Festkörperchemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **1992**.
- [113] E. Bourgeat-Lami, N. N. Herrera, J.-L. Putaux, S. Reculosa, A. Perro, S. Ravaine, C. Mingotaud, E. Duguet, *Macromolecular Symposia* **2005**, *229*, 32.
- [114] F. Tiarks, PhD thesis, (Golm), **2001**.
- [115] Q. Zhang, X. Zhan, F. Chen, *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, *104*, 641.
- [116] F. Bouanani, D. Bendedouch, P. Hemery, B. Bounaceur, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2008**, *317*, 751.

- [117] A. Musyanovych, R. Rossmanith, C. Tontsch, K. Landfester, *Langmuir* **2007**, *23*, 5367.
- [118] A. K. Chesters, *Chemical Engineering Research and Design* **1991**, *69*, 259.
- [119] J. Zheng, R. Zhu, Z. He, G. Cheng, H. Wang, K. Yao, *Journal of Applied Polymer Science* **2010**, *115*, 1975.
- [120] A. P. Philipse, A. Vrij, *Journal of Colloid and Interface Science* **1989**, *128*, 121.
- [121] H. Li, B. You, G. Gu, L. Wu, G. Chen, *Polymer International* **2005**, *54*, 191.
- [122] A. Zhu, Z. Shi, A. Cai, F. Zhao, T. Liao, *Polymer Testing* **2008**, *27*, 540.
- [123] D.-m. Qi, Y.-z. Bao, Z.-x. Weng, Z.-m. Huang, *Polymer* **2006**, *47*, 4622.
- [124] P. M. Kruglyakov, A. V. Nushtayeva, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2005**, *263*, 330.
- [125] J.-L. Luna-Xavier, A. Guyot, E. Bourgeat-Lami, *Polymer International* **2004**, *53*, 609.
- [126] B. P. Binks, J. A. Rodrigues, W. J. Frith, *Langmuir* **2007**, *23*, 3626.
- [127] M. J. Percy, C. Barthet, J. C. Lobb, M. A. Khan, S. F. Lascelles, M. Vamvakaki, S. P. Armes, *Langmuir* **2000**, *16*, 6913.
- [128] K. Landfester, *Annual Review of Materials Research* **2006**, *36*, 231.
- [129] J. M. Asua, *Progress in Polymer Science* **2002**, *27*, 1283.
- [130] R. G. W. Norrish, R. R. Smith, *Nature* **1942**, *150*, 336.
- [131] S. Reculosa, C. Poncet-Legrand, S. Ravaine, C. Mingotaud, E. Duguet, E. Bourgeat-Lami, *Chemistry of Materials* **2002**, *14*, 2354.
- [132] A. Perro, S. Reculosa, E. Bourgeat-Lami, E. Duguet, S. Ravaine, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2006**, *284-285*, 78.
- [133] A. Perro, E. Duguet, O. Lambert, J.-C. Taveau, E. Bourgeat-Lami, S. Ravaine, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 361.
- [134] A. Loudet, K. Burgess, *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 4891.
- [135] J. Dausend, A. Musyanovych, M. Dass, P. Walther, H. Schrezenmeier, K. Landfester, V. Mailänder, *Macromolecular Bioscience* **2008**, *8*, 1135.
- [136] U. Paiphansiri, J. Dausend, A. Musyanovych, V. Mailänder, K. Landfester, *Macromolecular Bioscience* **2009**, *9*, 575.
- [137] K. Landfester, in *Colloid Chemistry II, Vol. 227* (Ed.: M. Antonietti), Springer Berlin / Heidelberg, **2003**, pp. 75.
- [138] Y. Kadoma, *Dental Materials Journal* **2010**, *29*, 602.
- [139] I. Değirmenci, V. Aviyente, V. Van Speybroeck, M. Waroquier, *Macromolecules* **2009**, *42*, 3033.
- [140] H. Keller, Diplom thesis, (Ulm), **2009**.
- [141] J. Bauer, M. hres, A. Zeller, M. Kirsch, F. Petrat, H. de Groot, C. Mayer, *Journal of Microencapsulation* **2010**, *27*, 122.
- [142] R. F. Mattrey, *Artificial Cells, Blood Substitutes and Biotechnology* **1994**, *22*, 295.
- [143] R. I. Freshney, *Culture of Animal Cells*, 5 ed., Wiley, **1994**.
- [144] G. Baier, C. Costa, A. Zeller, D. Baumann, C. Sayer, P. H. H. Araujo, V. Mailänder, A. Musyanovych, K. Landfester, *Macromolecular Bioscience* **2011**, *11*, 628.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt xxx für die Chance meine Dissertation mit der herausfordernden und interessanten Themenstellung in ihrer Abteilung am Max-Planck-Institut für Polymerforschung und mit ihrer Unterstützung und vielen fachlichen Diskussion durchzuführen.

Vielen Dank auch an xxx für die Übernahme des Zeitgutachtens.

Außerdem möchte ich danken:

- ❖ Meiner Projektpartnerin xxx vom KIT in Karlsruhe für die unkomplizierte und sehr produktive Zusammenarbeit, für die aufschlussreichen Diskussionen und die lustigen Workshops im Rahmen des Schwerpunktprojektes „Kolloidverfahrenstechnik“.
- ❖ xxx für die Experimente zur Zellaufnahme der fluorierten Partikel.
- ❖ Der gesamten Polymeranalytik für die vielen Messungen und Analysen zur Charakterisierung meiner Proben.
- ❖ Meinen Bürokollegen xxx, xxx, xxx und xxx und meinen Laborkollegen xxx und xxx für die angenehme Atmosphäre und gemeinsame Zeit.
- ❖ xxx, xxx und ihrer Mama für das Korrekturlesen meiner Arbeit.
- ❖ Der Mittagess- und 16-Uhr-Kaffeerunde im 2. Stock für die lustige und gesellige Zeit neben der Arbeit und in den Pause.
- ❖ Dem gesamten AK xxx für das angenehme Arbeiten, Diskutieren, Grillen, Feiern... mit euch.

Ein ganz spezielles Dankeschön geht an meine Mädels, vor allem an xxx, xxx und xxx, für das viele Lachen, Tratschen, das Kaffeetrinken, den guten Wein, schöne Spieleabende, Weinfeste, Gespräche, eine schöne gemeinsame Zeit in Mainz, Ausflüge...DANKE!!!

Außerdem geht ein lieber Gruß und Dank an meine Eltern und Geschwister für die große Unterstützung und ihr Dasein während meinem Studium und der Promotion.

Mein letzter Dank geht an meinen Freund xxx. Danke, dass du mit mir nach Mainz gegangen bist, für deine Unterstützung und dein Interesse und dafür, dass du immer für mich da bist.



Veröffentlichungen

Lena L. Hecht, Caroline Wagner, Katharina Landfester, Heike P. Schuchmann
Surfactant Concentration regime in Miniemulsion Polymerization for the Formation of MMA Nanodroplets by High-Pressure Homogenization
2011, Langmuir 27 (6), 2279

Caroline Wagner, Katharina Landfester
Synthesis of Poly(methyl methacrylate)-Silica nanocomposite particles via Miniemulsion Polymerization and their kinetic behavior
in Vorbereitung

Vorträge

Lena Hecht, Heike P. Schuchmann, Caroline Wagner, Katharina Landfester
Formation of Core-Shell-Nanoparticles using High Pressure Homogenisation
WCPT 6, 2010, Nürnberg

Caroline Wagner, Katharina Landfester, Lena Hecht, Heike P. Schuchmann
Herstellung von Kern-Schale-Nanopartikeln durch Hochdruckhomogenisation mit anschließender Miniemulsionspolymerisation
Jahrestagung SPP 1273 Kolloidverfahrenstechnik, 2010, Karlsruhe

Caroline Wagner, Katharina Landfester, Lena Hecht, Heike P. Schuchmann
Formation of Core-Shell Nanoparticles in Miniemulsion
„Nano is green“ Konferenz, 2011, Tel-Aviv, Israel

Poster

Caroline Wagner, Lena Hecht, Heike P. Schuchmann, Katharina Landfester
Formation of Core-Shell Nanoparticles in Miniemulsion using High Pressure Homogenisation
Workshop „Grenzflächen“ des SPP 1273 Kolloidverfahrenstechnik, 2009, Berlin

Caroline Wagner, Katharina Landfester, Lena Hecht, Heike P. Schuchmann
Formation of Core-Shell Nanoparticles in Miniemulsion
„Nano is green“ Konferenz, 2011, Tel-Aviv, Israel

Erklärung

Diese Dissertation wurde in der Zeit von November 2008 bis November 2011 im Arbeitskreis Physikalische Chemie der Polymere von xxx am Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz erstellt.

Ich versichere hiermit, dass ich diese Arbeit selbstständig angefertigt habe und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie die wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Mainz, den

Caroline Wagner